



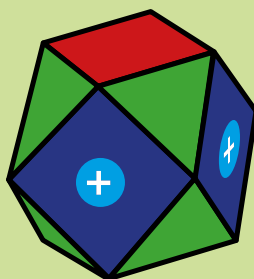
**Институт по обща и
неорганична химия**



**Факултет по химия и фармация
при СУ „Св. Кл. Охридски“**

ЮБИЛЕЙНА НАУЧНА СЕСИЯ

**посветена на 100-годишнината
от рождението
на
академик
ГЕОРГИ БЛИЗНАКОВ**



СБОРНИК С МАТЕРИАЛИ

**София
18.11.2020 г.**

ЮБИЛЕЙНА НАУЧНА СЕСИЯ

посветена на 100-годишнината

от рождението

на

академик

ГЕОРГИ БЛИЗНАКОВ

СБОРНИК С МАТЕРИАЛИ

Институт по обща и неорганична химия

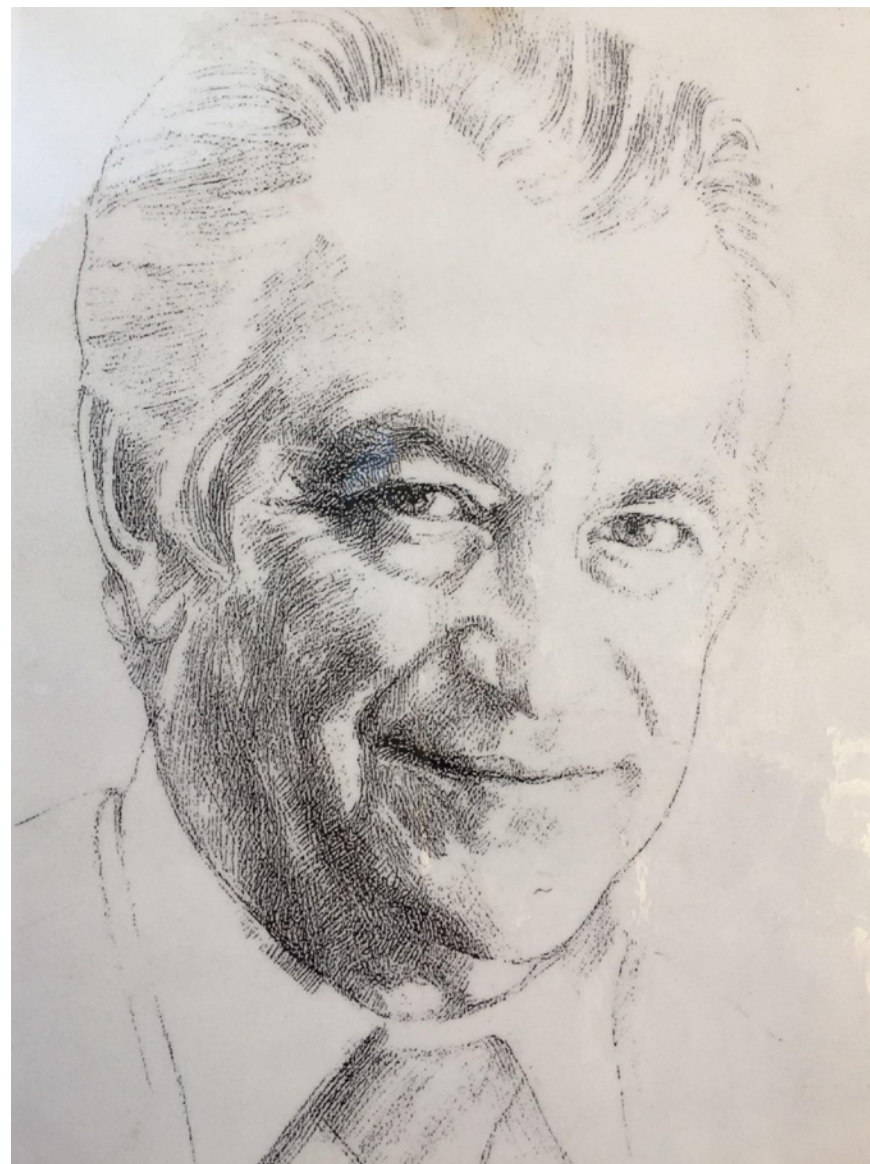
**Факултет по химия и фармация
при СУ „Св. Кл. Охридски“**

ОРГАНИЗАЦИОНЕН КОМИТЕТ

чл. кор. проф. д-р Тони Спасов
проф. д-р Радостина Стоянова
проф. д-р Виолета Колева
проф. д-р Мария Миланова
доц. д-р Диана Рабаджиева
доц. д-р Албена Бъчварова
доц. д-р Геновева Атанасова
д-р Стоян Камбуров

Рецензенти

проф. д-р Мария Миланова
проф. д-р Виолета Колева



На 14 ноември 2020 г. се навършват 100 години от рождението на един бележит български учен, ръководител и общественник, оставил ярка следа сред научната и образователна общност у нас – акад. Георги Близнаков. Той получава световно научно признание за своите резултати в областта на кристалния растеж, кинетиката и катализа. Негов важен фундаментален принос е свързан с влиянието на адсорбцията на примеси върху кристалния растеж. Близнаков създава също редица нови изследователски направления, които намират бързо развитие благодарение на плодотворната му работа със сътрудници от БАН (ИОНХ) и СУ (ФХФ), много от които сега известни български учени.

В научната и обществената си работа Близнаков проявява изключителната ерудиция, широта на мисленето и активна гражданска позиция. Качествата му на лидер в науката и висшето образование се проявяват като ръководител на Катедра Неорганична химия при Химическия факултет на Софийския Университет „Св. Климент Охридски“, зам. декан на Химическия факултет, ректор на Софийския Университет (1981–1985 г.). През 1960 год. той е един от организаторите на Института по обща и неорганична химия при БАН и е негов директор до 1990 г. Бил е заместник-председател на Българската академия на науките в периода 1985–1987 г. Той е член на редица чуждестранни академии на науките: на Руската и на Чешката академии на науките, на Инженерната академия на Мексико, Доктор хонорис кауза на Университета Сокка в Токио, почетен професор на Университета в Лима, почетен член на Кралското дружество на инженерите в Лондон, на Френското дружество за високи температури и на Сръбското химическо дружество.

В спомените на своите ученици и колеги акад. Близнаков остава като изключителна личност, с ярко присъствие както в професионална така и в неформална среда. Еднакво задълбочен и интересен както в обсъждането на важни въпроси на българското образование и наука, така и в разговор на най-общочовешки теми. Неговата принципност и високи критерии респектират, но и служат за пример на поколения по-млади учени, че с идеи, отдаденост и чистота в науката могат да се постигат високи резултати.

По повод 100-годишнината от рождението на акад. Близнаков, Факултетът по химия и фармация към Софийски университет и Институтът по обща и неорганична химия към БАН организират Юбилейна научна сесия. Тя е разделена на две части. Първата част на сесията включва спомени за акад. Близнаков от негови сътрудници, съратници и ученици, докато втората част има за цел да очертае новите постижения на българските учени в три области на химическите науки: химия на материалите, химия на повърхността и методика на обучението по химия. Общият брой на приетите след рецензиране резюмета са 92 с автори от 25 научни организации от страната и 8 от чужбина. Всичко това разкрива уважението и признанието, с което се ползва акад. Близнаков дори и в наши дни.

чл. кор. проф. Тони Спасов (Декан на ФХФ–СУ)
проф. Радостина Стоянова (Директор на ИОНХ–БАН)

ДОКЛАДИ

1. 100 ГОДИНИ ОТ РОЖДЕНИЕТО НА АКАДЕМИК ПРОФЕСОР ГЕОРГИ БЛИЗНАКОВ проф. гхн Д. Тодоровски	15
2. ЗА МОЯ „ГЛАВЕН УЧИТЕЛ“ – акад. Георги Близнаков проф. гмн Захари Захариев	33
3. АКАДЕМИК ГЕОРГИ БЛИЗНАКОВ И БЪЛГАРСКОТО УЧИЛИЩЕ доц. г-р Лиляна Боянова	41
4. СПОМЕНИ ЗА АКАДЕМИК ГЕОРГИ БЛИЗНАКОВ проф. гхн Димитър Механджиев	46

ПЪРВАТА СТАТИЯ С УЧАСТИЕТО НА АКАД. ГЕОРГИ БЛИЗНАКОВ	51
---	----

СПОМЕНИ В СНИМКИ	52
-------------------------	----

РЕЗЮМЕТА

ХИМИЯ НА МАТЕРИАЛИТЕ

1. СИНТЕЗ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА Pd/La₂O₃/ZnO КАТАЛИЗАТОР, ЗА ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА МЕТАН, ПРОПАН И БУТАН Р. Велінова, Н. Кънева, Г. Иванов, Д. Ковачева, С. Тодорова, Г. Атанасова, К. Папазова, А. Божинова, А. Найденов	60
2. СТЪКЛООБРАЗУВАНЕ И СТЪКЛОКЕРАМИКИ В ОКСИДНАТА СИСТЕМА CaO–GeO₂–Li₂O–B₂O₃–Re₂O₃ (Re=Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺) Й. Косева, В. Николов, П. Цветков, М. Ганчева, П. Иванов, П. Петрова, Р. Томова	62
3. ВЛИЯНИЕ НА НИСШИ АМИНОКИСЕЛИНИ (Gly, Ala u Val) ВЪРХУ БИОМИМЕТИЧНИЯ СИНТЕЗ НА ЙОННОМОДИФИЦИРАНИ КАЛЦИЕВОФОСФАТНИ КЕРАМИЧНИ ПРАХОВЕ К. Сезанова, Д. Рабаджиева, Р. Гергулова	64
4. РАЗРУШАВАНЕ НА ХЛОРОРГАНИЧНИ ПЕСТИЦИДИ ВЪВ ВОДИ ЧРЕЗ ГАМА-РАДИАЦИОННО ОБЛЪЧВАНЕ Г. Минева, Г. Вълчева, П. Ковачева	66
5. РАЗРУШАВАНЕ НА ПОЛИЦИКЛИЧНИ АРОМАТНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ В ПИТЕЙНА ВОДА ЧРЕЗ ГАМА-РАДИАЦИОННО ОБЛЪЧВАНЕ Г. Стаменова, Г. Вълчева, П. Ковачева	68
6. ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧНО ОКИСЛЕНИЕ НА СУЛФИДНИ ЙОНИ, ИЗПОЛЗВАЙКИ ЦИРКОНИЕВ КАТАЛИЗАТОР Н. Дерменджиева, Д. Узун, Г. Пчеларов, К. Петров, Е. Разказова-Велова	70
7. НАНОРАЗМЕРНИ MMn_{0.5}Ni_{0.5}PO₄ (M⁺ = Na, Li) С ПРИЛОЖЕНИЕ ЗА СЪХРАНЕНИЕ НА ЕНЕРГИЯ: СИНТЕЗ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ В. Колева, Т. Бояджиева, Р. Стоянова	72

8. ИЗСЛЕДВАНИЯ ВЪРХУ МОДИФИЦИРАН С ВЪГЛЕРОД МАРИЦИТЕН-ТИП NaMnPO_4 С ПРИЛОЖЕНИЕ ЗА БАТЕРИИ И ХИБРИДНИ СУПЕРКОНДЕНЗАТОРИ	74
В. Колева, Т. Бояджиева, Р. Кукева, Р. Стоянова	
9. ТУНЕЛЕН ТИП $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ КАТО ЕЛЕКТРОДЕН МАТЕРИАЛ ЗА НАТРИЕВО-ЙОННИ БАТЕРИИ	76
Т. Бояджиева, В. Колева, Р. Стоянова	
10. МЕЗОПОРЕСТИ НИКЕЛ-ЖЕЛЯЗО-ЦЕРИЙ ОКСИДНИ КОМПОЗИТИ: ПОЛУЧАВАНЕ, ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ И КАТАЛИТИЧНИ СВОЙСТВА В РАЗЛАГАНЕ НА МЕТАНОЛ	78
Т. Цончева, К. Росмини, М. Димитров, Д. Ковачева, Н. Велинов, И. Спасова	
11. АНАЛГЕТИЧЕН ЕФЕКТ НА 4-CHLORO-N'-[(E)-(5-МЕТОХУ-1Н-ИНДОЛ-3-УЛ) МЕТНУЛИДЕНЕ] BENZONHYDRAZIDE	80
П. Ангреева-Гатева, В. Ангелова, З. Сабит, С. Сурчева	
12. АБСОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННИ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПО ОТНОШЕНИЕ НА ВОДОРОД И ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА КОМОПЗИТ $\text{Mg}_{2.1}\text{Ni}_{0.7}\text{V}_{0.3}$ – 5 мас. % АКТИВЕН ВЪГЛЕН ОТ КАЙСИЕВИ КОСТИЛКИ	82
Е. Григорова, Р. Цветков, С. Тодорова, Т. Спасов, Б. Цинцарски	
13. ТЕОРЕТИЧНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЪЗМОЖНОСТИТЕ ЗА ТАВТОМЕРИЯ ПРИ ЦИТОЗИН, ЦИТИДИН И ДЕЗОКСИЦИТИДИН	84
Н. Стоянова-Нанкова, В. Енчева	
14. СИНТЕЗ И ЛУМИНЕСЦЕНТНИ СВОЙСТВА НА СЪКЛА И СЪКЛОКРИСТАЛНИ МАТЕРИАЛИ В СИСТЕМАТА $\text{WO}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{:1Eu}^{3+}$	86
Л. Александров, М. Миланова, Р. Йорганова, П. Петрова	
15. ОРГАНИЧНИ ЗАМЪРСИТЕЛИ. ДЕХАЛОГЕНИРАНЕ	88
Е. Василева, Ц. Първанова-Манчева, В. Бешков	
16. БИО-ХИДРОТЕРМАЛЕН СИНТЕЗ НА ZnO НАНОРАЗМЕРНИ ЧАСТИЦИ С ЕКСТРАКТ ОТ ЛИСТА НА МЕНТНА ARVENSIS	90
Д. Стоянова, И. Стамболова, П. Георгиева, В. Блъсков, Л. Димитров	
17. ЦИНК И НЕГОВАТА ЗНАЧИМА РОЛЯ В РАЗВИТИЕТО НА ЗАБОЛЯВАНЕТО RETINITIS PIGMENTOSA: ИЗВОДИ ОТ ТЕОРЕТИЧНИ ИЗЧИСЛЕНИЯ	92
Н. Курчева, Ст. Добрев, В. Николова, С. Ангелова, Т. Дуге	
18. СИНТЕЗ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ЧИСТ И La-МОДИФИЦИРАН ZnO ЗА ФОТОКАТАЛИТИЧНИ ПРИЛОЖЕНИЯ	94
Н. Кънева, А. Божинова, К. Папазова	
19. ВЛИЯНИЕ НА ТЕМПЕРАТУРАТА ВЪРХУ ФОТОКАТАЛИТИЧНИТЕ СВОЙСТВА НА ZnO ФИЛМИ ЗА РАЗГРАЖДАНЕ НА ПАРАЦЕТАМОЛ И ХЛОРАМФЕНИКОЛ	96
Н. Кънева, А. Божинова, К. Папазова	
20. ЕПР ИЗСЛЕДВАНЕ НА СМЕС ОТ ЗАХАРОЗА И АСКОРБИНОВА КИСЕЛИНА ОБЛЪЧЕНА С ГАМА ЛЪЧИ	98
И. Каракирова, Н. Йорганов	

21. ПОПЛОЗТОВРЯВАНЕ НА RDF–ГОРИВО ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ВЪГЛЕРОДЕН АДСОРБЕНТ И ИЗПОЛЗВАНЕТО МУ ЗА ПРЕЧИСТВАНЕТО НА ПИТЕЙНИ ВОДИ	100
Г. Георгиев, И. Стойчева, Б. Цинцарски, Б. Петрова	
22. РАЗРАБОТВАНЕ НА НОВ МЕТОД ЗА СИНТЕЗ НА ВЪГЛЕРОДНА ПЯНА ПОЛУЧЕНА БЕЗ ИЗПОЛЗВАНЕ НА НАЛЯГАНЕ И СТАБИЛИЗИРАЩА ОБРАБОТКА	102
И. Стойчева, Г. Георгиев, Б. Цинцарски, Б. Петрова	
23. ЕФЕКТИВНОСТ ПРИ ИЗПОЛЗВАНЕТО НА ЙОННИ ТЕЧНОСТИ ЗА ИЗВЛИЧАНЕ НА ОРГАНИЧНИ КИСЕЛИНИ	104
С. Живкова	
24. ЕПР ИЗСЛЕДВАНЕ НА ГАМА-ОБЛЪЧЕНИ ПЧЕЛЕН ПРАШЕЦ, ПРОПОЛИС И ПЧЕЛЕН ВОСЪК. ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АНТИОКСИДАНТНАТА АКТИВНОСТ НА ПЧЕЛЕН ПРАШЕЦ	106
К. Алексиева, Р. Младенова, Н. Солаков, К. Логиновска	
25. ЕПР АНАЛИЗ НА ГАМА-ОБЛЪЧЕНИ БАДЕМИ И ОРЕХИ	108
К. Алексиева, Р. Младенова, И. Каракирова	
26. АНТИМИКРОБНА АКТИВНОСТ НА НАНОКОМПОЗИТИ ОТ РЕДУЦИРАН ГРАФЕНОВ ОКСИД СЪС СРЕБРО И МЕД	110
Д. Кичукова, Д. Ковачева, А. Станева, И. Спасова	
27. СИНТЕЗ НА SiO_2/ЦИТРУСОВ ПЕКТИН КОМПОЗИТНИ МАТЕРИАЛИ ДОТИРАНИ СЪС СРЕБРО. ИЗСЛЕДВАНЕ ИНХИБИРАЩАТА АКТИВНОСТ НА МАТЕРИАЛИТЕ СПРЯМО БАКТЕРИАЛНИ ЩАМОВЕ	112
Н. Рангелова, Л. Александров, Ц. Ангелова, Н. Георгиева	
28. НАНОГЛОБУЛАРЕН СТРОЕЖ – НОВО РАВНИЩЕ В СТРУКТУРНАТА ОРГАНИЗАЦИЯ НА МИНЕРАЛНОТО ВЕЩЕСТВО	114
М. Малеев, Д. Нихтянова	
29. ЗОЛ – ГЕЛЕН СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ПРАХОВЕ В СИСТЕМАТА $\text{TiO}_2\text{--TeO}_2\text{--ZnO}$	116
А. Бъчварова-Неделчева, Р. Йорганова, К. Костов, Р. Гегова	
30. НАТРИЕВО-ЖЕЛЕЗНИ ФОСФАТИ КАТО ЕВТИНИ ЕЛЕКТРОДНИ МАТЕРИАЛИ ЗА НАТРИЕВО-ЙОННИ БАТЕРИИ: СИНТЕЗ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ	118
Т. Бояджиева	
31. СТРУКТУРИРАНИ НИКЕЛОВО-МАНГАНОВИ ФОСФАТИ КАТО АКТИВНИ ЕЛЕКТРОДНИ МАТЕРИАЛИ ЗА ХИБРИДНИ СУПЕРКОНДЕНЗАТОРИ	120
Л. Сосеров Т. Бояджиева, В. Колева, Р. Стоянова, А. Стоянова	
32. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА ИНХИБИТОРИ НА АНГИОТЕНЗИН I КОНВЕРТИРАЩ ЕНЗИМ (АСЕ) И НЕХХН МОТИВ	122
С. Ангелова, Н. Курчева, С. Добрев, Б. Якимова, И. Стойнева	
33. ПОЛУЧАВАНЕ НА КЕРАМИКА ОТ БАРИЕВ ТИТАНАТ ПО ДВУСТЕПЕННА ТЕХНОЛОГИЯ	124
Ф. Йовкова, И. Марковска	

34. КОНТРОЛИРАНЕ ПРИ ПОВИШЕНА ТЕМПЕРАТУРА НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНИТЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА $P3-Na_{2/3}Ni_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ ЧРЕЗ СЕЛЕКТИВНО ЗАМЕСТВАНЕ НА Ni С Mg М. Калъпсъзова, П. Марков, К. Костов, Е. Жечева, Д. Нухтянова, Р. Стоянова	126
35. СРАВНИТЕЛЕН КИНЕТИЧЕН АНАЛИЗ НА АНТИОКСИДАНТНАТА АКТИВНОСТ НА ПОДБРАНИ ОРТОМЕТОКСИФЕНОЛИ И БИФЕНОЛИ ПРИ ХОМОГЕННО ЛИПИДНО ОКИСЛЕНИЕ В. Кънчева, D. Fabbri, M. Dettori, G. Delogu, A. Трофимоф	128
36. АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНОСТ НА НЕВРОТРАНСМИТЕРИ – КАТЕХОЛАМИНИ И ТЕХНИ МЕТАБОЛИТИ С. Добрев, С. Ангелова, В. Д. Кънчева	130
37. ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ И ОПТИЧНИ СВОЙСТВА НА МЕХАНОХИМИЧНО СИНТЕЗИРАН $ZnMoO_4$ М. Ганчева, Р. Йорданова, Й. Косева, П. Иванов	132
38. ИЗСЛЕДВАНЕ НА КООРДИНИРАНЕТО НА ЕВРОПЕВИ ЙОНИ КЪМ ФОТОАКТИВНИ МОЛЕКУЛИ ЧРЕЗ ФЛУОРИМЕТРИЧНО ТИТРУВАНЕ Д. Еленкова, Р. Ляпчев, Й. Захариева, М. Цветков	134
39. ЕКОЛОГИЧЕН ХИБРИДЕН СУПЕРКОНДЕНЗАТОР С ИНОВАТИВНО ПОЛИМЕРНО СВЪРЗВАЩО ВЕЩЕСТВО Б. Караманова, Л. Сосеров, Х. Новаков, И. Димитров, А. Стоянова	136
40. СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧНА АКТИВНОСТ НА $H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O/Ti$ ЕЛЕКТРОДИ ДЕКОРИРАНИ С CuO Е. Петкучева, И. Бетова, М. Божинов, В. Карастоянов, Е. Лефтерова, Т. Станкулов, Е. Славчева	138
41. $MoS_x/FeS/FTO$ ЕЛЕКТРОДИ С ПРИЛОЖЕНИЕ ВЪВ ФОТОЕЛЕКТРОХИМИЧНИ СИСТЕМИ Е. Петкучева, В. Магжигзаев, Г. Борисов, Д. Паскалев, Е. Лефтерова, А. Алиев, Е. Славчева, Д. Тагиев	140
42. КАТАЛИЗАТОРИ ЗА ОБРАТИМИ КИСЛОРОДНИ ЕЛЕКТРОДИ (ОКЕ), СЪДЪРЖАЩИ СРЕБРО И КОБАЛТ Б. Абрашев, В. Терзиев, Т. Спасов, К. Петров	142
43. ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЛИЯНИЕТО НА ДОБАВКИ ($NaNO_3$, Ag_2O) ВЪРХУ ФАЗООБРАЗУВАНЕТО В СВЪРХПРОВОДИМА КЕРАМИКА С НОМИНАЛЕН СЪСТАВ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ О. Петков, А. Стоянова-Иванова, С. Колев, В. Петрова, Д. Ковачева, L-M. Tran, M. Babij, A. Zaleski, V. Mikli	144
44. ВЛИЯНИЕ СЪДЪРЖАНИЕТО НА В(PB)SSCO 2212 КАТО ДОБАВКА КЪМ АКТИВНАТА МАСА ВЪРХУ РАБОТНИТЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ЦИНКОВ ЕЛЕКТРОД Г. Иванова, А. Стоянова, А. Стоянова-Иванова, В. Петрова, О. Петков, Д. Карашанова	146
45. ЛУМИНЕСЦЕНТНИ КОМПЛЕКСИ НА Eu(III) С ФЕНАЦИЛДИФЕНИЛФОСФИНОКСИД: МОЛЕКУЛНО МОДЕЛИРАНЕ П. Бейков, Ц. Захариев, И. Георгиева	148

46. СЛОЕСТ МАНГАНОВ ОКСИД Mn_2O_3 КАТО СТРУКТУРНА МАТРИЦА ЗА ИНТЕРКАЛАЦИЯ НА ЛИТИЕВИ И МАГНЕЗИЕВИ ЙОНИ Д. Маринова, З. Златанова, Р. Кукева, Л. Михайлов, Д. Нухтянова, Р. Стоянова	150
47. СТРУКТУРНИ И МОРФОЛОГИЧНИ ПРОМЕНИ ПРИ ЧАСТИЧНО ЗАМЕСТВАНЕ НА БИСМУТА С РЕДКОЗЕМНИ ЙОНИ В $BiFeO_3$ М. Кирева, В. Тумбалева, П. Цветков, Д. Ковачева, С. Димитровска-Лазова, С. Алексовска	152
48. ПОЛИМЕРНИ ЙОННИ ЕЛЕКТРОЛИТИ ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ В СУПЕРКОНДЕНЗАТОРНИ СИСТЕМИ С. Велева, Х. Новаков, Р. Калинова, И. Димитров, А. Стоянова	154
49. МОДУЛИРАНЕ НА МУТАГЕННОТО И КАНЦЕРОГЕННО ДЕЙСТВИЕ НА ТЮТЮНЕВИЯ ДИМ – ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ТЯХНАТА ПАТОГЕНЕТИЧНА ПРОФИЛАКТИКА Р. М. Балански, В. Д. Кънчева, А. В. Трофимоф, В. Меньшов, С. Де Флора	156
50. ЕСТЕРИФИКАЦИЯ НА ЛЕВУЛИНОВА КИСЕЛИНА ВЪРХУ МОДИФИЦИРАНИ С ПОЛИОКСОМЕТАЛАТИ МЕЗОПОРЕСТИ СИЛИКАТИ Х. Лазарова, П. Шестакова, И. Трендафилова, М. Попова, А. Сегеди	158
51. Mg-СЪДЪРЖАЩИ МЕЗОПОРЕСТИ СИЛИКАТНИ НАНОЧАСТИЦИ ЗА ДОСТАВКА НА ПРОТИВОТУМОРНИ ВЕЩЕСТВА С ПРИРОДЕН ПРОИЗХОД И. Трендафилова, Р. Чимширова, Х. Лазарова, Н. Косева, М. Попова	160
52. МИКРОПОРЕСТА МЕТАЛОРГАНИЧНА СТРУКТУРА НА БАЗАТА НА АЛУМИНИЕВ ТРИМЕЗАТ ЗА УЛАВЯНЕ НА CO_2 К. Чакърлова, С. Андонова, М. Михайлов, Е. Иванова, Н. Дренчев, К. Хаджииванов	162
53. ВОДОРОДНИ ЕНЕРГИЙНИ ТЕХНОЛОГИИ – ПОЛИТИКИ, ТЕНДЕНЦИИ И НОВИ МАТЕРИАЛИ М. Пандев, Д. Леви, Г. Райкова, В. Терзиев, К. Максимова-Димитрова, Б. Абрашев	164
54. ХИМИЧНИ И ЕЛЕКТРИЧНИ СВОЙСТВА НА КОПОЗИТИ МЕЖДУ ПЕРОВСКИТИ И СЛОЕСТИ КОБАЛТОВИ ОКСИДИ С. Харизанова, Е. Жечева, Р. Стоянова	166
55. ПОЛИМЕР-ОРГАНИЧНИ ФОТОЕЛЕМЕНТИ С АКТИВЕН СЛОЙ ОТ P3HT:PCBM КОНСТРУИРАНИ ВЪРХУ ПЛАСТИЧНИ СУБСТРАТИ Г. Грънчаров, М.-Д. Атанасова, Р. Калинова, Р. Гергова, Г. Попкиров, Х. Диков, М. Сендова-Василева	168
56. НАНЕСЕНИ ВЪРХУ АКТИВЕН ВЪГЛЕН $M_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (M = Cu, Co, Mn, Ni) ФЕРИТИ КАТО КАТАЛИЗАТОРИ ЗА РАЗЛАГАНЕ НА МЕТАНОЛ Р. Иванова, Б. Цинцарски, Г. Исса, И. Спасова, Д. Ковачева, Н. Велинов, Т. Цончева	170
57. ТЕРМОДИНАМИЧНИ МОДЕЛИ ЗА ТВЪРДО-ТЕЧНО-ГАЗ СТАБИЛНО И МЕТАСТАБИЛНО РАВНОВЕСИЕ В ПРИРОДНИ И ИНДУСТРИАЛНИ ФЛУИДИ Х. Христов	172

58. АКТИВЕН ВЪГЛЕН ОТ ОТПАДНИ МОТОРНИ МАСЛА: СИНТЕЗ И ПРИЛОЖЕНИЕ КАТО НОСИТЕЛИ НА НАНОРАЗМЕРНИ Fe-Cr ОКСИДИ Г. Исса, С. Маринов, Н. Веленов, Д. Ковачева, И. Спасова, Т. Цончева	174
59. КОБАЛТОВ ФЕРИТ И ФОТОКАТАЛИЗАТОРИ ОТ ТИПА „ЯДРО/ОБВИВКА“ НА НЕГОВА ОСНОВА ЗА РАЗГРАЖДАНЕ НА ОРГАНИЧНИ МОЛЕКУЛИ КАТО ЗАМЪРСИТЕЛИ НА ВОДИ И. Захариев, М. Цветков, Д. Еленкова, М. Миланова	176
60. ИЗПОЛЗВАНЕ НА ВЪГЛЕРОДЕН НАНО-КОМПОЗИТ ЗА ПОДОБРЯВАНЕ НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНИТЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА LiMnO₂ К. Банов, И. Попов, Д. Иванова, Б. Банов	178
61. ЛИТИРАНИ МАНГАНОВИ ОКСИДИ, ПРИГОТВЕНИ ПО РАЗЛИЧНИ МЕТОДИ К. Банов, Р. Бокурешлиева, Д. Иванова, Б. Банов	180
62. СИЛИЦИЕВ АНОД ПОЛУЧЕН ОТ ОТПАДЕН СИЛИЦИЕВ ПРАХ К. Банов, Т. Петков, Д. Иванова, Б. Банов	182
63. ВЛИЯНИЕ НА СИНТЕТИЧНАТА ПРОЦЕДУРА ВЪРХУ ФОТОКАТАЛИТИЧНАТА АКТИВНОСТ НА ДИРЕКТНА Z-СХЕМА g-C₃N₄/NiWO₄ ЗА РАЗГРАЖДАНЕ НА ОРГАНИЧНИ ЗАМЪРСИТЕЛИ ВЪВ ВОДИ М. Цветков, Е. Енчева, М. Миланова	184
64. ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУВАНЕ НА ЗАМЕСТЕНИ СПИРОНАФТОКСАЗИНИ С. Минковска, Т. Делигеоргиев, Н. Бургчиев, Ю. Фегоров, О. Фегорова, Н. Шепел	186
65. ЛУМИНЕСЦЕНТНИ СВОЙСТВА НА КОМПЛЕКС НА Eu(III) С 1,10-ФЕНАНТРОЛИН, ВГРАДЕН В СИЛИКАТНА МАТРИЦА: МОЛЕКУЛНО МОДЕЛИРАНЕ Ц. Захариев, Н. Трендафилова, И. Георгиева	188
66. ВЛИЯНИЕ НА ВИСОКО КИСЛОРОДНО НАЛЯГАНЕ ВЪРХУ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИТЕ СВОЙСТВА НА ПЕРОВСКИТИ НА ОСНОВАТА НА КОБАЛТ С. Харизанова, Е. Жечева, Р. Стоянова	190
67. ОБРАЗУВАНЕ НА КАРБОНАТНИ ЧАСТИЦИ ПРИ НАГРЯВАНЕ НА КАЛЦИЕВО-МАГНЕЗИЕВИ ВОДИ Ф. Ходжаоглу, Г. Ходжаоглу	192
68. ЕКРАНИРАНЕ НА ВРЕДНОТО ВЪЗДЕЙСТВИЕ НА АЛУМИНИЕВИТЕ ЙОНИ С ЦИТРАТЕН БУФЕР ПРИ ИЗМЕРВАНЕ НА СВОБОДЕН ФЛУОР С ЙОН-СЕЛЕКТИВЕН ЕЛЕКТРОД Г. Ходжаоглу, Ф. Ходжаоглу, И. Кръстев	193
69. ВОДОРОДЕН ЕЛЕКТРОХИМИЧЕН КОМПРЕСОР – ИНОВАТИВЕН ДИЗАЙН, ЕЛЕКТРОДНА СТРУКТУРА И МЕТОДИ ЗА ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ Г. Борисов, Н. Борисов, Е. Славчева	194

70. ВОДОРОДЕН ЕЛЕКТРОХИМИЧЕН КОМПРЕСОР В ДВУСТАПАЛЕН РЕЖИМ НА РАБОТА – МАТЕМАТИЧНО МОДЕЛИРАНЕ НА РАБОТЕН АЛГОРИТЪМ Н. Борисов, Г. Борисов, Е. Славчева	195
71. СИНТЕЗ НА ЗЕОЛИТИ ОТ АЛТЕРНАТИВНИ ИЗТОЧНИЦИ НА Si И Al Б. Барбов, Л. Димитров	196
72. СИНТЕЗ И СТРУКТУРНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА БОРОСИЛИКАТНИ НАНОКОМПОЗИТИ Х. Христов	197
73. ЕЛЕКТРОДНИ МАТЕРИАЛИ БАЗИРАНИ НА Ni И Co ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ В АЛКАЛЕН ЕЛЕКТРОЛИЗЪОР С АНИОНПРОВОДЯЩА МЕМБРАНА К. Максимова-Димитрова, Е. Лефтерова, Г. Борисов, Е. Славчева	198
74. ВЛИЯНИЕ НА ОТКРИТИЯ КОСМОС ВЪРХУ СТРУКТУРАТА И МЕХАНИЧНИТЕ СВОЙСТВА НА СЪКЛОВАТЪГЛЕРОДНИ ПОКРИТИЯ СЛЕД ПРОДЪЛЖИТЕЛЕН ПРЕСТОЙ НА МЕЖДУНАРОДНАТА КОСМИЧЕСКА СТАНЦИЯ (ISS) Д. Теодосиев, А. Бузекоева-Пенкова, К. Григоров, П. Цветков, Б. Цинцарски, А. Попова, А. Цанев	199
75. ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ СВОЙСТВА НА Pb₃O₄-LiMn₂O₄ ЗА ЛИТИЕВО-ЙОННА СИСТЕМА С ВОДЕН ЕЛЕКТРОЛИТ Т. Петков, А. Момчилов, С. Станков, И. Попов	200
76. ТРИМЕРНИ ПОРЪОЗНИ МЕТАЛНИ СТРУКТУРИ ПОЛУЧЕНИ ЧРЕЗ СЕЛЕКТИВНО РАЗТВАРЯНЕ Т. Спасов, Л. Михайлов, Е. Василева	201
77. ЕКСТРАКЦИОННО-ХРОМОГЕННИ СИСТЕМИ ЗА НИКЕЛ(II), МЕД(II) И ЖЕЛЯЗО(III) С УЧАСТИЕ НА 5-МЕТИЛ-4-(2-ТИАЗОЛИЛАЗО)РЕЗОРЦИНОЛ И ALIQUAT 336 Г. Тончева, И. Койчева, С. Чобанова, М. Календарска, К. Гавазов	202
ХИМИЯ НА ПОВЪРХНОСТТА	
78. ИЗСЛЕДВАНЕ НА КАТАЛИЗАТОР (10 % Co + 0.5 % Pd)/TiO₂ В ПРОЦЕСА ХИДРОГЕНИРАНЕ НА СО ПРИ НИСКО И ВИСОКО НАЛЯГАНЕ М. Шопска, С. Тодорова, А. Мартинес, Г. Кадинов	204
79. ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ И ПРЕДВАРИТЕЛНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА МАТЕРИАЛ НА ОСНОВАТА НА МЕДИЦИНСКОТО РАСТЕНИЕ БЯЛ РАВНЕЦ ЗА ОЧИСТВАНЕ НА ВОДНИ РАЗТВОРИ ОТ МЕДНИ ЙОНИ Л. Иванова, П. Василева, А. Дечева	206
80. АКТИВЕН ВЪГЛЕН ОТ ОТПАДНА БИОМАСА КАТО ЕФЕКТИВЕН АДСОРБЕНТ ЗА ОЧИСТВАНЕ НА ВЪЗДУХ ОТ ЗАМЪРСЯВАНИЯ С ЕТИЛАЦЕТАТ Д. Войкова, И. Спасова, Д. Ковачева, Б. Цинцарски, Т. Цончева	208
81. ОЦЕНКА НА РИСКА ОТ БИОАКУМУЛАЦИЯ НА ТЕХНОГЕННИ РАДИОНУКЛИДИ ОТ ПОЧВИ И ТРАНСФЕРА ИМ ПО ХРАНИТЕЛНАТА ВЕРИГА В УСЛОВИЯТА НА РЯЗКО ЗАТОПЛЯНЕ М. Върбева, П. Ковачева	210

82. СЕНЗОРНИ ЕЛЕМЕНТИ, ФОРМИРАНИ НА ОСНОВАТА НА НАНОКОМПОЗИТИ ОТ МЕТАЛНИ ОКСИДИ	
Г. Атанасова, Т. Дилова, Г. Авдеев, А. Диковска, Н. Негялков	212
83. <i>AB INITIO</i> МОДЕЛИРАНЕ НА МЕХАНИЗМИ НА ПРЕБИОТИЧНИ РЕАКЦИИ: ОТ ФОРМАМИД ДО ХИПОКСАНТИН	
С. Славова, В. Енчев	214
84. МИКРОБИОЛОГИЧНО РАЗГРАЖДАНЕ НА ДИХЛОРЕТАН	
Ц. Първанова-Манчева, Е. Василева, В. Бешков	216
85. АНАЛИЗ НА ПОВЪРХНОСТТА НА Ni/Co_3O_4 И $Ni/NiCo_2O_4$ КАТАЛИЗАТОРИ ПОЛУЧЕНИ ЧРЕЗ <i>IN SITU</i> РЕДУКЦИЯ С N_2H_4 ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ В ЦИНК-ВЪЗДУШНИ КЛЕТКИ	
Д. Николова, М. Габровска, Г. Райкова, Е. Млагенова, Д. Владикова	218
86. XPS ИЗСЛЕДВАНЕ НА СЛОЕВЕ ОТ TiO_2-ZrO_2 ЗА АНТИКОРОЗИОННИ ПОКРИТИЯ	
М. Шипочка, И. Стамболова, Д. Стоянова, Н. Божков, Н. Божкова	220
87. ИЗСЛЕДВАНЕ НА ДОТИРАНИ СЪС САМАРИЙ TiO_2 ПОКРИТИЯ ЗА ЗАЩИТА ОТ КОРОЗИЯ НА 316 L НЕРЪЖДАЕМА СТОМАНА	
С. Йорданов, И. Стамболова, В. Блъсков, Б. Живо, С. Симеонова, Л. Лаков, В. Дякова, Й. Костова	222
88. СРАВНИТЕЛНА ОЦЕНКА НА ПОДХОДИТЕ ЗА CFD МОДЕЛИРАНЕ НА МАСООБМЕНА ПРИ МЕМБРАННА ФИЛТРАЦИЯ	
С. Паньовска, Д. Джонова-Атанасова, И. Цибранска, Н. Каласов, Р. Манатбайев	224
89. ЕЛЕКТРИЧЕН ПОТЕНЦИАЛ И АНТИРАКОВО ДЕЙСТВИЕ НА АЛУМОСИЛИКАТНИ НАНОЧАСТИЦИ С МОДИФИЦИРАНА С ХРОМОПРОТЕИД ПОВЪРХНОСТ	
С. Христова, А. Живков	225
90. КОРОЗИОННО ПОВЕДЕНИЕ НА ЕЛЕКТРООТЛОЖЕНИ ПОКРИТИЯ НА БАЗА НИКЕЛ С W, Mo И TiO_x	
М. Арнаудова, Р. Рашков	226
91. ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА БЕЗТОКОВИ Ni-P ПОКРИТИЯ СПРЯМО РЕАКЦИЯТА НА ОТДЕЛЯНЕ НА КИСЛОРОД	
В. Чакърова, М. Моне	227
МЕТОДИКА НА ОБУЧЕНИЕТО ПО ХИМИЯ	
92. КРАТКА ИСТОРИЯ НА ОБУЧЕНИЕТО ПО ХИМИЯ	
З. Златанова	230

ДОКЛАДИ

1. 100 ГОДИНИ ОТ РОЖДЕНИЕТО НА АКАДЕМИК ПРОФЕСОР ГЕОРГИ БЛИЗНАКОВ

проф. гхн Димитър Тогоровски

Факултет по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски“
София 1164, бул. Джеймс Баучър 1

E-mail: nhdt@chem.uni-sofia.bg

Акад. проф. Георги Близнаков бе:

- **учен с международно признание**, едно от най-големите имена в българската химическа школа;
- **университетски преподавател**, инициатор на нов етап в развитието на университетското химическо образование, със значим принос за развитие на средното образование по химия;
- **организатор на науката**, създател на научни школи, иницирал развитието на нови научни направления и научно-образователни звена в Института по обща и неорганична химия на БАН и в Катедрата по неорганична химия на Софийския университет;
- **хуманист, мислител и мъдрец** с поглед към бъдещето и с граждански позиции по проблемите на обществото, принципен, но непонасящ догматизма. Мислеше широкомащабно, с общочовешки категории. Беше убеден и висококвалифициран радетел на запазването на природната среда и осигуряване на устойчивото развитие на обществото;
- **обаятелна личност**, всяваше респект, но не и страх. Беше принципен, но и толерантен. Умееше да работи много. И да се весели. Умееше да увлече околните да работят. И да се веселят. Беше възискателен. И готов да помогне. Пазеше доброто в традициите. И тактично, но твърдо отстраняваше онова, което беше отживяло времето си.

Биографични бележки

Георги Мануилов Близнаков е роден на 14.11.1920 г. в гр. Берковица. Произлиза от „голям, горд, непокорен, трудолюбив и свободолюбив род, чиито представители са хора с независим характер“ [1a]. Родителите му са принудени да се преселят във Варна, където Близнаков завършва гимназия през 1939 г. като един от асистентите на знаменосеца на училището. Баща му не може повече да осигурява издръжката му и младежът започва работа в лимонадена фабрика. Спечелва конкурс за стипендия по химия и постъпва в Софийския университет. През цялото си следване работи като келнер в „Менза академика“. Завършва образованието си през 1943 г. [2]. След военната си служба става учител и едновременно с това – асистент по неорганична и аналитична химия (1946–1948 г.) във Варненския държавен университет „Св. Кирил Славянобългарски“ [3a], сега Икономически университет – Варна; тогава там има и специалност „Индустриална химия“. През 1949 г. специалността



Фигура 1. В Катедрата по физикохимия на Софийския университет (от ляво на дясно) сегнали: акад. проф. Евзени Бугевски, акад. проф. Георги Близнаков, акад. Пётр Александрович Ребиндер, акад. проф. Ростислав Каишев; прави: проф. гхн Стоян Будуров, акад. проф. Алексей Шелудко, ас. Роза Поликарпова, проф. гхн Димо Платиканов [5]

е закрыта и до 1951 г. той е първият асистент по физикохимия в Държавната политехника в София [4] като работи под ръководството на акад. проф. д-р Стефан Христов. (Посочени са, със съвременните им наименования, последните научни степени и звания/академични длъжности, притежавани/заемани от споменаваните лица.) Свидетел съм на взаимното уважение и най-добри чувства, които двамата големи български физикохимици бяха запазили и в зрялата си възраст. През 1952–1953 г. е преподавател по физикохимия в Софийския университет. Специализира в областта на радиохимията в Института по физикохимия към АН на СССР (Москва, 1956 г.) и – в областта на индустриалната катализа – в Държавния институт по азотна промишленост на СССР (1957 г.).

През 1954 г. е избран за доцент по физикохимия (Фиг. 1), а през 1960 г. – за професор по неорганична химия и ръководител на Катедра Неорганична химия в Софийския университет „Св. Климент Охридски“, както е до 1989 г. (Фиг. 2). В периода 1981–1985 г. е ректор на Университета [6].



Фигура 2. Проф. Георги Близнаков в кабинета си на ръководител на Катедра Обща и неорганична химия, началото на 60-те години на XX век

Фигура 3. Акад. Георги Близнаков на тържеството по случай 44-тата годишнина от създаването на ИОНХ, 2004 г. [8]



Акад. Близнаков е един от основателите на Института по обща и неорганична химия (ИОНХ) на БАН, негов пръв директор и такъв до пенсионирането му (1961–1990 г.) и последователно ръководител на секции [7] „Кинетика и катализ“ (1958–1959 г.), „Адсорбция и катализ“ (1959–1961 г.), „Структура и реактивостопособност на неорганичните вещества“ (1961–1988 г.), „Чисти и особено чисти вещества“ (1988–1990 г.).

През 1967 г. е избран за член–кореспондент, а от 1979 г. е редовен член на БАН. През 1977–1982 г. е главен научен секретар, а през 1975–1977 и 1982–1988 г. е заместник-председател на БАН. В периода 1981–1986 г. е народен представител в 8-то Народно събрание.

Акад. Георги Близнаков почина на 14 април 2004 г.



Фигура 4. Проф. Близнаков е избран за академик (1979 г.). Катедрен съвет на Катедра Неорганична химия (от дясно на ляво): акад. проф. Георги Близнаков, проф. гхн Кънчо Кънев, проф. гхн Добри Лазаров, проф. гхн Елена Киркова, доц. г-р Румяна Дафинова, гл. ас. Румяна Николаева, ?, доц. г-р Владимир Дякович, доц. г-р Борис Каудъмов, ?, проф. гхн Димитър Тодоровски, проф. гхн Ивелин Кулев, ?, гл.ас. г-р Драгана Драганова [6]

Ученият Близнаков

Началото

В статията си „Как се създаваше българската физикохимична школа“ [9] Близнаков описва началото на научната си кариера. (Интересни детайли, споделени от Близнаков, разкрива и Делинешев [16].) През 1942 г. той е поканен от акад. проф. Ростислав Каишев (тогава доцент по физикохимия) за доброволен асистент (без хонорар), за да води упражнения по физикохимия на студенти от началните курсове. (Подобна практика съществуваше в Катедрата по неорганична химия поне до учебната 1963/64 г. – студент от горен курс подпомагаше редовния асистент на групата при водене на лабораторните упражнения.) През 1943 г. се въвеждат неофициално дипломни работи и Близнаков е един от първите дипломанти на Каишев. Когато започва работа във Варненския университет, отива при Каишев, който го насочва към проблем, отнасящ се към теорията на епитаксията. През януари 1948 г. Близнаков занася получените резултати на Каишев, вече професор и ръководител на Катедрата по физикохимия. Той е изненадан (вероятно не особено приятно, б. авт.), тъй като резултатите противоречат на молекулно-кинетичната теория за образуването и растежа на кристалите, успешно развивана от Странски и Каишев. След ден Каишев кани Близнаков в дома си и след дискусии, директно на пишещата машина и на немски език се ражда първата им съвместна работа, поместена в наскоро основаното от акад. Георги Наджаков списание „Доклади на БАН“ [10].

От 1949 г. в групата на Каишев работят бъдещите академици Георги Близнаков, Евгени Будевски, Йордан Малиновски, Алексей Шелудко. Създава се изключителна академична атмосфера. Поставя се началото на българската физикохимична школа. Колективът Каишев, Близнаков, Шелудко създава оригинален капилярен метод за наблюдаване на растежа на отделна кристална стена. Опитно потвърдено е фундаменталното кинетично уравнение на Фолмер за зародишообразуването.

Кристалният растеж и уравнението на Близнаков

Като студент Близнаков присъства на дискусиите между привържениците на двете теории за растежа на кристалите, развивани във Физико-математическия факултет на Софийския университет. (В моята младост в Химическия факултет още се носеха разкази и легенди за тези дискусии, твърде „разпалени“ понякога. Лазаров [11] разказва, че Близнаков „често се хвалел, че Баларев го скъсал на изпита по неорганична химия, защото бил от противниковия лагер - на физикохимиците. За това научил химията добре. После я взел с отличие.“) Същността на тези теории е кратко представена от Джарова [36].

Проф. д-р Димитър Баларев ръководител на Катедрата по неорганична химия в периода 1924-1958 г., развива (от 1925 г.) *теорията за коагулационния или блоков механизъм на растежа на кристалите*. Според нея в матерния разтвор се формират микрокристали с размери около горната граница на колоидните частици, на чиито стени се адсорбират частици от примеси, присъстващи в матерния разтвор. Формирането на макрокристала става чрез агрегиране на микрокристалите, т.е. реалният кристал [12] има мозаечна структура с включени във вътрешността му чужди вещества, адсорбирани върху стените на градивните блокове. Тази *вътреш-*

на адсорбция обуславя многообразието на кристалните форми, в които може да съществува едно вещество.

Теорията на проф. Иван Странски и неговия (тогава) асистент Каишев е основана на работите на Гибс (термодинамика на образуване на нови фази), Косел (който - по едно и също време със Странски, но независимо от него - достига до понятието „атом в положение на половин кристал“) и на Фолмер и сътрудници. Съвременен анализ на приноса на Странски, Каишев и Кръстанов за развитие на теорията на кристалния растеж е направен от Tassev, 2008 [13].

Между теориите на Баларев и на Странски-Каишев съществуват съществени различия. Според Баларев кристалният растеж е супрамолекулен процес. Странски и Каишев разглеждат образуването на кристалите на атомно ниво от молекулно-кинетична гледна точка. До като Баларев разглежда реалните кристали, Странски и Каишев разглеждат равновесието на идеални кристали в идеално чисти условия. Тяхната теория не може да обясни съществуването в природата на едно вещество в няколко, понякога десетки, кристални форми. Този факт е може би най-силният аргумент на привържениците на теорията на Баларев.

Научната интуиция на младия Близнаков подсказва, че формата на кристала може да се измени под влиянието на външни фактори като адсорбиращи се примеси и че тази възможност може да бъде теоретично обоснована. *Близнаков е първият, който въвежда адсорбцията като термодинамичен и кинетичен фактор при растежа на кристалите като доказва влиянието на примесите върху равновесните форми на кристалите, върху работата при дву- и триизмерно зародишообразуване и върху линейната скорост на кристализация (ЛСК) на отделна кристална стена*. При разглеждане на кинетиката на кристалния растеж в присъствие на примес, оказващ пасивно съпротивление, по-голямо от работата за образуване на двумерен зародиш той достига до израза

$$V = V_0 - (V_0 - V_\infty) \cdot C / (B + C),$$

където V и V_0 – ЛСК, съответно в присъствие на примес и от чисти разтвори при постоянна температура и пресищане; V_∞ – скорост при максимално заета повърхност; C – концентрация на примеса; $C / (B + C) = q$ е заетата повърхност, представена с Ленгмюирова (или друг вид) адсорбционна изотерма. Прецизните измервания със специално конструирана за целта апаратура (възпроизведена по-късно в редица чужди лаборатории), проведени от Близнаков и Киркова, а по-късно от Киркова и сътр. [1в, 36], дадоха експериментални доказателства на тази зависимост, която става известна като *уравнение на Близнаков* [14-17]. Експерименталното определяне на зависимостта на ЛСК на различни кристалографски стени от концентрацията на примеса позволи определянето на критичната стойност на концентрацията, при която се наблюдава промяна на хабитуса на кристала.

В разговор със Загорев [1а] Близнаков разкрива интересен детайл от достигането до тези резултати, разкриващ страна от *вътрешната логика на научното творчество*. В началото е интуицията. Следва задълбочено проучване на основополагащите научни представи в областта (в случая - термодинамиката на повърхностните със-

тояния и специално „Термодинамичните студии“ на Джошуа Гибс) и много труд и усилия за решаване на проблема. Но крайният резултат достига по необичайно време и на необичайно място. През 1952 г. Близнаков е мобилизиран за един месец (на времето наричахме това „запас“) в с. Симеоново, сега квартал на София. И решението на проблема изкрystalизира през една вечер в селската кръчма. Публикуваната скоро след това статия [18] носи на автора международно признание и, след години, Димитровска награда. (Димитровска награда (1950–1990 г.) е най-високото държавно отличие в Народна република България за приноси в областта на науката, изкуствата и културата./ Кинетичния аспект на проблема е решен през следващата година по време на почивка на Близнаков във Велинград.



Фигура 5. Част от групата по кристален растеж в Катедра по неорганична химия, 1968 г. От ляво надясно: гл. ас. Румяна Николаева, гл. ас. г-р Драгана Драганова, акад. Георги Близнаков, проф. г-хн Елена Киркова

Интересите на проф. Близнаков в кристализационните процеси естествено водят до развитие на тази тематика в Катедрата по неорганична химия и в ИОНХ. Както вече бе споменато кристализационната тематика има богата традиция в Катедрата, създадена с работите на проф. Баларев и сътрудниците му. Близнаков въвежда силно изразен физикохимичен подход и издига тези изследвания на качествено ново ниво. Под неговото идейно ръководство в Катедрата се оформя силна научна група с участието (а малко по-късно – под прякото дългогодишно ръководство) на проф. д-хн Елена Киркова и на редица изследователи от няколко поколения, представляващи достойна част от българската школа по кристализация (Фиг. 5). Тяхната дейност е представена в обзора на Джарова [36], представящ 102 научни публикации на групата (до 2004 г.) в областта главно на кристалния растеж и съкристализацията.

Адсорбция и катализ

Интересът на Близнаков към адсорбцията, възникнал от ролята ѝ в процесите на кристален растеж, се запазва в следващите му изследвания, вече посветени на редица нови теми в тази област. Несъмнено много важната роля на адсорбционните процеси се определя преди всичко от ролята им в хетерогенно-каталитичните реакции – адсорбцията и десорбцията са съответно началният и крайният етапи на тези процеси.

Изследванията в областта на **хетерогенния катализ** също имат своята основа в Катедрата (доц. Димитър Владов, доц. д-р Владимир Дякович, гл. ас. Шишман Динков). Близнаков привлича бъдещия проф. д-хн Добри Лазаров (тогава асистент във Висшия медицински институт, сега Медицински университет, София), млади асистенти и докторанти, редица от тях – бъдещи доценти и професори (Фиг. 6, 7). Преглед на изследванията, инициирани и проведени с активното участие на акад.

Близнаков, е представен от Манев [3в, 1г].

В началото Близнаков насочва групата към проучване на **каталитичните свойства на металите**. Лазаров и Близнаков предлагат (1965 г.) оригинален **микроскопски метод за изследване на повърхности**. Определя се кинетиката на



Фигура 6. Част от Катедра Неорганична химия през 1964 г. От ляво надясно: доц. г-р Владимир Дякович, Зафиров, доц. г-р Борис Кайлъмов, проф. г-хн Елена Киркова, доц. г-р Димитър Владов, акад. проф. Георги Близнаков, химик Мария Преславска, проф. г-хн Добри Лазаров, ст. ас. Иван Лилов, проф. г-хн Костадин Костадинов, проф. г-хн Кънчо Кънев

разпадане на H_2O_2 от различни части на каталитичната повърхност и по този начин могат да се направят заключения за характера на тази повърхност. Методът е много успешен за времето си. Изследване на **адсорбционните и каталитични свойства на тънки метални слоеве**, получени при изпарение във висок вакуум и по-специално влиянието на адсорбцията на газове върху проводимостта на тънки сребърни слоеве е посрещнато със значителен интерес от научната общественост и насочва към следващи изследвания на механизма на електропренасяне в слоевете.



Докато в Катедрата се развиват адсорбционни изследвания върху метали, в ИОНХ Близнаков инициира изследвания на **адсорбцията върху неметални материали**. Аналитичен обзор на адсорбционните изследвания, провеждани в секция „Адсорбция и неорганичен катализ“ на ИОНХ с участието на Близнаков (цитирани са 21 работи с негово участие) е направен от О. Пешев и Лаков [1д]. Като адсорбенти са използвани твърди оксиди с диелектрични (SiO_2 , Al_2O_3) или полупроводникови (Cr_2O_3 , TiO_2) свойства. Обект на изследване в началния етап е силикагелът, включително неговата колоидна форма („бели сажди“). Разработен е оригинален метод за охарактеризиране на хидроксилното покритие чрез адсорбция на калиеви пари – измерва се количество на водорода, отделен при взаимодействието на парите с повърхностната вода.

Фигура 7. Част от каталитиците в Катедра Неорганична химия, 1968 г. От ляво надясно: акад. Георги Близнаков, доц. г-р Владимир Дякович, гл. ас. Шишман Динков



Фигура 8. Катедра Неорганична химия, 1968 г. От ляво надясно: седнали – Николай Жечев, Светлана Янева, Василка Францова, Ивелин Кулев, Виолета Атанасова; прави: I ред – Добри Лазаров, Елиана Игнатова, Георги Близнаков, Надежда Кушева, Румяна Николаева, Ганка Жекова; II ред – Кънчо Кънев, Елена Киркова, Драгана Драганова, Мария Преславска, Стефка Иванова; III ред – Димитър Тодоровски, Борис Кайджов, Владимир Дякович, Шишман Динков, Бистра Дякова, Аврам Славев, Иван Лулов

Доказва се влиянието на размера на порите както върху активизиращата енергия на каталитичната реакция, така и върху предекспоненциалния фактор. При опитите за изясняване на механизма на това влияние се изследват *електронните ефекти при хемосорбцията върху високодисперсни полупроводници*. Теоретичните изследвания са проведени върху реални материали, при това без приеманото по-рано опростяващо допускане, че единствените повърхностни състояния са тези, създавани от хемосорбираните молекули, т.е. че повърхността няма свои собствени дефекти. Разработеният метод за експресно определяне на специфични повърхности и оригиналната апаратура за осъществяването му силно облекчават трудоемките и времеемки тогавашни методи за изследване на системите „твърдо тяло/газ“.

Акад. Близнаков е първият от българските каталитици, който предвижда голямата роля на **катализата за опазване на околната среда**. С неговото активно участие е създаден първият български катализатор с промишлено приложение (МПБ-11) за обезвреждане на вредни компоненти в отработени газове от двигатели с вътрешно горене, намерил приложение в каталитичните неутрализатори за автосамосвали БелАз, работещи в открития рудник на МОК „Медет“. На негова основа по-късно от Механджиев и сътр. са създадени и други катализатори, намерили приложение [1e].



Фигура 9. Акад. Георги Близнаков на 60 години. Тържество в ИОНХ (1980 г.), от ляво надясно: Александър Димитров, проф. гхн Любомир Сърнев, проф. гхн Димитър Механджиев, акад. проф. Георги Близнаков, чл. кор. гфзн Цветана Маринова, проф. Курчатова, акад. проф. гхн Димитър Клисурски, проф. гхн Огнян Пешев

Боругите

През 60-те години на миналия век в напредналите страни започва бързо развитие на изследванията в областта на материалознанието и формиране на съответни структури в научните институции и в лабораториите на големите компании. Проф. Близнаков е първият от утвърдените ни учени, който вижда тази тенденция и инициира **създаване на основите на българското неорганично материалознание**. Днес създаденият от него Институт е водещата българска научна организация в тази област с международно признати резултати. П. Пешев [1ж] представя първите стъпки в тази област. Близнаков и Пешев разработват метод за синтез на **метални бориди**, свободни от онечиствания. Очаква се (поради ниските стойности на отделителната работа на електрона), че боридите биха могли да бъдат ефективни катализатори. Това предвиждане не се сбъдва, но боридите се оказват превъзходни функционални материали за катоди с висока емисионна способност, свръхтвърди композити и износостойчиви покрития. Благодарение на резултатите, получили широк международен отзвук, през 70-те години на миналия век ИОНХ се утвърди като признат изследователски център в областта на боридите и Близнаков бе избран на високи позиции в Международния научен комитет по бора и боридите. По-нататък изследванията се развиха и в приложен аспект.

Акад. Близнаков се отнасяше изключително отговорно към експеримента. Негови ученици и съвременници отбелязват изискването му за прецизно провеждане на

експериментите, педантично описание на условията, при които са проведени [13], задължително неколккратно повтаряне на опитите. осигуряващи получаване на достоверни и възпроизводими резултати [1г]. Такива са и личните ми впечатления от краткото време, когато по негова идея провеждахме, заедно с доц. д-р Симеон Ангелов от ИОНХ, опити върху влиянието на магнитно поле върху протичането на каталитичен процес.

Литературно наследство

Литературното наследство на акад. Близнаков обхваща 20 книги, написани в периода 1953-2004 г. (посветени на проблеми на образованието и на екологията, редица учебници за средното образование, философски разсъждения в навечерието на 21 век), 28 авторски свидетелства (1964-1987 г.) в областта на получаването на катализатори и адсорбенти, развитие на процеси за синтез на продукти и преработка на суровини, 242 научни и научно-популярни статии (1947-2003 г.) в областта на физикохимията и неорганичната химия, екологията, образованието, наукометрията, историята на науката в България [19, 1и].

Учен и организатор на науката

Акад. Близнаков бе не само учен с международно признание, но и **блестящ организатор на науката**. Той не само заемаше редица високи научно-административни длъжности, но бе генератор на идеи, човек, умеещ да вижда в бъдещето и да мисли стратегически, инициатор за възникването на нови научни направления, създател на научни школи.

Като *председател на Централния съвет на Научно-техническите съюзи* (1971-1975 г.) и *председател на Съюза по химия и химическа промишленост* (в продължение на 16 години) той има безспорен принос за използване на възможностите на специалистите в решаване на важни за страната научно-технически проблеми, за осигуряване на средства за изграждане на домовете на техниката в цялата страна, за обединяване на химическата колегия в България. Инициатор е за провеждане на националните конференции по химия и на специализираните научно-технически конференции по отделни направления на химическата наука и промишленост.

С активната си дейност на *високите научно-административни позиции в БАН* (главен научен секретар и заместник-председател), като заместник-декан на Химическия факултет и като *ректор на Софийския университет* той има голям принос за изработване на стратегия за развитие на науката в тези научни институции.

Редом с развитието на тематики, пряко свързани с неговите научни интереси и постижения, *акад. Близнаков стимулираше развитието и на други научни направления*, съществуващи в Катедрата по неорганична химия или инициирани от него. Развиваха се работите на доц. д-р Борис Кайдъмов върху термичното разпадане на взривни материали и на гл.ас. Надя Кушева-Маркова в областта на кристализационните процеси в метални сплави. Особено успешна бе работата на групата по синтез и охарактеризиране на неорганични луминофори (главно на основата на ZnS), водена от проф. дхн Кънчо Кънев с участието на асистенти и докторанти, довела и до изработването на шест дисертации за степента „доктор“ и две за степента „доктор на науките“.

През 1965 г. проф. Близнаков привлича като доцент в Катедрата Костадин Костадинов, тогава научен сътрудник във Физическия институт с Атомна научно експериментална база (сега Институт за ядрени изследвания и ядрена енергетика) при БАН, а по-късно – професор, доктор на науките. През 1971 г. по предложение на Близнаков към Катедрата се създаде **Лаборатория по радиохимия**, в която се развива изследвания в областта на неутронно-активационния анализ, радиохимията на охлаждащата вода от първия контур на ядрените реактори, радиометрията на меки бета-излъчватели, химията на горещите атоми (и израстнаха четирима бъдещи професори) и се откри *специализация по радиохимия* за студентите от специалност Химия. На малко хора е известна положителната роля на проф. Близнаков като председател на съществуващата тогава *Комисия по радиохимия* към Комитета за мирно използване на атомната енергия (сега Агенция за ядрено регулиране).

Интересите на Близнаков в кристализационните процеси еволюират и се насочват към **израстването на монокристали**. Започнали с израстването по методите на химическия транспорт на малки монокристали, учените от ИОНХ достигат до получаването при много високи температури на лазерни рубини, монокристали от дотиран с неодиов итриево-алуминиев гранат, лейкосапфирови подложки за микроелектронни елементи [1ж]. В същото време в Катедрата по неорганична химия бяха построени апаратури и разработени методи за израстване от водни разтвори на монокристали със сегнетоелектрични свойства с размери, подходящи за използване в практиката.

Близнаков инициира изследвания в областта на **магнитохимията**, довели до редица резултати, вкл. откриването на магнитокаталитичния ефект при антиферромагнитни катализатори. Негова е идеята за създаването на първата българска апаратура за определяне на специфични повърхности по BET [1е].

Акад. Близнаков имаше **способността да открива и привлича таланти**. Личност с висок творчески потенциал, той беше непрекъснат източник на нови идеи, много от които оставяше на сътрудниците си без да иска отплата за тях и без да изпитва ревност от техните успехи. В това отношение той е имал своя „главен учител“ в лицето на акад. Каишев [16].

Манев [1г] отбелязва факт, показателен за *академичната етика* на акад. Близнаков. Когато през 1968 г. Лазаров и Манев запознават Близнаков с резултати по метод за измерване на дебелината на металните слоеве чрез измерване на съпротивлението, акад. Близнаков отказва да бъде включен като автор, тъй като не е участвал в изследването. По-нататък той участва в обсъждания на следващи изследвания в тази област, но без съавторство.

Научните постижения в практиката

Учен с интереси и безспорни постижения във фундаменталната наука, акад. Близнаков *отдаваше много голямо значение на приложението на научните постижения в практиката*. За това говорят и 28-те авторски свидетелства с негово участие (в 17 от тях той е първи автор) [1и].

По негова инициатива и с голямата му подкрепа беше създадена (1980 г.) **Проблем-на научноизследователска лаборатория по особено чисти вещества**, прераснала (1989 г.) в Институт по чисти и особено чисти вещества с опитно-производствена база; през 2000 г. Институтът се сля с Катедрата по неорганична химия. Редом с методите за синтез и пречистване, основани на кристализационни процеси, се развиха и дестилационни, ректификационни, йонообменни и екстракционни методи, както и разработване на учебни курсове за създадената специализация „Чисти и особено чисти вещества“, изработване на дипломни и докторски работи. Колегите от Катедра Аналитична химия и от ИОНХ (проф. дхн Соня Ганева, проф. д-р Ирина Караджова, проф. дхн Нонка Даскалова, доц. д-р Серафим Величков и др.) създадоха и адаптираха методи за анализ на вещества с висока чистота и осигуриха в аналитично отношение работата на синтетичите. Прегледът на изследователската, технологична и производствена дейност на Катедрата и Института в тази област, направен от Василева [3г] показва разработването (до 2004 г.; по-нататък гамата продукти се разшири) на 26 технологични регламента, лабораторни/полупромишлени технологии за получаване на монокристали от 6 вещества и на повече от 110 чисти и особено чисти вещества.

Верен на стремежа си за свързване на науката с практиката Близнаков насочва адсорбционните изследвания към проблеми за **оползотворяване на български минерални суровини**. Предложен бе метод за обезжелезяване на каолин. На основата на кизелгур е разработен ефективен метод за получаване на материали за фино и полуфино филтруване на течности. Промислените изпитания във Винзавод, София доказват конкурентноспособността на българските филтри. Тези изследвания продължават в Лабораторията по адсорбенти и адсорбционни процеси на ИОНХ в сътрудничество с Института по полимери на БАН за получаването на нови хибридни материали за адсорбция из водна среда на тежки и благородни метали и арсен [1д].

