

МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТАННАТА КАЛЬЦИЯ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ВОДНОМ ФЛЮИДЕ

Д.К. Гаранин — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия; Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. Эл. почта: dangar1999@vk.com

Т.В. Богдан — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия; Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-1078-1141. Эл. почта: chemist2014@yandex.ru

Ю.Д. Ивакин — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия; Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-8416-3071. Эл. почта: ivakin@kge.msu.ru

Е.В. Тарарушкин — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-2374-5801. Эл. почта: evgeny.tararushkin@yandex.ru

В.И. Богдан — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0001-9716-1748. Эл. почта: vibogdan@gmail.com (для переписки)

© Поступила в редакцию 28.10.2025 г. Прошла рецензирование 05.12.2025 г.
Принята в печать 05.12.2025 г.

Обработка оксидов олова и кальция в автоклаве в среде докритического водяного пара (270 °С) приводит к образованию кристаллов $\text{CaSn}(\text{OH})_6$, а в среде сверхкритического водного флюида (400 °С) — к образованию CaSnO_3 . Обсуждается механизм взаимодействия при образовании новых фаз в среде водного флюида, заключающийся в возрастании твердофазной подвижности в гидратированных поверхностных областях твердых реагентов. В этом состоит отличие синтеза смешанных оксидов в среде водных флюидов от традиционного гидротермального метода, в условиях которого компоненты взаимодействуют в водном растворе. Методом теории функционала плотности рассчитана функция потенциальной энергии, использованная для молекулярно-динамического моделирования взаимодействия $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ с водой при 25 и 270 °С.

Ключевые слова: $\text{CaSn}(\text{OH})_6$, CaSnO_3 , твердофазная подвижность, сверхкритический водный флюид, молекулярно-динамическое моделирование, DFT.

ВВЕДЕНИЕ

Станнат кальция CaSnO_3 в последнее время активно исследуется как вещество, обладающее активностью в катализе [1–4] и фотокатализе [5, 6], материал для создания люминофоров с продолжительным свечением [7–10]. Основные способы синтеза кристаллического станната кальция CaSnO_3 — спекание оксидов или прокаливание $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ — требуют температуры не ниже 700 °С [11–16]. При взаимодействии простых оксидов в вакууме или в воздушной среде образование сложного оксида происходит в области температур выше температуры Таммана (около $0,5T_{\text{пл}}$ для оксидов) вследствие твердофазной подвижности структуры и переноса массы за счет диффузии компонентов. Обычно требуется нагрев до 1000–1300 °С [17]. Механизм образования новой

оксидной фазы в высокотемпературных условиях заключается в диффузионном насыщении оксидной структуры ионами более подвижного оксида, появлении и движении границы раздела фаз исходных оксидов и продукта реакции при образовании зародышей и их росте [18].

Поскольку высокотемпературные методы синтеза очень энергозатратны, представляет интерес проведение синтеза при низких температурах. Установлено, что введение водяного пара в реакционную среду понижает температуру превращения оксидов. Эффект проявляется уже при давлении водяного пара $5 \cdot 10^{-4}$ торр [19, 20]. Увеличение плотности водяного пара до равновесия с жидкой водой в докритической области температур или до плотности $< 0,3$ г/см³ водного флюида выше критической температуры позволяет проводить твердофазные превращения оксидов при температурах 100—400 °С. Этот способ реализован в автоклавном методе, где образование продукта происходит из сухих реагентов в водной среде низкой плотности. Метод был разработан для синтеза оксидов кремния и алюминия [21—24] и затем применялся для синтеза простых и сложных оксидов [25]. Данным методом были получены порошки мелкокристаллических оксидов, состоящих из хорошо ограненных монокристаллов, с разным распределением по размерам в зависимости от условий синтеза.

При взаимодействии водяного пара или сверхкритического водного флюида с оксидом металла происходит ряд обратимых процессов: гидратация и дегидратация твердых оксидных частиц; диссоциативная адсорбция воды; диффузионное гидроксילирование и дегидроксילирование структуры [26]. Интенсивное протекание всех этих процессов сопровождается локальными перестройками структуры, для описания которых предложен термин «низкотемпературная твердофазная подвижность» [27].

В настоящей работе была поставлена цель — рассмотреть механизм реализации твердофазной подвижности при автоклавном синтезе станната кальция из оксидов олова и кальция в среде водного флюида низкой плотности. Для исследования процессов гидроксילирования/дегидроксילирования поверхности оксидов при взаимодействии с молекулами воды проведены молекулярно-динамические расчеты на основе функции потенциальной энергии, полученной методом теории функционала плотности (DFT). В качестве модельного соединения для расчетов была выбрана полностью гидроксильированная структура $\text{CaSn}(\text{OH})_6$, рассматривалось взаимодействие ее поверхности с молекулами воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов были использованы порошки оксидов олова SnO_2 (Sigma Aldrich, номер CAS: 18282-10-5) и кальция (CaO, Химреактив, Россия; номер 8677-76). Реакционную смесь порошков готовили просеиванием навесок через капроновое сито с размером ячеек 300 мкм. Состав смеси характеризовали величиной мольного отношения $\text{MO} = \text{CaO}/\text{SnO}_2 = 1,6$. Реакционную смесь готовили с избытком оксида кальция для создания условий полного превращения оксида олова с учетом того, что не вступивший в реакцию оксид кальция можно легко удалить из продукта. Приготовленную смесь загружали в контейнер из нержавеющей стали, который устанавливали на подставке в автоклаве объемом 15 мл. Воду заливали на дно автоклава ниже контейнера до

