



Институт по обща и неорганична химия
Българска академия на науките

информационен бюлетин

брой 62

27 октомври 2011 г.

ОТЧЕТЕН ДОКЛАД

на Института по обща и неорганична химия

за 2010 г.

Проблематика на ИОНХ

1.1. Връзка с политиките и програмите от приетите от ОС на БАН на 23.03.2009 г. ”Стратегически направления и приоритети на БАН през периода 2009-2013 г.”

Проблематиката на ИОНХ е насочена към химия на материалите с приоритет върху синтеза и охарактеризирането на нови високотехнологични материали с приложение в индустрията и нови материали свързани с опазването на околната среда, както и оползотворяването на природните химични ресурси. Основният подход в научно-изследователската дейност на ИОНХ е системното изучаване на фундаменталните закономерности „състав-структура-свойство” чрез разработването на нови техники за синтез, въвеждането на нови методи на анализ и съвременни изчислителни методи.

За реализиране на научната политика на Института през 2005 г. в рамките на проект към Шестата рамкова програма на Европейската комисия към ИОНХ бе създаден Център на компетентност за многофункционални материали и нови процеси с екологична насоченост, а в края на 2008 по конкурс за „Изграждане на центрове за висши постижения” на Фонд „Научни изследвания” бе създаден Национален център за нови материали. В края на 2009 г. този Център получи допълнително финансиране от Фонда за доизграждането му. През 2007 г. в ИОНХ бе създаден по програма ФАР Център за трансфер на технологии и иновации с екологична насоченост в областта на неорганичната химия.

Така дефинирана, проблематиката на ИОНХ попада в политиките и програмите от приетите от ОС на БАН на 23.03.2009 г. ”Стратегически направления и приоритети на БАН през периода 2009-2013 г.”, а именно Програма 1.2. „Устойчиво развитие, рационално ефективно използване на природните ресурси”, Програма 1.3. „Конкурентност на българската икономика и на научния иновационен капацитет”, както и програма 2.1. „Технологично развитие и иновации”.

2. Резултати от научната дейност през 2010 г.

Научно-изследователската дейност на Института се развива в три основни тематични направления: неорганично материалознание, явления на твърди повърхности и химичен анализ. Основните резултати от тази дейност през 2010 г. са както следва:

I. НЕОРГАНИЧНО МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ

I.1. Нови методи на синтез и нови материали

Оптимизирани са условията за синтез на наноразмерни прахове от алуминиев и натриево-алуминиев волфрамат с оглед получаването на прозрачна керамика за оптоелектрониката. Приложен е твърдофазен ЯМР за изследване на локалното обкръжение на алуминия в образуващите се фази.

Изследвани са фазообразуването и стъклообразуването в четирикомпонентните системи: $\text{ZnO-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3$, $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-MoO}_3$ по метода на преохладената стопилка. Получени са данни за тенденцията за застъкляване и структурата на стъклата в изследваните системи

Разработен е нов метод на синтез на литиево-манганови фосфати с оливинова структура и контролирана морфология за катодни материали в литиево-йонни батерии, в основата на който са реакциите на йонен обмен. Синтезирани са композитни катодни материали с обща формула $x\text{Li}_2\text{MnO}_3+(1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. с размери на частиците в микро- и наноразмерната област. Материалите показват добри електрохимични характеристики при многократно циклиране и различни скорости на заряд/разряд. Електронен парамагнитен резонанс и ядрено-магнитен резонанс са използвани за изучаване на локалната структура и окислителното състояние на никелови и манганови йони в слоести оксиди, както и за изясняване на механизма на електрохимичната реакция на наноразмерни сплави на желязо и калай като електродни материали в литиево-йонни батерии.

Синтезирани са материали за акумулиране на водород на основата на магнезий с добавки от активен въглен от кайсиеви костилки. Установен е съставът с най-добри адсорбционно-десорбционни характеристики, включително при продължително циклиране.

При изследването на термоелектричните свойства на перовскитоподобни оксиди е установено, че заместването на кобалта с никел или желязо в лантан-кобалтовите оксиди води до получаването на материали с подобрени свойства в сравнение чистите кобалтови перовскити. Синтезирани са и структурно са охарактеризирани нови слоести оксиди на основата на натрий и манган с потенциално приложение като термоелектрични материали.

