

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-426-437>



УДК 546.311:546.812:546.161:548.734.036

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Синтез и рентгенографические характеристики
фтор-ионных проводников MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)**

Р.М. Закалюкин^{1,2,@}, Е.А. Левкевич^{1,2}, А.В. Николаева³

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119571 Россия

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Российская академия наук, Москва, 119333 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

@Автор для переписки, e-mail: rmzakalyukin@mitht.ru

Аннотация

Цель. Пентафтордистаннаты щелочных элементов являются перспективными материалами для практического применения в качестве электролитов во фторионных аккумуляторах за счет своих электрофизических характеристик, а именно высокой фторионной проводимости. Цель работы заключается в синтезе из раствора и рентгенографическом изучении кристаллов пентафтордистаннатов щелочных металлов MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) и исследовании возможности получения фторстаннатов лития.

Методы. Синтезировали кристаллы из пересыщенных водных растворов. Исследование проводили методом рентгенофазового анализа (РФА).

Результаты. Получены мелкокристаллические порошки пентафтордистаннатов натрия, калия, рубидия и цезия. Исследование методом РФА синтезированных порошков показало их однофазность и соответствие составу MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Анализ данных рентгеновской дифрактометрии и литературных данных показал, что соединения MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) являются флюоритоподобными – катионы образуют трехслойную плотнейшую упаковку. Было выявлено, что RbSn_2F_5 изоструктурен KSn_2F_5 , на основании чего выполнено переиндицирование на гексагональную ячейку: $a = 7.40(3) \text{ \AA}$, $c = 10.12(6) \text{ \AA}$ (KSn_2F_5 P3, $a = 7.29(3) \text{ \AA}$, $c = 9.86(2) \text{ \AA}$). Соединение CsSn_2F_5 переиндицировано на моноклинную ячейку ($a = 10.03(4) \text{ \AA}$, $b = 5.92(7) \text{ \AA}$, $c = 11.96(9) \text{ \AA}$; $\beta = 107.4(5)^\circ$). Проведен кристаллохимический анализ указанных пентафтордистаннатов, выявлены общие структурные мотивы, подобные лучшему фторионному проводнику – тетрафторстаннату свинца PbSnF_4 , и рассмотрено влияние строения пентафтордистаннатов на ионную проводимость. В системе LiF-SnF_2 соединений не обнаружено, взаимодействие исследовали сплавлением исходных фторидов.

Выводы. Синтезированы и охарактеризованы методом РФА пентафтордистаннаты MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Для соединений RbSn_2F_5 и CsSn_2F_5 переопределены структурные характеристики. Проанализировано кристаллохимическое строение в приложении к электрофизическим свойствам пентафтордистаннатов щелочных металлов. Пентафтордистаннаты MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) имеют флюоритоподобный структурный мотив с приведенным параметром ячейки куба $a = 5.694 \text{ \AA}$ (KSn_2F_5), $a = 5.846 \text{ \AA}$ (RbSn_2F_5), $a = 6.100 \text{ \AA}$ (CsSn_2F_5), при этом катионы образуют трехслойную плотнейшую упаковку. Слои катионов чередуются в последовательности Me-Sn-Sn-Me ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) в случае KSn_2F_5 и RbSn_2F_5 перпендикулярно оси третьего порядка, а в случае CsSn_2F_5 – оси четвертого порядка.

Ключевые слова: фторстаннаты, рентгенофазовый анализ, фторионная проводимость, фторид олова, фториды, кристаллохимия, слоистые структуры

Для цитирования: Закалюкин Р.М., Левкевич Е.А., Николаева А.В. Синтез и рентгенографические характеристики фтор-ионных проводников MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). *Тонкие химические технологии.* 2021;16(5):426–437. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-426-437>

RESEARCH ARTICLE

Synthesis and X-ray-graphical characteristics of the MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) fluoride-ion conductors

Ruslan M. Zakalyukin^{1,2,@}, Ekaterina A. Levkevich^{1,2}, Anastasia V. Nikolaeva³

¹MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119571 Russia

²Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics,” Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia

³Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

@Corresponding author, e-mail: rmzakalyukin@mitht.ru

Abstract

Objectives. Pentafluorodistannates of alkali metals are promising materials for use as electrolytes in fluoride-ion batteries due to their electrophysical properties, such as high fluoride-ion conductivity. This work aims to synthesize crystals of alkali metals MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), carry out X-ray diffraction studies on them, and investigate the possibility of obtaining lithium fluorostannates.

Methods. Supersaturated aqueous solutions were employed to synthesize the crystals. The X-ray diffraction (XRD) analysis was carried out.

Results. Oversaturated solutions yield microcrystalline powders of sodium, potassium, rubidium, and cesium pentafluorodistannates. The presence of a single-phase was confirmed by XRD analysis of the powders corresponding to the MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) composition. XRD data analysis and literature indicated that MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) have a fluorite-like structure, with the cations forming three-layer closest packing. The RbSn_2F_5 compound was discovered to be isostructural to KSn_2F_5 . Based on this discovery, RbSn_2F_5 was reindexed to a hexagonal unit cell with parameters $a = 7.40(3) \text{ \AA}$, $c = 10.12(6) \text{ \AA}$ (KSn_2F_5 P3, $a = 7.29(3) \text{ \AA}$, $c = 9.86(2) \text{ \AA}$). The CsSn_2F_5 compound was reindexed to a monoclinic unit cell ($a = 10.03(4) \text{ \AA}$, $b = 5.92(7) \text{ \AA}$, $c = 11.96(9) \text{ \AA}$, $\beta = 107.4(5)^\circ$). A crystallochemical analysis of the pentafluorodistannates was carried out, and common structural motifs were discovered. The motifs are similar to lead tetrafluorostannate PbSnF_4 , the best fluoride-ion conductor. The effect of the pentafluorodistannates structures on the ionic conductivity is considered. The LiF-SnF_2 system contains no compounds; the compositions were obtained by melting the original fluorides.

Conclusions. MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) were synthesized and investigated by XRD analysis. The structural characteristics of the RbSn_2F_5 and CsSn_2F_5 compounds have been redefined. The crystallochemical structure is analyzed in relation to the electrophysical properties of the alkali metal pentafluorodistannates. Pentafluorodistannates MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) have a fluorite-like structural motif with cubic parameters $a = 5.694 \text{ \AA}$ (KSn_2F_5), $a = 5.846 \text{ \AA}$ (RbSn_2F_5), $a = 6.100 \text{ \AA}$ (CsSn_2F_5), with the cations forming three-layer closest packing. The cationic layers alternate like Me-Sn-Sn-Me ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). For KSn_2F_5 and RbSn_2F_5 , they are normal to the three-fold axis and normal to the four-fold axis in the case of CsSn_2F_5 .

