УДК 666.3:542.06:546.01'05'41

# СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ Mg<sub>4</sub>Na(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФАЗ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БИОКЕРАМИКИ

© 2022 г. И. И. Преображенский<sup>1,</sup> \*, В. И. Путляев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: preo.ilya@yandex.ru Поступила в редакцию 08.12.2021 г. После доработки 09.01.2022 г. Принята к публикации 10.01.2022 г.

В работе исследованы фазовые превращения двойных фосфатов магния-натрия  $Mg_4Na(PO_4)_3$  и  $Mg_Na(PO_4)_3$  системы  $Mg_4NaPO_4 - Mg_3(PO_4)_2$  с использованием термического анализа и РФА. Оптимальными условиями для получения однофазного  $MgNa(PO_4)_3$  являются твердофазный метод с термообработкой при 900°С и дополнительный обжиг при 600°С, что связано с полиморфными превращениями фазы при температурах 893 и 727°С. Уточнен полиморфизм  $Mg_4NaPO_4$ , отмечены полиморфное превращение при 1025°С и инконгруэнтное разложение при 1141°С. Синтезированные соединения могут служить основой для дальнейшего получения биокерамических материалов для остеопластики.

**Ключевые слова:** фосфаты магния, ортофосфат магния, остеопластика, биокерамика **DOI:** 10.31857/S0002337X22030125

## введение

Интерес к созданию новых биоматериалов обусловлен тем, что миллионы людей сталкиваются с дефектами костей [1]. В последнее время применение искусственного костного имплантата на основе биоматериалов становится привлекательным подходом для лечения дефектов костей [2]. Для изготовления таких имплантатов возможно применение широкого спектра материалов: от композитов [3-5] до биокерамики и биоцементов [6, 7]. Из-за химического сходства с минеральной фазой кости предпочтение отдается синтетическим материалам на основе фосфатов кальция [8, 9]. Фосфаты магния могут рассматриваться как аналоги фосфатов кальция в биомедицинской области, в частности в ортопедии [10]. Это может быть обусловлено важной ролью магния в функционировании организма [11], поскольку ион магния оказывает влияние на регуляцию кальциевых и натриевых ионных каналов, на стимулирование роста и пролиферацию клеток [12].

В данной работе в качестве перспективных исходных фаз для дальнейшего получения биокерамики использовали фосфаты магния. Идея применения именно фосфатов магния для создания разлагаемых в биологической среде имплантатов по сравнению с фосфатами кальция связана с рядом преимуществ:  – большей резорбируемостью фосфатов магния по сравнению с фосфатами кальция, которая обусловлена большим энтальпийным вкладом в гидратацию катиона;

 – магний может легко заменить кальций в минералах организма из-за их химического сходства, нехватка магния в организме негативно влияет на рост костной ткани [13];

 – фосфаты магния обладают большей энергией кристаллической решетки, в результате чего возможно получения керамических материалов с большей прочностью [14];

– присутствие ионов Mg<sup>2+</sup> в минералах костей и жидкости организма может влиять на минеральный обмен костей, смещая равновесие в сторону образования нативной костной ткани, в то время как большое количество ионов кальция, высвобождающихся при деградации, может негативно влиять на организм [15].

Таким образом, включение магния в биокерамику и биокомпозиты может играть важную роль во взаимодействии костной ткани и кости, приводя к развитию тканей *de novo*. Несмотря на большой интерес к легированию биокерамики на основе фосфатов кальция магнием [16], в литературе этой проблеме удалено мало внимания [17, 18], что делает актуальным изучение и разработку новых биоматериалов на основе фосфатов магния. Исследование фазовых превращений в указанной системе позволит установить температуры полиморфных переходов, которые могут вести к положительному изменению объема и к растрескиванию керамики.