Развивайки със Захариев в приложна насока изследванията върху боридите се създават технология и инсталация (с търговско име „БОР-6 СМ“, произвеждана в ИОНХ) за нанасяне на износоустойчиво **боридно (CoWB) покритие** върху стоманени детайли и твърдосплавни режещи инструменти, широко използвани в практиката у нас и в автомобилната промишленост на тогавашния СССР. Пусната в производство в Завода за електроди, гр. Ихтиман е пастата „Борозар“. В края на 80-те години е създаден (и успешно изпитан у нас и в СССР) и оригинален метод за синтез на свръхтвърда и свръхлека **боркарбидна керамика** за бронезащита на хора и машини [1й].

Акад. Близнаков „за училището, за учителите и техните ученици“

„За училището, за учителите и техните ученици“ е заглавието на една от книгите на акад. Близнаков, събрала негови доклади, статии и дадени интервюта, посветени на различни проблеми на науката, образованието и ролята на кадрите [20]. Като повечето големи учени и проникателни хора акад. Близнаков много добре разбира ролята, **мисията на образованието за развитието на обществото**.

Но при него разбирането е съпроводено с реални действия. Може би в позицията му има и нещо лично. През целия си живот той запазва преклонението си към „учителката Милка с тъжни кафяви очи“, първата му учителка от „старото, паянтово двуетажно четирикласно училище“ в Берковица [1а]. С може би известна ирония и самоирония към съвременните теории за методите в обучението, той говори [21] за „добрата търпелива жена, която ме научи за една година по не знам какви си методи и да чета добре, и да пиша добре, да броя, и да смятам, и на още много други неща“.

В същото време не може да не се отбележи проникновеното „Слово за нашите първоучители св. Константин Кирил-Философ и св. Методий“ [20], произнесено от Близнаков в криптата на базиликата „Сан Клементе“ в Рим на 24 май 1983 г. като ръководител на българската делегация, приета от папата. Посветено на един преломен момент в българската (и славянската) история, то утвърждава просветата и културата като „най-голямото добро сред добрините на света“, защитава българския принос в приобщаването на славяните към европейската цивилизация. Словото е произнесено шест месеца след ареста на Сергей Антонов, когато антибългарската кампания по повод на атентата срещу папа Йоан-Павел II е в разгара си. Очевидно българските власти са оценили не само дипломатическите способности на Близнаков, но и неговия образ в очите на международната общественост. Тази чест е оказана по-късно на още един професор от Химическия факултет.

Задълбочен анализ на възгледите на акад. Близнаков за просвещението като цяло и връзката образование - възпитание, за учебното съдържание (то трябва да има количествен характер, практическа насоченост и, най-важното, да е интересно, счита той), формите на учебния процес, управлението на образованието, участието на акад. Близнаков в националните конференции на учителите по химия (1985-2002 г.) и като цяло приноса му за **развитието на средното образование** е направен от Лазаров [1к].

Акад. Близнаков е съавтор на 8 учебника по Химия/Химия и опазване на околната среда за средното образование, издадени в периода 1957-2003 г., научно-популярни четива по химия, книга за учителя по химия.

Акад. Близнаков даде своя значим принос и за **развитие на университетското химическо образование**. Той направи радикални промени на курса по обща и неорганична химия за студентите – химици, развивани по-нататък от проф. дхн Елена Киркова и проф. дхн Добри Лазаров. Частта по обща химия се превърна в теоретична и физикохимична основа (на полуколичествено ниво) на химията на елементите и техните съединения (Фиг. 10). Съществено място в учебния процес заеха семинарните занятия и контролните упражнения по време на семестъра, дискутираше се подходът при оценяване на успеха на студентите. Близнаков за първи път чете *избираем курс по кинетика и катализ*.

От учебната 1971/72 г. по негова инициатива бе разкрита *специализация по радиохимия* в рамките на специалност Химия, която просъществува до 1991 г., когато бе закрыта поради промяна в учебните планове. За 20 години успешно се дипломираха повече от 100 специалисти с много добри познания в областта на радиохимията и използването на радиоактивните лъчения, някои от които бяха и са водещи спе-



Фигура 10. Откриване на учебната 2003/2004 г. в аудитория 130 на Химическия факултет, където акад. Близнаков четеше курса по обща и неорганична химия. От ляво надясно: I рег: акад. проф. Георги Близнаков, доц. д-р Борис Кайгъмов, хон. ас. Илиана Атанасова, II рег: проф. д-р Елена Киркова

циалисти в управлението на ядрените мощности и преработването и съхранението на радиоактивните отпадъци в страната [22]. Наследник на тази специализация е създадената през 2006 г. в Химическия факултет бакалавърска специалност „Ядрена химия“ и малко по-късно - магистърски програми „Ядрена химия“ и „Радиохимия и радиоекология“.

Разбиращ добре ролята на научно-информационната дейност, той иницира (1970 г.) въвеждането на един от първите в страната учебни курсове по информатика за студенти от природна специалност, запознаващ студентите със същността и ролята на научната информация, типове първични и вторични научни документи, методите за търсене на научна информация в областта на химията и химичната технология, начините за нейната обработка.

Мислител и мъдрец с поглед към бъдещето

След 1990 г. акад. Близнаков съсредоточи своята работа върху актуални проблеми, както на българското образование и наука, така и на глобални проблеми на човешкото общество.

Акад. Близнаков изпитваше преклонение пред природата и обичаше екскурзиите сред нея. Той счита, че е задължително изграждането на нов тип общество. „Това общество можем да наречем общество, ориентирано към образованието, науката и технологията. Обществото ще се стреми да постигне устойчиво развитие.“ Тези мисли той изказва във време, когато „устойчивото развитие“ е термин, все още твърде малко популярен у нас.

Подробен и задълбочен анализ на възгледите на акад. Близнаков за екологията и устойчивото развитие е направен от Табакова [14]. Разсъжденията на акад. Близнаков се разгръщат на две нива – частно-научно от позициите на химик (разглеждащ проблемите на запазването на горите, водите, въздуха и минералните ресурси на



Фигура 11. Някои книги на акад. Близнаков (извън учебниците по химия за средните училища)

планетата) и общотеретично, съдържащо философски обобщения. За него екологията е един от основните елементи на съвременния хуманистичен светоглед. Той разгръща активна дейност за превръщане на опазването на околната среда в национална психология. Неговите схващания и идеи за екологията и устойчивото развитие са обобщени в няколко труда [23- 26] (Фиг. 11).

Много интересни за разбирането на възгледите на акад. Близнакови по много широк спектър от общочовешки проблеми и проблеми на общественото развитие имат книгите му „Накъде, човече?“ [23] и „Размисли в навечерието на XXI-ви век“ [24]. „Накъде, човече?“ е написана (по изразу на един от присъствалие при представяне на книгата) от „човек с освободен поглед към близкото и далечно минало“. В същото време тя е израз на тревогата на автора за това, че в грижите за ежедневието обществото не отделя необходимото внимание на проблеми, жизнено важни за човечеството – от експлоатацията на природните ресурси и пренаселването на планетата до свободата на индивида в едно бъдещо „справедливо“ общество - Близнаков е убеден привърженик на устойчивото развитие на човечеството. Някои определиха книгата като „оптимистична книга, написана по песимистични факти“ или като „книга за хората, търсещи истината в един объркан и разочарован свят“.

Проблеми на устойчивото развитие се третират и в „Размисли в навечерието на XXI-ви век“ [24]. Загорев определя тази книга като послание на зрелостта. Близнаков счита, че в 21 век развитието ще бъде към „общество на господство на образо-



Фигура 12. Акад. Близнаков в Япония с проф. Суната и ректора на Университета в Токио

ванието, науката и технологията“. Редом с глобални проблеми се разглеждат ролята на химията за устойчивото развитие, химията и природата, търси се отговор на въпроса „На къде без химия?“. Книгата впечатлява с енциклопедичната ерудиция на автора, с философските обобщения на един критичен ум, който винаги поставя въпроси.

Признанието

Акад. Близнаков е носител на редица български държавни отличия. Лауреат е на Димитровска награда (1971 г.), носител на званията „Заслужил“ (1974 г.) и „Народен деятел на науката“ (1981 г.), на орден „Кирил и Методий“ II-ра ст. (1960 г.) и I-ва ст. (1970 г.) и на орден „Народна република България“ I-ва ст. (1980 г.) [7, 27], Почетен знак на Софийския университет „Св. Климент Охридски“ със синя лента (1985 г.).

Бил е зам.-председател (1973–1975 г.) и председател (1975–1976 г.) на Постоянната конференция на инженерите от Югоизточна Европа, зам.-председател (1975–1978 г.) и председател (1979–1981 г.) на Международния научен комитет по бора и боридите, член на Международния съвет по катализ (1979 г.) и на Международния съвет по чиста и приложна химия (1989 г.). Той бе чуждестранен член на Академията на науките на СССР (по-късно на Руската академия на науките) (1982 г. [28]), на Чехословашката академия на науките (1972 г.) и носител на най-високото й отличие – златен медал „За заслуги в развитието на науката и пред човечеството“ (1983 г.) и на Инженерната академия на Мексико (1975 г.), доктор хонорис кауза на Университета Сокка (Токио), почетен член на Кралското дружество на газовите инженери (Лондон, 1986 г.) и на Френското дружество за изучаване на горивата и газовете (1977

г.), член на Френското дружество за високи температури (1968 г.) и на Сръбското химическо дружество (1994 г.), носител на почетни отличия на Шведската

академия на науките, Университета Токай (Япония), Московския държавен университет „Ломоносов“, почетен професор на Университета „Сан Маркос“ (Лима, 1980 г.), на университетите Compultense (Мадрид), La Sapienza (Рим), Аристотел (Солун), Демокритос (Атина), Джон Кенеди (Буенос Айрес), на университетите в Токио и Хелзинки (Фиг. 12, 13).

Фигура 13. Георги Близнаков като чуждестранен член на Академията на науките на СССР, по-късно на Руската академия на науките, 1982 г. [28]



Благодарности

Един кратък доклад не би могъл да представи всички страни от жизнения и творчески път на човека, твореца и създателя Георги Близнаков и сигурно са пропуснати съществени неща. При подготовката на статията, редом с личните спомени на автора, бяха използвани редица източници, вкл. от личния архив на акад. Близнаков, дарен на Университетския архив от дъщеря му Невена Близнакова. Но в основата му са факти и интерпретации, представени в цитираните статии, публикувани в [1, 3]. На техните автори (някои вече покойници) принадлежи основната заслуга за възможността да се представи настоящият обзор.

Литература

- [1]. Академик Георги Близнаков. В негова памет. Д. Тодоровски (съставител). София: Университ. изд. „Св. Климент Охридски“ (2008): (а). О. Загорев, 11; (б) С.П. Делинешев, 170; (в) Е. Киркова, 53; (г) Ст. Манев, 106; (д) О.М. Пешев, Л.П. Лаков, 97; (е) Д. Механджиев, 160; (ж) П. Пешев, 163; (з) М. Джарова, 182; (и) Б. Донкова, Г. Иванова, 24; (й) З. Захариев, 179; (к) Д. Лазаров, 137; (л) В. Табакова, 84.
- [2]. Алманах на Химическия факултет, т. 1. Ред. Д. Христов. София: Фараго (2007).
- [3]. Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie 97, Livre 1 (2004): (а). Д. Лазаров, 19; (б) М. Джарова, 43; (в) Ст. Манев, 67; (г) П. Василева, 105.
- [4]. Anonim., J. Univ. Chem. Techn. Metallurgy 43 (2004) 169.
- [5]. Б.В. Тошев, Bulgarian Journal of Science and Education Policy 4 (2010) 131.
- [6]. Софийски университет „Св. Климент Охридски“. Университетски архив, Фонд 21. Акад. Георги Мануилов Близнаков.
- [7]. <http://www.omda.bg/page.php?IDMenu=973&IDArticle=5369>
- [8]. Бюлетин на ИОНХ, бр. 3 (2004).
- [9]. Г. Близнаков, Химия 9 (2000) 111.
- [10]. R. Kaischew, G. Bliznakov, Compt. Rend. Acad. bulg. Sci. 1 (1948) 23.
- [11]. Д. Лазаров, С обходен лист. В: Д. Лазаров, П. Бончев, Б. Тошев, Г. Петров, Ст. Караиванов, Храмът на химиците. София: Университ. изд. „Св. Климент Охридски“ (2002).
- [12]. Д. Баларев, Строеж на реалнокристалните системи. София: Наука и изкуство (1964).

- [13]. V.L. Tashev, D.F. Bliss, J. Crystal Growth 310 (2008) 4209.
- [14]. J. Nyvlt, Crystallization from solution. London: Butterworths (1971).
- [15]. J.W. Mullin, Crystallization. London: Butterworths (1971).
- [16]. А.А. Чернов, Современная кристаллография, т. III, стр. 131. Москва: Наука (1980).
- [17]. К. Сангвал, Травление кристаллов. Москва: Мир (1990).
- [18]. Г. Близнаков, Докл. БАН 3 (1952) 23
- [19]. Б. Донкова и др. (съставители), Библиография 1891-2004. Катедра по неорганична и аналитична химия 1894-1924. Катедра по неорганична химия 1924-2004. София: Университ. изд. „Св. Климент Охридски“ (2008).
- [20]. Г. Близнаков, За учителите, учениците и техните учители. София (2000). ISBN 954- 9783-27-8.
- [21]. Г. Близнаков, За науката, за училището и за хората в тях. София: Анубис (2000).
- [22]. И. Кулев, Химия и индустрия 81 (2010).
- [23]. Г. Близнаков, Къде отиваш, човече? София: Акад. изд. „Проф. Марин Дринов“ (1995).
- [24]. Г. Близнаков, Размисли в навечерието на 21-ви век. София: Фавин ООД (2000).
- [25]. Г. Близнаков, Ив. Митов, Въведение в химичните проблеми на околната среда и в екологичното право, стандартизация и мониторинг. София: Акад. изд. „Проф. Марин Дринов“ (2001).
- [26]. Г. Близнаков, В. Табакова, О. Загоров, Екология и устойчиво развитие. София: МОЦ (2004).
- [27]. calendar.dir.bg/inner.php?month=4&eid=53492
- [28]. <http://www.ras.ru/w>

2. ЗА МОЯ „ГЛАВЕН УЧИТЕЛ“ – АКАД. ГЕОРГИ БЛИЗНАКОВ

проф. гмн Захари Захариев

Ръководител Лаборатория „Свърхтвърди материали и покрития“
към Институт по обща и неорганична химия – БАН от 1989–2010 г.

„Преди всичко е необходима основна ревизия на научната стратегия... Очевидно това означава, че поне в следващото десетилетие в науката ни трябва да се даде предимство на развитието на техническите и технологичните идеи... предимство на насочени изследвания, чиито резултати имат по-голяма вероятност да се оползотворят в самата страна“

Акад. Г. Близнаков (2000 г.)

Акад. Близнаков е учен от класически тип, или както той сам се определяше – „теоретик-експериментатор“. Неговият творчески дух често се простираше върху проблеми с широко обществено значение. Така от структурата и растежа на кристалите, той стига до фундаменталния проблем за връзката на химията като наука с екологията и устойчивото развитие на човечеството.

Редица негови публикации и участия в дискусии на различни равнища и формирования, възникнали у нас след 1989 г., започват с включването му като независим интелектуалец още в първия по рода си в нашата история „Обществен комитет за национално помирение“ (1990 г.). Този комитет дискутира и формулира основните положения на Декларацията по националния въпрос на Народното събрание от 16 януари 1990 г.

Ще си позволя да цитирам част от негова публикация от 1997 г. [1], която звучи актуално и днес, за връзката на икономиката с науката в България:

„България не ще преуспее, ако не развие ефикасна за практиката, силна национална наука. За да се оттеглят масово българските учени от решаването на практически проблеми, допринесоха много фактори..... Академичите се затвориха предимно в рамките на фундаменталните изследвания, за каквито всъщност нямаха и сега нямат пари, тъй като това са най-скъпо струващите изследвания. Мнозина от най-добрите учени от средното поколение потърсиха реализация в чужбина. Основна грижа сега е оцеляването.....България се превърна в страна, която отделя най-малка част от националния си доход за наука – значително под 1%..... Още от 1997 г. в Европейския съюз е взето решение да се финансират с предимство приложните изследвания (65% от средствата). Очевидно световния научен фонд има достатъчно резултати от фундаменталните изследвания, които не са оползотворени. Сега развитите европейски страни виждат своя просперитет в бързото преустройство на своите научни организации към използване на това общочовешко благо. Подсказва се необходимостта от истинско преустройство на нашия

научен фронт, да се изоставят малко цитиранията ни в чуждестранната научна литература, като главен критерий за добра наука и се обърне повече внимание на материалната и полезна за развитието ни научна резултатна дейност.“

За икономическите промени у нас след 1990 г. в книгата му „Накъде човече“ (1995 г.), той постави началото на нова хуманистична ориентация на екологичните изследвания и с това формулира и редица философски проблеми на екологията [2].

Имах щастието повече от 30 години да работя с харизматичния учен и човек, към когото изпитвам любов и респект. Общуването ми с акад. Близнаков извън научната област ми показваха жалона за вечно търсещия съвършенство човек и неговата необятна ерудиция. Енциклопедичните му познания ме караха, карат ме и днес да му подражавам и да го почитам.

В предговора на проф. Орлин Загорев към книгата на акад. Георги Близнаков „За науката, за училището и за хората в тях“ [3] на стр.14 се казва: „Специално заслужават да бъдат отбелязани научните приноси в областта на катализа и неорганичния синтез:.... създаден е боротермичен метод за нанасяне на боридни покрития (съвместно с П. Пешев и З. Захариев)“.

Фактът, че научните приноси на акад. Близнаков завършват с моето име ме прави неизмеримо горд за признанието, което съм получил от самия него – моя „Главен учител“.

В какво се състоят тези наши приноси.

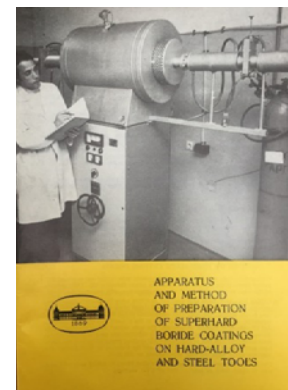
Малко предистория: Може да се каже, че акад. Близнаков ме „откри“ сам. След проведени няколкогодишни изследвания през 60-те години на миналия век със проф. Павел Пешев по неорганичния синтез на бориди на преходните метали с цел тяхното използване за катализатори се разбира, че те не могат да се използват като такива. Акад. Близнаков научава от моя вуйчо (журналист във вестник „Вечерни новини“ и водещ рубриката „Научно-технически новини“), че моята работа като научен сътрудник в Института по прахова металургия е свързана с приложението на боридите на преходните метали за нанасяне на термодифузионни покрития. По онова време, имах първия си голям шанс в науката – да се дипломирам и започна работа под ръководството на друг голям български учен и виден изобретател – проф. Никола Белопитов. За съжаление, в началото на моята научна дейност проф. Белопитов почина, но ме остави с „научно наследство“ – авторско свидетелство [4] и златен медал от 3-то Международно изложение за иновации в Женева (Фиг. 1). До тогава в металообработването основно се използваше сплавта WC-Co и легирането ѝ с карбиди от 4-6 група (TiC, NbC, VC и др.), образуващи ограничени твърди разтвори, което беше предел за подобряване на качествата на сплавите. И тогава се роди идеята ни за повърхностен слой (покритие) нанасян върху сплавта.

Иновативният ни метод доведе до разработването в световен мащаб на различни газофазни (CVD) и физични (PVD) покрития върху карбидно-кобалтови обръщаеми режещи стругарски и фрезоващи пластини. Този подход беше окачествен като „революция в областта на металообработването и автоматизирането му“.

Така, през 1973 година акад. Близнаков прозря, че метода ни с проф. Белопитов може да се използва и ме взе при него в Института по обща и неорганична химия. С това започна нашата съвместна научно-приложна дейност. Тук няма да се спирам основно на фундаменталната страна на изследванията ни, включваща голям брой съвместни публикации, а на реализираните иновативни технологии и продукти.



Фигура 1. Златен медал от 3-то Международно изложение за иновации в Женева



Фигура 2. Промислена инсталация за боридно покритие „BOR-6 Sm3“



Фигура 3. ИОНХ е домакин на VI Интернационален Симпозиум „Бор и Бориди“, гр. Варна, к.к. „Дружба“, Дом на Учения „Жолио Кюри“, 1978 г.

носоустойчиво покритие върху твърдосплавни режещи инструменти [5]. Оригиналната производствена инсталация с търговско име „Бор-6 Sm3“ (Фиг. 2) беше разработена в ИОНХ и акад. Близнаков искаше да я патентоваме. Към нея проявяваше сериозен интерес и германската компания ESK-Kempton. Технологиията с инсталацията беше реализирана в ИЗ „Болшевик“ (гр. Габрово), ВМЗ-Сопот (Кърнаре), Завода за електроди (гр. Ихтиман) и НПК „Металокерамика“ (гр. София), както и в руските автомобилни заводи в гр. Москва – АЗЛК „Москвич“ и Обединение „ЗИЛ“.

Във военния завод №1 в Сопот разработката ни беше необходима за закупения току що (по японски лиценз) автоматизиран цех за лагери и по-конкретно за замяна на японските стругарски обръщаеми пластини с наши такива. С „шефа“ – акад. Близнаков (както с любов го наричахме ние – неговите сътрудници) пътувахме със служебната му кола (като Председател на НТС в България) до ВМЗ – Сопот. Пъту-

вайки по подбалканския път, „шефът“ ми обясняваше, че задачата ни е спусната директно от ЦК на БКП. На портала на обединението ни чакаше с нетърпение генералния директор на Обединението „Металхим“ – инж. Здравко Куманов. За около 10 дена след посещението в Сопот изработихме инсталацията и в лютата януарска зима я пуснахме в действие, греейки се с анасонова сопотска ракия. Изпитанията на покритиите в инсталацията ни кобалтово – карбидни стругарски пластини преминаха успешно.

Реализирането на разработката ни в московския завод „АЗЛК“ беше осъществено по време на 10 годишното сътрудничество между тогавашния Единен център по химия на БАН и завода. В това престижно сътрудничество участвахме заедно с Института по физикохимия и Института по органична химия (те – с известната технология за успешно галванично покритие на проф. Стефан Рашков и проф. Иван Юхновски). Скъп спомен за мен ще остане организирането и участието ми на официалната вечеря по случай годишнината от сътрудничеството в известния столичен „Руски клуб“ на ул. „Добруджа“. В компанията на акад. Ростислав Каишев (когото акад. Близнаков признаваше за „своя главен учител“), проф. Стефан Рашков (лауреат на Димитровска награда за горната технология) акад. Близнаков, генералният директор на АЗЛК Иван Бородин и гл. инж. Сергей Плетеньов вечерта премина неусетно. На официалната вечеря беше разисквана и връзката на фундаменталната българска наука с промишлеността в Русия, както и реалната икономическа полза и за двете страни. Инж. Плетеньов изтъкна и ефекта от технологията на ИОНХ за стругарските операции на поточната линия в завода.

Паметно за мен също е посещението ми заедно с акад. Близнаков в производствено обединение „ЗИЛ“ в Москва, след реализираната там технология и инсталация „Бор-6 СМЗ“. За да ни вземат от хотела, ръководителите на предприятието изпратиха правителствена лимузина ЗИЛ-41047 (последен модел „Чайка“) – седемместна с позлатени аксесоари в купето. С това предприятието показва признанието си към нас за икономически принос от нашата разработка.

Оригиналното боридно покритие отлагано върху твърдосплавните стругарски инструменти, състоящо се от тройно съединение CoWB, беше „кръстено“ – „Ковбой“! То беше рентгенофазово установено през 1979 г. при специализацията в ИОНХ на симпатичната френска колежка от Университета в Бордо Mercutio Lavaud [6]. Тази наша публикация беше цитирана многократно през годините. По-късно през 1986 г. установихме, че свърхтвърдото съединение CoWB има висока микротвърдост $H = 4300 \text{ kg/mm}^2$ по-висока от познатите карбиди и борида [7]. Публикацията ни се цитира дори след 34 години [8].

Това наше изследване беше представено за първи път като устен доклад на 8-я Международен симпозиум по Бор и Борида в гр. Тбилиси през 1984 г. [9]. Там, акад. Близнаков беше поканен персонално от Председателя на Грузинската академия на науките – акад. Г. Тавадзе на еднодневна екскурзия до забележителностите на Грузия – древната „Колхида“ с най-ранните християнски църкви и „Златното руно“.



Фигура 4. Борирана с Паста „Борозар“ стоманена гюза на холандска помпа за Дубай



Фигура 5. Холандски стоманени режещи ножове, борираны посредством Паста „Борозар“ за подгряване на храсти и клонови по каналите на страната

В последствие, през 80-те години на миналия век, с акад. Близнаков разработихме **метод и технология за нанасяне на боридно покритие с паста „Борозар“ върху стоманени детайли и инструменти в областта на машиностроенето, химическата индустрия и металургията** [10] (Фиг. 4 и 5).

Технологията, след финансиране от тогавашното Министерство на машиностроенето и под егидата на Комитета за наука и технически прогрес, беше успешно експериментирана в повече от 10 предприятия в страната като КТА „Мадара“ – гр. Шумен, ВМЗ – гр. Сопот, Завода за електроди – гр. Ихтиман, Комбината за електрокари „6-ти септември“ – гр. София, завод „Балкан“ – гр. Пловдив, Металургичния комбинат „Кремиковци“ и др. За обслужване на потребностите на предприятията в страната и в чужбина, ИОНХ организира производство на пастата „Борозар“ в Завода за електроди в гр. Ихтиман.

Интересен факт е създаването на името на пастата за бориране – „Борозар“. Когато наближи времето за пускане в редовно производство на пастата в завода в гр. Ихтиман, „шефът“ ме извика в кабинета си и ми каза, че е време да кръстим пастата, т.е. да ѝ дадем търговско име. Времето необходимо за изпиването на едно кафе беше достатъчно, за да решим да съчетаем химическия елемент бор с главните участници в изобретението – ние с него и с нашата сътрудничка Румяна Петрова: **Бор + Захари + академичка + Румяна**. И така се роди „Борозара“!!!

За тази технология колективът, с ръководител акад. Близнаков, беше многократно награждаван с престижни награди от правителствени и международни институции: Златна значка „За високо научно-техническо равнище“ на МС НРБ и ДКНТП (1984); Сребърна значка на МС на НРБ (1986); III Награда на национален конкурс „Изследване – внедряване – световно равнище“ (1987 г.); Златен медал от Международния Пловдивски панаир, 1987 (Фиг. 6); Бронзов медал от Изложение за иновации и изследвания „Изток – Запад Евроинтелект“ (1998 г.).

За горните две научно-приложни разработки, ИОНХ-БАН беше определен през 1985 г. за главна организация – координатор по тема №16 на СИВ „Проблема прахова металургия“, раздел 05.06 „Разработка на методи и технологии за повърхностно уякчаване на материали и изделия“.

Обща стойност на договорите по горните две разработки е 188 хил.лв и 55 хил.рубли. Реализираният общ икономически ефект е 1,593 млн.лв и 619 хил. рубли.

По време на IX Интернационален Симпозиум „Бор и Борида“ в Дуисбург, 1987 г., в хотелската стая на „шефа“, на чашка гроздова, той ни разказваше за формата на кристалите и за някои особености при техния растеж. Как месеци, години се е мъчил да намери теоретично, термодинамично обосноваване на възможността формата на един кристал да се измени под влияние на външни фактори, и как когато през 1952 г. е мобилизиран в Симеоново на няколко книжни салфетки в една кръчма написва най-добрата си теоретична работа. Тя излиза от печат през 1953 г. и се доразвива след това. Става дума за влиянието на абсорбиращите примеси върху хабитуса на кристалите и върху техния растеж. В 1971 г. за този цикъл работи Близнаков получава Димитровска награда и те му донасят най-добрите международни признания.

В края на 80-те години, след командировка на акад. Близнаков в САЩ (Университета „Питсбърг“), той донесе боркарбидна бронеплочка 5x5 см., използвана за персонална защита на сърцето на американските офицери във Виетнам. Шефът постави задача да изследвам керамиката и възможността да я синтероваме в ИОНХ. Отговорът ми беше, че ни е необходима високотемпературна пещ, каквато в момента беше изложена от фирма на Пловдивския панаир (тип „Дегуса“). Реакцията на академика беше светкавична: свърза се с проф. Д. Еленков (отговорник за БАН на панаира) и 10 хил. долара за закупуването на пещта бяха осигурени. Така бе създаден и оригинален метод за синтез на свръхтвърда и свръхлека боркарбидна керамика за бронезащита на хора и машини.

Методът с участието на акад. Близнаков и колеги от ИОНХ и от АН СССР в гр. Москва (с които лабораторията ни имаше съвместен договор) бе защитен с авторски свидетелства в България и в тогавашния СССР [11]. За този метод сме отличени заедно с акад. Близнаков с медала „Курнаков“ на АН СССР.

Боркарбидната керамика е най-леката известна в света бронезащита, като по твърдост отстъпва единствено на диаманта. Керамиката ни беше изпитана успешно в СССР и в Института по металознание, (ИМТМ-БАН) с признание за качествата ѝ от акад. Ангел Балеви и акад. Стефан Воденичаров (тогавашен зам. директор на ИМТМ-БАН).

Изборът на изходния прах от борен карбид за нашата керамика беше причината за научното сътрудничество с Института по материалознание на Украинската акаде-



Фигура 6. Златен медал от Международния Пловдивски панаир, 1987



Фигура 7. Боркарбидни бронеплочки 500x500 мм за защита на „БТР“ в „Терем-Божурище“



Фигура 8. Производствената инсталация за боркарбидна бронезащитна керамика

мия на науките в гр. Киев и по-конкретно с Лабораторията по ултрадисперсни карбидни прахове на проф. Тамара Косолапова (световно признат учен в тази област). По време на посещението ни там, с акад. Близнаков и незабравимия колега и приятел – физика Илчо Цоловски, имаше интересна среща в нашия хотел в гр. Киев с известния украински хирург проф. Амосов. Той се познаваше с „шефа“ отдавна и разговорът беше много интересен и откровен. Акад. Близнаков разви своето становище по глобалните проблеми, които застрашават съществуването на цялата наша цивилизация – появата на парниковия ефект, киселите дъждове, озоните „дупки“. Изтъкна, че хората отдавна не можем да живеем сами и днес не могат да живеят сами и държавите, независимо колко големи са те.

За съжаление, през 1990 г. акад. Близнаков се пенсионира и тази наша разработка не можа да се развие до технология в ИОНХ и да види реално приложение. Независимо, че беше вече пенсионер, той постоянно се интересува от разработката, но нямаше реалното влияние за осъществяването ѝ в института. А и научно-изследователската дейност в института беше насочена не толкова към приложни, а към фундаментални изследвания. По това време имаше проект – договор с известната немска оръжейна компания „Рейнметал“, в който трябваше да участва и ИОНХ, но не се осъществи. Тогава Институтът по електроника на 8-и км по разработката за създаване на производствена инсталация за синтез на керамиката. Използвана беше познатата схема на производствената ни инсталация за боридното покритие на твърдосплавните инструменти в аргонова среда (Фиг. 2). Но тук се касаеше за температури на синтез от 2000°C и електронно измерване на температурата във високотемпературна пещ тип „Нернс-Тамман“. И до финансиране, разбира се!

За съжаление акад. Близнаков не можа да дочака успешното производствено реализиране на разработката. Но примерът му за завършване на цикъла „знание – може“ живее в мен.

На фиг. 7 и 8 са представени резултати от завършване на разработката след пенсионирането ми през 2009 г.

Само от хронологията на моята научно-приложна дейност може да се съди за ролята на моя „главен учител“ – акад. Георги Близнаков.

Ще цитирам неговото разбиране за ролята на учителя и за младите [12]: „**Младите са необходими за науката като въздух за живота. Без млада кръв науката линеє, резултатите стават посредствени.....Когато един човек има талант и част от този талант е трудолюбие, упоритост, всеотдайност, той може да успее в научното поприще и сам, макар това да е трудно. Много по-добре е, ако има от кого да се учи. А да се намери учител, никак не е проста работа. Това е много често двустранен процес, тъй като и добрият учен най-често търси сред младите хора добрите и подбира свои ученици. Така се създават школите. Голям късмет има онзи млад човек с априорна любов към науката, когато попадне в среда на една добра научна школа**“.

Аз имах този голям късмет да попадна в научната ми кариера при акад. Близнаков.

СВЕТЛА МУ ПАМЕТ!

Литература

- [1]. Г. Близнаков, „За по-ефикасна българска наука“, вестник „Поглед“, декември, (1997).
- [2]. Г. Близнаков „Накъде, човече“, Акад. Издателство „Марин Дринов“, София, (1995).
- [3]. Г. Близнаков, „За науката, за училището и хората в тях“, Изд.къща „Анубис“, (2000).
- [4]. Авт.свид.№16115/1.7.1970 г., З. Захариєв, Н. Белопитов, Н. Разказов „Метод за получаване на окалиноустойчиви многокомпонентни, съдържащи бор, дифузионни покрития“.
- [5]. Авт.свид.№2246/5.09.1975 г. Г. Близнаков, З. Захариєв, П. Пешев, „Метод за получаване на многокомпонентни покрития съдържащи бор“;
- [6]. D.Mercurio Lavaud, K. Petrov, Z. Zahariev “The elemental and phase composition of boride coating deposited by diffusion on a WC-Co alloy”, J. Less-Common Metals, 67 (1979) 59 (17 цитата).
- [7]. Z. Zahariev, K. Petrov, R. Zlateva, “Micro hardness and high-temperature oxidation stability of CoWB”, J. Less-Common Metals, 117 (1986) 129.
- [8]. T. Zhang, H. Y. Cong, Z. X. Qu “Microstructure and mechanical properties of Cr doped WCoB based cermets by spark plasma sintering”, Progresss in Natural Science Materials International, ELSEVIER, (2020).
- [9]. G. Bliznakov, Z. Zahariev, D. Radev, V. Lazarev, S. Marenkin; “Investigation of B4C and WC interaction”, VIII Интернационален Симпозиум „Бор и Борида“, Тбилиси 1984).
- [10]. Авт.свид.№69328/20.03.1985 г., Г. Близнаков, З. Захариєв и сътр. “Паста и метод за комплексно борсъдържащо дифузионно покритие“.
- [11]. Авторское свидетельство №1345582/15 июня 1987г. Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий; Г. Близнаков, З. Захариєв, Д. Радев (НРБ), Вл. Лазарев, С. Маренкин (СССР); „Способ получения спеченных изделий из карбида бора“.
- [12]. Г. Близнаков, „Без младост науката линеє“, вестник „Учителско дело“, бр. 10 (2704) 1986 г.

3. АКАДЕМИК ГЕОРГИ БЛИЗНАКОВ И БЪЛГАРСКОТО УЧИЛИЩЕ

гоц. г-р Лиляна Боянова

Факултет по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски“
София 1164, бул. Джеймс Баучър 1

E-mail: lboyanova@abv.bg



Да разказваш за акад. Близнаков е не само отговорна, но и много трудна задача. Всеки миг, прекаран с него, не може да се предаде с една дума.

Акад. Г. Близнаков бе голям учен, който се отнасяше изключително отговорно към собствените си и тези на своите колеги научни изследвания. Но той се отнасяше с подобно уважение и разбиране и към изследванията в областта на методическите и педагогическите науки и то във време, в което учените – химици не считаха методиките за наука, а учениците – педагози ги разглеждаха като емпиричен материал за разработване на педагогически схващания и теории. И точно в такова време акад. Близнаков демонстрираше определено

положително отношение към изследванията в областта на методиката на обучение, а към оценката на работи на колеги, пристъпваше с голямо внимание и отговорност. Преки впечатления имам от проучването, което направи при изготвяне на рецензията за конкурса за доцент по методика на обучението по химия за нуждите на катедрата по Методика на обучението по химия, в който участвах през 1996 г. Ще споделя един пример от подготовката на рецензията за моята хабилитация. Аз нямах близки контакти с акад. Г. Близнаков и той не ме познаваше като методик. Притесненията ми се захранваха не само от респекта към неговата личност и от неговата вискателност като учен, но и от това дали при проучването си няма да се повлияе от мнението на доц. Здравка Малчева. От една страна, тя се ползваше с неговото уважение, но от друга – в онзи период отношенията ми с нея не бяха блестящи. Страхове ми обаче не се оправдаха. Една вечер акад. Близнаков ми позвъни на домашния телефон и след като се извини, че не ме познава лично достатъчно добре, той помоли да му представя копия от определени цитирания на мои работи, за да прецени как се възприемат работите ми и доколко те служат като импулс за нови изследвания. Впечатли ме и подходът при написването на рецензията. Той бе прочел внимателно моите публикации, включително и дисертацията ми върху учебното кино и бе направил задълбочен анализ. Въпреки, че бе далеч от моята тематика, той бе успял да определи много точно приносните моменти. Така, като подчертаваше „ясната и инструктивна идея за зависимостта на учебно-възпитателния процес в училище от аналогичната дейност в методиката на образованието в

Университета“, той търсеше съответствието на това, което се върши във висшето училище, с потребностите и целите в средното училище. В рецензията си изрази и своето отношение към създадения от мен модел между компонентите на учебния процес и разработената на негова основа система от методически подходи на използване на учебния кинофилм в процеса на обучение по химия в средното училище. Той бе и критичен. Като отбеляза като положителен момент използваната статистика при обработването на експерименталните резултати, не ми спести и своята бележка при представянето им. С цел обективност, при оценката на научните ми постижения той се позоваваше и на изразеното становище на фигури, които имат близък поглед върху учебно-преподавателската и научната ми работа, а именно на ръководителя на катедрата по Методика на обучението по химия ст.н.с. к.х.н. Ст. Манев и на декана на ХФ при СУ проф. д.х.н. Н. Пецев, както и на оценката на катедрения колектив. Както се вижда липсваше каквото и да било пренебрежение към изследванията в областта на методиката, което често бе демонстрирано във Факултета по това време. Като илюстрация на неговата безпристрастност, ще цитирам и откъс от рецензията „Аз оценявам твърде високо теоретико-практическите разработки на Л. Б., която демонстрира голяма задълбоченост и същевременно широта в поставянето на въпросите и подхода към тяхното решаване. С тези си работи тя се очертава като задълбочен учен в областта на методиката на химията, от когото може да се очакват значителни приноси и в бъдеще“. Впрочем акад. Г. Близнаков бе рецензент и в конкурса за професор в Катедрата, както и в редица други случаи. И проявяваше все същата прецизност, вискателност и обективност.

Проблемите на образованието в средното училище живо го интересуваха и го вълнуваха. Аз имам по-ярки впечатления от въвеждането на съвременни средства в обучението и в частност от използването на компютъра в образованието и по-конкретно в обучението по химия, която бе моя научна област. Спомням си първия урок по химия в горния курс на обучение (9.клас) с използване на персонален компютър. Беше 1983 г. Тогава единственото училище, което разполагаше с компютри, бе техникумът по електроника. Съвместно с доц. З. Малчева бяхме ръководили дипломни работи на специализанти по теми, свързани със съдържанието и структурата на обучаващите и контролиращите компютърни програми. Бяхме разработили методически похвати за използването им в урока. На първия урок бяха акад. Г. Близнаков и проф. Иван Иванов, по това време декан на Химическия факултет. След урока акад. Близнаков прояви жив интерес към самите програмни продукти, към интелигентността на софтуера, към отношението на учениците към учебната дейност с използване на персонални компютри (Правец-82). Впоследствие имах възможност да се убедя, че с широтата на своя поглед той оценяваше високо разработваната технология за създаване на обучаващо-контролиращи програми, симулационни програми, програми за използване на компютъра за автоматизиране на експерименталната работа, както и такива, чрез които ученикът се приспособява към конкретни работни места в химическата промишленост – все задачи, които се опитвахме да решаваме на този етап. В рецензиите си той обърна внимание на факта, че работата с компютъра позволява да се обезпечи по-голяма степен на самостоятелност при обучението и да се засили творческата страна при изучаване на преподавания материал, дори да се достигне до равнището на вземане на решение.

Той подчертаваше и комплексността в смисъл на изграждане на система от използваните средства за обучение като гаранция за ефективен учебен процес.

Той обаче виждаше и опасностите, които крие електронната техника, опасности, на които днес сме свидетели, а именно социална отчужденост, сведено до минимум общуване между децата, между родители и деца, пристрастяване, както и разбира се здравословни проблеми, в т.ч. и психически.

В спомените ми се откроява и уважението, което изпитваше към учителската колегия. Познаваше лично добрите ни учители по химия в страната, както и базовите учители към Химическия факултет. Той оценяваше високо провежданите национални конференции по химия и бе един от главните организатори и участник. Той бе докладчик и на лекториите, които катедрата по Методика на обучението по химия организираше за учителите по химия. По-възрастните колеги вероятно си спомнят и научните спорове със също много уважаваните проф. Н. Тютюлков и проф. Д. Лазаров, които си устройваха публично на такива лектории.

За отношението на акад. Близнаков към учителската колегия по химия правя заключение и от работата му с учителите по химия, с които работеше в авторските колективи към издателство Анупис, което сега е част от издателство Клет България, както и към издателство Просвета. Определено той ценеше мнението, приемаше аргументите, обсъждаше проблемите внимателно, анализираше мотивите, опираше се на практиката и опита, придобит в училище.

Кратко ще разкажа как писахме първите учебници към издателство Анупис през 2000–2001 г. (На Фиг. 1 са дадени корици на някои от учебниците за средното училище с автори акад. Г. Близнаков и колектив).

Най-напред обсъдихме авторския колектив. Предложих А. Соколова – химик в катедрата по Методика на обучението по химия и П. Рибарска – образцов учител в 15 СОУ и се мотивирах защо мисля, че те биха се отнесли сериозно, с разбиране към такъв ангажимент. Още на първата ни среща чрез разговора, който проведе, той се опитваше да се ориентира в опита на всеки един от нас. Това бе важно, за да разпреди справедливо задачите. Атмосферата, която се установи, бе атмосфера на доверие, но и на сериозност при поемане на ангажиментите. Без страх и напрежение се очертаваше технологията на работа, която се опираше на съгласието между авторите. Държеше да обсъждаме всички проблемни моменти на общите ни бирки, но и текущо да се консултираме помежду си. Често обсъждахме и работи, публикувани в методическите списания, имащи отношение към учебното съдържание и методическите похвати на неговото интерпретиране. Въпреки доверието, което демонстрираше към авторите си, внимателно следеше работата на всеки един от нас. Не се притесняваше да коригира написаното от него, ако получеше достатъчно убедителни аргументи. Равностойно участваше в търсене на химическа литература, учебници на западни издателства, с цел новите учебници да отговорят на европейски изисквания.

Първите ми учебници с него бяха за девети и десети клас по общозадължителната подготовка, преведени и на английски език за езиковите училища и паралалки, както и учебници по химия и опазване на околната среда за профилирана подго-



Фигура 1. Корици на някои от учебниците за средното училище с автори акад. Г. Близнаков и колектив

товка. Впоследствие под ръководството на акад. Близнаков написаме и редица учебници към издателство Просвета: учебник по химия и опазване на околната среда за профилирана подготовка за 11. клас (2002 г. и преработен през 2010 г.) – учебник, който самият той ценеше изключително много, първият у нас многоцветен учебник за седми клас (2003 г. – в съавторство с М. Радева и М. Петрова и 2008 г. със съавтори В. Найденова, Кр. Николов, Ив. Ушагелов). Списък, включващ част от учебниците, в които участва като автор акад. Г. Близнаков, е представен в добавената литература.

Тук няма да описвам подробно и чисто човешките качества на акад. Близнаков, които се изразяваха в уважение, споделяне, внимание и др. Ще отбележа обаче, че той беше и истински патриот. Считаше за свой дълг възпитанието на подрастващото поколение чрез учебното съдържание по химия. Така например, той коренно промени въвеждащия текст на първия урок – Из история на химията, в учебника за 11. клас и предложи текстове за химията по българските земи в тракийско време, за съвременната химия и проблемите, които изпитва химичната технология понастоящем.

Той държеше на научната точност и достоверност. Ще отбележа само един пример. Когато се обсъждаше въпроса за Периодичната система на Менделеев в 7-ми клас,

той буквално се разгневи на предложения текст, подчерта, че системата се основава на Периодичния закон и предложи познати ни исторически факти, с които учениците да се убедят в това. Подобни примери могат да се дадат и по въпроси, свързани с фундаментални категории като материя, енергия и др.

Акад. Близнаков никога не смесваше научната истина с политически убеждения. Те нямаша място, нито в отношенията ни, нито в текстовете на уроците.

Литература

- [1]. Близнаков, Г., Л. Боянова, А. Соколова, П. Рибарска. Химия и и опазване на околната среда. 9 клас – задължителна подготовка. Анубис, С. (2001) ISBN 954-426-328-4.
- [2]. G. Bliznakov, L. Boyanova, A. Sokolova, P. Ribarska. Chemistry and Environmental Protection 9 grade, Anubis, Sofia, 2002, ISBN 954-426-467-1
- [3]. Близнаков, Г., Л. Боянова, А. Соколова, П. Рибарска. Химия и и опазване на околната среда. 10 клас – задължителна подготовка. Анубис, С. (2001). ISBN 954-426-329-2.
- [4]. G. Bliznakov, L. Boyanova, A. Sokolova, P. Ribarska. Chemistry and Environmental Protection 10 grade, Anubis, Sofia (2002), ISBN 954-426-468-X
- [5]. Близнаков, Г., Л. Боянова, А. Соколова, П. Рибарска. Книга за учителя. Анубис, С., (2001). ISBN 954-426-468-X.
- [6]. Близнаков, Г., Л. Боянова, А. Соколова, П. Рибарска. Химия и и опазване на околната среда. 9 клас – избираема подготовка. Анубис, С., (2002). ISBN 954-426-473-6.
- [7]. Близнаков, Г., Л. Боянова, А. Соколова, П. Рибарска. Химия и и опазване на околната среда. 10 клас – избираема подготовка. Анубис, С., (2002). ISBN 954-426-474-4.
- [8]. Близнаков, Г., Л. Боянова, Р. Манева, Кр. Николов. Химия и и опазване на околната среда. 11 клас. Просвета, С., (2002). ISBN 954-01-1191-9.
- [9]. Близнаков, Г., Л. Боянова, Р. Манева, Кр. Николов. Химия и и опазване на околната среда. 11 клас, част I, Просвета, С., (2002-2010). ISBN 978-954-01-2481-0.
- [10]. Близнаков, Г., Л. Боянова, М. Радева, М. Петрова. Химия. 7 клас. Просвета, С., (2003). ISBN 954-01-1460-8.
- [11]. Г. Близнаков, Л. Боянова, В. Найденова, Кр. Николов, Ив. Ушагелов. Химия и опазване на околната среда 7 клас, Просвета, С. (2008). ISBN 978-954-01-2849-8.

4. СПОМЕНИ ЗА АКАДЕМИК ГЕОРГИ БЛИЗНАКОВ

проф. гхн Димитър Механджиев

Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

Бих искал да разкажа за една важна черта от характера на акад. Г. Близнаков, за която, вероятно, не всички знаят. Той беше запален турист и любител на природата. Щом постъпих на работа в неговата секция, която тогава беше към Института по органична химия към БАН, той разбра, че и аз, и моята съпруга сме запалени туристи. „Чудесно! – каза той – Сега имам с кого да ходя на екскурзии“.

Същата година акад. Г. Близнаков организира и първата ни екскурзия – посещение на манастира „Седемте престола“. Щяхме да ходим цялата секция, която се състоеше от петима човека – акад. Близнаков – тогава още млад професор, акад. Димитър Клисурски – той беше мл. научен сътрудник, доц. Иван Бакърджиев – също мл. научен сътрудник, аз – млад химик, и една лаборантка – Людмила Тодорова. За манастира тръгнахме всички заедно, както и моята съпруга, но без Людмила, защото тя не беше толкова запалена туристка. До манастира се пътуваше с влак – първо до спирка „Пролет“, която, вероятно, вече не съществува, а след това се вървеше около два часа пеша по селски път, покрай рекичка, течаща през живописна местност. Пристигнахме благополучно и монахът, който тогава беше сам, много ни се зарадва. Монахът, който беше и игумен и управител, ни уведоми, че няма стая за гости, туристи или поклонници, но има стая с едно двойно и две отделни легла, където лесно можеше да сложим още едно легло, така, че да можем да спим всички заедно. Веднага сложихме допълнителното легло и се настанихме. На нас със съпругата ми ни отстъпиха двойното легло и така всичко беше наред. Следваше посещение на църквата на манастира. Този манастир – Осевласки манастир „Св. Богородица“, впоследствие наречен „Седемте престола“, е много стар и е построен в началото на 16-ти век. През време на робството е разрушаван и възстановяван и е окончателно издигнат през 1815 г. Той е известен с две неща – изградени са седем параклиса – престола, вероятно, за да могат синовете на владетеля да се молят отделно, от което следва и наименованието на манастира. Второто забележително нещо е големият дървен полилей – наречен „Хоро“ в църквата. Той е съставен от 15 отделни части дърворезба, изработени от дърворезбари от с. Осеновляк. От там и първоначалното име на манастира. Подарен е през 1815 г. от жителите на с. Лесков дол. Имаше и други красиви и интересни неща в църквата, които разглеждахме. По това време установихме, че акад. Близнаков е пъл в църква и знае много песнопения. Под негово дирижиране заедно с монаха пояхме доста и почти успяхме да изпълним една църковна служба. Вечерта направихме „софра“, както каза акад. Близнаков, седнали на пода, с манастирското вино, което купихме от монаха, с храната, която си бяхме донесли, и прекарахме отлично. Единственото, което представляваше трудност за нас, се оказа водоснабдяването, защото за да се стигне до чешмата, трябваше да се пресече една рекичка, а пътят до там представляваше мокри камъни, по които човешкият крак лесно се плъзга. През деня тази трудност се преодоляваше, но в

тъмното не беше толкова лесно. И така за през нощта остана само половин шише вода за пиене. Легнахме и заспахме веднага, защото бяхме изморени. През нощта към три часа чувствам, че някой ме бута. Акад. Близнаков ме събужда и пита: „Митко, къде е водата?“ – „До леглото на Иван“ – казвам аз. Иван Бакърджиев също се събужда, сяда на леглото, взима шишето с вода и къл-къл изпива я докрай. „Тука е бакалница“, казва той, обръща се, ляга и заспива моментално. Така, че и акад. Близнаков си ляга без да е пил вода, но не казва нищо. На сутринта акад. Близнаков ме пита: „Митко, какво беше това „тука е бакалница“? Тогава му обясних. В института ни работеха много хора. Освен фотограф, перачка и останалата администрация имаше и началник на склад, в който се държах колби, термометри и други лабораторни пособия. Но за всеобщо учудване този склад беше отворен само в скромния промеждутък от 14 до 16 часа през деня. В останалото време началник склада нямаше никаква работа. Така, че, ако ти трябваше нещо по време на работа, трябва да чакаш понякога и един ден, за да го получиш. В тази връзка ние с Иван Бакърджиев бяхме обсъждали идеята, че складът трябва да бъде като „бакалница“ – склададжията да е там като бакалин, така че да можеш да получаваш това, което ти трябва на момента. Точно тази случка разказах на академика и той още на другия ден премахна работното време на склада и нареди да е „отворен“ непрекъснато. Ето ползата от една глътка вода! На следващия ден се върнахме благополучно в София.

Втората екскурзия, за която искам да разкажа, се състоя до „Чудните мостове“ в Родопите. Групата, организирана от акад. Близнаков, пак беше от петима човека: той – ръководител, проф. Добри Лазаров от Химическия факултет на СУ- тогава само асистент, съпругата му, проф. Ева Лазарова- тогава асистент във ВХТИ, аз и моята съпруга. Потеглихме с влак, след това се прехвърлихме на автобус, отбихме се до Бачковския манастир и накрая автубусът ни остави на пътя за хижата „Ер Кюприя“ (ер – земя, кюприя – мост) към „Чудните мостове“. Хиждата „Ер кюприя“ е построена през 1935-36-та година от организирани пловдивски туристи и представлява каменна постройка със спалня с нарове за около 25 души. Няма как да не призная, че освен опитни туристи, бяхме и много добра певческа група, особено проф. Д. Лазаров. Всички знаехме много туристически песни и ги изпълнявахме по пътя към хиждата. За наша радост, все пак, защото до хиждата имаше доста голямо разстояние и щяхме да пристигнем по тъмно, ни настигна един камион пълен със слама. Като го видяхме, започнахме да махаме с ръце и шофьорът спря. Като разбра къде отиваме каза: „Качвайте се“, но с условието да продължим да пеем. Естествено, върху сламата пеенето вървеше чудесно и пристигнахме на хиждата бързо и сравнително рано. Веднага решихме да отидем да видим „Чудните мостове“, тъй като беше събота и на другия ден трябваше да се върнем в София. Тази местност представлява изключителна гледка. Планинската река е пробила скалите и е образувала естествени мостове, които ти спират дъха в момента, в който ги зърнеш. Върнахме се много щастливи и весели и направо отпрашихме при хижаря, за да си осигурим подслон за вечерта. Като му казахме какво искаме, той ни изгледа тъжно и каза, че в хиждата няма никакви места, тъй като на следващия ден – неделя, има събор, планиран от началото на годината и всичко е вече заето. „Все пак има решение“ – каза хижарят. „Тук, виждате, има един плевник пълен със слама, където се намира и малко свободно място. Настанете се там, защото след малко и там няма

да има място“. Веднага се настанихме, като използвахме лампата за легло, и скоро действително плевникът се напълни. А с това започна и веселбата между непознати с размяна на ядене и пиене. Но всички бяхме изморени и скоро веселата група заспа дружно върху лампата в плевника. Но, не минахме и без приключение през нощта. Към три часа изведнъж някой извика силно, по-скоро изрева „Стой, стой ще стрелям!“ Всички наскачахме много уплашени, чудейки се какво се случва и дали не следва нападение. Но впоследствие се разбра, че един млад бивш войник-граничар е извикал на сън. Показа се, че човекът често имал кошмари от тежката служба край границата. На сутринта станахме рано и бързо слязохме до селото, за да вземем рейса за София. На спирката имаше доста чакащи. Пристигна рейсът, шофьорът отвори вратата и каза: „Да се качват само тези, които имат билети!“. „Какви билети?!“ – попита акад. Близнаков. „Всичко е по план“ – поясни шофьорът – „Билетите за автобуса се продават един ден предварително в селото“.

Като казах план, се изкушавам да си припомня как всичко трябваше да бъде планирано в тогавашното време. В института всичко се планираше почти една година по-рано. Ако искаш да получиш, например, някакъв реактив, котлон, пещичка, колба или чаша, го планираш през март и то пристига на следващата година, разбира се, ако има средства и плановата комисия към академията го одобри. Но, тя винаги „орязваше“ средствата, защото „трябва да се правят икономии“. Тук не става дума за средства със западна валута, която тогава се казваше „валута по второ направление“. По този повод ще разкажа и анекдота, който съм чул от акад. Малиновски, за това как трябва да планираш: „Ако ти трябва – казваше той – дугърба камила, поръчваш тригърба камила, защото плановият отдел ще ореже парите за едната гърбица и ти ще получиш такава, каквато ти трябва. Ако, обаче, поръчаш дугърба камила, ще ти отрежат парите за едната гърбица и ще получиш еднугърба камила, каквато вече имаш“.

Така беше с планирането. Всичко се правеше предварително и по план. Така, например, към института имаше три работилници – механична, електротехническа и стъклодувна. Всяка от тях имаше ръководител и всеки понеделник се правеше писмен план за това какво ще се работи през седмицата. Тези работилници бяха обслужващи и беше абсолютно безмислено да се прави каквато и да е предварителна подготовка. Аз отговарях за тази дейност и всеки понеделник се събирахме да съставим план. Всички ръководители успявахме да си измислим разни дейности, но този на механичната работилница нямаше такова богато въображение. Винаги се бавехме заради него, докато един ден дружно не решихме, че той има за цел да планира изработването на „апаратчето хикс“. И така бе решен този въпрос. Разбира се, никой не проверяваше тия планове, защото това беше една от ролите на ръководството на института – да не пречи на потока на нормалната работа.

Да продължа за пътуването. При автобуса стояхме съкрушени и тъжни. Жената на Добри Лазаров започна да обяснява на шофьора през прозореца, че ние трябва да стигнем в София, защото проф. Близнаков има лекции на следващия ден и всички сме заети със студенти – все пак сме преподаватели. Шофьорът само затвори прозореца и нищо не каза. После запали двигателя и като решихме, че вече тръгва, отвори прозореца и каза – „Петимата преподаватели от София да се качват!“ и отвори

вратата. Тогава разбрах, че българският шофьор цени и уважава преподавателите и учителите си.

Следващата екскурзия, за която ще разкажа, е до местността „Тодорини кукли“ в западна Стара планина. Групата беше същата, която ходи до „Чудните мостове“. Преспяхме в гр. Берковица – родния град на академика и на сутринта се отправихме към местността „Тодорини кукли“. Пропускам превозните средства, които използвахме и стигам до изкачването на панината, първоначално по една хубава планинска пътека. Редът беше вече установен. Най-отпред акад. Близнаков, след това Д. Лазаров, след него двете дами и аз – като ариергард – последен. Най-важното в планинските преходи е темпото, с което се движиш – вървеше се на дълги преходи и дълги почивки. Та при това изкачване темпото не се хареса на акад. Близнаков – двете дами много се бавеха. Движихме се към хижата, но все пак не с предпочитаната от академика скорост. По едно време дори спряхме и тогава акад. Близнаков ме извика. „Митко, защо се бавим толкова? Какво правят нашите „момичета“?“, както наричаше той съпругите ни. „Бавят се защото берат и ядат нещо“ – казах аз. „Така ли?“ – каза академикът – „Сега ще ускорим. Какво ядете момичета?“ – ги попита той. „Някакви червени малки плодове, които са много вкусни.“ – казаха те. „Я, да видя!“ – каза акад. Близнаков и като ги видя, отсече – „Това май са отровни плодове.“ След това каза едно латинско наименование, което впоследствие се оказа измислено. В този момент настъпи истинска паника и двете дами почнаха да се чудят какво да правят. Почна едно плюене и т.н. Но академикът спаси положението – „Мисля, че не са толкова отровни“ – каза той – „Като отидем в хижата хижарят, ще ви даде чай и билки за да не се отровите, защото сигурно знае какви са тези плодове“. Така темпото бързо се нормализира и като пристигнахме, дамите веднага изгичаха при хижаря, за да му покажат плода, който бяха яли и набрали. Той го погледна и каза: „О, това са горски червени боровинки. Много са полезни и са по-вкусни от сините, които познавате на Витоша“. Можете да се досетите, че дамите започнаха да търсят академика, но той умишлено се беше скрил някъде, за да изчака да им мине гнева. После много се смяхме и забавлявахме. Вечерта преди лягане в една стая за 20 души с нарове жените отидоха да пият вода от чешмата на хижата. След малко се върнаха и казаха, че не може да се пие, защото там имало животно. Отидох да видя какво е животното – вълк, мечка или нещо друго? Оказа се един много красив речен рак – прав рак, както се нарича, за разлика от морските криви raci. Малко прилича на омар, но е много по-дребен. А „чешмата“ за пиене всъщност беше една водопроводна тръба около 30–40 см., поставена на едно поточе от изворна вода, понеже изворът беше твърде далече. Ракът се беше мушнал в тръбата, и подал щипките си ги размахваше заплашително. Разбира се, не можеше да се пие спокойно вода. Извадих рака, пуснах го и той ме ошипа за благодарност, както се казва, но все пак ошипването на речните raci не е силно. Аз дори съм ловил речни raci по този начин. Бъркаш под някой речен камък, където знаеш, че има raci, рактът те защипва и не те пуска дори като го извадиш из под камъка, защото обича много месо. След разрешаването на този казус всички пиха вече спокойно от чешмата, а на връщане си похапнахме и от онези „отровни боровинки“.

Първата статия с участието
на акад. Георги Близнаков

Comptes Rendus de l'Académie Bulgare des Sciences
Tome 1, № 2 et 3, Avril-Juin et Octobre-December, 1948

PHYSIK

ZUR THEORIE DER AUSSCHIEDUNG VON HOMÖOPOLAREN KRISTALLEN AUF STRUKTURLOSEN UNTERLAGEN

Notiz von R. Kaischew und G. Bliznakov
(Vorgelegt am 4. X. 1948)

$$W_{100} = (\psi_1^2 + 4\psi_1\psi_2 + 2\psi_2^2) / kT \ln \frac{p}{p_{100}^\infty} = b_{100} / kT \ln \frac{p}{p_{100}^\infty}$$

$$W_{110} = \psi_1\psi_2 / kT \ln \frac{p}{p_{110}^\infty} = b_{110} / kT \ln \frac{p}{p_{110}^\infty}$$

$$W_{111} = 3\psi_2^2 / kT \ln \frac{p}{p_{111}^\infty} = b_{111} / kT \ln \frac{p}{p_{111}^\infty},$$

wobei $b_{100} > b_{110} > b_{111}$.

Führen wir noch als Mass der Übersättigung das Verhältnis $\frac{p}{p_1^\infty}$ ein, wo p den Druck des anwesenden Dampfes bedeutet, so folgt

$$W_{100} = b_{100} / kT \left(\ln \frac{p}{p_0^\infty} - \ln \frac{p_{100}^\infty}{p_0^\infty} \right)$$

$$W_{110} = b_{110} / kT \left(\ln \frac{p}{p_0^\infty} - \ln \frac{p_{110}^\infty}{p_0^\infty} \right)$$

$$W_{111} = b_{111} / kT \left(\ln \frac{p}{p_0^\infty} - \ln \frac{p_{111}^\infty}{p_0^\infty} \right).$$

¹⁾ Siehe z. B. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, l. c.

²⁾ R. Kaischew u. I. N. Stranski, ZS. f. phys. Chem. B 26 (1934) 100.

СПОМЕНИ В СНИМКИ



Акад. Г. Близнаков в ежедневието му на директор на ИОНХ-БАН



Секция „Адсорбция и неорганичен катализ“ в ИОНХ-БАН



Акад Г. Близнаков в началните години на ИОНХ-БАН



Директорски съвет на ИОНХ–БАН
От ляво надясно: И. Хавезов, Д. Механджиев, П.Пешев, Г. Близнаков, Д. Клисурски



Приветствие на Г. Близнаков послучай 20 г. ИОХ–БАН (1980)



Снимки от тържествен катедрен съвет в СУ „Климент Охридски“ по случай
избирането на Г. Близнаков за академик (1979)



Честване на 60-г. на Г. Близнаков в ИОНХ–БАН (1980)



Г. Близнаков с бивши председатели на Научно техническите съюзи



Проф. д-р Иван Странски, професор Емеритус при Берлинския технически университет, чуждестранен член на БАН на посещение в ИОНХ при участието му в тържествата по случай 100 години на БАН (1970)



Г. Близнаков с лица от посещението на председателя на Сибирското отделение на АН на СССР



Г. Близнаков с гр. лица от IX Международен симпозиум по Heterogeneous catalysis, проведен във Варна 23–27.09.2000 г.



Членовете на Общото събрание на академиците на БАН
От ляво надясно: Ив. Костов, Г. Близнаков, Ч. Големанов, Г. Иванов, Т. Г. Николов, П. Кендеров, Ив. Юхновски, Ст. Панчев, Ил. Томов, А. Ангелов, Бл. Сендов, М. Даков, Е. Бudevски, В. Хаджиниколов, Ц. Хинковски, Н. Попов, К. Боянов, Р. Попиванов, Р. Цанев, Н. Минков, Д. Павлов, Ц. Цветков, В. Сзуреv

РЕЗЮМЕТА

Химия на материалите

1. СИНТЕЗ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА Pd/La₂O₃/ZnO КАТАЛИЗАТОР, ЗА ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА МЕТАН, ПРОПАН И БУТАН

Р. Велинова^{1,*}, Н. Кънева², Г. Иванов¹, Д. Ковачева¹, С. Тодорова³,
Г. Атанасова¹, К. Папазова², А. Божинова², А. Найденов¹

¹Институт по обща и неорганична химия – БАН

София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

²Факултет по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски“

София 1164, бул. Джеймс Баучър 1

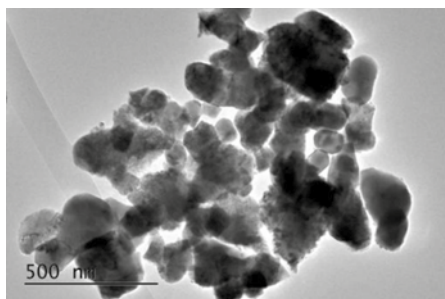
³Институт по катализ – БАН

София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

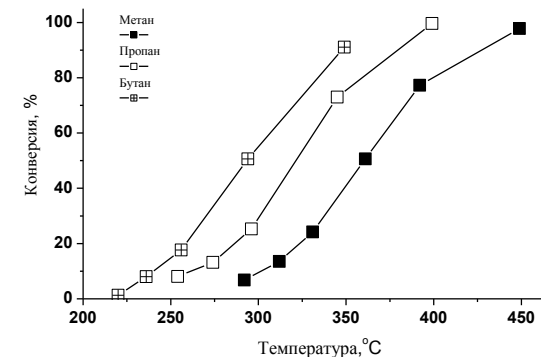
*E-mail: raligeorgieva@svr.igic.bas.bg

Каталитичното окисление на летливи органични съединения (ЛОС) е обект на значителен интерес, дължащ се на приложенията му в опазването на околната среда [1]. Методът се отличава с ниски нива на генериране на вторични замърсители поради сравнително ниските работни температури и контролирана селективност спрямо нежелани странични продукти [2,3]. Скоростта на реакцията на пълно окисление на ЛОС силно зависи от вида на използваните каталитични материали. Едни от най-често използваните катализатори за почистване на газови смеси от вредни вещества са на основата на благородни метали. Основен техен недостатък е високата им цена. С цел рационалното проектиране и производство на високоактивни и рентабилни каталитични материали, използването на оксиди на редкоземни и преходни метали е изключително перспективно за реално практическо приложение. Чрез комбиниране и оптимизация на различни каталитични системи се цели повишаване на каталитичната ефективност при разграждане на различни органични замърсители в отпадни газове.

Обект на настоящото изследване е създаването на паладий – съдържащ катализатор, нанесен върху носител от цинков оксид, модифициран с La₂O₃. Композитният образец първоначално е получен по методика при 100 °C, след което е импрегниран с разтвор на Pd(NO₃)₂·2H₂O и накрая е накален при температура от 500 °C. Полученият катализатор е охарактеризиран посредством нискотемпературна адсорбция на течен азот, рентгенов дифракционен анализ, трансмисионна електронна микроскопия, инфрачервена и фотоелектронна спектроскопия, термопрограмирана редукция и термопрограмирана десорбция. Анализите показват, че полученият материал е мезопорест, а каталитично активната фаза е паладий под формата на Pd⁰, Pd²⁺ и Pd⁴⁺, хомогенно диспергирана по повърхността на носителя (Фигура 1). Проведените каталитични тестове показват, че Pd/La₂O₃/



Фигура 1. ТЕМ изображение на комплексен катализатор Pd/La₂O₃/ZnO след катализ



Фигура 2. Температурни зависимости на конверсията на метан, пропан и бутан върху Pd/La₂O₃/ZnO катализатор

ZnO притежава висока активност при изгарянето на различни ЛОС, като най-впечатляваща е активността в реакцията на пълно окисление на бутан (Фигура 2).

