

УДК 546.185

## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ ФОСФАТОВ $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Sr)

© 2021 г. Е. Р. Перова<sup>1</sup>\*, П. А. Майоров<sup>1</sup>, Е. А. Асабина<sup>1</sup>, В. И. Петьков<sup>1</sup>, А. М. Ковальский<sup>2</sup><sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет  
“Московский институт стали и сплавов”, Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: perovakatharina@gmail.com

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 26.02.2021 г.

Фосфаты  $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  (M – Cd, Sr) синтезированы осадительным методом. В изученных системах получены ограниченные твердые растворы структурного типа  $NaZr_2(PO_4)_3$  (NZP) (при  $0 \leq x \leq 0.6$  для M – Cd,  $0 \leq x \leq 0.5$  для M – Sr). Уточнение структуры  $SrMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$  методом Ритвельда показало, что катионы  $Zr^{4+}$  и  $Mg^{2+}$  занимают позиции каркаса структуры, а ионы  $Sr^{2+}$  заселяют ее полости. Методом терморентгенографии исследовано тепловое расширение фосфатов  $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  (M – Cd, Sr) в области 173–473 К. Показано, что введение в полости NZP-структуры крупных катионов  $Sr^{2+}$  приводит к уменьшению абсолютных значений осевых ТКЛР. Спрогнозирован и изучен состав твердого раствора  $Sr_{0.7}Mg_{0.2}Zr_{1.8}(PO_4)_3$  с близкой к нулю анизотропией ( $0.55 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) при сохранении малого среднего коэффициента расширения ( $3.92 \times 10^{-6} K^{-1}$ ).

**Ключевые слова:** NZP/NASICON, рентгенография, кристаллическая структура, анизотропия теплового расширения

DOI: 10.31857/S0002337X21070149

### ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты – структурные аналоги  $NaZr_2(PO_4)_3$  (семейство NZP/NASICON) – характеризуются каркасным строением и широкими возможностями изо- и гетеровалентного изоморфизма с образованием твердых растворов, обладающих высокой устойчивостью к действию температур, агрессивных сред и радиации [1–10]. Такие вещества могут применяться в качестве основы высокотехнологичных полифункциональных керамик с регулируемыми теплофизическими характеристиками, а также матричных форм для изоляции высокотоксичных отходов.

Широко изучаемым свойством каркасных фосфатов является тепловое расширение. NZP-фосфаты, имеющие ультрамалое тепловое расширение, могут быть разделены на 2 группы [7]. Первая включает соединения, характеризующиеся высокими значениями термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) и анизотропии расширения, но небольшим средним ТКЛР  $\alpha_{av}$  ( $NaT_2(PO_4)_3$  (T – Zr, Hf, Ti),  $RbZr_2(PO_4)_3$ ,  $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ,  $Cd_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ). Такая картина обусловлена тем, что их ТКЛР вдоль различных кристаллографических на-

правлений имеют противоположные знаки. Вторая группа объединяет фосфаты с незначительной анизотропией и малым средним ТКЛР  $\alpha_{av} \leq 2.0 \times 10^{-6} K^{-1}$  ( $Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ,  $Ca_{0.25}Sr_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$ ,  $Sr_{0.25}Zr_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ,  $CsZr_2(PO_4)_3$ ,  $CsHf_2(PO_4)_3$ ,  $Cs_{1.3}Ln_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$  (Ln – Pr, Sm, Gd)). Для создания керамик, резистентных к тепловым шокам, предпочтительнее фосфаты второй группы. Получение керамик, удовлетворяющих указанным критериям, возможно за счет модифицирования составов твердых растворов на основе NZP-фосфатов.