По метода на горене от разтвор са синтезирани серия от фази със състав $Pb_1Ba_1Fe_{2-x}Co_xO_5$ ($0 < x < 1$). Фазите са представители на нов структурен клас, спадащ към анион-дефицитните перовскити и представляват интерес като магнитни и магнитоелектрични материали. Разработен е нов метод на синтез на наноразмерни суперпарамагнитни магнетит и кобалтов ферит.

Чрез модифициран зол-гел метод и спрей-пиролиза са синтезирани наноразмерни прахове и тънки поръозни слоеве на основата на цинков и титанов оксид с фотокаталитични свойства.

Синтезирани са многокомпонентни сплави на основата на никел и кобалт с използване методите на механохимията и праховата металургия. Сплавите са получени с използване на оригинална безотпадна и енергоспестяваща технология и са приложими в имплантологията и денталната техника.

Разработени са при биомиметични условия методи за синтез на прекурсори за биоактивни наноразмерни поръозни калциево-фосфатни керамики и цименти. Получени са модифицирани с цинк и магнезий калциеви фосфати. Установено е, че полимерните матрици полиакриламид–полибетасулфобетаин, желатин и полихидроксibuтират-поликапролактон са подходящи за израстване на калциеви-фосфати и получаване на композити с биологично значение.

Чрез метода на матрична инфрачервена спектроскопия е направен сравнителен анализ на системата от водородни връзки в Тутонови соли на преходните метали и магнезия. Установено е, че заместването на калиеви йони с амониеви намалява протон-акцепторния капацитет на сулфатните и селенатни йони, в резултат на което намалява и здравината на водородната връзка.

1.2. Природни продукти и екологичен мониторинг

От оризови люспи е получен порест въглероден материал с ниско пепелно съдържание и висока специфична повърхност.

Обобщени са и са анализирани резултатите от анализа и термодинамично моделиране на проби от повърхности водни системи с широк диапазон на солево съдържание (речни, морски води и черноморска луга) от района на Бургаския залив, Атанасовското езеро, Поморийското езеро, река Ропотамо и река Ахелой (общо 13 станции). С оглед евентуалното приложение на технологиите за производство на неорганични химически продукти от черноморски води и луги към условията на Индийския океан термодинамично са симулирани процесите на кристализация на морска сол от Индийския океан

Чрез фотоелектронна спектроскопия е определен химическия състав на повърхността на соли изкристализирани от вода от Средиземно море и от Мъртво море. Изследването има за цел проверка на разработваните модели за сегрегация на йоните при кристализацията на солите.

II. ЯВЛЕНИЯ НА ТВЪРДИ ПОВЪРХНОСТИ

II.1. Спектроскопско охарактеризиране на повърхности

Приложени са различни спектроскопски техники (основно инфрачервена спектроскопия на адсорбирани молекули-сонди) за изучаване на състоянието на желязните катиони в различни зеолити. Установено е, че желязото е предимно под формата на Fe^{3+} йони. Разработено е приложението на CO като молекула-сонда за фино охарактеризиране на Fe^{2+} йони в различно обкръжение. Изследвания с инфрачервена спектроскопия в *operando* условия показват, че мононитрозилите, формирани с изолираните Fe^{2+} катиони в зеолити, са междинни продукти в процеса на окисления на NO до NO_2 и играят ключова роля в селективната каталитична редукция на NO_x с амоняк.

При изследването на адсорбционните свойства на метал-органичната структура мед-бензен-1,3,5-трикарбоксилат е установено наличието на свързан с бензолната молекула въглероден оксид. Този резултат е ново явление в областта на адсорбционните измервания и разкрива перспективи за значително повишаване на адсорбционния капацитет на метал-органичните структури.

Установено е, че нанодисперсията на рутил се характеризира с необикновено висока киселинност по Люис и върху него протича дисоциативна и молекулна адсорбция на метанол. Получените данни са от особено значение за изясняване на механизма на фоторазлагане на бойни отровни вещества с участието на титанов диоксид.

