

УДК 54–168:546.05:546.814–31

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ГИДРОКСОСТАННАТА КАЛЬЦИЯ $\text{CaSn}(\text{OH})_6$

© 2022 г. А. В. Логинов<sup>1, 2, \*</sup>, А. И. Апарнев<sup>1</sup>, Н. Ф. Уваров<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской  
академии наук, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

\*e-mail: loginov@corp.nstu.ru

Поступила в редакцию 07.02.2022 г.

После доработки 26.05.2022 г.

Принята к публикации 27.05.2022 г.

Методами термического и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и электронной микроскопии охарактеризованы продукты термического разложения  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ . На основании результатов измерений ионной проводимости композитов  $\text{CaSnO}_3\text{--SnO}_2\text{--CsNO}_2$  сделан вывод о перспективности использования станната кальция в качестве гетерогенной добавки в композиционные твердые электролиты.

**Ключевые слова:** нанокompозиты, диоксид олова, гидростаннаты, станнаты щелочноземельных металлов, композиционные твердые электролиты, термолиз прекурсоров

**DOI:** 10.31857/S0002337X22080085

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время нанокompозиты на основе диоксида олова с различными добавками привлекают большое внимание исследователей, занимающихся разработкой функциональных материалов для различного рода электрохимических устройств. Известно, что нанокompозиты обладают свойствами, отличающимися от свойств индивидуальных веществ, в частности повышенной ионной проводимостью и электрохимической активностью. К числу перспективных материалов на основе станнатов и диоксида олова относятся композиты и нанокompозиты типа  $\text{MSnO}_3\text{--SnO}_2$  и  $\text{M}_2\text{SnO}_4\text{--SnO}_2$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Последние находят широкое применение в качестве компонентов для электроники [1–7], оптоэлектроники [8–10], газовых сенсоров [11–13], различных катализаторов [14–20], а также в качестве анодных материалов для Li-ионных аккумуляторов и различных устройств автономной энергетики для накопления и преобразования энергии [21–26]. Как правило, композиты станнатов металлов ( $\text{M}(\text{II})$ ) получают из прекурсоров  $\text{MSn}(\text{OH})_6$ , синтезируемых различными методами [27–36]. Ранее в работах [4, 22, 28] было показано, что при термолизе  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  образуются кубические наночастицы станната кальция

с узким распределением по размерам. Наряду с  $\text{CaSnO}_3$  при термолизе наблюдается образование примесной фазы нанокристаллического диоксида олова (10–15%). Такие материалы могут быть использованы в качестве гетерогенной добавки для синтеза нанокompозитных электролитов с контролируемой морфологией. В качестве ионного проводника был взят нитрит цезия  $\text{CsNO}_2$  – соединение, обладающее высокой проводимостью по ионам цезия [37, 38].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании свойств нанокompозитов  $\text{CaSnO}_3\text{--SnO}_2$ , полученных термическим разложением прекурсора  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие реактивы:  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 4140-73 “ч.”,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ТУ 2623-02-40897595-99, “ч. д. а.”),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ГОСТ 24147-80, “ос. ч.”) (все производства ОАО “Реактив”). Для приготовления одномолярных растворов солей и аммиака использовалась бидистиллированная вода, полученная с помощью системы очистки бидистиллятора БЭ-2 лабораторного.

Гидроксостаннат кальция  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  был синтезирован методом химического осаждения из

растворов  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  раствором аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$ , добавляемого при постоянной скорости (2.5 мл/мин) с помощью перистальтического насоса марки ЛАБ-НП-1 при интенсивном перемешивании до pH 9.8–10. Реакцию осаждения проводили при комнатной температуре в течение 4 ч путем взаимодействия стехиометрических количеств соответствующих предшественников (атомное соотношение  $\text{Sn} : \text{Ca} = 1 : 1$ ). Полученные свежесажженные осадки отделяли центрифугированием от маточного раствора, промывали дистиллированной водой до достижения отрицательной качественной реакции на присутствие ионов  $\text{Cl}^-$  в растворе и сушили при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Термическую обработку порошка проводили в муфельной печи SNOL 6.7/1300 при 300, 500 и  $700^\circ\text{C}$  в течение 4 ч при каждой температуре.

Микроструктуру и фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Регистрацию рентгенограмм проводили при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения в диапазоне  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $70^\circ$ . Идентификацию образующихся в системе фаз проводили с помощью программы Crystallographica Search-Match, Version 2.1 и базы данных PDF4. Средний размер зерен кристаллических фаз оценивали по уширению рефлексов на дифрактограммах с помощью формулы Шеррера

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta},$$

где  $d$  – средний размер кристаллов,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (для  $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  – ширина пика на половине высоты,  $\theta$  – угол дифракционного пика,  $k = 0.9$ .

Термический анализ высушенных порошков проводили на синхронном термоанализаторе NETZSCH Jupiter 449C STA, сопряженном с масс-спектрометром QMS 403C Aëolos (TG-QMS) в потоке аргона при температурах в диапазоне 20– $700^\circ\text{C}$  при скорости нагрева 10 К/мин.