Целью настоящей работы являются синтез и комплексная характеристика состава, строения, теплового расширения фосфатов  $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  (M – Cd, Sr), позволяющая выявить составы образцов с малыми значениями среднего ТКЛР и его анизотропии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения фосфатов  $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  (M – Cd, Sr) использовали осадительный метод. Исходными реагентами служили реактивы (“х. ч.”):  $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ ,  $Sr(NO_3)_2$ , MgO (предварительно

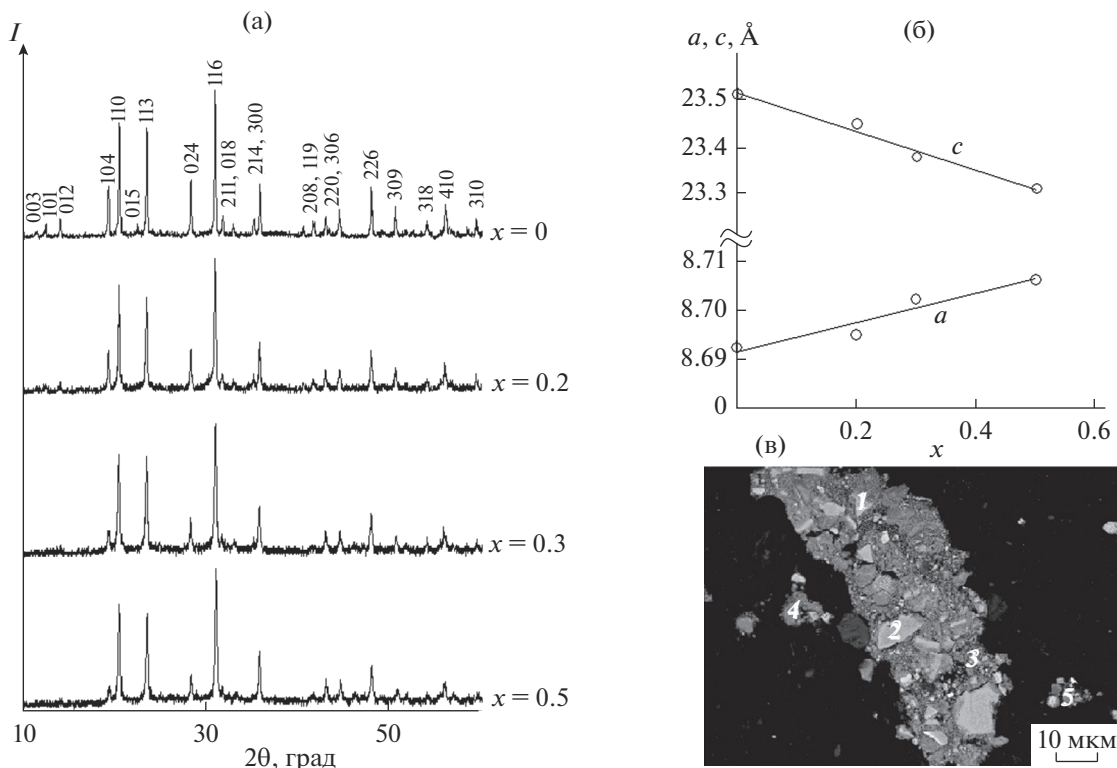


Рис. 1. Рентгенограммы (а) и параметры ячеек (б) фосфатов  $\text{Sr}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ; микроструктура образца  $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$  (в).

растворяли в  $\text{HCl}$ ),  $\text{ZrOCl}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . При синтезе водные растворы солей металлов сливали при перемешивании, затем добавляли раствор гидрофосфата аммония. Образцы высушивали при 363 К и подвергали ступенчатому обжигу до завершения синтеза при 873–1123 К.

Рентгенограммы полученных фосфатов изучали на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в  $\text{CuK}\alpha$ -фильтрованном излучении ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ), в диапазоне углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $60^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$ . Съемки для расчета параметров элементарных ячеек проводили со скоростью 0.5 град/мин. Корректировку нуля гониометра осуществляли по внешнему стандарту – образцу кристаллического Si. Кристаллографические параметры рассчитывали в программе UnitCell.

Рентгенограммы для исследования теплового расширения записывали при тех же условиях в интервале температур 173–473 К с помощью температурной приставки Anton Paar ТТК 450. В качестве внутреннего стандарта при съемке использовали кристаллический Si. Образец охлаждали контролируемым потоком жидкого азота. Температуру измеряли термометром сопротивления Pt100 RTD.