Целью данной работы явились поиск оптимальных условий получения двойных фосфатов магния-натрия (исходные компоненты, температура и продолжительность обжига) и исследование фазовых превращений в соединениях двойной системы  $Mg_4Na(PO_4)_3-Mg_3(PO_4)_2$  в качестве перспективных материалов для изготовления биокерамики.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов. Для получения пирофосфата магния  $Mg_2P_2O_7$  (M2P) готовили струвит (гексагидрат двойного фосфата магния-аммония  $NH_4MgPO_4.6H_2O$ ) путем осаждения из водных растворов солей [19]. В синтезе использовали ( $NH_4$ )<sub>2</sub> $HPO_4$  ("х. ч.") и  $MgCl_2$  ("х. ч."). Синтез струвита проводили по реакции

$$MgCl_{2} + (NH_{4})_{2} HPO_{4} + 6H_{2}O \rightarrow$$
  

$$\rightarrow NH_{4}MgPO_{4} \cdot 6H_{2}O \downarrow + NH_{4}Cl + HCl.$$
(1)

Полученный осадок сушили на воздухе в течение нескольких дней. Пирофосфат магния получали термическим разложением струвита при 1100°С в течение 6 ч по реакции

$$2MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow \rightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3\uparrow + 7H_2O\uparrow.$$
(2)

Для синтеза ортофосфата магния  $Mg_3(PO_4)_2$ (M3P) использовали MgO и Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (полученный согласно предыдущему пункту). МgO получали при обжиге карбоната магния MgCO<sub>3</sub> ("х. ч.") при 600°С в течение 3 ч. Рассчитанные навески исхолных порошков помещали в барабан из стабилизированного диоксида циркония и проводили гомогенизацию и механическую активацию смеси в шаровой мельнице планетарного типа Pulverisette (Fritsch, Германия) в течение 15 мин со скоростью 500 об./мин. Для помола использовали шары из диоксида циркония с диаметром 1 мм, соотношение материал : шары составляло 1 : 10. В качестве жидкой среды использовали ацетон ((СН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СО "х. ч.") для увеличения эффективности помола и гомогенизации. После сушки на воздухе продукт подвергали обжигу при температуре 1100°С в течение 12 ч. Синтез проводили по реакции

$$MgO + Mg_2P_2O_7 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2.$$
(3)

В качестве исходных реагентов для получения двойного фосфата магния-натрия MgNaPO<sub>4</sub> (MNa) использовали ранее синтезированный пирофосфат магния и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ("х. ч."). Синтез осуществляли твердофазным методом по реакции

$$Mg_2P_2O_7 + Na_2CO_3 \rightarrow 2MgNaPO_4 + CO_2\uparrow$$
. (4)

Полученный порошок сушили на воздухе, а затем проводили серию обжигов в муфельной печи Nabertherm (Германия) в интервале температур от 500 до 1000°С с различными временами выдержки для поиска оптимальных условий синтеза фазы MNa.

Для получения двойного ортофосфата магния-натрия  $Mg_4Na(PO_4)_3$  (M4Na) твердофазным методом использовали полученные MgNaPO<sub>4</sub> и  $Mg_3(PO_4)_2$ . Синтез проводили по реакции

$$Mg_3(PO_4)_2 + MgNaPO_4 \rightarrow Mg_4Na(PO_4)_3.$$
 (5)

После сушки полученного порошка на воздухе проводили обжиги в интервале температур от 900 до 1100°С в течение 10 ч.

Методы исследования образцов. Для изучения фазового состава полученных порошков фосфатов магния использовали рентгеновский дифрактометр Rigaku D/Max2500 с вращающимся анодом (Япония) (Си $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 1.5406$  Å,  $2\theta = 2^{\circ}-70^{\circ}$ , шаг 0.02°). Съемку проводили в кварцевых кюветах без усредняющего вращения. Качественный анализ полученных рентгенограмм проводили с помощью программы WinXPOW (база данных ICDD PDF-2).