Както може да се очаква, най-високата температура на конверсия е наблюдавана при окисление на метан. Понижението на реакционната температура от метан към бутан корелира със силата на най-слабата H-C връзка на съответния алкан. Установено бе, че нанесеният Pd повишава редуцируемостта на носителя.

В заключение може да се каже, че катализаторът Pd/La₂O₃/ZnO успешно би могъл да намери приложение като активна фаза при по-нататъшно разработване на екологични катализатори, особено за неутрализиране на отпадъчни газове, съдържащи пропан и бутан.

Литература

- [1]. L.N. Caia, Y. Guoa, A.H. Lua, P. Brantonb, W.C. Li, J. Mol. Catal. A 360 (2012) 35.
- [2]. Q. Yea, J. Zhaoa, F. Huoa, J. Wanga, S.Chenga, T. Kanga, H. Daib, Catal. Today. 175 (2011) 603.
- [3]. K. Qian, Z. Qian, Q. Hua, Z. Jiang, W. Huang, Appl. Surf. Sci. 273 (2013) 357.

Ключови думи: Pd/La₂O₃/ZnO катализатор, метан, пропан, бутан

**2. СЪТКЛООБРАЗУВАНЕ И СЪТКЛОКЕРАМИКИ В ОКСИДНАТА
СИСТЕМА $\text{CaO-GeO}_2\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE}=\text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} , Dy^{3+})**Й. Косева^{1*}, В. Николов^{1,3}, П. Цветков¹, М. Ганчева¹, П. Иванов²,
П. Петрова², Р. Томова²¹Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11²Институт по оптични материали и технологии – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 109³Институт по минералогия и кристалография – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 107

*E-mail : ikosseva@svr.igic.bas.bg

Светодиодите са важни за съвременните технологии, тъй като превръщат директно електрическата енергия в светлина. Този вид материали намират приложение основно като енергоспестяващи лампи и в съвременните плоски екрани и дисплеи. Сътклокерамичните материали комбинират механичните и оптичните свойства на сътклата и монокристалите. Те са евтини и лесни за получаване.

От четворната оксидна система $\text{CaO-GeO}_2\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ бяха получени съткла с различен състав, включително такива, при които след термично третиране на тези съткла кристализира като основна една от фазите Ca_2GeO_4 , $\text{Ca}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ или $\text{Li}_2\text{CaGeO}_4$. Беше установено, че от богатите на CaO съткла след термично третиране кристализира фазата Ca_2GeO_4 , а от богатите на GeO_2 съткла кристализира предимно $\text{Ca}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Тези фази са локализиран логично една спрямо друга, тъй като $\text{Ca}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ фазата е по-богата на GeO_2 . Областта на кристализация на $\text{Li}_2\text{CaGeO}_4$ е много тясна и съставът на сътклото е близък до стехиометричния на фазата. Четворната оксидна система $\text{CaO-GeO}_2\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ може да бъде представена в тройна фазова диаграма, като съотношението между два от компонентите остава постоянно. На Фигура 1 са представени фазовите диаграми $\text{CaO-GeO}_2\text{-LiBO}_2$ и $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{GeO}_3$.

От така получените области бяха избрани три състава, в които желаната кристализираща фаза е в най-голямо количество, температурата на топене е сравнително ниска, хомогенизирателното на сътклото изисква кратко време и вискозитетът е подходящ за получаване на съткло без пукнатини и кристали. Избраните състави и кристализиращите фази са представени в Таблица 1.

Избраните съткла бяха дотирани с редкоземните йони Tb^{3+} , Eu^{3+} и Dy^{3+} и беше изследвана тяхната фотолуминесценция. Всички луминесцентни спектри съдържат характеристичните преходи за йоните Tb^{3+} , Eu^{3+} и Dy^{3+} . На базата на инфрачервените спектри на чистите и дотирани съткла може да се направи съпоставка между структурата на сътклото и вида на емисионните спектри.

Цветните координати на дотирани с Eu^{3+} съткла са разположени в тясна област в червено-оранжевата част на CIE диаграмата («Commission Internationale de l'éclairage»). Цветните координати на дотирани с Tb^{3+} съткла са разположени в широка

Таблица 1. Избрани състави от четворната оксидна система $\text{CaO-GeO}_2\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ и кристализиращи фази.

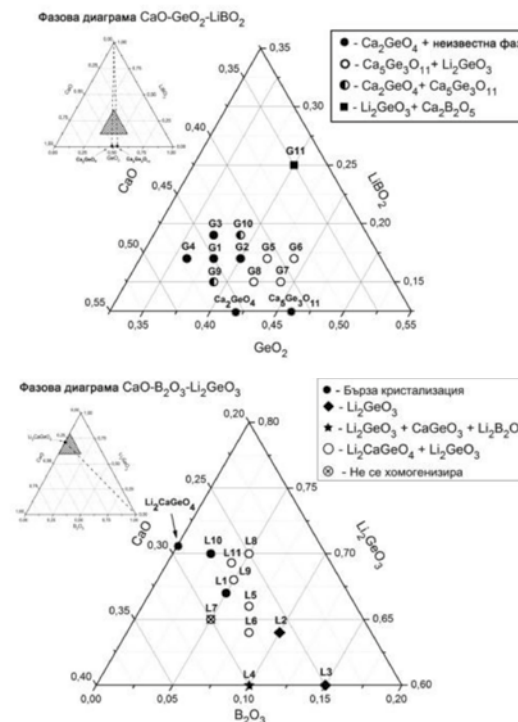
	CaO [тегл. %]	GeO₂ [тегл. %]	Li₂O [тегл. %]	B₂O₃ [тегл. %]	Основна кристализираща фаза
Съткло					
G1	45	38	5	12	Ca_2GeO_4
G8	40	43	5	12	$\text{Ca}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$
L9	28	53	15	5	$\text{Li}_2\text{CaGeO}_4$

област в жълто-зелената част, а цветните координати на дотирани с Dy^{3+} съткла са разположени в много тясна област в жълтата част.

Благодарности

Тези изследвания са финансирани от Фонд Научни изследвания, Договор No. КП-06-H29/10 от 14.12.2018. Използваното оборудване е по инфраструктурен проект INFRAMAT, финансиран от Министерство на образованието и науката на България, Договор D01-284/17.12.2019.

Ключови думи: Германатни светодиоди, Съткла дотирани с редкоземни елементи, Инфрачервена спектроскопия, Фотолуминесценция

**Фигура 1.** Четворната оксидна система $\text{CaO-GeO}_2\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ представена като две тройни фазови диаграми: $\text{CaO-GeO}_2\text{-LiBO}_2$ и $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{GeO}_3$.

3. ВЛИЯНИЕ НА НИСШИ АМИНОКИСЕЛИНИ (Gly, Ala и Val) ВЪРХУ БИОМИМЕТИЧНИЯ СИНТЕЗ НА ЙОННОМОДИФИЦИРАНИ КАЛЦИЕВОФОСФАТНИ КЕРАМИЧНИ ПРАХОВЕ

К. Сезанова*, Д. Рабаджиева, Р. Гергулова

Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

*E-mail: ksezanova@abv.bg

Зародишообразуването и нарастването на кристалите при естествената минерализация на тъкани се контролира от органични молекули – протеини и полизахариди. Ново направление в биомиметичния синтез на калциевофосфатни материали, отчитащо тези фактори, е синтез в органична матрица, която да повлиява и контролира не само формата на частиците, но и други морфологични свойства като специфична повърхност и размер на порите на новосинтезираните материали. Известно е, че повишената специфична повърхност и обемът на порите на имплантирания биоматериал повишават скоростта на отлагане на биологичния апатит върху него и стимулират процеса на костообразуване.

Цел на настоящото изследване е изучаване на ефекта на вида и концентрацията на нисшите аминокиселини глицин (Gly), аланин (Ala) и валин (Val) върху химичния и фазов състав, морфологията и температурната стабилност на биомиметично синтезирани калциеви фосфати, модифицирани с Mg^{2+} и Zn^{2+} йони. Gly, Ala и Val са най-нисшите аминокиселини важни за организма. Те са градивен елемент на протеините, които контролират биоминерализационните процеси. Модифицирането с Mg^{2+} и Zn^{2+} йони е свързано със значимостта им за голям брой различни ензимни системи в организма, образуването и растежа на костите, костната резорбция и костната регенерация.

Приложен е три-стъпков метод за получаване на керамичните прахове, състоящ се в (а) биомиметично (присъствие на симулирана тъканна течност, SBF) утаяване на прекурсора; (б) промиване с вода и лиофилизиране; и (в) високо температурно стъпаловидно (200, 400, 600, 800 и 1000 °C) третиране.

При синтеза е използван методът на непрекъснато утаяване при pH 8, стайна температура и непрекъснато разбъркване. При утаяването са поддържани концентрации на $Zn^{2+} = 3$ мол % и $Mg^{2+} = 14$ мол %. Проведени са два типа изследвания – в разреждени разтвори на аминокиселините (утаяване върху буферен разтвор на аминокиселините с концентрация 7 г/л) и концентрирани такива (всички изходни разтвори са модифицирани с 220 г/л глицин, 140 г/л аланин или 60 г/л валин). Разликата в концентрацията на киселините се обуславя от различната им разтворимост във вода.

Gly, Ala и Val оказват влияние върху химичния състав на получените калциеви фосфати. При утаяване в разреден разтвор на аминокиселина, видът на киселината практически не влияе на йонните включвания. Получават се калциево дефицитни

((Ca+Zn+Mg)/P = 1.4–1.6) образци, дотирани с 4–6 мол % Mg и 3 мол % Zn. При утаяване в концентрирани разтвори на киселините катионните включвания се повишават в реда Gly (5.9 мол % Mg и 0.74 мол % Zn) – Ala (6.4 мол % Mg и 1.4 мол % Zn) – Val (11 мол % Mg и 3 мол % Zn). Трите аминокиселини съдържат по една положително заредена amino група ($-NH_2^+$) и по една отрицателно заредена карбоксилна група ($-COO^-$). При условията на експеримента (pH 8) те присъстват в разтворите като цвитерйони, способни да се координират с присъстващите катийони и да образуват стабилни комплекси. Най-високата концентрация на Gly в разтвора е отговорна за най-силното комплексообразуване и стабилизиране на катийоните в Gly разтвори и в резултат най-ниско съдържание на модифициращите Mg^{2+} и Zn^{2+} йони и най-ниско съотношение (Ca+Zn+Mg)/P в твърдата фаза.

Концентрацията и типът на аминокиселините влияе и върху морфологията на утаените частици. При ниска концентрация на аминокиселините се получават частици със сферична форма, чийто размер намалява в реда Gly–Ala–Val, а специфичната повърхност и обемът на порите се увеличават в същия ред. Високата концентрация на използвания валин (60 г/л) не променя сферичния облик на частиците. По-високите концентрации на глицин и на аланин, които надвишават 2–3 пъти тази на валина, водят до силно удължаване по една от осите на частиците и от 2 до 5 пъти увеличение на специфична повърхност и обема на порите. При процеса на наляване, частиците агрегират и специфичната повърхност се уеднаквява и намалява драстично до 4 м²/г.

Установено е, че изследваните аминокиселини нямат ефект върху фазовия състав на синтезираните калциеви фосфати. Във всички случаи, като прекурсори се утаяват Mg^{2+} и Zn^{2+} – модифицирани аморфни калциеви фосфати (Mg, Zn-ACP), които при наляването се трансформират в Mg^{2+} и Zn^{2+} -модифициран β -три калциев фосфат (Mg, Zn- β -TCP), който се идентифицира още след наляване при 600 °C.

Ключови думи: калциеви фосфати, нисши аминокиселини, биомиметичен синтез

4. РАЗРУШАВАНЕ НА ХЛОРОРГАНИЧНИ ПЕСТИЦИДИ ВЪВ ВОДИ ЧРЕЗ ГАМА-РАДИАЦИОННО ОБЛЪЧВАНЕ

Г. Минева*, Г. Вълчева, П. Ковачева

Факултет по химия и фармация, СУ „Св. Климент Охридски“
София 1164, бул. Джеймс Баучер 1

*E-mail: gergana_mineva1986@abv.bg

Масовото използване на пестициди предизвиква замърсяване на природната среда и нарушаване на екологичното равновесие. Вредните последствия от действието на пестицидите върху биогеоценозите е свързано преди всичко с това, че тези вещества са не само устойчиви към външните въздействия, но и участват в биогенния кръговрат като образуват метаболити, които често са по-отровни отколкото изходните съединения [1].

При авиационно разпръскване на пестициди, въздушните потоци ги разнасят на големи площи и на големи разстояния от местата на употреба, а чрез валежите се отлагат в почвите. Веднъж попаднали в почвата, пестицидните остатъци могат да останат с десетилетия в нея и да са източник за замърсяване на хранителните вериги, чрез селскостопанската продукция. ДДТ и разпадните му продукти, като диелдрин и други органохлорни химикали, все още се извличат от почвата и се акумулират в посевите. Най-често откриваните пестициди са диелдрин и дихлордифенилдихлоетен (ДДЕ). Остатъци от ДДЕ могат да се открият във всички хранителни категории, месо и млечни продукти, птици, плодове и зеленчуци [1].

Целта на настоящото изследване е установяване на ефектите от различни дози гама-радиация върху разрушаването на хлорогранични пестициди във води. Обект на проведения експеримент е вода от водопроводната мрежа, преминала пречистване с дейонизатор. Дейонизираната вода е замърсена със смес от 13 хлорогранични пестициди: α -Хексахлорциклохексан, β -Хексахлорциклохексан, Линдан, Хептахлор, Алдрин, Хептахлор епоксид, Диелдрин, 4,4-ДДЕ, 2,4-ДДД, Ендрин, 4,4-ДДД, 2,4-ДДТ и 4,4-ДДТ, като за целта са използвани сертифицирани референтни материали. Аликвотни части от пробите, замърсени с пестициди, са облечени с ниски дози от 1 kGy до 4 kGy в Националния център по радиобиология и радиационна защита (НИЦРЗ). Гама-облъчването е извършено с полупромишлен ^{60}Co облъчвател „НИГУ-7“. Погълнатата доза е оценена с аланинова дозиметрична система с филмови аланинови дозиметри – BioMax Kodak и ESR спектрометър E- scan BRUKER. Освен в ниски дози, върху пробите с пестициди са приложени и високи дози от 10 kGy и 20 kGy. Гама-облъчването в този случай е извършено с индустриален гама-облъчвател БУЛГАММА базиран на JS-850 ^{60}Co тип гама-облъчвател при Софарма АД. Дозите, приложени на облечените проби, са определени с етанол-хлорбензенови дозиметри.

Определени са концентрациите на хлорограничните пестициди преди и след гама-радиационното облъчване. Анализът е извършен с газов хроматограф тип GC-17A с ECD „SHIMADZU“, като е използван стандартизиран, верифициран метод БДС

EN ISO 6468:2006 г. „Качество на водата. Определяне на някои органохлорни инсектициди, полихлорирани бифенили и хлорбензени. Газхроматографски метод след течно-течна екстракция (ISO 6468:1996)“.

Резултатите от проведеното изследване показват, че облъчването в ниски дози (1-4 kGy) води до разрушаване на пестицидите с около 20 до 30%, а прилагането на високи дози (10 и 20 kGy) води до разпада им с 60 до 80%.

Литература

- [1]. С. Динева, Устойчиви органични замърсители (УОЗ); Основни замърсители на хранителни суровини и продукти. Тракийски университет – Стара Загора. (2016) 90.

Ключови думи: гама-радиационно облъчване, хлорогранични пестициди, води, газова хроматография

5. РАЗРУШАВАНЕ НА ПОЛИЦИКЛИЧНИ АРОМАТНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ В ПИТЕЙНА ВОДА ЧРЕЗ ГАМА-РАДИАЦИОННО ОБЛЪЧВАНЕ

Г. Стаменова*, Г. Вълчева, П. Ковачева

Факултет по химия и фармация, СУ „Св. Климент Охридски“
София 1164, бул. Джеймс Баучер 1

*E-mail: geri_ml@abv.bg

Полицикличните ароматни въглеводороди (РАН) са голям клас органични съединения, които съдържат два или повече кондензирани ароматни пръстена. Те са устойчиви замърсители, образувани при изгарянето на природни изкопаеми горива и винаги се намират като смес от отделни съединения. РАН могат да се образуват в резултат на различни процеси, както от промишлени, така и от природни източници и могат да бъдат открити в почвата, водата, въздуха и храната. Природните източници на РАН са горските пожари, изригване на вулкани, синтез на бактерии и водорасли, петролни утайки и разграждане на биомаса. Най-голямо количество РАН постъпва в околната среда от промишлените източници. Такива са непълните горивни процеси, като преработка на въглища и суров нефт (например рафиниране, въглища, газификация, коксуване), промишлено използване на въглища и продукти от минерални масла (производство на алуминий, производство на желязо и стомана, леярни), отопление (електроцентрали и битово отопление с използване на дърва, въглища и минерални масла), изгаряне на отпадъци, трафик на превозни средства, тютюнопушене и др. Основният източник на замърсяване с РАН в питейната вода обикновено не са източниците на природна вода, а покритието на тръбите за разпределение на питейната вода. В миналото въгленият катран е бил използван като материал за покритие на водопроводи за защита срещу корозия. След преминаването на питейната вода през тези тръби или след ремонтни дейности, са открити повишени нива на РАН във водата.

Целта на настоящата работа е изследване приложимостта на различни дози гама-радиация за разрушаване на полициклични ароматни въглеводороди в питейна вода. Обект на интерес са проби от питейна вода от водопреносната мрежа, замърсена със следните полициклични ароматни въглеводороди: бензо(b)флуорантен, бензо(k)флуорантен, бензо(a)пирен, бензо(g,h,i)перилен и индено(1,2,3-c,d) пирен. Гама-облъчването е извършено с полу-промишлен ^{60}Co облъчвател „НИГУ-7“, като са приложени дози между 1 kGy и 4 kGy.

Определени са концентрациите на РАН преди и след гама-радиационното облъчване, чрез използване на високоефективна течна хроматографска система HPLC 1100 Series Agilent Technologies (с флуоресцентен детектор при дължина на вълната 365÷470 nm. Анализът е проведен съгласно БДС EN ISO 17993:2004: „Качество на водата. Определяне на 15 полициклични ароматни въглеводороди (РАН) във вода с HPLC и флуоресцентна детекция след течностечно-течна екстракция“. Резултатите от проведеното изследване показаха, че гама-облъчването на питейна вода с 4 kGy,

замърсена с бензо(b)флуорантен, бензо(k)флуорантен, бензо(a)пирен, бензо(g,h,i)перилен и индено(1,2,3-cd)пирен води до почти пълното им разрушаване и достигане до пределно допустимите концентрационни нива. Разрушаването на органичните замърсители във водна среда се обяснява с формирането на кислород, резултат от взаимодействието на получените от радиолизата на водата H_2O_2 и $\text{OH}^\cdot$ -радикали.

Ключови думи: гама-радиационно облъчване, полициклични ароматни въглеводороди, води, HPLC

6. ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧНО ОКИСЛЕНИЕ НА СУЛФИДНИ ЙОНИ, ИЗПОЛЗВАЙКИ ЦИРКОНИЕВ КАТАЛИЗАТОР

Н. Дерменджиева^{1,*}, Д. Узун², Г. Пчеларов²,
К. Петров², Е. Разказова-Велова¹

¹Институт по инженерна химия – БАН
София, 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 103

²Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН
София, 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 10

*E-mail: n.dermendzhieva@iche.bas.bg

Сулфидните йони, в промишлените отпадъчни и природни води, са токсични и нарушават екологичното равновесие. Целта на настоящото научно изследване е да се разработи структуриран катализатор за тяхното окисляване до сулфати, които са екологосъобразни продукти и присъстват в широки концентрационни граници в природните води. Тези катализатори могат да се използват за окисляване на сулфиди от различни индустриални и природни източници. Реакциите могат да протичат, както самостоятелно, като филтруващи системи с каталичини свойства, така и в комбинация с различни електрохимични методи, като електроди в горивни елементи или електролизьори.

В предишни наши изследвания е показано, че катализатор, съдържащ ZrO_2 , дава добри резултати за окисление на сулфиди [1]. Синтезиран е ZrO_2 -катализатор, инкорпориран в матрица от активен въглен в съотношение 1:3 [2]. Повърхността на новият каталитичен материал е охарактеризирана чрез адсорбция по йод и е изследвана с XRD, BET и SEM. От получената каталитична маса са изработени двустранно покрити електроди върху токовод от неръждаема стомана, чрез пресоване и нагряване при 300 °C [3]. Изследваните електроди са с геометрична площ от 1 cm². Направени са електрохимични изследвания за окисление на сулфидни йони в моделен електролит – 60 mg.l⁻¹ S²⁻ и 18 g.l⁻¹ NaCl. Изработени и оптимизирани са електродите по отношение на количеството на катализатора и свързващото вещество (PTFE). Електродите са изследвани електрохимично чрез циклична волтаперометрия, галваностатични измервания и Тафелови наклони. Електродите, съдържащи 40 mg/cm² от каталичината маса в електрода показаха по ниско – свръхнапрежение на потенциала при галваностатични измервания.

Благодарности

Тази работа е подкрепена от министерство на образованието и науката по национална изследователска програма „Млади учени и постдокторанти“, DCM 577/17.08.2018г. и с финансовата подкрепа на национална изследователска програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и домакинствата (Е+)“, предоставена от министерство на образованието и науката.

Литература

- [1]. N. Dermendzhieva, E. Razkazova-Velkova, V. Beschkov, Kinetics of oxidation of sulfide ions in model solutions of sea water, Bulgarian Chemical Communications 46 (4) (2014) 724.
- [2]. Л. Люцканов, А. Атанасов, Метод за третиране на въглеродсъдържащи материали, BG patent № 63594 /26.06.2002.
- [3]. D. Uzun, E. Razkazova-Velkova, K. Petrov, V. Beschkov, Electrochemical method for energy production from hydrogen sulfide in the Black sea waters in sulfide-driven fuel cell, Bulgarian Chemical Communications, 47 (3) (2015) 859.

Ключови думи: електрокаталитично окисление, сулфидни йони, циркониев катализатор

7. НАНОРАЗМЕРНИ $\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$ ($\text{M}^+ = \text{Na}, \text{Li}$) С ПРИЛОЖЕНИЕ ЗА СЪХРАНЕНИЕ НА ЕНЕРГИЯ: СИНТЕЗ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ

В. Колева*, Т. Бояджиева, Р. Стоянова

Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

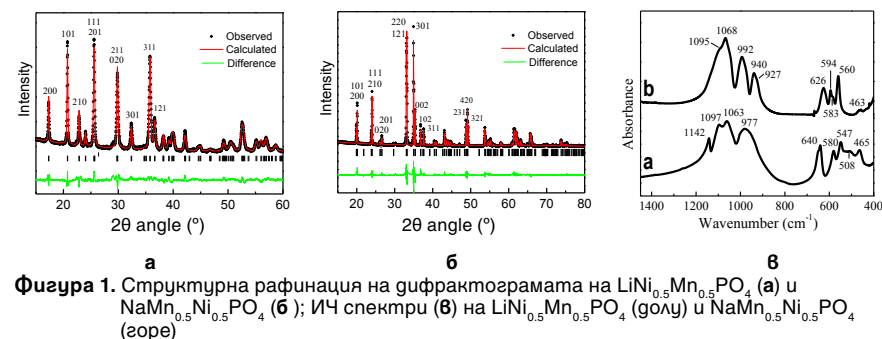
*E-mail: vkoleva@svr.igic.bas.bg

Съвременните изисквания за широкомащабни, евтини и ефективни системи за съхранение на енергия стимулират научните и приложни изследвания върху алкални преходно-метални фосфати като електродни материали за батерии и суперкондензатори. Интересът към тези материали се определя от техните предимства, свързани с комбинацията на високата структурна и термична стабилност на фосфатната матрица, по-високите работни волтажи и с ниската цена и широко разпространение на натрия в природата. От структурна гледна точка нашето внимание бе насочено към фосфати с тунелен тип структури, предоставящи канали за мобилност на алкални йони. От друга страна, предвид факта, че при Mn и Ni окислително-редукционните реакции на двойките $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ притичат при по-високи потенциали, и отгук се постигат по-високи енергетични плътности, ние се фокусирахме върху смесени фосфати със състав $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ и $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$, които не са изучавани досега.

За получаването на $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$ и $\text{NaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$ е приложен подход на „меката химия“, основан на синтезиране на хомогенни метал-фосфатни-формиатни прекурсори чрез замразяване на разтвори, съдържащи $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и LiH_2PO_4 , съответно NaH_2PO_4 в молно отношение 1:1:2. Монофазни целеви продукти се получават след разлагане на прекурсорите и последващо наляване при температури над 500°C . Структурното и морфологично охарактеризиране е проведено чрез прахова рентгенова дифракция, ИЧ спектроскопия, БЕТ и СЕМ анализи.

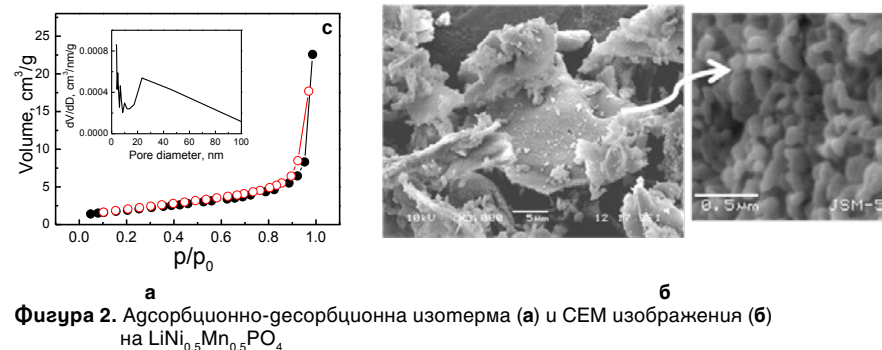
Структурният анализ по метода на Ритвелд (Фиг. 1) свидетелства, че литиевата и натриевата фаза кристализират в различен тип структура, независимо от прилагане на един и същ метод на синтез.

Така, $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$ се характеризира с оливинов-тип структура с решетъчни параметри $a = 10.2292(1) \text{ \AA}$; $b = 5.9808(1) \text{ \AA}$; $c = 4.7130(1) \text{ \AA}$; докато $\text{NaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$ е с марицитен-тип структура: $a = 8.9233(1) \text{ \AA}$; $b = 6.8207(1) \text{ \AA}$; $c = 5.0744(1) \text{ \AA}$. Двете структури имат една и съща PO_4 матрица в пространствена група $Pnma$, но обратното разпределение на катионите M^+ и M^{2+} по двете октаедрични позиции определя различния начин на свързване на фосфатните тетраедри с MO_6^{+} (Li, Na) и MO_6^{2+} (Mn, Ni) октаедри. Образоването на твърди разтвори $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$ и $\text{NaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$ е потвърдено от концентрационната зависимост на решетъчните параметри, която следва правилото на Вегард.



ИЧ спектрите на $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$ и $\text{NaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$ (Фиг. 1в) демонстрират формиране на добре структурирани фосфатни матрици с ясно изразена разлика в локалната структура на фосфатните групи при двата твърди разтвори.

Синтезираните фосфати са мезопорьозни със специфични повърхности около $7 \text{ m}^2/\text{g}$ и преобладаващи пори с размери между 10 и 50 nm (Фиг. 2а). Те са изградени от частици с размери около и под 100 nm, които формират агрегати с разнообразна форма и размери в микрометърната област (Фиг. 2б).



Заклучение

Структурните, вибрационните и морфологични характеристики на ново-синтезираните твърди разтвори $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$ и $\text{NaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4$ са предпоставка за добри електрохимични свойства при използването им като електроди за литиеви/натриеви батерии и суперкондензатори.

Благодарности

Авторите благодарят за финансовата подкрепа на Фонд „Научни изследвания“ (Проект КР-06-ОПР-04/5).

Ключови думи: съхранение на енергия; суперкондензатори; алкално-йонни батерии; фосфати

8. ИЗСЛЕДВАНИЯ ВЪРХУ МОДИФИЦИРАН С ВЪГЛЕРОД МАРИЦИТЕН-ТИП NaMnPO_4 С ПРИЛОЖЕНИЕ ЗА БАТЕРИИ И ХИБРИДНИ СУПЕРКОНДЕНЗАТОРИ

В. Колева*, Т. Бояджиева, Р. Кукева, Р. Стоянова

Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

*E-mail: vkoleva@svr.igic.bas.bg

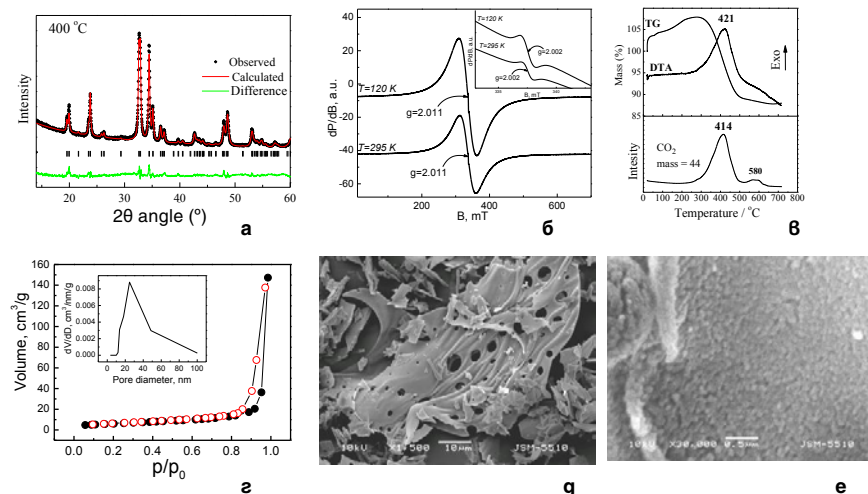
Комерсиализирането на литиево-йонна батерия на основата на LiFePO_4 фосфоливин провокира засилен интерес към изучаване на различни фосфат-базирани интеркалационни съединения. Измежду тях натриевите преходно-метални фосфати на основата на желязо и манган, NaMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$), се считат за особено перспективни по-евтини, безопасни и екологично съобразени електродни материали за широкомащабни натриево-йонни и хибридни батерии [1].

За NaMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) са характерни две полиморфни форми – оливинова и марицитна като марицитната е термодинамично стабилната. До скоро марицитната фаза се считаше за електрохимично неактивна поради факта, че в структурата липсват очевидни канали за движение на натриевите йони, обратно на ясно дефинираните канали за интеркалация на алкални йони при оливиновата структура. Последните изследвания, обаче, демонстрират, че прилагането на иновативни подходи за дизайн на нано-структуриран марицитен тип NaFePO_4 е ключ за постигане на много добри електрохимични характеристики по отношение на капацитет и циклична стабилност за батерийно приложение [2], както и обещаващи показатели като електроди за хибридни суперкондензатори [3].

Обект на настоящето изследване е марицитен-тип NaMnPO_4 , модифициран с *insitu* генериран въглерод (NaMnPO_4/C) с оглед повишаване на специфичната повърхност, електропроводимостта и от тук подобряване на кинетиката на интеркалационните реакции. За синтеза на този материал е приложен иновативен прекурсорен метод на меката химия в два варианта: 1) Лиофилизиране на разтвор, съдържащ $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaH_2PO_4 и лимонена киселина; 2) Добавяне на лимонената киселина към вече лиофилизиран фосфатно-формиатен прекурсор. Синтезираните фосфати са охарактеризирани чрез прахова рентгенова дифракция, ИЧ и ЕПР спектроскопия, ДТА-ТГ, BET и СЕМ анализи.

Структурният анализ по метода на Ритвелд показва (Фиг. 1а), че и по двата варианта се получават монофазни марицитни фази NaMnPO_4 с добра кристалност още при 400 °C с много близки решетъчни параметри: $a = 9.078(1) \text{ \AA}$; $b = 6.9017(7) \text{ \AA}$; $c = 5.1114(5) \text{ \AA}$.

ЕПР спектрите потвърждават наличие на обменно свързани Mn^{2+} йони и въглеродни радикали (Фиг. 1б). Количеството на *insitu* генерирания въглерод, определено чрез ДТА-ТГ анализа (Фиг. 1в) зависи от температурата на наляване на образците и от варианта на синтез и варира в интервала 6–22 %. Фиг. 1. Структурна рафина-



Фигура 1. Структурна рафинация на дифрактограмата на NaMnPO_4/C (а), ЕПР спектър (б), ДТА-ТГ- Масспектрометрични криви (в), адсорбционно-десорбционна изотерма (г) и СЕМ изображения (д, е) на NaMnPO_4/C

ция на дифрактограмата на NaMnPO_4/C (а), ЕПР спектър (б), ДТА-ТГ-Масспектрометрични криви (в), адсорбционно-десорбционна изотерма (г) и СЕМ изображения (д, е) на NaMnPO_4/C

СЕМ изображенията свидетелстват за формиране на наноразмерни фосфати с размери на частиците в интервала 50–100 nm (Фиг. 1д,е). Текстурните характеристики на NaMnPO_4/C (специфична повърхност между 30 и 40 m^2/g и среден диаметър на порите 40–60 nm) (Фиг. 1г) са благоприятни от гледна точка на електрохимично циклиране, тъй като позволяват по-добро омокряне и проникване на електролита в електродния материал. В ход са изследвания върху електрохимичните свойства на NaMnPO_4/C чрез циклична волтаметрия, електрохимично циклиране в дву-електродни клетки с различни натриеви електролити, както и тестване като електроди за хибридни суперкондензатори.

Благодарности

Авторите благодарят за финансовата подкрепа на Националната научна програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита (Е+)“ в рамките на проект D01-214/28.11.2018

Литература

- [1]. R. Stoyanova, V. Koleva, A. Stoyanova, The Chemical Record 19 (2019) 474. (Review).
- [2]. X. Ma, J. Xia, X. Wu, Z. Pan, P.K. Shen, Carbon 146 (2019) 78.
- [3]. M.M. Sundaram, T. Watcharatharapong, S. Chakraborty, R. Ahuja, S. Duraisamy, P.T. Rao, N. Munichandraiah, Dalton Trans. 44 (2015) 20108.

Ключови думи: съхранение на енергия; NaMnPO_4 ; натриево-йонни батерии; суперкондензатори

9. ТУНЕЛЕН ТИП $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ КАТО ЕЛЕКТРОДЕН МАТЕРИАЛ ЗА НАТРИЕВО-ИОННИ БАТЕРИИ

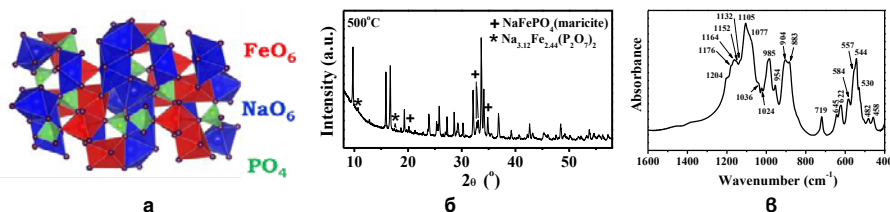
Т. Бояджиева*, В. Колева, Р. Стоянова

Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

*E-mail: tanya_jb@svr.igic.bas.bg

Литиево-йонните батерии са най-търсения и разпространен източник на енергия за портативна електроника поради високата им енергийна плътност, широк диапазон на работно напрежение и възможност за продължително циклиране. В световен мащаб източниците на литий са на изчерпване и цената на лития непрекъснато расте. Натриево-йонните батерии се считат като алтернатива на литиево-йонните батерии тъй като механизмът на обратима интеркалация на Li и Na между катода и анода при двата типа батерии е един и същ, а потенциалите, при които протичат съответните електрохимични реакции са много близки. Натриево-йонните батерии имат ниска цена поради широкото разпространение на натрия в природата. Полианионните материали с тунелен тип структура като фосфати, флуорофосфати и пирофосфати привличат вниманието на научната общност поради голямата им структурна стабилност при продължителното обратимо интеркалиране/ деинтеркалиране на Na^+ -йони.

Тунелен тип $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ е обещаващ електроден материал за натриево-йонни батерии, което се дължи на наличието на три канала за бърза и обратима дифузия на Na^+ -йони в неговата структура (Фиг. 1а). Смесеният фосфат-пирофосфат е получен по нов метод на меката химия, който се основава на образуването на натриево-железен-фосфатно-формиатен прекурсор чрез лиофилизация на водни разтвори, съдържащи стехиометрични части на $\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NaH_2PO_4 ($\text{Na}:\text{Fe} = 4:3$) за химична формула $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$. Разлагането и последващо наляване на прекурсора при 500 °C води до синтезиране на целевия продукт.



10. МЕЗОПОРЕСТИ НИКЕЛ-ЖЕЛЯЗО-ЦЕРИЙ ОКСИДНИ КОМПОЗИТИ: ПОЛУЧАВАНЕ, ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ И КАТАЛИТИЧНИ СВОЙСТВА В РАЗЛАГАНЕ НА МЕТАНОЛ

Т. Цончева^{1,*}, К. Росмини^{1,*}, М. Димитров¹, Д. Ковачева²,
Н. Велинов³, И. Спасова²

¹Институт по органична химия с Център по фитохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 9

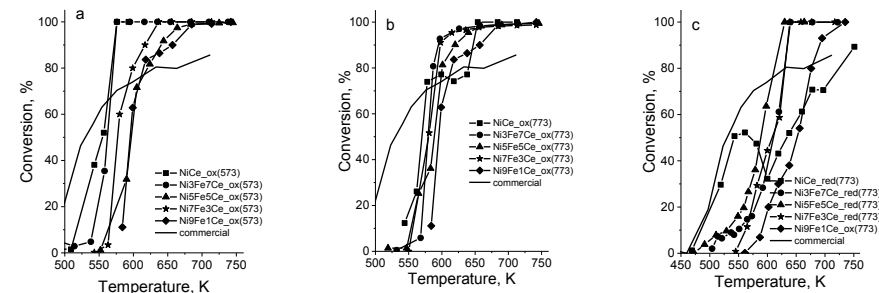
²Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

³Институт по катализ – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

*E-mail: tsoncheva@orgchm.bas.bg, conso.rosmini@gmail.com

През последните години интензивно се работи върху получаването на мезопорести металооксидни композити с контролируема текстура, структура и морфология, които биха могли да намерят приложение като катализатори. Fe_2O_3 е сред най-обещаващите катализатори за много индустриални процеси, поради забележителните окислително-редукционни свойства и широка достъпност, но недостатък е бързата му дезактивация в резултат на синтероване или агломериране. Това може да се преодолее чрез дотирането му с различни преходни метали като Cr, Co или Ni. Освен това, чрез комбинирането на железен с цериеви оксиди могат да се получат материали с висока кислородна мобилност и каталитична активност в резултат на повишаване на дисперсността и наличието на силно взаимодействие между отделните компоненти. Повишената активност на модифицирани с Ni цериевооксидни материали в редица каталитични процеси също е свързана със силно взаимодействие между тях. Демонстрирана е повишена хидрогенираща способност на Ni-Fe-Ce композити, но доколкото ни е известно, данните за тази тройна система са много оскъдни. Настоящото изследване е насочено към изясняване на каталитичната активност на мезопорести Ni-Fe-Ce композити в реакция на разлагане на метанол, която е с потенциално приложение за използване на метанола за съхранение и зареждане на различни инсталации с водород. Особено внимание е обърнато на природата на каталитично активните центрове. Чрез използване на хидротермална техника в присъствието на темплейт и следващо калциниране при 573 K или 773 K, са синтезирани мезопорести Fe-Ce оксидни носители с различно Fe/Ce съотношение. Получените материали са модифицирани с 8 тегл.% Ni чрез омокряне с воден разтвор на съответния нитратен прекурсор. За характеризиране на образците са използвани физична адсорбция на азот, рентгенова дифракция, ТПР с водород, ИЧ-, UV- и Мьосбауерова спектроскопия. Каталитичното разлагане на метанол е изследвано в проточен микрореактор, свързан с газов хроматограф за анализ на продуктите.

Данните от нискотемпературната физична адсорбция на азот показват, че всички получени материали притежават мезопорестта текстура. Образците, съдържащи 30 мол.% Fe, притежават най-високата специфична повърхност и най-голям обем на порите. Данните от XRD и Мьосбауерова спектроскопия показват, че всички образци представляват сложна смес от наноразмерни NiO, CeO_2 и Fe_2O_3 . Увеличението на параметъра на елементарната клетка на CeO_2 с повишаване на количеството на желязо в пробите е



Фигура 1. Конверсия на метанол върху различни Ni-Fe-Ce композити, получени при температура на калциниране на носителя 573 K (a) и 773 K (b), и след редукция с H_2 (c).

указание за образуването на твърд разтвор. След модифицирането с Ni се регистрира агломериране на допълнително количество хематит, като този ефект е по-силно изразен за носителите, получени при по-ниска температура на калциниране (573 K). Слабото увеличаване на параметъра на цериевооксидната решетка, което допълнително нараства след редукцията на образците с водород, не изключва частично разлагане на образувания твърд разтвор. XRD и Мьосбауерова спектроскопия показват, че обработката в редукционна среда води до образуването на метали (Fe, Ni и FeNi сплав), но и частично запазване на твърдия разтвор. Изместването на TPR профилите към по-високи температури след дотирането на CeO_2 с Fe показва промени в обкръжението на Ni^{2+} йоните. Може да се предположи, че те са в близък контакт с Fe^{3+} йони, включени в хематитни и Ce-O-Fe структури. Облекчената редукция на смесените оксиди, получени при по-ниска температура на калциниране на носителя, показва по-висока подвижност на кислорода за NiO частици, взаимодействащи си с Ce-O-Fe структури от интерфейсия слой.

Тези материали проявяват и по-висока каталитична активност и селективност в разлагането на метанол до CO и H_2 . Малки добавки на Fe към CeO_2 (до 30 мол.%) стабилизират каталитичната активност при по-висока температура. Подобрена стабилност е демонстрирана и в сравнение с търговския катализатор. XRD и Мьосбауер данните за използваните в каталитичния тест материали показват, че под влияние на реакционната среда се образуват метали (Ni, Fe, NiFe сплави) и Fe_3C_2 , при значително запазване на Fe-O-Ce структури. След предварителна редукция на образците се наблюдава понижаване на каталитичната активност. При тези условия единствено Ni/ CeO_2 демонстрира изключително висока каталитична активност, но ниска стабилност. Очевидно, образуването на NiFe сплав под въздействието на редукционна среда, каквато е и реакционната, потиска каталитичната активност. Предполагаме, че подобреното каталитично поведение на Ni-Ce-Fe композитите се дължи на синергичната активност на фино диспергирани Ni^0 и Fe_3C_2 частици, които се намират в близост до Ce-O-Fe структури.

Благодарности

Това изследване беше финансирано от проект BIKE, по програмата за научни изследвания и иновации на Европейския съюз „Хоризонт 2020“, Мария Склодовска-Кюри грант № 13748; Проект BG05M2OP001-1.002-0019: „Чисти технологии за устойчива околна среда - вода, отпадъци, енергия за кръгова икономика“ (Clean & Circle) и Националния фонд „Научни изследвания“ (грант номер КП-06-H27 / 9).

11. АНАЛГЕТИЧЕН ЕФЕКТ НА 4-CHLORO-N'-[(E)-(5-METHOXY-1H-INDOL-3-YL) METHYLIDENE] BENZOHYDRAZIDE

П. Андреева-Гатева^{1,*}, В. Ангелова², З. Сабит³, С. Сурчева¹

¹Катедра по фармакология и токсикология, МФ, МУ-София

София 1431, ул. Здраве 2

²Катедра по химия, ФФ, МУ-София

София 1000, Дунав 2

³Катедра по патофизиология, МФ, МУ-София

София 1431, ул. Здраве 2

*E-mail: pandreeva_gateva@outlook.com

Увод

Мелатонинът е хормон, известен като регулатор на циркадния ритъм, антиоксидант и противовъзпалително средство. Нарастващите доказателства потвърждават, че мелатонинът има също и аналгетични ефекти, както в предклинични, така и в клинични условия. Наскоро съобщихме резултати от синтез и докинг на серии от производни на мелатонина с антиконвулсанта активност [1]. Тук представяме резултатите от теста за аналгезия на едно от тези съединения 4-chloro-N'-[(E)-(5-methoxy-1H-indol-3-yl)methylidene] benzohydrazide.. (веществото **3c**).

Материал и методи

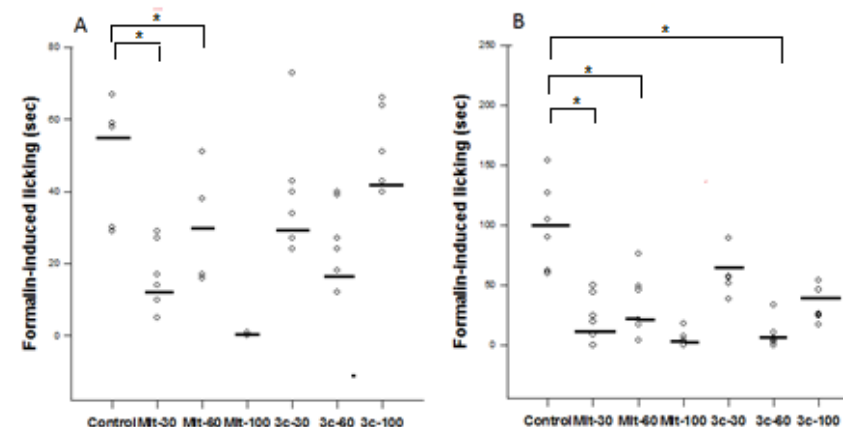
Одобрение за експеримента е получено от Българската агенция по безопасност на храните, (Одобрение № 184/2017). Общо 42 възрастни мъжки ICR мишки (25-30 g) бяха подложени на теста. Използвана е проста рандомизация за разпределяне на мишките в експерименталната група, както следва:

- Контроли – 0,5 ml физиологичен разтвор интраперитонеално (i.p.) инжектиран (n = 6)
- Mlt-30 – мелатонин 30 mg/kg i.p. (n = 6)
- Mlt-60 – мелатонин 60 mg/kg i.p. (n = 6)
- Mlt-100 – мелатонин 100 mg/kg i.p. (n = 6)
- **3c**-30 – веществото **3c** 30 mg/kg i.p. (n = 6)
- **3c** -60 – веществото **3c** 60 mg/kg i.p. (n = 6)
- **3c**-100 – веществото **3c** 100 mg/kg i.p. (n = 6)

Тридесет минути след i.p. инжектиране на тестовото вещество, 0,1 ml 1% разтвор на формалин се инжектира в дясната задна лапа. Антиноцицептивното поведение (облизване) се записва на видеозапис и след това се оценява независимо от двама изследователи.

Резултати

Типичната двуфазна реакция се оценява като време на антиноцицептивно поведение (облизване на лапичката), измерено в секунди за първите пет минути (Фигура 1, панел А) и от 20 до 30 минути след инжектиране (Фигура 1, панел В).



Фигура 1. Scatterplot на индивидуалните резултати в секунди на формалин-индуцирано облизване, измерено между 0 и 5 минути (панел А) и 20 и 30 минути (панел В) след интраперитонеална инжекция на формалин. Черните хоризонтални линии показват средните стойности на групите. * - $p < 0,05$, тест на Kruskal-Wallis, последван от множество сравнения спрямо контролна група (тест на Dunnett), $n = 6$ във всяка група.

Заклучение

Резултатите показват, че веществото 4-chloro-N'-[(E)-(5-methoxy-1H-indol-3-yl)methylidene] benzohydrazide притежава аналгетична активност и заслужава по-нататъшно характеризиране като потенциално аналгетично кандидат-лекарство.

Благодарности

Проучването е финансово подкрепено от Фонд Научни изследвания с договор ДН13/16 от 21.12.2017 г.

Литература

- [1]. J. Tchekalarova, V.T. Angelova, N. Todorova, P. Andreeva-Gateva, M. Rangelov, Evaluation of the anticonvulsant effect of novel melatonin derivatives in the intravenous pentylenetetrazol seizure test in mice. Eur J Pharmacol. 2019; 863:172684. <https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2019.172684>

Ключови думи: аналгезия, мелатониново производно, формалинов тест, мишки

12. АБСОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННИ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПО ОТНОШЕНИЕ НА ВОДОРОД И ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА КОМОПЗИТ $\text{Mg}_{2.1}\text{Ni}_{0.7}\text{V}_{0.3}$ – 5 МАС. % АКТИВЕН ВЪГЛЕН ОТ КАИСИЕВИ КОСТИЛКИ

Е. Григорова^{1*}, Р. Цветков¹, С. Тодорова², Т. Спасов², Б. Цинцарски³

¹Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

²Факултет по химия и фармация СУ „Св. Климент Охридски“
1164 София бул. Джеймс Баучър 1

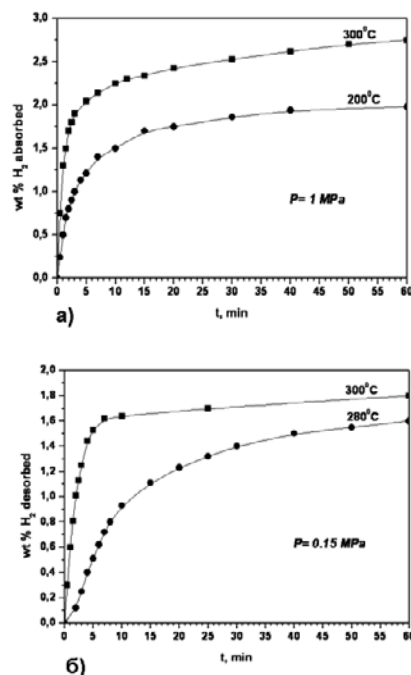
³Институт по органична химия с Център по фитохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 9

*E-mail: egeorg@svr.igic.bas.bg

От всички подходящи за съхранение на водород метали и сплави, най-перспективни са тези на базата на Mg поради високият им абсорбционен капацитет и ниска цена. Основните недостатъци на тези материали обаче са бавна кинетика на хидриране/ дехидриране и високи температури и налягания, при които се провежда абсорбцията/ десорбцията на водорода [1].

В настоящото изследване е подготвен образец със състав $\text{Mg}_{2.1}\text{Ni}_{0.7}\text{V}_{0.3}$ – 5 мас. % активен въглен получен от кайсиеви костилки, който е подложен на смилане под аргон в планетарна мелница. След това с помощта на апаратура тип Сиверт са изследвани абсорбционни-десорбционните му характеристики по отношение на водород при различни температури. След смилане и след хидриране образецът е охарактеризиран чрез рентгеноструктурен фазов анализ. Хидрираният композит е тестван и като отрицателен електрод в Ni/MH батерия.

Рентгеноструктурният фазов анализ не показва наличие на нови фази при механично активиран образец. След хидриране при 300 °C се наблюдава орторомбичен и моноклинен Mg_2NiH_4 , както и нереагирани Ni и Mg, също така MgH_2 и V_2H . На Фиг.1 са представени кинетични криви на хидриране и на дехидриране. Обра-



Фигура 1. Кинетични криви на :
а) абсорбция на водород
и б) десорбция на $\text{Mg}_{2.1}\text{Ni}_{0.7}\text{V}_{0.3}$ –
5 мас. % активен въглен от
кайсиеви костилки.

зецът достига 2.8 мас. % абсорбционен капацитет, като скоростта на хидриране е много висока. Освен това, макар и с по-ниска скорост, се наблюдава десорбция на водород и при 280 °C.

Висок е и електрохимичният капацитет на изследвания композит. На фиг.2 е представена електрохимична разрядна крива, показваща сравнително висок за този състав капацитет от 400 mAh/g.

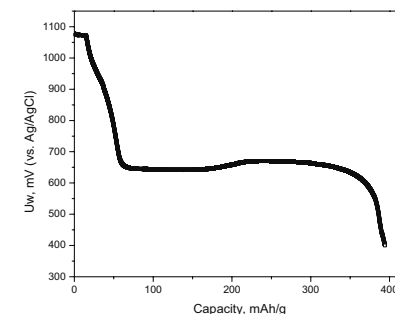
Благодарности

Настоящото изследване е в рамките на Проект Хитмобил № BG05M20P001 -1.002-0014 с финансовата подкрепа на ОП „Наука и образование за интелигентен растеж“ 2014-2020, съфинансирана от ЕС чрез ЕФРР и Националната научна инфраструктура „Съхранение на енергия и водородна енергетика“ (НИ СЕВЕ) с подкрепата на МОН, договор № ДО1-160/28.08.18г.

Литература

- [1]. S. Yahui, S. Chaoqi, L. Qiwen, L. Wei, W. Da-Wei, A.-Z. Kondo-Francois, Energy Storage Materials 10 (2018) 168.

Ключови думи: съхранение на водород, интерметалид тип Mg_2Ni , материали за анод за Ni/MH батерии



Фигура 2. Електрохимична разрядна крива на композита $\text{Mg}_{2.1}\text{Ni}_{0.7}\text{V}_{0.3}$ – 5 мас. %, използван като отрицателен електрод в Ni/MH батерия.

13. ТЕОРЕТИЧНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЪЗМОЖНОСТИТЕ ЗА ТАВТОМЕРИЯ ПРИ ЦИТОЗИН, ЦИТИДИН И ДЕЗОКСИЦИТИДИН

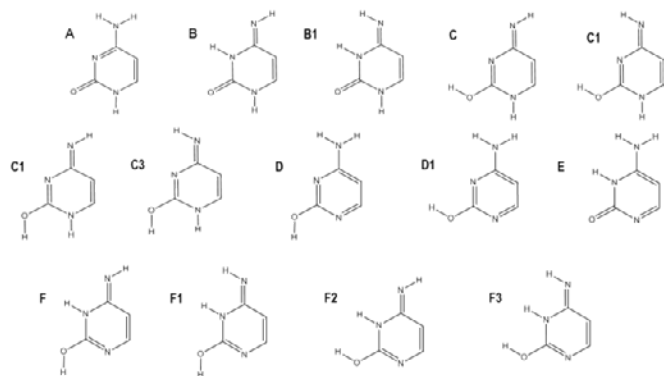
Н. Стоянова-Нанкова*, В. Енчев

Институт по обща и неорганична химия – БАН

София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

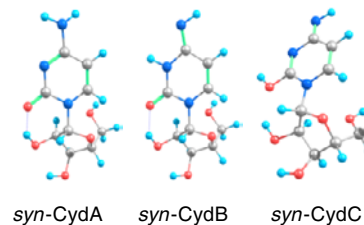
*E-mail: Nnkova.nina@gmail.com

Нуклеобазите и техните нуклеозиди са обект на експериментални и теоретични изследвания, тъй като свързвайки се по двойки играят ключова роля в предаването и кодирането на генетична информация в живите организми, а техни аналози се прилагат и като лекарствени средства. Поради наличието на лабилни протони теоретично те могат да съществуват в няколко тавтомерни форми [1, 2]. Относителната стабилност на отделните тавтомери обаче силно зависи от различни вътрешни и външни фактори [3]. От всички възможни тавтомерни форми на нуклеобазите кето- и аминокформите преобладават при физиологични условия и те се считат за „канонични“ тавтомери. Енолните и иминокформите се считат за „редки“ тавтомерни форми. Възможни са различни видове обратими прототропни превръщания: оксо-енол, амид-имино, енамин-имин и/или амин-имин. Прототропните превръщания в цитозин водят до шест възможни тавтомера: един имино-оксо (CB), един аминок-хидроксид (CD), два аминок-оксо (CA и CE) и два имино-хидроксид (CC и CF) и техните ротамери (Фиг. 1). За разлика от имино-оксо формите аминок-оксо тавтомерите нямат ротамерни форми. Броят на възможните тавтомери на цитидин се ограничава до три: CytA, CytB и CytC (Фиг. 2), поради N_1 -свързаната рибоза. Подобно на цитозина ротамерите се срещат само в имино-оксо формите (CytB1 и CytC1). При нуклеозидите обаче двустенния ъгъл между азотната база и рибозата може да варира като по този начин се образуват различни конформери. Посред-



Фигура 1. Структура на изследваните тавтомерни форми на цитозин и техните ротамери.

ством *ab initio* методи е определено вероятното разпределение на различните тавтомерни форми на цитозин, цитидин и дезоксицитидин, както и стабилността на различните конформери на нуклеозидите в газофаза и в близка до реалната водна среда. Моделирани са възможностите за подпомогнат от вода пренос на протон. Използвани са два различни подхода за представянето на разтворителя: като поляризуема среда чрез PCM модела и чрез частично хидратиране на молекулите на цитозин, цитидин и дезоксицитидин.



Фигура 2. Структури на трите най-стабилни тавтомера на цитидин оптимизирани на ниво MP2/6-31+G(d,p).

От получените резултати става ясно, че редки тавтомерни форми на цитозин, цитидин и дезоксицитидин могат да се наблюдават както в газова фаза, така и в разтвор. При цитидин и дезоксицитидин се наблюдава и смес от различни конформери.

Благодарности

Настоящото изследване е финансирано по Национална програма „Млади учени и постдокторанти“.

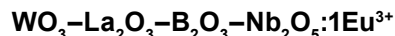
За провеждането на паралелни цифрови пресмятания изказваме благодарност за предоставения ни достъп до HPC клъстера Avitohol в ИИКТ-БАН.

Литература

- [1]. Singh V., Fedele B.I., Essigmann J.M., Role of tautomerism in RNA biochemistry. *RNA* 2014, 21, 1-13.
- [2]. Shukla M.K., Leszczynski L. Tautomerism in nucleic bases and base pairs: a brief overview. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2013, 3, 637-649.
- [3]. Raczynska E.D., Kosińska W., Osmiałowski B., Gawinecki R. Tautomeric equilibria in relation to pi-electron delocalization. *Chem. Rev.* 2005, 105, 3561-3612.

Ключови думи: тавтомерия, цитозин, цитидин, дезоксицитидин

14. СИНТЕЗ И ЛУМИНЕСЦЕНТНИ СВОЙСТВА НА СЪГЛА И СЪГЛОКРИСТАЛНИ МАТЕРИАЛИ В СИСТЕМАТА



Л. Александров^{1,*}, М. Миланова¹, Р. Йорданова¹, П. Петрова²

¹Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

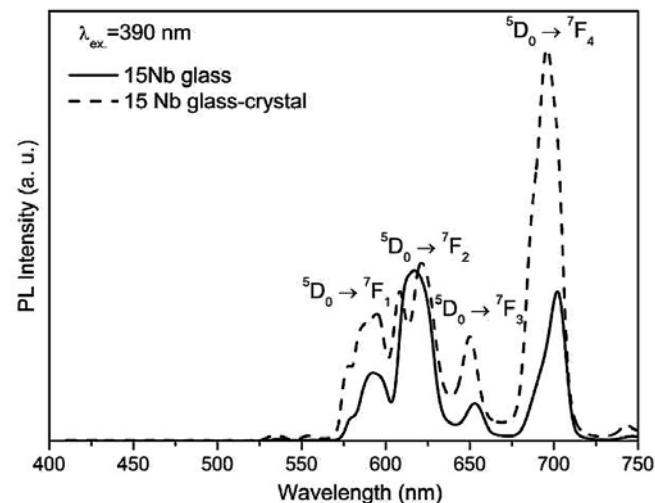
²Институт по оптични материали и технологии – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 109

*E-mail: lubomirivov@gmail.com

Настоящото изследване е част от серия експерименти, свързани с получаването и охарактеризирането на нови състави съгленни матрици с потенциално оптично приложение [1-3]. Успешно са синтезирани прозрачни обемни съгла със състав $(50-x)\text{WO}_3\cdot 24\text{La}_2\text{O}_3\cdot 25\text{B}_2\text{O}_3\cdot x\text{Nb}_2\text{O}_5$; $x=0, 10, 15, 20$ (mol %) дотирани с 1 mol % Eu_2O_3 чрез метода на преохладената стопилка. Всички състави съгла са получени от химически чисти WO_3 , La_2O_3 , H_3BO_3 , Nb_2O_5 и Eu_2O_3 . Хомогенизираните шихти (10 g) са стопени в електросъпротивителна пещ в платинови тигли, във въздушна среда за 30 min при температури между 1250–1280°C. Съглата са получени чрез изливане на стопилките между две метални плочи (скорост на охлаждане - 10² K/s). Амorfното състояние на образците е доказано чрез рентгенова дифракция (РФА). Чрез диференциално-термичен анализ (ДТА) са установени основните термични параметри (температура на застъкляване - T_g , температура на кристализация - T_x и термична стабилност $\Delta T=T_x-T_g$) на синтезираните съгла. Емисионните свойства на получените съгла са изследвани с фотолуминесцентна спектроскопия (ФЛ). Анализът на луминесцентните спектри показва, че добавянето на Nb_2O_5 към волфраматната матрица води до повишаване на емисията, като съгло с номинален състав $35\text{WO}_3\cdot 24\text{La}_2\text{O}_3\cdot 25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 15\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 1\text{Eu}_2\text{O}_3$ (mol %) се характеризира с най-висок интензитет на $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ прехода в сравнение с другите съгла. Същият състав съгло, беше подложен на термично третиране за 3 часа при 740 °C. В резултат на нагряването успешно бе синтезиран съглокристален образец съдържащ една кристална фаза - LaWBO_6 (JPDF: No 00-057-1075). На фигура 1 са сравнени луминесцентните спектри на съгло със състав $35\text{WO}_3\cdot 24\text{La}_2\text{O}_3\cdot 25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 15\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 1\text{Eu}_2\text{O}_3$ (mol %) и получения съглокристален образец (съдържащ LaWBO_6), възбудени при дължина на вълната $\lambda_{\text{ex}}=390$ nm. Наблюдаваните емисионни линии могат да се свържат с 4f преходите $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=0-5$) на Eu^{3+} йоните. Впечатление прави необичайно високият интензитет на прехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ регистриран в спектъра на съглокристалния образец. Този ефект може да се обясни с по-високата локална симетрия на Eu^{3+} йони внедрени в кристалната фаза в сравнение със съглото, както и с различно химично обкръжение на Eu^{3+} йони свързани с катиони с по – ниска електроотрицателност [4, 5]. Тази емисия ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) няма пряко отражение върху фотолуминесцентните свойства на образците, тъй – като тя се наблюдава на границата на видимост на човешкото око. Съглото и съглокристалният образец се характеризират с интензивна червена емисията при 617 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ преход) [4], което е указание, че получените образци от системата $\text{WO}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ са подходящи като матрици за доти-

ране с Eu^{3+} йони и са потенциални кандидати за разработване на различни оптични среди с характеристична червена емисия във видимата област.

Благодарности



Фигура 1. Сравнение на луминесцентните спектри на съгло със състав $35\text{WO}_3\cdot 24\text{La}_2\text{O}_3\cdot 25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 15\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 1\text{Eu}_2\text{O}_3$ (mol %) и получения съглокристален образец (съдържащ LaWBO_6) след нагряване на същия състав съгло (дължина на вълна на възбуждане $\lambda_{\text{ex}}=390$ nm)

Изследването е проведено с финансовата подкрепа на Фонд „Научни изследвания“ към Министерството на образованието и науката Договор КП-06-Н29 / 7.

Литература

- [1]. R. Iordanova, L. Aleksandrov, M. Milanova, International Scientific Journal:
- [2]. Science. Business. Society 3 (2019) 91.
- [3]. R. Iordanova, M. Milanova, L. Aleksandrov, K. Shinozaki, T. Komatsu, J. Non-Crystal. Solids 543 (2020) 120132.
- [4]. L. Aleksandrov, M. Milanova, R. Iordanova, R. Tomova, P. Petrova, N. Nedyalkov, J. Chem. Technol. Metall, accepted for publication.
- [5]. K. Binnemans, Coord. Chem. Rev. 295 (2015) 1.
- [6]. R. Skaudzius, A. Katelnikovas, D. Ensling, A. Kareiva, T. Jüstel, J. Lumin. 147 (2014) 290.

Ключови думи: фотолуминесценция; съгла; съглокристал

15. ОРГАНИЧНИ ЗАМЪРСИТЕЛИ. ДЕХАЛОГЕНИРАНЕ

Е. Василева*, Ц. Първанова-Манчева, В. Бешков

Институт по инженерна химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 103

*E-mail: jenkinsileva96@gmail.com

Халогеновъглеродородните съединения са много важни ксенобиотици, които оказват голямо влияние върху околната среда и създават много здравословни проблеми, породени от тяхната токсичност и трансформация в опасни метаболити. Публикувани са няколко обзорни статии, свързани с настоящото и бъдещото състояние на тези съединения. Цел на биологичните изследвания е да се изолират и охарактеризират такива микроорганизми, които култивирани в съответната хранителна среда могат да използват халогенираните субстрати като въглеродни източници. Те разкъсват връзката въглерод-халогенен елемент и спомагат за отделяне на съответните йони в свободно състояние. За удобство халогенираните въглеродороди, които се разграждат от бактерии и гъби са групирани в три категории: алифатни, полициклични и ароматни.

Халогенирани алифатни съединения

Те са широко разпространени в почвените води и са в значителни количества във филтрите за пречистване на отпадъчни води. Част от хлорните и бромирани алкани и алкени са използвани за промишлени и селскостопански нужди. Такива са халогенираните алканонидни киселини, халоалканите, трихлоретиленът, трихлоретанът (ТСА) и етилендихлоридът. Хлоретаните и хлорирани етери често се срещат като охладители в промишлеността, като разтворители за химическо пречистване на метали и пластмаси, като лакиращи покрития и в производството на полупроводници. Те оказват вредно влияние върху здравето на човека, поради което са направени редица изследвания за унищожаването им. Така например 2-монохлорпропионова киселина се разгражда от *Pseudomonas* sp., 2-монохлороцетна киселина – *Alcaligenes* sp., 1,2-дихлоретан – *Xanthobacter autotrophicus* GJ10 sp., *Ancylobacter aquaticus* sp., *Rhodococcus erythropolis* sp., 1,1,1-трихлоретилен – *Methanotrophs* sp. Перхлоретан – *Methanosarcina* sp., 1,2-дихлорпропан – *P. Fluorescens*, Трихлоретилен – *P. Putida* sp. и *P. Fluorescens* sp., Хлорлигнин – *Sporotrichum pulverulentum*, Монохлор-, бром-, йодоалкани – *Arthrobacter* sp.

Халогенирани полициклични съединения

Тези съединения най-често са отпадъчни продукти от изгарянето на природните горива. Особен интерес предизвикват ДДТ (1,1,1-трихлоро-2,2,2-бис (p-хлорфенил) етан), 4-хлоробифенил и ПХБ (полихалогениран бифенил), поради тяхното широко разпространение в природата. Тези съединения са водоустойчиви, инертни и разтворители на мазнини. Те са най-добрите флуиди, използвани в електронната промишленост и са основен конструктивен елемент за изолационните материали, лубрикантните масла, лекарства и антимикробни реактиви. Поради тяхната токсичност спрямо хората и животните, употребата им е законово регламентирана.