Рентгенограмму  $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  для структурных исследований снимали в интервале углов  $2\theta$   $10^\circ$ – $110^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$  и экспозицией 12 с в точке. Уточнение структуры прово-

дили методом Ритвельда [11] в программе Rietan-97 [12]. В качестве исходной модели использовали структурные данные для  $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (NZP, пр. гр.  $R\bar{3}$ ) [13].

Химический состав и однородность образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Образцы для исследований были запрессованы в шашки из полимерного материала с последующей полировкой поверхности. Для расчета составов использовали алгоритм PAP-коррекции. Точность определения элементного состава составляла 0.5–2.5 мол. %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фосфаты  $\text{M}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Sr}$ ) синтезированы осадительным методом. В обеих изученных системах получены ограниченные твердые растворы NZP-структуры ( $\text{M} = \text{Cd}$ :  $0 \leq x \leq 0.6$ ;  $\text{M} = \text{Sr}$ :  $0 \leq x \leq 0.5$ ). Температура синтеза кадмийсодержащих фосфатов – 1123 К, стронцийсодержащих – 1073 К.

Результаты исследования фазообразования в кадмийсодержащем ряду были аналогичны полученным в [14], результаты для стронцийсодержащего ряда приведены на рис. 1. Рентгенограм-

**Таблица 1.** Результаты рентгеноспектрального микроанализа фосфата  $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$  в расчете на 12 атомов кислорода

Номер точки на рис. 1в	$n(\text{Sr})$	$n(\text{Mg})$	$n(\text{Zr})$	$n(\text{P})$
1	0.99	0.49	1.45	3.05
2	1.04	0.52	1.49	2.98
3	0.97	0.47	1.48	3.04
4	1.03	0.5	1.47	3.01
5	1.02	0.49	1.46	3.03
Среднее значение	1.01	0.49	1.47	3.02

мы полученных однофазных образцов (рис. 1а) были подобны по положению и интенсивности рефлексов. При заселении полостей структуры крупными ионами  $\text{Sr}^{2+}$  наблюдалось увеличение параметра ячейки  $a$ , из-за соответствующих структурных деформаций параметр  $c$  при этом уменьшался (рис. 1б).

Результаты определения химического состава синтезированных фосфатов показали однородность образцов и соответствие их составов теоретическим (рис. 1в, табл. 1).

Для подтверждения изоморфной смесимости ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  в позициях каркаса NZP-структуры изученных твердых растворов проведено структурное исследование  $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ . Кристаллическая структура фосфата уточнена методом Ритвелда по данным порошковой рентгенографии в рамках NZP-типа с пр. гр.  $R\bar{3}$ . Условия съемки, параметры кристаллической решетки и основные данные по уточнению структуры приведены в табл. 2.

В каркасе NZP-структуры с пр. гр.  $R\bar{3}$  имеются два типа ( $2 \times 6c$ ) октаэдрически координированных катионных позиций и два типа позиций октаэдрически координированных полостей ( $3a$  и  $3b$ ), окруженных гранями различных каркасообразующих октаэдров. При уточнении предполагали, что эти позиции могут быть заняты одинаковыми или разноразновыми катионами ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ). Атомы фосфора, как правило, занимают тетраэдрически координированные позиции NZP-каркаса ( $18e$ ), являющиеся центрами группировок  $\text{PO}_4^{3-}$ . Для атомов кислорода в структуре имеются 4 типа позиций ( $4 \times 18f$ ). При уточнении изотропные тепловые параметры атомов кислорода в структуре принимались равными.

Согласно полученным результатам (табл. 3), каркасообразующие катионные позиции структуры  $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  заняты катионами  $\text{Zr}^{4+}$  и

статистически распределяющимися ионами  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , близкими по размерам ( $r_{\text{Zr}}^{4+} = r_{\text{Mg}}^{2+} = 0.72 \text{ \AA}$ ).

Крупные ионы  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r_{\text{Sr}}^{2+} = 1.18 \text{ \AA}$ ) располагаются в полостях структуры. Точность результатов подтверждается значениями факторов достоверности (табл. 2) и совпадением экспериментальной и вычисленной рентгенограмм (рис. 2).