Для исследования микроструктуры полученных порошков фосфатов магния использовали растровый электронный микроскоп (**P9M**) с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия). Образцы наклеивали на медную подложку при помощи проводящего углеродного скотча. В процессе съемки проводили напыление образцов слоем хрома (10–15 нм) для предотвращения их зарядки (напылительная установка Quorum Technologies QT-150T ES, Великобритания). Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 2–21 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до 50000× при использовании детектора типа SE2.

Для оценки поведения материалов при нагревании и исследования фазовых равновесий в исследуемой системе проводили термический анализ с использованием синхронного термоанализатора STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия) в интервале температур от 25 до 1400°С со скоростью нагрева 5°С/мин на воздухе. Для измерения использовали алундовые тигли. Для этого готовили таблетки из исследуемых составов и обжигали при 800°С в течение 48 ч.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первой стадией синтеза пирофосфата магния является получение растворным методом струвита  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$  из смеси хлорида магния и гидрофосфата аммония. Согласно фазовому анализу, в результате синтеза был получен однофазный образец (карта ICDD 15-762). После прокаливания струвита при 1100°C в течение 6 ч происходит образование фазы пирофосфата маг-



**Рис. 1.** Дифрактограммы порошков смеси Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, обожженных при различных температурах в течение 10 ч.

ния, которая тоже характеризуется отсутствием примесей (карта ICDD 72-19). Образование пирофосфата магния проходит через три стадии разложения струвита, включающие дегидратацию, удаление ионов аммония и поликонденсацию ньюберита MgHPO<sub>4</sub> [20]:

$$NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow NH_4MgPO_4 + 6H_2O$$
, (6)

$$NH_4MgPO_4 \rightarrow MgHPO_4 + NH_3, \tag{7}$$

$$MgHPO_4 \rightarrow 0.5Mg_2P_2O_7 + 0.5H_2O.$$
 (8)

Для синтеза ортофосфата магния использовали смеси на основе синтезированных пирофосфата магния и оксида магния (карта ICDD 45-946). После термообработки гомогенизированной смеси при 1100°С в течение 12 ч образуется однофазный образец ортофосфата магния (карта ICDD 35-134). Описанные методы получения пирофосфата и ортофосфата магния были выбраны в связи с отсутствием побочных продуктов и простотой осуществления.

В качестве промежуточной фазы для получения двойного ортофосфата магния-натрия M4Na является двойной ортофосфат магния-натрия MNa. В работе исследовался синтез двойного фосфата магния-натрия из Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и M2P, причем данное соединение ранее не удавалось получить однофазным [21].

Возможными причинами неудачи могли являться слишком высокие температуры проведения твердофазного синтеза (1000°С). В случае синтезов из раствора получаются крупные кристаллогидраты двойного фосфата магния-натрия [22], однако в растворе также присутствовали примеси и не удавалось осадить однофазный образец, что не позволяет использовать его в каче-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 4 2022

стве прекурсора для изготовления соответствующей керамики.

Гомогенная смесь исходных реагентов, взятых в стехиометрическом соотношении, полученная в планетарной мельнице, обжигалась в муфельной печи в диапазоне температур от 500 до 1000°C в течение 10 ч (рис. 1).

Согласно полученным данным рентгенофазового анализа, оптимальной температурой обжига является 900°С. В случае обжига при 500°С наблюдаются пики пирофосфата магния, что свидетельствует о неполноте протекания реакции. Также отмечены пики, отнесенные к примеси MNa, находящейся в другой полиморфной модификации (карта ICDD 32-1121), причем ее количество увеличивается при повышении температуры обжига, что может быть связано с термической неустойчивостью соединения и его полиморфным переходом при температурах выше 900°С.

С целью уменьшения количества примеси, связанной с другой полиморфной модификацией MNa, проводилось изучение разных режимов обжига при 900°С с последующим дополнительным обжигом и закалкой нужной полиморфной модификации (рис. 2).