От околната среда са изолирани както аеробни, така и факултативно анаеробни бактерии, способни да ги разграждат. Така например ДДТ (1,1,1-трихлоро-2,2,2-бис (p-хлорфенил) етан) се разгражда от *Phanerochaete chrysosporium*, Атразин – *Pseudomonas* sp., 4-хлоробифенил – *Acinetobacter* sp., *Achromobacter* sp., *Bacillus brevis*, *Alcaligenes* sp., *Pseudomonas* sp., *A. eutrophus* H 850, *P. cruciviae*, 1,4-дихлоробифенил – *K. Pneumoniae* sp., 3-хлоро-4-хидроксифенил – *P. Cruciviae*, 1- и 2-хлоронафтаген – *Pseudomonas* sp., ПХБ (полихалогениран бифенил) – *Aspergillus niger* и *Pseudomonas cruciviae*.

Халогенирани ароматни съединения

Тези съединения се срещат в природата в значителни количества и са едни от най-значимите замърсители. Те са токсични, устойчиви на биодegradация и се натрупват в утайките, флората и фауната. Ароматните съединения се разграждат от следните микроорганизми: 1,2-дихлорбензен – *Pseudomonas* sp., 1,3-дихлорбензен – *Alcaligenes* sp., 1,4-дихлорбензен – *Alcaligenes* sp., *Pseudomonas* sp., *P. Putida* sp., 2,6-дихлоротолуен – *P. cepacia* HCV, 2-хлоробензоат – *P. Cepacia*, 3-хлоробензоат – *A. eutrophus*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Pseudomonas* sp. strain B13, *P. Putida* sp., *Flavobacterium* sp., 4-хлоробензоат – *Arthrobacter* sp., *Pseudomonas* sp. strain CBS3, *A. denitrificans* NTB-1, *Corynebacterium sepedonicum*, 3,5-дихлоробензоат – *Pseudomonas* sp., 2,4-дихлоробензоат – *Corynebacterium sepedonicum*, *A. denitrificans* NTB-1, 4-хлоро-2-нитрофенол – *Pseudomonas* sp., 2,4,5-трихлорфеноксиоцетна киселина – *P. cepacia* AC1100, 4-хлорофенол – *Pseudomonas* sp., *Alcaligenes* sp., 2-,3-,4-хлорофенол и 2,4-дихлорофенол – *Alcaligenes* sp., Пентахлорофенол – *Arthrobacter* sp., *P. cepacia* AC1100, *Flavobacterium* sp., *Rhodococcus chlorophenolicus*, 3-,4-,5-хлоросалицилат – *Pseudomonas* sp., 3,4-дихлороанилин – *P. Putida*, 2-,3-,4-хлороанилин – *Pseudomonas* sp., 4-хлорофенилацетат – *Pseudomonas* sp. strain CBS3, α-хексахлороциклохексан – *Pseudomonas* sp. strain CBS3, 2,4-дихлорофенокси ацетат – *A. eutrophus*, *Pseudomonas* sp., *Aspergillus niger*, *Alcaligenes* sp., *Arthrobacter* sp., *Flavobacterium* sp., 2-метил-4-хлорофенокси ацетат – *Pseudomonas* sp., *A. eutrophus*, *Flavobacterium* sp., 2,4,5-трихлорфеноксиоцетна киселина – *P. cepacia*, *Pseudomonas* sp., Хлоротолуен – *P. cepacia*.

Заклучение

Слабата разтворимост на някои от замърсителите затруднява разграждането им. За да се намерят най-добрите пътища за биоразграждане се налага микроорганизмите непрекъснато да се променят генетично. През последните години с помощта на биохимични изменения и ДНК трансформации е възможно да се охарактеризират и изолират подходящи гени, които да се използват за транспортиране в клетки и да се създадат нови щамове, устойчиви към местната микрофлора, които са с повишена дехалогенираща активност към определени токсични компоненти.

Благодарности

Тази работа е подкрепена от проект DN 17/4. Авторите биха искали да изкажат своята благодарност на Фонда за научни изследвания към Министерство на науката и образованието на Република България

Ключови думи: алифатни, полициклични, ароматни съединения, биоразграждане

16. БИО-ХИДРОТЕРМАЛЕН СИНТЕЗ НА ZnO НАНОРАЗМЕРНИ ЧАСТИЦИ С ЕКСТРАКТ ОТ ЛИСТА НА MENTHA ARVENSIS

Д. Стоянова^{1,*}, И. Стамболова¹, П. Георгиева¹, В. Блъсков², Л. Димитров³

¹Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

²Институт по металознание, съоръжения и технологии
с център по хидро- и аеродинамика – БАН
София 1574, бул. Шипченски проход 67

³Институт по инженерна химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 103

*E-mail: dsto@svr.igic.bas.bg

Наночастиците от ZnO имат широко приложение в различни области като газови сензори, абсорбенти, катализатори и фотокатализатори, оптоелектронни прибори и др., благодарение на техните подходящи физикохимични характеристики. Частиците от ZnO имат и много важно биомедицинско приложение, което се дължи на факта, че са нетоксични и биосъвместими. Според последни резултати е установено, че наночастици от ZnO, синтезирани чрез зелена химия могат да служат като транспортен материал за доставяне и контролирано освобождаване на лекарствени вещества в прицелните тъкани [1]. Това води до намаляване на нежеланите лекарствени реакции и оптимизиране на лечението, осигуряващо по-добро качество на живот на пациентите в дългосрочен аспект.

Използването на растителните екстракти в зеления синтез се основава на това, че те са широко разпространени в природата и са биоразградими. Тяхната роля е както на редуциращи, така и на стабилизиращи агенти, дължаща се на водоразтворимите им съставки (полифеноли, терпеноиди, катехини и др.). Съчетаването на полезните качества на ZnO наночастици и растителните екстракти ги прави перфектни нетоксични материали в медицински аспект, както и като абсорбенти на токсични тежки метали в индустриални отпадни води [2,3]. В настоящето изследване са получени наночастици от ZnO чрез използване на комбинация от зелен синтез с последваща хидротермална обработка. Като прекурсор е използван цинков ацетат, утаител – урея, а в ролята на стабилизиращ и редуциращ агент: екстракт от листа на *Mentha Arvensis* с две различни концентрации. Получен е и референтен образец без екстракт. Разтворът е обработен хидротермално при 180 °C за 12 ч. Получените праховидни образци са охарактеризирани посредством рентгено-фазов анализ (XRD) и инфрачервена спектроскопия (IR). Измерена е специфичната повърхност и разпределението на порите по размер чрез метода на Брунауер-Емет-Тейлър (BET).

Резултатите от XRD анализите показаха, че образците получени от разтвори, съдържащи екстракт от *Mentha Arvensis* имат по-висока степен на кристалност в сравнение с референтния прах.

В ИЧ спектрите на получените от нас частици се забелязва разлика в интензивността на ивиците в областта 400-1700 cm⁻¹, като тя намалява с добавянето на екстракта

от мента. Всички спектри показват широки ивици в района 400–550 cm⁻¹, които са характерни за формирането на връзката Zn-O. Останалите регистрирани ивици принадлежат на органични групи, произхождащи от цинковия прекурсор, утаителя и растителния екстракт.

Хидротермалният метод позволява получаване на частици от ZnO с развита повърхност (S=168 m²/g). Внасянето на растителен екстракт понижава специфичната повърхност с около 20 %. Направените изотерми на образците не се различават съществено помежду си, като те са от тип V (по класификация IUPAC). Референтният образец е с пори с размер около 10 nm, докато при образците получени чрез зелен синтез се наблюдава нарастване на относителния дял на мезопорите. Това е благоприятна предпоставка за бъдещото им приложение като абсорбенти или катализатори.

Благодарности

Тази работа е подготвена във връзка с изпълнение на договор „Mono-and poly-component catalytic systems for waste water and polluted air purification from model contaminants“ съгласно двустранно споразумение между Българска Академия на Науките и Сръбската Академия на Науките и Изкуствата.

Литература

- [1]. K. Vimala, S. Sundarraj, M Paulpandi, S Vengatesan, S Kannan, Process Biochem. 49 (2014) 160.
- [2]. M. Zare, K Namratha, M.S. Thakur, K. Byrappa, Mater. Res. Bull. 109 (2019) 49.
- [3]. M. Shah, D. Fawcett, S Sharma, S K. Tripathy, G.E.J. Poinern, Materials, 8 (2015) 7278.

Ключови думи: „зелена“ химия, устойчива химия, наночастици от ZnO, фитоекстракти

17. ЦИНК И НЕГОВАТА ЗНАЧИМА РОЛЯ В РАЗВИТИЕТО НА ЗАБОЛЯВАНЕТО RETINITIS PIGMENTOSA: ИЗВОДИ ОТ ТЕОРЕТИЧНИ ИЗЧИСЛЕНИЯ

Н. Кирчева^{1*}, Ст. Добрев¹, В. Николова², С. Ангелова¹, Т. Дудев²

¹Институт по оптически материали и технологии – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 109

²Факултет по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски“
София 1164, бул. Джеймс Баучър 1

*E-mail: nkircheva@iomt.bas.bg

Човешкото око е орган, който реагира на светлината и осъществява зрението. Два са основните типа клетки, които спомагат за възприятието на светлина и процеса на „виждане“, което включва разпознаване на цветове и възприемане за дълбочина. Човешкото око е част от сетивната нервна система. Най-важният рецептор в него е родопсинът. Той е първообразен представител на семейството на G-протеин свързаните рецептори (GPCR, G-protein coupled receptor), като неговата структура е успешно разгадана (PDB 1F88). Родопсинът се състои от протеин, описан (изграден от 348 аминокиселинни остатъка, организирани в три отделни домейна: цитоплазмен, трансмембранен и междудисков), както и от хромофор (11-цис-ретинал). При облъчването на родопсина с фотон светлина се инициира изомеризацията на 11-цис-ретинала в 11-транс-ретинал, което поставя началото на фототрансдукционната каскада в пръчицата (анат. вид клетка в окото). Металният катион цинк е от съществено значение за осъществяването на този процес.

Цинкът е вторият най-разпространен метал в човешкото тяло след желязото, но е най-често срещаният катион в ретината, което определя неговата първостепенна роля в очната тъкан. В тялото цинкът присъства под формата на двувалентен катион, Zn(II), отдавайки електроните от външната си обвивка. Цинк(II), за разлика от други преходни метали, като например Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), съдържа напълно запълнена d-орбитала (d^{10}) и следователно, не взима участие в окислително-редукционни реакции, а функционира като Люисова киселина в свойството си да приема двойки електрони. Тази липса на окислително-редукционна активност прави Zn(II) идеалният метален кофактор в редица реакции, изискващи редокс-стабилни катиони. Цинкът предпочетено се свързва с лиганди, богати на сяра (цистеин), азот (хистидин) и кислород (глутамат, аспартат), приемайки сдвоени електрони върху външната си орбитала. Предполага се, обаче, че приблизително 10% от цялото количество Zn^{2+} съществува под формата на слабо свързан или „свободен“ цинк. Именно на базата на биохимичните му свойства могат да се обяснят механизмите, по които металът изпълнява разнообразните си биологични функции (каталитични, структурни, регулаторни).

Експериментални данни показват, че както понижени, така и повишени нива от нативния метал могат да причинят дисфункция на клетките в ретината. Един такъв тип разпространено заболяване е Retinitis pigmentosa (RP). RP-пациенти страдат от нощна слепота, прогресивна загуба на периферното, а впоследствие – и на

централното зрение. Установено е, че заболяването е свързано с поява на над 120 мутации в структурата на родопсина, които водят до неправилно нагъване на протеина, определено от невъзможността да се образува функционален хромофор с 11-цис-ретинала.

Няколко експериментални групи отчитат изключителната роля на цинка в очната тъкан и изследват ролята му в развитието на гореспоменатото заболяване RP. Те успешно идентифицират мутации в два от Zn-свързващите участъка от родопсина, които показват значението на метала в неправилното нагъване на протеина. От термодинамична гледна точка е от съществен интерес да бъдат дешифрирани причините за наблюдаваните ефекти, както и да бъдат характеризирани взаимодействията между „нативния“ катион и изграждащите аминокиселинни остатъци в изследваните центрове. За целта са приложени способите на изчислителната химия, целящи да осветлят следните аспекти: (1) каква е предпочетената геометрия на Zn^{2+} -съдържащите комплекси с АК-лиганди от свързващите джобове; (2) каква е ролята на мутациите за взаимодействията между Zn^{2+} и изследваните центрове; (3) биха ли могли други двувалентни катиони като Ca^{2+} и Cu^{2+} да заместят нативния цинк; (4) какво е влиянието на диелектричната константа на средата върху наблюдаваните процеси? Получените резултати разясняват някои аспекти от биохимията на цинка, свързани с патогенезата на *Retinitis pigmentosa*, и са оформени в статия, изпратена в списание [1].

Благодарности

Николета Кирчева изказва искрените си благодарности към Националната програма „Млади учени и постдокторанти“, финансирана от Министерството на образованието и науката с РМС 577/2018 и 271/2019.

Литература

- [1]. N. Kircheva, S. Dobrev, V. Nikolova, S. Angelova, T. Dudev, Zinc and its critical role in *Retinitis pigmentosa*: Insights from DFT/SMD calculations, изпратена в списание

Ключови думи: цинк, родопсин, теоретични изчисления

18. СИНТЕЗ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ЧИСТ И La-МОДИФИЦИРАН ZnO ЗА ФОТОКАТАЛИТИЧНИ ПРИЛОЖЕНИЯ

Н. Кънева*, А. Божинова, К. Папазова

Факултет по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски“
София 1164, бул. Джеймс Баучър 1

*E-mail: nina_k@abv.bg

Екологичният проблем придобива глобален характер, поради замърсяване на околната среда в резултат от интензивната стопанска дейност и бързия темп в растежа на населението. Наличието на багрила в реките и моретата оказват вредно въздействие върху живите организми [1]. Те представляват сериозен проблем, тъй като са трудно биоразградими, химически стабилни и имат токсични ефекти. През последното десетилетие голямо внимание привличат фотокатализатори модифицирани с редкоземни елементи [2], като по този начин се подобрява тяхната ефективност. В това изследване са охарактеризирани и сравнени фотокаталитичните свойства на чист ZnO и La-модифициран ZnO за разграждането на Реактивно Черно 5.

Специфичната повърхност (BET) на La-модифицираните проби, накалени при 100°C са представени в Таблица 1.

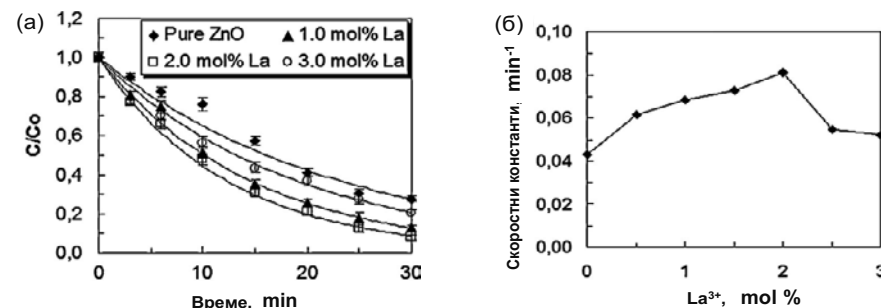
Таблица 1. Специфична повърхност на чист и модифициран цинков оксид

La – модифицирани ZnO проби	Специфична повърхност, m ² /g ± 3%
0	10.30
0.5 mol %	23.68
1.0 mol %	25.97
1.5 mol %	29.30
2.0 mol %	32.34
2.5 mol %	31.52
3.0 mol %	30.19

Резултатите от BET анализа показват, че специфичната повърхност на ZnO/2 mol % La (32.34 m²/g) е по-голяма от тази на чист ZnO. Установено е, че стойностите нарастват с повишаване на La концентрацията до 0.5, 1, 1.5 и 2 mol % и след това намаляват (2.5 и 3 mol %). Ефектът на този параметър оказва влияние върху фотокаталитичната активност за разграждането на изследваните органични замърсители.

Експерименталните резултати показват, че ZnO/La фотокатализатори проявяват по-висока ефективност в сравнение с немодифицирания цинков оксид. Фотокаталитичните свойства на La-модифицираните ZnO прахове (0, 1, 2 и 3 mol % La³⁺ концентрация) са показани на Фиг. 1а. По време на фотокаталитичния процес

(продължителност 30 min) се установява, че La-модифицираните проби притежават различна фотокаталитична активност в зависимост от тяхната концентрация: 2 > 1 > 3 > 0 mol %. Установена е оптималната концентрация на ZnO/La прахове – 2 mol %. Тези фотокатализатори проявяват най-висока фотокаталитична ефективност и най-бързо разграждат багрилото, разтворено в дестилирана вода. Експериментално установените данни се потвърждават и от стойностите на скоростните константи (Фиг. 1б) на La-модифицирания цинков оксид. Най-високата стойност на скоростна константа има пробата с концентрация 2 mol % ($k = 0.0796 \text{ min}^{-1}$).

**Фигура 1.** Фотокаталитична активност на ZnO модифициран с различна La концентрация (а) и скоростни константи на фотокатализа (б). Началната концентрация на Реактивно Черно 5 е 20 ppm.

С увеличаване концентрацията на La^{3+} , енергията на забранената зона става по-висока и по-тясна, което води до ефективно разделяне на двойките $e^- - h^+$. Ако La^{3+} концентрация е по-висока от оптималната (в нашия случай 2 mol %) нараства броя на фотогенерираните двойки. Същевременно нараства и броят на активните центрове, които в този случай започват да служат и като рекомбинационни центрове. Като резултат имаме загуби на адсорбираната светлинна енергия под формата на топлина.

Литература

- [1]. T. Ohe, T. Watanabe, K. Wakabayashi, Mutation Research 567 (2004) 109.
- [2]. S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, A. Sukolrat, N. Muensit, Ceramics International, 39 (2013) 2811.

Ключови думи: фотокатализа, ZnO, ZnO/La, Реактивно Черно 5

19. ВЛИЯНИЕ НА ТЕМПЕРАТУРАТА ВЪРХУ ФОТОКАТАЛИТИЧНИТЕ СВОЙСТВА НА ZnO ФИЛМИ ЗА РАЗГРАЖДАНЕ НА ПАРАЦЕТАМОЛ И ХЛОРАМФЕНИКОЛ

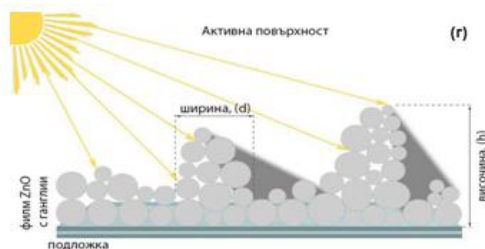
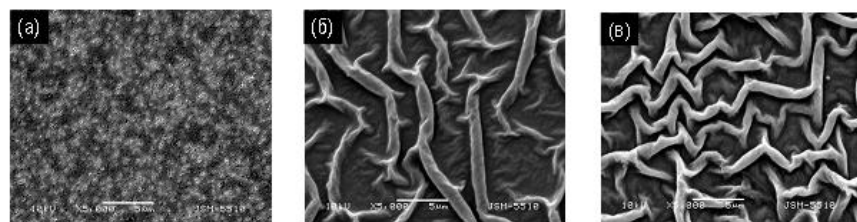
Н. Кънева*, А. Божинова, К. Папазова

Факултет по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски“
София 1164, бул. Джеймс Баучър 1

*E-mail: nina_k@abv.bg

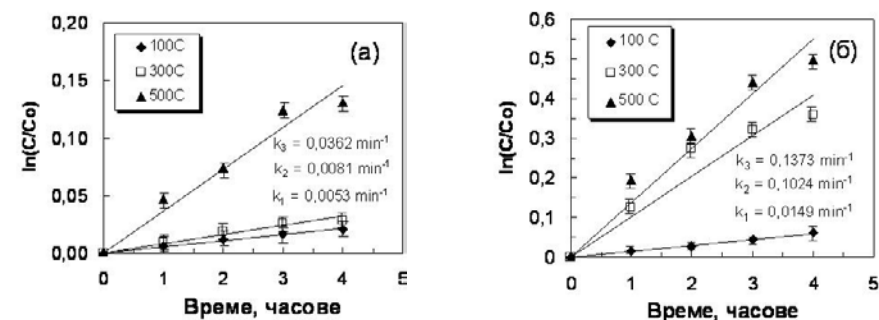
Премахването и пречистването от токсични химикали и фармацевтични замърсители на отпадните води в момента е една от най-важните и проблемни теми за контрола им. Огромно внимание е отделено за прилагането на фотокатализа в околната среда по отношение на водите и за развитие на енергетиката. През последните години, обещаващ метод за пречистване на околната среда е отстраняването на органични замърсители в ниски концентрации от водите чрез окисление на молекулен кислород под действие на слънчевата светлина. За тази цел фотокатализаторите с висока активност трябва да бъдат с добре развита повърхност, за да се използват по-ефективно във фотокаталитичните реакции. Поради тази причина са проведени няколко типа експерименти, за да се изследва фотокаталитичната активност на зол-гел филми от ZnO, накарани при различни температури. Целта на тези изследвания е да се установи какво влияние оказва температурата върху повърхността на филма, както и до каква степен фармацевтичните лекарства (Парацетамол и Хлорамфеникол) ще бъдат разградени в присъствието на катализатор.

Повърхностната морфология на тънките филми от цинков оксид се променя в зависимост от температурата на наляване. Това ясно се вижда от SEM изображенията, показани на Фиг. 1. Активната повърхност на получените слоеве е изобразена схематично на Фиг. 1г.



Фигура 1. SEM изображения на ZnO филми, получени върху стъклени подложки при различни температури на наляване: (а) 100 °C, (б) 300 °C и (в) 500 °C. Схематично представяне на активната повърхност на фотокаталитичните филми (г).

Наноразмерните филми накарани при 100 °C (Фиг. 1а) притежават гладка повърхност покрита с малки, кръгли частици. Образуването на много гладки повърхности играе важна роля за някои приложения, но не и за фотокатализата. Ето защо, филмите получени при 100 °C проявяват най-ниска ефективност. Повишаването на температурата на наляване води до увеличаване броя, обема и размера на ганглиите. Ганглиите стават по-големи, а повърхността по-хомогенна. Този релеф е възпроизводим за филми, получени при 300 °C и 500 °C (Фиг. 1б,в), независимо от условията на отлагане и наляване. Повишаването на температурата на наляване води до по-развита активна повърхност на филмите, което оказва влияние върху фотокаталитичните им свойства (Фиг. 2).



Фигура 2. Зависимост между натурален логаритъм от концентрационното отношение и времето на облъчване за разграждане на (а) Парацетамол и (б) Хлорамфеникол използвайки ZnO филми като фотокатализатори.

Тънките ZnO филми накарани при 500 °C имат най-висока ефективност (Парацетамол – 12.24 % и Хлорамфеникол – 39.22 % за четири часа), докато пробите получени при 100°C имат най-ниска активност (Парацетамол – 1.99 % и Хлорамфеникол – 5.88 %). Обяснението за тези резултати е комплексно и зависи от много и различни фактори – по-развита морфология и ганглийна структура, по-голяма грапавост и по-големи размери на кристали се постига с повишаване температурата на наляване.

Ключови думи: ZnO, зол-гел филми, фотокатализа, фармацевтични лекарства

20. ЕПР ИЗСЛЕДВАНЕ НА СМЕС ОТ ЗАХАРОЗА И АСКОРБИНОВА КИСЕЛИНА ОБЛЪЧЕНА С ГАМА ЛЪЧИ

Й. Каракирова*, Н. Йорданов

Институт по катализ – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев бл. 11

*E-mail: daniepr@ic.bas.bg

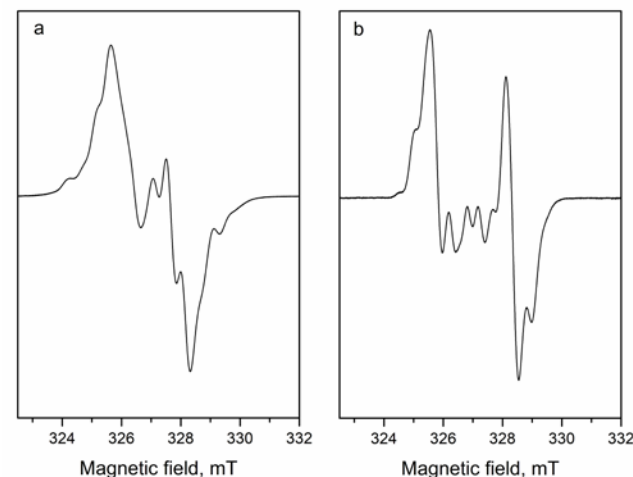
Известно е, че захароза и аскорбинова киселина показват добри резултати като дозиметрични материали при изследване с Електронен парамагнитен резонанс (ЕПР) спектроскопия [1-3]. Все още обаче има значителен интерес от подобряване на точността и прецизността на съществуващите системи, както и към разработването на нови системи с подобрени характеристики. Използването на нестабилни органични радикали в матрица на неорганични материали е иновативна идея на Sato и Ikeya за дозиметрия [4]. Подобно на тази идея в настоящото изследване са смесени две органични съединения като захароза и аскорбинова киселина и сместа е изследвана в две посоки: като потенциален дозиметричен материал и като матрица за изследване на радиозащитните свойства на аскорбинова киселина. Следователно целта на настоящата работа е изследване на смесен материал захароза/аскорбинова киселина с ЕПР спектроскопия и намиране на бъдещите му приложения. Доколкото ни е известно, ЕПР метода не е използван за тази цел до сега.

Захароза и аскорбинова киселина са закупени от Sigma Aldrich. Пробите се приготвят чрез смесване на аскорбинова киселина с наситени водни разтвори на захароза, последвано от съутаяване на разтвора. Използва се различна концентрация на аскорбиновата киселина – 2, 5, 30 и 50 %. От всяка смес са приготвени три проби и са облъчени с гама лъчи (източник ^{137}Cs , мощност - 200 Gy/h, доза 20 kGy). Облъчването се извършва на въздух при стайна температура. След облъчване всички проби се съхраняват в затворени найлонови торбички в ексикатор при стайна температура.

ЕПР спектрите са регистрирани на JEOL JES-FA 100 ЕПР спектрометър, работещ в X-диапазон от честоти, със стандартен TE_{011} резонатор при стайна температура. При представяне на резултатите са осреднени експериментални данни от три последователни измервания на ЕПР спектъра на всяка проба. По този начин се постига възпроизводимост в рамките на $\pm 2\%$ ($\text{SD} = 0.01$).

В необлъчени захароза и аскорбинова киселина не се регистрират ЕПР спектри. Облъчените индивидуални проби от захар и аскорбинова киселина имат ЕПР спектър, типичен за всеки от тях (Фиг. 1). В спектъра на смесения материал доминира сигнала на облъчена захароза, докато спектъра на аскорбинова киселина не се регистрира. Възможните причини могат да бъдат припокриване на сигналите или взаимодействие между радиационно индуцираните свободни радикали в аскорбинова киселина и захароза.

Установено е, че интензитета на ЕПР сигнала на захароза в спектъра на смесения материал намалява. Промяната в интензитета е по-голяма от понижението на кон-



Фигура 1. ЕПР спектър на облъчена: а) захароза; б) аскорбинова киселина.

центрацията на захароза и по-голяма от грешката на измерването, следователно се дължи на присъствието на аскорбинова киселина. Известно е, че аскорбиновата киселина проявява антиоксидантни свойства и може да улавя част от свободните радикали индуцирани в захароза, когато двете вещества се облъчват едновременно.

Получените резултати показват, че смесения материал захароза/аскорбинова киселина проявява по-ниска чувствителност към радиация в сравнение с чистата захароза и поради това не е добър дозиметричен материал. Имайки предвид тъканно-еквивалентните свойства на захароза и антиоксидантните свойства на аскорбинова киселина, понижаването на интензитета на ЕПР сигнала в смесения материал е показание, че аскорбиновата киселина играе ролята на радикал-улавящ агент по отношение на захароза.

Благодарности

Авторите благодарят за финансовата подкрепа на Фонд „Научни изследвания“ (Договор номер КП-06-Н39/12).

Литература

- [1]. P. Fattibene, T.L. Duckworth, M.F. Desrosiers, Appl. Radiat. Isot. 47 (1996) 1375.
- [2]. M. Polat, M. Korkmaz, Anal. Chim. Acta, 535 (2005) 331.
- [3]. H. Tuner, M. Korkmaz, J. Radioanal. Nucl. Chem., 273 (3) (2007) 609.
- [4]. H. Sato, M. Ikeya, Appl. Radiat. Isot. 62 (2) (2005) 337.

Ключови думи: ЕПР спектроскопия, дозиметрия, радиозащита, облъчване

21. ОПОЛЗОТВОРЯВАНЕ НА RDF–ГОРИВО ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ВЪГЛЕРОДЕН АДСОРБЕНТ И ИЗПОЛЗВАНЕТО МУ ЗА ПРЕЧИСТВАНЕТО НА ПИТЕЙНИ ВОДИ

Г. Георгиев*, И. Стойчева, Б. Цинцарски, Б. Петрова

Институт по органична химия с Център по фитохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 9

*E-mail: wolfgang9061@abv.bg

Големи количества битови и промишлени отпадъци се депонират в сметищата на България, обусловено от продължаващото нарастване на градовете, което води до претоварване на местните системи за управление на отпадъци. В редица европейски страни депонирането е сведено до нула, като отпадъците (хартия, пластмаса и др.) се използват като алтернативно гориво. RDF (Refuse Derived Fuel) представлява смес от индустриални и битови отпадъци и съдържа лесно запалими компоненти (например хартия, пластмаса). Специални машини намаляват размера на частиците на отпадъците, пресяват ги и ги разделят чрез магнити. Основните характеристики на твърдото гориво получено от отпадъци са калоричната стойност, пепелно- и влагосъдържание. Твърдото гориво от отпадъци се използва главно в промишлени и топлоцентрали. RDF се използва главно в рамките на Европейския съюз - в страни с висок стандарт на рециклиране на отпадъци, като в Австрия, Германия и Холандия. Развитието на индустриализацията в световен мащаб води и до замърсяване на подпочвените и повърхностни води, което се отразява и в качеството и на питейните води.

Според Директива 2000/60/ЕС (от 23 октомври 2000 г.) на Европейския съюз по отношение на стандартите за качество на питейната вода, във връзка с опазването на околната среда, има 33 потенциално опасни вещества, от които 20 са приоритетни замърсители във водите: тежки метали като кадмий, живак и др., ароматни съединения, и т.н.

За да се получи питейна вода с високо качество, Европейският съюз предлага да бъдат разработени подходящи методи за пречистване на води от приоритетни замърсители и потенциално опасни вещества.

Адсорбцията представлява сравнително достъпна и евтина технология за високо-ефективно пречистване на води, почти без странични продукти (когато адсорбцията се комбинира с високоефективни процеси на регенериране).

Провеждат се изследвания за оползотворяването на въглероден адсорбент, получен чрез използването на разработен метод за преработка на RDF гориво /битумна мушама за покриви. Полученият на базата на RDF горивото въглероден адсорбент е приложен за пречистване на води от индустриални и битови замърсители. Изследвана е връзката между физико-химичните свойства на получения адсорбент и природата на издвличаните замърсители. Определени са факторите, определящи адсорбционния капацитет на въглеродния адсорбент спрямо определени, опасни за здравето на човека съединения.

Благодарности

Авторите благодарят за финансовата подкрепа по проект КП-06-М37/3 от 06.12.2019г. на Фонд „Научни Изследвания“ към Министерството на образованието и науката

Литература

- [1]. E. Worch, Adsorption Tech. in Water Treat.: Fundamentals, Processes, and Modeling, de Gruyter (2012) .
- [2]. K.Gergova, N. Petrov, S. Eser Carbon 32 (1994) 693.
- [3]. D. Savova, E. Apak, E. Ekinici, M. Ferhat Yardim, N. Petrov, T. Budinova, M. Razvigorova, V. Minkova Biomass Bioen. 21 (2001) 133.

Ключови думи: RDF- горивото, битумна мушама, адсорбция

22. РАЗРАБОТВАНЕ НА НОВ МЕТОД ЗА СИНТЕЗ НА ВЪГЛЕРОДНА ПЯНА ПОЛУЧЕНА БЕЗ ИЗПОЛЗВАНЕ НА НАЛЯГАНЕ И СТАБИЛИЗИРАЩА ОБРАБОТКА

И. Стойчева*, Г. Георгиев, Б. Цинцарски, Б. Петрова

Институт по органична химия с Център по фитохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 9

*E-mail: racheva89@abv.bg

Въглеродната пяна притежава много добри потенциални възможности като материал за приложение в топлинната техника, подсилващ материал и евтина алтернатива на въглеродните влакна за структурни композиционни материали. Уникалните и разнообразни свойства на въглеродната пяна се дължат на триизмерната графитоподобна микроструктура на лигаментите, които оформят пори. Възможностите за приложение на въглеродната пяна с различни характеристики са големи, но по-основните от тях са: космическа техника – антенни системи, уреди на базата на композити, оптична апаратура, ракетни двигатели, термична защита; енергетика – електроди за батерии, горивни клетки, пръти за ядрени реактори; военна индустрия – свръхлеки бронирани жилетки, топлообменници, „невидими“ боеприпаси; автомобилна индустрия – амортизатори, катализаторни конвертори; строителство – абразиви, антиакустични полета, филтри, противопожарна изолация, топлоизолация, сейфове; медицина – изкуствени протези и зъбни импланти [1-6]. Освен това порестата структура на въглеродната пяна дава възможност за добра адсорбция на вълни от микровълновата област, което я прави материал с перспективни антирадарни свойства. Klett и др. получават въглеродна пяна със специфична топлопроводност 6 пъти по-висока от тази на Cu и 5 пъти по-висока от тази на Al – този материал има голям потенциал за приложение в процесорни радиатори и топлинни депа [7].

Широката област на приложение на въглеродната пяна определя значителния интерес към развиване на нови методи за получаване и разширява спектъра на възможните прекурсори.

В резултат на проведени изследвания беше разработен нов метод за получаване на въглеродна пяна с развита, сравнително регулярна пореста структура и голяма механична якост. Методът се основава на термохимична обработка на суровината, която позволява директно получаване на готова за по-нататъшна термична обработка въглеродна пяна като се избягва използването на високо налягане и допълнителен етап - стабилизационна обработка. Прилагането на този опростен, но ефективен метод намалява съществено разхода на енергия при производството на паяната, избягва се нуждата от някои скъпо струващи апарати и материали. Това го прави значително икономически по-изгоден.

Благодарности

Авторите благодарят за финансовата подкрепа по проект „Млади учени и постдокторанти“ DCM No 577 / 17.08.2018 на Министерството на образованието и науката.

Литература

- [1]. M. Inagaki, New Carbons: Control of Structure and Functions, Elsevier (2000).
- [2]. D. Anderson, K. Gunnison, J. Hager, Proc. Mater. Res. Soc. Sym. 270 (1992) 47.
- [3]. J. Hager, D. Anderson, Proc. 21st biennial conference on carbon, Buffalo, NY, USA, (1993) 102.
- [4]. J. Hager, M.Lake, Proc. Mater. Res. Soc. Sym. 270 (1992) 29.
- [5]. J. Hager, Proc. Mater. Res. Soc. Sym. 270 (1992) 41.
- [6]. R. Mehta, D.Anderson, J. Hager, Carbon 41 (2003) 2174.
- [7]. J. Klett, R. Hardy, E. Romine, C. Walls., T. Burchell, Carbon, 7 (2000) 953.

Ключови думи: въглеродна пяна, синтез, рентгеноструктурен анализ, термичен анализ

23. ЕФЕКТИВНОСТ ПРИ ИЗПОЛЗВАНЕТО НА ЙОННИ ТЕЧНОСТИ ЗА ИЗВЛИЧАНЕ НА ОРГАНИЧНИ КИСЕЛИНИ

С. Живкова

Институт по инженерна химия – БАН
София, 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 103

E-mail: svetlanazhivkova@yahoo.com

Органичните киселини са огромно количество биохимични вещества широко разпространени в природата. Интересът към тях се определя от широкото им и разнообразно приложение в различни области на промишлеността – хранително-вкусова, фармацевтична, текстилна, кожарска, химическа и други. Игрят и много съществена роля във всекидневния ни живот, защото са застъпени в много продукти. Органичните киселини често присъстват във ферментационни среди, както и отпадат от различни индустриални производства, от където е желателно да бъдат извлечени, разделени и оползотворени.

Карбоксилните киселини се получават по химични и микробиологичен път. При получаването им чрез ферментация на биомаса, процесът обикновено продължава няколко денонощия, но ефективността на процеса не е висока. Концентрация на получената киселината е ниска поради натрупване на свободна киселина в средата. За да се намали продуктово инхибиране на биологичния процес е необходимо да се осъществи непрекъснато отвеждане на крайния продукт *in situ* в процеса на неговото получаване.

Съществуват най-различни възможности за извличане и разделяне на компоненти от течни среди. През последното десетилетие, водни двуфазни системи (ВДС), базирани на йонни течности (ИТ) се прилагат успешно в различни процеси на извличане и разделяне, включващи и процеса течност-течна екстракция.

Йонните течности (ИТ) са голяма група органични съединения. Представяват соли, съставени изцяло от йони – обикновено голям асиметричен органичен катион и органичен или неорганичен анион. Типични катиони са имидазолиев, пиридиниев, амониев или фосфониев. Към катиона обикновено са прикрепени различни по брой и големина органични групи. Анионите могат да бъдат малки неорганични йони – халогенидни (хлориден, бромиден), сулфати, нитрати и др., или големи органични аниони – етилсулфатен, трифлуороацетатен, трифлуорометилсулфониламиден и др. Катиона, аниона и прикрепените към тях органични групи определят свойствата на тези съединения.

В настоящата работа са показани коефициентите на разпределение на някои органични киселини (четири едноосновни, две двуосновни и една триосновна), получени при екстракция с представители на основните групи йонни течности – амониеви, имидазолиеви и фосфониеви.

В някои случаи прилагането на ИТ в течност-течна екстракция води до извличане на целевите съединения в значителна степен, в следствие на което се повишава

ефективността на процеса, получавайки по-високи стойности на характерните количествени параметри. С използването на ИТ се съкращава значително технологичното време на провеждане на съответния процес.

От показаните резултати за екстракцията на природни органични киселини чрез йонни течности е видима перспективността при използването на ИТ при извличане на киселини както от ферментационни среди, така и от отпадъчни води от различни производства.

В резултат на получените количествените характеристики на процеса екстракция се установява успешно реализиране на извличане, от гледна точка на скорост и селективност по отношение на киселината. Получените резултати за извличане чрез водни двуфазни системи базирани на ИТ ги определят като солидна основа за развиването на ефективни екстракционни технологии. Тъй като определящо за избора на реакционна система, която ще се използва, е не само природата на компонента и изискванията към чистотата на крайния продукт, а и цената на процеса като цяло, масовото използване на ИТ в промишлени мащаби е все още ограничено.

Ключови думи: органични киселини, йонни течности, водни двуфазни системи, екстракция

24. ЕПР ИЗСЛЕДВАНЕ НА ГАМА-ОБЛЪЧЕНИ ПЧЕЛЕН ПРАЩЕЦ, ПРОПОЛИС И ПЧЕЛЕН ВОСЪК. ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АНТИОКСИДАНТНАТА АКТИВНОСТ НА ПЧЕЛЕН ПРАЩЕЦ

К. Алексиева^{1*}, Р. Млагенова¹, Н. Солакова², К. Логиновска²

¹Институт по катализ – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

²Институт по криобиология и хранителни технологии – Селскостопанска академия
София, 1407, бул. Черни връх № 53

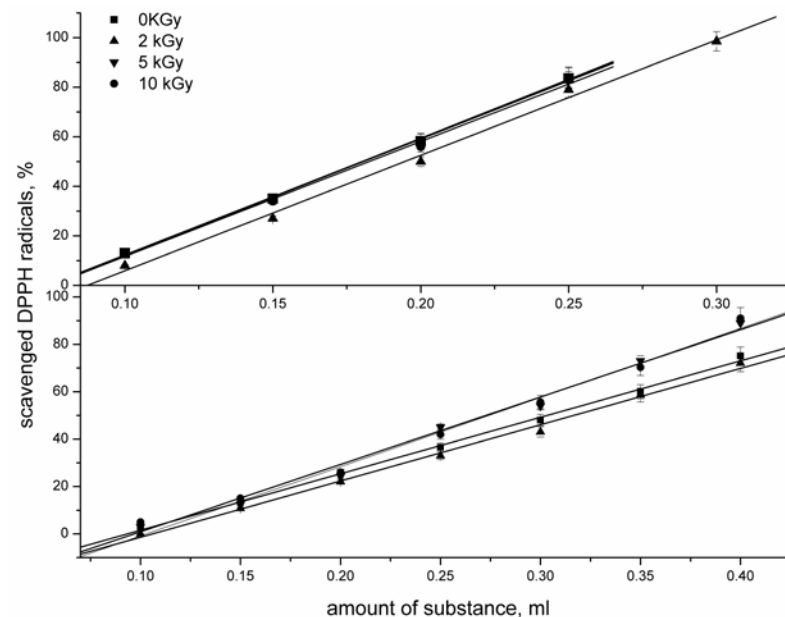
*E-mail: kati@ic.bas.bg

Пчелните продукти се отличават с висока потребителска и пазарна стойност. Уникалните им качества ги правят незаменими в различни области на хранителната промишленост, медицина, козметика и др. Пчелните продукти са изключително богати на здравословни съединения, като ензими, протеини, аминокиселини, липиди, фенолни съединения, витамини и минерали, антиоксиданти. Тяхната стерилизация не трябва да се извършва с помощта на топлинна обработка, за да се предотврати разграждане на захарите и протеините. Поради това студеното обеззаразяване с гама-лъчи придобива все по-голяма популярност.

На ЕПР анализ са подложени две реколти от пчелен прашец. Спектрите преди и след облъчване показват Fe^{3+} в тетраедрично и октаедрично обкръжение. Ширината и g-факторът 2.1457 на широката линия в ЕПР спектрите предполагат два припокриващи се спектъра: на Fe^{3+} в октаедрично обкръжение и спектър на Mn^{2+} йони. След гама-облъчване се появява тесен сигнал при g 2.0053, чийто интензитет се увеличава значително с увеличаване на приложената доза. Приписва се на кислород-центрирани свободни радикали. Няма разлика между ЕПР спектрите на двете изследвани реколти, освен количеството индуцирани свободни радикали.

Ефекта от гама-стерилизацията върху антирадикаловата активност на пчелен прашец беше оценен използвайки стабилния свободен радикал 1,1-дифенил-2-пикрилхидразил (DPPH). Резултатите за реколта 2018 показват, че DPPH радикал-улавящата активност след радиационна обработка на пробите, облъчени с 2 kGy намалява с около 7 %. От друга страна, при реколтата на пчелен прашец от 2019 г. се наблюдава леко увеличение с приблизително 10 % при облъчените с 5 и 10 kGy проби. Тези резултати са в съгласие с данните за ефекта на облъчване върху общото фенолно съдържание в отделните проби. Следователно можем да заключим, че намаляващата антиоксидантна активност при облъчената проба с 2 kGy от реколта 2018 се дължи на намаляването на общото съдържание на полифеноли след облъчване. Наблюдава се увеличаване на антиоксидантната активност при облъчените проби с 5 и 10 kGy от реколта 2019, вероятно поради образуването на повече антиоксидантни съединения, получени при деструктурирането на по-високомолекулни полифенолни съединения в по-малки структури.

Сигналът от индуцираните от гама-облъчване свободни радикали в пчелен прашец се увеличава с дозата и може да бъде регистриран в продължение на 160 дни



Фигура. Зависимост между процентите DPPH радикал-улавяща активност и количеството (ml) екстракт на пчелен прашец от реколти 2018 и 2019

след радиационна обработка. По този начин идентифицирането на гама-стерилизацията е възможно за този период. Съдържанието на полифенолни съединения в реколта 2019 е по-ниско от 2018 г., което съответства на антирадикаловата активност. Проучването показва, че няма линейна корелация между дозата на облъчване и съдържанието на феноли и флавоноиди, както и антиоксидантната активност. Следователно, за да се оптимизира дозата на облъчване на пчелен прашец с цел дезинфекция и удължаване на срока на годност, както и повишаване на антиоксидантната активност, определянето трябва да се извърши за всяка отделна реколта пчелен прашец.

При проби от прополис и пчелен восък, облъчени с 2, 5 и 10 kGy не се наблюдава разлика в сравнение с необлъчените проби, най-вероятно поради генериране на кратко-живущи свободни радикали. Рекомбинацията им зависи и от химичния състав на изследваните проби, а именно превес на смолисти съединения, восъци и етерични масла.

Благодарности

Авторите благодарят на Фонд „Научни изследвания“ по проект КП-06-Н 39/12 за финансовата подкрепа.

Ключови думи: пчелни продукти, гама-стерилизация, антиоксиданти, ЕПР

25. ЕПР АНАЛИЗ НА ГАМА-ОБЛЪЧЕНИ БАДЕМИ И ОРЕХИ

К. Алексиева*, Р. Младенова, Й. Каракирова

Институт по катализ – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

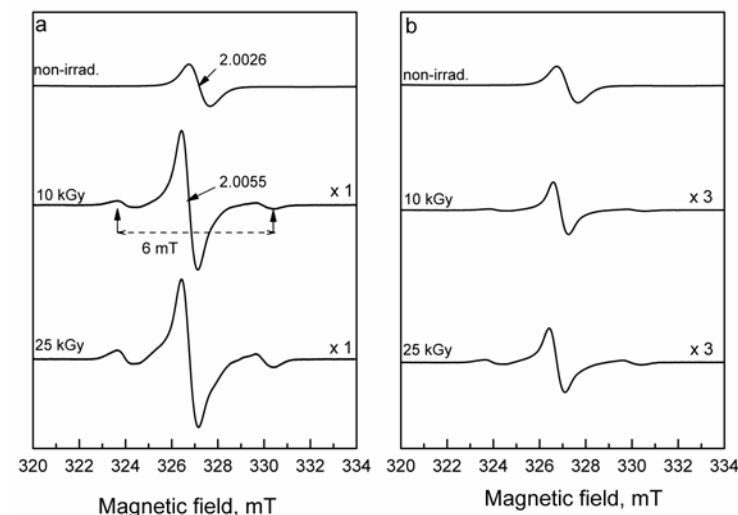
*E-mail: kati@ic.bas.bg

Гама-облъчването води до образуване на свободни радикали в хранителните продукти, които са относително стабилни във времето и следователно лесно се детектират с ЕПР спектроскопия. Гама-индуцираните свободни радикали са особено стабилни в сухите части на храните, като напр. черупки от различни видове ядки. В случая на ЕПР анализ са подложени черупки от бадеми и орехи.

Преди облъчване при всички проби се регистрира една синглетна линия, характеризираща се с g-фактор 2.0026. Облъчените проби от бадеми и орехи при 10 kGy и 25 kGy показват типичен „целулозо-подобен“ ЕПР спектър. Той съдържа дублет от специфични линии в следствие облъчване от целулозен радикал (сателитни линии), разположени на около 6 mT една от друга и увеличена интензивност на централната линия. Сателитните линии произлизат от C (5) въглерод-центриран целулозен радикал. Единствено наличието на „целулозоподобен“ ЕПР спектър се счита за недвусмислено доказателство за предходна радиационна обработка на храни от растителен произход. Вторият индуциран от гама-лъчите сигнал, е силно интензивен синглет с g-фактор 2.0055, който се припокрива с природната слаба по интензивност линия и „целулозоподобния“ ЕПР спектър. Гама-облъчването не предизвиква голяма разлика в количеството на свободните радикали за двете дози на облъчване, тъй като не се наблюдава значителна разлика в интензитета на ЕПР спектрите за 10 kGy и 25 kGy.

Кинетиката на затихване на радиационно-индуцираните ЕПР сигнали е важна характеристика при хранителните продукти, тъй като след облъчване ограничава интервала от време, в който може да се докаже облъчването. Именно за да се проследи стабилността във времето на сателитните линии, тяхната кинетика на затихване беше изследвана за период от 180 дни след облъчване. Резултатите показват, че всички изследвани сигнали намаляват експоненциално с времето. Не се наблюдава значителна разлика в кинетичното поведение на облъчените при 10 kGy и 25 kGy проби. При всички проби интензитета на централната линия намалява по-бързо с времето след облъчване в сравнение със сателитните линии и на шестия месец след радиационна обработка съвпада с природния сигнал. За същия период от време интензитета на сателитните линии намалява средно с около 25 %. На шестия месец след облъчване сателитните линии показват относителна стабилност.

Ефекта от гама-стерилизацията върху антирадикаловата активност на сух обезмаслен остатък от бадеми и орехи беше оценен използвайки стабилния свободен радикал 1,1-дифенил-2-пикрилхидразил (DPPH) посредством ЕПР метода. Резултатите показват, че облъчването с йонизиращо лъчение оказва влияние върху радикал улавящата активност на екстракти от бадем и орех. При бадем се наблюдава нама-



Фигура. ЕПР спектри на орехи и бадеми а) първи ден след облъчване; б) 6 месеца след облъчване

ляване на антирадикаловата активност с приблизително 7 % при пробите облъчени с 25 kGy и 10 % при тези облъчени с 10 kGy. Изследванията на орехи показват, че те имат значително по-голяма радикал улавяща активност от тази на бадем. Облъчването на орехи с 10 kGy води до намаляване на активността с приблизително 9 %, докато облъчването на пробите с 25 kGy повишава антиоксидантната им активност с около 13 %.

Благодарности

Авторите благодарят на Фонд „Научни изследвания“ по проект ДН 19/14 за финансовата подкрепа.

Ключови думи: ядки, гама-облъчване, ЕПР

26. АНТИМИКРОБНА АКТИВНОСТ НА НАНОКОМПОЗИТИ ОТ РЕДУЦИРАН ГРАФЕНОВ ОКСИД СЪС СРЕБРО И МЕД

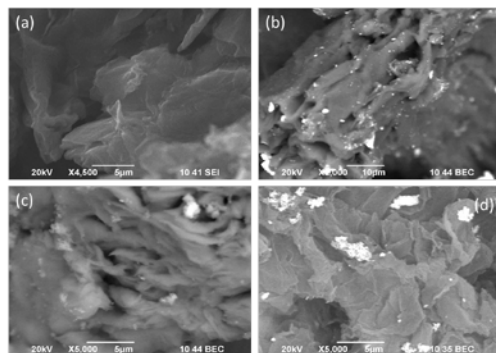
Д. Кичукова^{1,*}, Д. Ковачева¹, А. Станева², И. Спасова¹

¹Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

²Химикотехнологичен и металургичен университет
София 1756, бул. Св. Климент Охридски 8

*E-mail: diana123georgieva@gmail.com

Инфекциите, свързани със здравето, засягат над 4 милиона пациенти в Европа годишно, като преките разходи са около 7 милиарда евро [1]. По тази причина разработването на нови антимикробни агенти и материали е приоритет за ЕС и по света. Новите биоматериали на основата на графен се считат за алтернатива на антибиотиките, особено в случаите на силно устойчиви микробни щамове. Установено е, че антибактериалното действие на модифицирани с метал или метални оксиди графени е по-ефективно поради специфична структура, нови характеристики на повърхността и стабилност. Мед и сребро са използвани за тази цел чрез своите биоцидни свойства още от древността. Металите се нанасят директно, разтварят се във водни разтвори или се закрепват към неорганични носители, от които могат да се освободят.

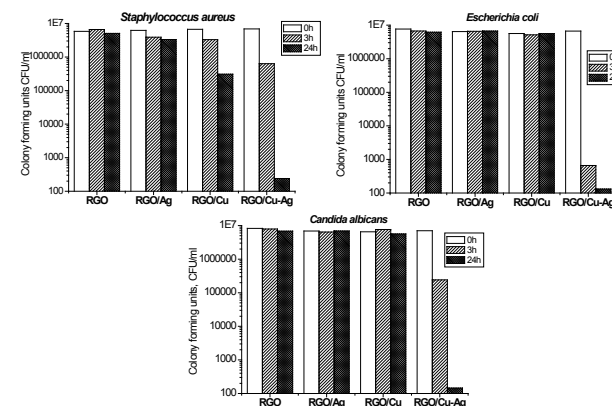


Фигура 1. SEM изображения (a) RGO, (b) RGO/Ag, (c) RGO/Cu, (d) RGO/Cu-Ag.

Цел на настоящата работа е да се получат нови медни (RGO/Cu), сребърни (RGO/Ag) и медно-сребърни (RGO/Cu-Ag) нанокomпозити с редуциран графенов оксид (RGO) и да се проучи тяхното потенциално приложение в медицината.

Разработен е оригинален метод за директно получаване на RGO базираните нанокomпозити, включващ едновременно редуциране на GO и съответните метални соли.

Получените композити са характеризирани с XRD, SEM, TEM и N₂-физисорбция.



Фигура 2. Антимикробна активност по отношение на *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и *Candida albicans*.

Металните наночастици със среден размер около 20-40 nm са хомогенно разпределени в композитите.

Антимикробните тестове са направени срещу *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и *Candida albicans*. Тестовите проби са взети на интервали от 0, 3 и 24 часа.

Забелязва се, че всички композити проявяват силно изразена активност срещу *S. aureus*. И в трите теста композитът RGO/Cu-Ag показва най-висока бактерицидна активност. За отбелязване е и неговата забележима противогъбична ефективност. Повишената антимикробна ефективност на композита RGO/Cu-Ag се разглежда не като кумулативен ефект на отделните медни и сребърни композити, а се дължи на синергичен ефект както между металните наночастици, така и между тях и редуцирания графенов оксид.

Благодарности

Работата е финансирана в рамките на проект KP-06-H27/17, 17.12.2018 с Фонд Научни изследвания.

Литература

- [1]. WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) (2011) Report of the Burden of Endemic Health Care – Associated infection Worldwide, World Health Organisation, Geneva, whqlibdoc.who.int/publications/2011/978241501507_eng.pdf

Ключови думи: редуциран графенов оксид, нанокomпозити, антимикробна активност

27. СИНТЕЗ НА SiO_2 /ЦИТРУСОВ ПЕКТИН КОМПОЗИТНИ МАТЕРИАЛИ ДОТИРАНИ СЪС СРЕБРО. ИЗСЛЕДВАНЕ ИНХИБИРАЩАТА АКТИВНОСТ НА МАТЕРИАЛИТЕ СПРЯМО БАКТЕРИАЛНИ ЩАМОВЕ

Н. Рангелова^{1*}, Л. Александров², Ц. Ангелова¹, Н. Георгиева¹

¹Химикотехнологичен и металургичен университет
София 1756, бул. Св. Климент Охридски 8

²Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

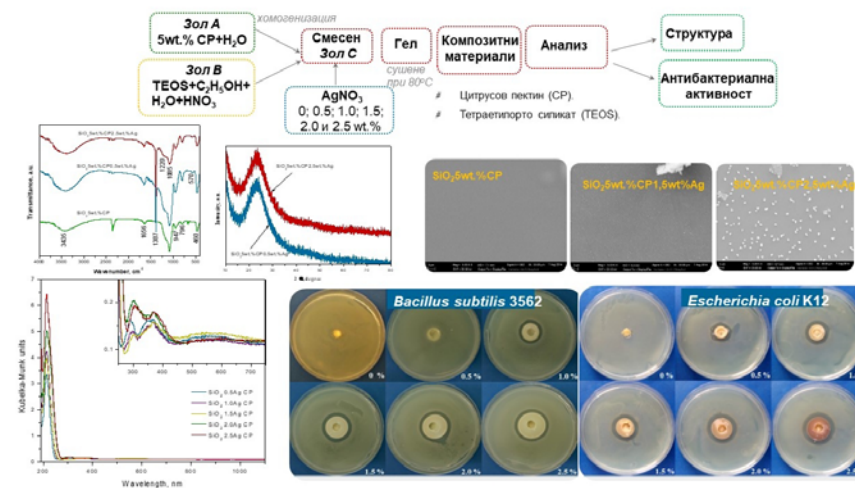
*E-mail: nadezhda_rangelova@abv.bg

Устойчивостта на микроорганизмите към антибиотици, често използвани при лечението на инфекциозните заболявания през последните десетилетия е сериозен за здравето на човека проблем [1-4]. Търсенето на нови антимикробни средства е не само необходимост, но и предизвикателство за научната общност. В този контекст сребърните наночастици се превръщат в обект на силен интерес поради разнообразните медицински приложения, включително генериране на нови антимикробни материали като превръзки и лекарствени средства [2,4]. Добре известно е, че металните наночастици се синтезират химически чрез реакции, включващи редукция на сребърна сол до метално сребро. За да се реализират наночастици и да се избегне кълъстерирането им е необходимо тяхното стабилизиране в подходяща матрицата и използването на капсуловащ агент.

Важен етап от разработването на нови материали е осигуряването на подходяща матрица за вграждане на метални йони, която да подсури хомогенна структура в която равномерно да бъдат разпределени металните частици. От друга страна е известно, че аморфните материали са с добра биосъвместимост. Използването на биополимер, какъвто е пектина, позволява реализирането на всички гореспоменати условия [3,4]. Един от основните методи за синтез на хибриди на основата биополимер-метален оксид-метал е зол-гелния подход [5-7].

В настоящото изследване е разгледана възможността за получаване на композитни материали дотирани със сребро в системата силициев диоксид/цитрусов пектин. За синтез на материалите бе използван зол-гелния метод, използвайки тетраетилорто силикат и 5 тегл.% полизахарид, спрямо SiO_2 . Количеството сребро варира от 0 до 2,5 тегл.%, внесено чрез AgNO_3 (Фиг. 1). Въз основа на проведените структурни изследвания е установено, че получените образци са аморфни, а взаимодействие между SiO_2 мрежата и полизахарида се осъществява посредством образуването на Н-връзки. СЕМ изображенията показват тенденцията към кълъстериране с увеличаване количеството на среброто в образците. Проведените изследвания с Дифузно-отражателна спектроскопия предполагат присъствието на сребърни йони с различни размери и валентни състояния (Ag^+ и Ag^0) в зависимост от състава. Последен етап от изследването е тестване на антибактериалната активност на получените материали спрямо моделни щамове на Грам + (*Bacillus subtilis* 3562) и Грам – (*Escherichia coli* K12) бактерии. Проведените изследвания показаха, че най-висока чувствителност към тестваните материали, с образуване на най-големи инхиби-

торни зони, се наблюдава от *B. subtilis*. Увеличаването на концентрацията на сребро в материалите, води до намаляване на бактериалния растеж, съответстващо на по-високия инхибиращ ефект на композитите. Въз основа на проведените анализи може да се предположи и потенциалното приложение на композитите като анти-микробни агенти, както и употребата им в областта на медицината.



Фигура 1. Схема на синтез и основни резултати от изследването

Благодарности

Авторите изказват благодарност на Научно-изследователския сектор при ХТМУ (договор 11983) – за финансовата подкрепа.

Литература

- [1]. H. Ji, Sh. Zhou, Y. Fu, Y. Wang, J. Mi, T. Lu, X. Wang, Ch. Lü, Mater. Sci. Eng. C 110 (2020) 110735.
- [2]. M. Rahimi, E. B. Noruzi, E. Sheykhsaran, B. Ebadi et al. Carbohydrate Polymers 231 (2020) 115696.
- [3]. N. Yu, X. Wang, F. Ning, Ch. Jiang, Y. Li, H. Peng, H. Xiong, Carbohydrate Polymers 217 (2019) 58.
- [4]. P. Pallavicini, C.R. Arciola, F. Bertoglio, S. Curtosi, G. Dacarro, A. D'Agostino, et al. J. Colloid Interface Sci. 498 (2017) 271.
- [5]. T. Zada, M. Reches, D. Mandler, J. Sol-Gel Sci. Technol. 95 (2020) 609.
- [6]. H. Hajizadeh, S. J. Peighambari, S. H. Peighambari, D. Peressini, J. Food Sci. 85 (2020) 1193.
- [7]. Ts. Angelova, N. Rangelova, R. Yuryev, N. Georgieva, R. Müller, Mater. Sci. Eng. C 32 (2012) 1241.

Ключови думи: зол-гелен метод, композитни материали, сребърни наночастици, антибактериална активност

28. НАНОГЛОБУЛАРЕН СТРОЕЖ – НОВО РАВНИЩЕ В СТРУКТУРНАТА ОРГАНИЗАЦИЯ НА МИНЕРАЛНОТО ВЕЩЕСТВО

М. Малеев^{1*}, Д. Нихтянова^{2,3}

¹Фондация Земята и Хората
София 1421, бул. Черни връх 4

²Институт по минералогия и кристалография – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 107

³Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

*E-mail: maleevm@abv.bg

Наноглобуларни структури

Систематичното многогодишно изследване в СЕМ и ТЕМ на редица минерали показва наноглобуларен строеж на хематита, гьотита, романешита и неотокита от нах. Кремиковци, както и на хиалита и опала от Източните Родопи.

Наноглобулите са агрегирани в разнообразни структури, описанието на които даваме в последователност от по-прости към по-сложни:

- глобуларни вериги, ленти и дантели във въздуха или лежащи върху наносферолити от същия минерал – хематит, гьотит, опал; глобуларни мрежи, филми и обемни конструкции – гьотит, хематит, халцедон; плоски тънкослойни образувания с закръглени страни или с правилна кръгла форма – хематит, халцедон; плоски иерархични структури от няколко порядъка – хиалит.
- наноглобуларни сферокристали – хематит, гьотит и романешит.
- наноглобуларни сферолити – хематит.
- фотонни кристали от иерархичен неотокит.

Отбелязаните форми възможно са представители на нова кристалография на структурни единици от надмолекулно равнище.

Генезис

Изяснен е предположително за хематита, гьотита и романешита от нах.Кремиковци като кристализация във въздушна среда от тънък филм разположен над микробасейни с течна фаза, разграничена от въздушната с прибрегова формация – заберег. Подобни съотношения се наблюдават и при частичното потапяне на хематитов сталактит в течната фаза.

В изветрителната кора на минералните находища и в окислителната зона на рудните жили в зависимост от годишните сезони има различно състояние на водните разтвори и контактуващите с тях минерали – омокране с частично запълване на вдлъбнатини,взаимодействие на разтворите с вместиците минерали и частично разтваряне, изпарение на водата, пресищане и кристализация на разтворените вещества, пасивиране на повърхността на отложените минерали.Благодарение на високите пресищания вместо полиедрични нанокристали израстват наноглобули. Този годишен сезонен цикъл се повтаря в течение на геологическото време. Прак-

тически в изветрителната кора на Кремиковското находище имаме една сезонна климатична фабрика, която работи без отпуски и почивни дни в течение на милиони години. Когато в находището има кухни в свободното им пространство израстват описаните агрегати от наноглобуларни кристали.При липса на свободно пространство е възможно метасоматично заместване /псевдоморфизация/ на поранни минерали и формиране на масивни агрегати от нанокристали.

Онтогения на отделни агрегати от наноглобули

Трудно е да се прави онтогеничен анализ на обекти, чиято природа не е изяснена. Описаните феномени са нови за минераложката наука и тяхната природа не може да бъде изяснена поради липса на еталонни обекти за сравнение. Отделни епизоди от историята на образуване на описаните глобуларни агрегати и тяхно именуване могат да бъдат изяснени чрез визуализация на последователни стадии от образуването им, както и чрез намирането на техни признаци, характерни за единствен механизъм на растеж.

За гьотита това са двулистници в неговите зародишни форми.

Хематита от на х. Кремиковци се оказва два различни вида – глобуларен наносферолит и глобуларен наносферокристал. Първият вид има радиално-лъчест строеж от влакна от наноглобули.Последователните стадии на растеж са подобни един на друг. Вторият вид е различаващ се сферокристал с хеликоидално усукани лентовидни радиални влакна със съвършено различни по форма последователни стадии на растеж на индивидите и двулистници в техния център.

Нановлакна на сферолит – геологически часовник на времето

Намирането на последователен временен ред на наноглобули, всяка една от които е образувана в резултат на един годишен сезонен цикъл позволява да се определи не само относителната възраст на отделните минерали, но и абсолютното геоложко време на растеж на отделни техни зони.

Приложни аспекти

Откриването на значителни количества на наноминерални агрегати, образувани в резултат на „работата“ на сезонната нанофабрика в течение на милиони години поставя технологичната задача за тяхната дезинтеграция и намиране на възможни техни приложения. Те са нов наноминерален ресурс.

Благодарности

Авторите благодарят на ръководството на ИПМ-БАН, понастоящем ИМК-БАН и на чл. кор. проф. дхн Тони Спасов за възможността за систематична постоянна многогодишна работа в електронномикроскопските лаборатории на ръководените от тях институции.

Ключови думи: наноглобули,иерархични фотонни кристали

29. ЗОЛ – ГЕЛЕН СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ПРАХОВЕ В СИСТЕМА $\text{TiO}_2\text{--TeO}_2\text{--ZnO}$

А. Бъчварова-Негелчева*, Р. Йорданова, К. Костов, Р. Гегова

Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

*E-mail: albenadb@svr.igic.bas.bg

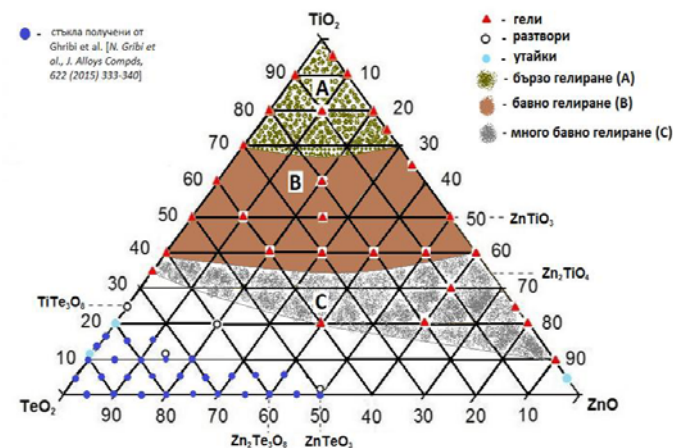
Широката област от приложения във физиката, химията и материалознанието е основната причина провокираща научния интерес към изследването на смесени оксидни системи. Специално внимание в литературата е обърнато на трикомпонентни системи съдържащи TiO_2 , както и многофункционални оксидни системи, в които има възможност да се приложи зол – гелния синтез на нови материали с желани свойства [1]. Добре известно е, че този метод притежава редица предимства, като ниски температури за синтез, висока хомогенност на продуктите, което позволява неговото използване в редица технологични процеси [2]. Освен това тази технология се прилага и за синтез на хибридни материали (смесени оксидни системи и/или неорганично-органични системи) като резултат от протичането на хидролизно – кондензационни реакции при взаимодействието на прекурсорите. Синтезът на нанокомпозитни материали съдържащи TiO_2 все още продължава да е научно предизвикателство преди всичко заради неговите добри фотокаталитични и антибактериални свойства.