Keywords: fluorostannates, X-ray diffraction analysis, fluoride-ion conductivity, tin fluoride, fluorides, crystal chemistry, layered structures

For citation: Zakalyukin R.M., Levkevich E.A., Nikolaeva A.V. Synthesis and X-ray-graphical characteristics of the MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) fluoride-ion conductors. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(5):426–437 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-5-426-437>

Необходимость в компактных и перезаряжаемых источниках тока привела к созданию различных типов литиевых аккумуляторов. Характеристики литиевых аккумуляторов еще не вышли на свои практически возможные пределы, но уже ясно, что необходимо создавать новые классы электрохимических устройств. В настоящее время ведется активная разработка натриевых батарей. Рассматриваются перспективы использования других щелочных металлов, помимо этого, интересными являются разработки батарей на основе металлического магния, титана или алюминия [1]. Принцип действия аккумуляторов основан на электрохимической реакции с переносом катиона в электрохимической ячейке. По своей природе катионы имеют меньший размер в сравнении с анионами, вследствие чего обладают большей подвижностью и проникающей способностью как переносчики заряда. Кроме этого, электролит, применяемый в электрохимической ячейке, должен быть твердым (суперионником), что значительно улучшает эксплуатационные характеристики таких электрохимических ячеек. Вероятнее всего, единственно возможным анионом, который может применяться в твердотельных электрохимических ячейках, является фтор, значительно превосходящий своих ближайших конкурентов – кислород и хлор. По сравнению с другими твердотельными анионными проводниками фторионные обладают целым рядом преимуществ: относительно высокая проводимость, стабильность твердых электролитов при комнатной температуре, довольно большая теоретически возможная разность потенциалов заряженной ячейки. Фтор имеет самое высокое значение сродства к электрону, уступая только хлору, что позволяет предположить, что возможно получение на электрохимических ячейках с подвижным анионом фтора высоких потенциалов,

сопоставимых с литиевыми аккумуляторами. Применение фторионных электрохимических ячеек позволяет использовать в качестве анода и катода фториды менее активных металлов, что является более безопасным, по сравнению с литиевыми аккумуляторами, в которых получается металлический литий или его высокоактивные соединения, и возможна разгерметизация и воспламенение электрохимической ячейки. Все перечисленные преимущества позволяют нам предположить, что фторионные аккумуляторы смогут найти достойное применение и занять свою нишу практического использования в безопасных и компактных электронных устройствах.

Создание фторионных аккумуляторов требует проработки целого ряда практических вопросов. Например, выбор электрохимических пар для электродных материалов. Одним из возможных материалов катода является фторид олова(II), который обладает высокой фторионной проводимостью и невысоким электрохимическим потенциалом образования. Использование чистого фторида олова перспективно, но налагает ряд ограничений. Во-первых, это возможность перекристаллизации в монокристаллический материал, как следствие, значительное уменьшение площади фазовой границы, что приводит к снижению токовых характеристик электрохимических элементов (уменьшается плотность тока). Во-вторых, есть вероятность образования дендритов (кристаллов металлического олова), ведущих к пробое электрохимической ячейки. В этом плане использование фторостаннатов более выгодно, поскольку в процессе восстановления фторида олова выделяющиеся фториды металлов препятствуют разрастанию частиц олова и могут накапливать на себе сорбированные фторид-ионы. Перспективными являются фторостаннаты щелочных металлов. Показано наличие

трифторстаннатов и пентафтордистаннатов натрия, калия, цезия и рубидия. По электрофизическим характеристикам пентафтордистаннаты превосходят трифторстаннаты, так как имеют более высокую фторионную проводимость, в то время как проводимость трифторстаннатов не превышает порядка 10^{-9} См/см [2].

Легирование фторида олова фторидами калия, рубидия и цезия приводит к сглаживанию его фазового перехода из моноклинной в тетрагональную модификацию с сопутствующим увеличением величины проводимости. При этом наибольшее влияние оказывает легирование ионами рубидия (5% RbF, $6.31 \cdot 10^{-2}$ См/см при 453 К), а наименьшее – легирование ионами натрия с образованием фазы NaSn_2F_5 ($2.62 \cdot 10^{-4}$ См/см при 453 К). Проводимость пентафтордистанната цезия CsSn_2F_5 достигает $3.54 \cdot 10^{-3}$ См/см при 438 К, а пентафтордистанната калия KSn_2F_5 – $2.02 \cdot 10^{-2}$ См/см при 463 К [3]. В случае образования фазы пентафтордистанната рубидия RbSn_2F_5 его проводимость доходит до $1.25 \cdot 10^{-1}$ См/см при 473 К [4].

Работы, в которых выполнены структурные исследования данных соединений, в большинстве своем датируются 1960–1980-ми годами и содержат неоднозначные и даже противоречивые данные по структурам. Структура пентафтордистанната натрия была определена с помощью рентгеноструктурного анализа в 1964 г. По данным [5] соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами $a = 6.37$ Å, $c = 13.71$ Å, $V = 556$ Å³, а авторы [6] в том же году решили структуру и уточнили, что NaSn_2F_5 имеет пространственную группу $P4_2/nbc$ и параметры $a = 9.02$ Å, $c = 13.685$ Å.

Первые данные о структуре пентафтордистанната калия приводятся в работе [5], согласно которой фторстаннат соответствует ромбической сингонии с параметрами $a = 12.54$ Å, $b = 9.80$ Å, $c = 7.71$ Å, $V = 948$ Å³. В работах [7, 8] структура KSn_2F_5 уточнена, и авторы фиксируют следующий фазовый переход: при комнатной температуре гексагональная элементарная ячейка $P3$, $a = 7.291$ Å, $c = 9.861$ Å, $V = 454$ Å³, при температуре 443 К $P3m1$, $a = 4.268$ Å, $c = 9.911$ Å, $V = 156.3$ Å³. В более поздней работе [9] результаты рентгеноструктурного анализа подтвердили принадлежность кристаллов KSn_2F_5 к гексагональной сингонии $P3$, $a = 7.266$ Å, $c = 9.796$ Å, $V = 447.89$ Å³ (при 200 К), $P3$, $a = 7.302$ Å, $c = 9.872$ Å, $V = 455.85$ Å³ (при 350 К).

Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции [10] пентафтордистаннат цезия CsSn_2F_5 кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами $a = 19.20$ Å, $b = 12.44$ Å, $c = 8.54$ Å, $V = 2040$ Å³, а пентафтордистаннат рубидия RbSn_2F_5 – в ромбической сингонии с параметрами $a = 12.48$ Å, $b = 9.92$ Å,

$c = 7.35$ Å, $V = 910$ Å³. Позднее были определены структуры высокотемпературных фаз данных фторстаннатов с использованием метода нейтронной порошковой дифракции [11]. При 538 К CsSn_2F_5 имеет пространственную группу $I4/mmm$ с параметрами $a = 4.2606$ Å, $c = 19.739$ Å, $V = 358.31$ Å³, а RbSn_2F_5 при 473 К относится к гексагональной сингонии: $P3$, $a = 4.3581$ Å, $c = 10.1704$ Å, $V = 167.29$ Å³.

