

УДК 541.136

**ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОКСАЛАТА ЖЕЛЕЗА $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
ДЛЯ СИНТЕЗА ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА LiFePO_4** **А. В. Чуриков, И. А. Леенсон¹***Саратовский государственный университет, Россия**¹Московский государственный университет, Россия*

E-mail: churikovav@info.sgu.ru

Поступила в редакцию 15.01.12 г.

В обзоре обобщены литературные сведения о термическом разложении оксалата железа (II) с образованием Fe, FeO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_3C и других продуктов. Прослежена историческая эволюция взглядов на пути и механизм термолиза оксалатов. Анализируется современное состояние проблемы с позиции использования соединения $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для синтеза феррофосфата лития LiFePO_4 – многообещающего катодного материала для литий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, катодные материалы, оксалат железа, фосфат лития – железа, термическое разложение.

The review summarizes literature data on the thermal decomposition of ferrous oxalate with the formation of Fe, FeO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_3C , and other products. Historical evolution of views on the ways and mechanisms of oxalate thermolysis is traced. The current state of the art is analyzed from the perspective of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compound for the synthesis of lithium iron phosphate LiFePO_4 , which is a promising cathode material for lithium-ion batteries.

Key words: lithium-ion battery, cathode materials, iron oxalate, lithium iron phosphate, thermal decomposition.

ВВЕДЕНИЕ

Как хорошо известно, орторомбический фосфат лития-железа LiFePO_4 (называемый также литированным фосфатом железа, феррофосфатом лития, используются и другие названия), впервые предложенный в 1997 г. [1, 2], стал лидером последних лет среди перезаряжаемых катодных материалов для обратимых литиевых электрохимических систем (см., например, обзор [3]). К числу его неоспоримых преимуществ относят относительно низкую стоимость, экологичность, высокую морфологическую стабильность, возможность работы при высоких и низких температурах, возможность ускоренного заряда и разряда с сохранением приемлемой электрической ёмкости и удельной энергии, что особенно ценно для перспективных применений в электромобилях и гибридном транспорте.

В большинстве современных публикаций, посвященных разработке электродных материалов для литий-ионного аккумулятора (ЛИА) на основе LiFePO_4 , обсуждаются, прежде всего, электрохимические свойства продукта и разнообразные методики его синтеза. Многообразие их столь велико, что трудно встретить две одинаковые методики. Основные усилия исследователей направлены на достижение уникальных характеристик продукта,

либо на адаптирование методики для применения в качестве промышленной технологии. В связи с этим предпринимаются попытки упрощения схемы процесса, либо удешевления используемых материалов. Наряду с практическими вопросами, касающимися выбора оптимальных условий синтеза, большее или меньшее внимание уделяется и фундаментальным проблемам: выяснению механизма химических реакций, установлению промежуточных продуктов, выявлению тех или иных закономерностей процессов.

Как показывает анализ литературы, наиболее популярным источником железа для образования LiFePO_4 остается оксалат железа (II) – либо в безводной форме FeC_2O_4 , либо чаще в форме дигидрата $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Несомненно, это обусловлено кажущейся легкостью термического разложения оксалата и предполагаемой простотой стехиометрии протекающих при этом химических реакций, так как стехиометрический расчет продолжает оставаться основой создания рецептур смесей прекурсоров для синтеза LiFePO_4 . Однако даже предварительное знакомство с соответствующей литературой показывает многообразие вариантов термолиза оксалатов и неоднозначную связь между условиями проведения синтеза и составом конечных продуктов, что затрудняет определение оптимальных условий процесса. В настоящем об-

зоре прослежена историческая эволюция взглядов на пути и механизм термолитиза оксалата железа (II) и других оксалатов. Современное состояние проблемы анализируется с позиции использования этих соединений в литиевой энергетике.

