

Облікова картка НДДКР

Державний обліковий номер: 0217U007469

Державний реєстраційний номер: 0116U002521

Відкрита

Дата реєстрації: 15-01-2018



1. Етапи виконання

Номер етапу: 02

Назва етапу: Лантанідвмісні поліоксовольфрамати та поліоксомолібдати: синтез, будова, властивості

Початок етапу: 01-2017

Закінчення етапу: 12-2017

Вид звітнього документа: Проміжний звіт

2. Виконавець

Назва організації: Донецький національний університет імені Василя Стуса

Код ЄДРПОУ/ІПН: 02070803

Підпорядкованість: Міністерство освіти і науки України

Адреса: 21021, м.Вінниця, вул. 600-річчя, 21

Телефон: +38 (0432) 50-89-30

Телефон: +38 (0432) 50-87-78

E-mail: res.pro-rector@donnu.edu.ua

WWW: www.donnu.edu.ua

Інше:

3. Власник результатів НДДКР (продукції)

Назва організації: Донецький національний університет імені Василя Стуса

Код ЄДРПОУ/ІПН: 02070803

Адреса: вул. 600-річчя, 21, м. Вінниця, Вінницький р-н., Вінницька обл., 21021, Україна

Підпорядкованість: Міністерство освіти і науки України

Телефон: 380432508930

E-mail: rector@donnu.edu.ua

WWW: http://www.donnu.edu.ua/

4. Джерела та напрями фінансування

Підстава для проведення робіт: 34 - договір (замовлення) з центральним органом виконавчої влади, академією наук (головними розпорядниками бюджетних коштів на проведення НДДКР)

КПКВК: 2201040

Напрямок фінансування: 2.1 - фундаментальні дослідження

Джерела фінансування

Джерело фінансування: 7713 - кошти держбюджету

Фактичний обсяг фінансування за звітний етап: 311.11 тис. грн.

5. Науково-технічна робота

Назва роботи (укр)

Поліоксомолібдати та поліоксовольфрамати з одно-, дво- та тризарядними катіонами металів для створення новітніх матеріалів

Назва роботи (англ)

Polyoxomolybdates and polyoxotungstates with single, double, and triple charged metal cations for the development of new materials

Реферат (укр)

Визначені умови синтезу та одержані 14 нових гетерополігексавольфрамонікелатів(II) лантанідів $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) із розчинів системи $\text{Ni}^{2+}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ ($n(\text{Ni}^{2+}):n(\text{WO}_4^{2-}):n(\text{H}^+)=1:6:6$). Методом ІЧ-спектроскопічного аналізу показано, що ІЧ-спектри усіх солей в області коливань Вольфрам-Оксиген ($400-1000 \text{ см}^{-1}$) мають однаковий вид й аніони в отриманих солях відносяться до структури Андерсона $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_4^-$. Встановлено, що положення смуги поглинання, що відповідає валентним коливанням зв'язку $\text{W}=\text{O}$ для ряду солей $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ майже не змінюється ($949-952 \text{ см}^{-1}$). У той час як положення смуг поглинання валентних коливань у місткових фрагментах $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ в областях $660-673 \text{ см}^{-1}$ та $876-886 \text{ см}^{-1}$ змінюються в більшому ступені й залежать від порядкового номера лантаніду практично лінійно. Показано, що на залежностях смуг поглинання в спектрах гетерополігексавольфрамонікелатів(II) лантанідів від значення мультиплетності (S), кутового (J) та орбітального (L) моментів спостерігається вторинна періодичність. Вивчено взаємодію в розчинах системи $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ в області кислотності $Z = 0.80-1.20$ та одержано дані про можливість утворення трьох неописаних у літературі солей із гетерополідекавольфрамосамарат (III)-аніоном $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ($Z=0.80$), $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($Z=0.90$) та $\text{Na}_5\text{H}_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ($Z=1.00$) та однієї солі з аніоном паравольфрамату Б $\text{Sm}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 104\text{H}_2\text{O}$. Розроблено умови синтезу натрію гетерополідекавольфрамодиспрозіату(III) $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. Проведено рентгеноструктурний аналіз й одержано модель кристалічної структури $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ($a = 12.966(3)\text{Å}$, $b = 12.977(3)\text{Å}$, $c = 40.772(3)\text{Å}$, $\alpha=82.78(3)^\circ$, $\beta=83.08(3)^\circ$, $\gamma=77.22(3)^\circ$, $V = 6606.9(4) \text{ Å}^3$, $Z=4$, триклінна сингонія, пр.гр. P1). Встановлено, що заміщення рідкісноземельних елементів на Кадмій в моноклінних сполуках Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}$) призводить до утворення кубічної фази, яка має структуру флюориту. Системи $\text{Ln}_2-\text{x}\text{Cd}\text{x}\text{MoO}_6-\text{x}/2$ досліджені методами рентгенофазового аналізу (в тому числі за методом Ритвельда), скануючої електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопією, а також вимірюванням імпедансу.