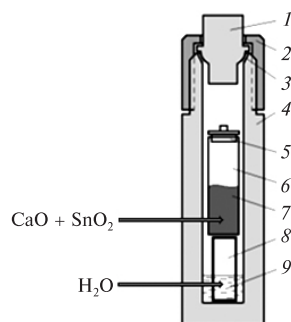


Рис. 1. Схема снаряженного автоклава при обработке образца в контейнере:

1 — пробка; 2 — накидная гайка; 3 — медная прокладка; 4 — корпус автоклава; 5 — крышка контейнера; 6 — контейнер; 7 — реакционная смесь; 8 — подставка; 9 — вода

заполнения свободного пространства на 20 % [28, 29]. Герметизированный автоклав нагревали в печи СНОЛ со скоростью 70 °С/ч и выдерживали при заданной температуре необходимое время. При этом реакционную смесь нагревали в среде водяного пара или водного флюида при температурах ниже или выше критической (374 °С) соответственно. После завершения нагрева автоклав погружали в воду на глубину 1,5–2 см. При охлаждении автоклава вода конденсировалась на дне ниже контейнера с продуктами превращения. Образовавшийся продукт извлекали из контейнера и промывали сначала 10 %-ным раствором уксусной кислоты, а затем дистиллированной водой с неоднократной декантацией осадка. Схема автоклава показана на рис. 1. Условия синтеза образцов приведены в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов синтеза выполняли на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 (Rigaku Corp., Токуо, Japan) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением в диапазоне 2 θ 10–70 °С. Морфологию продуктов превращения исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM–6390 LA (JEOL Ltd., Токуо, Japan).

Расчеты функции потенциальной энергии методом DFT были выполнены с обменно-корреляционными функционалами PBE [30] в базе MOLOPT в программе CP2K [31]. Также была учтена дисперсионная поправка D3 [32]. Все молекулярно-динамические расчеты выполняли при соответствующих величинах температуры и давления в *NPT* (для уравнивания) и *NVT* (для записи траектории) ансамблях. Время вычислений составило 10 пс с шагом интегрирования 0,1 фс. Были использованы полноатомные модели кристалла $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ и молекул воды (~250 атомов). На рис. 2 (см. цв. вкладку) показана расчетная ячейка $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ в водном окружении. Для моделирования взаимодействия с водой была выбрана кристаллографическая плоскость (001) кристалла $\text{CaSn}(\text{OH})_6$. Расщепление кристалла $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ выполняли по вершинам октаэдров; такое расщепление сохраняет ковалентные связи

Таблица 1

Условия автоклавного синтеза образцов

Реагенты	МО (CaO/SnO ₂)	T, °С	Время выдержки, ч	Продукт
CaO, SnO ₂	1,6	270	32	CaSn(OH) ₆
		400	24	CaSnO ₃

между атомами металлов и кислородами, а также гидроксильные группы на поверхности кристалла. В этом случае поверхность кристалла обладает наименьшей поверхностной энергией, поскольку все другие возможные случаи расщепления подразумевают разрыв ковалентных связей и, как следствие, формирование дефектов на поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известны следующие основные механизмы роста/укрупнения кристаллов и частиц:

— растворение мелких частиц и их осаждение на крупных (созревание по Оствальду) [33]; предельный/идеальный вариант переноса массы по механизму «растворение—осаждение» имеет место при гидротермальном синтезе оксидных монокристаллов;

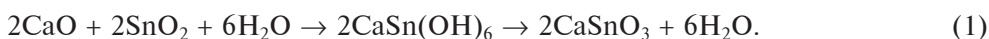
— коагуляция — слипание мелких частиц в крупные (созревание по Смолуховскому) [34];

— коалесценция — слияние частиц (этот процесс рассматривают как второй этап коагуляции, при котором стираются границы зерен между частицами [35]); теоретически и экспериментально было показано, что коалесценция частиц является двухстадийным процессом: сначала на границе контакта происходит переориентация контактирующих частиц, и далее, при соответствии кристаллографических ориентаций, их полная или неполная коалесценция [36—39];

— блочный рост кристаллов [40].

В работах [22—26] описана рекристаллизация оксидов цинка и алюминия в до- и сверхкритической водной среде, в ходе которой за счет поверхностной диффузии происходило перераспределение массы между кристаллами с появлением мелкодисперсного компонента и уменьшением среднего размера кристаллов. В [26] сделан вывод о двух механизмах переноса массы между кристаллами ZnO в водной среде низкой плотности: медленного — за счет поверхностного диффузионного растекания, и быстрого — за счет коалесценции кристаллов с подвижной структурой.