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2–30 кВ и рабочем расстоянии 8–10 мм. С помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) Oxford Instruments X-max проведено ЭДС-исследование образцов. Оптимизация аналитических измерений была проведена в рамках описанного ранее подхода [39]. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящей графитовой липкой ленты. Морфология образцов

исследовалась в нативных условиях, чтобы исключить поверхностные эффекты от напыления проводящего слоя [40].

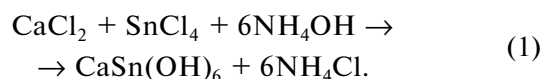
Удельную поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ) рассчитывали по методу БЭТ. Удельную поверхность пор, оставшихся после заполнения адсорбатом микропор и объем микропор рассчитывали сравнительным  $t$ -методом де-Бура (de Boor) и Липпенса (Lippen), статистическую толщину адсорбционной пленки рассчитывали по уравнению де-Бура. Метод основан на сопоставлении приращений величин адсорбции на исследуемой изотерме адсорбции и стандартной изотерме адсорбции, полученной на хорошо охарактеризованных непористых материалах. В области полимолекулярной адсорбции после заполнения микропор и других специфических центров эти приращения адсорбции пропорциональны поверхности вне зависимости от ее детальной химической природы. Подробнее метод описан в [41, 42].

Инфракрасные спектры записывали на ИК-спектрометре Carry 660 (Agilent Technologies) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения PIKE Technologies GladiATR (алмазный кристалл) в диапазоне  $500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде таблеток с прокаленным KBr.

Ионную проводимость измеряли на таблетированных образцах с серебряными электродами по двухэлектродной схеме в вакууме ( $5 \times 10^{-2}$  мм рт. ст.) в интервале температур от 40 до  $200^\circ\text{C}$  на переменном токе с помощью измерителя электрических параметров Hewlett Packard HP 4284A в области частот 20 Гц–1 МГц. Значения проводимости рассчитывали исходя из геометрических параметров таблетки и значений ее объемного сопротивления, определенных методом комплексного импеданса с помощью анализа годографов импеданса  $Z'' = f(Z')$  в программе Origin 6.1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА, в результате химического осаждения образуется гексагидроксостаннат кальция  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  со структурой буртита (пр. гр.  $Pn3m$ ), аналогичной структуре шенфлисита с кубической элементарной ячейкой. Дифрактограмма образца приведена на рис. 1. Значение параметра решетки, определенное методом Ритвелда с помощью программы Toras v. 4.2, составляет  $0.814633 \pm 0.00016$  нм, что хорошо согласуется с литературными данными:  $a = 0.8128$  [9] и  $a = 0.8135$  нм [43, 44] (файлы PDF4 № 09–0030). Процесс образования смешанного гидроксида описывается уравнением реакции



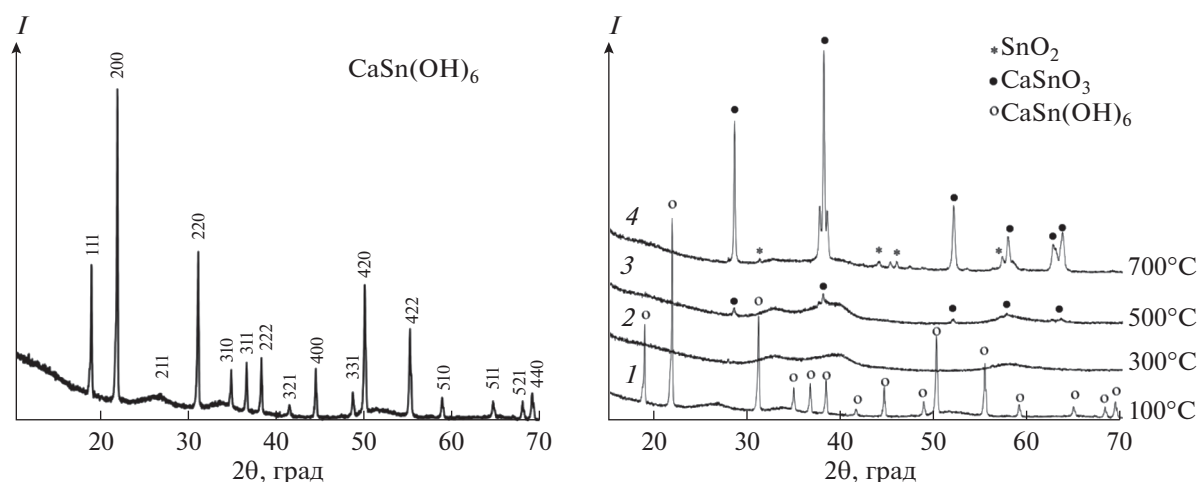


Рис. 1. Дифрактограммы  $\text{CaSn(OH)}_6$  (1) и продуктов термолитиза, полученных при температурах 300 (2), 500 (3) и 700°C (4).