Наименьшее количество примеси наблюдается в случае дополнительного обжига при 600°С в течение 10 ч. Увеличение времени второго обжига при 650°С до 48 ч не ведет к значительным изменениям в фазовом составе. При повышении температуры второго обжига до 700 и 750°С наблюдается увеличение количества примесной фазы, особенно при 700°С, что может быть связано с близостью температуры с полиморфным переходом.



**Рис. 2.** Дифрактограммы порошков смеси  $Mg_2P_2O_7$  и  $Na_2CO_3$ , обожженных при температуре 900°C с дополнительным обжигом.



Рис. 3. Дифрактограммы порошков смеси MgNaPO<sub>4</sub> и Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, обожженных при различных температурах.

В процессе работы были изучены условия синтеза фазы M4Na из смеси MNa и M3P, взятых в стехиометрическом соотношении. Показано, что оптимальной температурой термообработки является 1100°С с выдержкой 10 ч, при которой получается однофазный образец (рис. 3). При меньшем времени выдержки наблюдается наличие пиков исходных веществ — MNa и Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, что связано с неполным прохождением твердофазной реакции. Для изучения полиморфизма MNa и M4Na проводился термический анализ (рис. 4). По результатам термического анализа, для MNa наблюдаются два эндотермических эффекта при охлаждении: при 727 и при 893°С. Данные эффекты можно связать с полиморфными переходами исследуемого соединения, которые можно условно обозначить как  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно. Переход соединения в другие полиморфные модификации можно объяснить невозможностью синтеза чистой фазы при температурах выше 900°С и появ-



Рис. 4. Результаты термического анализа для  $MgNaPO_4$  (a) и  $Mg_4Na(PO_4)_3$  (б).



Puc. 5. Микроструктура синтезированных порошков на основе  $Mg_2P_2O_7(a)$ ,  $Mg_3(PO_4)_2(6)$ ,  $MgNaPO_4(B)$ ,  $Mg_4Na(PO_4)_3(r)$ .

лением полиморфной модификации при дополнительном обжиге (при 700°С). По значительному переохлаждению первого эффекта при 727°С можно предположить, что этот переход является заторможенным реконструктивным переходом, что вызовет увеличение объема и возможное растрескивание материала при изготовлении керамики. Второй эффект (при 893°С) характеризуется малыми величинами переохлаждения, что может свидетельствовать о переходе типа упорядочения. В литературе практически нет данных касательно полиморфизма  $Mg_4Na(PO_4)_3$ . Согласно работе [23], двойной ортофосфат магния-натрия плавится инконгруэнтно при температуре 1165°С с образованием  $Mg_3(PO_4)_2$  и жидкости, при этом наблюдается полиморфный переход при 1005°С. Для M4Na характерно наличие экзоэффекта при t = 1025°С при охлаждении и эндоэффекта при t = 1141°С в случае нагревания (рис. 4б), что можно связать с ин-

371

Шифр	$d_{ m cp}$ , мкм
M2P	$15 \pm 2$
M3P	$12 \pm 1$
MNa	$20\pm3$
M4Na	$18 \pm 1$

Таблица 1. Средний размер частиц порошков фосфатов магния по данным РЭМ

конгруэнтным плавлением полученной фазы. Согласно данным термического анализа, полиморфный переход M4Na претерпевает при 1025°C.

Для исследования морфологии частиц синтезированные порошки фосфатов магния исследовали на РЭМ (рис. 5).

Микроструктура порошка пирофосфата магния характеризуется частицами неправильной формы, что можно связать с процессами его получения из струвита, включающими обезвоживание и удаление ионов аммония. Частицы MNa имеют слоистую морфологию, в то время как для фазы M4Na характерно образование частиц неправильной формы. По данным РЭМ была проведена оценка среднего размера частиц (табл. 1).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены условия синтеза двойного фосфата магния-натрия и двойного ортофосфата магния-натрия, которые, согласно литературе, не удавалось получить однофазными. Оптимальным для MgNaPO<sub>4</sub> с минимальным количеством примеси является синтез при 900°С в течение 10 ч с последующим дополнительным обжигом при 600°С, что связано с образованием примесной фазы другой полиморфной модификации  $\alpha$ , наиболее интенсивные пики которой наблюдаются при 700°С. Для синтеза Mg<sub>4</sub>Na(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> оптимальными условиями обжига являются температура 1100°С и продолжительность 10 ч, поскольку при более низких температурах и меньшем времени обжига наблюдаются рефлексы исходных реагентов.