На рис. 3 представлены микрофотографии и дифрактограммы продуктов, образующихся при 270 и 400 °С. Согласно данными РФА, при температуре 270 °С в качестве основной фазы образуется CaSn(OH)₆, а при температуре 400 °С — CaSnO₃; в состав продуктов также входят примесь SnO₂ и следовые количества CaSn₂O₄(OH)₂. Фаза CaSn₂O₄(OH)₂ имеет ламеллярную морфологию [39], и на микрофотографии ее можно увидеть как небольшие пластинки. Рефлексы от фазы оксида олова SnO₂ уширены, что говорит о малом размере областей когерентного рассеяния. Фазовые превращения, происходящие с ростом температуры, сопровождаются присоединением/потерей структурной воды и формированием кристаллов с разной морфологией и размерами:



Гексагидроксидстаннат кальция CaSn(OH)₆ образуется при 270 °С, то есть в среде докритического водяного пара, поэтому в условиях синтеза отсутствует растворение оксидов в жидкой воде. В контейнере находятся хорошо смешанные порошки оксидов кальция и олова, и существует контакт между их зернами. Образование новой фазы происходит в месте контакта частиц оксидов олова и кальция. Динамические процессы образования гидроксильных групп

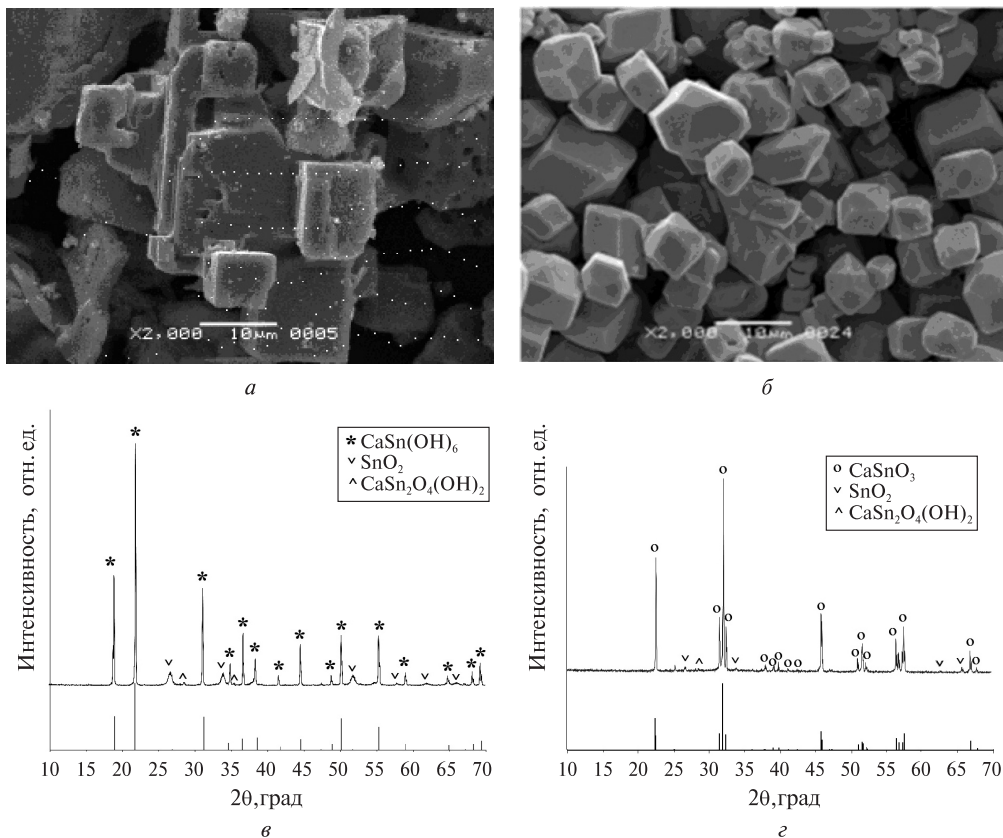
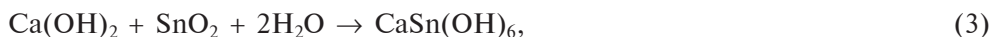


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ (*а* и *б*) и дифрактограммы (*в* и *г*) синтезированных образцов: (*а*) и (*б*) CaSn(OH)_6 , синтезированного при $270\text{ }^\circ\text{C}$; (*б*) и (*г*) CaSnO_3 , синтезированного при $400\text{ }^\circ\text{C}$; под дифрактограммами образцов на (*в*) и (*г*) приведены штрих-дифрактограммы фаз CaSn(OH)_6 и CaSnO_3 соответственно

на поверхности оксида и их ухода в среду и в объем частиц вызывают увеличение подвижности катионов. При сближении скоростей гидратации и дегидратации поверхности частиц устанавливается квазиравновесие, при котором количество гидроксильных групп медленно меняется с изменением состава твердых фаз.

Механизм образования новой фазы можно представить следующим образом. В результате взаимодействия оксида кальция с водой на его поверхности образуется Ca(OH)_2 . В зоне контакта гидроксида кальция с оксидом олова, который значительно менее активен при взаимодействии с водяным паром или сверхкритическим водным флюидом, начинает расти новая фаза, которая представляет собой гексагидроксиданат кальция CaSn(OH)_6 :



Образование новой фазы происходит именно за счет твердофазной подвижности на стыке оксидных частиц. Поскольку новая фаза CaSn(OH)_6 энергетически более выгодна, чем оксиды олова и кальция, происходит перете-

кание частиц олова и кальция с оксидных частиц в новую фазу. Этот процесс продолжается до тех пор, пока оксидные частицы не будут превращены полностью в $\text{CaSn}(\text{OH})_6$.

Согласно данным РФА образца, полученного при 270 °С, в системе есть примеси SnO_2 . Наличие примеси оксида олова можно объяснить двумя причинами:

1) процесс формирования фазы $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ обратим и образующийся $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ разлагается на $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SnO_2 ;

2) процесс образования $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ происходит на поверхности зерен SnO_2 , поэтому внутри зерна фазы $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ может остаться «ядро» из непрореагировавшего SnO_2 .