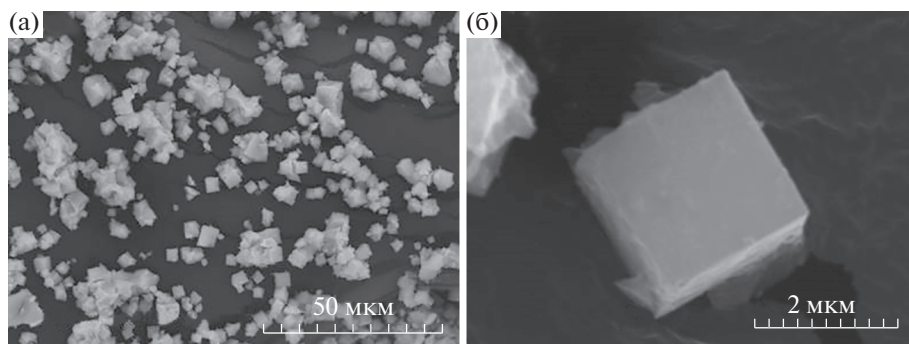
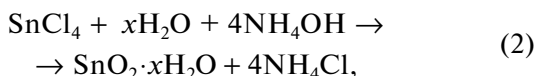


Рис. 2. СЭМ-изображения свежеосажденного  $\text{CaSn(OH)}_6$  (а) и отдельной частицы (б).

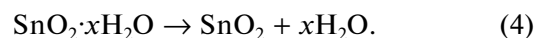
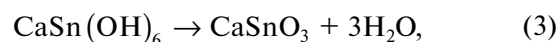
По данным электронной микроскопии (рис. 2), свежеосажденные образцы  $\text{CaSn(OH)}_6$  состоят из кубических частиц размерами 1–5 мкм, сросшихся в агрегаты размером до 20 мкм. По результатам химического микроанализа, проведенного методом ЭДС, атомное отношение  $\text{Ca} : \text{Sn} : \text{O}$  лежит в пределах  $(10 \pm 1) : (12 \pm 2) : (65 \pm 3)$ , т.е. близко к стехиометрическому соотношению для  $\text{CaSn(OH)}_6$ . Незначительный избыток олова (не более 10%) можно объяснить параллельно протекающей реакцией гидролиза хлорида олова в присутствии гидроксида аммония



в результате которой в образце образуется смесь гидратных форм диоксида олова.

В результате термической обработки образца при 300°C происходит дегидратация  $\text{CaSn(OH)}_6$ . Данные термического анализа свежеосажденного образца  $\text{CaSn(OH)}_6$  свидетельствуют о протекании последовательных процессов, сопровождаю-

щихся изменениями массы, структуры и фазового состава, что согласуется с результатами РФА. При температурах 150–380°C наблюдается потеря массы (~20.7%), сопровождающаяся эндотермическим эффектом, обусловленным дегидратацией образца (рис. 3) в соответствии с уравнениями реакций



По данным РФА, образец, полученный в результате термической обработки при 300–500°C в течение 4 ч, представляет собой рентгеноаморфный продукт (рис. 1, кривые 2, 3).

По данным СЭМ продукт дегидратации представляет собой псевдоморфозу, сохраняющую форму исходных частиц и состоящую из сросшихся наночастиц аморфной фазы. При дальнейшей термической обработке (выше 500°C) образца наблюдается переход аморфной фазы в смесь кристаллических фаз станната кальция  $\text{CaSnO}_3$  и диоксида олова  $\text{SnO}_2$ , что подтверждается резуль-

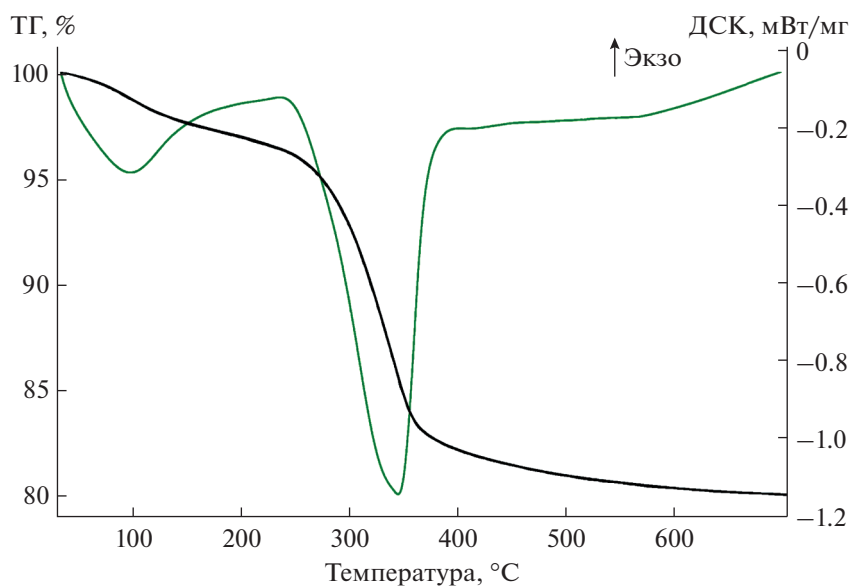


Рис. 3. Данные термического анализа образца  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ , полученного осаждением.