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Вещество состава $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ встречается в природе в виде минерала гумбольдтина [4]. Он был найден в отложениях бурых углей в бассейне р. Эльбы еще в 1821 г. и назван в честь немецкого естествоиспытателя, географа и путешественника Александра Гумбольдта. В последующем реакцией термического разложения оксалата железа в разное время интересовались многие знаменитые химики: Иоганн Вольфганг Дёберейнер, Юстус Либих, Фридрих Вёлер, лауреат Нобелевской премии Анри Муассан, Анри Ле Шателье. Впервые же эту реакцию описал в 1825 г. Густав Магнус [5]. Обнаружив при разложении оксалата железа вспыхивающий на воздухе черный порошок, он пришел к выводу, что в этой реакции образуется пирофорное железо, т. е. имеет место реакция



К такому же заключению пришел в 1854 г. А. Фогель [6, 7]. По его данным сгорающий на воздухе черный порошок превращается в красный тонкодисперсный оксид железа, который Фогель предлагал использовать в качестве полирующего средства [6]. Т. Л. Фипсон [8] также наблюдал самовоспламенение на воздухе немного подогретого продукта термического разложения оксалата железа и его сгорания до оксида Fe_2O_3 . Но уже через год после публикации Фогеля Ю. Либих впервые указал на другое направление рассматриваемой реакции: после нагревания сухого оксалата железа до 150–160°C в отсутствие воздуха и последующего окисления продуктов реакции в атмосфере CO_2 продуктами разложения являются оксид FeO , газы CO и CO_2 и немного металлического железа [9]. Таким образом, основная реакция может быть записана следующим образом:



хотя параллельное протекание термолитиза по схеме (1) также не исключается.

В 1880 г. А. Муассан получил незагрязненный примесями FeO , охлаждая продукт разложения в

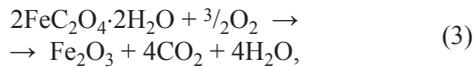
токе CO [10]. Как указывает автор, чтобы избежать образования углерода и карбида, необходимо медленно нагревать оксалат до 520°C в токе азота, затем продолжать нагрев до 900°C. Продукт может содержать примесь железа. С. Бирни в 1883 г. также провел реакцию в токе сухого азота [11]. Установлено, что в этих условиях дигидрат оксалата железа (II) **теряет** часть воды при 100°C, остальную воду – между 150 и 200°C. В продукте обнаруживается железо, его оксид, а также примесь углерода – от 1 до 1.5% (в расчёте на исходный оксалат). Таким образом, основной является реакция (1). Нагрев до 470°C ведет к потере пирофорности продукта, но если вести нагрев оксалата до 430–440°C в токе азота или водорода, то пирофорность сохраняется.

В последующем многие химики также обнаруживали в продуктах разложения оксалата железа металлическое железо, его оксиды и углерод в различных количественных соотношениях. Так, при осторожном разложении FeC_2O_4 образуется оксид FeO , **сильно загрязненный железом**, оксидом Fe_3O_4 и углеродом [12]. Согласно [13], дигидрат оксалата железа теряет кристаллизационную воду в вакууме при 142°C; цвет при нагревании темнеет. При более высокой температуре безводный FeC_2O_4 разлагается с отщеплением CO и CO_2 . Если температура разложения не слишком высока, остаток пирофорен. По данным В. Г. Микстера [14], при термическом разложении образуется углеродсодержащая смесь, содержание железа в которой приблизительно соответствует формуле FeO . Чтобы получить продукт, не содержащий углерода, Микстер нагревал $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в токе сухого азота до 520°C в течение 4 ч, а затем еще час выдерживал смесь при 900°C. Анализ продукта разложения при этом соответствовал составу Fe_5O_4 , что можно интерпретировать как смесь 4 моль FeO и 1 моль Fe .

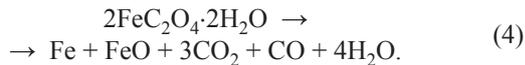
Описание получения пирофорного железа из оксалата содержится в работе Т. Г. Финзеля [15]. Он показал, что сильно пирофорный металл получается при восстановлении оксалата в токе водорода при умеренно высоких температурах (300–450°C); пирофорность пропадает, если в процессе восстановления смесь перемешивать или если сильно нагревать порошок в атмосфере водорода, азота или гелия, что связано с уменьшением общей поверхности металла.