В каркасе структуры  $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (рис. 3) можно выделить топологические единицы из двух разных типов октаэдров ( $\text{ZrO}_6$  и  $(\text{Zr}/\text{Mg})\text{O}_6$ ) и трех фосфатных тетраэдров, формирующие колонки вдоль кристаллографической оси  $c$ ; ионы  $\text{Sr}^{2+}$  размещены в полостях, находящихся внутри колонок каркасообразующих полиэдров NZP-структуры. Значения межатомных расстояний (табл. 4) в

**Таблица 2.** Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры  $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 

Пр. гр.	$R\bar{3}$
$Z$	6
$2\theta$ , град	10–110
Параметры ячейки:	
$a$ , $\text{Å}$	8.7053(4)
$c$ , $\text{Å}$	23.3048(7)
$V$ , $\text{Å}^3$	1529.5(10)
Число отражений	437
Число уточняемых параметров:	
структурные	28
другие*	19
Факторы достоверности:	
$R_{wp}^{**}$ , $R_p^{***}$ , %	7.65; 5.59

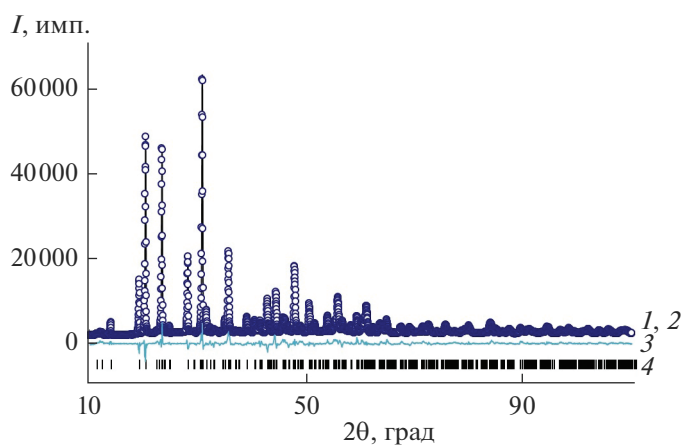
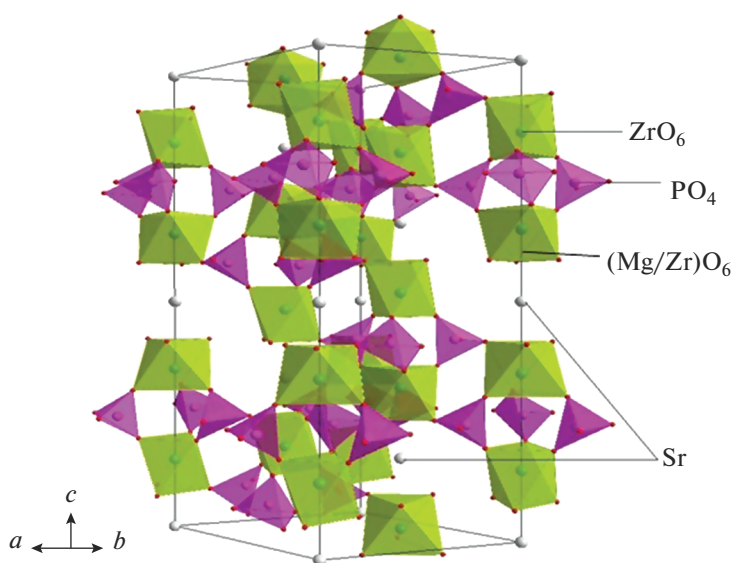
\* Фоновые, профильные параметры, сдвиг нуля, шкальный фактор.

\*\*  $R_{wp} = \{(\sum w_i [y_i^{\text{эксп}} - y_i^{\text{расч}}]^2) / (\sum w_i [y_i^{\text{эксп}}]^2)\}^{1/2}$ .

\*\*\*  $R_p = (\sum |y_i^{\text{эксп}} - y_i^{\text{расч}}|) / (\sum y_i^{\text{эксп}})$ .