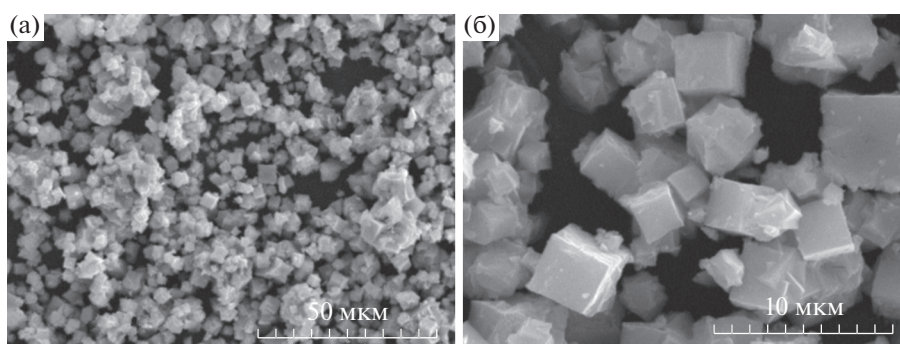


Рис. 4. СЭМ-изображения продукта термоллиза после прогрева при  $700^\circ\text{C}$ .

татами РФА (рис. 1, кривая 4). Кристаллический  $\text{CaSnO}_3$  обладает структурой типа ильменита с ромбической структурой (пр. гр.  $P2_12_12_1$ ) и характеризуется малыми размерами областей когерентного рассеяния (от 20 до 80 нм). На дифрактограмме также наблюдаются уширенные пики примесной фазы нанокристаллического диоксида олова – продукта термоллиза фазы  $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , осажженной с  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  из исходного раствора.

По данным СЭМ, после прогрева при  $700^\circ\text{C}$  псевдоморфоза сохраняется (рис. 4), форма и размер частиц не изменяются. При этом большие кубические агрегаты состоят из малых слабо агрегированных частиц  $\text{CaSnO}_3$ , на поверхности которых находятся частицы диоксида олова.

Текстурные характеристики образцов были исследованы с помощью низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на анализаторе газовой сорбции. В табл. 1 приведены результаты исследу-

ований текстурных свойств полученных образцов, прокаленных при различных температурах в течение 4 ч. Видно, что псевдоморфоза, образующаяся при термоллизе  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ , характеризуется высокими значениями удельной поверхности и наличием мезопор с размерами около 3 нм. С ростом температуры термообработки удельная поверхность монотонно уменьшается, а размеры пор возрастают.

Уменьшение удельной поверхности композиций при термообработке связано с ростом размера зерен. Размер кристаллитов  $L$  можно оценить по известным значениям удельной поверхности  $S_{\text{уд}}$  с помощью упрощенного выражения, полученного для сферических или кубических частиц:

$$L \approx \frac{6}{\rho S_{\text{уд}}},$$

**Таблица 1.** Удельная поверхность и размеры пор образцов в зависимости от температуры обработки

$t, ^\circ\text{C}$	100	300	500	700
Фазовый состав	$\text{CaSn}(\text{OH})_6$	Аморфный	Аморфный	$\text{CaSnO}_3\text{--SnO}_2$
$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	67	90	43	35
Размер пор, нм	2.5	2.8	3.2	5.0

где  $\rho$  – плотность вещества (для  $\text{CaSnO}_3$   $\rho = 7.28 \text{ г/см}^3$ ). Оценка показывает, что при увеличении температуры выше  $500^\circ\text{C}$  размер частиц  $\text{CaSnO}_3$ , увеличивается от 20 до 80 нм, что близко к аналогичным значениям, оцененным по уширению дифракционных пиков.

Анализ ИК-спектров синтезированных соединений позволяет подтвердить их состав и некоторые особенности строения. Результаты ИК-спектроскопии полученных образцов гидроксиданата кальция (рис. 5, кривая 1) и станната кальция (рис. 5, кривая 2) согласуются с полученными ранее [13, 15, 45], при этом отнесение характеристических полос в спектрах проводили на основе данных [46, 47].

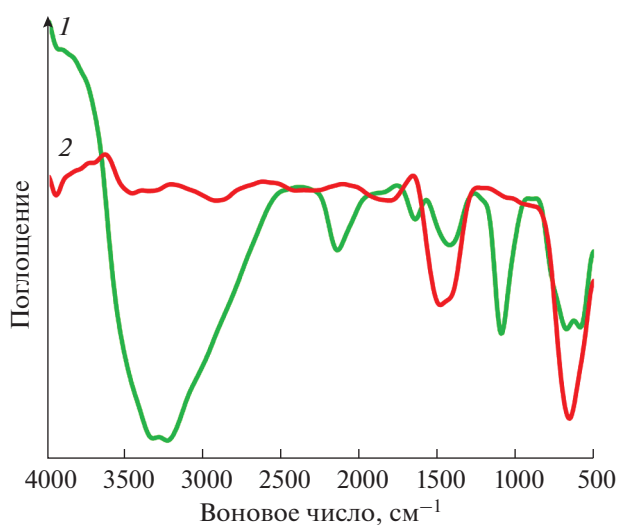
На наличие гидроксильных групп в составе прекурсора указывает сильная полоса валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  с максимумами при  $3331$  и  $3231 \text{ см}^{-1}$ , которые свидетельствуют о неравноценности гидроксильных групп в структуре соединения  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ , также в спектре регистрируются полосы деформационных колебаний  $\delta(\text{OH})$ , проявляющиеся в виде острой сильной полосы с максимумом при  $1094 \text{ см}^{-1}$  [15]. На наличие адсорбционной воды указывают слабая полоса ножничного деформационного колебания  $\delta_s(\text{OH})$  воды при  $1634 \text{ см}^{-1}$  [43, 44], а также уширение полосы валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  в области  $3500\text{--}3250 \text{ см}^{-1}$ .