Изследван е дотиращия ефект на малки добавки от манганов оксид на повърхността на високодисперсни Pt/ Al_2O_3 катализатори в реакцията на окисление на n-хексан. По данни от рентгеновата фотоелектронна спектроскопия образуването на оксидни Mn-Pt кълъстери на повърхността на Al_2O_3 определят по-високата каталитична активност.

С методите на рентгеновата фотоелектронна спектроскопия са изследвани елементния състав и химическото състояние на повърхността на филми от Sn_xNi_y , GeSAs и ZnO получени при различни условия и с приложение като газови сензори, фотокатализатори, слънчеви фотоволтаични клетки, електронни и оптични прибори.

С метода на спектроскопията на разсейване на бавни електрони е изследвана фононната структура на чиста повърхност Ag(100), фононната дисперсия на относително дебел слой от NiO с повърхност (100) получен върху подложка Ag(100), както и повърхност Fe(100) покрита с подреден кислороден слой със симетрия O-(1x1).

II.2. Материали за опазване на околната среда

Установено е, че добавянето на Се към нанесени върху $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ смесени медно-кобалтови катализатори води до съществено повишение на каталитичната им активност при ниски температури по отношение на реакцията на редукция на NO с CO. Използването на смесен носител от типа ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) също повишава каталитичната им активност. Намерено е, че добавки от ниобий към циркониев диоксид предотвратяват окислението на серен диоксид в реакция на селективна редукция на азотни оксиди с пропилен.

Получени са катализатори на основата на лантанов или итриев ферит и кобалтит върху носител $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Установено е, че тези катализатори са перспективни за окисление на ароматни въглеводороди от типа на толуена.

Установено е, че адсорбент на основата на активен въглен с каменовъгленов произход е подходящ за селективна адсорбция в силно кисела среда на злато от водни разтвори в присъствие на други преходни елементи. Окислените модификации на този адсорбент показват по-висока адсорбционна ефективност по отношение на преходнометалните йони при неутрални стойности на рН.

III. МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ

III.1. Аналитична химия

Проведен е елементен анализ на фрагменти от археологични стъкла чрез атомноемисионна спектроскопия с индуктивно свързана плазма, съчетана с електротермично изпарение (ETV-ICP-OES). Определени са типът стъкло, топители, оцветители, обезцветители и рецептурната норма. Резултатите показват приложимостта на ETV-ICP-OES като бърз и ефективен метод за охарактеризиране на археологични стъкла.

Определени са аналитични линии и съответната количествена база данни за спектралните пречения в присъствие на Al, Ca, Mg, Fe и Ti при определянето на елементи с различни потенциали за възбуждане Hg, Se, B, Be, Sb, Ta, Sn, Bi, U, Tl, Zr, Nb, Hf, Ta, Y и Th чрез атомно-абсорбционна спектроскопия с индуктивно-свързана плазма. Проведена е процедура за оптимизиране на работните параметри на плазмата. Базата данни е използвана за анализ на почви, седименти, води и въздух.

Разработен е лабораторен вариант на евтина и екологично чиста технологична схема за растително извличане на Re от териториите на медни рудници и медодобивни предприятия. Използвано е уникалното свойство на Re да се хиперакумулира в люцерна и детелина. Крайният продукт е NH_4ReO_4 с чистота 98 %. Изчислена е рентабилността на метода.

III.2. Теоретична и изчислителна химия

Извършени са квантово-химични изследвания на структурата и оптичните свойства на ацетилацетонатни комплекси на Zr(IV), които се образуват в хода на получаването на хибридни циркониеви зол-гел материали от прекурсор циркониев бутоксид ($Zr(OBu)_4$) и ацетилацетон (AcAc) в разтвор. Моделирани са молекулните свойства на нови биологичноактивни комплекси на кумарин-3-карбоксилова киселина с преходни метали с помощта на съвременни изчислителни методи. С квантово химични методи са изследвани и предсказани структурата и спектроскопските свойства на комплекса на Pr(III) с кумарин-3-карбоксилова киселина, $Pr(CCA)_2(NO_3)(H_2O)$.