При температуре синтеза 400 °С происходит промежуточное образование фазы $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ по описанному выше механизму твердофазной кристаллизации в паровой фазе. Интенсивность локальных перестроек, подвижность и диффузионная активность структуры увеличиваются. Гидратированные формы частиц становятся неустойчивыми выше температуры разложения гидроксидов металлов. Дегидратация частиц сопровождается образованием молекул воды из гидроксильных групп и их уходом с поверхности. При длительной выдержке происходит совершенствование кристаллической структуры, и система постепенно смещается к термодинамическому равновесию. При этом происходит уплотнение кристаллической структуры с уменьшением объема кристалла и формированием изометричной морфологии кристаллов CaSnO_3 (рис. 3б). Подобный рост кристаллов наблюдался при синтезе титаната бария [40].

Суммарное уравнение реакции при 400 °С можно записать следующим образом:



Как можно видеть, в суммарную реакцию (5) в явном виде не входят молекулы воды, однако процесс образования станната кальция CaSnO_3 в водном флюиде при 400 °С из соответствующих оксидов протекает с первоначальным образованием гексагидроксистанната кальция $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ по уравнениям (2–4) и последующей его дегидратацией до безводного CaSnO_3 :



Существование динамических процессов дегидроксилирования и гидроксидирования поверхности оксидов подтверждается проведенными молекулярно-динамическими расчетами. В качестве модельной структуры была выбрана полностью гидроксидированная поверхность соединения $\text{CaSn}(\text{OH})_6$, и рассматривалось взаимодействие гидроксильных групп с молекулами воды. Для характеристики этого взаимодействия была проанализирована динамика изменения расстояний между молекулами воды и гидроксильными группами при 25 и 270 °С. Для анализа были выбраны пары расстояний $\text{H}_w\text{—O}_h$ и $\text{H}_h\text{—O}_w$, где H_w и O_w — атомы водорода и кислорода молекул воды, H_h и O_h — атомы водорода и кислорода гидроксильных групп на поверхности $\text{CaSn}(\text{OH})_6$. Вычисленные радиальные функции распределения (РФР) между молекулами воды и ОН-группами на поверхности $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ показаны на рис. 4 (цв. вкладка).

При комнатной температуре первый максимум РФР у пары $\text{H}_w\text{—O}_h$ наблюдается на расстоянии $\sim 1,68 \text{ \AA}$ (рис. 4а). Данное значение соответствует непосредственному контакту между атомами, связанными водородной связью. При повышении температуры до 270 °С интенсивность первого максимума РФР

снижается, а его ширина увеличивается. Высота второго максимума для расстояний H_w-O_h при 270 °С также снижается; при этом центр максимума смещен в сторону больших расстояний между атомами. Это указывает на увеличение подвижности молекул воды при повышении температуры. Для пары H_h-O_w результат несколько отличается (рис. 4б). При температурах 25 и 270 °С первый максимум РФР наблюдается при $\sim 1,88 \text{ \AA}$, что также соответствует образованию водородной связи. Для температуры 270 °С высота этого максимума существенно снижена и максимум сильно уширен. Второй максимум при 270 °С также уширен и менее интенсивен. Эти данные указывают на то, что при 270 °С количество контактов молекул воды с поверхностными гидроксильными структурами $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ сильно уменьшено. Соответственно, при данной температуре процессы гидратации/дегидратации, которые приводят к увеличению твердофазной подвижности $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ отсутствуют. Это подтверждается тем, что структура $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ в условиях нашего синтеза при 270 °С стабильна. При дальнейшем повышении температуры процессы дегидратации интенсифицируются, что, в свою очередь, приводит к образованию безводной модификации CaSnO_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отличие от традиционного гидротермального метода, в условиях которого компоненты взаимодействуют в водном растворе, при обработке смеси оксидных порошков в среде водяного пара или водного флюида низкой плотности образование продукта происходит при твердофазном взаимодействии реагентов. Понижение температуры твердофазных превращений оксидов в присутствии воды связано с увеличением твердофазной подвижности вследствие обратимых процессов диссоциативной адсорбции молекул воды и гидратации/дегидратации поверхности частиц. Обработка оксидов олова и кальция в автоклаве в среде докритического водяного пара (270 °С) приводит к образованию кристаллов $\text{CaSn}(\text{OH})_6$, а в среде сверхкритического водного флюида (400 °С) — к образованию CaSnO_3 . Результаты молекулярно-динамического моделирования на основании функции потенциальной энергии, рассчитанной методом DFT, показывают активное взаимодействие гидроксильных групп с молекулами воды, которое с ростом температуры ослабевает. Процесс начинается с гидратации CaO , вследствие чего происходит увеличение подвижности элементов его структуры. Локальная реакция гидроксида кальция и оксида олова приводит к образованию зародыша $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ на границе контакта частиц SnO_2 и CaO . Далее происходит рост частиц новой фазы. С повышением температуры гидратированные формы частиц становятся неустойчивыми. Дегидратация частиц с образованием молекул воды приводит к перестройке структуры с образованием безводного CaSnO_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богдан Т.В., Саварец А.Р., Мащенко Н.В., Ткаченко О.П., Богдан В.И. // Изв. АН. Сер. Хим. 2024. Т. 73. С. 1165.
2. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mashchenko N.V., Bogdan V. I. // Mendeleev Comm. 2024. Vol. 34. P. 218. DOI: 10.1016/j.mencom.2024.02.019
3. Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мишин И.В., Мащенко Н.В., Смирнов А.В., Саварец А.Р., Богдан В.И. // Изв. АН. Сер. Хим. 2022. № 9. С. 1930.