В ИК-спектре  $\text{CaSnO}_3$ , полученного при выдерживании  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  при температуре  $700^\circ\text{C}$ , не регистрируются полосы валентных  $\nu(\text{OH})$  и деформационных  $\delta(\text{OH})$  колебаний гидроксильных групп. Наличие широкой полосы в области  $3500\text{--}3250 \text{ см}^{-1}$  соответствует антисимметричным  $\nu_{as}(\text{OH})$  и симметричным  $\nu_s(\text{OH})$  валентным колебаниям адсорбированной на поверхности наночастиц станната кальция воды, в области  $1600\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$  также сохраняются полосы ножничного деформационного колебания  $\delta_s(\text{OH})$  воды.

В области более длинных волн  $900\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ , характерных для связей металл–кислород, в ИК-спектре  $\text{CaSnO}_3$  наблюдается сильная полоса при  $643 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к симметричным валентным колебаниям связи  $\text{Sn}\text{--}\text{O}$ , а также сильная полоса симметричных колебаний октаэдров  $\text{SnO}_6$  с максимумом при  $501 \text{ см}^{-1}$  [9, 48–50]. Валентным колебаниям  $\text{Sn}\text{--}\text{O}$  в спектре прекурсора соответ-

ствует сильная полоса с максимумом при  $685 \text{ см}^{-1}$  и плечом при  $670 \text{ см}^{-1}$ , что также указывает на различную прочность рассматриваемых связей [13, 44, 48–50].

Композит, полученный при  $700^\circ\text{C}$ , был использован в качестве гетерогенной добавки для получения композиционных твердых электролитов на основе ионных солей. Наноконпозитные твердые электролиты были получены путем смешения порошков  $\text{CaSnO}_3\text{--}\text{SnO}_2$  с солью цезия в соотношении 50 : 50 мол. % с последующей термообработкой при температуре  $350^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. На рис. 6 представлены температурные зависимости проводимости чистого нитрита цезия и наноконпозита  $0.50\text{CsNO}_2\text{--}0.50(\text{CaSnO}_3\text{--}\text{SnO}_2)$ . Видно, что добавка  $\text{CaSnO}_3\text{--}\text{SnO}_2$  приводит к существенно, более чем на порядок величины, увеличению проводимости. При этом на годографах импеданса в области низких частот наблюдается вклад электродной поляризации, что указывает на ионный характер проводимости композита. Проводимость композита  $\text{CsNO}_2\text{--}\text{CaSnO}_3\text{--}\text{SnO}_2$  описывается уравнением Аррениуса  $\sigma = (A/T)\exp(-E_a/kT)$  и изменяется в пределах от  $4 \times 10^{-6} \text{ См/см}$  при  $97^\circ\text{C}$  до  $1.3 \times 10^{-3} \text{ См/см}$  при  $350^\circ\text{C}$ . Из анализа экспериментальных данных определены параметры

**Рис. 5.** ИК-спектры поглощения  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  (1),  $\text{CaSnO}_3$  (2).

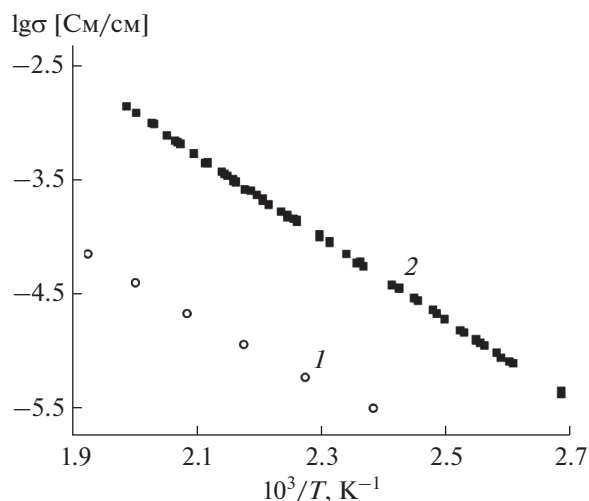


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости чистого  $\text{CsNO}_2$  (1) и композита  $0.50\text{CsNO}_2-0.50(\text{CaSnO}_3-\text{SnO}_2)$  (2).