Целта на изследването е да се провери тенденцията за гелообразуване в трикомпонентната система $\text{TiO}_2\text{--TeO}_2\text{--ZnO}$. Досега в тази система са били получавани само стъкла с високо съдържание на TeO_2 (над 70 мол %) [3, 4], но зол – гелният метод не е прилаган за синтез на прахообразни образци в нея, което допълнително мотивира нашите изследвания.

За получаването на гелите е използвана комбинация от телурова (VI) киселина, Ti бутоксид и цинков ацетат дихидрат разтворени в етилен гликол ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). Към получените разтвори не е добавяна вода и хидролизните процеси са извършени само в присъствие на абсорбираната атмосферна влага. Времето за гелиране на избраните състави варира от минути и часове до няколко дни в зависимост от състава. Получените гели са подложени на стъпаловидно нагряване за 1 час от 200 до 700 °C.

Получени са прозрачни и монолитни гели. Установено е, че в зависимост от съдържанието на TiO_2 гелирането се извършва за различно време и като резултат са оформени няколко области на гелообразуване (Фиг. 1).

С помощта на рентгенофазов анализ (РФА) беше установено, че при нагряване в зависимост от състава се получават композитни прахове, които съдържат аморфна фаза и различни кристални фази: TiO_2 (анатаз), TiO_2 (рутил), $\alpha\text{-TeO}_2$ и ZnTeO_3 . Резултатите от ИЧ спектроскопията показват, че основните структурни групи изграждащи аморфните фази са TiO_6 , ZnO_4 и TeO_4 . Данните от УВ-Вис спектроскопията показваха, че абсорбционния ръб на гелите варира от 330 до 364 nm, а повишаването на



Фигура 1. Области на гелообразуване в системата $\text{TiO}_2\text{--TeO}_2\text{--ZnO}$.

съдържанието на TiO_2 предизвиква отнемстване („red shifting“) на абсорбционния ръб към по-високите стойности на дължината на вълната. Изчислените стойности за ширината на забранената зона са 3.41–3.75 eV и са по-високи от тези на чистите оксиди TiO_2 , TeO_2 и ZnO .

С Рентгенова фотоелектронна спектроскопия е установено, че в повърхностните слоеве на изследваните образци Te присъства основно като Te^{6+} , но е доказано присъствието и на Te^{2+} , и Te^0 . Освен това е наблюдавано, че в тези образци Ti формира TiO_4 и TiO_6 групи, но количеството на TiO_6 в нагнетите на 200 °C състави нараства поради протеклите кондензационни процеси.

В заключение може да се обобщи, че в изследваната трикомпонентна система е получена една широка област на гелообразуване. При дадените експериментални условия и комбинацията от прекурсори е доказано, че при ниски температури е формирана една органично – неорганична хибридна аморфната мрежа.

Литература

- [1]. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Prog. Solid State Chem. 32 (1-2) (2004) 33.
- [2]. C. Brinker and G. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press Inc, San Diego, CA (1990).
- [3]. I. Kabalci, N. Öztürk, T. Duran, et al., Phys. Status Solidi, 8 (2011) 2629.
- [4]. N. Ghribi, M. Dutreilh-Colas, J.-R. Duclère, et al., J. Alloys Compds, 622 (2015) 333.

Ключови думи: зол-гел, телурова (VI) киселина, ИЧ, УВ-Вис

30. НАТРИЕВО-ЖЕЛЕЗНИ ФОСФАТИ КАТО ЕВТИНИ ЕЛЕКТРОДНИ МАТЕРИАЛИ ЗА НАТРИЕВО-ЙОННИ БАТЕРИИ: СИНТЕЗ И ОХАРАКТЕРИЗИРЕНЕ

Т. Бояджиева*

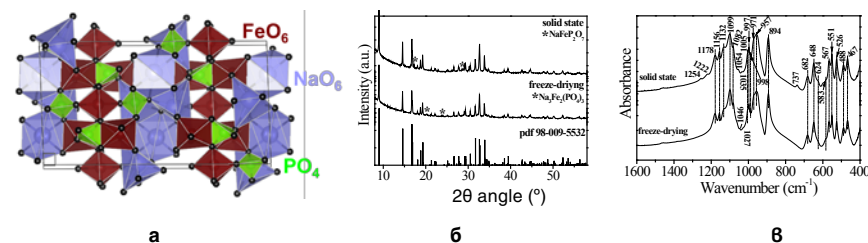
Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

*E-mail: tanya_jb@svr.igic.bas.bg

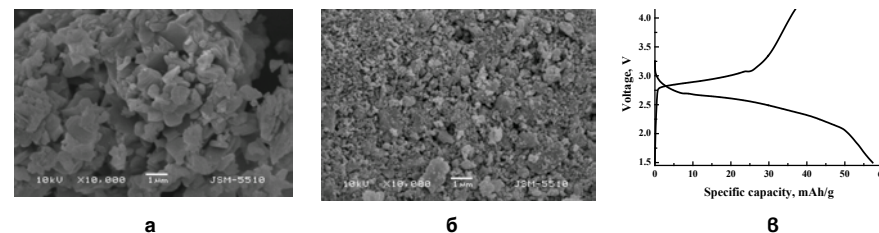
В наши дни литиево-йонните батерии имат широко приложение в портативната електроника, хибридни и електромобилите. Нарастващото потребление на този тип батерии води до изчерпване на залежите на литий, което е свързано с увеличаване на цената му. В тази връзка, откриването и реализирането на алтернатива на литиево-йонните батерии е актуална научна задача в световен мащаб. Натриево-йонната батерия се разглежда като обещаваща алтернатива на литиево-йонната за определени приложения поради сходството в интеркалационните реакции и вида на електролитите. Натриево-железните фосфати са особено перспективни като електродни материали в натриево-йонни батерии за мобилни устройства и широко-мащабно приложение. Рационалното съчетаване на евтините и широко разпространени елементи натрий и желязо със стабилната фосфатната матрица е за очакване да удовлетвори в голяма степен все по-нарастващите изисквания по отношение на безопасност, цена и екологична съобразеност.

Настоящото изследване е фокусирано върху синтезирането и охарактеризирането на натриево-железни фосфати с различен състав и структура: марицит NaFePO_4 , алуаудит $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$, NASICON $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и слоест $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$. Разработен е нов подход на синтез, основан на правилата на „меката химия“, който е приложен за всички състави. Подходът се състои в получаване на прекурсори от един и същи тип, в случая фосфатно-формиатни прекурсори, чрез идентична процедура – лиофилизация на натриево-железни-фосфатно-формиатни разтвори, съдържащи необходимите молни пропорции NaH_2PO_4 и $\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (където е необходимо). Последващо разлагане и наляване на прекурсорите при температури между 400 и 800 °C води до формиране на целевите фосфати с добра кристалност. За сравнение е приложен и твърдофазен синтез при използване на $\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ като източници на желязо. За всички състави са намерени условия за тяхното получаване с висока чистота – от 95 до 100 %. Разнообразните по състав фосфати са изследвани чрез прахова рентгенова дифракция, ИЧ спектроскопия, СЕМ и електрохимични тестове. Като илюстрация на Фиг. 1 и 2 са представени данни за $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$.

Проведени са предварителни електрохимични изследвания с композити, получени чрез смилане на синтезираните фосфати със сажди Super C/65 в топкова мелница (Фиг. 2). Способността на синтезираните фосфати да интеркалират обратимо алкални йони е тествана в моделна двueleктродна литиева клетка от типа: $\text{Li}|\text{LiPF}_6(\text{EC:DMC})|\text{фосфат/C}$.



Фигура 1. Кристална структура (а); Рентгенофазов анализ (б) и ИЧ спектър (в) на $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ получен чрез лиофилизация и твърдофазен синтез.



Фигура 2. СЕМ на $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ (а) и на композит $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4/\text{C}$ (б); Разрядно-зарядна крива на $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4/\text{C}$ (в).

Редукционно-окислителната реакция с участието на двойката $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4/\text{C}$ протича при 2.53/2.39 V (Фиг. 2в). Капацитетът, който се достига е 58 mAh/g (45 % от теоретичния 130 mAh/g). Тези данни демонстрират, че $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4/\text{C}$ е електрохимично активен и способен да интеркалира литиеви йони. Предстои по-нататъшно оптимизиране на електродния материал.

Благодарности

Авторът благодари за подкрепата на Министерството на образованието и науката в рамките на Национална програма „Млади учени и постдокторанти“, DCM # 577/17.08.2018.

Ключови думи: натриево-железни фосфати, литиево-йонна батерия, натриево-йонна батерия

31. СТРУКТУРИРАНИ НИКЕЛОВО-МАНГАНОВИ ФОСФАТИ КАТО АКТИВНИ ЕЛЕКТРОДНИ МАТЕРИАЛИ ЗА ХИБРИДНИ СУПЕРКОНДЕНЗАТОРИ

Л. Сосеров^{1,*}, Т. Бояджиева², В. Колева², Р. Стоянова², А. Стоянова¹

¹Институт по електрохимия и енергийни системи - БАН

София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 10

²Институт по обща и неорганична химия – БАН

София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

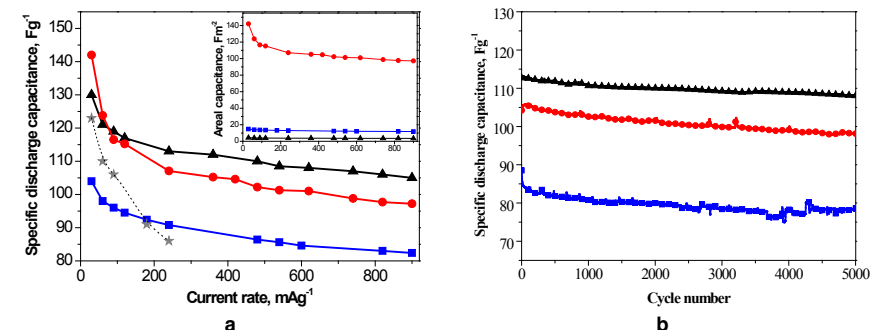
*E-mail: l_stefanov@iees.bas.bg

Хибридни суперкондензатори са ново поколение системи, които съчетават предимствата на електрохимичния двуслоен кондензатор (продължителен живот на циклиране и високи мощностни характеристики) и на батериите (висока енергозапасемост). Въпреки засиленият изследователски интерес и интензивната работа в тази област, постигането едновременно на висока енергийна плътност и плътност на мощността е актуална задача, която изисква по-нататъшно развитие. Успешен подход в тази насока е разработването на структурирани композитни електрооди с желана морфология и текстура на основата на метални оксиди, хидроксиди и фосфати, които показват комплексни морфологични архитектури, осигуряващи синергичен ефект между отделните компоненти [1-4].

Целта на настоящата работа е насочена към изучаване на електрохимичните характеристики на хибридни суперкондензатори на базата на твърди разтвори със състави $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ и $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$, синтезирани и изследвани за първи път като електродни материали. Предпоставка за избора на тези съединения, от една страна, е техният тунелен тип структура (оливинова за литиевия и марицитна за натриевия фосфат), а от друга - фактът, че при фосфатите на основата на Mn и Ni окислително-редукционните реакции на двойките $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ протичат при по-високи потенциали в сравнение със съответните железни аналози и се постигат по-високи енергийни плътности.

Синтезираните смесени мангано-никелови фосфати са структурно и морфологично охарактеризирани. Проведеният BET-анализ показва, че те се характеризират с ниски специфични повърхности: $7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ за $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ и около $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ за $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$. Установено е също, че за литиевия фосфат порите с общ обем от $0.04 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ са разпределени в сравнително широк диапазон между 5 и 100 nm, като преобладават мезопори с размери между 10 и 50 nm.

За електрохимичното охарактеризиране на получените материали са проведени галваносатични зарядно/разрядни тестове при различни токови натоварвания, както и дългосрочни изпитания, в смесен електролит на 7M KOH+1.45M LiOH. Композитните електрооди съдържат активен въглен (TDA-Research) и 25 тегл.% от синтезираните никел-манган фосфати. Като отрицателен електрод е използван активен въглен с добавка на 10 % графит. Така подготвените електрооди са асемблирани в суперкондензаторни клетки, тип „копче“ със сепаратор Glasmat, по разра-



Фигура 1. Специфичен разряден капацитет като функция от токовото натоварване (а) и броя цикли при токово натоварване 240 mA g^{-1} (б): $\blacktriangle$ – $\alpha\beta\text{-Ni(OH)}_2$, $\bullet$ – $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$, $\blacksquare$ – $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$; $\star$ – симетричен

ботена процедура. Техните електрохимични характеристики са сравнени с тези на композитни електрооди, съдържащи $\alpha\beta\text{-Ni(OH)}_2$.

Представените зависимости (фиг. 1) показват, че разработването на поли-композитни електродни материали води до образуването на структури, подходящи за приложение в хибридни суперкондензатори. Тези структури притежават висока използваемост на хибридните материали и дълъг живот на циклиране. Загубата на капацитет при разряд над 5000 цикъла е едва 5–8 %.

За по-добро сравнение, разрядният капацитет е изчислен спрямо специфичната повърхност на фосфата (вмъкната фигура 1а), като за $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ неговата стойност е най-висока и надвишава с над 8 пъти тази на $\alpha/\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Полученият резултат демонстрира предимството на използването на синтезираната фосфатна структура като електроден материал в хибридни суперкондензатори и необходимост от достигане на по-силно развита повърхност.

Благодарности

Тази работа е финансово подкрепена от Фонд научни изследвания чрез проект КП-06-ОПР 04/5

Литература

- [1]. S. Yoon, S. Oh, C. Lee, J. Lee, J. Electrochem. Soc., 157 (2010) A1229.
- [2]. M. Lukatskaya, B. Dunn, Y. Gogotsi, Nat. Commun. 7 (2016) 12647
- [3]. Y. Xi, G. Wei, J. Li, X. Liu, M. Pang, Y. Yang, ..., Electrochim. Acta 233 (2017) 26

Ключови думи: никелово-манганови фосфати, хибридни суперкондензатори, електродни материали

32. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА ИНХИБИТОРИ НА АНГИОТЕНЗИН I КОНВЕРТИРАЩ ЕНЗИМ (АСЕ) И НЕХХН МОТИВ

С. Ангелова^{1,*}, Н. Курчева¹, С. Добрев¹, Б. Якимова², И. Стойнева²

¹Институт по оптически материали и технологии – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 109

²Институт по органична химия с Център по фитохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 9

*E-mail: sea@iomt.bas.bg

Хипертонията е сериозно медицинско състояние, което значително увеличава рисковете от сърдечни, мозъчни, бъбречни и други заболявания. Ангиотензин I конвертиращият ензим (АСЕ) има ключова роля в регулирането на кръвното налягане и бъбречната и сърдечно-съдовата функция. АСЕ е способен да действа върху широк спектър от субстрати и повлиява много други физиологични процеси в допълнение към контрола на кръвното налягане. АСЕ, класифициран като дипептидилкарбоксипептидаза I, е мембранен многофункционален Zn-съдържащ ензим. Известно е, че така наречената соматична форма на АСЕ (sACE) има два хомоложни, независими домейна (C- домейн и N- домейн), всеки от които съдържа метал-свързващ мотив (HEXXH), докато тестикуларната форма на ензима (tACE) има само един домейн (C- домейн) (Фигура 1) [1].

Няколко синтетични инхибитора на АСЕ като *Каптоприл* (*Captopril*), *Лизиноприл* (*Lisinopril*) и *Еналаприл* (*Enalapril*) се използват в клиничната практика. Въпреки че лизиноприл и еналаприл са структурно подобни, еналаприлът бива метаболизиран преди да достигне активната си форма. Каптоприл и лизиноприл са единствените АСЕ инхибитори, които се приемат в активната си форма. Многобройни проучвания също така са насочени към тяхното изследване като модели за изучаване на комплекса ензим-инхибитор за по-добро разбиране на инхибирането на АСЕ и за намиране на нови по-ефективни терапевтични лекарствени средства.

Целта на нашето изследване е моделиране на свързването на фармацевтичните препарати *Каптоприл* и *Лизиноприл* и биоактивния трипептид *Val-Pro-Pro* (VPP) към HEXXH свързващия метал мотив на АСЕ. За тази цел сме приложили изчислителни (DFT) методи за оценка на способността на *Каптоприл*, *Лизиноприл* и VPP да координират с Zn²⁺-съдържащия HexxH мотив.

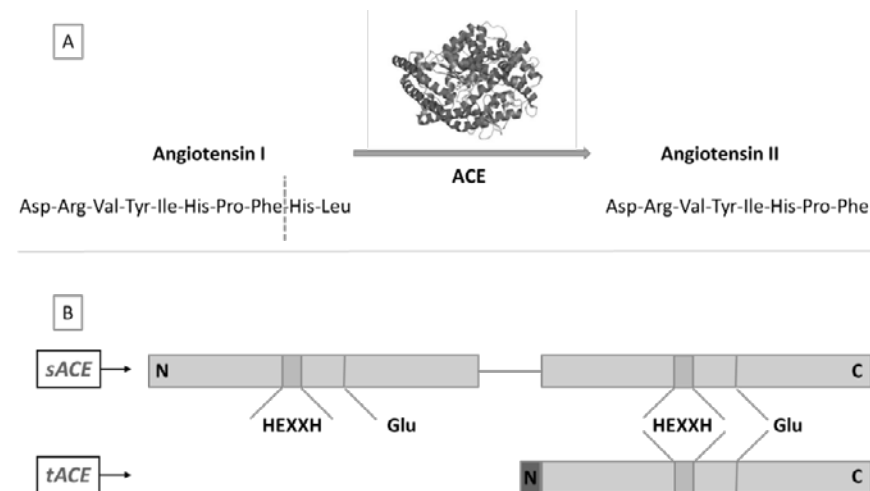
Благодарности

Изследванията са осъществени в рамките на проект КП-06-H21/5 с финансовата подкрепа на Фонд „Научни изследвания“, за която авторите изказват благодарност.

Литература

[1]. С. Harrison, K. R. Acharya, J. Cell Commun. Signal. 8 (2014) 195-210.

Ключови думи: АСЕ, АСЕ-инхибитори, HexxH мотив, DFT.



Фигура 1. Действие на АСЕ (А); HexxH мотив в двете форми на АСЕ – sACE и tACE (В).

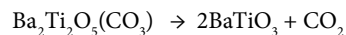
33. ПОЛУЧАВАНЕ НА КЕРАМИКА ОТ БАРИЕВ ТИТАНАТ ПО ДВУСТЕПЕННА ТЕХНОЛОГИЯ

Ф. Йовкова*, И. Марковска

Университет „Проф. д-р Асен Златаров“
Бургас 8010, бул. проф. Яким Якимов 1

*E-mail: imarkovska@btu.bg

Получена е керамика на база бариев титанат по двустепенната технология. Първо е синтезиран бариевотитанатен прах, а след това самата керамика. Бариевият титанат е член на голямо семейство от съединения с обща формула ABO_3 наречени перовскити [1,2]. За синтез на бариевотитанатен прах е приложен модифицирания метод на Печини [3]. Като изходни суровини са използвани следните материали: $BaCl_2$ на прах, 12% разтвор на $TiCl_3$ в HCl 250 ml (Sigma Aldrich), оксалова киселина ($C_2O_2H_4 \cdot 2H_2O$) на прах. При смесване на суровините се получава мътно-кафява суспензия от новообразуваните се оксалати. След пълно добавяне на киселината, разтворът се оставя за около 20 минути, за да се утаи. Суши се при $110^\circ C$ в сушилниа около 30 минути. Получената керемидено кафява маса се стрива на прах, поставя в тигел и се нагрява в пещ до $850^\circ C$. Синтезът на бариевия титанат започва в температурния интервал $660-720^\circ C$, след разлагане на карбонатите.



При крайната температура от $850^\circ C$ се прави задръжка в продължение на 2 часа. След охлаждане пробата с тигела с бял на цвят фин прах се изважда от пещта. Извършеният РФА потвърждава, че основната фаза е от бариев титанат. От този прах на следващия етап е синтезирана самата керамика. Към праха е прибавен пластификатор от 4%-ен разтвор поливинилов алкохол. Високотемпературното изпичане е проведено в пещ Naber, Германия при две температури – 1300 и $1380^\circ C$ с високо-температурна задръжка за време: 30, 60, 90, 120, 150 и 180 мин.

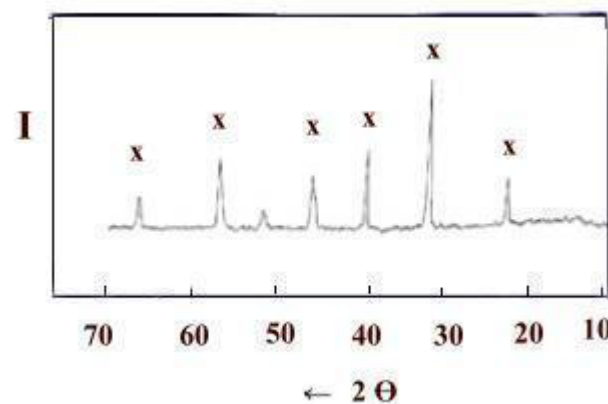
Проведен е РФА, който доказва синтез на еднофазна бариевотитанатна керамика с основна фаза $BaTiO_3$ (фиг. 1).

Праховите дифрактограми са заснети на дифрактометър D2 Phaser. Направеният РФА доказва пикове само на $BaTiO_3$.

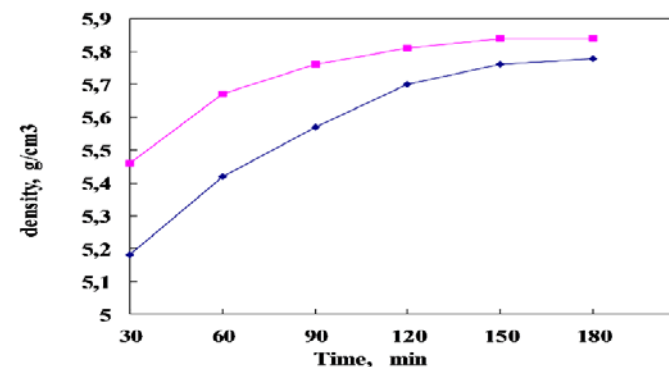
На така синтезираната керамика е определена относителната плътност. Теоретичната плътност на $BaTiO_3$ е $6,02 \text{ g/cm}^3$. Данните от фиг. 2 показват, че получената керамика е с висока плътност.

Благодарности

Тази статия е благодарение на финансовата подкрепа на МОН при изпълнение на Национална научна програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита“ – Е плус, одобрена с решение на МС# 577 / 17.08.2018“.



Фигура 1. РФА на керамиката, синтезирана при $1300^\circ C$, $x-BaTiO_3$.



Фигура 1. Плътност на синтезираната керамика: ■ – при $1380^\circ C$, ♦ – при $1300^\circ C$

Литература

- [1]. X. Liu, R. C. Liebermann, Phys. Chem. Min. 20, 3 (1993) 171.
- [2]. К. С. Александров, А. Т. Анистратов, Б. В. Безносиков, Н. В. Федосеева, Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 . Новосибирск: Наука (1981).
- [3]. A. J. A. AL-Jabar, M. A. A. Al-dujaili, I. Ali Disher. Preparation of Barium Titanates With Different Particle Size Distribution Using Modified Pechini Method. Journal of Babylon University. Engineering Sciences. 1, 25 (2017).

Ключови думи: $BaTiO_3$, зол-гел синтез, прах, керамика

34. КОНТРОЛИРАНЕ ПРИ ПОВИШЕНА ТЕМПЕРАТУРА НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНИТЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА $P3\text{-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ ЧРЕЗ СЕЛЕКТИВНО ЗАМЕСТВАНЕ НА Ni С Mg

М. Калъпсзова^{1,*}, П. Марков¹, К. Костов¹, Е. Жечева¹,
Д. Нухтянова^{1,2}, Р. Стоянова¹

¹Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

²Институт по минералогия и кристалография – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 107

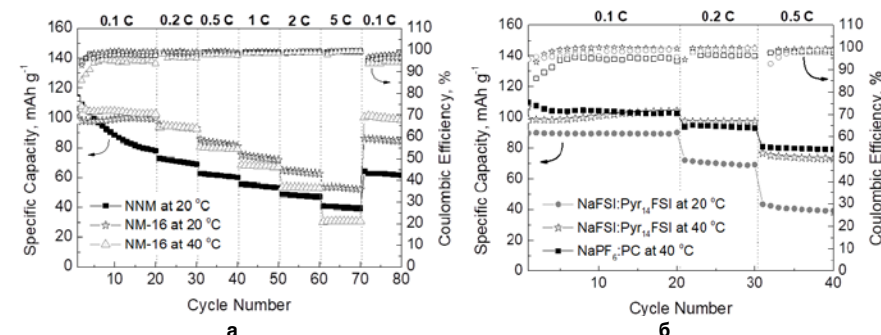
*E-mail: maria_l_k@svr.igic.bas.bg ; maria.kalapsazova@gmail.com

Ключов приоритет при разработването и усъвършенстването на натриево-йонната технология за съхранение на енергия за голямо-машабни приложения е необходимостта от проектиране на електродни материали, чиито електрохимични характеристики са по-малко чувствителни към температурата на околната среда. Доказал се подход при слоестите литиеви преходнометални оксиди ($\text{Li}_{1-x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$), позволяващ контролиране на електрохимичните характеристики чрез моделиране на електронните и кристалните структури, е заместването на преходните метали (т.е. TM = Co, Ni и Mn) с електрохимично неактивни йони (като Mg^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} и др.) [1].

В настоящето изследване ние демонстрираме разработването на състав, който е проектиран да работи при повишени температури. Чрез селективно заместване на Ni^{2+} йони с Mg^{2+} в трислоения оксид, $P3\text{-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, се контролират степента на окисление на Ni йони, катионно разпределение в слоевете, капацитета на интеркалация на натрий и способността за работа при различни скорости на заряд и разряд.

Mg-заместените оксиди $P3\text{-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/2-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ ($x = 0.04, 0.08, 0.16$) са получени чрез термично разлагане и последващо наляване при 700 °C на лиофилизирани ацетатни прекурсори. Структурата и елементният състав на оксидите са потвърдени съответно чрез рентгенова дифракция (XRD) и индуктивно свързана плазмена атомно-емисионна спектроскопия (ICP-OES). Посредством електронен парамагнитен резонанс (EPR) е установена преференциалната замяна на никел с магнезий, като при концентрация от $x = 1/6$ компенсацията на заряда се постига само от присъствието на йоните Mg^{2+} , Ni^{3+} и Mn^{4+} .

Електрохимичните свойства на $P3\text{-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/2-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ са изследвани на двата крайни представителя с $x = 0$ (NNM) и $x = 0.16$ (NM-16). Тестовите са проведени в трелектродни клетки тип Swagelok с противоелектрод и сравнителен електрод метален натрий и в присъствие на електролит на база органичен разтворител 1M $\text{NaPF}_6\text{:PC}$ и йонна течност $\text{NaFSI:Pyr}_{14}\text{FSI}$ (1:9). Най-добра стабилност на капацитета и способност за работа при различни скорости на заряд и разряд при повишена температура е установена за NM-16 в присъствие на $\text{NaFSI:Pyr}_{14}\text{FSI}$ (фиг.1).



Фигура 1. Способност за работа при различни скорости на заряд и разряд на (a) изходен оксид (20 °C) и заместен (20 и 40 °C) в присъствие на електролит $\text{NaPF}_6\text{:PC}$ и (b) заместен оксид в присъствие на електролитите $\text{NaPF}_6\text{:PC}$ (20 °C) и $\text{NaFSI:Pyr}_{14}\text{FSI}$ (20 и 40 °C) и в потенциални граници 2.0 – 4.3 V.

Промените настъпващи с електродите при циклиране са изучени посредством *ex-situ* XRD, трансмисионна електронна микроскопия (TEM), EPR и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Електрохимичното поведение на Mg-заместения оксид е свързано с реакцията на катионно преразпределение, протичаща при 4.2 V по време на извличане на Na^+ . Катионното преразпределение е обратим процес и включва трансфер на Mg^{2+} и Ni^{2+} йони от TM слоя до междуслойното пространство. Преразпределението на йоните при циклиране може да се приеме като фактор, предизвикващ кислородна редокс активност в Mg-заместен оксиди. Процесът на катионно преразпределение се засилва при повишени температури и в електролит на основата на NaPF_6 , който е по-нестабилен при тези условия в сравнение с електролита на основата на йонна течност (ILs). В допълнение IL-електролитът проявява ниска повърхностна реактивност към слоестият оксид, докато повърхностните реакции в присъствие на $\text{NaPF}_6\text{:PC}$ са съпроводени с разлагане на електролита и образуване на продукти като сулфати, сулфити/сулфонили, нитриди и NaF.

Корелациите между структура на електродните материали, електродна повърхност и електрохимични характеристики установени в настоящето изследване могат да бъдат от значение за по-нататъшно разбиране и контрол на електрохимични характеристики на материали с колосален капацитет като следващо поколение електроди в Li / Na йонни батерии.

Благодарности

Авторите са благодарни за финансовата подкрепа на проекти ENigMA (DFNP-17-24/25.07.2017), ФНИ (AlterIons, DN09/13), ННП Вихрен (CARiM, КП-06-ДВ-6) и DAAD.

Литература

[1]. М. Mladenov, R. Stoyanova, E. Zhecheva, S. Vassilev, *Electrochem. Commun.* 2001, 3, 410-416.

Ключови думи: слоести оксиди, йонни течности, химия на повърхността, натриево-йонни батерии.

35. СРАВНИТЕЛЕН КИНЕТИЧЕН АНАЛИЗ НА АНТИОКСИДАНТНАТА АКТИВНОСТ НА ПОДБРАНИ ОРТОМЕТОКСИФЕНОЛИ И БИФЕНОЛИ ПРИ ХОМОГЕННО ЛИПИДНО ОКИСЛЕНИЕ

В. Кънчева^{1*}, D. Fabbri², M. Dettori², G. Delogu², A. Трофимов³

¹Институт по органична химия с Център по фитохимия – БАН

София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 9

²CNR-Istituto di Chimica Biomolecolare
07100 Sassari-Baldinca, „traversa La Crucca“ 3, Italy

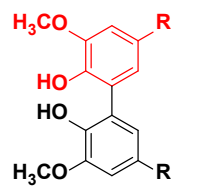
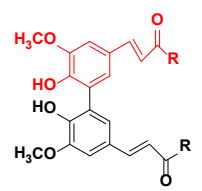
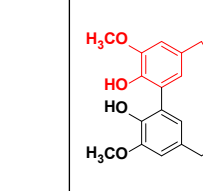
³Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля – РАН,
119334 Москва, ул. „Косыгина“, 4, Россия

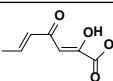
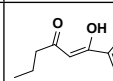
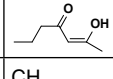
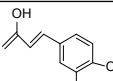
*E-mail: vessy.kancheva@abv.bg

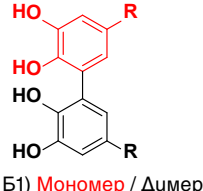
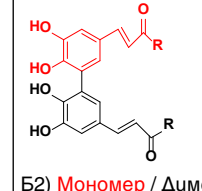
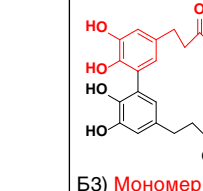
За целта на изследването са подбрани 34 природни биоантиоксиданта и техни синтетични аналози (с гваяколова и катехолова структура). Сравнителният кинетичен анализ е направен на база основни кинетични параметри на липидното автоокисление в отсъствие и в присъствие на антиоксидант: фактор на стабилизиране (показващ колко пъти се увеличава окислителната стабилност на липидния субстрат в присъствие на антиоксидант) и степен на инхибиране (показващ колко пъти се съкращава дължината на окислителната верига на липидното окисление в присъствие на антиоксидант). Кинетичният модел използва окисляем липиден субстрат (кинетично чисти триацилглицероли на слънчогледово масло) като окислението е проведено при продухване с атмосферен въздух при температура 80°C в термостатирана баня на тъмно. Кинетиката на липидното окисление се следи по натрупването на първичните продукти на автоокислението – липидните хидропероксиди, които се определят йодометрично. Изучени са ефектите на заместителите в страничната верига, на концентрацията, на заместителите в бензолното ядро и на наличието на симетрична C2-бифенилна структура. Получените нови резултати показват следното:

- нарастването на концентрацията десетократно (0.1 mM и 1.0 mM) води до най-силен ефект ($10 > PF > 4.0$) за $M_3OH > \text{Куркумин} \geq M_1OH = M_2OH = CA$;
- ефектът на бифенилната структура е най-силен при куркумин/ M_3OH , куркумин/ M_1OH , $D_1(OH)_2/M_1OH$, $D_2(OH)_2/M_2OH$;
- заместването на гваяколовата структура в бензолното ядро с катехолова дава най-силен ефект при M_1OH/HPh (13 пъти) $> FA/CA$ ($10 > DEu/DHCh$ (4));
- ефектът на страничната верига показва, че съкращаването дължината на страничната верига води до понижаване на степеня на инхибиране (от 3 до 7 пъти), като е най-висока за куркумина (29.3). Малки различия в края на окислителната верига не водят до съществена промяна в антиоксидантната активност на ортометоксифенолите.

Тези резултати са от изключително значение и за практиката за подбор на подходящи съединения за ефективно и оптимално стабилизиране на различни липидни продукти.

		
A1) Мономер / Димер	A2) Мономер / Димер	A3) Мономер / Димер

Група А) Ортометоксифеноли с гваяколова структура					
Abbr	R	Abbr	R	Abbr	R
Apo/ DApo	COCH ₃	M ₃ OH/D ₂ (OH) ₃		M ₅ OH/D ₅ (OH) ₂	
Va /DVa	CHO	MeFA/ -	OCH ₃	M ₄ OH/D ₄ (OH) ₂	
Cr /DCr	CH ₃	EtFA/ -	OC ₂ H ₅	M ₂ OH/D ₂ (OH) ₂	CH ₃
Iso-Eu / -	CH=CH-CH ₃	Curcumin		-	-
Eu /DEu	CH ₂ -CH=CH ₂	FA /DFA	OH	HFA/DHFA	OH
		M ₁ OH/D ₁ (OH) ₂	CH ₃		

Б) Бифеноли с катехолова структура					
					
Б1) Мономер / Димер		Б2) Мономер / Димер		Б3) Мономер / Димер	
Abbr	R	Abbr	R	Abbr	R
HCh/DHCh	CH ₂ -CH=CH ₂	CA/DCA	OH	HCA/DHCA	OH
		HPh/DHPh	CH ₃		

Благодарности

Авторите изказват благодарност за финансовата подкрепа на Руския фонд за фундаментални изследвания (грант 19-53-18019 Болг_а) и на ФНИ за България (договор КП-06-Русия-28). Биоантиоксидантите са синтезирани в лабораторията на д-р Джована Делогу, Италия (G.Delogu, Italy).

Ключови думи: кинетичен анализ, антиоксидантна активност, ортометокси-феноли, бифеноли

36. АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНОСТ НА НЕВРОТРАНСМИТЕРИ – КАТЕХОЛАМИНИ И ТЕХНИ МЕТАБОЛИТИ

С. Добрев^{1,*}, С. Ангелова¹, В. Кънчева²

¹Институт по оптически материали и технологии – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 109

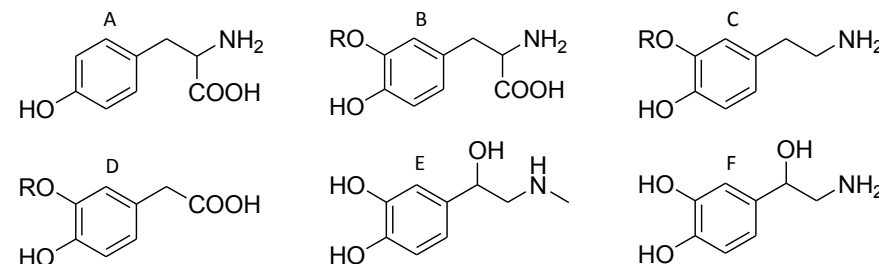
²Институт по органична химия с Център по фитохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 9

*E-mail: sdobrev@iomt.bas.bg

От химическа гледна точка оксидативният стрес може да бъде дефиниран като дисбаланс в производството и консумация на оксиданти, особено на свободни радикали [1]. Има много доказателства за ролята на оксидативния стрес и високото ниво на свободни радикали за възникването и развитието на голям брой заболявания, сред които и невродегенеративни нарушения като болест на Алцхаймер, болест на Паркинсон, множествена склероза, загуба на памет и дори депресивни състояния [2]. Патологията на болестта на Паркинсон се характеризира с натрупването на протеин, наречен алфа-синуклеин (alpha-synuclein) във включвания, наречени телца на Леви в мозъчните неврони, както и от недостатъчно образуване и активност на допамин. За симптоматично лечение на болестта на Паркинсон се използва прекурсор на допамин, L-DOPA (Levodopa, Леводопа), който преминава кръвно-мозъчната бариера.

По литературни данни метаболизмът на катехоламини (биологично активни вещества от групата на биогенните амини, които в организма изпълняват функцията на хормони и невромедиатори) като допамин, норепинефрин, серотонин и др. осигурява антиоксидантна защита в мозъка срещу увреждания, причинени от оксиданти и свободни радикали [3]. Всички катехоламини в организма се образуват от прекурсор — аминокиселината тирозин или индиректно чрез предварително хидроксилиране на аминокиселината фенилаланин до тирозин. Тирозинът бива модифициран в L-DOPA, допамин, епинефрин, норепинефрин. Последните две (епинефрин, норепинефрин) са по-познати като адреналин и норадреналин, съответно. DOPAC е продукт от окисление на амидната опашка на епинефрин или допамин от ензима моноаминоксидаза (MAO) в синапсите. Той е метаболитен продукт при деградацията на тези невротрансмитери [8]. Други метаболити, които са включени в нашето изследване, са 3-O-метилдопа (използва за лечението на артериална хипертония) и 3-O-метокситирамин. На фигура 1 са показани структурите на изследваните от нас съединения.

Теоретични изчисления на ниво B3LYP/6-31+G(d,p) са използвани за оценка на пет термодинамични дескриптора – енталпия за разкъсване на връзка (BDE), йонизационен потенциал (IP), протонен афинитет (PA), енталпия на протонна дисоциация (PDE) и енталпия на електронен трансфер (ETE). Тези стойности са свързани с три възможни механизма на антиоксидантно действие: пренос на водороден атом (HAT), еднелектронен трансфер, последван от протонен пренос (SET-PT) и последователен механизъм за пренос на протон и електрон (SPLET). На базата на теоре-



Фигура 1. Структурни формули на тирозин (A), L-DOPA (B), допамин (C), DOPAC (D), епинефрин (E) и норепинефрин (F). R = H, CH₃.

тичните изчисления е направена оценка на антиоксидантната активност на изследваните невротрансмитери и техни метаболити по трите възможни механизма.

Благодарности

Изследванията са осъществени в рамките на проект КР-06-Русия-28 с финансовата подкрепа на Фонд „Научни изследвания“, за която авторите изказват благодарност.

Литература

- [1]. Sayre, L. M.; Perry, G.; Smith, M. A. Oxidative stress and neurotoxicity. *Chem. Res. Toxicol.* 21, 172–188 (2008).
- [2]. Khanzode, S. D., Dakhale, G. N., Khanzode, S. S., Saoji, A. & Palasodkar, R. Oxidative damage and major depression: the potential antioxidant action of selective serotonin re-uptake inhibitors. *Redox Rep.* 8, 365–370 (2003).
- [3]. Shimizu, T. et al. Structure Effect on Antioxidant Activity of Catecholamines toward Singlet Oxygen and Other Reactive Oxygen Species in vitro. *J. Clin. Biochem. Nutr.* 47, 181–190 (2010).

Ключови думи: антиоксиданти, невротрансмитери, катехоламини, оксидативен стрес

37. ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ И ОПТИЧНИ СВОЙСТВА НА МЕХАНОХИМИЧНО СИНТЕЗИРАН ZnMoO_4

М. Ганчева^{1,*}, Р. Йорданова¹, Й. Косева¹, П. Иванов²

¹Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

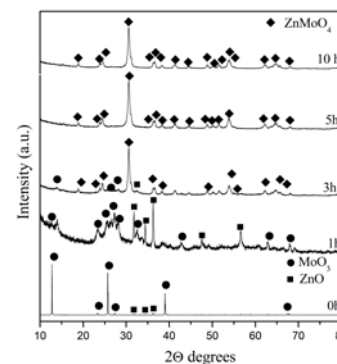
²Институт по оптически материали и технологии – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 109

*E-mail: m.gancheva@svr.igic.bas.bg

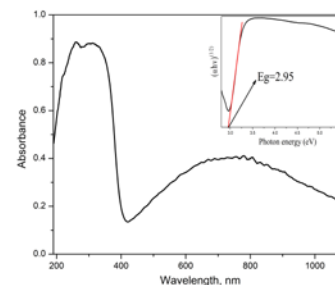
В настоящото изследване са представени механохимичният синтез, структурното охарактеризиране и оптичните свойства на моноклинен ZnMoO_4 . Този материал намира приложение като сензор, катализатор, диод за LED осветление, катод за литиево-йони батерии. ZnMoO_4 кристализира в две полиморфни модификации: α триклинна, която е термодинамично стабилна и β моноклинна – метастабилна. В литературата са известни различни химични методи за синтез на ZnMoO_4 : твърдофазен и хидротермален синтез, зол-гелни технологии, сътаяване и др. Механохимичният синтез е високо ефективен, бърз, екологичен и енергетично спестяващ метод, което го прави широко приложим през последните години.

Целта на представената работа е да се изучи възможността за синтез на ZnMoO_4 чрез механохимично активиране и да се изследват оптичните свойства. Изходна смес от ZnO и MoO_3 в молно отношение 1:1 отговарящо на съединението ZnMoO_4 бе механично третирана, използвайки планетарна топкова мелница (Fritsch – Premium line – Pulversette No. 7). Скоростта на активиране е 850 оборота/минута, време на активиране от 0 до 10 часа във въздушна среда. Фазовите и структурни трансформации бяха проследени чрез рентгенофазов анализ (РФА) и инфрачервена спектроскопия (ИЧ). Оптичната ширина на забранената зона (E_g) бе определена чрез дифузно-отражателна УВ-видима спектроскопия. Спектрите на емисия и възбуждане са измерени чрез Horiba Fluorolog 3-22 TCS спектрофотометър с 450 W Xenon Lamp ката източник за възбуждане при стайна температура.

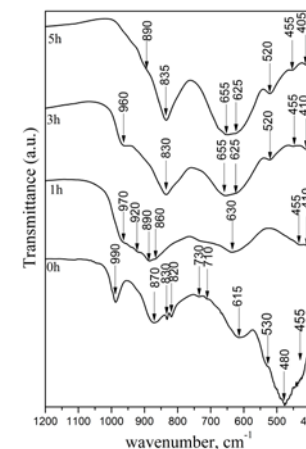
Както може да се види от фигура 1, механохимичното третиране води до частична аморфизация на MoO_3 и начало на химично взаимодействие след 3 часа обработка. Монофазен продукт от моноклинен β ZnMoO_4 с размер на кристалите от 30 nm се образува след 5 часа механичната обработка. Модификацията се запазва след допълнително активиране до 10 часа. Данните от инфрачервена спектроскопия показват, че интензитетът на абсорбционните ивици на MoO_3 и ZnO се понижава, което е указание за частично разрушаване на кристалната им структура (Фиг. 2). Появата на нови вибрационни ивици при 890 835, 655, 625, 520, 455 и 405 cm^{-1} е доказателство за протекла химическа реакция и формиране на нови структурни единици характерни за моноклинен β ZnMoO_4 . Полученият дифузно-отражателен спектър във видимата и ултравиолетовата област показва два абсорбционни пика при 260 и 320 nm, характерни за пренос на енергия от O към Mo-атом, типични за MoO_6 единица (Фиг. 3). Ширината на забранената зона, $E_g = 2.95$ eV, е изчислена след графично представяне на зависимостта $\alpha/h\nu$. Фотолюминесценцият спектър на механохимично синтези-



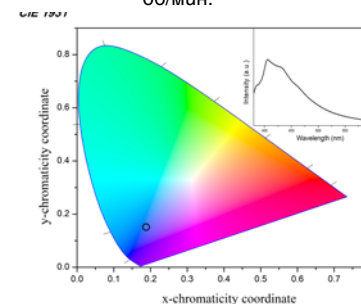
Фигура 1. Рентгенови дифрактограми на смес от ZnO и MoO_3 при скорост на активиране 850 об/мин.



Фигура 3. Дифузно-отражателен спектър на ZnMoO_4 .



Фигура 2. Инфрачервени спектри на смес от ZnO и MoO_3 при скорост на активиране 850 об/мин.



Фигура 4. Цветни координати на ZnMoO_4 .

ран β ZnMoO_4 се характеризира с широк и асиметричен пик при 405 nm. Цветните координати са разположени в синята област ($x=0.188$ и $y=0.151$) (Фиг. 4).

За първи път метастабилен β ZnMoO_4 със среден размер на кристалите 30 nm бе синтезиран чрез директен механохимичен синтез, при скорост на активиране от 850 оборота/минута за 5 часа. Полученият материал се характеризира с малка ширина на забранената зона (2.95 eV) и синя емисия.

Благодарности

Използваното оборудване е по инфраструктурен проект INFRAMAT, финансиран от Министерство на образованието и науката на България, Договор D01-284/17.12.2019.

Ключови думи: механохимично третиране, рентгенофазов анализ, дифузно-отражателна спектроскопия, фотолюминесценция

38. ИЗСЛЕДВАНЕ НА КООРДИНИРАНЕТО НА ЕВРОПИЕВИ ЙОНИ КЪМ ФОТОАКТИВНИ МОЛЕКУЛИ ЧРЕЗ ФЛУОРИМЕТРИЧНО ТИТРУВАНЕ

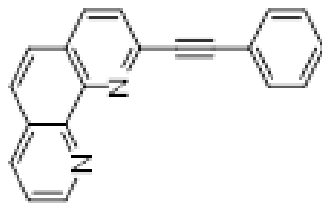
Д. Еленкова*, Р. Ляпчев, Й. Захариева, М. Цветков

Факултет по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски“
София 1164, бул. Джеймс Баучър 1

*E-mail: d.elenkova@chem.uni-sofia.bg

Изследванията в областта на луминесцентните лантаноидни комплекси са интензивни поради техните уникални оптични и магнитни свойства, които определят приложенията им в технологично интересни области като лазери, светодиоди, оптични влакна, телекомуникационни устройства, биологични анализи и др. [1, 2]. При синтез на комплекси с органични лиганди чрез подбор на подходящата синтетична процедура се цели контролиране на съотношението на металния йон към използвания лиганд. Това може да се постигне чрез флуориметрично титруване, проследяващо формирането на комплекс между лиганда и металния йон в разтвора.

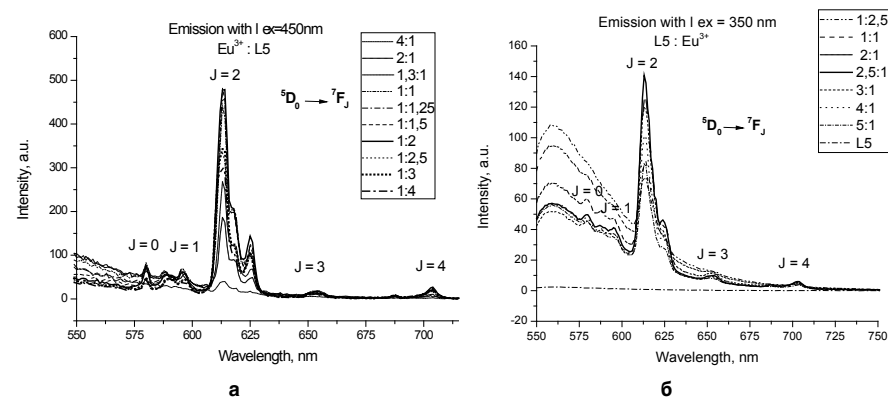
В представените тук изследвания е използван лиганд 2-(фенилетирил)-1,10-фенантролин, означен като L5, синтезиран по метода на Sonogashira, чиято структурна формула е показана на фигура 1.



Фигура 1. Структурна формула на 2-(фенилетирил)-1,10-фенантролин, L5

Първоначално беше определена разтворимостта на новосинтезирания лиганд в няколко разтворителя, като резултатите показаха, че ацетонитрилът е най-добър разтворител. Проведените предварителни опити за получаване на комплекси в разтвор на лиганда с лантаноидните йони $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Dy}$ показаха слабо светене при Sm-съдържащите проби, отсъствие на луминесценция при Tb и Dy-проби и червена луминесценция при Eu-съдържащите проби. Това определи избора на Eu^{3+} като комплексобразувател за флуориметричното титруване, което беше проведено както при фиксирана концентрация на Eu^{3+} йон, така и на лиганда L5 в разтворител ацетонитрил. Снети бяха абсорбционни спектри, спектри на възбуждане и на емисия, както и времена на живот на получените разтвори. Установената емисия от Eu^{3+} йон при различни съотношения метал/лиганд е дадена на фигура 2.

Данните представени в Таблица 1 показват определените времена на живот на възбуденото състояние, вариращи в интервала 288–670 μs при фиксирано съдържание на Eu^{3+} йони. Те са използвани за определяне на най-доброто съотношение метал/лиганд. Вижда се, че най-интензивната емисия от европиевия йон се наблюдава при съотношение метал/лиганд 1:2, което е избрано за синтезиране на комплекс в твърда фаза.



Фигура 2. Емисионни спектри на разтвори с различно съотношение L5/ Eu^{3+} при а) фиксирана концентрация на лиганда; б) фиксирана концентрация на Eu^{3+} .

Таблица 1. Времена на живот на възбуденото състояние

№	$\text{Eu}^{3+} : \text{L5}$	Време на живот, μs при $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$	Време на живот, μs при $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$
1	4:1	288±29	-
2	2:1	542	-
3	1,3:1	588±16	-
4	1:1	608	596±25
5	1:1,25	667±29	655±7
6	1:1,5	672±17	654±32
7	1:2	668±13	645±16
8	1:2,5	-	596±24
9	1:3	642±17	549±41
10	1:4	645±34	351±83

Благодарности

Настоящото изследване е финансирано от ФНИ чрез Договор № КП-06-Н39/1.

Литература

- [1]. L. Armelao et al., Coord. Chem. Rev. 254 (2010) 487
- [2]. J.-C. Bunzli, S. Eliseeva, Basics of Lanthanide Photophysics, in: P. Hanninen, H. Harma (eds.), Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects, Springer Ser Fluoresc (2010)

Ключови думи: лантаноиди, флуоресценция, координационни съединения

39. ЕКОЛОГИЧЕН ХИБРИДЕН СУПЕРКОНДЕНЗАТОР С ИНОВАТИВНО ПОЛИМЕРНО СВЪРЗАЩО ВЕЩЕСТВО

Б. Караманова^{1,*}, Л. Сосеров¹, Х. Новаков², И. Димитров², А. Стоянова¹

¹Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН

София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 10

²Институт по полимери – БАН

София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 103

*E-mail: boriana.karamanova@iees.bas.bg

Необходимостта от постигане едновременно на висока енергийна плътност и плътност на мощността чрез използване на екологосъобразни материали представлява научно предизвикателство през последните години. Един от подходите за постигане на това е разработване на хибриден суперкондензатор, като за получаване на високи и стабилни капацитивни характеристики освен вида на електродните материали и електролита, значение имат и други, взаимосвързани фактори. Така например е установено, че свързващото вещество действа по различен начин върху структурата на порите. Традиционно използваното свързващо вещество като поливинилиден флуорид (PVDF) влияе както върху микро-, така и върху макропорите, докато политетрафлуоретиленът (PTFE) за предпочитане атакува макропорите [1].

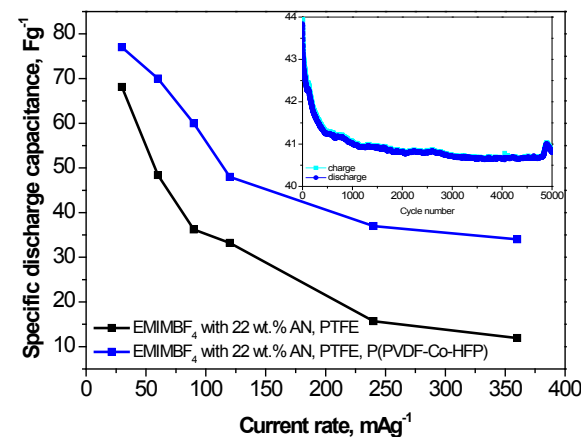
В настоящото изследване е синтезиран съполимер poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) P(VDF-co-HFP), който за първи път е използван като свързващо вещество в активната електродна маса на хибридни суперкондензатори. Полимерът е охарактеризиран с помощта на гелово-проникваща хроматография и е установено, че той е с относително висока молекулна маса (78 кДа и 225 кДа) и респ. полидисперсност ($M_w/M_n = 2.86$).

На основа на литературни данни и стремежа за използване на екологосъобразни материали, като въглероден електроден материал е избран активен въглен, търговски продукт на фирма „Kuraray Europe“ GmbH, получени от биомаса – YP-50F. Той е морфологично и структурно охарактеризиран и е показано, че притежава висока специфична микропореста повърхност ($S_{\text{ВЕТ}} = 1756 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) и основен характер [2]. Като композитен електроден материал е използван $\alpha\beta\text{-Ni(OH)}_2$, който е показал високи и стабилни капацитивни характеристики [3].

Йонните течности представляват органични соли с температура на топене $\leq 100^\circ\text{C}$, и техните уникални структури и свойства пораждат повишен научно-изследователски интерес, като алтернативни електролити за суперкондензатори [4]. В настоящото изследване като електролит е избран 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMIMBF_4), с добавка на 22 тегл. % ацетонитрил (AN).

За определяне на електрохимичните характеристики на така разработените суперкондензаторни клетки са снети галваностатични зарядно/разрядни криви.

Резултатите показват, че хибридният суперкондензатор демонстрира повишени електрохимични характеристики: с около 30–40 % по-висок капацитет в сравне-



Фигура 1. Зависимост на разрядния капацитет от токовото натоварване за хибридни суперкондензаторни клетки в $\text{EMIMBF}_4 + \text{AN}$ и 10 тегл. % PTFE и P(VDF-co-HFP)

Таблица 1. Ъгъл на омокряне на композитния електрод $\text{YP-50F}/\alpha\beta\text{-Ni(OH)}_2$

Свързващо вещество	Ъгъл на омокряне
PTFE	$61.9^\circ \pm 4.01^\circ$
P(VDF-co-HFP)	$32.8^\circ \pm 2.10^\circ$

ние с този на суперкондензатора с PTFE, много висока стабилност (едва 8% спад в разрядния капацитет след 5000 цикъла) и отлична ефективност (над 99%). Използването на P(VDF-co-HFP) като свързващо вещество намалява ъгъла на омокряне около два пъти в сравнение с PTFE, което е вероятна причина за получения положителен ефект. Необходими са допълнителни проучвания, за да се изясни по-детайлно действието на полимерното свързващо вещество и съответно да се увеличи разрядният капацитет на хибридният суперкондензатор.

Благодарности

Тази работа е финансово подкрепена от Министерство на образованието и науката чрез национална научна програма Е+: Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита, договор ДО1-214/2018

Литература

- [1]. L. Soserov, A. Stoyanova, R. Stoyanova, ECS Transaction, 74 (2016) 213.
- [2]. B. Karamanova, A. Stoyanova, ..., J. Alloys Compd., 803 (2019) 882
- [3]. L. Soserov, A. Stoyanova, T. Boyadzhieva, ..., Electrochim. Acta, 283 (2018) 1063
- [4]. C. Liew, K. Arifin, J. Kawamura, ..., J. Non-Cryst. Solids, 458 (2017) 97

Ключови думи: полимерно свързващо вещество, екологичен хибриден суперкондензатор, йонна течност

40. СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧНА АКТИВНОСТ НА $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ ЕЛЕКТРОДИ ДЕКОРИРАНИ С CuO

Е. Петкучева^{1,*}, И. Бетова¹, М. Божинов², В. Карастоянов²,
Е. Лефтерова¹, Т. Станкулов¹, Е. Славчева¹

¹Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН

София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 10

²Химикотехнологичен и металургичен университет

София 1756, бул. Св. Климент Охридски 8

*E-mail: e.petkucheva@iees.bas.bg

Протонираните титанатни материали със своята структура и химическа активност, биха намерили потенциално приложение, като фотокатализатори, каталитични носители, абсорбенти и йонно-обменни материали.

Титановата киселина ($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), като слоесто съединение, привлича широко внимание поради сходство по състав с TiO_2 . Титанови киселини с различно съдържание и морфология са получени от съответните алкални титанати (Na , K , и др) [1-5].

В настоящата работа са получени електроди ($\text{CuO}/\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$) чрез оптимизирана тристъпкова методика:

Стъпка 1. Ецване на Ti -пластини

(99.6 %, Goodfellow) с дебелина 0.5 mm за 48 ч. в 37 % HCl

Стъпка 2. Хидротермален синтез

Реагенти: 10 ml 1 M NaOH , 0.25–1 ml 0.5 M р-р на $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в етилен гликол
Условия на синтез: $t = 10$ ч., $T = 135$ °C

Стъпка 3. Накаляване за 2 ч. при 300 °C.

Морфологията и химичният състав на разработените материали/електроди са анализирани съответно чрез сканираща електронна микроскопия (SEM) и рентгенова дифракция (XRD) (Фиг. 1).

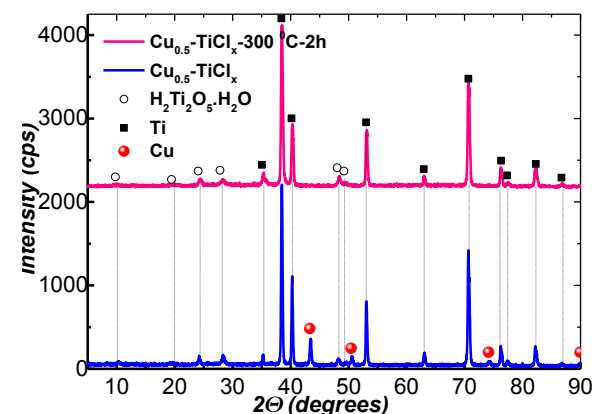
Фотоелектрохимичното поведение на получените материали е изследвано в 0.1M KOH и триелектродна фотоелектрохимична клетка с модулиран източник на светлина – 100 W Хе-лампа (Oriel Newport).

Получените електроди демонстрират фотоактивност, като фотоелектрохимично определената широчината на забранената зона на филмите $\text{CuO}/\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ е $E_g = 3.0$ eV (Фиг. 2).

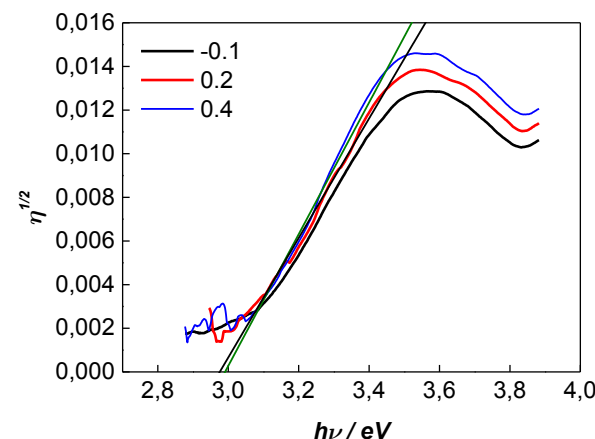
Ширината на забранената зона е близка до тази на TiO_2 .

Благодарности

Работата е финансирана от МОН по националната научна програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита”-ЕПЛЮС, одобрена с РМС № 577 на Министерския съвет от 2018 г.



Фигура 1. Рентгенограми на $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ електроди декорирани с CuO , преди и след накаляване



Фигура 2. Оценка на оптичната ширина на забранената зона за индиректни (фонон-асистирани) преходи на електроди получени хидротермално с $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 0.1 M KOH при потенциали -0.7/0.30 V

Литература

- [1]. H. Izawa, S. Kikkawa, M. Koizumi, J. Phys. Chem. 86 (1982) 5023–5026.
- [2]. H. Izawa, S. Kikkawa, M. Koizumi, J. Solid State Chem. 60 (1985) 264–267.
- [3]. A. Clearfield, J. Lehto, Preparation, J. Solid State Chem. 73 (1988) 98–106.
- [4]. T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Komatsu, Y. Fujiki, Inorg. Chem. 24 (1985) 2265–2271.
- [5]. M. Sugita, M. Tsuji, M. Abe, Bull. Chem. Soc. Jpn 63 (1990) 1978–1984.

Ключови думи: фотоелектроди, фотоелектролиза, титанова киселина, меден оксид

41. $\text{MoS}_x/\text{FeS}/\text{FTO}$ ЕЛЕКТРОДИ С ПРИЛОЖЕНИЕ ВЪВ ФОТОЕЛЕКТРОХИМИЧНИ СИСТЕМИ

Е. Петкучева^{1,*}, В. Магжигзаев², Г. Борисов¹, Д. Паскалев¹, Е. Лефтерова¹,
А. Алиев², Е. Славчева¹, Д. Тагиев²

¹Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН

София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 10

²Институт по катализ и неорганична химия

„Акад. М. Нагиев“ Азербейджанска академия на науките (ААН)

Баку 1143, ул. Х. Явуг 113, Азербейджан

*E-mail: e.petkucheva@iees.bas.bg

Пиритната фаза на FeS_2 ($E_{\text{BG}}=0.95 \text{ eV}$) представлява важен фотоактивен материал поради екологичната си съвместимост, голям коефициент на поглъщане ($\lambda \leq 700 \text{ nm}$, $\alpha \geq 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$), отлична електронна мобилност, висок квантов добив ($> 80 \%$) [1], [2] и висока стабилност към фотокорозия при използване във фотоелектрохимични клетки.

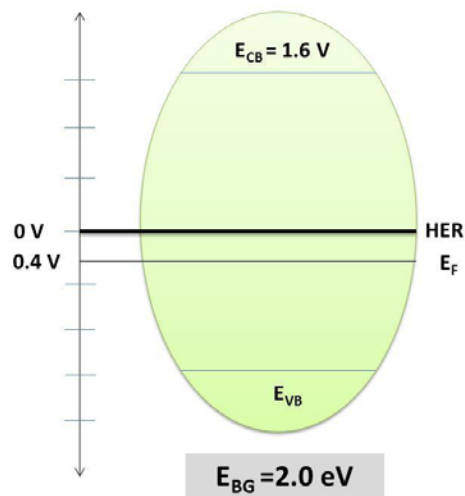
В изследването са представени условията на синтез на наночастици от FeS_2 получени, чрез електроотлагане върху покрити с FTO (Fluorine doped Tin Oxide) стъклени субстрати. Като катализатор е използван електроотложен MoS_3 .

Качеството на получените материали е потвърдено чрез рентгеноструктурен анализ (XRD) и сканираща електронна микроскопия (SEM).

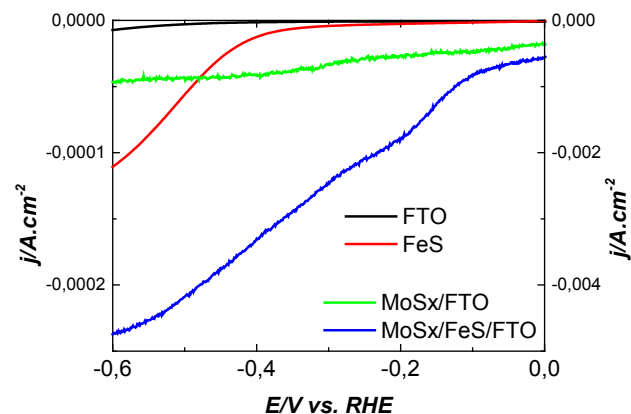
Оптичната абсорбция на синтезираните материали е изследвана чрез UV-VIS спектроскопия. Проведени са първоначални фотоелектрохимични тестове в $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=7$).

Установено е, че получените FeS филми, са аморфни и притежават забранена зона с широчина $E_g > 2.0 \text{ eV}$ (фиг. 1) и могат да бъдат потенциални кандидати за фотоабсорбери в електроди за фотоелектрохимично разлагане на вода.

Фотоелектроди на базата на FeS и MoS_3 показват добра фотоелектрохимическа активност в неутрален разтвор (фиг.2).



Фигура 1. Енергийна зонава диаграма на филми от FeS отложени върху FTO, за 5 min, $E=-0.8 \text{ V}$ (vs.RHE), $T=50^\circ \text{C}$



Фигура 2. Потенциодинамични криви на FTO, FeSe , MoS_x/FTO , и $\text{MoS}_x/\text{FeS}/\text{FTO}$ в $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ при облъчване със светлина 1 sun

Благодарности

Работата е финансирана по проект „Електрохимично и фотоелектрохимично приложение на хибридни $\text{FeChx-TiO}_2\text{-MoS}_x$ катода“, в рамките на двустранно сътрудничество м/у ИКНХ-ААН, Азербейджан и ИЕЕС-БАН, България, Реш. №36/07.11.2017. Част от изследванията са проведени с апаратура от Националната научна инфраструктура „Съхранение на енергия и водородна енергетика“ (НИ СЕВЕ), финансирана от МОН, договор № DO1-160/28.08.18

Литература

- [1]. A. Ennaoui, S. Fiechter, C.H. Pettenkofer, N. Alonso-Vante, K. Buker, M. Bronold, C.H. Hopfner, H. Tributsch Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 29 (1993), 289
- [2]. X.M. Song, J.M. Wu, L. Meng, M. Yan J. Am. Ceram. Soc., 93 (2010), 2068

Ключови думи: фотоелектроди, фотоелектролиза, железен сулфид, POB

42. КАТАЛИЗАТОРИ ЗА ОБРАТИМИ КИСЛОРОДНИ ЕЛЕКТРОДИ (ОКЕ), СЪДЪРЖАЩИ СРЕБРО И КОБАЛТ

Б. Абращев^{1,*}, В. Терзиев¹, Т. Спасов², К. Петров¹

¹Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 10

²Факултет по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски“
София 1164, бул. Джеймс Баучър 1

*E-mail: babrashev@iees.bas.bg

Разработването на ОКЕ се основава на газопропускливи и устойчиви в алкален електролит материали за дифузия на газ, изграждащи газо-дифузионен слой ГДС. Директно върху така получения (ГДС) се нанася активен слой (АС) от един или повече катализатори, отговарящи за реакцията на редукция на кислород (РРК) така и за реакцията на отделяне на кислород (РОК).

Изготвени са стандартни тестови газодифузионни електроди (ГДЕ) с работна повърхност 10 cm². За газов слой са използвани хидрофобизирани сажди от тип Vulcan XC-72, със степен на тefлонизация 60 тегловни процента. Плътностите на ГДС и АС, са 50 mg/cm² и 40 mg/cm² съответно [1]. Директно върху газовия слой са нанесени широко използвани комерсиални би-функционални катализатори за редукция и отделяне на кислород. Създадена е двукаталитична структура, чрез отлагане на смес от катализатори, съдържаща Co₃O₄, които е активен катализатор за отделяне на кислород и сребро (311) с размер на частиците между 4–30 микрометра на фирмата „Ferro“, добре познат катализатор за редукция на кислород. Тегловното съотношение между двата компонента е 50:50.