Вкладка к статье Д.К. Гаранина, Т.В. Богдан, Ю.Д. Ивакина, Е.В. Тарарушкина, В.И. Богдана «Механизм кристаллизации станната кальция в суб- и сверхкритическом водном флюиде»

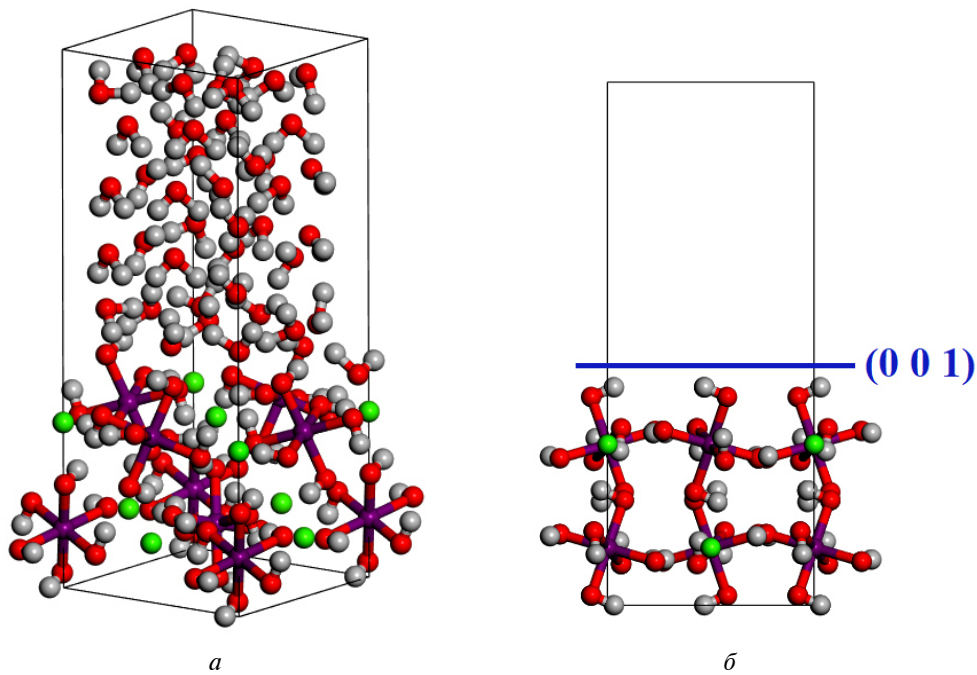


Рис. 2. Модельная ячейка для расчетов взаимодействия $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ с водой (а); расположение плоскости (001) в структуре $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ (б). Обозначения атомов (цвета): Ca — зеленый, Sn — фиолетовый, O — красный, H — серый

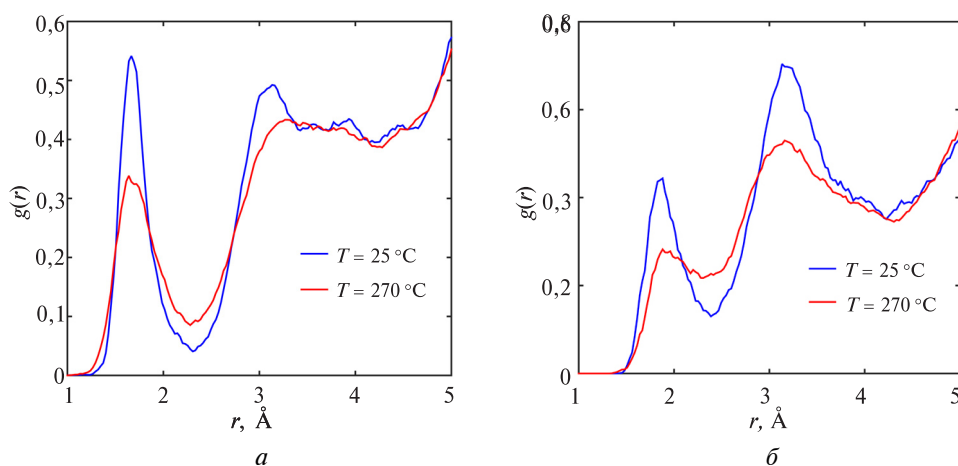


Рис. 4. Рассчитанные радиальные функции распределения $g(r)$ для системы $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ —вода при 25 и 270 °C: (а) пара $\text{H}_w\text{—O}_h$; (б) пара $\text{H}_h\text{—O}_w$