аррениусовой зависимости проводимости: энергия активации  $E_a = 0.77 \pm 0.02$  эВ и предэкспоненциальный множитель  $\lg A [\text{Cm K/cm}] = 7.49 \pm 0.04$ . Увеличение проводимости обусловлено дополнительным вкладом межфазных границ  $\text{CsNO}_2/\text{оксид}$  в общую проводимость ионной соли. Этот эффект наблюдался ранее во многих композиционных электролитах типа ионная соль—оксид [51]. Полученные композиционные твердые электролиты обладают относительно высокой ионной проводимостью.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования показали, что при осаждении гидроксидов олова(IV) и кальция из солянокислых растворов образуется гидроксо-стнат кальция  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  в виде хорошо ограниченных кубических кристаллов. Установлено, что в результате термолиза  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  в температурном диапазоне  $300-700^\circ\text{C}$  образуются наноконпозиты  $\text{CaSnO}_3-\text{SnO}_2$ , состоящие из наночастиц размером  $20-80$  нм, объединенных в псевдоморфозу исходного соединения.

Полученные функциональные материалы на основе продуктов термолиза  $\text{CaSnO}_3-\text{SnO}_2$  перспективны для использования в качестве гетерогенных добавок в композиционные твердые электролиты.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (проект FSUN-2020-0008).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lei B., Li B., Zhang H., Li W. Preparation and Luminescence Properties of  $\text{CaSnO}_3:\text{Sm}^{3+}$  Phosphor Emitting in the Reddish Orange Region // *Opt. Mater.* 2007. T. 29. № 11. P. 1491–1494.
2. Gaudona M., Saleka G., Kandeja M., Androna I., Frayretb C., Duranda E., Penina N., Duttinea M., Wattiaux A., Jubera V.  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  hydroxides,  $\text{CaSnO}_3$  Oxides and  $\text{CaSnF}_6$  Fluorides: Synthesis and Structural Filiation. Cationic Environment Impact on  $\text{Pr}^{3+}$  Doped Compounds Luminescence // *J. Solid State Chem.* 2018. V. 265. P. 291–298. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.06.017>
3. Liu T., Ma X., Yang L., Li H., Li H., Lee S.W., Wang Y. Highly Enhanced Photocatalytic Activity of  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  through Tuning  $\text{CaSn}(\text{OH})_6/\text{SnO}_2$  Heterostructural Interaction and Optimizing  $\text{Fe}^{3+}$  Doping Concentration // *Appl. Catal., B: Environ.* 2017. V. 217. P. 256–264. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.080>
4. Wang W., Bi J., Wu L., Li Z., Fu X. Hydrothermal Synthesis and Catalytic Performances of a New Photocatalyst  $\text{CaSnO}_3$  with Microcube Morphology // *Scr. Mater.* 2009. V. 60. № 3. P. 186–189. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.10.001>
5. Dong L., Su Y., Qiao Y., Li R., Xu J., Chen Y., Ma H. Structure Regulation of Boron-Doped Calcium Hydroxystannate and Its Enhancement on Flame Retardancy and Mechanical Properties of PVC // *Polym. Adv. Technol.* 2021. V. 32. № 4. P. 1831–1843.
6. Zhang C., Lu R., Liu C., Yuan L., Wang J., Zhao Y., Yu C. High Yield Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide from Water Using Electrospun  $\text{CaSnO}_3$ @Carbon Fiber Membrane Catalysts with Abundant Oxygen Vacancy // *Adv. Funct. Mater.* 2021. V. 31. № 26. P. 2100099–2100099.
7. Park S.Y., Abroshan H., Shi X., Jung H.S., Siahrostami S., Zheng X.  $\text{CaSnO}_3$ : An Electrocatalyst for Two-Electron Water Oxidation Reaction to Form  $\text{H}_2\text{O}_2$  // *ACS Energy Lett.* 2019. V. 4. № 1. P. 352–357. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b02303>
8. Ochoa-Munoz Y.H., Rodriguez-Paez J.E., Mejia de Gutierrez R. Structural and Optical Study of Perovskite Nanoparticles  $\text{MSnO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Ca}$ ) Obtained by a Wet Chemical Route // *Mater. Chem. Phys.* 2021. V. 266. P. 124557. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124557>
9. Zhang W., Tang J., Ye J. Structural, Photocatalytic, and Photophysical Properties of Perovskite  $\text{MSnO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$ ) Photocatalysts // *J. Mater. Res.* 2007. V. 22. № 7. P. 1859–1871. <https://doi.org/10.1557/JMR.2007.0259>
10. Zhu K., Lv H., Wang Y., Pan Z. Synthesis and Luminescent Property of  $\text{Sm}^{3+}$  Doped and ( $\text{Sm}^{3+}, \text{Zr}^{4+}$ ) co-Doped Calcium Stannate Phosphors via Co-precipitation and Sintering // *Opt. Mater.* 2021. V. 120. 111456. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111456>
11. Marikutsa A., Rumyantseva M., Baranchikov A., Gaskov A. Nanocrystalline  $\text{BaSnO}_3$  as an Alternative Gas Sensor Material: Surface Reactivity and High Sensitivity to  $\text{SO}_2$  // *Materials.* 2015. V. 8. P. 6437–6454. <https://doi.org/10.3390/ma8095311>