Поляризационните криви на ГДЕ с различни катализатори – Ag и Co₃O₄ и смес от Ag и Co₃O₄ са представени на фигура 1. Вижда се, че при използване на биметален АС са достигнати стойности на граничния дифузионен ток от $i_d=40$ mA/cm² при редукция и $i_d=130$ mA/cm² при отделяне на кислород, които значително превишават достигнатите с чисти Ag и Co₃O₄. Дългосрочните изпитания на ОКЕ в алкален електролит (6M KOH) показаха много добра механична стабилност от над 300 заряд/разрядни цикъла.

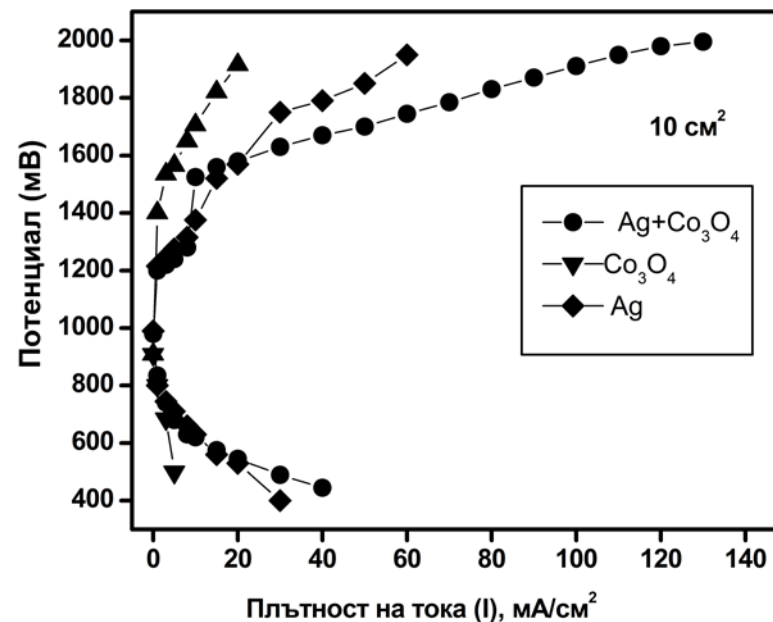
Благодарности

Работата се реализира с финансовата помощ на националната научна програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита Е+“, финансирана от Министерство на образованието и науката Д01-214/29.11.2018.

Литература

[1]. Б. Abrashev, D. Uzun, A. Kube, N. Wagner, K. Petrov, Bulg. Chem. Communication 52 2 (2020) 245

Ключови думи: обратим кислороден електрод, електрокатализ



Фигура 1. Поляризационна криви на ГДЕ с различни катализатори

43. ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЛИЯНИЕТО НА ДОБАВКИ (НАНО- Fe_3O_4 , Ag_2O) ВЪРХУ ФАЗООБРАЗУВАНЕТО В СВРЪХПРОВОДИМА КЕРАМИКА С НОМИНАЛЕН СЪСТАВ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

О. Петков^{1,*}, А. Стоянова-Иванова¹, С. Колев², В. Петрова¹, Д. Ковачева³,
L-M. Tran⁴, M. Babij⁴, A. Zaleski⁴, V. Mikli⁵

¹Институт по физика на твърдото тяло – БАН
София 1784, бул. Цариградско шосе 72

²Институт по електроника – БАН
София 1784, бул. Цариградско шосе 72

³Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

⁴Институт за ниски температури и структурни изследвания
Полска академия на науките

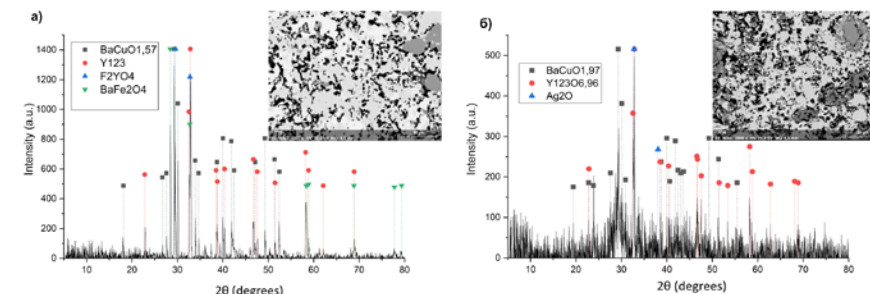
AS, 50-422 Вроцлав, Полша
⁵Институт по материали и технология на околната среда
Талински технически университет,
Талин 19086, Естония

*E-mail: aksi_bg@abv.bg

Високотемпературната свръхпроводимост е широко изследвана поради потенци-
алните ѝ приложения в преноса на електрическа енергия без загуби, магнитната ле-
витация и др. Системата от вида YBCO е открита през 1987 г. със свръхпроводящи
свойства при температури над 90 K [1]. Предишни наши изследвания показват, че
синтез на свръхпроводима керамика с номинален състав $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y134) води
до образуването на $\text{Y123}/\text{BaCuO}_2$ композит с фазово съотношение 2:1, свръхпро-
водящ преход при 92.6 K и висока химическа устойчивост в алкален разтвор, при
което се запазват свръхпроводящите и магнитните свойства на Y123 [2,3]. С цел
да се подобрят свойствата на системата Y134 , е внесена добавка от нано- Fe_3O_4 [4]
и Ag_2O респективно и получените образци са физикохимично охарактеризирани.

Свръхпроводимият керамичен композит Y134 с номинална стехиометрия $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}$
(1:3:4) е синтезиран чрез тристепенен твърдофазен синтез от реагенти с аналитична
чистота (Y_2O_3 , BaCO_3 и CuO), като след третия етап от синтеза се добавят нано-
 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}_2\text{O}$ (0.20 тегл. %), пресоват се в таблетки при 4 МПа и се подлагат на термич-
на обработка отново.

От направения рентгеноструктурен анализ (XRD) на получените образци се вижда,
че в пробата с Fe_3O_4 (Фиг. 1а) са идентифицирани свръхпроводяща фаза Y123 , както
и фазите YFe_2O_4 , BaFe_2O_4 и BaCuO_2 [5], притежаващи магнитни свойства. Образец с
добавка от Ag_2O (Фиг. 1б) също показва фазите Y123 и BaCuO_2 , както се наблюдава и
 Ag_2O фаза, от което следва, че сребърната добавка не реагира с керамиката и не влиза
в кристалната структура на YBCO . Процентното съдържание на фазите и измерената
критична температура за изследваните образци са показани в Табл. 1. Резултатите от
сканиращата електронна микроскопия (SEM) показват, че образците са поликристал-
ни с нееднороден състав (Фиг. 1а/1б) и хомогенно разпределение по повърхността на
желязото и сребро, съответно. Енергийно-дисперсионния анализ (EDX) потвърж-
дава наличието на регистрираните от XRD фази и следи от CuO за двата образца.



Фигура 1. XRD рентгенограми и SEM микрографии на: а) $\text{Y134} + 0.20$ тегл.% Fe_3O_4 ,
б) $\text{Y134} + 0.20$ тегл. % Ag_2O .

Таблица 1. Процентно съдържание на фазите и критична температура
на изследваните образци.

Образец	Фази	%-но съдържание	T _c
$\text{Y134} + 0.20$ тегл. % Fe_3O_4	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	40	91.5 K
	Fe_2YO_4	4	
	BaCuO_2	56	
	BaFe_2O_4	0(<1)	
$\text{Y134} + 0.20$ тегл. % Ag_2O	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	53	92.6 K
	Ag_2O	0(<1)	
	BaCuO_2	46	

От направените изследвания можем да заключим, че изследваните образци с до-
бавки (нано- Fe_3O_4 , Ag_2O) са немонофазни и независимо от наличието на други фази
в тях, те са свръхпроводими и преходът е много тесен ($\Delta \sim 6$ K) за желязно дотира-
ната Y-Ba-Cu-O система, а наличието на нови фази с магнитни свойства могат да
разширят сферите им на приложение.

Благодарности

Тази работа е част от двустранните проекти между Българската академия на нау-
ките и Естонската академия на науките, Технически университет в Талин [TK-141]
и с Института за нискотемпературни и структурни изследвания, Полска академия
на науките.

Литература

- [1]. P. Chainok, T. Khuntak, S. Sujinnapram et al., Int. J. Mod. Phys. B 29 (2015).
- [2]. A.K. Stoyanova-Ivanova, S.D. Terzieva et al., Rom. J. Phys. 63 (2018).
- [3]. A. Стоянова-Иванова и колектив, Патент Per. № 67066 B1 / 01.06.2020 г.
- [4]. T. Koutzarova, S. Kolev et al., Phys. Stat. Sol. (C) 3 (2006) 1302.
- [5]. N. Gusko, V. Likodimos, et al., J. Sol. Stat. Chem. 119 (1995) 50.

Ключови думи: YBaCuO свръхпроводник, нано- Fe_3O_4 , Ag_2O

44. ВЛИЯНИЕ СЪДЪРЖАНИЕТО НА В(Pb)SCCO 2212 КАТО ДОБАВКА КЪМ АКТИВНАТА МАСА ВЪРХУ РАБОТНИТЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ЦИНКОВ ЕЛЕКТРОД

Г. Иванова^{1,*}, А. Стоянова¹, А. Стоянова-Иванова², В. Петрова²,
О. Петков², Д. Карашанова³

¹Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 10

²Институт по физика на твърдото тяло – БАН
София 1784, бул. Цариградско шосе 72

³Институт по оптически материали и технологии – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 109

*E-mail: galia.ivanova@iees.bas.bg

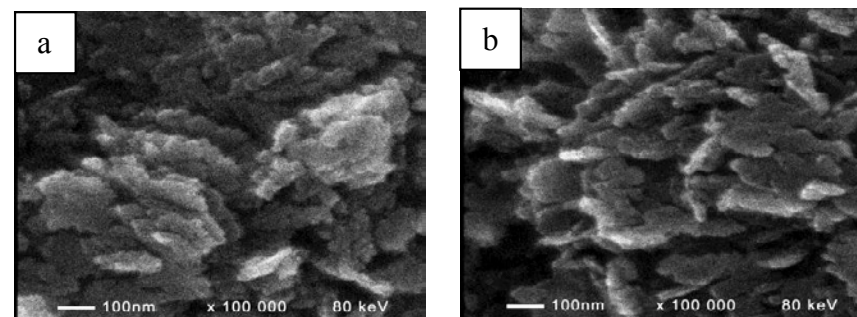
Никел-цинковите акумулаторни батерии притежават редица предимства пред традиционно използваните алкални системи, като екологичност, лесна рециклируемост, ниска цена и др. Това ги прави много перспективни за приложение в редица области, като в електрониката, хибридните автомобили, в системите за съхранение на енергия и др. Все още техен основен недостатък е ограниченият им експлоатационен живот (300-500 цикъла), което основно се дължи на разтворимостта на цинковия електрод и образуване на дендрити по време на работа на никел-цинковата система.

За решаване на този проблем са използвани редица подходи, като едно съвременно решение е внасяне на различни добавки към цинковата активна маса на никел-цинковата батерия.

Предишни изследвания на колектива са установили, че внасянето на 7 тегл. % В(Pb)SCCO 2212 керамика към отрицателната активна маса на никел-цинкова батерия повишава нейния капацитет с 30 % [1]. За изготвяне на активната маса са използвани различни методи на смесване, като механично [2], в топкова мелница [3] и чрез ултразвук [4]. Установено е, че най-добра хомогенизация на добавката в активната маса се постига при ултразвукова обработка. Получените до момента резултати определиха целта на настоящата работа, свързана с изследване влиянието на количеството керамична добавка върху работните характеристики на цинковия електрод.

Изследвани са цинкови електроди с добавка на $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (В(Pb)SCCO 2212) керамика, чието съдържание в активната маса варира в интервала 5–10 тегл. %. За по-доброто ѝ хомогенизиране е използван ултразвук. Фазовият състав и морфология на получените електродни маси са охарактеризирани с помощта на съвременни физикохимични методи за анализ (рентгеноструктурен анализ (XRD), сканиращата електронна микроскопия (SEM), енергийно-дисперсионния анализ (EDX) и др.).

От проведените XRD-анализи е установено, че внасянето на различно количество добавка от В(Pb)SCCO 2212 в отрицателната активна маса не води до поява на нови фази.



Фигура 1. SEM изображения на електроди, хомогенизирани с ултразвук : а) ZnO+C; б) ZnO+C+B(Pb)SCCO 2212

На фиг. 1 са показани SEM изображенията на електрод, който не съдържа керамична добавка и на електрод с 7 тегл.% В(Pb)SCCO 2212 в активната цинкова маса.

Микрографиите показват, че след третиране с ултразвук частиците на керамичната добавка са добре хомогенизирани.

Установено е, че добавянето на В(Pb)SCCO 2212 в концентрация до 10 тегл.% към активната маса на цинковия електрод има положителен ефект върху работните характеристики и стабилността на електрода в Ni/Zn батерия.

Благодарности

Тази работа е финансово подкрепена от Фонд научни изследвания чрез проект КП-06-M29/3

Литература

- [1]. М. Mladenov, R. Raicheff, L. Stoyanov, A. Stoyanova-Ivanova, S. Terzieva, D. Kovacheva, BG Patent Reg. No 66730/28.8.2018 (in Bulgarian).
- [2]. G. Ivanova, A. Stoyanova-Ivanova, D. Kovacheva, A. Stoyanova, *Ceramics*, 51 (2019) 66.
- [3]. G. Ivanova, V. Petrova, O. Petkov, B. Minchev, P. Lilov, A. Stoyanova-Ivanova, A. Stoyanova, *Bulg. Chem. Commun.*, 52 (2020) 79.
- [4]. V. Petrova, A. Stoyanova-Ivanova, P. Lilov, O. Petkov, G. Ivanova, B. Karamanova, A. Stoyanova, V. Mikli, *ECS Transactions*, 95 (2019) 227.

Ключови думи: никел-цинкови акумулаторни батерии, цинков електрод, В(Pb)SCCO 2212 керамика

45. ЛУМИНЕСЦЕНТНИ КОМПЛЕКСИ НА EU(III) С ФЕНАЦИЛДИФЕНИЛФОСФИНОКСИД: МОЛЕКУЛНО МОДЕЛИРАНЕ

П. Бейков*, Ц. Захариев, И. Георгиева

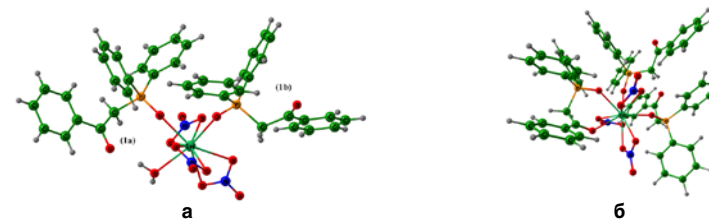
Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

*E-mail: p.beykov@yahoo.com

Оптичните свойства на лантанидни комплекси са обект на усилен интерес, при разработването на иновативни приложения в оптоелектрониката, зелените енергийни източници, биомедицинския анализ и др [1]. Дизайнът на нови фото-органични системи с висок коефициент на моларна абсорбируемост и ефективен пренос на абсорбираната енергия върху централния лантаниден йон е един от водещите подходи при разработването на Ln(III)-базирани оптични материали. Изборът на подходящ лиганд-хромофор, подsigуряващ висок квантов добив на лантанидна луминесценция, изисква подробно описание на механизма на антена-ефекта във възбудено състояние. Тази задача излиза извън възможностите на познатите експериментални методи. Затруднението може да се преодолее чрез допълване и надграждане на получените експериментални резултати, с оценки от квантовохимично моделиране на молекулната и електронната структура на комплексите [2].

Фенацилдифенилфосфиноксид (phenac) е перспективен антена-лиганд, характеризира се с интензивна абсорбция в ултравиолетовата област и добра (хелатна) способност за свързване към йоните на f-елементите. В литературата са известни луминесцентни комплекси на phenac с Ln(III) [3], но слабо е изучена ролята на хромофора за преноса на енергия към Eu(III), моно- и бидентатната координационна способност на phenac и стабилността на комплексите с два и три лиганда в зависимост от средата – разтвор или твърда фаза. В настоящото изследване е приложен комбиниран подход за описание на процесите на електронна релаксация и енергиен пренос, в рамките на формализма на Judd-Ofelt, за описание на спектъра на Eu(III), и този на Malta за взаимодействия лиганд-метал. С помощта на DFT/TDDFT и полуемпирични изчисления са изследвани 1) антена механизъмът в луминесцентни комплекси на Eu(III) с phenac, и 2) зависимостта между геометричната и електронната структура на комплексите, и скоростта на енергиен трансфер и луминесцентен квантов добив. Моделирани са съединенията: phenac, Eu(phenac)₂(H₂O)(NO₃)₃ (Фиг. 1а) и Eu(phenac)₃(NO₃)₃ (Фиг. 1б) в газово състояние и ацетонитрил.

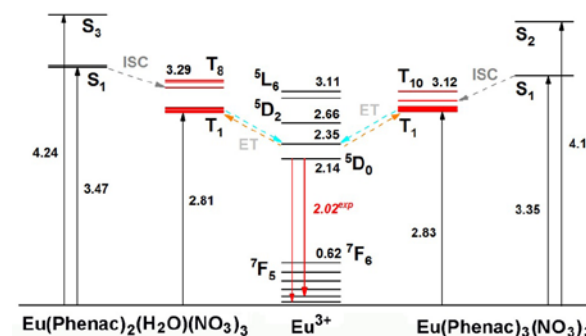
Геометричната структура, вибрационните честоти, енергията на възбуждане и емисия са изчислени с DFT/TDDFT/wB97xD метод. Предсказана е структурата на Eu(phenac)₃(NO₃)₃ в ацетонитрил, за която липсват кристалографски данни. Описано е равновесието между двата комплекса на Eu(III) в ацетонитрилов разтвор. Показано е, че Eu(phenac)₃(NO₃)₃ е преобладаващата форма и на него се дължат луминесцентните свойства на системата в разтвор. Построени са енергетични диаграми на phenac и европиевите му комплекси (Фиг. 2) обхващащи цялостния процес от възбуждане до лантанидна емисия. Установено е, че вертикалните синглетни въз-



Фигура 1. Геометрично оптимизирани комплекси на (а) Eu(phenac)₂(H₂O)(NO₃)₃ и (б) Eu(phenac)₃(NO₃)₃.

будени състояния (S_n) и адиабатното първо триплетно състояние се дължат на лиганд-хромофор и енергиите им не се променят в европиевите комплекси.

Изчисленото голямо време на живот на флуоресценция благоприятства реализирането на конкурентния безизлъчвателен процес на $S_1 \rightarrow T_1$, T_2 . Предложен е вероятен механизъм на енергиен пренос, включващ два конкурентни процеса: $S_1 \rightarrow {}^5D_1$ и $T_1 \rightarrow {}^5D_1$. Изчисленията показват, че европиевите комплекси се характеризират с високи стойности на квантовата ефективност и луминесцентния квантов добив, но вероятни процеси на деактивация водят до частично гасене на емисията.



Фигура 2. Енергетична диаграма на Яблонски изчислена с INDO/S-CIS метод за Eu(phenac)₂(H₂O)(NO₃)₃ и Eu(phenac)₃(NO₃)₃ във вакуум; синглетни (S) и триплетни (T) състояния.

Благодарности

Работата е извършена с подкрепата на МОН, в рамките на ННП „Млади учени и постдокторанти“, одобрена от DCM # 577 / 17.08.2018.

Литература

- [1]. S.V. Eliseeva, J.-C.G. Bünzli, Chemical Society Reviews 39 (2010) 189-227.
- [2]. I. Georgieva, N. Trendafilova, T. Zahariev, N. Danchova, S. Gutzov, Journal of Luminescence 202 (2018) 192-205.
- [3]. E. G. Leach, J.R. Shady, A.C. Boyden, A.-I. Emig, A.T. Henry, E.K. Connor, R.J. Staples, S. Schaertel, E.J. Werner, S.M. Biro, Dalton Transactions 46 (2017) 15458-15469.

Ключови думи: лантанидна Eu(III) луминесценция, DFT/TDDFT моделиране, антена ефект, фенацилдифенилфосфиноксид.

46. СЛОЕСТ МАНГАНОВ ОКСИД Mn_5O_8 КАТО СТРУКТУРНА МАТРИЦА ЗА ИНТЕРКАЛАЦИЯ НА ЛИТИЕВИ И МАГНЕЗИЕВИ ЙОНИ

Д. Маринова^{1,*}, З. Златанова², Р. Кукева¹, Л. Михайлов²,
Д. Нихтянова^{1,3}, Р. Стоянова¹

¹Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

²Факултет по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски“
София 1164, бул. Джеймс Баучър 1

³Институт по минералогия и кристалография – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 107

*E-mail: manasieva@svr.igic.bas.bg

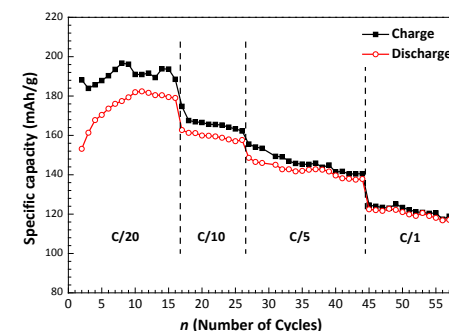
В търсене на енергоизточници, които да са високоефективни, евтини и с висока плътност на енергията и на мощността, натриевите и магнезиевите батерии се оказват най-конкурентната алтернатива на литиево-йонните батерии. Механизмът на редокс интеркалация в натриево- и магнезиево-йонните батерии имитира този в литиево-йонните батерии. Поради тази причина от изключително значение е правилната комбинация от електродни материали по отношение на техните интеркалационни свойства, които от своя страна ще определят получаването на по-добра йонна батерия.

Мангановите оксиди са сред най-ефективните електродни материали. Тяхната уникалност се състои в разнообразието от структури, в които мангановите йони са в различна степен на окисление. От електрохимична гледна точка слоестите структури са най-добрата структурна матрица за протичането на бърза дифузия на алкални йони. Основен представител на слоестите манганови оксиди е бирне-сита (модификация δ - MnO_2). Структурата му се състои от редуващи се MnO_6 октаедрични слоеве и водни слоеве, състоящи се от моно- или двувалентни йони, заобиколени от водни молекули.

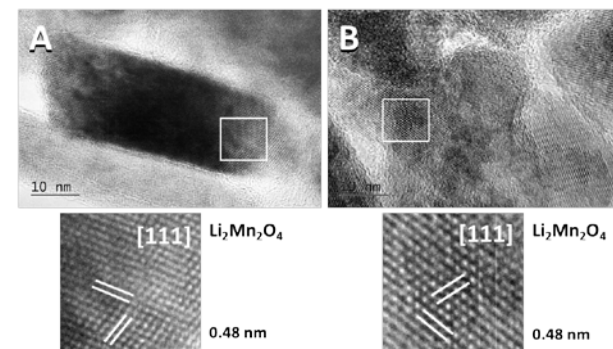
В настоящото съобщение показваме за първи път интеркалация на литиеви и магнезиеви йони в слоестата структура на Mn_5O_8 в неводни електролити. Изследваният слоест манганов оксид е получен чрез термична дехидратация на γ - $MnOOH$ при 500 °C. Чрез ТЕМ анализ е потвърдено, че оксидът се състои от добре изкристализирани наночастици с пръчковидна форма със средна дължина около 40 nm и напречно сечение до 10 nm [1].

При електрохимичните изследвания е установено, че Mn_5O_8 е в състояние да интеркалира както Li^+ , така и Mg^{2+} йони. Реакцията на интеркалация протича чрез трансформация на слоестата структура в шпинел. В литиев електролит Mn_5O_8 проявява висок специфичен капацитет (около 180 mAh/g при скорост C20), отлична способност за работа при различни скорости на заряд и разряд (около 120 mAh/g при C1) и добра стабилност при циклиране (Кулонова ефективност повече от 99% при C1) (Фиг.1).

В магнезиевия електролит в Mn_5O_8 интеркалира както Li^+ , така и Mg^{2+} йони, което води до образуване на кубични ($Li_xMg_{1-x}Mn_2O_4$) и тетрагонални ($MgMn_2O_4$) шпинелни нанодомени в отделните пръчковидни наночастици. Специфичният капацитет



Фигура 1. Способност за работа при различни скорости на заряд и разряд на изследваният Mn_5O_8 в литиев електролит.



Фигура 2. Ex-situ TEM светлополево изображение и HR-TEM снимки на Mn_5O_8 електрод, циклирал в литиев електролит (А) и магнезиев електролит (В).

на Mn_5O_8 , циклирал в магнезиев електролит, достига до 150-160 mAh/g при C20 (Фиг.2). Доколкото ни е известно това е първото съобщение за интеркалация на Li^+ и Mg^{2+} йони в слоест Mn_5O_8 в неводни електролити.

Благодарности

Изследванията са осъществени с финансовата подкрепа на Национална научна програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита“ – Е+ (ДО1-214/28.11.2018 г.) и Национална научна инфраструктура „Съхранение на енергия и водородна енергетика“ – НИ СЕВЕ (ДО1-160/28.08.2018 г.).

Литература

- [1]. Z. Zlatanova, D. Marinova, R. Kukeva, L. Mihaylov, D. Nihtianova, R. Stoyanova, J. Alloys Compd. 851 (2021) 156706.

Ключови думи: слоест Mn_5O_8 , наноразмерни пръчковидни частици, неводни електролити, Li^+/Mg^{2+} интеркалация

47. СТРУКТУРНИ И МОРФОЛОГИЧНИ ПРОМЕНИ ПРИ ЧАСТИЧНО ЗАМЕСТВАНЕ НА БИСМУТА С РЕДКОЗЕМНИ ЙОНИ В BiFeO_3

М. Кирева^{1,*}, В. Тумбалева¹, П. Цветков¹,
Д. Ковачева¹, С. Димитровска-Лазова², С. Алексовска²

¹Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

²Факултет по природни науки, Университет в Скопие
Република Северна Македония

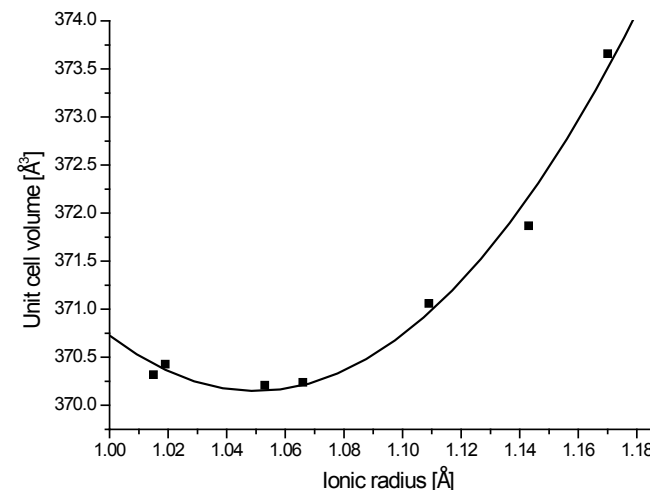
*E-mail: mkireva62@gmail.com

BiFeO_3 е интересен материал поради своите мултифероични свойства. Той привлича внимание поради потенциалните си приложения в спинтрониката, микроелектроника за съхранение на данни и др. Монофазен обемн материал от BiFeO_3 е труден за синтез. Кинетиката на образуване на перовскитовата фаза най-често води до наличие на примесни фази. Показано е, че малките нива на заместване на Bi с редкоземни йони водят до стабилизиране на перовскитовата фаза. В настоящата работа с рентгенова дифракция е изследвано влиянието на заместване с редкоземни елементи с различни йонни радиуси на мястото на бисмута върху структурните и морфологични свойства на материалите. Пробите $\text{Bi}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{FeO}_3$ (Re= Ce, Nd, Gd, Eu, Ho, Y) са синтезирани чрез изгаряне от разтвор. Използва се стехиометрична смес от съответните метални нитрати като окислител и захароза като гориво. Изходните вещества се разтварят в дестилирана вода и се изпаряват на лабораторен нагревател. След изпаряване настъпва процесът на самоинициализирано запалване. Резултатът от горенето е фин прах. За получаване на крайния продукт се провежда допълнителна термична обработка при 800 °C. Установено е, че заместването с всички изброени йони води до запазване на ромбодричната симетрия на BiFeO_3 . Параметрите на елементарната клетка, както и междумонните разстояния, не само около A катиона, а и около железните йони също се влияят от заместването. Установено е, че зависимостта на обема на елементарната клетка от йонния радиус на заместващия катион е квадратична, докато средният размер на кристалитите на образците се изменя линейно с изменението на йонния радиус на заместващия катион.

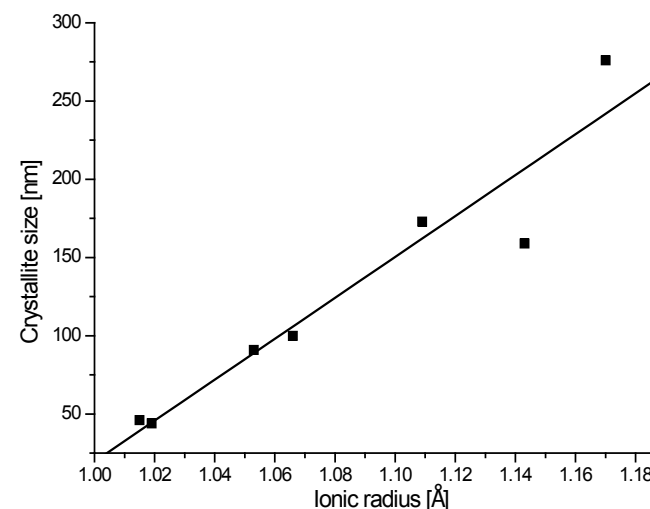
Благодарности

Работата е финансирана в рамките на проект за сътрудничество между Българска академия на науките и Македонската академия за науки и изкуства.

Ключови думи: мултифероик, перовскит, структура, морфология



Фигура 1. Зависимост на обема на елементарната клетка от йонния радиус на заместващия катион.



Фигура 2. Зависимост на средния размер на кристалитите на образците от йонния радиус на заместващия катион.

48. ПОЛИМЕРНИ ЙОННИ ЕЛЕКТРОЛИТИ ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ В СУПЕКОНДЕНЗАТОРНИ СИСТЕМИ

С.Велева^{1*}, Хр. Новаков², Р. Калинова², И. Димитров², А. Стоянова¹

¹Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН

София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 10

²Институт по полимери – БАН

София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 103

*E-mail: svetlana_veleva@iees.bas.bg

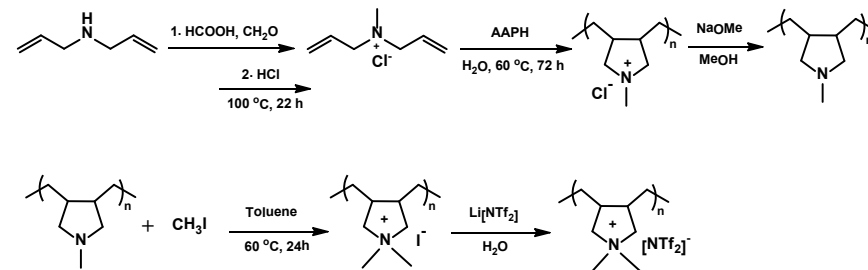
През последните няколко години вниманието на учените, работещи в областта на суперкондензаторите, е насочено главно към разработването на електродни структури на основата на въглерод, метален оксид и проводим полимер. За постигането на добри електрохимични показатели правилният избор на типа електролит е от съществено значение.

Най-популярните електролити за суперкондензатори са водни и органични, като все по-широко приложение намират йонните течности (IL). Те се използват като разтворители в широк температурен интервал, притежават висока термична, химическа и електрохимична стабилност, незначителна летливост и незапалимост. Сред проблемите, ограничаващи по-широкото им използване, е лошата им съвместимост с микропорестия въглерод. Разработването на полимерни йонни течности (PIL) е модерен подход с нарастващ интерес, като тяхно съществено предимство е способността да създават стабилни и високоефективни полимерни електролити.

Известно е, че чрез промяна на химията на полимерните електролити, тяхната йонна проводимост и стабилност би могла да се подобри. От друга страна свойствата и физическите характеристики на (съ)полимерите зависят в много голяма степен както от техния състав, така и от дължината на (съ)полимерната верига, т.е. молекулната им маса и индекс на полидисперсност. Досега не са известни литературни данни за влиянието на молекулното тегло на полимера като матрица в PIL върху електрохимичните характеристики на суперкондензаторни системи. Затова получаването на нови пирролидин-съдържащи полимери представлява интерес.

За целите на настоящето изследване е получена полимерна йонна течност на базата на пирролидин. Приложен е методът на анионния обмен към предварително синтезиран от колектива кватернизиран поли(диалил метил амониев йодид). Синтетичният път за получаване на PIL е представен на Фигура 1.

Полученият PIL е охарактеризиран със съвременни физикохимични методи и е използван за първи път като електролит в суперкондензаторни системи. Асемблирани са двuelektродни електрохимични клетки на основата на активен въглен YP-50F, търговски продукт на фирма „Kuraray Europe“ и електролит, съдържащ PIL, IL и LiBF₄. Проведени са галваностатични зарядно/разрядни тестове, с помощта на които са проследени капацитивните характеристики и стабилността на разработените симетрични суперкондензатори.



Фигура 1. Схема на синтез на PIL полимер

Фигура 2.

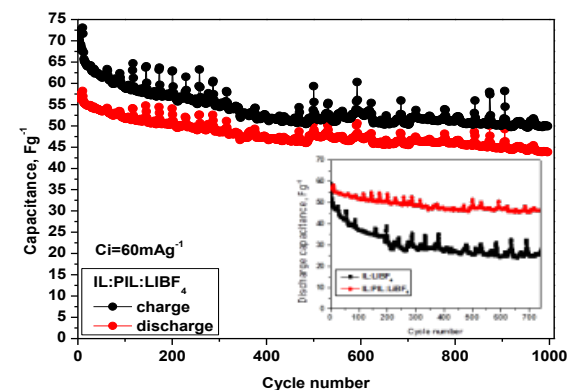
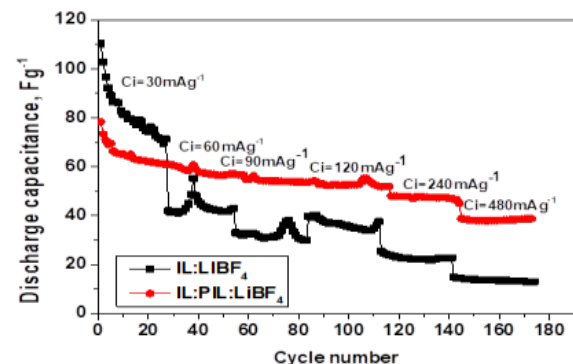
Зависимост на разрядния капацитет на симетричен суперкондензатор с YP-50F от броя цикли при различни токови натоварвания (ясно) и при 60 mAg⁻¹ (голу) в електролит, съдържащ EMIMBF₄/LiBF₄ с и без добавка на 2 тегл. % PIL-4

Резултатите показват, че наличието на PIL-4 в много ниска концентрация (2 тегл. %) подобрява стабилността на клетката и повишава разрядния й капацитет. Ефектът е по-добре изразен при по-високи токови натоварвания – при 240 mAg⁻¹ капацитетът на клетката се повишава с около 50 %, а при 480 mAg⁻¹ с 60 %. Причината най-вероятно е увеличаване на проводимостта на електролита от една страна и адсорбцията на електролитните йони в електродните материали, от друга.

Благодарности

Тази работа е финансово подкрепена от Фонд научни изследвания, договор КП-06-ОПР04/5

Ключови думи: полимерен електролит, симетричен суперкондензатор, йонна течност



49. МОДУЛИРАНЕ НА МУТАГЕННОТО И КАНЦЕРОГЕННО ДЕЙСТВИЕ НА ТЮТЮНЕВИЯ ДИМ – ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ТЯХНАТА ПАТОГЕНЕТИЧНА ПРОФИЛАКТИКА

Р. Балански^{1,*}, В. Кънчева², А. Трофимов³,
В. Меньшов³, С. Де Флора⁴

¹УСБАЛО-ЕАД

София 1715, ул. Пловдивско поле 6

²Институт по органична химия с Център по фитохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 9

³Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля – РАН,
Москва 119334, ул. Косыгина, 4, Россия

⁴Department of Health Sciences, University of Genoa
via Pastore 1, Genoa, Italy

*E-mail: rubalansky@gmail.com

Многобройни изследвания демонстрират нарастването през последните десетилетия на честотата на злокачествените заболявания в човешката популация. Този факт изисква да се разработят подходи за профилактиката на този тип заболявания, включително и тяхната патогенетична профилактика. Последната се основава на възможното прилагане, преди всичко при здрави индивиди, на химични съединения и/или природни продукти, които могат да повлияят върху един или повече механизми на канцерогенезата и малигнизацията на клетките с краен резултат – блокиране или забавяне на тези процеси. От години е ясно, че тютюнопушенето е най-мощният източник на химични канцерогени попадащи в човешкия организъм, което определя този вреден навик като главен рисков фактор при формиране на общата заболяемост от злокачествени тумори при човека. Счита се, че от 25% до 40% от неопластичните заболявания при хората са свързани с тютюнопушенето и това обуславя необходимостта от разработване на патогенетични подходи, за намаляване честотата на туморите свързани с тютюнопушенето.

През последните години изследвахме различни аспекти от мутагенното и канцерогенно действие на тютюневия дим (ТД), както и възможностите тези процеси да бъдат модулирани с фармакологични агенти. Бе демонстрирано, че третирането на плъхове с ТД предизвиква значително нарастване на нивата на аддуктите към нуклеарната ДНК изолирана от белия дроб, сърцето, аортата, трахеята и други органи на животните. Паралелното третиране на част от тези животни с ТД и N-ацетилцистеин /N-АЦЦ/, 5,6-бензофлавоон, 1,2-дителил-3-тион или фенетил изотиоцианат значително снижава честотата на този тип генетични увреждания. Третирането на плъховете с ТД предизвиква нарастване нивото на аддуктите и към изолираната от белия им дроб митохондриална ДНК – процес, който бе инхибиран в значителна степен с помощта на N-ААЦ. Въздействието с ТД повлиява и експресията на някои гени в белия дроб и в други органи на мишки и плъхове. В частност, в белия дроб на плъхове бе подтисната експресията на 2.9 % от анализиранияте 4858 гена кодиращи мРНК, а експресията на 26 % от анализиранияте 484 гени кодиращи микроРНК бе усилена. Паралелно бе увеличена и експресията на 9.7 % от анализиранияте

ните 518 протеина. Тези изменения бяха поне частично коригирани при плъховете третирани освен с ТД и с N-ААЦ, фенетил изотиоцианат, олтипрац, индол-3-карбинол или бета-нафтофлавоон, или някои от техните комбинации. В друга серия от експерименти демонстрирахме кластогенната активност на ТД, който предизвикваше нарастване на броя на микроядерните (МН) полихромни (ПХ) или нормохромни еритроцити, съответно, в костния мозък и периферната кръв на мишки, както и в пулмоналните алвеоларни макрофаги (ПАМ) на същите животни – ефекти, които бяха инхибирани в значителна степен с помощта на N-ААЦ, ликопин, сок от арония или ягоди. Кластогенното действие на ТД бе демонстрирано и при трансплацентарно въздействие, предизвиквайки нарастване на броя на МН ПХЕ в черния дроб и периферната кръв на мишките фетуси. Тези генотоксични ефекти на ТД бяха подтиснати при мишки третирани едновременно с N-АЦЦ или витамин С. С особен интерес изследвахме и възможностите да се повлияе върху канцерогенното действие на ТД. За целта създадохме оригинален, експериментален модел, при който третирането на животните с ТД започваше от момента на тяхното раждане. Този специфичен подход доведе до индуциране на широк спектър от пре-малигненни и неопластични лезии както в белия дроб, така и в пикочния мехур, бъбреците и/или черния дроб на мишките. С помощта на описания модел бе демонстрирано, че N-ААЦ, будезонидът, фенетил изотиоцианатът, както и сокът от арония или от ягода инхибират канцерогенното действие на ТД. Интересен бе и фактът, че мишките претритирани трансплацентарно с N-ААЦ или витамин С бяха по-резистентни към канцерогенното действие на ТД приложен след тяхното раждане. Следователно, в хода на изследванията бе демонстрирано, че N-ААЦ, витамин С, фенетил изотиоцианатът и някои нестероидни противовъзпалителни агенти могат потенциално да намаляват риска от възникване на неопластична патология при пушачи.

Благодарности

Авторите изказват благодарност за финансовата подкрепа на Руския фонд за фундаментални изследвания (грант 19-53-18019 Болг_а) и на ФНИ за България (договор КП-06-Русия-28).

Ключови думи: тютюнев дим, мутагенеза, канцерогенеза, химиопрофилактика.

50. ЕСТЕРИФИКАЦИЯ НА ЛЕВУЛИНОВА КИСЕЛИНА ВЪРХУ МОДИФИЦИРАНИ С ПОЛИОКСОМЕТАЛАТИ МЕЗОПОРЕСТИ СИЛИКАТИ

Х. Лазарова^{1*}, П. Шестакова¹, И. Трендафилова¹, М. Попова¹, А. Сегегу²

¹Институт по органична химия с Център по фитохимия – БАН

София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 9

²Изследователски център за природни науки

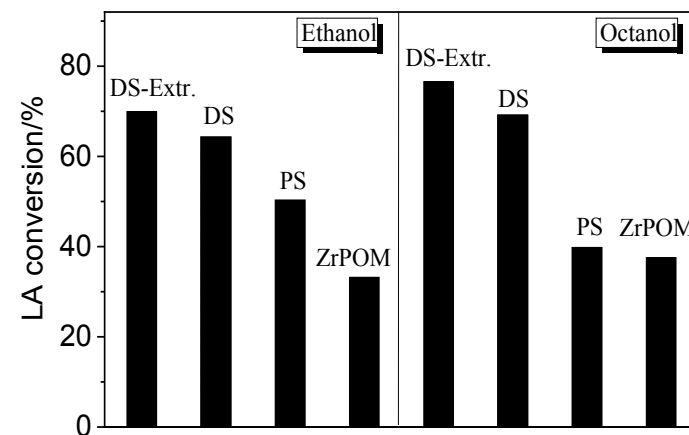
Институт за материалите и химия на околната среда

Будапеща, Унгария

*E-mail: lazarova@orgchm.bas.bg

През последните години значително внимание се отделя на използването на лигно-целуозна биомаса за производство на химикали, горива и други енергийни източници. Изследванията в областта на оползотворяване на биомаса предизвикват особено интерес поради потенциалното намаляване на ресурсите на изкопаеми горива и увеличеното потребление на енергия в световен мащаб. Левулиновата киселина (LA) и нейните естери са обещаващи платформени химикали в производството на полимери, фини химикали, биогорива и смазочни масла. Традиционно за оползотворяването на биомаса се използват хомогенни катализатори, но от екологична гледна точка по-перспективни са хетерогенните катализатори, които имат редица предимства като по-лесното отделяне от реакционната смес, не причиняват корозия и други. Полиоксометалатите (ПОМ) са анионни металоксидни клъстери, изградени основно от ванадий, волфрам и молибден, за които е известно, че са активни катализатори в редица процеси като окисление, редукция, хидратация, естерификация и други.

Цел на настоящото изследване е получаването на нов тип високо ефективни хетерогенни катализатори за естерификация на левулинова киселина на основата на Zr (IV) заместен Keggin полиоксометалат (ПОМ) върху мезопорест силикат тип MCM-41. Разработен е подход за имобилизиране на ПОМ в MCM-41 чрез директен синтез (DS) посредством съ-кондензация на източника на силиций (TEOS) с ПОМ в присъствието на темплейт като алтернатива на често използвания метод за получаване на нанесени катализатори чрез импрегниране. Установено е, че предложеният метод води до получаване на хибридни катализатори съдържащи Люисови и Брьонстедови кисели центрове. Текстуричните свойства на катализаторите бяха характеризирани чрез рентгенова дифракция, азотна физисорбция и трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ). Установено е, че мезопорестата матрица е подходящ носител за нанасяне на ПОМ и че структурната подреденост на носителя се запазва и при двете процедури на синтез, а именно чрез импрегниране и директен синтез. Изследването на стабилността на ПОМ и структурните трансформации по време на каталитичния експеримент, процедурата за отстраняване на темплейта и използваната техника за нанасяне беше осъществено чрез ЯМР спектроскопия в твърда фаза. Установено беше, че при отстраняване на темплейта чрез екстракция се запазва структура на ПОМ, докато калцинирането води до разрушаване на



Фигура 1. Естерификация на LA в течна фаза с етанол при 70°C или октанол при 130°C на катализатори с модифициран Zr/POM.

структурата на ПОМ и формиране на полифосфорни киселини и металоксидни (W, Zr) частици, които остават имобилизирани върху повърхността на силиката.

Каталитичната активност на образците беше изследвана в реакция на естерификация на левулинова киселина с етанол или октанол (Фиг. 1). Получените чрез директен синтез ПОМ-функционализирани хибридни катализатори превъзхождат значително тези, получени чрез импрегниране, показвайки значително по-висока каталитична активност, рециклируемост и стабилност. Предложеният подход за имобилизиране на ПОМ в мезопорести силикати предоставя възможност за разработване на ефективни хибридни катализатори за естерификация, които нямат основните ограничения на ненанесените ПОМ катализатори, като ниска повърхност, агломерация и ниска стабилност на Люисовите кисели центрове в присъствие на вода.

Благодарности

Авторите изказват благодарност на Фонд Научни Изследвания (проект КП-06-КОСТ/3 от 14.12.2018), с чиято финансовата подкрепа са извършени представените изследвания.

Литература

- [1]. A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411.
- [2]. K. Manikandan, K. K. Cheralathan, *Appl. Catal. A* 547 (2017) 237.
- [3]. K. Maheria C, J. Kozinski and A. Dalai, *Catal. Lett.* 143 (2013) 1220.
- [4]. M. Popova, P. Shestakova, H. Lazarova, M. Dimitrov, D. Kovacheva, A. Szegedi, G. Mali, V. Dasireddy, B. Likozar, N. Wilde, R. Gläser, *Appl. Catal. A* 560 (2018) 119.

51. Mg-СЪДЪРЖАЩИ МЕЗОПОРЕСТИ СИЛИКАТНИ НАНОЧАСТИЦИ ЗА ДОСТАВКА НА ПРОТИВОТУМОРНИ ВЕЩЕСТВА С ПРИРОДЕН ПРОИЗХОД

И. Трендафилова^{1,*}, Р. Чимширова¹, Х. Лазарова¹, Н. Косева², М. Попова¹

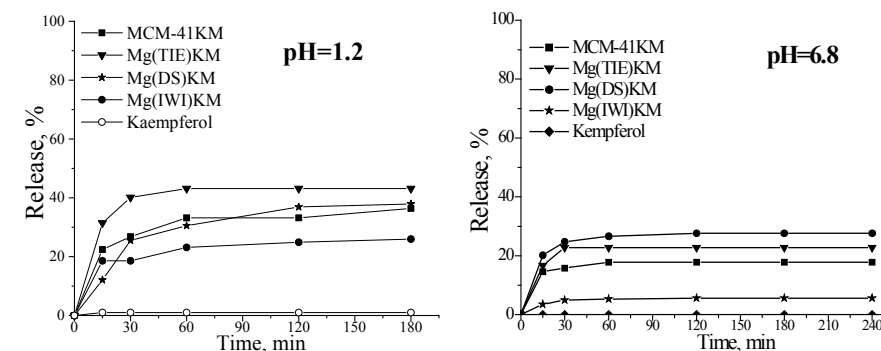
¹Институт по органична химия с Център по фитохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 9

²Институт по полимери – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 103

*E-mail: ivtrendafilova@gmail.com

През последните десетилетия онкологичните заболявания са водеща причина за смъртността в световен мащаб, което налага необходимостта от все по-интензивни изследвания за подобряване ефективността на лечението им. Приложението на конвенционалните методи за третиране на подобни състояния имат сериозни недостатъци, като: i) неселективност на най-често използваните лекарствени вещества спрямо туморните клетки, водеща до тежки странични ефекти и увреждане на здрави тъкани и ii) неблагоприятни физикохимични характеристики (ниска водоразтворимост, ниска стабилност при физиологични условия) или фармакокинетични параметри, водещи до нисък терапевтичен потенциал на прилагания терапевтик. Съвременна алтернатива за преодоляване на гореописаните недостатъци е натоварването на природни биологично активни вещества с противотуморно действие в подходящи наноразмерни носители, които да осигурят подобряване на физикохимичните им свойства и поведението им във физиологична среда. Ново и обещаващо направление в развитието на доставящите системи предоставят мезопорестите силикатни материали и композитите на тяхна основа чрез тяхното успешно използване като носители на лекарствени вещества. Уникалните им свойства, като висока специфична повърхност, голям поров обем, възможност за модифициране на морфологията на частиците и повърхността им с различни функционални групи или метални йони, позволяват постигане на висок капацитет на натоварване и подобряване на разтворимостта на биологично активните вещества и обуславят възможността за целево доставяне до туморните тъкани и контролирано лекарствено освобождаване.

В настоящата работа бяха получени мезопорести силикатни наноматериали и бяха приложени различни методи (директен синтез, импрегниране чрез омокряне, йонообмен с темплейта) за функционализиране на повърхността им с магнезий. Изследвано беше влиянието на използвания подход за модифициране върху структурата и фармакологичните свойства на получените материали и доставящи системи. На базата на изходни (немодифицирани) и Mg-модифицирани мезопорести силикатни наночастици бяха разработени системи за доставка на камферол и Mg. На всеки етап от разработването на доставящите системи получените материали бяха изследвани с редица физикохимични методи (XRD, N_2 физисорбция, SEM, ATR-FTIR и др.). Профилът на освобождаване на биологично активното вещество, както и радикалуващата му способност бяха изследвани с оглед потенциално им приложение като орални формулировки.



Фигура 1. Профили на освобождаване на камферол под формата на чисто вещество и натоварен в немодифицирани и Mg-модифицирани мезопорести силикатни носители

Получените резултати показват добре изградена структура на изходните силикати, докато процедурите на модифициране с Mg водят до слабо намаляване на специфичната повърхност, поровия обем и структурната подреденост на материалите, което е най-силно изразено при Mg-съдържащия силикат получен чрез директен синтез. Ефективното нанасяне на биологично активното вещество в порите на получените силикатни носители е доказано чрез N_2 физисорбция, а термогравиметрично е определено, че при доставящите системи на базата на получените носители нанесеното количество камферол варира в рамките 25-30%. Степента и скоростта на *in vitro* освобождаване на нанесения камферол беше изследвана в буферни разтвори с pH 1.2 (стомашни течности) и pH 6.8 (чревни течности) подходящи за системи с орално приложение. Резултатите от проведените изследвания показват, че натоварването на камферол в получените мезопорести носители води по многократно повишаване на разтворимостта му в сравнение с чистото вещество (Фиг. 1). Изследването на влиянието на нанасянето на камферола в доставящите системи върху неговата радикалуващата способност, показва, че използваната процедура (импрегниране чрез омокряне) не оказва влияние на активността на камферола спрямо свободни радикали.

Благодарности

Авторите изказват благодарност на проект „Доставящи системи за биологично активни вещества с природен произход на базата на иновативни органично-неорганични носители“ по Национална Програмата „Млади учени и постдокторанти“ 2020, МОН за финансовата подкрепа.

Ключови думи: мезопорест силикат, камферол, доставящи системи, радикалуваща способност.

52. МИКРОПОРЕСТА МЕТАЛОРГАНИЧНА СТРУКТУРА НА БАЗАТА НА АЛУМИНИЕВ ТРИМЕЗАТ ЗА УЛАВЯНЕ НА CO₂

К. Чакърова*, С. Андонова, М. Михайлов, Е. Иванова,
Н. Дренчев, К. Хаджииванов

Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

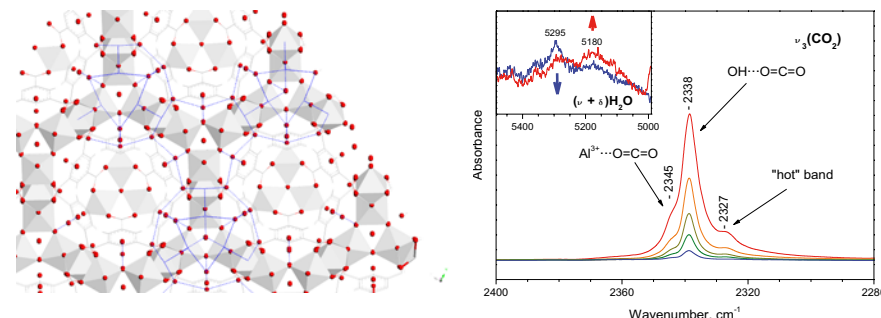
*E-mail: kristina@svr.igic.bas.bg

Металорганичните структури (МОС) са хибридни порести кристални материали, изградени от неорганични структурни единици и органични многофункционални лиганди, свързани в периодични координационни мрежи [1]. Силно нарастващият интерес към този клас материали се дължи на огромното разнообразие от химичен състав, порести структури и топологии, позволяващи целенасочена фина настройка на физикохимичните характеристики на МОС за определени приложения, като сепариране и съхранение на газове, катализ, биомедицина, сензори и др.

MIL-96(Al) (MIL – материали на Института Лавоазие) е изграден от две различни структурни единици, оксцентриран тример от Al октаедри и 2D хексагонална мрежа, свързани чрез тримезатни лиганди в 3D структура (Фиг. 1). Зигзаг каналите, формирани между два типа кухни оформят 2D пореста структура (третият тип кухни остават изолирани). Кухините са с размер от ~ 5.6 Å и входни отвори от ~ 2.6 Å [2].

Микропорите на MIL-96(Al) включват различни потенциални адсорбционни центрове, които са изучени *in situ* ИЧ спектроскопия. Получена е информация за стабилността и локализацията на координационно свързаната вода и за структурните хидроксилни групи. По-голямата част от водата в порите се отстранява под вакуум още при стайна температура като след 423 K остава само H₂O, координирана към Al центрове. Водата се десорбира напълно при 488 K. Установено е наличието на няколко вида терминални и мостови хидроксилни групи, както и силно H-свързани групи, локализирани най-вероятно в така наречените C кухни. Броят на терминалните групи започва да намалява при повишаване на температурата на евакуация, докато останалите хидроксиди са термично стабилни.

За да се изследва достъпността на кухняите на MIL-96-(Al) за сорбция на газове и да се оцени киселинността по Брьонстед и Люис, бе изследвана адсорбцията на CO и N₂ при криогенни температури. Порите на евакуирания при стайна температура образец не са достъпни за тези молекули-сонди. Достъпността на вътрешната повърхност постепенно нараства с повишаване на температурата на активация. Отместването на честотата на OH трептенето в резултат на формиране на OH...CO комплекси съответства на много слаба протонна киселинност. Освен това резултатите показват, че хидроксилните групи от един вид се различават само по степента на H-свързване към решетката. Наблюдавани са и няколко вида координационно ненаситени Al³⁺ центрове.



Фигура 1. Отляво: Структура на MIL-96(Al). Отдясно: ИЧ спектри на CO₂, адсорбиран върху MIL-96(Al). Малкото каре показва, че CO₂ измества координираната H₂O.

Изучена бе и адсорбцията на CO₂ при стайна температура. Дори върху образец, активиран при стайна температура адсорбцията на CO₂ води до образуване на комплекси на CO₂ с Al³⁺ центрове и OH групи (Фиг. 1), като количеството на първите се увеличава с нарастване на температурата на евакуация поради отстраняването на координираната вода, докато количеството на OH...OCO намалява. CO₂ дори измества водни лиганди на Al³⁺ центрове, което обяснява високата адсорбционна капацитет на този материал в присъствие на водни пари.

В заключение, твърдата негъвкава структура на MIL-96(Al), високата му термична и хидротермална стабилност, сравнително малките пори, включващи различни адсорбционни центрове, като хидроксилни групи и Al³⁺ катиони, разкриват потенциала на тази МОС за селективно улавяне на CO₂ в присъствие на N₂. По специално, наночастиците от този МОС могат да бъдат използвани като порести филтри в подходящи полимерни мембрани за следгоривно сепариране на CO₂ с цел подобряване на техните характеристики.

Благодарности

Тези изследвания са финансирани от Националната научна програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита“, одобрена с РМС #577/17.08.2018.

Литература

- [1]. Metal–Organic Frameworks (MOFs). S. Kitagawa and J. H.-C. Zhou, Guest Eds. Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 5415–6176.
- [2]. M. Benzaqui, R.S. Pillai, A. Sabetghadam, V. Benoit, P. Normand, J. Marrot, N. Menguy, D. Montero, W. Shepard, A. Tissot, C. Martineau-Corcoss, C. Sicard, M. Mihaylov, F. Carn, I. Beurroies, P.L. Llewellyn, G. De Weireld, K. Hadjiivanov, J. Gascon, F. Kapteijn, G. Maurin, N. Steunou and C. Serre, Chem. Mater. 2017, 29, 10326–10338.

Ключови думи: ИЧ спектроскопия, металорганични структури, сепариране на газове, улавяне на CO₂.

53. ВОДОРОДНИ ЕНЕРГИЙНИ ТЕХНОЛОГИИ – ПОЛИТИКИ, ТЕНДЕНЦИИ И НОВИ МАТЕРИАЛИ

М. Пандев^{1,2,*}, Д. Леви¹, Г. Райкова², В. Терзиев²,
К. Максимова-Димитрова², Б. Абрашев²

¹Единен център за иновации – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 26 Б

²Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 10

*E-mail: pandeff@gmail.com

Водородът често се счита за едно от най-добрите средства за съхраняване на енергия, получена от възобновяеми източници на енергия (ВЕИ). Използването на ВЕИ и технологии свързани с водород и горивни клетки са един от водещите начини за справяне с непрекъснато нарастващото замърсяване на околната среда, деградацията на природните ресурси, човешкото здраве и климатичните промени. Технологиите базирани на водород и горивни клетки са възприети като един от начините за създаване на „умни“ и зелени градове и повишаване качеството на живот на обществото. Водородната горивна клетка (ВГК) е разглеждана като едно от най-добрите технически решения, което има сходна продуктивност със съществуващи енергийни системи и може да работи в синергия с тях. Принципът на работа на ВГК е преобразуване на химическата енергия в електрическа. Единствените отпадни продукти от реакцията са вода и водни пари. Това осигурява чисто и устойчиво развитие базирано на възобновяеми ресурси като вятърна енергия, слънчева енергия, енергия от морски вълни и други източници. Провежданите и прилагани политики в Европейския съюз са свързани с широкомащабна трансформация на енергийния сектор. Това дава възможност водородните технологии да стават все по-атрактивни и видими както за бизнеса, така и за домакинствата, което от своя страна допринася на за пазарна насоченост и високо ниво на технологична готовност [1, 2].

Внедряването на водородни технологии е пряко свързано с използване на чисти енергийни източници, ефективно производство, транспорт, дистрибуция, съхранение и използване. От особено значение, също така е и рационалното предлагане на финансиране и жизнеспособни стимули, академични, промишлени и правителствени програми за партньорство, разработване на политики за програми за устойчива енергия и повишаване на осведомеността на обществото, подходящо наблюдение на нововъведенията и оценка на различните инструменти, пътни карти за развитие.

Изграждането на устойчива научна инфраструктура за водородни технологии в партньорство с бизнеса и индустриални обединения е ключов компонент от динамичното ѝ внедряване в реалния сектор. Този подход е възприет от ЕС и водещите икономики в света, където научния сектор, публичния сектор и бизнеса обединяват усилията си за постигане на икономика базирана на чисти технологии, осигуряваща енергийна независимост и стабилност.

Благодарности

Работата се реализира с финансовата помощ на националната научна програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита Е+, финансирана от Министерство на образованието и науката Д01-214/29.11.2018;

Национална научна инфраструктура „Съхранение на енергия и водородна енергетика“ (НИ СЕВЕ), финансирана от Министерство на образованието и науката Д01-160/28.08.2018;

Литература

- [1]. Karishma Maheshwari, Sarita Sharma, Ashok Sharma and Sanjay Verma, A Review: Fuel cell a sustainable future 6 3 (2018) 2588
- [2]. М. Пандев, D. Vladikova, P. Lucchesse, K. Angelieva, B. Abrashev, Z. Stoykov, Bulgarian Chemical Communications 49 C 2017 8

Ключови думи: водородна икономика, горивни клетки, зелена енергия, чиста енергия

54. ХИМИЧНИ И ЕЛЕКТРИЧНИ СВОЙСТВА НА КОПОЗИТИ МЕЖДУ ПЕРОВСКИТИ И СЛОЕСТИ КОБАЛТОВИ ОКСИДИ

С. Харизанова*, Е. Жечева, Р. Стоянова

Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

*E-mail: sonya@svr.igic.bas.bg

Термоелектричните материали са перспективни относно акумулиране и преобразуване на енергия. През последните години се наблюдава засилен интерес към оксиди на основата на кобалт, които проявяват интересни електрични свойства [1].

В настоящия доклад ще бъдат сравнени електричните свойства на кобалтови оксиди със слоеста и перовскитова структури, както и на композити между тях. Целта на изследването е да се изучат условията на формиране на композити между перовскити и слоести оксиди и как те влияят върху електричните им свойства. Слоестите и перовскитни оксиди са получени по методите на меката химия чрез използване на реакцията на Печини, а композитите чрез механично смилане и отгряване. Структурните и морфологични характеристики са определени чрез рентгенова дифракция и СЕМ анализи.

Обект на изследване са два състава: $\text{LaCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ с перовскитов тип структура и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ със слоеста структура. Композитите между тях се получават чрез механично смесване, таблетирание и нагряване при 900 °C за 40 часа. Съставът на композитите е: 80 т. % $\text{LaCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ и 20 т. % $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (за кратко обозначен като LCO80Ca20), както и 20 т. % $\text{LaCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ и 80 т. % $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (обозначен като LCO20Ca80). Този метод позволява да се формират композити, в които се осъществява добър контакт между частиците на двата компонента без да се променя тяхната структура и състав (Фиг. 1). Докато слоестия оксид $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ образува добре оформени кристалити с размери около 3-5 μm , то перовскитовите оксиди се състоят от сферични кристалчета с размери под 1 μm .

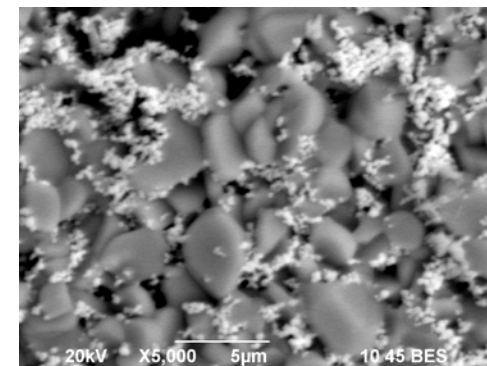
На Фигура 2 са показани зависимостите на електричното съпротивление на съставите като функция на температурата. Сравнението показва, че между 300 и 500 K композитите имат съпротивление, което е между тези на двата изходни компонента. Над 500 K, най-високо съпротивление се наблюдава при LCO80Ca20. Характерно и за композитите е, че проявяват слаба температурна зависимост на съпротивлението в сравнение с перовскита $\text{LaCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ – свойство по-близко до това на слоестия оксид $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

Наблюдаваните изменения в електрични съпротивления на композитите могат да се обяснят с размера на частиците и контакта между тях. Те касаят електронната проводимост и топлопроводността, в резултат на което термоелектричната активност на композитите става по-висока от тази на отделните съставни.

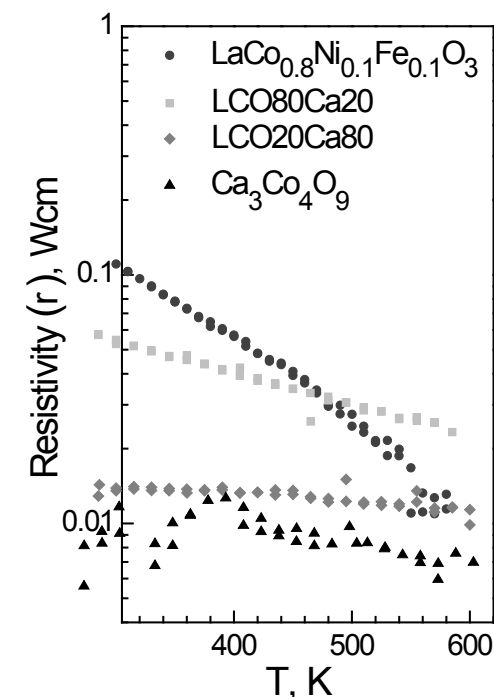
Благодарности

Структурните и морфологични свойства са определени на апаратури, включени в научната инфраструктура ИНФРАМАТ (Д01-155/28.08.2018 и Д01-284/18.12.2019),

Фигура 1. СЕМ изображение на таблетка на композита LCO20Ca80 нагрянен при 900 °C за 40 ч.



Фигура 2. Температурна зависимост на електричното съпротивление 300-600 K за перовскити на основа на кобалт, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ и техните композити.



докато електричните свойства са измерени на апаратура, включена в НИ „Съхранение на енергия и водородна енергетика“ НИ СЕВЕ, (Д01-160/28.08.2018).

Литература

- [1]. Н. Kozuka, K. Ohbayashi, K. Koumoto, Electronic conduction in La-based perovskite-type oxides, Sci Technol Adv Mater. 16(2) (2015) 026001.

Ключови думи: Перовскити на основа на кобалт, термоелектрични оксиди, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ и композитни материали.

55. ПОЛИМЕР-ОРГАНИЧНИ ФОТОЕЛЕМЕНТИ С АКТИВЕН СЛОЙ ОТ РЗНТ:РСВМ КОНСТРУИРАНИ ВЪРХУ ПЛАСТИЧНИ СУБСТРАТИ

Г. Грънчаров^{1,*}, М.-Д. Атанасова¹, Р. Калинова¹, Р. Гергова²,
Г. Попкиров², Х. Диков², М. Сендова-Василева²

¹Институт по полимери – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 103

²Централна лаборатория по слънчева енергия и нови енергийни източници – БАН
София 1784, ул. Цариградско шосе 72

*E-mail: granchar@polymer.bas.bg

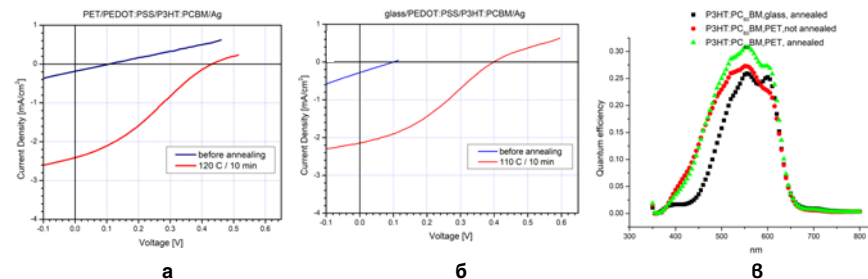
В условията на намаляване на запасите от въглеводородните горива и заплахата от глобалното затопляне, оползотворяването на възобновяемата енергия от слънчевата светлина и преобразуването ѝ в електрическа е перспективна алтернатива. В момента фотоволтаичните модули са базирани преди всичко на кристален и мултикристален силиций или тънкослойни неорганични технологии. Основните преимущества на полимер-органичните слънчеви фотоелементи са очакваната ниска цена, нетоксичност на материалите, избягване употребата на редки и скъпи химични елементи, бързото възвръщане на използваната за производството им енергия и лесното нанасяне върху различни повърхности (включително гъвкави като плат и хартия) чрез техники от типа на печатането [1,2].