4. Мишинин И.И., Богдан Т.В., Мащенко Н.В., Азаров К.В., Федосеев Т.В., Богдан В.И. // Кинетика и катализ. 2025. Т. 66. С. 41. DOI: 10.31857/S0453881125010034
5. Zhong F., Zhuang H., Guc Q., Long J. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 42474. DOI: 10.1039/C6RA05614H
6. Wang W., Bi J., Wu L., Li Z., Fu X. // Scr. Mater. 2009. Vol. 60. P. 186. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2008.10.001
7. Katsuhiko G., Nakachi Y., Ueda K. // Thin Solid Films. 2008. Vol. 516. P. 5885. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.10.060
8. Gaudon M., Salek G., Kande M., Andron I., Frayret C., Durand E., Penin N., Duttine M., Wattiaux A., Jubera V. // J. Solid State Chem. 2018. Vol. 265. P. 291. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.06.017
9. Liu Z., Liu Y. // Mater. Chem. Phys. 2005. Vol. 93. P. 129. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.02.032
10. Stanulis A., Katelnikovas A., Bael M., Hardy A., Kareiva A., Jüstel T. // J. Luminesc. 2016. Vol. 172. P. 323. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.11.021
11. Shojaei S., Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Ghashang M. // Ceramics Intern. 2014. Vol. 40. P. 9609. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.02.037
12. Lucena G.L., Lima L.C., Honório L.M.C., Oliveira A.L.M., Tranquilim R.L., Longo E., Souza A.G., Maia A.S., Santos I.M.G. // Cerâmica. 2017. Vol. 63. P. 536. DOI: 10.1590/0366-69132017633682190.
13. Muthukutty B., Krishnapandi A., Chen S.M., Abinaya M., Elangovan A. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2020. Vol. 8. P. 4419. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b07011
14. Berbenni V., Milanese C., Bruni G., Girella A., Marini A. // Thermochim. Acta. 2015. Vol. 608. P. 59. DOI: 10.1016/j.tca.2015.04.012
15. Azad A.M., Shyan L.L., Alim M. // J. Mat. Sci. 1999. Vol. 34. P. 1175. DOI: 10.1023/A:1004596519893
16. Al-Hydary I.A.D., Al-Mohana S.J.E., Al-Marzooqee M.M.H. // Sci. Tech. Mat. 2018. Vol. 30. P. 103. DOI: 10.1016/j.stmat.2018.04.002.
17. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Puitov V.V., Vasilyev S.A. In: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. Tver State University, Tver, Russia. 2021. Vol. 13. 956 p. <https://www.physchemaspects.ru>
18. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. Пер. с англ. М.: «Мир», 1983. 359 с.
19. Yanagida H., Yamaguchi G., Kubota J. // J. Ceram. Assoc. Japan. 1966. Vol. 74. No 12. P. 371.
20. Kozawa T., Onda A., Yanagisawa K. // J. European Ceramic Society. 2009. P. 1. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.031
21. Lazarev V.B., Panasjuk G.P., Panasjuk A.G. // J. Therm. Anal. 1992. Vol. 38. P. 141.
22. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. // High Press. Res. 2001. Vol. 20. No 1—6. P. 229. DOI: 10.1080/08957950108206170
23. Lazarev V.B., Panasyuk G.P., Voroshilov I.L., Boudova G.P., Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Ivakin Yu D. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35. P. 3721. DOI: 10.1021/ie950404d.
24. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Муравьева Г.П. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 4. С. 74. DOI: 10.34984/SCFTP.2018.13.4.010
25. Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Torbin S.N., Muravieva G.P., Ovchinnikova O.G. // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P.1385. DOI: 10.1007/s10853-006-7411-0
26. Ивакин Ю.Д., Смирнов А.В., Кормилицин М.Н., Холодкова А.А., Васин А.А., Корнюшин М.В., Тарасовский В.П., Рыбальченко В.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16. № 1. С. 17. DOI: 10.34984/SCFTP.2021.16.1.002.
27. Ивакин Ю.Д., Холодкова А.А., Данчевская М.Н. В сб.: Сборник тезисов докладов на XIII Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». М.: ЗАО Шаг. 2025. С. 167.
28. Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П., Торбин С.Н., Данчевская М.Н. Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 1997. Т. 38 № 5. С. 312.
29. Синев М.Ю., Гордиенко Ю.А., Пономарева Е.А., Ивакин Ю.Д. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 2. С. 116. DOI: 10.34984/SCFTP.2019.14.2.009.
30. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 3865. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
31. Kühne T.D., Iannuzzi M., Del Ben M., Rybkin V.V., Seewald P., Stein F., Laino T., Khaliullin R.Z., Schütt O., Schiffrmann F., Golze D., Wilhelm J., Chulkov S., Bani-Hashemian M.H., Weber V.,

- Borštnik U., Taillefumier M., Jakobovits A.S., Lazzaro A., Pabst H., Müller T., Schade R., Guidon M., Andermatt S., Holmberg N., Schenter G. K., Hehn A., Bussy A., Belleflamme F., Tabacchi G., Glöß A., Lass M., Bethune I., Mundy C.J., Plessl C., Watkins M., VandeVondele J., Krack M., Hutter J.* // J. Chem. Phys. 2020. Vol. 152. P. 194103. DOI: 10.1063/5.0007045.
32. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H.* // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 132. P. 154104. DOI: 10.1063/1.3382344
33. *Dai Yu., Lu P., Cao Zh., Campbell C.T., Xia Y.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 4314. DOI: 10.1039/C7CS00650K
34. *Kreer M., Penrose O.* // J. Stat. Phys. 1994. Vol. 75. No 3. P. 389. DOI: 10.1007/BF02186868.
35. *Leite E.R., Giraldo T.R., Pontes F.M., Beltran E.L.F.A., Andres J.* // App. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. No 8. P. 1566. DOI: 10.1063/1.1605241
36. *Gomez-Rivas E., Griera A., Llorens M-G., Bons P. D., Lebensohn R. A., Piazzolo S.* // J. Geophys. Res.: Solid Earth. 2017. Vol. 122. No 11. DOI: 10.1002/2017JB014508
37. *Theissmann R., Fendrich M., Zinetullin R., Guenther G., Schierning G., Wolf D.E.* // Phys. Rev. B. Condensed matter. 2008. Vol. 78. No 20. Art. N 205413. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.205413
38. *Юшкин Н.П.* Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах / Ред. И.И. Шафрановский. Сыктывкар, 1971. 52 с.
39. *Bogdan T.V., Ivakin Y.D., Chernyshev V.V., Mashchenko N.V., Koklin A.E., Tararushkin E.V., Fedoseev T.V., Skiba M.A., Bogdan V.I.* // Acta Crystallographica B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2025. Vol. 81. P. 225. DOI: 10.1107/S2052520625000745
40. *Холодкова А.А., Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Муравьёва Г.П., Пономарёв С.Г.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 2. С. 3. DOI: 10.34984/SCFTP.2018.13.2.001