Более детальное исследование выполнено М. Гершковичем [16]. По его данным, при терми-

ческом разложении на воздухе оксалат окисляется по реакции

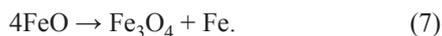
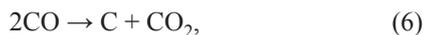


а при разложении в вакууме образуются FeO, Fe, C, CO и CO₂. При температуре 325–400°C получаются равные части Fe и FeO с **небольшой примесью** углерода, так что реакцию можно отобразить уравнением



Гершкович полагает, что сначала образуется чистый металл и CO₂ (реакция (1)), затем идет вторичный процесс восстановления CO₂ металлом, причем частично CO₂ может восстановиться до углерода. Железо реагирует с CO₂ не полностью, поэтому образуется смесь Fe + FeO + CO + CO₂. Однако термодинамически восстановление CO₂ железом возможно только при очень высоких температурах.

Согласно исследованию [17], разложение по схеме (2) идет при температуре выше 300°C. При этом «правильное» соотношение CO : CO₂ = 1 : 1 реализуется редко, так как имеют место вторичные реакции:



Быстрое разложение по схеме (2) протекает при температуре выше 850°C, тогда получается очень чистый FeO. В эксперименте сухая соль FeC₂O₄ быстро (разложение завершается примерно за 20 с) нагревалась до 850°C с непрерывной откачкой CO и CO₂ во избежание вторичных реакций. После окончания процесса продукт быстро охлаждают, так как FeO при температуре выше 560°C разлагается по реакции (7). При соблюдении этой методики образуется 99.98% FeO.

Эта противоречивая информация в последующем нашла отражение в многочисленных монографиях, справочных и учебных руководствах. Так, сообщается, что при нагревании FeC₂O₄ в отсутствие воздуха образуется черный оксид FeO, который на воздухе самопроизвольно загорается;

причем пирофорный оксид FeO можно получить также при осторожном восстановлении Fe₂O₃ водородом (при температуре около 300°C), но восстановление легко идет дальше до металла [18]; FeO с примесью железа образуется в виде пирофорного чёрного порошка при нагревании оксалата железа при 150–169°C в отсутствие воздуха (FeC₂O₄ = FeO + CO + CO₂) или при добавлении оксалата к кипящему раствору щелочи (FeC₂O₄ + 2KOH = FeO + K₂C₂O₄ + H₂O), а также при восстановлении Fe₂O₃ водородом при 300°C или смесью равных объемов CO и CO₂ при 800°C [19]; оксид FeO, сгорающий при нагревании на воздухе, можно получить нагреванием оксалата, причем продукт содержит некоторое количество железа и оксида железа (III) [20]; черный пирофорный порошок FeO, реагирующий с водой (особенно при нагревании), образуется при нагревании оксалата железа (II) без доступа воздуха [21]; при осторожном прокаливании оксалат железа разлагается по схеме Fe(COO)₂ = 2CO₂ + Fe [22, 23]; оксид FeO можно получить в виде чёрного пирофорного порошка при нагревании оксалата железа (II) **в вакууме** [24]; FeO, диспропорционирующий на Fe₃O₄ и металлическое железо при 570° получают термическим разложением FeC₂O₄·2H₂O без доступа воздуха [25]. В некоторых лабораторных руководствах по химии рекомендуется получать пирофорное железо нагреванием оксалата железа (II) [26–28]. Аналогично разложением соответствующих оксалатов рекомендуется получать также пирофорные порошки марганца, кобальта и никеля [28].

В более поздние годы эти реакции неоднократно проверялись и уточнялись [29–32]. Так, Ж. Робен [29] провел дегидратацию и разложение оксалатов различных металлов при нагревании до 500°C и получил твердые растворы оксидов, в том числе железа, кобальта и никеля. А. Булле и Ж. Доремье [30] изучали влияние состава газовой атмосферы на термическое разложение оксалатов железа, кобальта и никеля, используя термогравиметрический метод и проводя реакцию в вакууме, в атмосфере CO, CO₂, N₂, O₂, а также определяя давление газообразных продуктов. Было установлено, что оксалат никеля разлагается в вакууме и азоте быстрее, чем оксалаты железа и кобальта. Углекислый газ замедляет распад оксалатов никеля и кобальта, а кислород ускоряет распад, снижая начальную температуру разложения оксалата железа на 140°C, оксалата кобальта на 60°C и не влияя на разложение оксалата никеля. Сходное

термогравиметрическое исследование термической дегидратации и распада $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере воздуха, CO_2 и N_2 провел Е. Д. Маклен [31]. В первом случае имеет место реакция (3), в атмосфере CO_2 или N_2 образуется FeO как первичный продукт, диспропорционирующий на Fe и Fe_3O_4 выше 320°C .