12. *Cheng H., Lu Z.* Synthesis and Gas-Sensing Properties of  $\text{CaSnO}_3$  Microcubes // *Solid State Sci.* 2008. V. 10. № 8. P. 1042–1048.
13. *Dong L., Su Y., Wang C., Qiao Y., Chen Y., Ma H.* Synthesis of Micro- to Nano-Scale Perovskite Calcium Hydroxytinate and Its Performance as a Flame Retardant in Epoxy Resin // *Chem. J. Chin. Univ.* 2021. V. 42. № 3. P. 937–945.  
<https://doi.org/10.7503/cjcu20200470>
14. *Meng S., Li D., Sun M., Li W., Wang J., Chen J., Fu X., Xiao G.* Sonochemical Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of a Novel Cube-Shaped  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  // *Catal. Commun.* 2011. V. 12. № 11. P. 972–975.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.02.026>
15. *Sandesh S., Kristachar P.K.R., Manjunathan P., Halgeri A.B., Shanbhag G.V.* Synthesis of Biodiesel and Acetins by transesterification Reactions using Novel  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  Heterogeneous Base Catalyst // *Appl. Catal., A: General.* 2016. V. 523. P. 1–11.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.006>
16. *Gomez-Solis C., Oliva J., Diaz-Torres L.A., Bernal-Alvarado J., Reyes-Zamudio V., Abidov A., Torres-Martinez L.M.* Efficient Photocatalytic Activity of  $\text{MSnO}_3$  (M: Ca, Ba, Sr) Stannates for Photoreduction of 4-Nitrophenol and Hydrogen Production under UV Light Irradiation // *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 2019. V. 371. P. 365–373.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.11.039>
17. *Inagaki M., Kuroishi T., Yamashita Y., Urata M.* Syntheses of  $\text{MSn}(\text{OH})_6$  by Coprecipitation and of  $\text{MSnO}_3$  by Thermal Decomposition (M = Mg, Co, Zn, Mn, Cd, Ca, Sr, Ba) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1985. V. 527. P. 193–202.
18. *Baeissa E.S.* Novel Pd/ $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  Nanocomposite Prepared by Modified Sonochemical Method for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye // *J. Alloys Compd.* V. 590. P. 303–308.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.131>
19. *Huang D., Fu X., Long J., Jiang X., Chang L., Meng S., Chen S.* Hydrothermal synthesis of  $\text{MSn}(\text{OH})_6$  (M = Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn) and Their Photocatalytic Activity for the Destruction of Gaseous Benzene // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 269. P. 168–179.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.133>
20. *Honorio L.M.C., Santos M.V.B., Da Silva Filho E.C., Osajima J.A., Maia A.S., Santos I.M.G.* Alkaline Earth Stannates Applied in Photocatalysis: Prospection and Review of Literature // *Ceramica.* 2018. V. 64. № 372. P. 559–569.  
<https://doi.org/10.1590/0366-69132018643722480>
21. *Dai Q., Gu C., Xu Y., Zhang Y., Hong Y., Woo Joo S., Huang J.* Self-Sacrificing Template Method to Controllable Synthesize Hollow  $\text{SnO}_2$ @C Nanoboxes for Lithium-Ion Battery Anode // *J. Electroanal. Chem.* 2021. V. 898. P. 115653.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115653>
22. *Jena H., Kutty K.V.G., Kutty T.R.N.* Ionic Transport and Structural Investigations on  $\text{MSn}(\text{OH})_6$  (M = Ba, Ca, Mg, Co, Zn, Fe, Mn) Hydroxide Perovskites Synthesized by Wet Sonochemical Methods // *Mater. Chem. Phys.* 2004. V. 88. № 1. P. 167–179.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.07.003>
23. *Kim H.S., Park S.S., Kang S.H., Sung Y.E.* Effect of Particle Shape on the Electrochemical Properties of  $\text{CaSnO}_3$  as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries // *J. Appl. Electrochem.* 2014. V. 44. № 7. P. 789–796.  
<https://doi.org/10.1007/s10800-014-0698-7>
24. *Зима Т.М., Малыгин И.В.* Гидротермальный синтез и исследование наноструктурированного диоксида олова, легированного кобальтом // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 3. С. 290–297.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19020155>
25. *Loginov A.V., Aparnev A.I., Uvarov N.F.* Study of Thermal Decomposition of Hexahydroxostannates(IV)  $\text{MSn}(\text{OH})_6$ , (M = Mg, Sr, Ca) // *Mater. Today.* 2020. V. 25. № 3. P. 477–479.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.242>
26. *Kumar A., Khan B., Singh G., Dixit A., Kumar U., Singh M.K.* Structural, Microstructure, Optical, and Electrical Properties of Ti-Doped  $\text{CaSnO}_3$  Prepared by Sol-Gel Chemical Route // *Phys. Scr.* 2020. V. 95. № 10. P. 105807.
27. *Aparnev A.I., Afonina L.I., Loginov A.V., Uvarov N.F.* Synthesis of Nanocomposite Materials Based on Cobalt-Doped Tin Oxide and Study of Their Physicochemical Properties // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. № 2. P. 212–215.
28. *Lu Z., Liu J., Tang Y., Li Y.* Hydrothermal Synthesis of  $\text{CaSnO}_3$  Cubes // *Inorg. Chem. Commun.* 2004. V. 7. № 6. P. 731–733.  
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.03.030>
29. *Rashad M.M., El-Shall H.* Effect of Synthesis Conditions on the Preparation of  $\text{MgSnO}_3$  Powder via coprecipitation Method // *Powder Technol.* 2008. V. 183. P. 161–168.  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.07.019>
30. *Yong Z.J., General A.* Sonochemical Approach to Rapid Synthesis of 1D Single-crystalline  $\text{MSn}(\text{OH})_6$  (M = Ba, Ca, Sr) Nanostructures // *Adv. Mater. Res.* 2011. V. 295–297. P. 1554–1559.
31. *Kramer J.W., Isaacs S.A., Manivannan V.* Microwave-assisted Metathesis Synthesis of Schoenfliesite-Type  $\text{MSn}(\text{OH})_6$  (M = Mg, Ca, Zn, and Sr) Materials // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. № 13. P. 3387–3392.
32. *Kramer J.W., Kelly B., Manivannan V.* Synthesis of  $\text{MSn}(\text{OH})_6$  (where M = Mg, Ca, Zn, Mn, or Cu) Materials at Room Temperature // *Cent. Eur. J. Chem.* 2010. V. 8. № 1. P. 65–69.
33. *Strunz H., Contag B.* Hexahydroxostannates Fe, Mn, Co, Mg,  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  and their Crystal structures // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1960. № 13. P. 601–603.
34. *Stanulis A., Sakirzanovas S., Van Bael M., Kareiva A.* Sol-gel (Combustion) Synthesis and Characterization of Different Alkaline Earth Metal (Ca, Sr, Ba) Stannates // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2012. V. 64. P. 643–652.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-012-2896-2>
35. *Hu X., Lv G., Jia Z., Jiang J., Xiao T., Yuan M., Tang Y.* A General Sonochemical Approach to Rapid Synthesis of 1D Single-Crystalline  $\text{MSn}(\text{OH})_6$  (M = Ba, Ca, Sr) Nanostructures // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. № 21. P. 9008–9013.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.088>
36. *Логинов А.В., Апарнев А.И., Уваров Н.Ф.* Синтез нанокompозитов  $\text{SrSnO}_3/\text{SnO}_2$  методом термическо-