**Таблица 3.** Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре фосфата  $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 

Атом	Позиция	$x$	$y$	$z$	$B, \text{Å}^2$
Sr(1)	3a	0	0	0	2.21(4)
Sr(2)	3b	0	0	0.5	2.24(4)
Mg/Zr	6c	0	0	0.1488(4)	1.12(6)
Zr	6c	0	0	0.6497(3)	1.12(6)
P	18f	0.2846(4)	-0.0021(4)	0.2492(5)	3.19(5)
O(1)	18f	0.1739(5)	-0.0162(3)	0.1982(4)	0.25(6)
O(2)	18f	0.0568(5)	-0.1879(5)	0.6930(3)	0.25(6)
O(3)	18f	0.1900(4)	0.1601(5)	0.0806(4)	0.25(6)
O(4)	18f	-0.1661(4)	-0.1989(5)	0.5850(4)	0.25(6)

**Рис. 2.** Экспериментальная (1), вычисленная (2), разностная (3) и штрих(4)-рентгенограммы фосфата  $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ .**Рис. 3.** Фрагмент кристаллической структуры фосфата  $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ .

**Таблица 4.** Основные межатомные расстояния в полиэдрах, образующих структуру  $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 

Атомы	$d, \text{Å}$
Sr(1)–O(3) ( $\times 6$ )	2.429(8)
Sr(2)–O(4) ( $\times 6$ )	2.551(8)
Mg/Zr–O(1) ( $\times 3$ )	1.962(8)
Mg/Zr–O(3) ( $\times 3$ )	2.213(10)
Zr–O(2) ( $\times 3$ )	2.179(7)
Zr–O(4) ( $\times 3$ )	2.204(9)
P–O(1)	1.496(12)
P–O(4)	1.513(6)
P–O(2)	1.542(12)
P–O(3)	1.606(4)

координационных полиэдрах, формирующих кристаллическую структуру  $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ , согласуются с литературными данными для других NZP-фосфатов [13, 14].

Одним из важных для практического применения свойств NZP-материалов является их тепловое расширение.

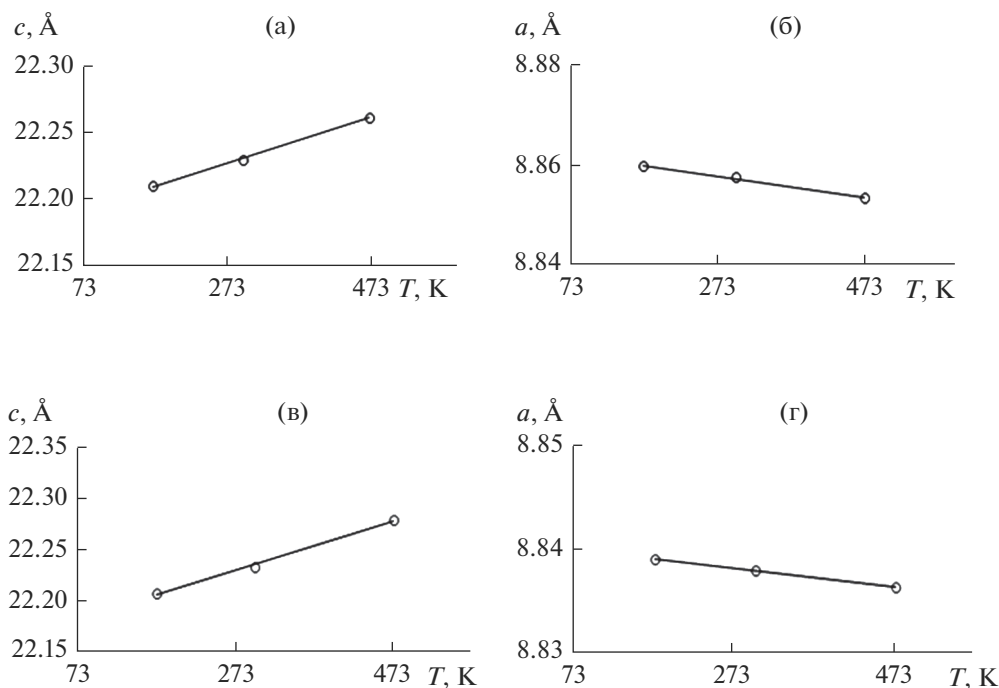
Фосфаты  $\text{M}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} - \text{Cd}, \text{Sr}$ ) исследованы методом терморентгенографии в области 173–473 К. По полученным данным рассчитаны температурные зависимости параметров их гексагональных ячеек (рис. 4, 5).