Чрез теорията на функционала на плътността са изследвани енергитичното състояние и структурата на халогенидни комплекси на медта. Проведени са теоретични изследвания върху магнитно-структурните корелации при едномолекулни магнити на основата на триядрени Mn комплекси, както и при серия от комплекси на Fe(II) с три-пиролилметиламинови лиганди.

Продължени са теоретичните изследвания върху стабилизиране на високи окислителни състояния на катиони на преходни метали (Sc – Cu) в оксидни клъстери. Определени са оптимални позиции за моно- и диядрени метал-оксидни клъстери (Ti – Cu; Pd) в различен тип зеолити.

2.1. Най-важно и ярко научно постижение

Определяне състоянието на железни катиони в зеолитни катализатори за обезвреждане на азотни оксиди. Ръководител на разработката: доц. д-р Михаил Михайлов

Един от основните съвременни екологични проблеми е обезвреждане на емисии от азотни оксиди. Поради високата им активност в реални условия и висока резистентност към каталитични отрови, желязо-съдържащите зеолити са сред най-перспективните еко-катализатори за решаване на този проблем. Каталитичните отнасяния обаче силно зависят от състоянието на нанесените железни йони. За охарактеризиране на железни катиони в различни зеолити е приложен набор от спектроскопски методи, съчетани с каталитични измервания. Установено е, че в зависимост от условията на обработка и вида на зеолита желязото се стабилизира в различни валентни състояния. Част от Fe^{3+} йоните влизат в състава на високореактивоспособни Fe^{3+} -ОН групи. В условията на селективна каталитична редуция на NOx с амониак те лесно се редуцират до Fe^{2+} . Мононитрозилите, формирани с изолирани Fe^{2+} катиони, са междинни продукти в процеса на окисления на NO до NO_2 и играят ключова роля в процеса. Разработено е и приложението на CO като молекула-сонда за фино охарактеризиране на Fe^{2+} йони. Върху редуцирани образци са открити и нов тип поликарбонилни съединения, които се образуват с участието на Fe^+ йони.

2.2. Най-важно и ярко научно-приложно постижение

Метод за получаване на чист въглерод от оризови люспи. Ръководител на разработката: доц. д-р Иван Узунов

Преработването на различните видове отпадъци, в това число и селскостопанските, в суровинни продукти е от социално-икономическо значение за съвременното общество. В ИОНХ е разработен метод за получаването на въглеродни материали от един традиционен за страната възобновяем селскостопански отпадък - оризови люспи. Методът включва пиролиза на оризовите люспи с последващо отстраняване на силициевия диоксид с флуороводородна киселина и термохимично активиране. Получените въглеродни материали се характеризират с ниско пепелно съдържание (под 1%), висока специфична повърхност (над $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) и високи обем на пори и сорбционен капацитет. Тези материали могат да намерят приложение преди всичко като адсорбенти, носители на катализатори, пълнител за еластомери и други.

3. Международно научно сътрудничество на ИОНХ

3.1. В рамките на договори и спогодби на ниво Академия

През изтеклата 2010 г. учени от ИОНХ са били ръководители на 4 теми по междуакадемични договори и споразумения: 1 – с Чехия, 1 - с Израел, 1 – със Сърбия, и 1 – с Украйна. Също така учени от ИОНХ са работили по 1 договор по междуакадемичната спогодба с Чехия, ръководител на който е учен от друго звено на БАН. Съвместните изследвания с колегите от Чехия, Израел, Сърбия и Украйна са съответно върху метал-органични съединения с приложение като протонни проводници, мониторинг на замърсителите от индустриални зони, електродните материали за литиево-йонни батерии, приложението на катализаторите за обезвреждане на вредни вещества в газове и върху композиционните биоматериали. Ще отбележим, че невъзможността на ЦУ на БАН през 2010 година да финансира визитите у нас на парнърите ни от чужбина, както и да заплаща пътните разноски на нашите учени при командировките им по ЕБР, доведе до намаление на интереса към тази форма на международно сътрудничество.

3.2. На институтско ниво

През 2010 г. в ИОНХ се работеше по два договора от двустранното научно сътрудничество, където финансирането на българското участие е от Фонд „Научни изследвания“. Това са проекти с колеги от Франция на тема ”Златни наночастици в екологичния катализ – синтез, охарактеризиране и оптимизация” и от Индия на тема „Ефективно използване на минерални ресурси на морски води и луги и опазване на околната среда”.