Цель нашей работы состоит в синтезе из раствора и рентгенографическом исследовании кристаллов пентафтордистаннатов щелочных металлов, а именно, натрия, калия, цезия и рубидия; и исследовании возможности получения фторстаннатов лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезы проводили с использованием фторида олова(II) SnF_2 (*Sigma-Aldrich*, США), фторида цезия CsF (ч.), фторида натрия NaF (ч.), фторида лития LiF (х.ч.), карбоната калия K_2CO_3 (ч.), карбоната рубидия Rb_2CO_3 (ч.) и плавиковой кислоты HF (х.ч.). Фторид цезия предварительно просушивали при 80 °С. Фториды калия и рубидия получали растворением карбонатов металлов в плавиковой кислоте.

Синтез соединений NaSn_2F_5 , KSn_2F_5 , CsSn_2F_5 , RbSn_2F_5 проводили по методу кристаллизации из водного раствора. Навески фторидов, рассчитанные исходя из молярных соотношений, помещали в пластиковые пробирки и растворяли в дистиллированной воде. В ультразвуковой ванне пробирки нагревали до 70 °С с целью получения концентрированного раствора и достижения пересыщения при охлаждении. Раствор плавно охлаждали, получая обильную кристаллизацию фторстаннатов, для увеличения выхода продукта кристаллизации использовали ледяную баню.

С целью предотвращения гидролиза фторида олова(II) и выпадения осадка оксида олова SnO некоторые растворы подкисляли плавиковой кислотой.

Для поиска соединений в системе LiF-SnF_2 провели сплавление фторида олова(II) и лития (в стехиометрических соотношениях 1:2, 2:1) в стеклографитовом тигле в атмосфере азота с нагреванием до 300 °С и выдержкой при указанной температуре в течение 20 мин.

Контроль размеров и морфологии получаемых кристаллов проводили с использованием оптического микроскопа ПОЛАМ С-111 (*ЛОМО*, Россия) со скрещенными поляризаторами. Пентафтордистаннат натрия NaSn_2F_5 образовывал игольчатые кристаллы, KSn_2F_5 и CsSn_2F_5 – объемные кристаллы, RbSn_2F_5 – пластинчатые кристаллы гексагональной огранки.

Полученные кристаллы смешанных фторидов перетирали в яшмовой ступке и исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе Shimadzu XRD 6000 (*Shimadzu*, Япония). Порошковые

дифрактограммы сняли в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° с шагом 0.02° , усреднением в точке за 1 с на излучении $\text{CuK}\alpha$.

Положения пиков определяли с помощью программы Profit [12], индифицирование по методу наименьших квадратов проводили с использованием программы Powder¹. Качество индифицирования определяли разницей экспериментального и расчетного параметров индифицирования ΔQ , которые считаются как $Q = 10^4/d^2$, где d – межплоскостное расстояние (Å). Значения $\Delta Q < 5$ говорят о высоком качестве съемки и индифицирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА образцов, полученных сплавлением SnF_2 и LiF в мольных соотношениях 1:2 и 2:1, не было обнаружено образования совместных фаз, все образцы были двухфазными, в них присутствовала преимущественно моноклинная модификация фторида олова(II) и меньшее по сравнению с ним количество фторида лития (пики на углах $2\theta \sim 38.696^\circ$, 44.996°) согласно карточке 04-0857 порошковой базы данных PCPDFWIN. Рассчитанные параметры ячейки соответствуют карточке 15-0744 SnF_2 ($C2/c$, $a = 13.35$ Å, $b = 4.908$ Å, $c = 13.78$ Å, $\beta = 109.1^\circ$, $V = 853.97$ Å³). Неизменность параметров SnF_2 указывает на то, что фторид лития не образует твердых растворов с дифторидом олова.

Щелочные металлы ($\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) образуют со фторидом олова(II) пентафтордистаннаты и трифторстаннаты. Интересующие нас пентафтордистаннаты синтезируются и кристаллизуются из водных растворов. На рис. 1 представлены порошковые дифрактограммы соединений NaSn_2F_5 , KSn_2F_5 , RbSn_2F_5 , CsSn_2F_5 .

Индифицирование дифрактограмм пентафтордистаннатов натрия и калия показало хорошую сходимость с карточками порошковой базы данных (табл. 1).

Дифрактограмма натриевой соли значительно отличается от дифрактограмм солей калия, рубидия и цезия (рис. 1), которые имеют сходство, причем дифрактограммы KSn_2F_5 и RbSn_2F_5 практически идентичны. Все это указывает на подобный структурный мотив у всех этих соединений, а пентафтордистаннаты калия и рубидия при этом являются изоструктурными. Исходя из этих предположений выполнено переиндифицирование (табл. 2) порошковой дифрактограммы RbSn_2F_5 на гексагональную ячейку, аналогичную KSn_2F_5 . Параметры полученной примитивной элементарной ячейки

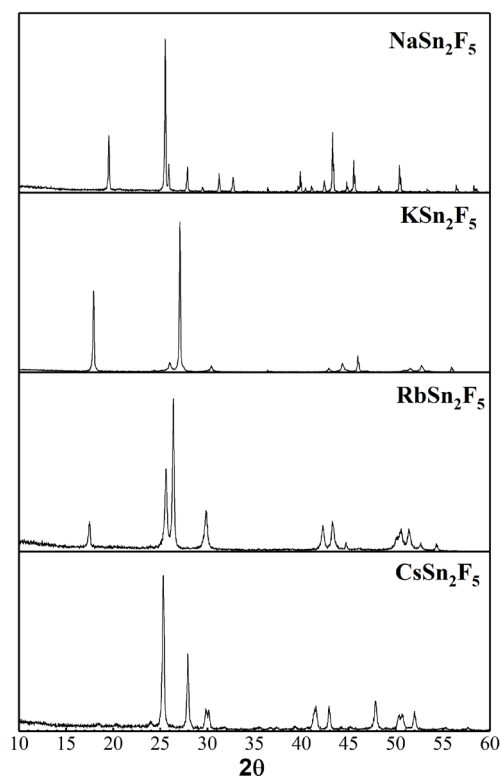


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы NaSn_2F_5 , KSn_2F_5 , RbSn_2F_5 , CsSn_2F_5 .