Для фосфатов  $\text{Cd}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (рис. 4) наблюдалось значительное расширение структуры вдоль оси  $c$  при нагревании, что характерно для NZP-фосфатов, содержащих небольшие по размеру катионы в полостях. За счет сопутствующих деформаций (скручиваний и разворотов) каркасообразующих полиэдров параметр  $a$  при этом уменьшался.

Для фосфатов ряда  $\text{Sr}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (рис. 5), включающих в полости структуры крупные ионы стронция, при нагревании увеличивались оба параметра ячейки.

О влиянии температуры на структуру судили по значениям ТКЛР:  $\alpha_a = \Delta a / (a \Delta T)$ ,  $\alpha_c = \Delta c / (c \Delta T)$ , среднему коэффициенту  $\alpha_{av} = (2\alpha_a + \alpha_c) / 3$ , анизотропии теплового расширения  $|\alpha_a - \alpha_c|$ . В табл. 5 приведены ТКЛР крайних членов рядов изученных рядов. Фосфаты  $\text{M}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} - \text{Cd}, \text{Sr}$ ) характеризуются небольшими значениями средних ТКЛР, позволяющими надеяться на успех в разработке на их основе керамик, устойчивых к тепловым ударам. Однако анизотропия расширения у крайних членов изученных твердых растворов достаточно велика. При сравнении термического поведения кадмиевого и стронциевого рядов очевидно, что более крупные катионы ( $\text{Sr}^{2+}$ ) приводят к уменьшению абсолютных значений осевых ТКЛР.

Изменение значений  $\alpha_a$  и  $\alpha_c$  в ряду  $\text{Sr}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (рис. 6) позволяет спрогнозировать состав фосфата с близкой к нулю

**Рис. 4.** Температурные зависимости параметров ячейки фосфатов  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (а, б),  $\text{Cd}_{1.1}\text{Mg}_{0.6}\text{Zr}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$  (в, г).

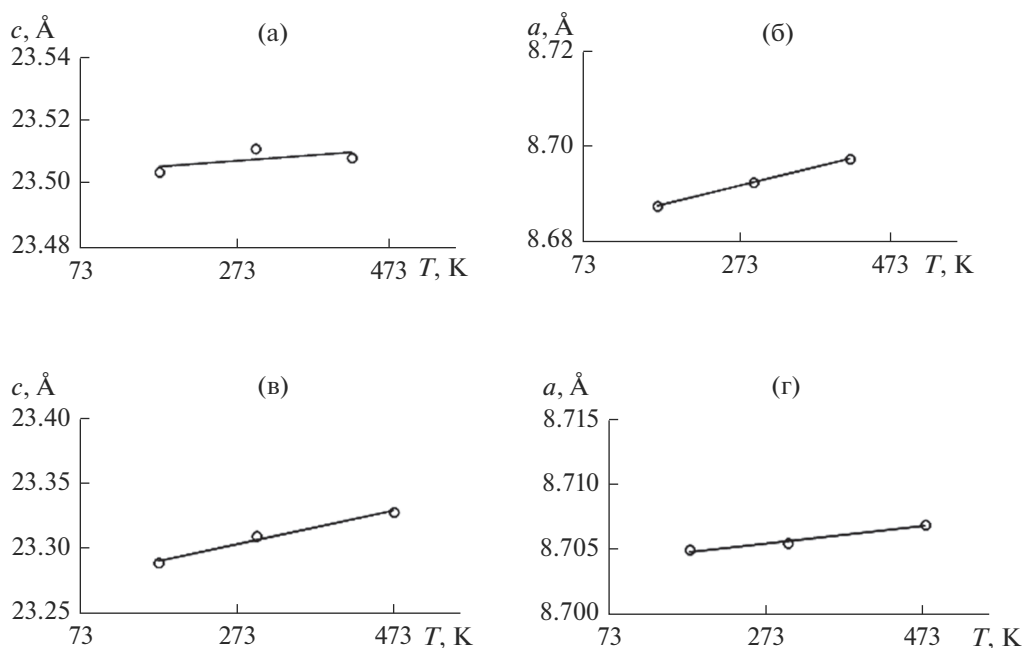


Рис. 5. Температурные зависимости параметров ячейки фосфатов  $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (а, б),  $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (в, г).