Значительный вклад в исследование термического разложения оксалатов внесли отечественные химики [33–37]. Согласно В. В. Болдыреву [33], период полуразложения оксалата железа составляет 1 мин при температуре 270°C независимо от того, нагревается дигидрат $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или предварительно обезвоженная в вакууме при 200°C соль. Одновременно Я.А. Угай [36] провел в Воронежском университете обширное термографическое исследование разложения оксалатов многих двухвалентных металлов (Fe , Ni , Co , Mn ,

Cu , Zn , Cd , Hg , Sn , Pb , Mg , Ca , Sr , Ba), а также самой щавелевой кислоты. В табл. 1 представлены некоторые результаты [36]. Дигидрат оксалата железа дегидратируется при температуре около 200°C и разлагается выше 370°C с образованием железа. Остальные оксалаты образовали соответственно смеси $\text{Cu} + \text{CuO}$, $\text{Cd} + \text{CdO}$, $\text{Hg} + \text{HgO}$ или индивидуальные вещества ZnO , SnO_2 , PbO , MgO , CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 .

Ещё более обстоятельное исследование было выполнено В. П. Корниенко из Харьковского университета [37], проанализировавшим газообразные продукты на содержание CO и CO_2 , а твердые продукты – на соотношение металл : оксид; результаты представлены в табл. 2. Автор, анализируя свои и литературные данные, полагает, что все реакции идут однотипно: сначала образуется оксид металла, который затем частично или полностью восстанавливается.

Таблица 1

Режимы и продукты термического разложения дигидратов оксалатов переходных металлов без доступа воздуха [36]

Оксалат	Потеря H_2O , $^\circ\text{C}$	Разложение, $^\circ\text{C}$	Продукт
$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	275 – 295	400 – 405	Ni
$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219 – 233	400 – 409	Co
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	> 200	371 – 379	Fe
$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	93 – 125	384 – 412	MnO

Таблица 2

Режимы и продукты термического разложения дигидратов оксалатов переходных металлов без доступа воздуха [37]

Оксалат	Разложение, $^\circ\text{C}$	Моль CO_2	Моль CO	Оксид	Металл, %
$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	369	1.98	0.01	NiO (0%)	100
$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	369	1.95	0.03	CoO (10%)	90
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	378	1.16	0.74	Fe_3O_4 (90%)	10
$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	378	1.12	0.85	MnO (100%)	0
$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	276	1.98	0.02	Cu_2O (10%)	90
$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	368	1.01	0.98	ZnO (100%)	0

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Несмотря на большое число ранее выполненных исследований, интерес к обсуждаемой теме не ослабевает, а вопросы химизма и механизма реакций не считаются закрытыми до сих пор. Подтверждением этому являются работы [38–54], опубликованные уже в последние десятилетия. Необходимость нового экспериментального исследования часто обосновывается практической значимостью продуктов разложения для различных

применений: каталитических, металлургических, электротехнических и др. [50]. В новых работах реакция термолитического оксалата железа (и других оксалатов) исследуется, как правило, на более высоком экспериментальном уровне, с применением широкого набора современных методов, однако при этом не всегда учитывается опыт предшественников и имеющиеся наработки.

Так, подтверждено [38–43], что в окислительной атмосфере (воздух, кислород) процесс разложения осуществляется в два этапа, включая

начальную дегидратацию, сразу сменяемую окислительным распадом с формированием гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в качестве конечного продукта. Суммарно это описывается давно установленной реакцией (3). При этом в качестве первичного интермедиата окисления FeC_2O_4 в атмосфере кислорода или в сухом воздухе предполагаются как FeO [38–40], так и Fe_3O_4 [41]. Во влажной же окислительной атмосфере образуется маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [38, 39], тогда как авторы [43] наблюдали одновременное формирование $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в суперпарамагнитном состоянии на самой начальной стадии разложения оксалаата. Образование $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдалось также в [44, 45].