Реферат (англ)

The conditions for the direct synthesis of 14 new lanthanide heteropoly hexatungstonickelates(II) $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) from the $\text{Ni}^{2+}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ ($n(\text{Ni}^{2+}):n(\text{WO}_4^{2-}):n(\text{H}^+)=1:6:6$) solutions were elaborated. Using FTIR spectroscopy it was shown that FTIR spectra for all lanthanide salts follow a common pattern in the Tungsten-Oxygen framework ($400-1000 \text{ cm}^{-1}$) and heteropoly anion $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_4^-$ contained in the isolated salts has an Anderson-type structure. It was found out that the position of the absorption band corresponding to stretching vibrations of the $\text{W}=\text{O}$ bond for a number of $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ salts remains practically unchanged ($949-952 \text{ cm}^{-1}$). At the same time, the position of the absorption bands of stretching vibrations in $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ bridge fragments in the $660-673 \text{ cm}^{-1}$ and $876-886 \text{ cm}^{-1}$ regions varies more and practically linearly depends on the ordinal number of the lanthanide. It was shown that on the dependences of the absorption bands at $470-488 \text{ cm}^{-1}$ vs. values of multiplicity (S) and angular moments (J) the pronounced "Gadolinium break" and "double-double effect" are observed due to the spin-spin interactions. The spin-orbital interactions are apparent as tetrad effect on the dependences of the same absorption bands vs. values of orbital (L) moments. The conditions for the synthesis of novel dysprosium (III)-containing salt with heteropoly tungstate anion were determined. By

the methods of chemical analysis and FTIR spectroscopy it was shown that sodium heteropoly decatungstatedysprosiate(III) $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ was precipitated from Na_2WO_4 solution under $Z = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{WO}_4^{2-}]} = 0.80$ after adding of acetone. An X-ray single crystal analysis was carried out and model of crystal structure for $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ($a = 12.966(3)\text{\AA}$, $b = 12.977(3)\text{\AA}$, $c = 40.772(3)\text{\AA}$, $\alpha = 82.78(3)^\circ$, $\beta = 83.08(3)^\circ$, $\gamma = 77.22(3)^\circ$, $V = 6606.9(4)\text{\AA}^3$, $Z = 4$, triclinic crystal system, space group $P1$) was obtained. Interaction in the solutions of $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ - Na_2WO_4 - HNO_3 - H_2O system in the range of acidity Z from 0.80 to 1.20 range was studied; the data confirming possible formation of three previously undescribed salts with heteropoly decatungstatesamarate (III)-anion - $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 0.80$), $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 0.90$) and $\text{Na}_5\text{H}_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1.00$), as well as one salt with paratungstate B anion $\text{Sm}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 104\text{H}_2\text{O}$ was obtained. Substitution rare-earth elements for cadmium in the monoclinic compounds Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}$) leads to the formation of fluorite-related cubic structure. Series $\text{Ln}_{2-x}\text{Cd}_x\text{MoO}_6$ was investigated by XRD (with structure refinement), scanning electron microscopy, FTIR-spectroscopy and conductivity measurements.