ИОНХ има дългогодишно ползотворно сътрудничество с Университета в град Кан, Френция, в областта на спектроскопското охарактеризиране на нанесени метални клъстери. По проекта през 2010 година усилията бяха концентрирани върху определяне състоянието на нанесени златни частици върху цинков оксид.

Сътрудничеството с Индия е ново - от 2009 г., и е също по традиционна тематика на Института. През годината термодинамично са симулирани процесите на кристализация на морска сол от Индийския океан при различни технологични схеми. Чрез термодинамично моделиране на морската система са оптимизирани условията за обработка на лугите оставащи след кристализацията на NaCl от водите на Индийския океан и получаване на $Mg(CO_3)_2 \cdot 3H_2O$, смес $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ и трапезна калиева сол ($KCl:NaCl = 3:1$).

Освен в изброените проекти от международни договори, учените от ИОНХ участват в интензивно сътрудничество на базата на лични договорености с колеги от научни институции от Испания, Австрия, Германия, Франция, САЩ, Русия и др. Средствата от проекта UNION дадоха възможност за засилване на международните научни контакти. Свидетелство за активното международно сътрудничество на учените от ИОНХ е високият относителен дял на публикациите с чуждестранни съавтори: от общо 74 публикации през 2010 г. в специализирани списания в чужбина 29 са със съавтори от чужбина.

В рамките на Националния център за нови материали бе организиран съвместно с Химическия факултет на Софийския университет Втория международен семинар на тема „Размерни ефекти при материали за опазване на околната среда и получаване на чиста енергия (SizeMat-2). Семинарът бе проведен от 19 до 21 септември 2010 г. в Несебър. Общият брой на участниците достигна 100 души – представители на 10 страни: България, Румъния, Турция, Германия, Франция, Испания, Великобритания, Полша, Португалия и САЩ. Научната програма на семинара включваше 3 пленарни лекции, 6 тематични и 12 устни доклада, както и 98 постерни съобщения. Броят на лекторите от чужбина бе десет.

Командировките на учените от ИОНХ през 2010 г. са били 39. Командировки в рамките на спогодби и договори на ниво БАН няма. Всички командировки са били финансово осигурени от собствените средства на ИОНХ и от приемащата страна. Участията в научни прояви в чужбина са 28. Шестнадесет командировки са били с пълно или частично финансиране по проекта UNION. През 2010 г. 7 колеги от чужбина са посетили Института.

4. Участие на ИОНХ в подготовката на специалисти

ИОНХ има договор за сътрудничество с ХТМУ-София и СУ „Св. Климент Охридски“.

Учен от ИОНХ е бил ръководител на дипломната практика (4 седмици) на магистрант от ХТМУ-София, както и съръководител на дипломната му работа.

Учени от Института са водили лекционен курс в областта на аналитичната химия от учебния план на магистърската програма в ПУ „Паисий Хилендарски“ с хорариум 20 часа лекции и 20 часа упражнения и са изнесли 8 часа лекции в областта на рентгеноструктурния анализ пред студенти от ХТМУ. Друг учен е чел 80 часа лекции върху наноматериали в Института „Нелсон Мандела“ в град Абуджа, Нигерия.

На семинар по програма на Европейската Комисия “TrainMiC – Training in Metrology in Chemistry” учен от ИОНХ е изнесъл 3 часа лекции върху принципите и приложението на метрологията в химията.

Основната дейност на ИОНХ в областта на обучението е свързана с докторантите. Качеството на обучението на докторантите е много добро, тъй като Институтът разполага с квалифицирани учени, необходимата апаратура (максимално добра за условията в България) и има опит и традиции. Продължава да се наблюдава загуба на интерес към редовните докторантури. През годината е зачислен един задочен докторант. Към 31.12.2010 г. броят на докторантите е бил 8, от които 2-ма редовна докторантура, 5-ма задочна и 1 докторант на самостоятелна подготовка. Защитилите образователната и научна степен “доктор” през 2009 г. са четирима. Темите на дисертациите са били в областта на неорганичното материалознание, екологичния катализ и химичния анализ, както следва:

„Микроструктура и редуцируемост на кобалтови перовските получени от цитратни прекурсори”

„Обезвреждане на газове, съдържащи озон, върху катализатори на основата на преходни метали”

„Химичен анализ на флуидни включения в български минерали”

„Определяне на следи от елементи в екологични матрици чрез методите на атомната спектрометрия”

Учен от ИОНХ е съръководител на докторант в ХТМУ-София.