анизотропией теплового расширения при сохранении малого среднего ТКЛР. При  $x = 0.18$  в точке пересечения концентрационных зависимостей ТКЛР достигается нулевая анизотропия расширения. ТКЛР ближайшего к этой точке изученного фосфата ( $x = 0.2$ ) составили:  $\alpha_a = 3.73 \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_c = 4.28 \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_{av} = 3.92 \times 10^{-6}$ ,  $|\alpha_a - \alpha_c| = 0.55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фосфаты  $\text{M}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} - \text{Cd}, \text{Sr}$ ) синтезированы методом осаждения и охарактеризованы методами рентгенографии и рентгеноспектрального микроанализа. Полученные образцы

кристаллизовались в структурном типе NZP с пр. гр.  $R\bar{3}$  ( $\text{M} - \text{Cd}$ :  $0 \leq x \leq 0.6$ ;  $\text{M} - \text{Sr}$ :  $0 \leq x \leq 0.5$ ).

В кристаллической структуре  $\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  цирконий- и цирконий/магнийсодержащие октаэдры совместно с фосфатными тетраэдрами формируют колонки вдоль оси ячейки  $c$ , а ионы  $\text{Sr}^{2+}$  размещаются в полостях структуры.

При изучении теплового расширения  $\text{M}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} - \text{Cd}, \text{Sr}$ ) выявлено, что введение в полости NZP-структуры более крупных катионов ( $\text{Sr}^{2+}$ ) приводит к уменьшению абсолютных значений осевых ТКЛР. На основании концентрационных зависимостей ТКЛР ряда  $\text{Sr}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  спрогнозирован и изучен

Таблица 5. Коэффициенты теплового расширения фосфатов  $\text{M}_{0.5+x}\text{Mg}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} - \text{Cd}, \text{Sr}$ ) в интервале температур 173–473 К

Состав	ТКЛР $\times 10^6, \text{K}^{-1}$			
	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$\alpha_{av}$	$ \alpha_a - \alpha_c ^*$
$\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ( $x = 0$ )	-2.26	7.16	0.88	9.42
$\text{Cd}_{1.1}\text{Mg}_{0.6}\text{Zr}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ ( $x = 0.6$ )	-1.02	10.80	2.92	11.82
$\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ( $x = 0$ )	4.60	0.85	3.35	3.75
$\text{SrMg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ( $x = 0.5$ )	0.80	5.57	2.39	4.77

\* Анизотропия теплового расширения.