Fig. 1. Powder diffraction patterns of NaSn_2F_5 , KSn_2F_5 , RbSn_2F_5 , CsSn_2F_5 .

для пентафтордистанната рубидия: $a = 7.40(3)$ Å, $c = 10.12(6)$ Å. В сравнении с ячейкой, предложенной в работе [10] и имеющей объем в два раза больше, данное индифицирование характеризуется более высоким качеством.

В структуре пентафтордистанната калия (гексагональная сингония, согласно [7]) можно выделить искаженную флюоритоподобную ячейку с приведенным параметром $a = 5.694$ Å, образованную катионами олова и калия. На рис. 2 изображена элементарная ячейка KSn_2F_5 , для удобства в модели оставлены только катионы. Видно, что катионы олова в основании гексагональной ячейки располагаются по закону плотнейшей шаровой упаковки, катионы выше и ниже этого слоя находятся над и под его пустотами. Оба слоя представлены плотнейшей шаровой упаковкой и их положения над пустотами различны, что указывает на формирование трехслойной плотнейшей упаковки (ABCABC). Один из слоев – слой атомов олова, второй – атомов калия. При этом получается, что в последовательности трехслойной упаковки слои А и В представлены катионами Sn, а слой С – катионами К. Такая последовательность слоев перпендикулярна кристаллографической оси с гексагональной структуры, что соответствует большой диагонали флюоритоподобного куба,

¹ Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва [Faculty of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow]

Таблица 1. Результаты индирования дифрактограмм NaSn_2F_5 , KSn_2F_5
 Table 1. Results of NaSn_2F_5 , KSn_2F_5 powder diffraction patterns indexing

Соединение Compound	Параметры ячейки по результатам индирования Cell parameters from the results of the indexing	Параметры ячейки по литературным данным Cell parameters from the literature data
NaSn_2F_5	$P4_2/nbc$, $a = 9.035(2) \text{ \AA}$, $c = 13.715(5) \text{ \AA}$, $V = 1119.6(4) \text{ \AA}^3$	$P4_2/nbc$, $a = 9.020(3) \text{ \AA}$, $c = 13.686(3) \text{ \AA}$, $V = 1113.50 \text{ \AA}^3$ (Card PCPDFWIN 21-1233)
KSn_2F_5	$P3$, $a = 7.293(6) \text{ \AA}$, $c = 9.862(2) \text{ \AA}$, $V = 454.2(7) \text{ \AA}^3$	$P3$, $a = 7.291(1) \text{ \AA}$, $c = 9.862(1) \text{ \AA}$, $V = 453.97 \text{ \AA}^3$ (Card PCPDFWIN 76-1977)

Таблица 2. Индирование порошковой дифрактограммы RbSn_2F_5
 Table 2. RbSn_2F_5 powder diffraction pattern indexing

№	2 θ	d , $\text{\AA}$	Q_{exp}	I/I_0	hkl	Q_{calc}	ΔQ
1	17.50	5.0668	389.5	16	0 0 2	390.1	-0.6
2	25.64	3.4730	829.1	87	1 1 1	827.3	1.8
3	26.38	3.3772	876.8	100	0 0 3	877.7	-0.9
4	27.86	3.2019	975.4	1	2 0 0	973.1	2.3
5	29.88	2.9902	1118.4	53	1 1 2	1119.9	-1.5
6	42.28	2.1371	2189.5	24	3 0 0	2189.4	0.1
7	43.32	2.0887	2292.2	43	1 1 4	2290.2	2.0
8	44.74	2.0252	2438.2	6	0 0 5	2438.1	0.1
9	50.06	1.8221	3012.0	18	2 2 1	3016.8	-4.8
10	50.52	1.8068	3063.3	29	3 0 3	3067.2	-3.9
11	51.44	1.7765	3168.6	31	1 1 5	3168.0	0.6
12	52.70	1.7367	3315.5	9	2 2 2	3309.3	6.2
13	54.36	1.6878	3510.4	5	0 0 6	3510.9	-0.5

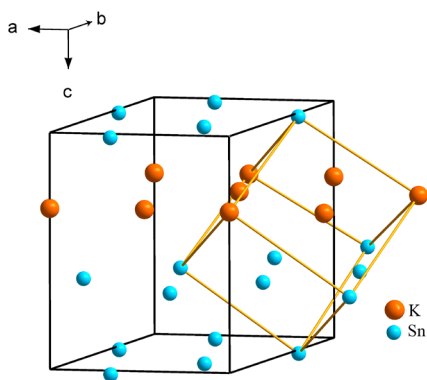


Рис. 2. Преобразование элементарной ячейки KSn_2F_5 : атомы фтора из модели удалены; гексагональная ячейка показана согласно [7] (для данной ячейки представлена координатная система); кубическая ячейка – флюоритоподобная.

Fig. 2. Transformation of the unit cell of KSn_2F_5 : fluorine atoms are removed from the model; hexagonal cell accords to [7] (the coordinate system is for this lattice); orange cubic cell is fluorite-like cell.

равной параметру $c = 9.862 \text{ \AA}$ ячейки KSn_2F_5 . Атомы фтора заполняют не все тетраэдрические пустоты, большинство из них расположено статистически. В межслоевом пространстве катионов Sn анионы фтора отсутствуют.

В структуре RbSn_2F_5 наблюдается аналогичный мотив (рис. 3). В основании гексагональной ячейки по [11] располагаются катионы рубидия по закону плотнейшей шаровой упаковки. Над и под пустотами данного слоя по такому же закону располагаются катионы олова, причем их положение не совпадает с катионами рубидия, что свидетельствует о формировании трехслойной плотнейшей упаковки катионов с чередованием слоев Sn-Sn-Rb . Для ромбической ячейки, предложенной в работе [10], параметр c равен параметру гексагональной ячейки $c = 10.126 \text{ \AA}$. В основании ромбической ячейки также располагаются катионы рубидия, причем его площадь в шесть раз больше площади ячейки [11]. Основание гексагональной ячейки, полученной нами по результатам переиндирования в связи с изоструктурностью

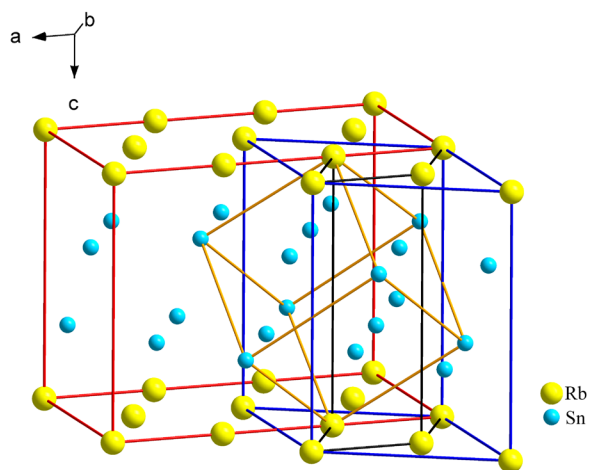


Рис. 3. Преобразование элементарной ячейки RbSn_2F_5 : атомы фтора из модели удалены; черная гексагональная ячейка показана согласно [11] (для данной ячейки представлена координатная система); красная ромбическая ячейка показана согласно [10]; оранжевая кубическая ячейка – флюоритоподобная; синяя гексагональная ячейка приведена по результатам индирования.