Изучен полиморфизм двойных фосфатов магния-натрия. MgNaPO<sub>4</sub> претерпевает два полиморфных превращения — при 727 и 893°С, что объясняет невозможность получения однофазного соединения в процессе обжига при указанных температурах. Переход при 727°С является реконструктивным, что может привести к растрескиванию керамики. По результатам ДСК, фаза Mg<sub>4</sub>Na(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> обладает полиморфным переходом при 1025°С и инконгруэнтно разлагается при 1141°С.

Полученные порошки на основе двойного ортофосфата магния-натрия могут быть перспективны для дальнейшего изготовления биокерамики для регенерации поврежденных участков костной ткани.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Mailoo V.J., Srinivas V., Turner J., Fraser W.D.* Beware of Bone Pain with Bisphosphonates // BMJ Case Rep. CP. 2019. V. 12. № 3. P. e225385. https://doi.org/10.1136/bcr-2018-225385
- Benwood C., Chrenek J., Kirsch R.L., Masri N.Z., Richards H., Teetzen K., Willerth S.M. Natural Biomaterials and Their Use as Bioinks for Printing Tissues // Bioengineering. 2021. V. 8. № 2. P. 27. https://doi.org/10.3390/bioengineering8020027
- 3. Преображенский И.И., Тихонов А.А., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Путляев В.И. Набухание акрилатных гидрогелей, наполненных брушитом и октакальциевым фосфатом// Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 8. С. 1601–1603. https://elibrary.ru/item.asp?id=43862779
- Debons N., Matsumoto K., Hirota N., Coradin T., Ikoma T., Aimé C. Magnetic Field Alignment, a Perspective in the Engineering of Collagen-Silica Composite Biomaterials // Biomolecules. 2021. V. 11. № 5. P. 749. https://doi.org/10.3390/biom11050749
- Preobrazhenskiy I.I., Tikhonov A.A., Evdokimov P.V., Shibaev A.V., Putlyaev V.I. DLP Printing of Hydrogel/Calcium Phosphate Composites for the Treatment of Bone Defects // Open Ceram. 2021. V. 6. P. 100115. https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100115
- 6. Lu F., Wu R., Shen M., Xie L., Liu M., Li Y. et al. Rational Design of Bioceramic Scaffolds with Tuning Pore Geometry by Stereolithography: Microstructure Evaluation and Mechanical Evolution // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 2. P. 1672–1682. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.002
- Fadeeva I.V., Goldberg M.A., Preobrazhensky I.I., Mamin G.V., Davidova G.A., Agafonova N.V. et al. Improved Cytocompatibility and Antibacterial Properties of Zinc-Substituted Brushite Bone Cement Based on β-Tricalcium Phosphate // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2021. V. 32. № 9. P. 1–12. https://doi.org/10.1007/s10856.021.06575 x
- https://doi.org/10.1007/s10856-021-06575-x
- 8. Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М., Давыдова Г.А., Селезнева И.И., Преображенский И.И., Русаков М.К., Фомина А.А., Волченкова В.А. Синтез и свойства марганецсодержащих кальцийфосфатных материалов // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 738–745.