През 2010 година в ИОНХ са избрани 4 асистенти и 4 главни асистенти. Не са избрани нови доценти или професори и няма учени, които през годината да са защитили научната степен „доктор на науките”.

5. Иновационна и стопанска дейност на ИОНХ

5.1. Осъществяване на съвместна иновационна дейност с външни организации и партньори

Основната иновационна дейност на ИОНХ е разработване на технологии и внедряване в производство на козметична серия *Sea Stars*, на стабилизирана луга *Solilug* и на основен магнезиев карбонат (магнезия алба).

На базата на черноморската луга е разработена нова козметична серия RED ROSE включваща 10 продукта за медицинска козметика. Серията е регистрирана в националния регистър и е започнало редовно производство в Бургас.

В съгласие с утвърден от РИОКОЗ- Бургас план в отделението “Козметични иновации” в лабораторията в Бургас са разработени технологични схеми и документация и е въведена “Добрата производствена практика” за работа. Подписани са 11 договора с български фирми за производствени и доставка и/или дистрибуция, както и договор с фирма в Норвегия за търговска и рекламна дейност.

През годината в ИОНХ се осъществяваше иновационна дейност и по следните теми:

- „Регионални изследвания за съдържание на рений в растителност от района на рудник Елаците”. Финансирането на разработката е от фирмата «Елаците-Мед» Ад.

- „Подготовка на стандарти и изготвяне на работна методика за количествен рентгенофлуоресцентен анализ на молибденов концентрат”. Финансирането е от фирмата «Елаците-Мед» Ад.

ИОНХ има споразумение за проучване с фирмата Haldor Topsøe, Дания, за определяне на скоростта на реакциите върху катализатори за пълно окисление.

5.2. През 2010 г. учени от ИОНХ не са участвали в трансфер на технологии и/или изследвания за трансфер на технологии по договори с фирми.

5.4. Друг вид стопанска дейност за ИОНХ-БАН е производството и реализацията на 3 продукта от лабораторията на ИОНХ в Бургас, като и приходите от извършване на анализи.

7. Състояние и проблеми на ИОНХ в издателската и информационната дейност

Собствена издателска дейност ИОНХ няма. Негови специалисти участват активно в редакционната колегия на “Bulgarian Chemical Communications”. Учени от ИОНХ участват и в редакционните колегии на Химия и индустрия, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy - Sofia, Central European Journal of Chemistry, Solubility Data Series, Spectrochimica Acta B, International Journal of Mechanochemistry and Mechanical Alloying, Current Physical Chemistry и Central European Journal of Engineering. Учен от Института бе гост-редактор на списанието “Journal of Materials Science”, където ще бъдат публикувани докладите, представени на организиран от Института международен семинар SizeMat-2.

Специализираната литература, до която имаме достъп, са списанията на издателството Elsevier (чрез ScienceDirect) и тези на издателството SPRINGER в областта на неорганичната химия, материалознанието и охарактеризирането на материали. Освен това имаме достъп до базите данни Scopus и ISI Web of Knowledge. За пълноценната научна дейност е необходимо да се подсигури още и достъп до специализираната литература на American Chemical Society и Royal Society of Chemistry. Остро се чувства липсата на достъп до нови научни книги и учебници.



Институт по обща и неорганична химия
Българска академия на науките

Главен редактор: доц. д-р Даниела Ковачева;

Редактори: ас. Геновева Атанасова и
доц. д-р Елена Иванова.

Материали за публикуване се изпращат на адрес:
genoveva@svr.igic.bas.bg



[http://
www.igic.bas.bg/](http://www.igic.bas.bg/)