Fig. 3. Transformation of the unit cell of RbSn_2F_5 : fluorine atoms are removed from the model; black hexagonal cell accords to [11] (the coordinate system is for this lattice); red orthorhombic cell accords to [10]; the orange cubic cell is fluorite-like cell; the blue hexagonal cell is obtained by the indexing results.

пентафтордистаннатов калия и рубидия, аналогично представлено катионами рубидия, но его площадь в три раза больше площади ячейки [11]. Во всех случаях сохраняется трехслойная плотнейшая упаковка катионов, флюоритовый мотив с приведенным параметром $a = 5.846 \text{ \AA}$. В сравнении с пентафтордистаннатом калия параметр флюоритоподобной ячейки увеличился на 2.6%, что указывает на изоструктурность данных соединений.

Как и в случае пентафтордистаннатов калия и рубидия, в структуре CsSn_2F_5 наблюдается флюоритовый структурный мотив (рис. 4). Приведенная кубическая ячейка крупнее, чем в первых двух случаях, ввиду большего ионного радиуса цезия по сравнению с калием и рубидием, ее параметр составляет $a = 6.100 \text{ \AA}$. Порошковая дифрактограмма CsSn_2F_5 была переиндирована (табл. 3) на моноклинную примитивную элементарную ячейку с параметрами $a = 10.03(4) \text{ \AA}$, $b = 5.92(7) \text{ \AA}$, $c = 11.96(9) \text{ \AA}$, $\beta = 107.4(5)^\circ$, $V = 679.0(1) \text{ \AA}^3$.

Переиндирование было проведено на основании кристаллохимического анализа литературных данных [5–11], опубликованных ранее. В основании моноклинной ячейки лежит плотноупакованный слой атомов цезия, выше и ниже него в пустотах располагаются атомы олова, также образующие плотные

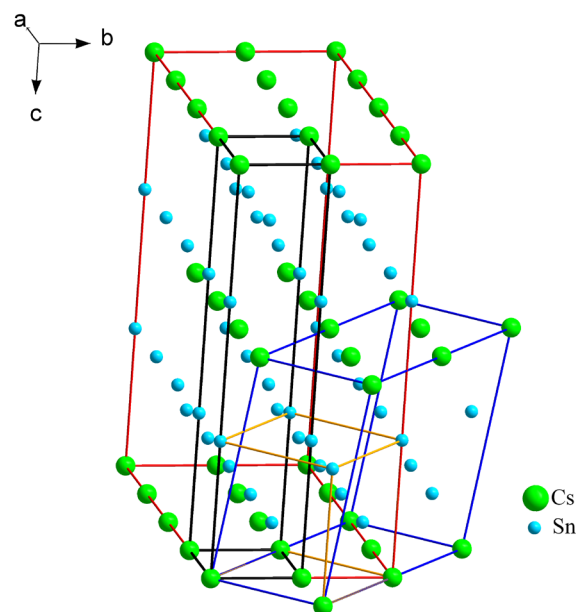


Рис. 4. Преобразование элементарной ячейки CsSn_2F_5 : атомы фтора из модели удалены; черная тетрагональная ячейка показана согласно [11] (для данной ячейки представлена координатная система); красная ромбическая ячейка показана согласно [10]; оранжевая кубическая ячейка – флюоритоподобная; синяя моноклинная ячейка приведена по результатам индирования.

Fig. 4. Transformation of the unit cell of CsSn_2F_5 : fluorine atoms are removed from the model; black tetragonal cell according to [11] (the coordinate system is for this lattice); red orthorhombic cell according to [10]; the orange cubic cell is fluorite-like cell; the blue monoclinic cell is obtained by the indexing results.

слои. Прямоугольная грань моноклинной ячейки с размерами $b = 5.927 \text{ \AA}$ и $c = 11.969 \text{ \AA}$ соответствует двум граням флюоритового куба с атомами цезия в основании, а параметр $a = 10.034 \text{ \AA}$ связывает два ближайших слоя атомов цезия, что можно видеть на рис. 4. Параметр флюоритового куба $a = 6.100 \text{ \AA}$ увеличился на 7.1% по сравнению с пентафтордистаннатом калия, что объясняет отличие катионного мотива от двух предыдущих структур. В отличие от KSn_2F_5 и RbSn_2F_5 слои Sn-Sn-Cs теперь располагаются не перпендикулярно оси третьего порядка флюоритового мотива, а перпендикулярно одной из осей четвертого порядка (флюоритовой ячейки), за счет чего катионы собираются в плотные, а не плотнейшие слои. Плоскости из катионов цезия ограничивают ромбическую ячейку, представленную в работе [10], образуя ее основания. Сторона основания ячейки b представляет собой диагональ грани флюоритового куба, а сторона a – удвоенную диагональ. Высота ячейки с соответствует утроенной стороне куба. Площадь основания в четыре раза больше площади основания флюоритоподобной ячейки,

Таблица 3. Индексирование порошковой дифрактограммы CsSn_2F_5
Table 3. CsSn_2F_5 powder diffraction pattern indexing

№	2 θ	d, Å	Q_{exp}	I/I_0	h k l	Q_{calc}	ΔQ
1	18.530	4.7844	436.86	1	2 0 0	436.53	0.33
2	20.343	4.3620	525.57	2	1 1 1	525.36	0.20
3	23.936	3.7147	724.69	2	2 1 0	721.20	3.49
4	25.310	3.5161	808.87	100	1 1 2	810.33	-1.46
5	27.908	3.1944	979.99	48	3 0 0	982.20	-2.21
6	29.823	2.9935	1115.94	14	-1 0 4	1116.87	-0.93
7	30.143	2.9624	1139.50	12	0 2 0	1138.66	0.83
8	31.869	2.8058	1270.24	2	-1 2 1	1269.63	0.61
9	35.630	2.5178	1577.46	4	2 2 0	1575.19	2.26
10	36.637	2.4509	1664.75	3	1 2 2	1664.32	0.42
11	39.258	2.2930	1901.92	3	3 1 2	1902.86	-0.94
12	40.644	2.2180	2032.72	1	-3 2 1	2032.96	-0.25
13	41.339	2.1823	2099.77	17	1 2 3	2102.69	-2.92
14	41.557	2.1714	2120.90	14	3 2 0	2120.86	0.04
15	42.917	2.1056	2255.53	17	-1 2 4	2255.53	0
16	44.256	2.0450	2391.19	2	2 1 4	2387.32	3.86
17	45.159	2.0062	2484.57	3	-5 0 2	2486.47	-1.90
18	47.471	1.9137	2730.56	1	5 0 0	2728.33	2.23
19	47.843	1.8997	2770.96	25	-5 1 2	2771.14	-0.18
20	50.281	1.8132	3041.65	16	0 1 6	3045.86	-4.21
21	50.671	1.8001	3086.08	15	1 3 2	3087.65	-1.57
22	51.985	1.7577	3236.76	14	-4 2 4	3234.14	2.62
23	55.314	1.6595	3631.16	4	-6 0 3	3631.51	-0.35
24	57.631	1.5982	3915.05	3	-6 1 3	3916.18	-1.12