https://doi.org/10.31857/S0002337X20070052

- Es-saddik M., Laasri S., Taha M., Laghzizil A., Guidara A., Chaari K. et al. Effect of the Surface Chemistry on the Stability and Mechanical Properties of the Zirconia-Hydroxyapatite Bioceramic // Surf. Interface. 2021. V. 23. P. 100980. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100980
- Yazdimamaghani M., Razavi M., Vashaee D., Tayebi L. Development and Degradation Behavior of Magnesium Scaffolds Coated with Polycaprolactone for Bone Tissue Engineering // Mater. Lett. 2014. V. 132. P. 106–110. https://doi.org/10.1016/ji.metlet.2014.06.026

https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.036

 Wolf F.I., Cittadini A. Chemistry and Biochemistry of Magnesium // Mol. Aspects Med. 2003. V. 24. № 1. P. 3–9. https://doi.org/10.1016/s0098-2997(02)00087-0

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 4 2022

- Jahnen-Dechent W., Ketteler M. Magnesium Basics // Clin. Kidney J. 2012. V. 5. P. i3–i14. https://doi.org/10.1093/ndtplus/sfr163
- Rude R.K., Gruber H.E., Wei L.Y., Frausto A., Mills B.G. Magnesium Deficiency: Effect on Bone and Mineral Metabolism in the Mouse // Calcif. Tissue Int. 2003. V. 72. № 1. P. 32–41. https://doi.org/10.1007/s00223-001-1091-1
- 14. Xue W., Dahlquist K., Banerjee A., Bandyopadhyay A., Bose S. Synthesis and Characterization of Tricalcium Phosphate with Zn and Mg Based Dopants // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2008. V. 19. № 7. P. 2669–2677. https://doi.org/10.1007/s10856-008-3395-4
- Morelli M.B., Santulli G., Gambardella J. Calcium Supplements: Good for the Bone, Bad for the Heart? A Systematic Updated Appraisal // Atherosclerosis. 2020. V. 296. P. 68–73. https://doi.org/10.1016/i.atherosclerosis.2020.01.008
- Massit A., El Yacoubi A., Kholtei A., El Idrissi B.C. XRD and FTIR Analysis of Magnesium Substituted Tricalcium Calcium Phosphate Using a Wet Precipitation Method // Biointerface. Res. Appl. Chem. 2021. V. 11. P. 8034–8042. https://doi.org/10.33263/BRIAC111.80348042
- Zhang S., Li L., Lv X. Synthesis and Characterization of a Novel Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Ceramic with Low Dielectric Constant // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2017. V. 28.

№ 2. P. 1620-1623.

https://doi.org/10.1007/s10854-016-5703-y

 Klammert U., Ignatius A., Wolfram U., Reuther T., Gbureck U. In vivo Degradation of Low Temperature Calcium and Magnesium Phosphate Ceramics in a Heterotopic Model // Acta Biomater. 2011. V. 7. № 9. P. 3469–3475.

https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.05.022

- Abbona F, Madsen H.L., Boistelle R. Crystallization of Two Magnesium Phosphates, Struvite and Newberyite: Effect of pH and Concentration // J. Cryst. Growth. 1982. V. 57. № 1. P. 6–14. https://doi.org/10.1016/0022-0248(82)90242-1
- Sronsri C., Sittipol W., Kongpop U. Optimization of Biodiesel Production Using Magnesium Pyrophosphate // Chem. Eng. Sci. 2020. V. 226. P. 115884. https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115884
- Alkemper J., Fuess H. The Crystal Structures of NaMgPO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CaMg(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and Na<sub>18</sub>Ca<sub>13</sub>Mg<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>18</sub>: New Examples for Glaserite Related Structures // Z. Kristallogr.-Cryst. Mater. 1998. V. 213. № 5. P. 282–287. https://doi.org/10.1524/zkri.1998.213.5.282
- 22. *Kaprálik I., Potančok M.* Calcium Oxide-Magnesium Oxide-Sodium Phosphite System at Subsolidus Temperatures // Chem. Papers. 1971. V. 25. № 4. P. 272–279.
- Majling J., Hanic F. Phase Coexistence in the System Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> // Chem. Zvesti. 1976. V. 30. № 2. P. 145–152.