MECHANISM OF CALCIUM STANNATES CRYSTALLIZATION IN SUB- AND SUPERCRITICAL WATER FLUID

D.K. Garanin — Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia; Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. E-mail: dangar1999@vk.com

T.V. Bogdan — Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia; Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-1078-1141. E-mail: chemist2014@yandex.ru

Yu.D. Ivakin — Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia; Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-8416-3071. E-mail: ivakin@kge.msu.ru

E.V. Tararushkin — Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-2374-5801. E-mail: evgeny.tararushkin@yandex.ru

V.I. Bogdan — Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0001-9716-1748. E-mail: vibogdan@gmail.com (*for correspondence*).

Unlike the traditional hydrothermal method, when the components interact in a solution, under processing a mixture of oxide powders in water vapor or supercritical fluid, the products are formed by solid-phase interaction of the reagents. Treatment of tin and calcium oxides in an autoclave under subcritical water vapour (270 °C) leads to the formation of CaSn(OH)₆ crystals, and under supercritical water (400 °C) — to the formation of CaSnO₃ crystals. The mechanism of solid-phase mobility during the formation of new phases in water fluid medium is discussed. The interaction of CaSn(OH)₆ with water at 25 and 270 °C was simulated by molecular dynamics using DFT calculated potential function.

Keywords: CaSn(OH)₆, CaSnO₃, solid-phase mobility, supercritical water fluid, molecular dynamic simulation, DFT

REFERENCES

1. Bogdan T.V., Savarets A.R., Mashchenko N.V., Koklin A.E., Tkachenko O.P., Bogdan V.I. // Rus. Chem. Bull. 2024. Vol. 73. No 5. P. 1165. DOI: 10.1007/s11172-024-4231-9.
2. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mashchenko N.V., Bogdan V. I. // Mendeleev Comm. 2024. Vol. 34. P. 218. DOI: 10.1016/j.mencom.2024.02.019
3. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mishin I.V., Mashchenko N.V., Smirnov A.V., Savarets A.R., Bogdan V.I. // Russ. Chem. Bull. 2022. Vol. 71. P. 1930. DOI: 10.1007/s11172-022-3611-2.
4. Mishanin I.I., Bogdan T.V., Mashchenko N.V., Azarov K.V., Fedoseev T.V., Bogdan V.I. // Kinetics and Catalysis. 2025. Vol. 66. No 1. P. 32. DOI: 10.31857/S0453881125010034.
5. Zhong F., Zhuang H., Guc Q., Long J. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 42474. DOI: 10.1039/C6RA05614H
6. Wang W., Bi J., Wu L., Li Z., Fu X. // Scr. Mater. 2009. Vol. 60. P.186. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2008.10.001
7. Katsuhiko G., Nakachi Y., Ueda K. // Thin Solid Films. 2008. Vol. 516. P. 5885. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.10.060
8. Gaudon M., Salek G., Kande M., Andron I., Frayret C., Durand E., Penin N., Duttine M., Wattiaux A., Jubera V. // J. Solid State Chem. 2018. Vol. 265. P. 291. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.06.017
9. Liu Z., Liu Y. // Mater. Chem. Phys. 2005. Vol. 93. P. 129. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.02.032
10. Stanulis A., Katelnikovas A., Bael M., Hardy A., Kareiva A., Jüstel T. // J. Luminesc. 2016. Vol. 172. P. 323. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.11.021
11. Shojaei S., Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Ghashang M. // Ceramics Intern. 2014. Vol. 40. P. 9609. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.02.037
12. Lucena G.L., Lima L.C., Honório L.M.C., Oliveira A.L.M., Tranquilim R.L., Longo E., Souza A.G., Maia A.S., Santos I.M.G. // Cerâmica. 2017. Vol. 63. P. 536. DOI: 10.1590/0366-69132017633682190.
13. Muthukutty B., Krishnapandi A., Chen S.M., Abinaya M., Elangovan A. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2020. Vol. 8. P. 4419. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b07011
14. Berbenni V., Milanese C., Bruni G., Girella A., Marini A. // Thermochim. Acta. 2015. Vol. 608. P. 59. DOI: 10.1016/j.tca.2015.04.012
15. Azad A.M., Shyan L.L., Alim M. // J. Mat. Sci. 1999. Vol. 34. P. 1175. DOI: 10.1023/A:1004596519893
16. Al-Hydary I.A.D., Al-Mohana S.J.E., Al-Marzooqee M.M.H. // Sci. Tech. Mat. 2018. Vol. 30. P. 103. DOI: 10.1016/j.stmat.2018.04.002.
17. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Puitov V.V., Vasilyev S.A. In: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. Tver State University, Tver, Russia. 2021. Vol. 13. 956 p. <https://www.physchemaspects.ru>
18. Brown M.E., Dollimore D., Galwey A.K. In: Comprehensive Chemical Kinetics: Reactions in the Solid State. Eds. C.H. Bamford and C.F.H. Tipper. Amsterdam: Elsevier, 1980. Vol. 22. 340 p.
19. Yanagida H., Yamaguchi G., Kubota J. // J. Ceram. Assoc. Japan. 1966. Vol. 74. No 12. P. 371.
20. Kozawa T., Onda A., Yanagisawa K. // J. European Ceramic Soc. 2009. P. 1. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.031
21. Lazarev V.B., Panasjuk G.P., Panasjuk A.G. // J. Therm. Anal. 1992. Vol. 38. P. 141.
22. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. // High Press. Res. 2001. Vol. 20. No 1—6. P. 229. DOI: 10.1080/08957950108206170
23. Lazarev V.B., Panasyuk G.P., Voroshilov I.L., Boudova G.P., Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Ivakin Yu D. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35. P. 3721. DOI: 10.1021/ie950404d.
24. Ivakin Y.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. Vol. 13. P. 1189. DOI: 10.1134/S199079311907011X.
25. Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Torbin S.N., Muravieva G.P., Ovchinnikova O.G. // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 1385. DOI: 10.1007/s10853-006-7411-0
26. Ivakin Y.D., Smirnov A.V., Kormilitsin M.N., Kholodkova A.A., Vasin A.A., Korniyushin M.V., Tarasovskii V.P., Rybal'chenko V.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. Vol. 15. P. 1228. DOI: 10.1134/S1990793121080054.
27. Ivakin Yu.D., Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N. In: Sbornik tezisov dokladov na XIII Nauchno-prakticheskoy konferentsii «Sverkhkriticheskie flyuidy: fundamental'nye osnovy, tekhnologii, innovatsii». Moskva: ZAO Schag, 2025. P. 167 (in Russ.)