а объем – в 12 раз. Тетрагональная ячейка, представленная в работе [11], является значительно более упрощенной. Ее высота совпадает с параметром с ромбической ячейки по [10], а площадь основания – в два раза меньше площади грани флюоритоподобной ячейки, то есть параметр а ячейки отличается от параметра кубической ячейки в $\sqrt{2}$ раз.

Рассмотрим влияние строения пентафтордистаннатов на их проводимость по фтору. Фторстаннаты имеют значительную величину ионной проводимости и составляют конкуренцию фторионным проводникам, имеющим в своем составе редкоземельные элементы (РЗЭ). Высокопроводящие фторионные проводники получают с использованием фторидов РЗЭ, обычно высокая подвижность ионов фтора возможна в структурах типа флюорита или тисонита. Исходные флюориты или тисониты имеют невысокую проводимость. Для ее увеличения

используется введение примесей гетеровалентного замещения. Во флюориты вводятся РЗЭ, которые вносят дополнительный междоузельный ион фтора во флюоритовую ячейку. В состав тисонитов вводят примеси щелочноземельных элементов, за счет чего в структуре образуются вакансии по фтору. Все это позволяет увеличить фторионную проводимость исходных соединений.

Несмотря на все попытки увеличить фторионную проводимость тисонитов и флюоритов, все же самым лучшим фторионным проводником при комнатной температуре является соединение тетрафторстаннат свинца PbSnF_4 [13]. Данное соединение является стехиометрическим, но имеет богатый полиморфизм. Попытки увеличения его проводимости за счет введения примесей малоэффективны. Единственный способ, который позволил этого достичь – легирование тетрафторстанната

свинца фторидом лития [4]. Увеличение проводимости PbSnF_4 является перспективной задачей. Понять механизм фторионной проводимости данного соединения можно путем рассмотрения строения соединений, имеющих фрагменты структуры, как в соединении PbSnF_4 . Непосредственное изучение тетрафторстанната свинца [14] значительно затруднено в связи с полиморфизмом и заторможенностью фазовых переходов. Все полиморфные модификации соединения PbSnF_4 представлены трехслойной плотнейшей упаковкой катионов. Катионы, формирующие упаковку, собраны в плотные слои, которые чередуются парами Sn-Sn-Pb-Pb , в промежутках между слоями атомов олова анионы фтора отсутствуют. Подобное слоистое строение наблюдается на пентафтордистаннатах щелочных металлов. Они являются стехиометрическими соединениями с высокой подвижностью ионов фтора. Анализ их строения и параметров ионной проводимости позволит лучше понять механизм ионной проводимости соединения PbSnF_4 и, возможно, выявить способы ее увеличения.

Рассмотрим последовательно пентафтордистаннаты щелочных металлов. У фторстаннатов атомы фтора, координирующие олово(II), располагаются в одной полусфере. Фактически атомы олова своим фтором координируют щелочные металлы, поэтому фторстаннаты лития не образуются. Стерически атом лития при своем малом размере не сможет координировать такие крупные структурные фрагменты.

Структура пентафтордистанната натрия состоит из цепочек катионов олова, располагающихся вдоль направления оси четвертого порядка. Катионы олова образуют тетраэдры, которые соединены между собой по ребру. Анионы фтора в координационной сфере атома олова имеют между собой углы немного меньше прямого и развернуты наружу от оси тетраэдров олова. При этом атомы фтора координируют атомы натрия, располагающиеся в каналах между цепочками. Все атомы

фтора сильно связаны с атомами олова, что объясняет самую худшую фторионную проводимость по сравнению с остальными фторстаннатами щелочных металлов.

Для соединений калия, рубидия и цезия катионы располагаются по закону трехслойной плотнейшей кубической упаковки (не идеальной). В случае калия и рубидия (рис. 2, 3) плотнейшие слои чередуются как $A_{\text{Sn}}, B_{\text{Sn}}, C_{\text{Me}}$ ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}$). В пространстве между слоями олова атомы фтора отсутствуют. Довольно прочно зафиксирован атом фтора, у которого связь с атомом олова располагается перпендикулярно плоскости атомов олова. Остальные атомы фтора образуют практически плоскость вблизи атомарного слоя олова. Анионы фтора в этих слоях располагаются статистически под тетраэдрическими пустотами или вблизи их положения. Фактически этими атомами фтора осуществляется перенос заряда. Проводимость в объеме кристалла является анизотропной и двумерной. Рубидиевый пентафтордистаннат имеет большую фторионную проводимость (табл. 4) по сравнению с калиевым за счет увеличения расстояний в слоях атомов олова, что создает более широкие и глубокие долины на атомной поверхности атомов олова для перемещения ионов фтора.

При переходе к пентафтордистаннату цезия данное строение претерпевает изменение (рис. 4), катионы также формируют трехслойную плотнейшую упаковку, плоскости олова и цезия образуют плотно упакованные слои, перпендикулярные оси четвертого порядка [11]. В пространстве между катионами олова отсутствуют атомы фтора. Прочно зафиксированный атом фтора своей связью Sn-F перпендикулярен плоскости атомов олова. Подвижные атомы фтора образуют плоскость, параллельную поверхности слоя катионов олова, и располагаются в промежутках между ближайшими соседями, поскольку атомы цезия находятся над пустотами упаковки олова, тем самым препятствуя свободному перемещению атомов фтора по атомной поверхности слоя олова. Данный

Таблица 4. Сравнение электрофизических и кристаллохимических характеристик фторстаннатов
Table 4. Comparison of the electrophysical and crystallochemical characteristics of fluorostannates