- го разложения прекурсора // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 4. С. 437–441.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22040091>
37. *Mateyshina Yu.G., Iskakova A.A., Ulihin A.S., Uvarov N.F.* Transport Properties of Cesium Nitrite // *Russ. J. Electrochem.* 2015. V. 51. № 7. P. 615–618.
38. *Mateyshina Yu., Uvarov N.* Ionic Conductivity of Alkali Nitrites // *Solid State Ionics.* 2017. V. 302. P. 77–82.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.023>
39. *Kachala V.V., Khemchyan L.L., Kashin A.S., Orlov N.V., Grachev A.A., Zalesskiy S.S., Ananikov V.P.* Target-Oriented Analysis of Gaseous, Liquid, and Solid Chemical Systems with mass Spectrometry, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, and Electron Microscopy // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. № 7. P. 648–685.
40. *Kashin A.S., Ananikov V.P.* A SEM Study of Nanosized Metal Films and Metal Nanoparticles Obtained by Magnetron Sputtering // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2011. V. 60. P. 2602–2607.
41. *Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M.* Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Netherlands: Springer, 2006. P. 339.
42. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
43. *Faust G.T., Schaller W.T.* Schoenfliesite,  $\text{MgSn}(\text{OH})_6$  // *Z. Kristallogr.* 1971. V. 134. P. 116–141.
44. *Strunz H., Contag B.* Hexahydroxostannate Fe, Mn, Co, Mg,  $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  und deren Kristallstruktur // *Acta Crystallogr.* 1960. V. 13. № 8. P. 601–603.  
<https://doi.org/10.1107/S0365110X60001436>
45. *Socrates G.* Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Contents // *Tables and Charts.* Wiley, 2001.
46. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: Wiley, 1997. P. 479.
47. *Moshtaghia S., Ghanbarib D., Salavati-Niasaria M.* Characterization of  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  and  $\text{CaSnO}_3$  Nanostructures Synthesized by a New Precursor // *J. Nanostruct.* 2015. № 5. P. 169–174.
48. *Zheng H.L., Zhang Z.C., Zhou J.G., Yang S.S., Zhao J.* Vibrational Spectra of  $\text{CaGa}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ ,  $\text{CaIn}_2\text{O}_4$  and  $\text{CaSnO}_3$  Prepared by Electrospinning // *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* 2012. V. 108. P. 465–473.  
<https://doi.org/10.1007/s00339-012-6916-4>
49. *Maul J., Erba A., Santos I.M.G., Sambrano J.R., Dovesi R.* In Silico Infrared and Raman Spectroscopy under Pressure: The case of  $\text{CaSnO}_3$  Perovskite // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 142. P. 014505.  
<https://doi.org/10.1063/1.4905143>
50. *Zheng H.L., Reaney I.M., Csete de Györgyfalva G.D.C., Ubic J.R., Yarwood M.P., Seabra V.M. Ferreira:* Raman Spectroscopy of  $\text{CaTiO}_3$ -Based Perovskite Solid Solutions // *J. Mater. Res.* 2004. V. 19. № 2. P. 488–495.
51. *Уваров Н.Ф.* Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2008. 254 с.