Получени са полимер-органични фотоелементи (ПОФ) върху пластични субстрати от PET с активен слой от спрегнат полимер (РЗНТ) и фулереново производно (PC₆₀BM). Активният слой е нанесен центрофужно върху дупко-проводящ слой от PEDOT:PSS разположен над анод от ITO. Тънкият метален филм от Ag, служещ за катод (обратен електрод) може да е разпръснен над активния слой или над електронно-проводящ слой от наночастици на ZnO.

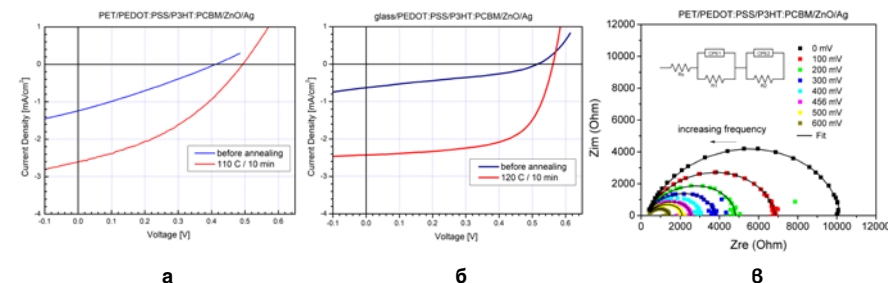
ПОФ без наличие на електронно-проводящ слой са конструирани по следната схема: PET/ITO/PEDOT:PSS/ РЗНТ:PC₆₀BM/Ag

Измерени бяха волт-амперните (V-A) характеристики на получените ПОФ, а също така и фактора на запълване, и ефективността на елементите. След капсулиране на фотоелементите с цел защита от неблагоприятни външни въздействия и повишена дълготрайност, слънчевите елементи се подлагат на термично отгряване при температура от 100-140°C, при което се получава подобрение на електрическите им х-ки. Впоследствие те бяха сравнени с тези на ПОФ конструирани по същата технология, но получени върху класически субстрати от стъкло. Беше установено, че елементите върху новите PET субстрати не отстъпват по електрически х-ки на тези разположени върху класически стъклени субстрати. На Фиг. 1 са представени V-A х-ки на светло на неотгрят и отгрят при температура 110-120°C фотоелемент върху (а) PET субстрат, (б) стъклен субстрат, както и (в) спектрите на квантова ефективност на ПОФ върху двата материала.

ПОФ в присъствието на електронно-проводящ слой от ZnO са конструирани по следната схема: PET/ITO/PEDOT:PSS/ РЗНТ:PC₆₀BM/ZnO/Ag



Фигура 1. V-A х-ки на светло на неотгрят и отгрят при температура 110–120 °C фотоелемент върху (а) PET субстрат, (б) стъклен субстрат, както и (в) спектрите на квантова ефективност на ПОФ върху двата материала.



Фигура 2. V-A х-ки на светло на неотгрят и отгрят при температура 110–120 °C фотоелемент със слой ZnO върху (а) PET субстрат, (б) стъклен субстрат, както и (в) анализ на ПОФ върху PET субстрат чрез импедансна спектроскопия.

С цел подобряване на електрическите параметри на получените ПОФ беше установено влиянието на включването на електронно-проводящ слой от ZnO. Отново бяха сравнени електрическите х-ки на елементите върху новите PET субстрати с тези разположени върху стъклените субстрати. Беше установено, че нанасянето на ZnO подобрява V-A х-ки на фотоелементите (тока на късо съединение и напрежението на отворена верига) и премахва S-образността на х-ките, което от своя страна оптимизира фактора на запълване и ефективността. На Фиг. 2 са дадени V-A х-ки на светло на неотгрят и отгрят при температура 110–120 °C фотоелемент със слой ZnO върху (а) PET субстрат, (б) стъклен субстрат, както и (в) анализ на ПОФ върху PET субстрат чрез импедансна спектроскопия.

Благодарности

Авторите изказват своята благодарност на ННП „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита“ (ЕПЛЮС)- ДО1-214/2018

Литература

- [1]. F. C. Krebs, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93 (2009) 394.
- [2]. H. J. Park, M.-Gyu Kang, S. H. Ahn, L. J. Guo, Adv. Mater. 22 (2010) E247.

56. НАНЕСЕНИ ВЪРХУ АКТИВЕН ВЪГЛЕН $M_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ($M = Cu, Co, Mn, Ni$) ФЕРИТИ КАТО КАТАЛИЗАТОРИ ЗА РАЗЛАГАНЕ НА МЕТАНОЛ

Р. Иванова^{1*}, Б. Цинцарски¹, Г. Исса¹, И. Спасова²,
Д. Ковачева², Н. Веленов³, Т. Цончева¹

¹Институт по органична химия с Център по фитохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 9

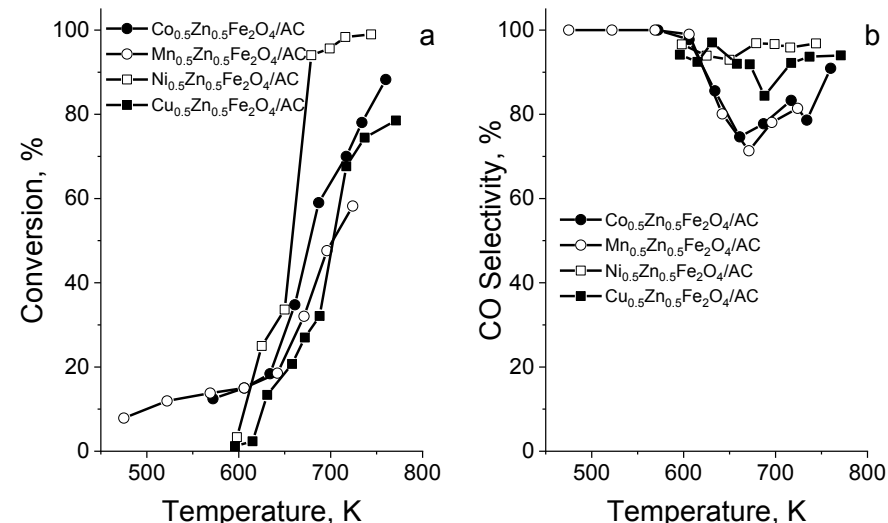
²Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

³Институт по катализ – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

*E-mail: radostinaiv@abv.bg

Изгарянето на изкопаеми горива е пряко свързано със замърсяването на въздуха, емисиите на въглероден оксид, глобалното затопляне, здравословните проблеми, търговските дефицити и енергийната сигурност. Водородното гориво е обещаваща бъдеща алтернатива на заместващите течни горива на петролна основа, тъй като предлага предимства като почти нулеви емисии на замърсители, разнообразен първичен енергиен източник, висока енергийна ефективност, а единственият страничен продукт е водата. Водата и въглеводородите се считат за най-подходящите носители за безопасно производство и съхранение на водород. Тук метанолът придобива значителен интерес поради високото съотношение Н/С и възможността да се произвежда чрез добре разработени технологии от различни източници, включително и възобновяеми. Въпреки разнообразието на процедурите, познати за освобождаване на водород от метанол, разграждането на метанола се споменава като най-прости и рентабилен метод поради липсата на допълнителни реагенти и възможността за възстановяване на необходимата енергия чрез изгаряне на освободения CO. Настоящото изследване е фокусирано върху получаването на материали на основата на активен въглен от костилки от черешки като носител на наноразмерни $M_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ($M = Cu, Co, Mn, Ni$) ферити. Изборът на феритите като активна фаза се основава на голямото разнообразие от приложенията им като катализатори или активни компоненти на катализатори, поради техните уникални структурни свойства, допълнени с термична и химична стабилност. Свойствата на композитите бяха изследвани чрез различни техники, сред които азотна физическа сорбция, прахова рентгенова дифракция, Мьосбауерова и Инфракчервена спектроскопия и температурно-програмирана редукция с водород. Разгледано бе потенциалното им приложение като катализатори в реакция на разлагане на метанол до водород и въглероден оксид. Резултатите от физикохимичните анализи показват, че активната фаза върху въглеродния носител представлява сложна смес от фино дисперсни ферити и замесен магнетит, което предполага, че каталитичното поведение на композитите зависи по сложен начин от собствената активност на всеки от компонентите на системата.

Резултатите от получените каталитични тестове (Фигура 1) показват, че синтезираните материали притежават висока активност и изключително висока селек-



Фигура 1. Температурна зависимост на разлагане на метанол (а) и селективността към CO (б) за всички изследвани образци.

тивност до CO. Този ефект е най-ясно изразен за образца, съдържащ Ni, където вероятно наличието на различни фази води до появата на синергизъм, който от своя страна благоприятства каталитичната активност в реакция на разпадане на метанол.

Благодарности

Авторите изказват Благодарности на проект КП-06-H27/9 за финансовата подкрепа. Проект BG05M2OP001-1.002-0019: „Чисти технологии за устойчива околна среда – вода, отпадъци, енергия за кръгова икономика“ (Clean & Circle), за развитие на Център за компетентност.

Ключови думи: разлагане на метанол, активен въглен, катализатори, наноразмерни цинкови ферити

57. ТЕРМОДИНАМИЧНИ МОДЕЛИ ЗА ТВЪРДО-ТЕЧНО-ГАЗ СТАБИЛНО И МЕТАСТАБИЛНО РАВНОВЕСИЕ В ПРИРОДНИ И ИНДУСТРИАЛНИ ФЛУИДИ

Х. Христов*

¹Факултет по Природни Науки, Шуменски Университет
Шумен 9700, ул. Университетска 115

*E-mail: ch.christov@shu.bg

Компютърни термодинамични модели, които предвиждат поведението на разтворите и твърдо-течно-газ равновесието с точност, близка до експерименталната имат широко приложение. Те могат да симулират комплексните изменения протичащи в природата, и могат точно да дублират условията на протичане на тези процеси. Провеждането на подобно лабораторно изследване е много труден и скъп процес. Ето защо, подобни модели биха могли да бъдат мощно предвиждащо и интерпретиращо средство при изучаването на геохимията на природните води и минералните депозити, при решаването на екологични проблеми, и при оптимизирането на индустриални процеси. Разработването на точни и надеждни модели за природни системи, отчитайки тяхната комплексност и динамика, е труден и предизвикателен процес, изискващ сериозни познания в много области на природознанието (химията, физиката, и физикохимията, химичното равновесие, и термодинамиката) и компютърните науки, и значителен опит. Природните системи са отворени системи намиращи се постоянно в динамично състояние, и техните най-важни характеристики са комплексност, чувствителност и подвижност. Поради това, параметризацията на всеобхватен модел за природна система изисква използването в единен комплекс на всички достъпни експериментални лабораторни и полеви данни от всякакъв тип. Този тип модели трябва да отчитат всички възможни течни и твърди компоненти и равновесни реакции и тяхната динамика, т.е. вариране с температурата, налягането, рН, състав на разтворите, и стехиометрията на твърдите фази.

Подхода на специфично взаимодействие за описване свойствата на електролитни разтвори, въведен от Кенет Питцер [1,2] е едно изключително научно откритие във физикохимията, което значително ускори конструирането на точни термодинамични модели. Малкият брой моделни параметри, отчитащи йонните взаимодействия дори и във високо-концентрирани многокомпонентни разтвори и сравнително несложните фундаментални уравнения, позволяващи сравнително лесно компютризиране допринасят за това подхода на Питцер да стане най-широко използваният във термодинамичните изследвания и в научната литература. Поради това, че в модела описването на течната фаза се базира на свободната енергия на разтвора, всички фундаментални уравнения за активностните свойства са съвместими. Това позволява различен тип данни (активност на водата, осмотични коефициенти, Е.Д.С., данни по разтворимостта и др.) да бъдат използвани при определянето на моделните параметри и изчислението на други термодинамични функции [3-7]. Параметризирането на моделите интегрира всички достъпни експериментални данни в единична функционална форма, която може да бъде екстраполи-

рана за симулирането поведението на широк спектър от природни и индустриални комплексни системи при необходимите за изследването условия. Валидирането на съответния модел включва сравнение между моделните предвиждания и такива данни, които не са използвани при подбора на моделните параметри [3-7].

Авторът е разработил коректни модели, базирани на семиемпиричните уравнения на Питцер за повече от 150 бинерни и 200 смесени тройни и многокомпонентни разтвори при стандартна температура ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) [4,5]. Температурно-вариращата база от данни (от 0 до 250(300) $^{\circ}\text{C}$) включва повече от 1000 моделни параметъра за повече от 150 модела за различни морски тип бинерни и смесени подсистеми [3, 6,7], както и такива описващи поведението на алуминия в природните флуиди [5]. Определени са важни термодинамични характеристики (термодинамичното произведение на разтворимост ($\ln K_{\text{sp}}^{\circ}$), стандартната моларна Гиббс свободна енергия на реакцията на синтез на двойни соли ($D_f G_m^{\circ}$), стандартната моларна Гиббс свободна енергия на образуване ($D_f G_m^{\circ}$) за по-вече от 250 твърди фази: различен тип прости соли, двойни и тройни соли, или твърди разтвори [3-7]. Разработената от автора термодинамична база от данни (ТДБД) е широко използвана при моделирането на природни системи в широк диапазон от температура (от минусови температури до 300 $^{\circ}\text{C}$), концентрация на разтворите (от 10^{-8} до 50 m) и налягане ($\leq 200\text{ atm}$). Голяма част от разработените модели за течните и твърдите фази са директно внедрени в най-мощните и най-широко-използвани бази от термодинамични данни, и имат съществен принос при конструирането на световната база данни на CODATA и NIST/NBS, IUPAC (Aqua Solution Software of Analytical Chemistry Division и IUPAC thermodynamic database of Selenium), www.geochem-model.org (China Academy of Sciences); FREEZCHEM и NASA, ТДБД на DOE (US Department of Energy), USGS (US Geological Survey), BRGM (French Geological Survey), JESS (Joint Expert Speciation System), NIS (Nuclear Information System) и NEA (Nuclear Energy Association). По-вече от 200 модела за твърдо-течно равновесие са внедрени в най-мощните бази от термодинамични данни, разработени за определяне на стратегиите за съхранение на ядрените отпадъци на САЩ ("data.ypr" thermodynamic database of Yucca Mountain Project), Европейският съюз (THEREDA: Германия; ANDRA: Франция), и Канада (NWMO) [3, 5-7].

Благодарности

Работата е подкрепена от Европейския фонд за регионално развитие в рамките на ОПЕРАТИВНА ПРОГРАМА „НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ ЗА ИНТЕЛИГЕНТЕН РАС-ТЕЖ 2014-2020“ (ОП НОИР) и в рамките на проекта ЦВП "Университети за Наука, Информатика и Технологии в е-обществото (УНИТЕ)" BG05M2OP001-1.001-0004", както и от проект No. RD-08-120/03.02.2020 на Шуменски Университет

Литература

- [1]. K. Pitzer, J. Phys. Chem. 77 (1973) 268-277.
- [2]. K. Pitzer. In *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd ed. (ed. K. Pitzer), p.p. 75-153. CRC Press, Boca Ration (1991).
- [3]. C. Christov, N. Moller, *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, (2004) 3717-3739.
- [4]. J.-H. Park, C. Christov, A. Ivanov, M. Molina, *Geophysical Research Letters*, 36, (2009) L02802
- [5]. C. Christov, *J. Chem. Thermodynamics* 37 (2005) 1036-1060.
- [6]. C. Christov, *J. Chem. Eng. Data*, 54 (2009) 2599-2608
- [7]. C. Christov *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71 (2007) 3357-3369.

58. АКТИВЕН ВЪГЛЕН ОТ ОТПАДНИ МОТОРНИ МАСЛА: СИНТЕЗ И ПРИЛОЖЕНИЕ КАТО НОСИТЕЛИ НА НАНОРАЗМЕРНИ Fe-Cr ОКСИДИ

Г. Исса^{1*}, С. Маринов¹, Н. Велинов², Д. Ковачева², И. Спасова², Т. Цончева¹

¹Институт по органична химия с Център по фитохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 9

²Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

*E-mail: issa@abv.bg

Устойчивото опазване на околната среда предвижда развитие и приложение на ефективни технологии, които могат не само да сведат до минимум вредните емисии, но и да осигурят пълноценно оползотворяване на отпадните странични продукти. По-настоящем транспортният сектор се счита за основен източник на замърсители. Сред тях използваните моторни масла представляват значителен екологичен проблем, тъй като не се разграждат при обикновени условия и съдържат канцерогенни и токсични химични съединения, като полициклически ароматни въглеводороди с висок вискозитет, кислород-съдържащи съединения, смоли, лакове и др. Известно е, че активните въглени притежават нееднородна микро/мезопореста структура, а също така и регулируеми химични свойства на повърхността, дължащи се на присъствието на различни киселинни и основни повърхностни функционални групи. Използването на активните въглени като носители при получаването на наноразмерни мултикомпонентни материали е предпоставка за поддържане на активната фаза във високодисперсно състояние, генериране на нови каталитични свойства в редица каталитични реакции [1]. От друга страна, наноразмерните композитни материали разкриват практически неограничени възможности за оптимизиране на свойствата на катализаторите чрез възникване на сложни електронни ефекти, произтичащи от изграждането на смесени оксидни структури и/или интерфейсни слоеве, с което се регулира дисперсността, морфологията, редукционните и каталитичните свойства на материалите. Съществен резултат от предишни наши изследвания [1] е разработването на активни въглени, на основата на отработено моторно масло. Авторите установяват, че тези активни въглени са подходящи носители за стабилизиране на силно дисперсни желязо, цинк и цинк феритни наночастици. Цел на настоящото изследване е разработване на наноразмерни мултикомпонентни катализатори на основата на активен въглен, синтезиран от смес от отработено моторно масло и полимерни отпадъци от полиетилен терефталат (AC_MMT) или термопластични фенол-формалдехидни смоли (AC_MMF). Отправна точка в изследванията е разкриването на основните свойства на получените активни въглени и тяхното влияние върху формирането на хром- и/или желязооксидната фаза. За придобиване на нова информация за структурата и функционалните особености на получената серия въглеродни материали бе използван комплекс от физикохимични методи. Получените активни въглени на основата на отработено моторно масло притежават висока специфична повърхност и добре развита микро- и мезопореста структура. Повърхностните функционални групи са определени количествено по метода на Бюм. Установено е наличието на киселинни (главно карбонилни) и базични групи. Рентгеновите дифрактограми на получените желязни модификации съдържат интензивни рефлексии, които се дължат на стенно центрирана кубична структура на Fe_3O_4 със

среден размер на кристалитите 10 nm за Fe/AC_MMT и 14 nm за Fe/AC_MMF. При последния се наблюдават рефлексии, типични за присъствието на хематит Fe_2O_3 с размер 33 nm. В рентгенограмите на монокомпонентните хромни модификации не се наблюдават никакви рефлексии, типични за присъствие на хромоксидна фаза, което свидетелства за нейната фина дисперсност. При 1Fe1Cr/AC_MMT се регистрират много широки рефлексии на смесена хром-желязо оксидна шпинална фаза ($\text{Cr}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$). При 1Fe1Cr/AC_MMF се наблюдават и магнетитни частици със среден размер на кристалитите 7 nm. Мъосбауеровите спектри на всички модификации съдържат секстетни и дублетни компоненти (Таблица 1). Секстетният компонент (Sx1) в спектъра на Fe/AC_MMF с относително тегло 12 % съответства на наличие на малки количества хематит.

Таблица 1. Мъосбауер параметри на всички желязни модификации

Sample	Components	δ , mm/s	$\Delta(2\epsilon)$, mm/s	B_{hf} , T	Γ_{exp} , mm/s	G, %
Fe/AC_MMF	Sx1- $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$ - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.38	-0.17	50.9	0.30	12
	Sx2- $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$ - $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.30	0.01	48.6	0.50	37
	Sx3- $\text{Fe}^{2.5+}_{\text{octa}}$ - $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.60	0.02	43.8	1.49	42
	Db - $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$	0.34	0.69	-	0.61	9
1Cr1Fe/AC_MMF	Sx1- $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$ - $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.30	0.00	48.5	0.66	3
	Sx2- $\text{Fe}^{2.5+}_{\text{octa}}$ - $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.60	0.00	44.0	0.64	4
	Db - $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$	0.34	0.99	-	0.76	93
Fe/AC_MMT	Sx1- $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$ - $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.30	0.00	47.9	0.64	14
	Sx2- $\text{Fe}^{2.5+}_{\text{octa}}$ - $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.60	-0.03	43.2	2.68	53
	Db - $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$	0.34	0.77	-	0.74	33
1Cr1Fe/AC_MMT	Db - $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$	0.35	1.04	-	0.72	100

Основната част от спектъра се състои от секстети (Sx2 и Sx3), които отговарят на Fe^{3+} и $\text{Fe}^{2.5+}$ йони с високо относително тегло, съответно в тетраедрична и октаедрична позиция на магнетит. Тези секстети се наблюдават и при добавянето на хром към желязото (1Cr1Fe/AC_MMF). Fe^{3+} йони в тетраедрична и октаедрична позиция се регистрират и при Fe/AC_MMT. Липсата на секстет при последния вероятно се дължи на формиране на смесена Cr-Fe оксидна шпинална фаза. Появата на дублетна част с високо относително тегло на всички модификации разкрива също наличие на суперпарамагнитни фази, като Cr-заместен хематит, Cr-заместен магнетит и стехиометричен FeCr_2O_4 . В заключение ще се отбележи, че активните въглени на основата на отработено моторно масло са перспективни материали, като носители за стабилизиране на фино дисперсни желязо- и хромоксидни наночастици. Въглеродният носител активно участва във формирането на сложна оксидна фаза, състояща се от Cr-заместени магнетит и хематит и стехиометричен Cr-Fe шпинелен оксид. Дисперсността, окислителното състояние и локализацията на нанесените частици могат да бъдат контролирани чрез текстурните особености на въглеродната матрица.

Благодарности

Авторите изказват благодарност за финансирането по проект на МОН от Национална програма „Млади учени и постдокторанти“ DCM#577/17.08.2018 и проект ФНИ КП-06-H27/9.

Литература

- [1]. Т. Tsoncheva, A. Mileva, S.P. Marinov, D. Paneva, N. Velinov, I. Spassova, A. Kosateva, D. Kovacheva, N. Petrov, Micro and Mesoporous Mater. 259 (2018) 9.

Ключови думи: активен въглен, желязо- и хромоксидни наночастици

59. КОБАЛТОВ ФЕРИТ И ФОТОКАТАЛИЗАТОРИ ОТ ТИПА „ЯДРО/ОБВИВКА“ НА НЕГОВА ОСНОВА ЗА РАЗГРАЖДАНЕ НА ОРГАНИЧНИ МОЛЕКУЛИ КАТО ЗАМЪРСИТЕЛИ НА ВОДИ

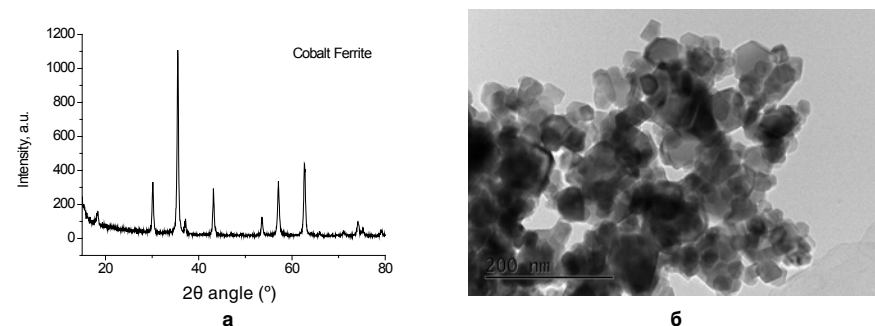
Й. Захариева*, М Цветков, Д. Еленкова, М. Миланова

Факултет по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски“
София 1164, бул. Джеймс Баучър 1

*E-mail: j.zaharieva@chem.uni-sofia.bg

Наноструктурите от типа „ядро/обвивка“ („core/shell“) представляват тънки слоеве върху повърхността на фини частици [1-3]. Техните физични и химични свойства зависят от структурата на ядрото, обвивката, границата между тях. Чрез контролиране на химичния състав и размер на ядрото и обвивката могат да се модифицират свойствата на наноструктурите. При това се променя химичната активност на частиците, тяхната каталитична активност, оптичните, магнитни и електрични свойства [1-3].

Представените резултати се отнасят до изследвания, свързани със синтез, охарактеризиране и фотокаталитична активност на кобалтов ферит, получен чрез твърдофазен синтез, CF-TS, механохимична активация, CF-MA, и зол-гел метод CF-SG, както и синтезирани на основа на кобалтов ферит чрез зол-гел метод композити от

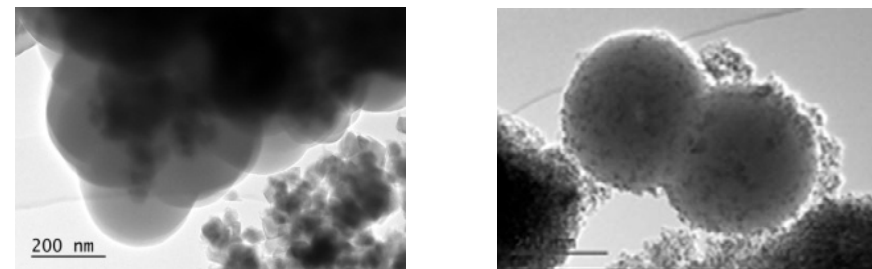


Фигура 1. Рентгенопрахова дифрактограма на CoFe_2O_4 , получен чрез зол-гел метод (а) и ТЕМ-изображение на същата проба (б)

типа „ядро/обвивка“, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ и $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Чрез рентгенова прахова дифракция и трансмисионна електронна микроскопия е доказан съставът и морфологията на получените образци (Фиг. 1а, б). На ТЕМ-изображението се вижда добре кристализиран материал, в добро съвпадение с резултатите от рентгеновата дифракция (Фиг. 1б).

В Таблица 1 са дадени резултатите от рентгенова прахова дифракция на получения по приложените синтетични процедури кобалтов ферит, както и установената фотокаталитична активност при разграждане на багрилото малахитово зелено под

действие на ултравиолетова светлина. Добра активност показват получените чрез твърдофазен синтез и механоактивация проби от чист кобалтов ферит, макар, че е по-ниска от тази на известния фотокатализатор TiO_2 -P25, Degussa, както и на други синтезирани и изследвани от нас фотокатализатори. Полученият по зол-гел метод образец показва най-слаба активност, като стойността на скоростната константа е близка до тази при фотолиза.



Фигура 2. ТЕМ-изображение на $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (а) и $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (б)

Таблица 1. Параметри и фотокаталитична активност на кобалтов ферит, получен по различни методи: параметър на кристалната решетка, a_0 (Å); размер на кристали, D , nm; напрежение на кристална решетка, ϵ ; скоростна константа, k .

Проба	a_0 , Å	D , nm	ϵ , $\times 10^{-3}$, a.u.	k , $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
CF-TS	8.3840	73.5 ± 0.2	2.05	5.73 ± 0.38
CF-MA	8.3827	57.9 ± 0.3	2.31	5.33 ± 0.31
CF-SG	8.375(9)	38.21	0.00	1.9

Успешното получаване на композити на основа на кобалтов ферит от типа $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ и $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ е доказано чрез ТЕМ (Фиг. 2).

Благодарности

Изследванията са проведени по проект BG05M2OP001-1.002-0019 „Чисти технологии за устойчива околна среда – води, отпадъци, енергия за кръгова икономика“

Литература

- [1]. V. Srdić, et al., Proc. Appl. Ceramics 7 (2013) 45.
- [2]. L. Wang, et al., J. Mater. Chem. 18 (2008) 2629.
- [3]. F. Bao, et al., Langmuir 25 (2009) 10782.

Ключови думи: кобалтов ферит, композити, фотокатализ, малахитово зелено

60. ИЗПОЛЗВАНЕ НА ВЪГЛЕРОДЕН НАНО-КОМПОЗИТ ЗА ПОДОБРЯВАНЕ НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНИТЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА LiMnO_2

К. Банов^{1,*}, И. Попов¹, Д. Иванова², Б. Банов¹

¹Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН

София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 10

²Химикотехнологичен и металургичен университет

София 1756, бул. Св. Климент Охридски 8

*E-mail: k.banov@iees.bas.bg

Поради рязкото нарастване на енергийните потребности на съвременното общество, има спешна нужда от разработването на активни електродни материали (АЕМ) за перспективни литиево йонни батерии (ЛИБ), които да притежават висока енергийна плътност, подходящи електрохимични характеристики, да са евтини и екологично съобразни. Цената на кобалта и никела на световните пазари расте постоянно, като за последните 20 г. е нараснала почти 10 пъти. За замяна на тези основни компоненти се работи активно от различни групи по света, като всяка от тях има определени виждания и собствена насока на развитие [1, 2]. Като основни конкуренти на съществуващите в момента на пазара и използвани АЕМ се считат литиево железният фосфат LiFePO_4 и катодните материали на база манган, като LiMn_2O_4 шпинел, слоестият LiMnO_2 или Li_2MnO_3 със структура тип каменна сол [2]. Всички съединения отговарят на поставените изисквания за висока енергийна плътност и екологична съвместимост, като цената на изходния материал, манганов диоксид MnO_2 е изключително ниска, под 2 \$ за килограм. Това прави предлаганите интензивни изследвания АЕМ много привлекателни и перспективни.

Реализирането обаче на ефективно работещ електрод е сложен и комплексен процес и не е достатъчно само качествен синтез на един АЕМ, особено, когато става дума за работа при високи скорости на разряд и заряд. Изследователите прилагат различни подходи, като покриват АЕМ с различни проводящи въглеродни добавки по време на синтез за подобряване на електронната проводимост на частиците. В последно време много често за подобряване на проводимостта се използват различни наноматериали, като: нано тръби, фулерени и графени. Всеки един от тези материали е електрохимично неактивен, а неговото производство е сложно и цената висока.

Цел на настоящото изследване е да се намери приемлив компромис, който да подобрява електрохимичното поведение на използвания АЕМ и да позволява работа при високи скорости на заряд и разряд. Използване на евтин смесен въглероден неразделен и непречистен наноккомпозит като допълнителна опроводяваща добавка може да е разковничето. Като такъв е избрана смес от въглеродни нанотръбички, графен и фулерен (ВНТГФ) (CNT/graphene/fullerene – CNT/G/F), а за стандартен тестови катоден материал е използван LiMnO_2 , синтезирани преди това от колектива.

Използването на иновативен подход при разработването на тестови електроди и включването на допълнителен компонент (ВНТГФ) в количество от 10% от това на

електрода е позволило на колектива да реализира в голяма степен електрохимични характеристики на синтезираните АЕМ при високи скорости на заряд / разряд. Във всички експерименти отношението на токовете на заряд / разряд е в отношение 1:2. Използването на LiMnO_2 в ниско волтовата област от 4.0 V до 2.2 V, е позволило на колектива да постигнал използваемост от 48 % на АЕМ спрямо теоретичния капацитет от 285 mAh g⁻¹, което съответства на 135 mAh g⁻¹ при токово натоварване от 0.5 C. При по-ниска токова плътност от 0.25 C отдаваният капацитет надхвърля 168 mAh g⁻¹, което е определено постижение, тъй като в литературата подобен капацитет от 150-160 mAh g⁻¹ се цитира, като постижение при токово натоварване от 0.1 C. Материалът е изпитан и при токово натоварване от 5 C, като тогава капацитетът спада почти два пъти до 68 mAh g⁻¹, но продължава да се циклира успешно и устойчиво, без допълнителна загуба на капацитет в продължение на повече от 25 цикъла.

Разработеният иновативен подход за използване на смес от въглеродни нанотръбички, графен и фулерен (ВНТГФ) (CNT/graphene/fullerene – CNT/G/F), показва, че предлаганата технология е успешна и индустриално приложима и съответства на TRL5-6. За постигане на индустриална приложимост на проведените изследвания, технологията трябва да се оптимизира и настрои към съществуващото индустриално производство и параметри.

Благодарности

Проведените изследвания са частично подкрепени финансово от Българското министерство на Образованието и Науката по национална програма „Е Плюс“ – „Ниско въглеродна енергетика за транспорта и дома“, проект D01-214/2018, „Националната пътна карта“, (2017-2023), за изграждане на споделена изследователска инфраструктура, изследователска програма „Съхранение на Енергия и Водород“, НИСЕВЕ, D01-160/28.08.18 и изследвания проведени по НОИР „Център по Компетентност- ХИТМОБИЛ“, „Технологии и системи за генериране, съхранение и потребление на чиста енергия“, BG05M20P001-1.002-0014-C01.

Литература

- [1]. G.Vitins and K. West, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 8 (1997) 2590
- [2]. N. Nitta, F.Wu, J.Tae Lee, G. Yushin, Materials Today, Vol. 18, No. 5, (2015) 252

Ключови думи: наноккомпозити, графен, електрохимични характеристики

61. ЛИТИРАНИ МАНГАНОВИ ОКСИДИ, ПРИГОТВЕНИ ПО РАЗЛИЧНИ МЕТОДИ

К. Банов^{1,*}, Р. Бокурешлиева¹, Д. Иванова², Б. Банов¹

¹Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 10

²Химикотехнологичен и металургичен университет
София 1756, бул. Св. Климент Охридски 8

*E-mail: k.banov@iees.bas.bg

Въпреки, че литиево йонните батерии (ЛИБ) са на пазара повече от 20 години, те все още са обект на интензивни изследвания. Това се дължи основно на стремглаво покачващата се цена на използваните суровини като кобалт и никел. Много групи по света водят интензивни изследвания с цел намаляване на тези определящи цената на активните електродни материали (АЕМ) компоненти. Все повече изследователи обръщат внимание на АЕМ от типа на литиево железен фосфат LiFePO_4 , както и на катодните материали на база манган, като LiMn_2O_4 , LiMnO_2 или Li_2MnO_3 [1]. Новите регулаторни регламенти на ЕС налагат нови правила, които принуждават изследователските колективи да обрънат внимание към „зелени и екологични материали“, които да бъдат използвани в новите високо ефективни и лесно рециклируеми системи за съхранение на енергия. Изброените по-горе АЕМ базирани на манганов диоксид изцяло покриват наложените строги изисквания на Европейския съюз, като предлагат, висок специфичен капацитет, дълъг цикличен живот и като резултат висока специфична енергия.

Цел на настоящото изследване е да бъдат синтезирани следните АЕМ LiMnO_2 и Li_2MnO_3 , като се използва целия натрупан опит на колектива и данни от световната литература, като се отчитат всички специфики. За целта са използвани три различни метода на изготвяне на АЕМ: твърдофазен, зол-гел и по метода на самоподдържащо горене (self-combustion reaction, SCR).

Цел на провежданите синтези е получаване на АЕМ с контролирани параметри: размер на частиците, специфична повърхност и висока кристалност. И трите метода позволяват получаване на наноразмерни образци, като размерите зависят от метода на получаване в голяма степен. Така, най-малки размери на частиците и най-лесно са получени образците, изготвени по зол-гел технология, като техният размер е от 50-80nm, докато при метода на самоподдържащо горене размерите достигат повече от 170nm. Най-големи частици са получени при метода на твърдофазен синтез, като размерите достигат почти 450-650nm. Така получените частици са подложени на физикохимично охарактеризиране при използването на стандартни методи, които включват: рентгеноструктурен анализ, BET, живачна порометрия, а за вникване в морфологията са направени SEM снимки и EDX анализи. Получените рентгенограми са математически обработени и е установено пълно съвпадение със съответните стандартни XRD картички. На база получените данни са направени определени изводи, които след това са съпоставени с получените електрохимични тестове. За електрохимичното охарактеризиране са използвани специални моделни електроди и три електродни тестови клетки със сравни-

телен електрод, който позволява да се следят настъпващите изменения в потенциала по време на провежданото електрохимично изпитване. Клетките бяха слобени в сух аргонов бокс с влага под 10ppm.

Електродите представляват експандирана никелова мрежа, върху която са запресовани тестваните АЕМ предварително смесени с патентована от колектива опроводяваща добавка ТАВ (Teflonized Acetylene Black), която включва ацетиленови сажди, предварително тefлонизирани, като по този начин играе ролята на проводящ и свързващ агент. Използваната пропорция е 90 % АЕМ и 10 % ТАВ. Така изготвените електроди, притежават порестост от 75 %, като осигуряват пълен достъп на електролит до всяка частица, елиминирайки дифузионните ограничения. Последните са особено забележими при високи скорости на заряд и разряд (регистрирани като поляризация и ниска използваемост на АЕМ). Електролитът представлява LiPF_6 в $\text{EC}:\text{DMC}=1:1$ в обемно отношение. Тестовите електроди бяха изготвени по две различни технологии, „суха“ и „доктор блейд“ (намазна със скалпел). При намазаната технология пропорцията беше различна, 70 % АЕМ, 20 % проводима добавка (ацетиленови сажди) и 10% свързващо вещество, в случая PVdF. От описанието по-горе се вижда разликата в патентованата ТАВ добавка и мокрото изпълнение, което е особено важно за индустриално приложение. Освен в специалните три електродни клетки АЕМ бяха тестовани и в реални клетки тип CR2032. Разлика в количествата и размерите на тестовите клетки и стандартните CR2032 няма и резултатите са съпоставими. Тестовият протокол е СС с ограничение на зарядното и разрядното напрежение, както следва: за LiMnO_2 от 2–4.5 V и за Li_2MnO_3 от 2–4.4 V. Използваният режим е 0.1 C, а получените капацитети са както следва: за LiMnO_2 е 215 mAh g^{-1} на първия разряд (75 % от теоретичния) [1], като за Li_2MnO_3 това е 252 mAh g^{-1} при 458 mAh g^{-1} теоретичен ($2 \times 229 \text{ mAh g}^{-1}$) [1]. Така постигнатите капацитети са много добри като се има предвид, че за LiMnO_2 се получава около 140 mAh g^{-1} . [1] а за Li_2MnO_3 , литературата дава обикновено под 180 mAh g^{-1} [1].

Разбира се, тука играят роля много фактори, но при съпоставими условия се вижда, че използването на комплексен подход на синтез и правилно подбрани прекурсори е възможно даден АЕМ да бъде оптимизиран и предложен на индустрията.

Благодарности

Проведените изследвания са частично подкрепени финансово от Българското министерство на Образованието и Науката по национална програма „Е Плюс“ – „Ниско въглеродна енергетика за транспорта и дома“, проект D01-214/2018, „Националната пътна карта“, (2017-2023), за изграждане на споделена изследователска инфраструктура, изследователска програма „Съхранение на Енергия и Водород“, НИСЕВЕ, D01-160/28.08.18 и изследвания проведени по НОИР „Център по Компетентност- ХИТМОБИЛ“, „Технологии и системи за генериране, съхранение и потребление на чиста енергия“, BG05M20P001-1.002-0014-C01.

Литература

[1]. N. Nitta, F.Wu, J.Tae Lee, G. Yushin, Materials Today, Vol. 18, No. 5, (2015) 252

Ключови думи: манганови оксиди, електрохимични характеристики

62. СИЛИЦИЕВ АНОД ПОЛУЧЕН ОТ ОТПАДЕН СИЛИЦИЕВ ПРАХ

К. Банов^{1*}, Т. Петков¹, Д. Иванова², Б. Банов¹

¹Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 10

²Химикотехнологичен и металургичен университет
София 1756, бул. Св. Климент Охридски 8

*E-mail: k.banov@iees.bas.bg

Литиево йонните батерии (ЛИБ) са на пазара повече от 20 години, но те все още са обект на интензивни изследвания. Това се дължи основно на нарастващото потребление на „преносима“ „зелена“ електроенергия и постоянно повишаващите се изисквания за все по-голям капацитет на батериите и възможност за „бърз“ заряд. Тези изисквания поставят нови предизвикателства пред изследователските екипи по света по отношение на материалите, така и по отношение на дизайна на самите електроди.

Новите регулаторни регламенти на ЕС налага нови правила, които принуждават изследователските колективи да обърнат внимание към „зелени и екологични материали“, които да бъдат използвани в новите високо ефективни и лесно рециклируеми системи за съхранение на енергия. Силицият е една прекрасна алтернатива на сега използваните въглеродни материали, поради високите си специфични характеристики, разрядно напрежение близко до това на чистия литиев електрод и специфичен капацитет, почти колкото на чистия литиев електрод. От друга страна той е изключително екологичен материал и в изобилие, което отговаря на новите изисквания на времето. Разбира се, зад тези „преимущества“ се крият и много не решени проблеми, които трябва да превърнат този, високо капацитивен активен електроден материал (АЕМ) в надежден и перспективен заместник на широко използвания сега въглероден (графитов) анод.

Цел на настоящото изследване да бъдат проверени възможностите за използване на различни отпадни продукти от полупроводниковата промишленост, като високо капацитивни аноди в съвременни ЛИБ. Провежданите изследвания са насочени към разработване на „индустриално приложим“ подход за замяна на използвания в момента аноден материал с цел повишаване на специфичните характеристики на промишлено произвеждани образци.

Провежданите изследвания са насочени основно към подбор на изходен материал (силициев прах, с различна гранулометрия), директно или чрез минимално модифициране, като анод в ЛИБ. За целта са избрани два отпадни продукта, единият силициев наноразмерен прах с размер на частиците от 30–50 nm, а другият отпаден продукт получен при рязането на силициеви пластини. Последният е замърсен със силициев карбид (SiC), който трябва да бъде отстранен преди употребата на получения чист силициев микро и нано размерен прах. В това изследване наноразмерният силиций се използва за референтен материал (вътрешен стандарт), а не е цел на провежданите експерименти.

Разработена е многостъпкова процедура за разделянето на чистия силициев прах от замърсващия го SiC. Чистотата на получените проби е установена с XRD анализ и съпоставена съответните стандартни картички (файлове). На база получените данни са направени определени изводи, които след това са съпоставени с получените предварителни електрохимични тестове. За електрохимичното охарактеризиране са използвани специални моделни електроди и три електродни тестови клетки тип CR2032 със сравнителен електрод, който позволява да се следят настъпващите изменения в потенциала по време на провежданото електрохимично изпитване. Клетките са сглобени в сух аргонов бокс с влага под 10 ppm.

Електродите представляват експандирана никелова мрежа върху, която са запресовани АЕМ, в дадения случай силиций в смес с ТАВ. Използваната пропорция е 50 % АЕМ и 50% ТАВ. Използваният електролит представлява LiPF₆ в EC:DMC=1:1 в обемно отношение. Използван е стандартен електролит без добавки, които да подобрява електрохимичното поведение на силициевия електрод. Това е направено с цел получените резултати да могат да бъдат лесно трансферирани към полу-промишлени изпитания, а не да останат „научни достижения“. Тестовите електроди бяха изготвени по две различни технологии, „суха“ и мокра („доктор блейд“ намазана със скалпел).

Тестовият протокол е съобразен със стандартния такъв прилагания по света: 3 формиращи цикъла при ток на заряд/разряд от 0.25 C, след което токът на заряд и разряд нараства до 1 C. Горната и долна граница на циклиране са съответно 0.05 V и 1.0 V. Електродите показваха стабилен обратим специфичен капацитет от 1102 mAh g⁻¹ на 5, 938 mAh g⁻¹ на 50, и 833 mAh g⁻¹ на 75 цикъли. Резултатите са съпоставими с постигнатите от други автори 778 mAh g⁻¹ на 200 цикъл при употреба на специален електролит с добавка на FEC [1].

Благодарности

Проведените изследвания са частично подкрепени финансово от Българското министерство на Образованието и Науката по национална програма „Е Плюс“ – „Ниско въглеродна енергетика за транспорта и дома“, проект D01-214/2018, „Националната пътна карта“, (2017–2023), за изграждане на споделена изследователска инфраструктура, изследователска програма „Съхранение на Енергия и Водород“, НИСЕВЕ, D01-160/28.08.18 и изследвания проведени по НОИР „Център по Компетентност – ХИТМОБИЛ“, „Технологии и системи за генериране, съхранение и потребление на чиста енергия“, BG05M20P001-1.002-0014-C01.

Литература

[1]. M.Jena, T.N. Raj, N.Singh, Mat.Scie.& Engin. Vol.232-235, 2019, p.61-67

Ключови думи: силициеви наноструктури, електрохимични характеристики

63. ВЛИЯНИЕ НА СИНТЕТИЧНАТА ПРОЦЕДУРА ВЪРХУ ФОТОКАТАЛИТИЧНАТА АКТИВНОСТ НА ДИРЕКТНА Z-СХЕМА $g-C_3N_4/NiWO_4$ ЗА РАЗГРАЖДАНЕ НА ОРГАНИЧНИ ЗАМЪРСИТЕЛИ ВЪВ ВОДИ

М. Цветков*, Е. Енчева, М. Миланова

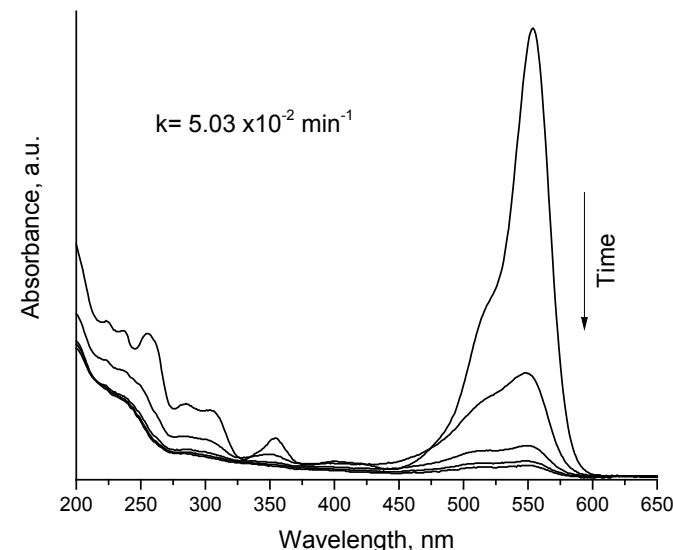
Факултет по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски“
София 1164, бул. Джеймс Баучър 1

*E-mail: mptsvetkov@gmail.com

Приложението на хетерогенния фотокатализ за разграждане на органични замърсители във води и въздух е една от най-актуалните теми в научните среди през последните няколко десетилетия. Независимо от това, обаче, намирането на „златен стандарт“ сред стотиците изследвани катализатори все още е непосилна задача. Като такъв до преди 5 години се приемаше композит от две полиморфни модификации на титанов диоксид (анатаз и рутил в съотношение 80:20). Независимо от големия брой изследвания, обаче, основният му недостатък да е активен само при облъчване с ултравиолетова светлина не беше преодолян. Поради тази причина в последните години сериозно внимание се отдели на множество други полупроводникови материали с потенциално приложение като фотокатализатори. Сред тях особено интересен се оказа неорганичният полупроводников полимер $g-C_3N_4$, който лесно се получава при процес на термична полимеризация от азот-съдържащи органични съединения. Независимо от това, че е активен при облъчване с видима светлина, той също страда от редица недостатъци. Най-сериозният от тях е бързата рекомбинация на фотогенерираните двойки електрон/дупка. Този недостатък може да се преодолее чрез включването му в нанокompозити с подходящи полупроводникови материали.

Представеното изследване е комплексно и цели да установи влиянието на прекурсора върху фотокаталитичните свойства на получения $g-C_3N_4$, както и на синтетичната процедура при получаване на нанокompозити от $g-C_3N_4/NiWO_4$. За целта бяха използвани три от най-популярните в научната литература изходни вещества (карбамид, тиокарбамид и дициандиамид) за получаване на въглероден нитрид чрез процес на термична полимеризация. Получените катализатори бяха подложени на редица физикохимични методи за охарактеризиране с цел установяване на техните структурни, морфологични и оптични свойства, а именно рентгенова дифракция, ТЕМ, СЕМ, UV-VIS, флуоресцентна спектроскопия и ИЧ спектроскопия. Охарактеризиранияте материали бяха приложени за фотокаталитично разграждане на органичното багрило родамин Б и антибиотика норфлоксацин във водни разтвори при облъчване с видима светлина (фигура 1).

$g-C_3N_4$, показващ най-добри фотокаталитични свойства, беше използван за получаване на нанокompозити от типа $g-C_3N_4/NiWO_4$ с различно съдържание на $NiWO_4$. Тъй като синтетичната процедура оказва влияние върху морфологията, микроконтактите между полупроводниците и повърхностните свойства на катализаторите,



Фигура 1. Фотокаталитично разграждане на родамин Б при облъчване с видима светлина в присъствие на $g-C_3N_4$ получен от карбамид.

бяха приложени три различни метода за получаване на композитите. Това бяха механохимично смилане и ултразвуково диспергиране последвано от нагряване на предварително получени $g-C_3N_4$ и $NiWO_4$, а също и директно израстване на кристали от $NiWO_4$ върху $g-C_3N_4$ чрез хидротермален синтез. Получените нанокompозити бяха охарактеризирани от редица физикохимични техники, целящи да докажат наличието на микроконтакти между отделните фази, както и влиянието на синтетичната процедура върху структурните и оптичните свойства на крайния продукт.

Получените нанокompозити бяха тествани за разграждане на родамин Б и норфлоксацин във води, като е установен синергичен ефект, който води до повишаване на фотокаталитичната активност на композитите спрямо индивидуалните фази. За да се определи възможността за пълна минерализация на органичните замърсители в началото и края на реакцията, водите бяха подложени на изследване за определяне на общия органичен въглерод.

Благодарности

Изследванията са проведени с финансовата подкрепа на Университетския фонд за научни изследвания на СУ „Св. Климент Охридски“, проект № 80-10-57

Ключови думи: фотокатализ, нанокompозити, органични замърсители, въглероден нитрид

64. ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУВАНЕ НА ЗАМЕСТЕНИ СПИРОНАФТОКСАЗИНИ

С. Минковска^{1,*}, Т. Делигеоргиев², Н. Бурджиев², Ю. Федоров³,
О. Федорова³, Н. Шепел³

¹Институт по катализ – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

²Факултет по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски“
София 1164, бул. Джеймс Баучър 1

³Институт по елементоорганични съединения – РАН
Москва 119991, ул. Вавилова, 28, Русия

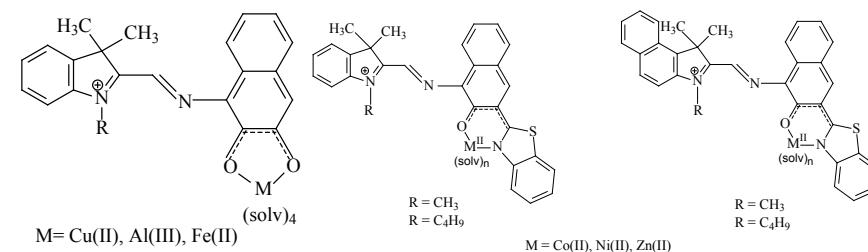
*E-mail: stelamin@ic.bas.bg

Научните изследвания в областта на създаването на нови материали на молекулно равнище с предварително зададени свойства са от ключово значение за развитието на материалознанието и супрамолекулярната химия. Съществено място в новите технологии, биомедицината и нанотехнологиите имат химичните и фотохимични процеси, основани на вътрешномолекулни трансформации. Особено място сред тях заемат фотохромните превръщания. За да се осигури ефективност на фотохромното превръщане, фоточувствителните съединения се получават чрез насочен синтез с отчитане на зависимостите между молекулна структура и спектрално кинетични свойства. Цветните свойства и времето на живот цветната форма се регулира чрез вида на средата (разтвор или твърда матрица), полярност на разтворителя и др. [1]. Съществена възможност за такова регулиране дава комплексообразуването с метални йони.

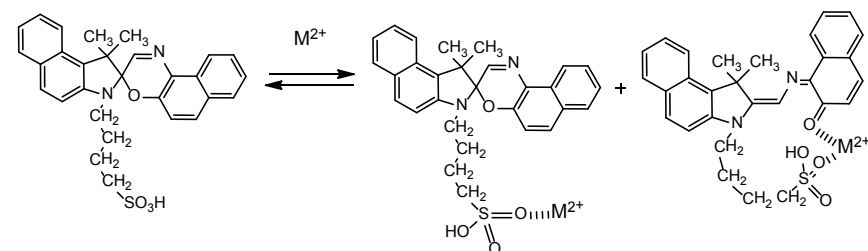
Чрез насочен синтез са получени шест нови спиронафтоксазина с различни заместители в индолиновия и нафтоксазиновия фрагмент. Фотохромните съединения са модифицирани в индолиновата част на молекулата, като -CH₃ групата при -N имино атом е заменена с -C₄H₉ и със C₄H₈SO₃, а в спирооксазиновата част на 5' място се съдържат -ОН, и - бензотиазолилов заместител.

Проведено е системно изследване върху комплексообразуването на съединенията, което ги описва от кинетична, термодинамична и структурна гледна точка и постига висока ефективност на фотохромното превръщане (квантов добив на фотохимичната реакция 0.75-0.90 mol/einstein). Като комплексообразуватели са изследвани йони на преходни метали: Cr(III) (d3), Mn(II) (d5), Fe(III) (d5), Fe(II) (d6), Co(II) (d7), Ni(II) (d8), Cu(II) (d9), Zn(II) (d10), Cd(II) (d10), Pb(II) (d10) и йони с конфигурация на благороден газ: Al(III), Ba(II), Mg(II) и Sr(II). При облъчване с УВ светлина, съединенията, съдържащи -ОН заместител в орто положение спрямо пиранилния О атом, образуват комплекси с Al(III), Cu(II) и Fe(II), тези с бензотиазолилов заместител – с Co(II), Ni(II) и Zn(II) (Фиг. 1) [2], а съединението със сулфобутилов заместител в индолиновата част на молекулата с Mg(II), Ca(II), Cd(II), Zn(II), и Pb(II) (фиг. 2) [3].

В зависимост от природата на металния йон и полярността на разтворителя е създадена възможност за регулиране на времето на живот на цветната форма от



Фигура 1. Комплексообразуване на -ОН и бензотиазолил заместени спиронафтоксазини с йони на преходни метали в полярна среда.



Фигура 2. Комплексообразуване на спиронафтоксазин със сулфобутилов заместител с Mg(II), Ca(II), Cd(II), Zn(II), и Pb(II).

2 секунди до 42 минути. Установено е, че в полярни разтворители изследваните спирооксазини частично преминават в отворената си цветна форма и на тъмно, поради което макар и бавно, комплексообразуването в тях протича и без облъчване. Скоростопределящ етап на реакцията в този случай е отварянето на спироцикличния пръстен. Кинетичните данни, получени за отварянето на този пръстен и за спонтанната рециклизация на молекулата след фотолиза показват, че те се подчиняват на кинетично уравнение на реакция от първи порядък. Определени са скоростните константи на двата процеса и от тяхното отношение е намерена константата на равновесие между спирооксазиновата и мероцианиновата форма в добро съответствие с данните от термодинамичните изследвания.

Благодарности

Авторите изказват своята благодарност за финансовата подкрепа на ФНИ – България, проект № КР-06-4 и на РФФИ- Русия, проект № 19-53-18010.

Литература

- [1]. S. Minkovska, B. Jeliakova, E. Borisova, L. Avramov, T. Deligeorgiev, J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 163 (2004) 121.
- [2]. Jeliakova, B.G., Minkovska, S., Deligeorgiev, T., J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 171 (2005) 153.
- [3]. Y. V. Fedorov, N. E. Shepel, A. S. Peregudov, O. A. Fedorova, T. Deligeorgiev, S. Minkovska. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 371 (2019) 453.

Ключови думи: синтез, фотохромизъм, комплексообразуване

**65. ЛУМИНЕСЦЕНТНИ СВОЙСТВА НА КОМПЛЕКС НА Eu(III) С
1,10-ФЕНАНТРОЛИН, ВГРАДЕН В СИЛИКАТНА МАТРИЦА:
МОЛЕКУЛНО МОДЕЛИРАНЕ**

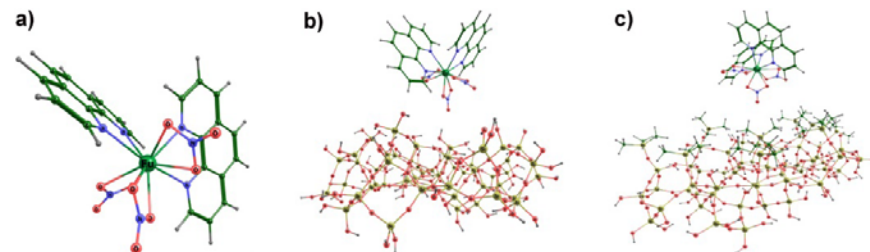
Ц. Захариев*, Н. Трендафилова, И. Георгиева

Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акаг. Георги Бончев, бл. 11

*E-mail: tzahariev@svr.igic.bas.bg

Оптичните свойства на лантанидни комплекси намират приложение при разработването на сензори, оптични филтри за ултравиолетова светлина, антирефлексни покрития, усилватели за оптични комуникации, компоненти на излъчващия слой в многослойни органични слабо-излъчващи диоди (OLEDs) и др. [1]. Дизайнът на нови фото-органични системи с висок коефициент на моларна абсорбируемост и ефективен пренос на абсорбираната енергия върху централния лантаниден йон е един от водещите подходи при разработването на Ln(III)-базираните оптични материали. Успешното технологично приложение на луминофорите изисква да се преодолеят тяхната ниска термична и фотохимична стабилност, и техните незадоволителни механични свойства. Това се постига чрез включването на лантанидните комплекси в различни твърди или аморфни матрици-носители. Широко използван клас матрици са металните оксиди получени по зол-гел технологията. Най-разпространеният материал, силикатните гелове, характеризирани се с добра оптична прозрачност, са добре изучени. Включването на фотолуминесцентни Ln(III)-комплекси в силикатни матрици позволява да бъдат получени функционализирани материали с разнообразни фотофизични свойства [2]. Охарактеризирането на подобни композитни структури е нетривиална задача, поради тяхната сложност. Неотдавна, с разработването на подходящи програмни кодове и нарастване на компютърната мощ стана възможно моделирането на лантанидни комплекси в силикатни матрици (луминесцентни материали), изчисляване на луминесцентните им свойства, предсказване на механизма на енергиен пренос и факторите водещи до висок луминесцентен квантов добив.

В настоящата работа теоретично са изследвани луминесцентните свойства на моделни системи на бис(1,10-фенантролин)тринитратоевропий (III) комплекс ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{Phen})_2$) **1** (Фиг. 1a) адсорбиран върху твърди силикатни матрици [3,4]. С помощта на полуемпирични квантовохимични методи (Sprake/AM1) е оптимизирана геометрията на адсорбирания комплекс с два типа повърхности (подложки) – чиста, хидрофилна (Si-O-H) **2** (Фиг. 1b) и хидрофобизирана ($\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$) **3** (Фиг. 1c). И в двата случая, адсорбцията на комплекса върху матрицата е посредством нековалентно взаимодействие $\text{NO}_3(\text{Eu-комплекс}) \cdots \text{H-(O/C)}_{\text{матрица}}$ и то е по-силно при хидрофилната подложка, $R(\text{O} \cdots \text{H}) = 2.28 \text{ \AA}$. Сравнените дължини на връзките, Eu-N/O , в $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{Phen})_2$ в изолирано и адсорбирано състояние показват много близки стойности и единствено в система 2, връзките Eu-N слабо се скъсяват. Получените оптимизирани геометрии са използвани при възпроизвеждане на абсорбционните спектри на разглежданите системи, посредством метода INDO-S/



Фигура 1. Молекулна структура на бис(1,10-фенантролин)тринитратоевропий (III) (a); моделни системи $\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{Phen})_2$, с хидрофилна (b) и хидрофобизирана повърхност (c).

CIS. Изчислените вертикални енергии на възбуждане на първото синглетно и триплетно състояние нарастват слабо в реда на системите 1, 2, 3, и са в добро съгласие с експерименталните спектри на възбуждане, и фосфоресценция. На основата на получените резултати и данни от експериментални измервания (луминесцентни спектри и квантови добиви), докладвани в литературата, е проведен анализ на спектроскопските, и фотофизичните свойства на моделираните композити. Използвани са QDC-формализма, разработен от Freire и сътрудници и теорията на Malta за енергийния пренос. Вграждането в матрицата не води до забележими промени в параметрите на Judd-Ofelt и скоростта на излъчващелна релаксация от основното излъчващелно ниво $^5\text{D}_0$. Първото триплетно възбудено състояние запазва ролята си като основно донорно състояние. Процесът на енергиен пренос се оказва ефективен във всяка от разглежданите моделни системи. При система 2 се наблюдава квантов добив, значително по-нисък в сравнение с този на чистия комплекс, което може да се обясни с гасене от високочестотните C-H - вибрации.

Благодарности

Изследването е проведено с финансовата подкрепа на Фонд Научни изследвания към МОН при изпълнение на проекта LANTMOD по договор №DH09/9/2016.

Литература

- [1]. J-CG. Bunzli, Eur. J. Inorg. Chem. 44 (2017) 5058.
- [2]. K. Binnemans, Chem. Rev. 109 (2009) 4283.
- [3]. N. Danchova, S. Gutzov, K. Matras-Postolek, M. Bredol, N. Lesev, S. Kaloyanova, T. Deligeorgiev, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 78 (2014) 381.
- [4]. S. Gutzov, N. Danchova, R. Kirilova, V. Petrova, S. Yordanova, Journal of Luminescence 183 (2017) 108-112.

Ключови думи: луминесцентни европиеви комплекси, енергиен пренос, квантовихимични изчисления, полуемпирични методи

66. ВЛИЯНИЕ НА ВИСОКО КИСЛОРОДНО НАЛЯГАНЕ ВЪРХУ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИТЕ СВОЙСТВА НА ПЕРОВСКИТИ НА ОСНОВАТА НА КОБАЛТ

С. Харизанова*, Е. Жечева, Р. Стоянова

Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

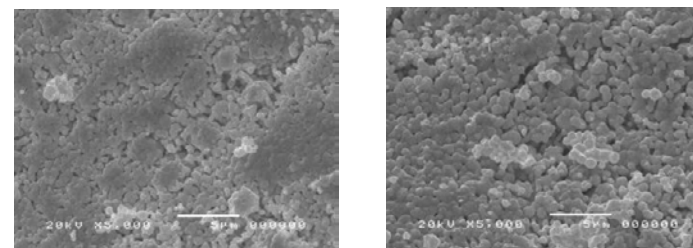
*E-mail: sonya@svr.igic.bas.bg

Идентифицирането на ефективни материали за термоелектрични процеси, при които отпадната топлина се преобразува в електрическа енергия, представлява истинско научно предизвикателство. Като алтернатива на конвенционалните полупроводници на основата на бисмут и телур наскоро бяха предложени оксиди с перовскитов-тип структура и имащи и силно корелирани електронни свойства, тъй като те са характеризирани с по-голяма химическа стабилност и по-малка токсичност [1].

Настоящото изследване е посветено на изучаване на влиянието на високото кислородно налягане върху термоелектричните свойства на перовскити на основата на кобалт. Като обект на изследване са подбрани два моделни състава: еднозаместени с Ni перовскити $\text{LaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ и двойнозаместени с Ni и Fe перовскити $\text{LaCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$. Характерно за тях е, че те показват по-добри термоелектрични свойства от незаместения лантанов кобалтит [2]. Кислородно налягане бе 200 bar и то оказва пряко въздействие върху свръхкислородното съдържание на перовскитите. Структурните характеристики на перовскитите са изследвани чрез рентгеноструктурен анализ по метода на Ритвелд. Термичните свойства на пробите нагледени под високо кислородно налягане бяха проучени и чрез ДТА и ТГ анализи. Електричните свойства са измерени на апаратура MMR (K2500-5SLP-SP) по метода на Van der Pauw в температурния интервал от 300 до 600 K и магнитно поле от 5 T. Всички измервания са извършени на таблетки с минимална порьозност.

На Фигура 1 са сравнени морфологичните особености на перовскитите, получени при обикновено налягане и тези, подложени на високо кислородно налягане. Както се вижда от СЕМ изображенията високото кислородно налягане не оказва влияние върху морфологията на перовскитите: тя се състои от добре свързани по-между си частици с размери вариращи между 0.4 и 0.7 μm (фиг. 1).

При третиране на перовскитите под високо кислородно налягане се наблюдава около двукратно увеличение на свръхстехиометричния кислород, като това увеличение не зависи от вида на заместващите елементи (Таблица 1). Измененията в кислородното съдържание са свързани с промяна на транспортните свойства на перовскитите: подвижността на токовите носители нараства, докато тяхната плътност – намалява (Таблица 1). В резултат, съпротивлението на перовскитите слабо се променя.



Фигура 1. СЕМ изображения на таблетки нагледени при 900 °C за 40 ч поглед отгоре: $\text{LaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ (ляво) получен при обикновено налягане и (дясно) проба получена под високо кислородно налягане $\text{LaCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$.

Това изследване представя как чрез вариране на кислородното съдържание в перовскитни оксиди може да се контролират термоелектричните им свойства – важно условие за тяхното приложение.

Таблица 1. Съдържание на кислород, подвижност и плътност на токовите носители при перовскити, получени при обикновено налягане и под високо кислородно налягане: $\text{LaMO}_{3+\delta}$.

Проби	Съдържание на кислород, $\delta \pm 0.009$	Подвижност на токовите носители, (cm^2/Vs)	Плътност на токовите носители, (cm^{-3})	Съпротивление (W.cm) при 290 K
$\text{LaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$	0.045	4	9×10^{19}	0.038
$\text{LaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ (високо O_2 налягане)	0.077	50	6×10^{18}	0.041
$\text{LaCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$	0.055	2	3×10^{18}	0.072
$\text{LaCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ (високо O_2 налягане)	0.075	212	5×10^{17}	0.057

Благодарности

Структурните и морфологични свойства са определени на апаратури, включени в научната инфраструктура ИНФРАМАТ (Д01-155/28.08.2018 и Д01-284/18.12.2019), докато електричните свойства са измерени на апаратура, включена в НИ „Съхранение на енергия и водородна енергетика“ НИ СЕВЕ, (Д01-160/28.08.2018).

Литература

- [1]. W. Tingjun, G. Peng, Development of Perovskite-Type Materials for Thermoelectric Application, Materials 11 (6) (2018) 999.
- [2]. V. Vulchev, L. Vassilev, S. Harizanova, M. Khristov, E. Zhecheva and R. Stoyanova, Improving of the Thermoelectric Efficiency of LaCoO_3 by Double Substitution with Nickel and Iron, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 13507.