Соединение Compound	Проводимость при комнатной температуре, См/см [2] Conductivity at the room temperature, S/cm [2]	Энергия активации, эВ [2] Activation energy, eV [2]	Межслоевое расстояние между слоями катионов Sn, Å Interlayer distance between the Sn cation layers, Å	Расстояние между катионами Sn внутри слоя, Å Distance between the Sn cations inside the layer, Å
NaSn_2F_5	$8 \cdot 10^{-9}$	0.57	—	—
KSn_2F_5	$5 \cdot 10^{-6}$	0.55	3.444	4.200
RbSn_2F_5	$2 \cdot 10^{-5}$	0.68	3.491	4.358
CsSn_2F_5	$4 \cdot 10^{-8}$	0.76	3.227	4.260
PbSnF_4	$(1-10) \cdot 10^{-3}$	0.11–0.42	3.042	4.224

факт объясняет резкое падение величины фторионной проводимости цезиевой соли на три порядка и увеличение энергии активации (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована возможность получения фторстанатов лития в системе LiF-SnF_2 путем сплавления фторида лития и фторида олова(II) в молярных соотношениях 1:2 и 2:1. По данным РФА соединений и твердых растворов не обнаружено. Это связано с невозможностью координации атомом лития крупных структурных фрагментов, характерных для пентафтордиантатов щелочных металлов.

Выполнен синтез из водных растворов и рентгенофазовое исследование кристаллов пентафтордиантатов щелочных металлов (натрия, калия, рубидия и цезия). Результаты индирования данных РФА подтвердили однофазность полученных образцов и соответствие составу MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Рассчитанные по методу наименьших квадратов параметры ячеек для NaSn_2F_5 ($P4_2/nbc$, $a = 9.035(2) \text{ \AA}$, $c = 13.715(5) \text{ \AA}$, $V = 1119.6(4) \text{ \AA}^3$) и KSn_2F_5 ($P3$, $a = 7.293(6) \text{ \AA}$, $c = 9.862(2) \text{ \AA}$, $V = 454.2(7) \text{ \AA}^3$) показали хорошую сходимость с литературными данными и данными карточек порошковой базы PCPDFWIN. В ходе кристаллохимического анализа пентафтордиантатов было выявлено, что соединения MeSn_2F_5 ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), обладающие высокой фторионной проводимостью, имеют слоистую структуру, соответствующую трехслойной упаковке типа флюорита, в которой пары слоев олова чередуются со слоями катионов щелочного металла Sn-Sn-Me ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Параметры приведенных флюоритоподобных ячеек закономерно увеличиваются вниз по группе: $5.694 \text{ \AA}$ (KSn_2F_5), $5.846 \text{ \AA}$ (RbSn_2F_5), $6.100 \text{ \AA}$ (CsSn_2F_5). Для пентафтордиантатов калия и рубидия слои Sn-Sn-Me ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}$) являются плотнейшими, и проводимость возрастает от KSn_2F_5 к RbSn_2F_5 . Пентафтордиантат рубидия RbSn_2F_5 изоструктурен KSn_2F_5 , на основании чего соединение было переиндировано на гексагональную ячейку с параметрами $a = 7.40(3) \text{ \AA}$, $c = 10.12(6) \text{ \AA}$. У соединения CsSn_2F_5 слои Sn-Sn-Cs плотные, а не плотнейшие, и ориентированы вдоль одной из осей четвертого порядка флюоритового мотива. Проводимость по фтору значительно снижается из-за глобальной перестройки катионной упаковки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S., Gross A., Weil M., Fichtner M., Hörmann N. Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes. *J. Fluor. Chem.* 2016;182:76–90. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.002>

Пентафтордиантат цезия CsSn_2F_5 переиндирован с ромбической (по литературным данным) на моноклинную сингонию с параметрами ячейки $a = 10.03(4) \text{ \AA}$, $b = 5.92(7) \text{ \AA}$, $c = 11.96(9) \text{ \AA}$, $\beta = 107.4(5)^\circ$. Удивительно, что по строению и упаковке слоев самым близким к PbSnF_4 является CsSn_2F_5 . Это говорит о том, что механизм проводимости в них отличается. Возможно, если удастся получить соединение PbSnF_4 или аналогичное ему соединение BaSnF_4 с типом упаковки катионных слоев, как у KSn_2F_5 и RbSn_2F_5 , то получится достичь более высокого значения фторионной проводимости. Каким образом это сделать, пока до конца не ясно.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук с использованием оборудования Центра коллективного пользования МИРЭА – Российского технологического университета при поддержке Минобрнауки России.

Acknowledgments

This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education within the State assignment of Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics,” Russian Academy of Sciences, and was performed using the equipment of the Shared Science and Training Center for Collective Use of MIREA – Russian Technological University.

Вклад авторов

Р.М. Закалюкин – проведение синтеза, рентгенофазового анализа и кристаллохимического анализа, написание текста статьи, индирование дифрактограмм;

Е.А. Левкевич – проведение синтеза, работа с литературными данными, написание и оформление текста статьи, индирование дифрактограмм;

А.В. Николаева – проведение синтеза, работа с литературными данными, индирование дифрактограмм.

Author contributions

R.M. Zakalyukin – conducting synthesis, X-ray diffraction analysis, and crystallochemical analysis, writing the text of the article, powder diffraction patterns indexing;

E.A. Levkevich – conducting synthesis, working with the literature, writing and editing the text of the article, powder diffraction patterns indexing;

A.V. Nikolaeva – conducting synthesis, working with the literature, powder diffraction patterns indexing.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S., Gross A., Weil M., Fichtner M., Hörmann N. Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes. *J. Fluor. Chem.* 2016;182:76–90. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.002>