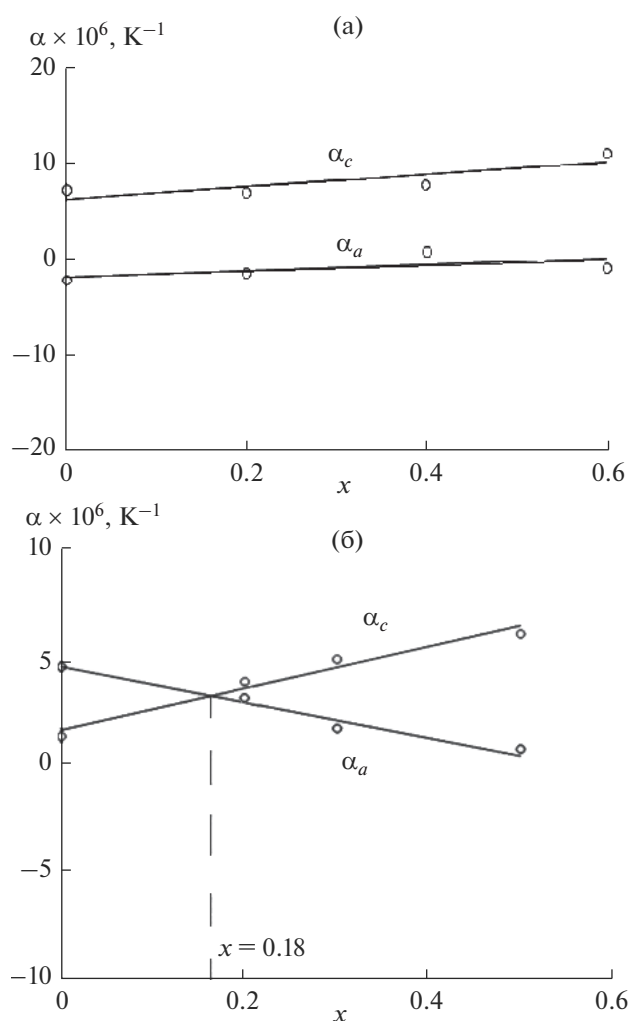


Рис. 6. Зависимости ТКЛР  $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ , где  $M$  – Cd (а), Sr (б), от химического состава фосфатов.

фосфат ( $x = 0.2$ ) с близкой к нулю анизотропией расширения при малом среднем осевом ТКЛР.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-33-90075, 18-29-12063.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pilonen P.C., Friis H., Rowe R., Poirier G.* Crystal Structure Determination of Kosnarite,  $KZr_2(PO_4)_3$ , from the

Mario Pinto Mine, Jenipapo District, Itinga, Brazil // *Can. Mineral.* 2020. V. 58. P. 1–16. <https://doi.org/10.3749/canmin.2000044>

2. *Петьков В.И.* Сложные фосфаты, образованные катионами металлов в степенях окисления +1 и +4 // *Успехи химии.* 2012. Т. 81. № 7. С. 606–637.
3. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A.* Complex Phosphates with the NASICON Structure ( $M_xA_2(PO_4)_3$ ) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 51. Suppl. P. 97–116. <https://doi.org/10.1134/S0036023606130043>
4. *Chourasia R., Shrivastava O.P., Ambashta R.D., Wattal P.K.* Crystal Chemistry of Immobilization of Fast Breeder Reactor (FBR) Simulated Waste in Sodium Zirconium Phosphate (NZIP) Ceramic Matrix // *Ann. Nucl. Energy.* 2010. V. 37. № 2. P. 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2009.11.011>
5. *Wagh S.A.* Chemically Bonded Phosphate Ceramics. Second Ed. N.Y.: Elsevier, 2016. 422 p.
6. *Суханов М.В., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Петьков В.И., Терещенко Г.Ф.* Каталитические свойства фосфата циркония и двойных фосфатов циркония и щелочных металлов со структурой  $NaZr_2(PO_4)_3$  // *Журн. прикл. химии.* 2006. Т. 79. № 4. С. 622–626.
7. *Петьков В.И., Асабина Е.А.* Теплофизические свойства NZP-керамики (обзор) // *Стекло и керамика.* 2004. Т. 61. № 7. С. 23–29.
8. *Komarneni S., Gould W.W.* High Stability Transition Metal NZP Type Phosphates: Patent USA № 6387832B1. 2002.05.14.
9. *Brochu R., El-Yacoubi M., Louër M., Serghini A., Alami M., Louër D.* Crystal Chemistry and Thermal Expansion of  $Cd_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  and  $Cd_{0.25}Sr_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$  Ceramics // *Mater. Res. Bull.* 1997. V. 32. № 1. P. 15–23.
10. *Zhan L., Wang J., Wang J., Zhang X., Wei Y., Yang Sh.* Phase Evolution and Microstructure of New  $Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ – $NdPO_4$  Composite Ceramics Prepared by One-Step Microwave Sintering // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 12. P. 19822–19826. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.035>
11. *Rietveld H.M.* Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement // *Acta Crystallogr.* 1967. V. 22. P. 151–152.
12. *Kim Y.I., Izumi F.* Structure Refinements with a New Version of the Rietveld-Refinement Program RIETAN // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1994. V. 102. P. 401–404.
13. *Villars P.* Pauling File // *Inorganic Solid Phases* (online database) Heidelberg: Springer. [https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_1721285](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1721285)
14. *Асабина Е.А., Шатунов В.Е., Петьков В.И., Боровикова Е.Ю., Ковальский А.М.* Синтез и исследование фосфатов  $Cd_{0.5+x}M_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  ( $M$  – Mg, Co, Mn) // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 7. С. 850–855. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16070023>