В инертной (N_2 , Ar) или восстановительной (H_2) атмосфере термическое разложение $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ также происходит в два этапа (обезвоживание и распад), но процессы протекают в разных температурных диапазонах [46]. В зависимости от атмосферы и температурных условий в твердом остатке обнаруживаются FeO , Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3C . Причем первичным продуктом термолитиза полагается FeO , а магнетит Fe_3O_4 и карбид железа Fe_3C преобразуются в α -железо на восстановительном этапе реакции [47, 48]. Финальным же продуктом реакции в токе водорода является порошок чистого железа, как было установлено Ф. Вёлером ещё в 1855 г. Если же в газовой атмосфере наряду с водородом присутствует аммиак, восстановление оксидов до металлического железа осложняется образованием различных его нитридов [49].

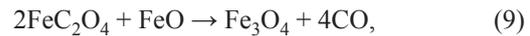
Согласно [50], термическое разложение оксалаата железа (II) после его дегидратации протекает по двум параллельным маршрутам: один из них – это реакция (1), а второй – это не встречающаяся ранее в литературе реакция



При этом было установлено, что кинетика обеих реакций с высокой точностью описывается уравнением Ерофеева–Авраами, что свидетельствует об определяющей роли нуклеации и роста зародышей продукта. Согласно же [40, 51, 52], в инертной атмосфере вначале образуется FeO по реакции (2), который выше 570°C распадается на Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}$ по реакции (7). Однако можно показать, что реакция (7) термодинамически запрещена выше 570°C . По другим данным, изотермически нагреваемый при 440°C в сухом азоте образец оксалаата пре-

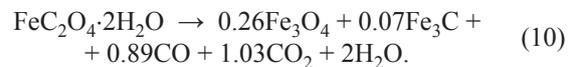
вратился в смесь FeO , Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [53], а постепенный нагрев оксалаата в среде аргона привел к получению смеси карбида Fe_4C , оксида Fe_3O_4 и металла Fe [54].

Необычный механизм термолитиза предлагает К. Рейн с соавторами [39]. Образовавшийся вначале оксид FeO вступает в атмосфере сухого азота в реакцию с непрореагировавшим оксалаатом, давая в итоге магнетит Fe_3O_4 :



так что суммарно получается реакция (8). Экзотичность этой схемы (по сравнению с рассмотренными выше) тем не менее подтверждается публикациями, в которых был обнаружен единственный продукт Fe_3O_4 в атмосфере влажного азота [38] и аргона [47, 53].

Весьма детальное исследование провели не так давно М. Германек с соавторами [46]. Хотя утверждения авторов, согласно которому не существует литературных данных о термическом разложении $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере конверсионных газов и они исследуют этот процесс впервые, далеки от реальности, полученные результаты представляют определенный интерес. Была систематически изучена трансформация твердых фаз в температурном диапазоне от 25 до 640°C , причем в отличие от абсолютного большинства рассмотренных в обзоре исследований здесь вюстит FeO оказался не первичным, а конечным продуктом термолитиза оксалаата, наряду с Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}$ [48]. На начальном же этапе почти одновременно образуются цементит Fe_3C и магнетит Fe_3O_4 в стехиометрии, соответствующей суммарной реакции:



Полную же трансформацию оксалаата железа (II) авторы описали следующей моделью:

1) отщепление кристаллизационной воды в интервале $170\text{--}230^\circ\text{C}$



2) превращение безводного оксалаата в магнетит по реакции (8) при температурах выше 230°C ;

3) восстановление магнетита до вюстита при температуре выше 535°C реакцией с монооксидом углерода CO , ранее образовавшимся по реакции (8) при низкой температуре:



Однако предложенный авторами механизм сомнителен. Анализ методики показывает, что эксперимент в [46] фактически осуществлялся в режиме непрерывной продувки азотом, а не в атмосфере конверсионных газов, поэтому невозможно участие CO , образовавшегося при низкой температуре, во вторичных высокотемпературных реакциях. Видимо, полученные результаты ещё ждут своего осмысления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на большое число выполненных почти за два века исследований реакции термического разложения оксалата двухвалентного железа, нет оснований утверждать, что вопрос химизма реакции полностью выяснен и закрыт. Среди многочисленных результатов нет, пожалуй, двух совершенно одинаковых; предлагаемые механизмы твердофазных реакций противоречивы; не всегда авторы оценивают термодинамическую вероятность протекания тех или иных процессов. Не случайно делается вывод о крайней неоднозначности механизма, на основе опубликованных данных. Этот вопрос приобретает особое значение при использовании $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве прекурсора синтеза феррофосфата лития LiFePO_4 для применения в качестве электродного материала ЛИА. Есть основания полагать, что известная из литературы вариабельность электрохимических и физико-химических свойств LiFePO_4 при, казалось бы, однотипных методиках синтеза обусловлена разным механизмом реакции разложения прекурсоров. Синтез целевого электродного материала при небольших вариациях условий процесса (особенно состава и скорости обновления газовой среды, скорости и программы нагрева, конечной температуры, режима и степени измельчения) приводит к образованию разнообразных промежуточных продуктов, обладающих разной реакционной способностью. Переход даже небольшой части $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot$ в Fe , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_3C или другие соединения железа неизбежно окажет влияние на свойства целевого продукта LiFePO_4 . Это влияние будет складываться как из неизбежного негативного (снижение теоретической электрохимической ёмкости продукта), так и возможного позитивного за счет улучшения электропроводности композита и изменения его физико-химических свойств. Не-

обходимо критически оценивать литературные и экспериментальные данные и учитывать возможность реализации не одного сценария, а многих путей и механизмов термолитиза $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, рассмотренных в данном обзоре.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00301).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144. P. 1188–1194.
2. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Masquelier C., Okada S., Goodenough J. B. // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144. P. 1609–1613.
3. Бурмистрова Н. А., Сычева В. О., Чуриков А. В., Иванищева И. А. // Электрохим. энергетика. 2009. Т. 9, № 4. С. 188–198.
4. Флейшер М. Словарь минеральных видов. М.: Мир, 1990. С. 49.
5. Magnus G. // Pogg. Ann. 1825. Bd. 3. S. 88–95.
6. Vogel A. // J. Pharm. Chim. 1854. Vol. 26. P. 31–33.
7. Vogel A. // J. Prakt. Chem. 1854. Bd. 63. S. 187–192.
8. Phipson T.L. // Compt. Rend. 1860. Vol. 51. P. 637–641.
9. Liebig J. // Liebigs Ann. 1855. Bd. 95. S. 117–123.
10. Moissan A. // Ann. Chim. Phys. 1880 [5]. Vol. 21. P. 199–256.
11. Birnie S. // Rec. Trav. Chim. 1883. Vol. 2. P. 273 – 294.
12. Hilpert S., Beyer J. // Chem. Ber. 1911. Bd. 44. S. 1608–1612.
13. Baur E., Orthner R. // Z. phys. Chem. 1916. Bd. 91. S. 75–90.
14. Mixer W. G. // Amer. J. Sci. 1913 [4]. Vol. 36. P. 68; Z. anorg. Chem. 1913. Bd. 83. P. 111–117.
15. Finzel T. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1930. Vol. 52. P. 142–147.
16. Herschkowitsch M. // Z. Anorg. Chem. 1921. Bd. 115. S. 159–168.
17. Günter P. L., Rehaag H. // Z. Anorg. Chem. 1939. Bd. 243, № 1. S. 60–68. **Руководство по неорганическому синтезу:** в 6 т. / под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. Т. 5. С. 1749.
18. Смит А. Введение в неорганическую химию: в 2 т. М.; Л.: Гос. науч.-техн. изд-во, 1931. Т. 2. С. 452.
19. Partington J. R. A Text-Book of Inorganic Chemistry. London: Macmillan, 1953. P. 928.
20. Latimer W. M., Hildebrand J. H. Reference Book of Inorganic Chemistry. New York: Macmillan, 1951. P. 412.
21. Рему Г. Курс неорганической химии: в 2 т. М.: Мир, 1966. Т. 2. С. 290.
22. Некрасов Б. В. Курс общей химии. М.: Госхимиздат, 1962. С. 767.
23. Jacobson, C. A. Encyclopedia of chemical reactions (in 7 vols.). New York: Reinhold, 1951. Vol. 4.
24. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии: в 3 т. М.: Мир, 1979. Т. 3. С. 263.
25. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия: в 2 т. М.: Мир, 1972. Т. 2. С. 502.
26. Васильева З. Г., Грановская А. А., Таперова А. А. Лабораторные работы по общей и неорганической химии. М.: Химия, 1979. С. 265.
27. Платонов Ф. П. Лекционные опыты и демонстрации по общей и неорганической химии. М.: Высш. шк., 1976. С. 214.