2. Sorokin N.I. SnF_2 -Based Solid Electrolytes. *Inorg. Mater.* 2004;40(9):989–997. <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000041335.17098.d1>
3. Подгорбунский А.Б., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Гончарук В.К., Кавун В.Я., Усольцева Т.И. Влияние фторидов элементов первой группы на ионную проводимость системы SnF_2 -MF. *Вестник ДВО РАН*. 2010;5(153):12–17.
4. Podgorbunsky A.B., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Comparison of superionic phases for some fluorine conducting materials. *Physics Procedia*. 2012;23:94–97. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.01.024>
5. Donaldson J.D., O'Donoghue J.D. Complex tin(II) fluorides. *J. Chem. Soc.* 1964;44:271–275. <https://doi.org/10.1039/JR9640000271>
6. McDonald R., Larson A., Cromer D.T. The crystal structure of sodium pentafluorodistannate (II), NaSn_2F_5 . *Acta Cryst.* 1964;17(9):1104–1108. <https://doi.org/10.1107/S0365110X64002894>
7. Vilminot S., Bachmann R., Schulz H. Structure and conductivity in KSn_2F_5 . *Solid State Ionics*. 1983;9–10(1):559–562. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90295-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90295-3)
8. Vilminot S., Schulz H. Evidence for a new structural modification in KSn_2F_5 . *Acta Cryst. Section B: Structural Science*. 1988;44(33):233–236. <https://doi.org/10.1107/S0108768188001260>
9. Yamada K., Ahmad M.M., Ohki H., Okuda T., Ehrenberg H., Fuess H. Structural phase transition of the two-dimensional fluoride ion conductor KSn_2F_5 studied by X-ray diffraction. *Solid State Ionics*. 2004;167(3–4):301–307. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.09.004>
10. Donaldson J.D., O'Donoghue J.D., Oteng R. Formation of Complex Tin(II) Species in Molten Tin(II) Fluoride. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. 1965:3876–3879. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9650003854>
11. Berastegui P., Hull S., Eriksson S.G. A high temperature superionic phase of CsSn_2F_5 . *J. Solid State Chem.* 2010;183(2):373–378. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.11.020>
12. Zhurov V.V., Ivanov S.A. Profit Computer Program for Processing Powder Diffraction Data on an IBM PC Computer with a Graphic User Interface. *Cryst. Rep.* 1997;42:202–206.
13. Zakalyukin R.M., Levkevich E.A., Kumskov A.S., Orekhov A.S. Superionic conductor PbSnF_4 in the inner channel of SWNT. AIP Conference Proceedings. 2018;1957(1):030001. <https://doi.org/10.1063/1.5034325>
14. Fedorov P.P., Goncharuk V.K., Maslennikova I.G., Telin I.A., Glazunova T.Yu. Diagram of the PbF_2 - SnF_2 system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016;61(2):239–242. <https://doi.org/10.1134/S0036023616020078>
2. Sorokin N.I. SnF_2 -Based Solid Electrolytes. *Inorg. Mater.* 2004;40(9):989–997. <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000041335.17098.d1>
3. Podgorbunsky A.B., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Goncharuk V.K., Kavun V.Ya. Usoltseva T.I. Effect of fluorides of the first group elements on the ionic conductivity of SnF_2 -MF system. *Vestnik DVO RAS*. 2010;5(153):12–17 (in Russ.).
4. Podgorbunsky A.B., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Comparison of superionic phases for some fluorine conducting materials. *Physics Procedia*. 2012;23:94–97. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.01.024>
5. Donaldson J.D., O'Donoghue J.D. Complex tin(II) fluorides. *J. Chem. Soc.* 1964;44:271–275. <https://doi.org/10.1039/JR9640000271>
6. McDonald R., Larson A., Cromer D.T. The crystal structure of sodium pentafluorodistannate(II), NaSn_2F_5 . *Acta Cryst.* 1964;17(9):1104–1108. <https://doi.org/10.1107/S0365110X64002894>
7. Vilminot S., Bachmann R., Schulz H. Structure and conductivity in KSn_2F_5 . *Solid State Ionics*. 1983;9–10(1):559–562. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90295-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90295-3)
8. Vilminot S., Schulz H. Evidence for a new structural modification in KSn_2F_5 . *Acta Cryst. Section B: Structural Science*. 1988;44(33):233–236. <https://doi.org/10.1107/S0108768188001260>
9. Yamada K., Ahmad M.M., Ohki H., Okuda T., Ehrenberg H., Fuess H. Structural phase transition of the two-dimensional fluoride ion conductor KSn_2F_5 studied by X-ray diffraction. *Solid State Ionics*. 2004;167(3–4):301–307. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.09.004>
10. Donaldson J.D., O'Donoghue J.D., Oteng R. Formation of Complex Tin(II) Species in Molten Tin(II) Fluoride. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. 1965:3876–3879. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9650003854>
11. Berastegui P., Hull S., Eriksson S.G. A high temperature superionic phase of CsSn_2F_5 . *J. Solid State Chem.* 2010;183(2):373–378. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.11.020>
12. Zhurov V.V., Ivanov S.A. Profit Computer Program for Processing Powder Diffraction Data on an IBM PC Computer with a Graphic User Interface. *Cryst. Rep.* 1997;42:202–206.
13. Zakalyukin R.M., Levkevich E.A., Kumskov A.S., Orekhov A.S. Superionic conductor PbSnF_4 in the inner channel of SWNT. AIP Conference Proceedings. 2018;1957(1):030001. <https://doi.org/10.1063/1.5034325>
14. Fedorov P.P., Goncharuk V.K., Maslennikova I.G., Telin I.A., Glazunova T.Yu. Diagram of the PbF_2 - SnF_2 system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016;61(2):239–242. <https://doi.org/10.1134/S0036023616020078>

Об авторах:

Закалюкин Руслан Михайлович, к.х.н., доцент кафедры электротехнических систем Института телекоммуникационных и радиотехнических систем ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); старший научный сотрудник Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук (119333, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 59). E-mail: rmzakalyukin@mitht.ru. Scopus Author ID 6602502445, ResearcherID O-3799-2014, <https://orcid.org/0000-0002-4398-4893>

Левкевич Екатерина Александровна, ассистент кафедры электротехнических систем Института телекоммуникационных и радиотехнических систем ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); аспирант Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук (119333, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 59). E-mail: levkevich@mitht.ru. Scopus Author ID 57207661566, ResearcherID Z-1981-2018, <https://orcid.org/0000-0003-2668-1783>

Николаева Анастасия Владимировна, студентка Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1, с.3). E-mail: nnik3003@bk.ru. <https://orcid.org/0000-0001-9564-7736>

About the authors:

Ruslan M. Zakalyukin, Cand. Sci. (Chem.), Senior Lecturer, Department of Electrotechnical Systems, Institute of Radio Engineering and Telecommunication Systems, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia); Senior Researcher, Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics,” Russian Academy of Sciences (59, Leninskii pr., Moscow, 119333, Russia). E-mail: rmzakalyukin@mitht.ru. Scopus Author ID 6602502445, ResearcherID O-3799-2014, <https://orcid.org/0000-0002-4398-4893>

Ekaterina A. Levkevich, Teaching Assistant, Department of Electrotechnical Systems, Institute of Radio Engineering and Telecommunication Systems, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia); Postgraduate Student, Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics,” Russian Academy of Sciences (59, Leninskii pr., Moscow, 119333, Russia). E-mail: levkevich@mitht.ru. Scopus Author ID 57207661566, ResearcherID Z-1981-2018, <https://orcid.org/0000-0003-2668-1783>

Anastasia V. Nikolaeva, Student, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1, Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia) E-mail: nnik3003@bk.ru. <https://orcid.org/0000-0001-9564-7736>

*Поступила: 03.06.2021; получена после доработки: 25.06.2021; принята к опубликованию: 04.10.2021.
The article was submitted: June 03, 2021; approved after reviewing: June 25, 2021; accepted for publication: October 04, 2021.*