28. *Ivakin Yu.D., Muravieva G.P., Torbin S.N., Danchevskaya M.N.* Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiya. 1997. Vol. 38. No 5. P. 312 (in Russ.)
 29. *Sinev M.Y., Gordienko Y.A., Ponomareva E.A., Ivakin Y.D.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. Vol. 13. P. 1322. DOI: 10.1134/S1990793119080074.
 30. *Perdew J., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 3865. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
 31. *Kühne T.D., Iannuzzi M., Del Ben M., Rybkin V.V., Seewald P., Stein F., Laino T., Khaliullin R.Z., Schütt O., Schiffmann F., Golze D., Wilhelm J., Chulkov S., Bani-Hashemian M.H., Weber V., Borštnik U., Taillefumier M., Jakobovits A.S., Lazzaro A., Pabst H., Müller T., Schade R., Guidon M., Andermatt S., Holmberg N., Schenter G. K., Hehn A., Bussy A., Belleflamme F., Tabacchi G., Glöß A., Lass M., Bethune I., Mundy C.J., Plessl C., Watkins M., VandeVondele J., Krack M., Hutter J.* // J. Chem. Phys. 2020. Vol. 152. P. 194103. DOI: 10.1063/5.0007045.
 32. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H.* // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 132. P. 154104. DOI: 10.1063/1.3382344
 33. *Dai Yu., Lu P., Cao Zh., Campbell C.T., Xia Y.* // Chem. Soc. Rev. 2018. Vol. 47. P. 4314. DOI: 10.1039/C7CS00650K
 34. *Kreer M., Penrose O.* // J. Stat. Phys. 1994. Vol. 75. No 3. P. 389. DOI: 10.1007/BF02186868.
 35. *Leite E.R., Giraldo T.R., Pontes F.M., Beltran E.L.F.A., Andres J.* // App. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. No 8. P. 1566. DOI: 10.1063/1.1605241
 36. *Gomez-Rivas E., Griera A., Llorens M-G., Bons P. D., Lebensohn R. A., Piazzolo S.* // J. Geophys. Res.: Solid Earth. 2017. Vol. 122. No 11. DOI: 10.1002/2017JB014508
 37. *Theissmann R., Fendrich M., Zinetullin R., Guenther G., Schierming G., Wolf D.E.* // Phys. Rev. B. Condensed matter. 2008. Vol. 78. No 20. Art. N 205413. DOI:10.1103/PhysRevB.78.205413
 38. *Yushkin N.P.* Teoriya mikroblochnogo rosta kristallov v prirodnykh geterogennykh rastvorakh. / Red. I.I. Shafranovskij. Syktyvkar, 1971. 52 p. (in Russ.)
 39. *Bogdan T.V., Ivakin Y.D., Chernyshev V.V., Mashchenko N.V., Koklin A.E., Tararushkin E.V., Fedoseev T.V., Skiba M.A., Bogdan V.I.* // Acta Crystallographica B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2025. Vol. 81. DOI: 10.1107/S2052520625000745
 40. *Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Yu D., Muravieva G.P., Ponomarev S.G.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. Vol. 12. P. 1261. DOI: 10.1134/S1990793118080079
-
-