Індекс УДК: 546, 546(786+65+66) + 546(776+65+66) + 539.26+543.427.34

Коди тематичних рубрик НТІ: 31.17.15

6. Науково-технічна продукція (НТП)

НТП 1

Назва продукції (укр): Методика одержання кремнієвих оксиапатитів натрію та рідкісноземельних металів

Назва продукції (англ): Procedure for obtaining of silicon oxyapatites of sodium and rare earth metals

Очікувані результати:

Галузь застосування: 85.42 Вища освіта. 72.10 Дослідження й експериментальні розробки у сфері природничих і технічних наук

Опис продукції (укр): Методика одержання кремнієвих оксиапатитів натрію та рідкісноземельних металів у вигляді порошку, який включає розчинення натрію карбонату й оксидів рідкісноземельних металів у концентрованій нітратній кислоті, переведення їх у тартрати дією тартратної кислоти з подальшою стабілізацією амонію нітратом, змішування тартратів із тетраетоксисиланом, гідроліз одержаного розчину аміаком, сушіння гелю за 80-120°C та відпалювання за 500 та 700°C протягом 6 годин за кожної температури та за 1000°C протягом 10 годин.

Соціально-економічна спрямованість НТП:

Стадія завершеності НТП: Звіт по НДДКР

Впровадження НТП: Не впроваджено

Строки впровадження: 2018-2019, ДонНУ імені Василя Стуса

Виробник продукції: ДонНУ імені Василя Стуса

Споживачі продукції: науково-дослідні інститути, вищі навчальні заклади, підприємства з виготовлення люмінофорів

Перспективні ринки: ринок освітніх і наукових послуг України та світу, ринок люмінофорів

Права інтелектуальної власності: Отримано патент

Форми та умови передачі продукції: Продаж ліцензії

НТП 2

Назва продукції (укр): Методика одержання лантанод(III)-вмісних поліоксовольфраматів $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} =$ лантанод, Y)

Назва продукції (англ): Procedure for the obtaining of lanthanide(III)-containing polyoxotungstates $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{lanthanide}, \text{Y}$)

Очікувані результати:

Галузь застосування: 85.42 Вища освіта. 72.10 Дослідження й експериментальні розробки у сфері природничих і технічних наук

Опис продукції (укр): Методика одержання кристалічних солей лантанод(III)-вмісних поліоксовольфраматів із аніоном зі

структурою Пікока-Уіклі, $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln=лантаноїд, Y), що включає послідовне додавання розчинів натрію вольфрамату, нітратної кислоти й лантаноїду нітрату у стехіометричному відношенні, який відрізняється тим що проводиться висолювання діє апротонного розчинника ацетону, витримування розчину з кристалами у щільно закритій хімічній склянці за 6°C упродовж 48 годин, фільтрування, промивання охолодженою до 6°C сумішшю вода : ацетон (1:1), висушування на повітрі за 20–25°C протягом 24 годин. Методика синтезу лантаноїд(III)-вмісних гетерополідекавольфраматів дозволяє отримувати цільовий продукт у вигляді порошків із розміром зерен 200–450 нм, або у вигляді ігольчатих кристалів. Методика може бути використана для отримання люмінофорів на основі лантанідів.

Соціально-економічна спрямованість НТП:

Стадія завершеності НТП: Звіт по НДДКР

Впровадження НТП: Впроваджено

Строки впровадження: 2017 рік, ДонНУ імені Василя Стуса

Виробник продукції: ДонНУ імені Василя Стуса

Споживачі продукції: науково-дослідні інститути, вищі навчальні заклади, підприємства з виготовлення люмінофорів

Перспективні ринки: ринок освітніх і наукових послуг України та світу, ринок люмінофорів