28. Практикум по общей и неорганической химии / под ред. М. Х. Карапетьяна и С. И. Дракина. М. : Высш. шк., 1969. С. 236.
29. Robin J. // Bull. soc. chim. France. 1953. P. 1078.
30. Boullé A., Doremieux J. L. // Compt. rend. 1959. Vol. 248. P. 221.
31. Macklen E. D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. Vol. 29, № 5. P. 1229–1234.
32. Balek V. // J. Mater. Sci. 1970. Vol. 5, № 2. P. 166–170.
33. Болдырев В. В. // Тр. Томского гос. ун-та. 1954. Т. 126. С. 51–64.
34. Болдырев В. В. Кинетика термического разложения оксалатов : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Томский гос. ун-т. Томск, 1951. 8 с.
35. Болдырев В. В. // Тр. Томского гос. ун-та. 1954. Т. 126. С. 41–50.
36. Угай Я. А. // Журн. общ. химии. 1954. Т. 24. С. 1315–1321.
37. Корниенко В. П. // Укр. хим. журн. 1957. Т. 23. С. 159–167.
38. Rao V., Shashimohan A. L., Biswas A. B. // J. Mater. Sci. 1974. Vol. 9. P. 430.
39. Rane K. S., Nikumbh A. K., Mukhedkar A. J. // J. Mater. Sci. 1981. Vol. 16. P. 2387–2392.
40. Boyanov B., Khadzhiev D., Vasilev V. // Thermochim. Acta. 1985. Vol. 93. P. 89–95.
41. Popa M., Calderon-Moreno J. M., Crisan D., Zaharescu M. // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. Vol. 62. P. 633–640.
42. Brar A. S., Khabre K. S. // Indian J. Chem. Sect. A. 1982. Vol. 21. P. 920–924.
43. Zboril R., Machala L., Mashlan M., Hermanek M., Miglierini M., Fojtik A. // Phys. Status Solidi C. 2004. Vol. 1. P. 3583–3590.
44. Chhabra V., Lal M., Maitra A.N., Ayyub P. // Colloid Polym. Sci. 1995. Vol. 273. P. 939–947.
45. Borker V., Rane K.S., Kamat Dalal V.N. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 1993. Vol. 4. P. 241–248.
46. Hermanek M., Zboril R., Mashlan M., Machala L., Schneeweiss O. // J. Mater. Chem. 2006. Vol. 16. P. 1273–1280.
47. Carles V., Alphonse P., Tailhades P., Rousset A. // Thermochim. Acta. 1999. Vol. 334. P. 107–112.
48. Li F., Kong Y., Xue D. // Phys. Status Solidi A. 1995. Vol. 148. P. 129.
49. Mallikarjuna N. N., Govindaraj B., Lagashetty A., Venkataraman A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2003. Vol. 71. P. 915–920.
50. Malecka B. // Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry. Dresden, 2010. P. 14.
51. Brown R. A., Bevan S. C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. Vol. 28. P. 387–392.
52. Mohamed M. A., Galwey A. K. // Thermochim. Acta. 1993. Vol. 213. P. 269–273.
53. Anantharaman M. R., Shewale S. S., Rao V. S., Seshan K., Keer H. V. // Indian J. Chem. Sect. A. 1982. Vol. 21. P. 990–995.
54. Kong Y., Xue D., Li F. // Phys. Status Solidi A. 1996. Vol. 154. P. 553–560.