Права інтелектуальної власності: Отримано патент

Форми та умови передачі продукції: Продаж ліцензії

7. Бібліографічний опис

1. Borysova K.V., Getman E.I. Chapter 48. Sol-gel Synthesis and Conductivity $\text{NaLn}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ // In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. NANO 2016. Springer Proceedings in Physics. – Springer, Cham. – 2017. – Vol. 195. – P. 631–637. (SCOPUS) https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-319-56422-7_48 (1,2 д.а.).
2. Неділько С.А. Будова атома та періодичність: навчальний посібник (для студентів хімічного факультету освітньо-кваліфікаційного рівня підготовки "Бакалавр" напряму підготовки "Хімія"); видання друге / укладачі: С.А. Неділько, Г.М. Розанцев, С.В. Радіо. ? К.: ЦП "Компринт", 2017. ? 162 с. (10,5 д.а.).
3. Розанцев Г.М., Радіо С.В., Гумерова Н.І., Борисова К.В., Єрошина К.В. Координаційна хімія: Навчальний посібник для студентів спеціальності "Хімія" денної і заочної форм навчання. – Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2017.
4. Розанцев Г.М., Радіо С. В., Гумерова Н.І., Борисова К.В., Князева А.С. р-Елементи VIII-VII груп: Навчально-методичний посібник з курсу "Неорганічна хімія" (для студентів спеціальності "Хімія"). – Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2017.
5. Гетьман Е.І., Радіо С.В. Энергии смешения (параметры взаимодействия) и температуры распада в твердых растворах монацитов редкоземельных элементов состава $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53, № 7. – С. 732–736. (Get'man E.I., Radio S.V. Mixing Energies (Interaction Parameters) and Decomposition Temperatures in Solid Solutions of Monazites of Rare Earth Elements with Structure $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ // Inorganic Materials. – 2017. – Vol. 53, No. 7. – P. 718–721. DOI: 10.1134/S0020168517070044).
6. Розанцев Г.М., Гумерова Н.І., Марийчак А.Ю., Усачов О.М., Радіо С.В. Вторичная периодичность характеристических полос поглощения в ИК-спектрах гетерополигексавольфрамоникелатов(II) лантанидов // Вопросы химии и химической технологии. – 2017. – № 3 (112). – С. 25–32.
7. Марийчак А.Ю., Розанцев Г.М., Радіо С.В. Синтез и исследование гетерополидекавольфрамосамаратов(III) с анионом со структурой Пикока-Уикли // Вопросы химии и химической технологии. – 2017. – № 6 (115). – С. 23–31.
8. Игнатьева В.В., Вавилова С.М., Розанцев Г.М. Термодинамическая вероятность процессов комплексообразования в растворах поливольфраматотербиатов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2017. – Т. 19, № 2. – С. 205–214.
9. Get'man E.I., Ignatov A.V., Prisedsky V.V., Borysova K.V. Complete and limited substitution of rare-earth elements in apatite silicates $\text{La}_{(9-x)}\text{Ln}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ // Solid State Sciences. – 2018. – Vol. 76. – P. 8–14.
10. Марийчак А.Ю., Розанцев Г.М., Радіо С.В. Синтез, ИК-спектроскопический анализ и микроморфология поверхности Ce(III) и Ce(IV) -содержащих гетерополивольфраматов с анионом со структурой Пикока-Уикли // Вісник Одеського національного університету. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 3 (63). – С. 42–52. DOI: [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3\(63\).109388](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3(63).109388).
11. Пат. 114285. Спосіб одержання кремнієвих оксіапатитів натрію та рідкісноземельних металів. Гетьман Е.І., Пасічник Л.В., Борисова К.В., Чебишев К.О., Радіо С.В. (Україна) Заявка № u201607529 від 11.07.2016, МПК (2006) C01D 7/00, C01B 33/00, C01B 33/20 (2006.01), дата публікації 10.03.2017, Бюл. № 5. – 4 с.
12. Пат. 121322. Спосіб одержання лантаноїд(III)-вмісних поліоксвольфраматів. Марийчак О.Ю., Розанцев Г.М., Радіо С.В. (Україна) Заявка № u2017 07269 від 10.07.2017, МПК (2017.01) C01G 41/00, C30B 29/32 (2006.01), дата публікації 27.11.2017, Бюл. № 22. – 5 с.

8. Звітна документація

Кількість сторінок в звіті: 87

Мова звіту: Українська

Кількість файлів у звіті: 1

9. Заключні відомості

Перелік осіб-виконавців

Єрошина Катерина Вікторівна

Іванцова Елла Сергіївна

Арзамасцева Тетяна Олександрівна

Баумер Вячеслав Миколайович

Борисова Катерина Володимирівна

Гетьман Євген Іванович

Гумерова Надія Ісмагілівна

Марійчак Олександра Юріївна

Радіо Сергій Вікторович

Розанцев Георгій Михайлович

Румянцева Жанна Олександрівна

Усачов Олег Михайлович

Керівник організації:

Проректор з наукової роботи Хаджинов Ілля Васильович

Керівники роботи:

Розанцев Георгій Михайлович (д. х. н., професор)

**Керівник відділу реєстрації наукової діяльності
УкрІНТЕІ**



Юрченко Т.А.