Ключови думи: Перовскити на основа на кобалт, термоелектрични оксиди, високо кислородно налягане.

67. ОБРАЗУВАНЕ НА КАРБОНАТНИ ЧАСТИЦИ ПРИ НАГРЯВАНЕ НА КАЛЦИЕВО-МАГНЕЗИЕВИ ВОДИ

Ф. Ходжаоглу*, Г. Ходжаоглу

Институт по физикохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл.11

*E-mail: feyzim@ipc.bas.bg

Изследвано е образуването на карбонатни частици при нагряване на изворни води от Панчарево и Радомир, съдържащи калций и магнезий. При повишаване на температурата разтворимостта на калциевия карбонат намалява, при което изследваните води помътняват вследствие на формирането на твърди частици от калциев карбонат. Началните етапи на отделяне на карбоната при двете води се осъществяват при различна температура. Образуването на карбонатни частици експериментално е моделирано чрез провеждане на термични цикли с различна продължителност на нагрявания етап. Приложени са термични импулси с 20, 40, 60, 80, 100, 160, 270 и 390 минути, като последната стойност отговаря на пълно изпарение на водата и определяне на параметъра TDS (Total Dissolved Solids). Количеството на карбонатните частици е оценено гравиметрично след всеки един приложен термичен цикъл. Направен е опит за количествена оценка на разтворимостта на получените кристали чрез филтруване и ресуспензиране в бидестилирана вода. Проведен е електронно-микроскопски и фазов анализ на получените частици, като резултатите показват наличие предимно на арагонит при вода Панчарево и калцит в присъствие на магнезий при вода Радомир.

Ключови думи: $\text{Ca}(\text{Mg})\text{CO}_3$, разтворимост

68. ЕКРАНИРАНЕ НА ВРЕДНОТО ВЪЗДЕЙСТВИЕ НА АЛУМИНИЕВИТЕ ЙОНИ С ЦИТРАТЕН БУФЕР ПРИ ИЗМЕРВАНЕ НА СВОБОДЕН ФЛУОР С ЙОН-СЕЛЕКТИВЕН ЕЛЕКТРОД

Г. Ходжаоглу*, Ф. Ходжаоглу, И. Кръстев

Институт по физикохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл.11

*E-mail: gyunver@ipc.bas.bg

Използването на йон-селективен електрод е широко застъпено в практиката за определяне на концентрацията на флуорни йони в различни промишлени и битови продукти (електролити, питейни води, отпадни води, паста за зъби, мляко и др.). Контактната мембрана на флуор селективния електрод, която представлява монокристал от лантанов флуорид, в присъствие на алуминиеви йони значително променя своя електрохимичен потенциал, като анализа води до значителна грешка. С цел екраниране на вредното въздействие на различни йони върху работата на йон-селективния електрод се използват специфични добавки и буфери познати в литературата под общото название TISAB (Total Ionic Strong Adjustment Buffer), които екранират даден йон. В настоящето изследване е тестван капацитетът на цитратен TISAB с pH 5.7 за маскиране на алуминиевите йони с относително висока концентрация в пробите за анализ. Експериментално е демонстрирано, че цитратният буфер задържа потенциала на йон-селективния електрод при титруване със стандарт на алуминиеви сулфат. Измерена е пълна задръжка на потенциала до концентрация на алуминиеви йони от 16 mg/L и променя само с няколко милivolта до концентрация от 80 mg/L алуминиеви йони. Наблюдаваният ефект утвърждава цитратният TISAB като ефективен агент за екраниране на алуминиевите йони, както при ниски, така и при високи концентрации. Методът намира приложение в хидрометалургията за следене нивата на флуорните йони, където повечето от електролитите са с комплексен характер и съдържат значителни количества примесни йони, включително и алуминиеви йони.

Благодарности

Авторите изказват благодарност на инж. И. Минчева и инж. А. Кюркчиев от КЦМ-Пловдив за предоставените промишлени електролити и за ценните насоки при работа с цитратният буфер.

Ключови думи: флуор, алуминий, цитрат, йон-селективен електрод

69. ВОДОРОДЕН ЕЛЕКТРОХИМИЧЕН КОМПРЕСОР – ИНОВАТИВЕН ДИЗАЙН, ЕЛЕКТРОДНА СТРУКТУРА И МЕТОДИ ЗА ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ

Г. Борисов*, Н. Борисов, Е. Славчева

Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 10

*E-mail: gal.rusev@iees.bas.bg

Водородният електрохимичен компресор (ВЕК) притежава редица предимства в сравнение с комерсиално предлаганите механични компресори, в това число висока енергийна ефективност, неподвижни механични части, възможност за работа при високи работни налягания без необходимост от допълнително третиране (предкомпресия) на подавания реагент. Основно предизвикателство пред тази нова технология за пречистване и компресиране на водород е високата ѝ цена, поради необходимостта от използване на значително количество активен метал (катализатор), предимно Pt и Pt-сплави за двете парциални електрохимични реакции - окисление и отделяне на водород. В настоящата работа е представен новоразработен лабораторен прототип на водороден електрохимичен компресор (ВЕК), работеща с протон проводяща мембрана при диференциално налягане до 5 bar. Конструкцията на електродите е значително подобрена в сравнение с наличните прототипи на други автори/компани, като натоварването на катализатора е намалено до 0.25 mg.cm^{-2} . Първите проведени лабораторни тестове показват, че дизайнът на разработеното устройство и архитектурата на електродите осигуряват висока ефективност за парциалните реакции, съответно висока скорост на компресия на газа, независимо от входното налягане на водорода.

Благодарности

Изследванията са проведени с финансовата подкрепа на Министерството на образованието и науката, Национална програма „Млади учени и постдокторанти 2020“.

Ключови думи: Водороден електрохимичен компресор, Компресиране на водород, Мембранен електроден пакет

70. ВОДОРОДЕН ЕЛЕКТРОХИМИЧЕН КОМПРЕСОР В ДВУСТАПАЛЕН РЕЖИМ НА РАБОТА – МАТЕМАТИЧНО МОДЕЛИРАНЕ НА РАБОТЕН АЛГОРИТЪМ

Н. Борисов*, Г. Борисов, Е. Славчева

Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 10

E-mail : n.borisov@iees.bas.bg

Водородните електрохимични компресори са сравнително нова и атрактивна технология за пречистване и компресиране на водород, за целите на водородната енергетика. Енергийната ефективност на този тип енергопреобразуватели достига до около 85 %, като диференциалното налягане надвишава 10 bar на единична клетка. Поради различното входно налягане на всяка работна единица, енергийният баланс в компресора е различен във всяка работна клетка, което представлява сериозен проблем за мултиплициране в каскаден режим. Настоящата работа представя математичен модел на двустъпален водороден електрохимичен компресор, работещ с полимерна протон проводяща мембрана. Изчислена е енергийната ефективност на процеса при различни плътности на тока в режим на единична клетка и каскада от две такива при максимално диференциално налягане 10 bar на единица или 22 bar за компресора. Разгледани са температурни режими на работа в диапазон от 200 °C до 800 °C. Установено е, че плътности на тока от 10 mA.cm^{-2} и температура от 800 °C, системата има най-висока енергийна ефективност от 85 %. Математичният модел е валидиран с резултати, получени от мембранен електроден пакет с лабораторно приготвен катализатор - тънък слой от магнетронно разпрасена Pt с натоварване 0.25 mg.cm^{-2} .

Благодарности

Изследванията са проведени с финансовата подкрепа на Министерството на образованието и науката чрез Национална програма „Млади учени и постдокторанти 2020“.

Ключови думи: Математично моделиране, водороден електрохимичен компресор, двустъпален режим

71. СИНТЕЗ НА ЗЕОЛИТИ ОТ АЛТЕРНАТИВНИ ИЗТОЧНИЦИ НА Si И Al

Б. Барбов*, Л. Димитров

Институт по минералогия и кристалография – БАН
София 1113, ул. Акад. Георги Бончев, бл. 107

*E-mail: barbov@imc.bas.bg

Пепелта от въглища представлява отпаден продукт от термичното изгаряне на черни, кафяви или антрацитни въглища в топлоелектрическите централи (ТЕЦ). Площите, на които се депонират производствените отпадъци от ТЕЦ заемат огромни територии и по този начин създават екологичен риск за почвите, водите и въздуха поради тяхното разпръскване при изсушаване и изпускане на вредните вещества, които съдържат.

Част от въглищната пепел се използва за строителството на сгради и пътища, при производство на цимент и бетон и в други смеси за строителството. Друго основно нейно приложение с висока добавена стойност е, че се използва като алтернативен източник на Si и Al за синтезирането на микропорести материали.

Пепелта от въглища е изградена предимно от аморфен и кристален SiO_2 , както и от хематит, мулит и магнетит. Този и състав благоприятства синтеза на зеоли. Самата зеолизация на въглищната пепел се извършва главно в присъствието на алкална основа – на натриева или на калиева основа. Недостатък при синтеза на зеоли от въглищна пепел е, че се използва голямо количество натриева или калиева основа, което предизвиква екологичен риск от замърсяване на околната среда с алкална основа – алкализация на почвата.

Като алтернативен и възобновяем източник на силиций при синтеза на зеоли може да се използва пепел от оризови люспи. Съдържанието на силициев диоксид в пепелта от оризовите люспи е около 85–99 %. Оризовите люспи могат да се овъглят в инертна атмосфера, като по този начин се получава композитен материал, състоящ се от въглероден адсорбент и неорганична част SiO_2 .

В настоящата работа ще представим синтеза на зеолитните структури – NaA, NaX и NaP1, при които се използват овъглени оризови люспи и филтрат от предишните опити за синтез на зеолитни материали от въглищна пепел.

Проведени са изследвания с цел утилизация на филтратите от предишните опити за синтез на зеолит NaX от въглищна пепел на ТЕЦ „Бобовдол“. При тези изследвания като източник на SiO_2 са използвани овъглени оризови люспи. По този начин се оползотворяват два отпадни продукта – оризови люспи и филтрати от предишните опити като при това успешно са получени три типа зеоли NaA, NaX и NaP1.

Благодарности

Тази работа е подкрепена от българското Министерство на образованието и науката по Национална програма „Млади учени и постдокторанти“, одобрена от DCM # 577 / 17.08.2018.

Ключови думи: синтез, зеоли, въглищна пепел

72. СИНТЕЗ И СТРУКТУРНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА БОРОСИЛИКАТНИ НАНОКОМПОЗИТИ

Х. Хрустов*

Факултет по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски“
София 1164, бул. Джеймс Баучър 1

*E-mail: nhhh@chem.uni-sofia.bg

Боросиликатните материали са подходящи за широк спектър промишлени приложения, такива като – биоактивни стъкла и керамики, матрици за депониране на радиоактивни отпадъци, хибридни гелни прекурсори за получаване на керамики, стъкла, нанокompозити и др.

Целта на настоящото изследване е да се синтезират хибридни боросиликатни гелни материали в системата PVA/PEG/ $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и да се получат данни относно тяхната структура.

Прозрачни органично-неорганични филми и обемни образци със състав (мас. %) PVA(70):PEG(5): B_2O_3 (5): SiO_2 (20) са получени по зол-гелен метод и последващо отливане от разтвор. За приготвяне на хибридните смеси са използвани следните суровини: – воден разтвор на поливинилов алкохол (PVA); полиетилен гликол (PEG400); тетраетил ортосиликат (TEOS) – предварително хидролизиран във водно-алкохолна среда при $\text{pH} \approx 2$. Необходимите за реакциите на омрежване боратни единици се внасят посредством – етанолов разтвор на триметилборат ($\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$), воден и глицеролов разтвор на борна киселина (H_3BO_3). Получените материали първоначално са изсушени при 25 °C, след което са подложени на термична обработка при 100, 400, 800 °C и време на задръжка 2 часа. Структурните изследвания са проведени с помощта на Фурие трансформирана инфрачервена спектроскопия (FTIR), рентгенова дифракция (XRD), сканираща електронна микроскопия (SEM), термогравиметричен анализ (TGA) и деференциално термичен анализ (DTA).

Получените от FTIR данни доказват съдържанието на BO_3 , BO_4 , SiO_4 структурни групи и смесени B–O–Si връзки в боросиликатните материали.

Резултатите от XRD, SEM и DTA дават информация относно хомогенността и термичната стабилност на образците. Полимер-боросиликатните филми се запазват прозрачни и аморфни до 100 °C. Разграждането на хибридната структура се съпътства от изкристализиране на вторична борна киселина (400 °C). Следва стапяне и формиране на аморфна структура от боросиликатно стъкло (800 °C).

Установено е, че структурата на хибридните филми и пиролизираните образци зависи от химичния състав и експерименталните условия (вид омрежващи структурни единици, термична обработка). Количеството и подредбата на структурните групи, както и присъствието на боросилоксанови връзки в аморфната мрежа, зависят основно от вида на използвания за синтеза бор-съдържащ разтвор.

Ключови думи: (боросиликатни хибридни филми, боросиликатни нанокompозити, зол-гелен процес).

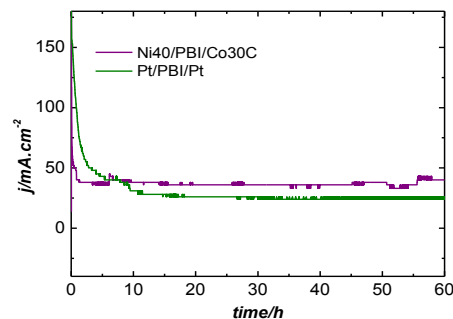
73. ЕЛЕКТРОДНИ МАТЕРИАЛИ БАЗИРАНИ НА Ni И Co ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ В АЛКАЛЕН ЕЛЕКТРОЛИЗЬОР С АНИОНПРОВОДЯЩА МЕМБРАНА

К. Максимова-Димитрова*, Е. Лефтерова, Г. Борисов, Е. Славчева

Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 10

*E-mail: katerina.maksimova@iees.bas.bg

В настоящата работа са синтезирани композитни катализатори от металите никел и кобалт чрез зол-гел метод за приложение в алкален електролизьор с анионпроводяща мембрана. Използван е безвъглероден носител – МРТ, а съдържанието на метал в катализаторите е 40 т.% и 30 т.%. Асемблирани са мембранны електродни пакети (МЕП) с анионпроводящи полимерни мембрани (комерсиални и лабораторно приготвени) при използване на референтни и синтезирани катализатори. Валидиране на каталитичната ефективност на синтезираните катализатори в тестова АЕМЕК и оценка на работните характеристики на изготвените МЕП.



Фигура 1. Потенциостатични криви, МЕП5 с Ni40 катод и Co30 анод и МЕП2 с Pt катод Pt анод, $E = 2\text{ V}$

В МЕП5 и двата електрода съдържат новоразработените катализатори - Ni40/МРТ за РОВ и Co30/МРТ за РОК. Проследени са работните характеристики и стабилността на катализаторите при стайна температура и наложено клемно напрежение на клетката 2.0 V. Отчетените токови плътности за мембранны електроден пакет с комерсиални електроди (МЕП2) варират в интервала 22–25 mA.cm⁻², докато за МЕП5 (неблагороден метал диспергиран върху интерактивен оксиден носител) стойностите са около 1.5 пъти по-високи, 36–38 mA.cm⁻².

Благодарности

Национална Научна Програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита – ЕПЛЮС“, Договор Д01-2014/28.11.2018

Ключови думи: електролизьор, анионпроводяща мембрана, мембранен електроден пакет, електродни материали

74. ВЛИЯНИЕ НА ОТКРИТИЯ КОСМОС ВЪРХУ СТРУКТУРАТА И МЕХАНИЧНИТЕ СВОЙСТВА НА СЪГЛЪВЪГЛЕРОДНИ ПОКРИТИЯ СЛЕД ПРОДЪЛЖИТЕЛЕН ПРЕСТОЙ НА МЕЖДУНАРОДНАТА КОСМИЧЕСКА СТАНЦИЯ (ISS)

Д. Теодосиев¹, А. Бузекова-Пенкова¹, К. Григоров¹, П. Цветков^{2,*},
Б. Цинцарски³, А. Попова³, А. Цанев²

¹Институт за космически изследвания и технологии,
Българска академия на науките

²Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

³Институт по органична химия с Център по фитохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 9

*E-mail: tzvetkov@svr.igic.bas.bg

Като основен метод за измерване на постоянни и променливи електрични полета в околоземната плазма се използва метода на двойната сонда, при който се отчита диференциалната потенциална разлика между две отдалечени в пространството точки. Един от факторите влияещи най-много върху точността на измерване се явява избора на материал за изработване на сондите и качеството на работната повърхност. Тези параметри са от съществено значение за намаляване вариациите на функцията на отделителната работа на повърхността при облъчване с космическа радиация. В практиката като най-подходящ материал се е наложил стъкловъглеродът. Въпреки дългогодишното му използване за конструиране на измервателни инструменти в околоземна орбита, до момента не са правени изследвания върху стабилността и промените в стъкловъглеродния слой след продълготраен престой в космоса.

Настоящото изследване има за цел да проследи възможна промяна в структурните и физикохимични свойства на проби от микронен стъкловъглероден слой нанесен върху субстрат от плътен графит след 28 месеца престой на корпуса на Международна космическа станция (ISS). Ефектът от въздействието на престоя в космоса беше изследван с методите на прахова рентгенова дифракция (XRD), Раманова спектроскопия, рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), атомно-силова спектроскопия (AFM) и наноиdentация. Направените изследвания не показват промени в структурата на стъкловъглеродния слой, но се наблюдава слабо изтъняване на покритието, вероятно в резултат от контакт на малки частици прах с повърхността на образците в околоземна орбита.

Благодарности

Работата е финансирана в изпълнение на проект КП-06-H27/2 от 08.12.2018 г.

Ключови думи: стъкловъглерод, свойства, структура, космос.

75. ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ СВОЙСТВА НА Pb_3O_4 - $LiMn_2O_4$ ЗА ЛИТИЕВО-ЙОННА СИСТЕМА С ВОДЕН ЕЛЕКТРОЛИТ

Т. Петков*, А. Момчилов, С. Станков, И. Попов

Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 10

E-mail: todorvp@abv.bg

Литиево-йонните батерии демонстрират голяма енергийна плътност, но използват силно токсични и запалими органични разтворители за електролити поради това тяхното производство е сложно и скъпо. Електролитът е чувствителен към влага и въздух. Използването на водни електролити в литиево-йонните батерии ще редуцира техните проблеми с безопасността, високата стойност и екологичните проблеми свързани с производството и утилизирането им. Изследвани са електрохимичните свойства на Pb_3O_4 като отрицателен активен материал и $LiMn_2O_4$ като положителен активен материал, във водни електролити. За електрохимичните анализи бяха използвани два различни електролита (6M $LiNO_3$ и 2M Li_2SO_4 , разтворени в дестилирана вода). $LiMn_2O_4$ се получава чрез твърдофазен синтез при нагряване на стехиометрични количества $LiNO_3$ и MnO_2 при 700 °C за 24 часа. Pb_3O_4 се получава чрез метод на утаяване с последващо третиране при 430 °C за 4h. Всички материали са стабилни във водния разтвор при интеркалация / деинтеркалация на литиеви йони, в прозореца на електрохимична стабилност на водата. Свойствата са определени с помощта на бавна циклична волтаметрия.

Благодарности

ННП „Млади учени и постдокторанти“2020

Ключови думи: Литиево-йонни, батерии, водни батерии, олово

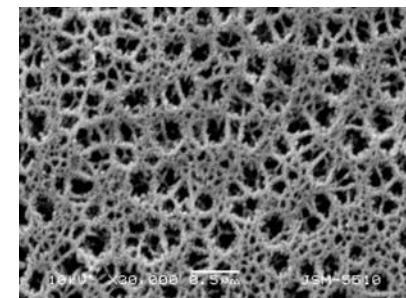
76. ТРИМЕРНИ ПОРЬОЗНИ МЕТАЛНИ СТРУКТУРИ ПОЛУЧЕНИ ЧРЕЗ СЕЛЕКТИВНО РАЗТВАРЯНЕ

Т. Спасов*, Л. Михайлов, Е. Василева

Факултет по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски“
София 1164, бул. Джеймс Баучър 1

*E-mail: tspassov@chem.uni-sofia.bg

Порьозните (нано- и микропорьозни) метали се обект на засилен изследователски интерес. Тяхната силно развитата повърхност, висока електро- и топлопроводимост и механична стабилност ги прави подходящи за различни приложения в катализа, сензорните устройства, филтрирането, биотехнологията и др. Разплавяването чрез селективно разтваряне на по-малко благородния(те) метал(и) е един от начините за получаване на порьозни структури. Един нов подход за получаване на такива функционални материали включва използването на аморфни и нанокристални метални сплави като прекурсори. През последните години бяха изследвани от нас редица аморфни сплави на базата на благородни метали, както и на преходни метали. С цел постигане на желани микро- и нанопорьозни структури са оптимизирани условията на електрохимично или химично разтваряне (вид и концентрации на електролита, температура, електрохимичен потенциал). За някои от металните стъкла (например, базирани на Zr или Pd) разтварянето се осъществява с постоянна скорост в три измерения, което се обяснява с повърхностно контролиран процес на разтваряне. Скоростта на формиране на порьозната структура е много висока, тъй като целият процес продължава няколко минути. В резултат на това се получават тримерни хомогенни микро(нано)порести структури. Проследена е също еволюцията на морфологията и микроструктурата на нанопорестите материали в различните етапи на разтваряне. Промените в състава на лигаментите и микроструктурата при различни времена на разтваряне се свързват със състава на сплавта и механизма на разплавяване. Така получените порьозни структури демонстрират висока електрокаталитичната активност по отношение на отделянето на водород и кислород, а също така са подходящи като носители на активната фаза в йонни батерии.



Тримерни взаимнопроникващи метални структури получени чрез селективно разтваряне на Zr-Ni-Al-Pd стъкла (SEM)

77. ЕКСТРАКЦИОННО-ХРОМОГЕННИ СИСТЕМИ ЗА НИКЕЛ(II), МЕД(II) И ЖЕЛЯЗО(III) С УЧАСТИЕ НА 5-МЕТИЛ-4-(2-ТИАЗОЛИЛАЗО) РЕЗОРЦИНОЛ И ALIQUAT 336

Г. Тончева^{1,*}, И. Койчева, С. Чобанова, М. Календарска, К. Гавазов²

¹Категра Обща и неорганична химия с МОХ, ПУ „П. Хилендарски“
Пловдив 4000, ул. Цар Асен, 24

²Фармацевтичен факултет, Медицински Университет Пловдив
Пловдив 4000, ул. Братя Бъкстон 120

*E-mail: galq_toncheva@mail.bg

Изследвано е комплексобразуването в системи, съдържащи преходен метал (Ni^{II} , Cu^{II} или Fe^{III}), 5-метил-4-(2-тиазолилазо)резорцинол, Aliquat 336, вода и изобутанол. Намерени са оптималните екстракционно- спектрофотометрични условия за всяка от системите – абсорбционен максимум, рН, концентрация на реагентите и време на екстракция. Определен е съставът на екстрахираните комплекси и основните характеристики, касаещи тяхното приложение – молна абсорбируемост, чувствителност на Сендел, отношение на разпределение и граници на спазване на закона на Беер.

Благодарности

Тази работа е подкрепена от НФ на ПУ „Паисий Хилендарски“ (проект № СП19-НФ-009).

Ключови думи: комплексобразуване, течно-течна екстракция, спектрофотометрия, азо багрило

Химия на повърхността

78. ИЗСЛЕДВАНЕ НА КАТАЛИЗАТОР (10 % Co + 0.5 % Pd)/TiO₂ В ПРОЦЕСА ХИДРОГЕНИРАНЕ НА СО ПРИ НИСКО И ВИСОКО НАЛЯГАНЕ

М. Шопска^{1,*}, С. Тогорова¹, А. Мартинес², Г. Кадинов¹

¹Институт по катализ – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

²Институт по материалознание, Севиля, Испания
Calle Américo Vespucio 49, Sevilla 41092

*E-mail: shopska@ic.bas.bg

Хидрогенирането на СО (ХВО) е екологосъобразен процес за производството на горива, лубриканти, чисти химикали и др. Продуктите са без или с ниско съдържание на сяра. Основните продукти от процеса ХВО са CH₄, CO₂, леки и тежки въглеводороди. CH₄ е много стабилно съединение с приложение като гориво, но използването му като суровина изисква допълнителни процеси и енергийни разходи. CH₄ и CO₂ се считат за нежелани в атмосферата (т.н. парникови газове). Сред предизвикателствата при използването на тези вещества за производство на полезни продукти чрез процеса Фишер-Тропш са намиране на подходящи катализатори. Научните и технологични изследвания са доказали възможност за приложение на Co-Pd катализатори в процеса ХВО. Върху активността и селективността на използваните катализатори влияят много фактори. Разпределението на продуктите се влияе и директно от едни параметри, а други въздействат индиректно посредством ефекта си върху конверсията. ХВО е процес, който термодинамично се благоприятства от повишаване на налягането обуславящо висока активност и/или селективност.

Проведено е изследване на каталитичната система (10%Co+0.5%Pd)/TiO₂ в процеса ХВО при ниско и високо налягане. Образецът е синтезиран чрез импрегниране на TiO₂ (50 m²/g) с разтвор на съответните нитратни соли. След сушене прекурсортът е редуциран във H₂ по две схеми предвид налягането при провеждане на каталитичните изпитания: (1) за изпитания при P= 1 atm – стъпаловидно при 100 и 200 °C по 1 h и при 300 °C 2 h; (2) за изпитания при P= 10.2 atm – 15 h при 260 и 400 °C.

За изучаване каталитичното поведение на използвания материал при 1 atm (H₂/CO = 4/1) са направени предварителни измервания за влияние на T_{ред} и T_{реак}. Повишаването на T_{ред} в интервала 300–450 °C води до намаляване на конверсията на СО и количествата CH₄ и CO₂. Повишаването на T_{реак} в интервала 25–350 °C води до нарастване на конверсията на СО и получените количества CH₄ и CO₂ и до намаляване на отношението на селективност CH₄/CO₂. Установено бе, че след редукция при 300°C образецът има най-висока активност. За този етап от формирането на катализатора чрез хемосорбция са определени капацитетите за адсорбция на H₂, обратимо и необратимо свързан СО и съотношението на адсорбирани Н/СО. Отработеният образец (след каталитични тестове) бе изследван *in situ* чрез дифузно-отражателна ИЧС в ХВО при T_{реак} в интервала 25–250°C. Резултатите показаха, че по време на реакция с промяна на температурата настъпват промени във формите

на адсорбция на СО и реконструкция на повърхността на нанесените метални частици. В областта над 2500 cm⁻¹ бе регистрирано постоянно нарастване на ивици за CH₂ и CH₃, както и за CH₄ в газова фаза. Силното нарастване на интензивността на ивици за CH₂ и CH₃ в интервала 175–250 °C (CH₂/CH₃= 1.2–2) показва наличие на места за стабилна адсорбция на междинни съединения. Резултатите показват, че системата (10 % Co+0.5 % Pd)/TiO₂ има потенциал да произвежда по-висши въглеводороди дори при 1 atm.

Образецът бе тестван за стабилност с времето при T_{реак} = 280 °C. Температурата бе подбрана с оглед получаване на минимално количество CO₂. При измерването не бе регистриран CO₂ (количеството най-вероятно е под прага на чувствителност на детектора). В изследвания времеви период конверсията бе почти постоянна (наблюдава се спад – tga= -0.01) както и количеството CH₄. Това показва, че CO₂ се получава най-вероятно чрез конверсия на СО с водна пара и по катализаторната повърхност не се отлага въглерод в значими количества.

Работната температура T_{реак} и съотношението H₂/СО бяха променени за провеждане на изследванията при по-благоприятни условия. Термодинамично 10.2 atm, H₂/СО= 2/1 и 260 °C благоприятстват образуване на въглеродни вериги и компенсират отлагане на кокс по повърхността.

След редукция на образца при 260°C конверсията на СО и производството на C₁₊ въглеводороди нарастна, а на СО₂ намаля. С течение на времето конверсията намалява (tga= -0.06), което отдаваме на отлагане на въглерод по повърхността и/или затруднено отделяне на реакционните продукти.

При P= 10.2 atm бе направен и експеримент с образец редуциран при по-висока температура (T_{ред} = 400 °C), което предполага по-пълна редукция на нанесения кобалт. Получените резултати показват намаление на конверсията на СО (tga= -0.04), намаление на C₅₊ съединения и СО₂, докато делът на CH₄ и C₂-C₄ съединенията нараства, макар и незначително. В този случай намалението на конверсията е свързано с по-голямата степен на редукция на метала, съпроводена от улеснено образуване на по-големи частици (намалена дисперсност). По-големият размер на металните частици променя и селективността, като се улеснява образуването и хомогенизирането на повърхността на вече формирани биметални частици. В тях повърхностните атоми Со и Pd имат променени свойства резултат от промяна на електронната плътност. При по-големия размер на частиците се благоприятства дисоциацията на СО върху Со и заедно с ефекта от повишеното налягане нараства вероятността за полимеризация и нарастване на въглеродната верига. Ефектът от съвместното влияние на няколко фактори води до нарастване на количеството CH₄ и C₂-C₄ въглеводороди, а C₅₊ съединенията намаляват.

Благодарности

Авторите изказват благодарност на Фонд „Научни изследвания“ за оказаната финансова подкрепа на изследванията чрез договор КП-06-Н29-9/2018г.

Ключови думи: кобалт-паладиеви катализатори, хидрогениране на СО, *in situ* инфрачервена спектроскопия, ефект на налягането

79. ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ И ПРЕДВАРИТЕЛНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА МАТЕРИАЛ НА ОСНОВАТА НА МЕДИЦИНСКОТО РАСТЕНИЕ БЯЛ РАВНЕЦ ЗА ОЧИСТВАНЕ НА ВОДНИ РАЗТВОРИ ОТ МЕДНИ ЙОНИ

Л. Иванова*, П. Василева, А. Дечева

Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акаг. Георги Бончев, бл. 11

*E-mail: lidia@svr.igic.bas.bg

Настоящото изследване използва биосорбцията за отстраняване на токсични метали, чрез пасивен свързващ процес с неживи организми. Медицинските растения са от огромен интерес като биосорбенти, тъй като съдържат множество активни фитокомпоненти, способни да свързват метали [1].

За да се изследват адсорбционните свойства на бял равнец за очистване на водни разтвори от медни йони, са проведени предварителни изследвания и охарактеризиране на материал на основата на това растение.

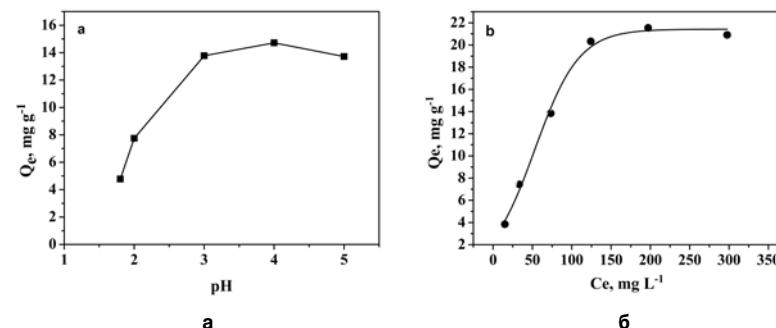
За аналитичното охарактеризиране на материала са използвани методите XRD, TGA, FTIR и SEM и нискотемпературна адсорбция на азот. Определени са текстурните параметри и рН на суспензията на изследвания материал.

Оценени са оптималните параметри, които влияят на отстраняването на медни йони – киселинност на средата, време на контакт, температура, начална концентрация на металните йони чрез статичен метод [2].

Оптималното рН е около 4 (Фиг. 1а). Установено е, че адсорбционното равновесие се достига на втората минута, което предполага голям афинитет на изследвания материал към Cu^{2+} във водна среда. Доказано е, че температурата не влияе на адсорбционния процес.

Адсорбционната изотерма описва разпределението на адсорбираните йони между течната и твърдата фаза в равновесно състояние и е представена на фиг. 1б. Към експерименталните данни са приложени три модела – на Лангмюир, Фройндлих и Дубинин-Радушкевич. В таблица 1 са представени изчислените параметри по трите модела.

Изчислените корелационни коефициенти показват, че моделът на Лангмюир е най-подходящ за описване на адсорбционния процес. Определен е максималният адсорбционен капацитет по отношение на Cu^{2+} (28.11 mg.g^{-1}). Резултатите показват, че изследваният биосорбент може да се използва успешно за остраиване на медни (II) йони от водни разтвори.



Фигура 1. Влияние на рН върху количеството на адсорбираните Cu^{2+} йони (а) и експерименталната адсорбционна изотерма (б).

Таблица 1. Константи на изотермите по Лангмюир, Фройндлих и Дубинин-Радушкевич за адсорбцията на Cu^{2+} йони

Параметри на Лангмюир		
$Q_0 (\text{mg.g}^{-1})$	$K_1 (\text{L.mg}^{-1})$	r^2
28.11	0.013	0.9521
Параметри на Фройндлих		
$kF (\text{mg}^{1-n}.\text{L}^n.\text{g}^{-1})$	$n (\text{L.mg}^{-1})$	r^2
0.89	1.66	0.9099
Параметри на Дубинин-Радушкевич		
$Q_{m(0)} (\text{mg.g}^{-1})$	$E (\text{kJ.mol}^{-1})$	r^2
17.54	0.09	0.7908

Благодарности

Настоящото изследване се подкрепя от „Национална научна програма „Здравословни храни за силна биоикономика и качество на живот“ на МОН, одобрена с РМС № 577/17.08.2018 г.

Литература

- [1]. L. Ivanova, A. Detcheva, P. Vassileva, Analytical Letters 52 (2019) 2650.
- [2]. L. Ivanova, P. Vassileva, G. Gencheva, A. Detcheva, Journal of Environmental Protection and Ecology 21 (2020) 37.

Ключови думи: бял равнец; биосорбция; медни йони; аналитично охарактеризиране

80. АКТИВЕН ВЪГЛЕН ОТ ОТПАДНА БИОМАСА КАТО ЕФЕКТИВЕН АДСОРБЕНТ ЗА ОЧИСТВАНЕ НА ВЪЗДУХ ОТ ЗАМЪРСЯВАНИЯ С ЕТИЛАЦЕТАТ

Д. Войкова^{1*}, И. Спасова¹, Д. Ковачева¹, Б. Цинцарски², Т. Цончева²

¹Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

²Институт по органична химия с Център по фитохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 9

*E-mail: dimitrinka@svr.igic.bas.bg

Летливите органични съединения (VOCs), емитирани от стационарни и мобилни инсталации, са основни замърсители на въздуха и водата, поради което се намират под строг и постоянен мониторинг и контрол. Редица разтворители, използвани в индустрията, между които е и етилацетатът, са едни от най-често срещаните VOCs. За елиминиране на VOCs и/или за намаляване на тяхната концентрация в отпадни води обикновено се използва адсорбция с активен въглен (АС). Стандартният АС съдържа микропори с плоско-паралелна форма, които могат да спомогнат за отстраняване на молекули и йони. В случай на адсорбция от разтвор, дори големи равнинни молекули могат да бъдат ефективно адсорбирани в микропорите. Адсорбцията на летливи молекули с по-дълга въглеродна верига от газова фаза е по-малко ефективна, тъй като молекулите трудно дифундират в микропорите [1]. Адсорбционната ефективност може съществено да се контролира чрез промени в текстурата на използвания АС. Литературни данни показват, че надежден подход в тази насока е правилният подбор на суровината, от която се получава АС. Цел на настоящото изследване е да се проучи възможността за ефективно отстраняване на замърсители от етилацетат във въздух чрез адсорбция с АС. Специално внимание се отделя на възможностите за повторно използване на АС чрез десорбция на етилацетата. Предизвикателство в изследването е използването на различни евтини и отпадни суровини за получаването на активния въглен, което би снижило неговата цена.

Бяха използвани три вида АС: въглен, получен от черешови костилки AC-cherry, активирана въглеродна пяна ACF и въглен, получен чрез пиролиза на дървесина и полимер AC-RDF. За сравнение е използван и търговски продукт AC-commercial. Адсорбцията на етилацетат се извършва при температура 25 °C, като след 24 ч се установява равновесие, пробите се претеглят и се пресмятат съответните адсорбирани количества. Като се използва общият обем на порите, посочен в Таблица 1 и приемайки, че всички пори са достъпни за адсорбцията на ЕА, е пресметнат теоретичният максимум на сорбция както следва: AC-cherry- 0.37 gEA/g; AC-RDF- 0.13 gEA/g; ACF- 0.07 gEA/g; AC-commercial- 0.50 gEA/g. Установено е, че сорбираните количества етилацетат са както следва: AC-cherry- 0.2266 gEA/g; AC-RDF- 0.0923 gEA/g; ACF- 0.0796 gEA/g; AC-commercial- 0.3010 gEA/g. Вижда се, че адсорбцията не се осъществява в целия обем на материалите.

Спонтанна изотермична десорбция е наблюдавана в продължение на 162 часа до установяване на постоянно тегло на пробите. Задържаните количества етилацетат са

както следва: (AC-cherry)- 0.0717 gEA/g; AC-RDF- 0.0267 gEA/g; ACF- 0.0464 gEA/g; AC-commercial- 0.0826 gEA/g. Сорбираният етилацетат напълно се отстранява при нагряване при 80°C в продължение на 5 часа.

След като се установява равновесие на десорбцията са измерени адсорбционните изотерми на съответните активни въглени с адсорбиран ЕА и са сравнени със съответните на чистите проби. Резултатите са представени в Таблица 1.

Таблица 1. Текстури параметри на изходни въглени и такива с адсорбиран етилацетат.

Sample	S, m ² /g	V _t , cm ³ /g	V _{mi} , cm ³ /g	V _{mes} , cm ³ /g	V _{mi} /V _{mes}	Dav, nm
AC-cherry	815	0.41	0.25	0.16	1.55	2.0
EA/AC-cherry	915	0.65	0.08	0.57	0.14	2.8
AC-RDF	153	0.14	0.006	0.13	0.05	7.4
EA/AC-RDF	29	0.10	0.002	0.098	0.02	14.0
ACF	177	0.08	0.06	0.02	3.00	1.8
EA/ACF	16	0.013	0.005	0.008	0.62	3.3
AC-commercial	1043	0.55	0.34	0.21	1.60	2.1
EA/AC-commercial	495	0.30	0.13	0.17	0.76	2.4

Адсорбционно-десорбционните изотерми на AC-cherry, ACF и AC-commercial са от I-IV тип, съгласно класификацията на IUPAC, което характеризира материалите като микро-мезопорести. Изотермата на AC-RDF е от II тип, което е индикация за наличие на пори с по-големи размери. След адсорбцията на етилацетат типът на изотермите се запазва, следователно адсорбцията протича равномерно и не променя съществено текстурата на материалите. Адсорбцията на етилацетат върху ACF, AC-commercial и AC-RDF предизвиква силно намаляване на общия обем и на обема на микропорите. Може да се заключи, че микропорите се запълват или се блокират входовете на бутилкообразни пори (ако има такива) при процеса на адсорбция. При образеца AC-cherry се наблюдава нарастване на специфичната повърхност, общия обем на порите и обема на мезопорите, съпроводено със силно намаление на размера на микропорите. Този активен въглен вероятно има пори с бутилкообразни форми, което предизвиква ефект на блокиране на входа им при адсорбция на азот, а след адсорбция на ЕА и изотермична десорбция може да се разширят затворените структури частично [2]. Резултатите са обнадеждаващи и показват, че след подходяща модификация или обработка за получаване на необходимата текстура, активен въглен от отпадна биомаса може да бъде използван като адсорбент на етилацетат от въздух.

Благодарности

Работата е финансирана в рамките на проект КП-06-H29/2 с Фонд Научни изследвания.

Литература

- [1]. P. Branton, A. Lu, F. Schüth, Carbon 47 (2009) 1005.
- [2]. P. Branton, K. Urita, K. Kaneko, Adsorption Science & Technology 28 (2010) 895

Ключови думи: активен въглен, биомаса, адсорбция, етилацетат.

81. ОЦЕНКА НА РИСКА ОТ БИОАКУМУЛАЦИЯ НА ТЕХНОГЕННИ РАДИОНУКЛИДИ ОТ ПОЧВИ И ТРАНСФЕРА ИМ ПО ХРАНИТЕЛНАТА ВЕРИГА В УСЛОВИЯТА НА РЯЗКО ЗАТОПЛЯНЕ

М. Върбева*, П. Ковачева

Факултет по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски“
София 1164, бул. Джеймс Баучър 1

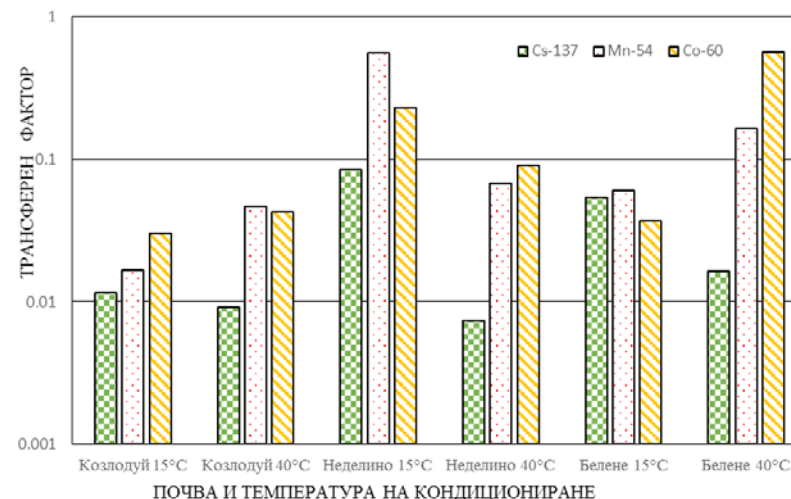
*E-mail: varbeva.mirvana@gmail.com

Актуалността на темата за глобалната промяна в климатичните параметри предизвиква огромен интерес сред обществото. Изясняването на влиянието на резките изменения на температурата е от важно значение при отчитане поведението на различни замърсители в околната среда и е предпоставка за изготвяне на адекватни рискови оценки. Настоящата работа е посветена на влиянието на рязкото затопляне върху мобилността на техногенни радионуклиди, отделени в почвата в случай на авария. Целта на изследването е определяне на ефекта на рязкото повишаване на температурата на околната среда за период от един месец върху трансферните фактори (ТФ) почва-растение за ^{60}Co , ^{137}Cs и ^{54}Mn за три вида почви от България и изготвяне на прогнозна оценка на риска от разпространение на радионуклидите по хранителната верига с приложение на получените резултати. За оценка на разпространението по хранителната верига са използвани обобщени данни за коефициенти на трансфер и фактори на задържане при обработка на храни, публикувани от Международната агенция за атомна енергия (МААЕ) [1].

Експериментът е извършен с почвени проби, взети от повърхностния 10 cm почвен слой от района на АЕЦ „Козлодуй“, гр. Белене и гр. Неделино. Почвите са замърсени в лабораторни условия с радиоактивен разтвор, съдържащ ^{60}Co , ^{137}Cs и ^{54}Mn , след което са разделени на две части и са кондиционирани в продължение на един месец при два температурни режима: 15 °C и 40 °C, чрез използване на климатична камера. След това върху почвите е засадена трева при температура 18°C и са определени ТФ чрез гама-спектрометрично измерване на специфичните активности на растителните и почвените проби. Получените стойности на ТФ за изследваните почви и температури на кондициониране са показани на Фиг. 1.

Направени са изводи относно влиянието на рязкото затопляне в продължение на един месец върху трансфера на изследваните радионуклиди. Показано е влиянието на почвените характеристики върху мобилността на радионуклидите в почви, кондиционирани при условията на горещо лято и пролет/есен.

С помощта на получените стойности на ТФ и данни от МААЕ за трансфер по хранителната верига е пресметнато какво количество радионуклид, постъпил в почвата ще достигне до човека по хранителната верига почва-растение-животни (крава, овца, коза) – мляко, месо – човек. Получените данни са сравнени с допустимите стойности от българското законодателство и е оценена опасността за човек. За тази цел са използвани данни за замърсявания на почви в близост до Al Tuwaitha ядрена площадка.



Фигура 1. Експериментално определени трансферни фактори почва-растение.

Така например, при замърсяване от 77 Bq/g за ^{137}Cs пресмятанията показват, че млякото и месото при максималните стойности на трансфер по хранителната верига са негодни за употреба, дори след термична обработка като печене и варене. В случай на замърсяване на почвата от 250 Bq/g за ^{60}Co , месото и млякото от крава, овца и коза са негодни за консумация в случай, че почвените характеристики съвпадат с тези на почвата от гр. Неделино.

С използване на получените от нас ТФ са изчислени максималните специфични активности на почвите за трите изотопа, при чийто трансфер по хранителната верига хранителните продукти (месо, мляко) са безопасни за консумация.

Получените резултати показват, че рязкото повишаване на температурата в продължение на 1 месец, след радиоактивно замърсяване на почвите оказва влияние върху трансфера на ^{137}Cs , ^{60}Co и ^{54}Mn в системата почва-растение и следва да се отчита при прогнозни рискови оценки на опасността от трансфер по хранителната верига. Познаването на влиянието на резките изменения на основни климатични параметри върху трансфера на радионуклидите от различни типове почви по хранителната верига е важна насока за изготвяне на бързи и адекватни рискови оценки в случай на ядрена авария, в условията на големи вариации в температурата на околната среда.

Литература

- [1]. IAEA, Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments, International Atomic Energy Agency, Technical reports series No. 472, Vienna, (2010), p. 194.

Ключови думи: радионуклиди, почви, хранителна верига, рискова оценка

82. СЕНЗОРНИ ЕЛЕМЕНТИ, ФОРМИРАНИ НА ОСНОВАТА НА НАНОКОМПОЗИТИ ОТ МЕТАЛНИ ОКСИДИ

Г. Атанасова^{1,*}, Т. Дилова¹, Г. Авдеев³, А. Диковска², Н. Неялко²

¹Институт по обща и неорганична химия – БАН

София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

²Институт по електроника – БАН

София 1784, бул. Цариградско шосе 72

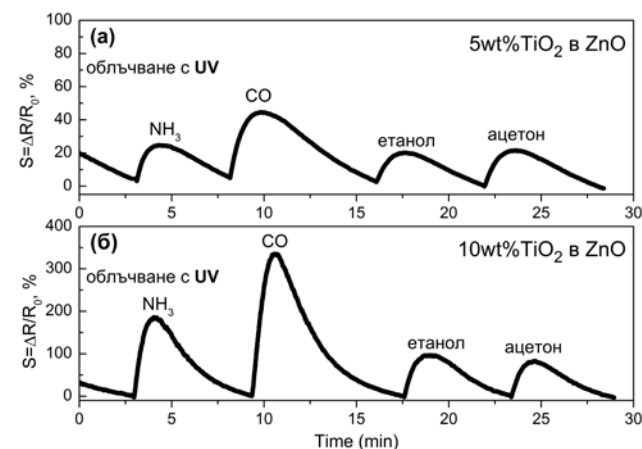
³Институт по физикохимия – БАН

София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

*E-mail: genoveva@svr.igic.bas.bg

През последните години замърсяването на въздуха се превърна в основен екологичен проблем. Газовите сензори са основна част от системите за контрол на качеството на въздуха. Изисквания към съвременните сензорни елементи са висока чувствителност, селективност към определени газови компоненти, бързодействие, стабилност, надеждност и устойчивост на различни температурни, електромагнитни и др. въздействия и не на последно място – достъпна цена. Полупроводниковите метални оксиди са сред най-често използваните материали за създаване на сензори, благодарение на техните забележителни физични и химични свойства. Една възможност за подобряване на техните свойства е формиране на композит или съединение с други оксиди. ZnO е един от най-обещаващите и надеждни материали, поради специфичните му свойства като оптимална проводимост, ниска токсичност, ниска цена, химична и термична стабилност, както и способността му да израства лесно в различни наноструктури. Друг такъв оксид е TiO_2 , добре известен благодарение на високата му химична стабилност, функционалност на повърхността, фотокаталитична активност, антибактериални свойства, както и биосъвместимост. Тези оксиди, ZnO и TiO_2 , имат отлични свойства и сходна забранена зона, което е предпоставка тяхното комбиниране да доведе до подобряване на сензорните свойства. Друг подход за подобряване на свойствата на сензорния елемент е създаване на наноструктурирана морфология. През последните години, импулсното лазерно отлагане (PLD) във въздух при атмосферно налягане (in open air) се доказва като технология за лесно и евтино производство на силно порести наноструктури, изградени от наночастици. В такава среда, *in-situ* лазерна аблация води до образуването на наночастици и/или агрегати от наночастици в плазмения факел в близост до мишената, вследствие на бърза кондензация на аблационния материал. Тази технология позволява създаването на химически чисти наноструктури, тъй като метода на създаването им е физичен. Друго предимство е липсата на вакуумна система.

Обект на това изследване са композитни наноструктури, получени чрез PLD във въздух при атмосферно налягане и възможното им приложение като сензорни елементи. Наноконтропозитите са изградени на основата на металните оксиди ZnO и TiO_2 . Директното създаване на наночастици при лазерна аблация при атмосферно налягане, формира сложни 3D наноструктури със силно развита повърхност, което



Фигура Отклик (S) на наноконтропозитен сензорен елемент, формиран чрез лазерна аблация на: (а) 5 wt % TiO_2 в ZnO и (б) 10 wt % TiO_2 в ZnO мишена на различни газове с концентрация 30 ppm.

предполага възможното им приложение като сензорни елементи. Структурите са кристални като преобладаващата фаза е ZnO. Наблюдава се и фазата Zn_2TiO_4 , като с увеличаване на съдържанието на TiO_2 в мишената, се увеличава и процентното й съдържание в наноструктурата.

На фигурата е представен откликът (S) на различни газове на наноконтропозитни сензори с различно съдържание на Zn_2TiO_4 фаза в средата на ZnO. Сензорният елемент влиза в работен режим чрез облъчване с UV светлина. Наблюдава се нарастване на отклика на всички тествани газови компоненти с увеличаване на съдържанието на Zn_2TiO_4 фаза, като най-съществено то е за парите на NH₃ и CO (повече от 8 пъти). Подобряването на отклика се дължи на пренос на заряд между двата оксида. Получените резултати показват, че за да се получат по-добри сензорни свойства, съставът на използвания наноконтропозит трябва да бъде оптимизиран.

Благодарности

Финансовите средства са по проект КП-06-Н37/20 „Формиране и физични свойства на композитни наноструктури от метални оксиди и благородни метали“, Конкурс за финансиране на фундаментални научни изследвания - 2019 г., ФНИ.

Ключови думи: сензори, композити, наноструктури, PLD in open air.

83. *AB INITIO* МОДЕЛИРАНЕ НА МЕХАНИЗМИ НА ПРЕБИОТИЧНИ РЕАКЦИИ: ОТ ФОРМАМИД ДО ХИПОКСАНТИН

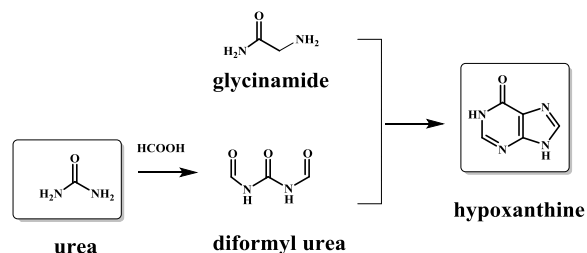
С. Славова*, В. Енчев

Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

*E-mail : st013629@student.spbu.ru

Полето на пребиотичната химия е посветено на разбирането как от по-прости съединения може да се стигне до по-сложни биомолекули като ДНК и РНК. Нуклеобаза хипоксантин е включена в нуклеозида инозин, който обикновено се намира в тРНК и е от съществено значение за правилното превеждане на генетичния код.

През 2004 г. Lagoja и Herdewijn [1] се опитват да отговорят на въпроса, дали хипоксантинът може да бъде получен чрез кратък реакционен път, започвайки от глицинамид, карбамид и мравчена киселина (Фиг. 1). В експерименталната работа на Lagoja и Herdewijn [1], схематично е описано образуването на хипоксантин, като се започва от гореспоменатите прекурсори. Образуването на хипоксантин е било потвърдено с помощта на мас-спектрометрия с висока разделителна способност и с ^{15}N -белязан карбамид като изходен материал за HPLC анализ.

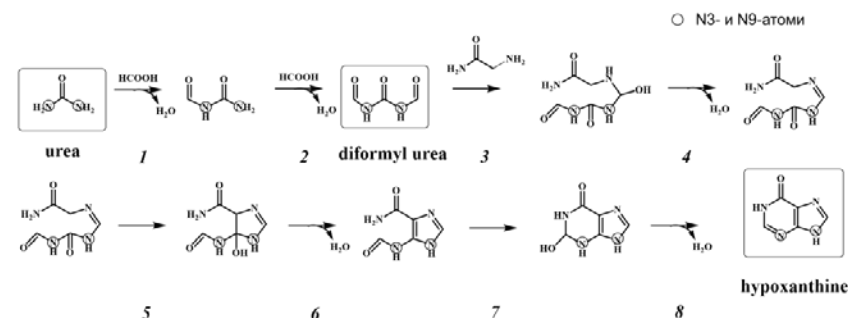


Фигура 1. Синтез на хипоксантин от глицинамид и диформилкарбамид според Lagoja и Herdewijn [1].

Цел на представеното теоретично изследване е намиране на реакционния път, по който се получава хипоксантин от карбамид, мравчена киселина и глицинамид в кондензирана среда, която играе роля на катализатор и установяване на механизмите, по които се извършват реакциите.

За моделиране на механизма на реакциите и оптимизация на геометриите на реагентите, продуктите и преходните състояния (TS) са проведени *ab initio* (MP2 и SCS-MP2/cc-pVDZ) квантово-химични изчисления. Всички изчисления са извършени с използване на програмата GAMESS.

Ние предлагаме механизми на автокаталитични реакции за образуването на диформилкарбамид от карбамид и мравчена киселина и на реакцията на кондензация



Фигура 2. Реакционни пътища от карбамид и мравчена киселина до диформилкарбамид (стъпки 1 и 2) и от диформилкарбамид и глицинамид до хипоксантин (стъпки 3–8). Реагентът е изобразен над стрелката.

на глицинамид и диформилкарбамид, водеща до образуването на хипоксантин. Катализаторът в първата реакция е мравчена киселина, а във втората - диформилкарбамид. Предложеният реакционен механизъм (Фиг. 2) показва, че N3- и N9-атоми на хипоксантин произхождат от карбамид в съгласие с ^1H ЯМР експеримента и ^{15}N -белязан карбамид, използван като изходен материал в [1].

Представените механизми отговарят на въпросите защо Lagoja и Herdewijn [1] не са успели да получат нито диформилкарбамид чрез нагряване на карбамид с амониев формиат, нито хипоксантин чрез нагряване на смес от глицинамид, карбамид и амониев формиат. Отговорът е, че амониевият формиат не може да действа като катализатор, носещ протон за разлика от мравчената киселина. По този начин реакцията на формиране на карбамид не може да протече.

Благодарности

Тази работа е подкрепена от МОН чрез Национална Програма „Млади учени и постдокторанти“, одобрена от DCM # 577 /17.08.2018.

Литература

[1]. I. M. Lagoja, P. Herdewijn, Chem. Biodiversity 1 (2004) 106-111.

Ключови думи: пребиотична химия, квантовохимични изчисления, формамид, автокаталитични реакции

84. МИКРОБИОЛОГИЧНО РАЗГРАЖДАНЕ НА ДИХЛОРЕТАН

Ц. Първанова-Манчева*, Е. Василева, В. Бешков

Институт по инженерна химия – БАН
София, 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 103

*E-mail: mila_parvanova@abv.bg

За дехалогениране на 1,2 дихлоретан (DCE) от отпадъчни води е използван имобилизиран *Xanthobacter autotrophicus* JG10. Концентрациите на DCE са съответно 0.1 и 0.15 г/л. Микробните клетки, имобилизирани върху перлит, успешно преодоляват инхибирането, което се наблюдава при използване на свободна култура и е свързано с натрупване на междинни продукти, като хлоретанол и хлорацеталдехид. Това е и причината поради която при свободната култура е затруднено отделянето на втория хлорен атом докато при имобилизираната той започва да се отделя.

Въведение

1,2 дихлоретан (DCE) е халогенно съединение, широко използвано в индустрията, обикновено за производство на фалвинил хлорид. Той е потенциален канцероген и емисиите му трябва да бъдат сведени до минимум, като се спазват строги екологични разпоредби. Това налага използването на разнообразни методи за пречистването на отпадъчните води от този тип производства. Най-подходящи и целесъобразни, отличаващи се с голяма гъвкавост са микробиологичните методи.

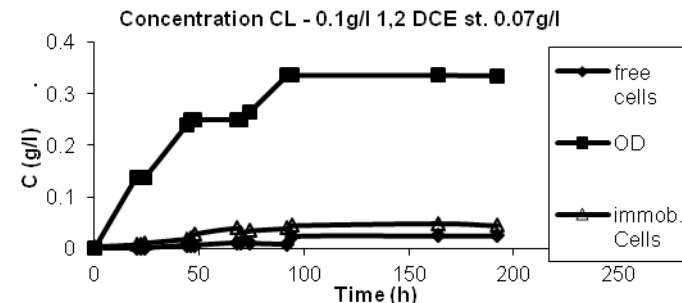
Експериментални условия и резултати

Експериментите са проведени в биоферментатор (New Brunswick Scientific s, Edison, NJ) с обем 500 мл при периодични условия, 30 °C и скорост на разбъркване 200 оборота. Процесите на дехалогениране бяха проведени с първоначални концентрации на субстрат от 0.1 г/л и 0.15 г/л, съответно със свободни и имобилизирани клетки.

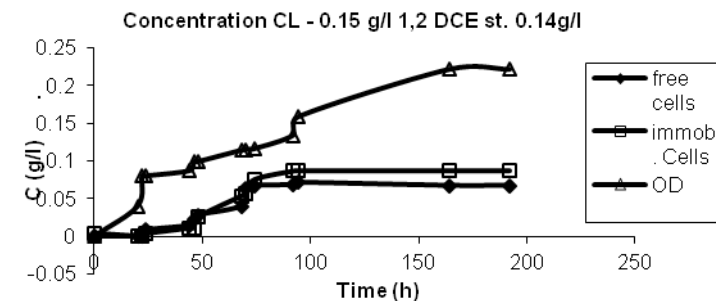
Сравнителното графично изображение между свободните и имобилизирани клетки при процесите на дехалогениране е представено на Фиг. 1 и 2. Резултатите от експериментите с начална концентрация 0.1 г/л на 1,2 дихлоретана са представени на Фиг. 1. При свободните клетки за период от 90 часа концентрацията на хлоридите е 0.033 г, т.е. тя е половината от стехиометричната стойност (0.07 г/л). При имобилизираните клетки след 90 час започва отделянето на хлоридни йони от втория хлорен атом на молекулата и концентрацията им достига до 0.05. Вероятно натрупването на междинни съединения в средата е причината, поради която не може да се отдели изобщо или напълно вторият атом.

На Фиг. 2 са представени резултатите от проведените експерименти с начална концентрация 0.15 г/л на 1,2 дихлоретан. Профилите на отделянето на хлоридите е същия както при по-ниската концентрация.

В заключение може да кажем, че имобилизираните клетки благоприятстват да започне отделянето на втория хлорен атом а също така те могат да бъдат използвани многократно. Откъсването им от носителя започва след 30 ден.



Фигура 1. Сравнение на биологичното разграждане на 1,2 дихлоретан между свободни и имобилизирани клетки от щама *Xanthobacter autotrophicus* GJ10. Първоначална концентрация 0.1 г/л на 1,2 дихлоретан.



Фигура 2. Сравнение на биологичното разграждане на 1,2 дихлоретан между свободни и имобилизирани клетки от щама *Xanthobacter autotrophicus* GJ10. При първоначална концентрация 0.15 г/л на 1,2 дихлоретан.

Благодарности

Тази работа е подкрепена от проект DN 17/4. Авторите биха искали да изкажат своята благодарност на Фонда за научни изследвания към Министерство на науката и образованието на Република България.

85. АНАЛИЗ НА ПОВЪРХНОСТТА НА $\text{Ni}/\text{Co}_3\text{O}_4$ И $\text{Ni}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ КАТАЛИЗАТОРИ ПОЛУЧЕНИ ЧРЕЗ *IN SITU* РЕДУКЦИЯ С N_2H_4 ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ В ЦИНК-ВЪЗДУШНИ КЛЕТКИ

Д. Николова^{1,*}, М. Габровска¹, Г. Райкова², Е. Младенова², Д. Владикова²

¹Институт по катализ – БАН

София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

²Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН

София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 10

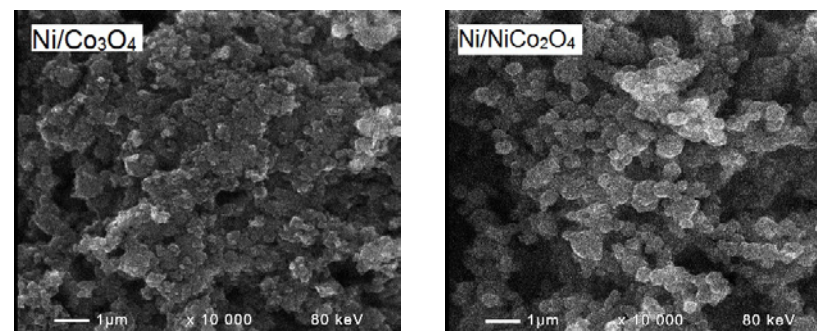
*E-mail: dimi@ic.bas.bg; dimi_nik@abv.bg

Производството на чисто електричество чрез електрохимична реакция има важна роля за подобряване условията на живот на хората. Метал-въздушните батерии са част от подходите за зелена енергия, при които електричеството се генерира от електрохимичната двойка метал (електропозитивен метал от групата Mg, Zn, Al, Fe, Ca, Li) и кислород, който се доставя от въздуха. От изброените метали, цинкът е най-активен във водни електролити. Основните предимства на системата цинк-въздух, като висока енергийна плътност, ниска цена, нетоксичност, работа във влажна среда, определят засиления интерес към системата за акумулиране на енергия от ВЕИ и приложение в електромобилността. Основният проблем на цинк-въздушните батерии е малкото време на живот (броят на разряд/зарядните цикли), което е свързано с деградацията на електродите при циклиране и води до бързо понижаване на капацитета им.

Катодът (газо-дифузионният електрод) в цинк-въздушните системи е изграден от два слоя: газ-дифузионен слой, който служи за транспорт на кислорода и каталитичен слой, който осигурява протичането на електрохимичната реакция (редукция на кислород по време на заряд и окисление, т.е. отделяне на кислород при заряд), в комбинация с метален токовод. През последните години се провеждат интензивни изследвания за замяна на катализаторите от благородни метали чрез разработването на бифункционални оксидни катализатори на преходните метали с перовскитна, пироклорна и шпинелна структура, индивидуални оксиди и техни смеси. Най-перспективните за момента катализатори са формираните на база на композити катализатор/метал със Ag, Ni и/или NiCo_2O_4 .

Целта на изследването е анализ на повърхността на композитни $\text{Ni}/\text{Co}_3\text{O}_4$ и $\text{Ni}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ катализатори, получени чрез иновативен подход за инкорпориране и хомогенизиране на метален никел с бифункционален оксид, основаващ се на *in situ* мокра редукция на никелова сол. Очакванията са за по-висока дисперсност и по-добра контактна повърхност между частиците Ni и частиците Co_3O_4 и NiCo_2O_4 , постигнато чрез химическата реакция, в сравнение с традиционния подход на механично смесване, като по този начин се избегне агломерацията на никела и се подобри електронната проводимост на материала.

Никел-съдържащите композити, $\text{Ni}/\text{Co}_3\text{O}_4$ и $\text{Ni}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$, са синтезирани чрез отлагане на метален никел (70 мас. %) върху прахообразни Co_3O_4 или NiCo_2O_4 катализатори



Фигура 1. СЕМ изображения при увеличение $\times 10\,000$

при редукция на $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с хидразин монохидрат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в алкална среда и етилен гликол (ЕГ). Използваните методи са рентгенофазов анализ (РФА), сканираща електронна микроскопия (СЕМ) и нискотемпературна адсорбция на азот.

Рентгенофазовият анализ потвърждава пълна редукция на никеловата сол до метал. Размерът на Co_3O_4 практически не се променя в условия за синтез от 33.6 до 32.8 nm в $\text{Ni}/\text{Co}_3\text{O}_4$. Слабо нарастване се регистрира при NiCo_2O_4 частици, от 15.6 до 18.0 nm в $\text{Ni}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$. Потвърждава се взаимодействие по време на редукционния процес между част от Ni^{2+} йоните и Co_3O_4 , водещо до получаване на NiCo_2O_4 . Настъпва и частична редукцията на никел от структурата на изходния NiCo_2O_4 бифункционален катализатор до смесена оксидна фаза $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$, съставляваща 2 % от състава на $\text{Ni}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ композит.

СЕМ изображенията (Фиг. 1) показват формиране на дребни, добре диспергирани и сходни по размер метални никелови частици със сферична форма.

Профилът на разпределението на порите по размери показва покриване на повърхността на двата бифункционални катализатора Co_3O_4 и NiCo_2O_4 с метален никел: блокират се по-малките мезопори от големите метални никелови частици, 32.6 nm при $\text{Ni}/\text{Co}_3\text{O}_4$ и 27.0 nm при $\text{Ni}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$, и се запълват по-големите пори, водещо до силно понижение на специфичната повърхност.

Очевидно е, че предложеният метод за синтез предлага получаване на дисперсен метален никел и на по-интимен контакт между частиците на бифункционалните катализатори Co_3O_4 и NiCo_2O_4 с металните никелови частици.

Благодарности

Изследването е финансирано от ФНИ на МОН по проект ИНОВИ (договор КП-06-Н27-15/14.12.2018 г.) и е частично подкрепено от Националната пътна карта за научноизследователски инфраструктури (2017–2023) приета с ПМС №569/31.07.2014: Съхранение на енергия и водородна енергетика (НИ СЕВЕ), с финансовата подкрепа на МОН по договор № ДО1-160/28.08.18 г.

Ключови думи: цинк-въздушни клетки, редукция с хидразин.

86. XPS ИЗСЛЕДВАНЕ НА СЛОЕВЕ ОТ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ЗА АНТИКОРОЗИОННИ ПОКРИТИЯ

М. Шипочка^{1*}, И. Стамболова¹, Д. Стоянова¹, Н. Божков², Н. Божкова²

¹Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

²Институт по физикохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

*E-mail: shipochka@svr.igic.bas.bg

Сравнени са повърхностният състав и химичното състояние на антикорозионни слоеве от $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, нанесени върху нисковъглеродна стомана. Слойовете са получени от два вида циркониев прекурсор: органичен $\text{Zr}(\text{OBU})_4$ (серия В) и неорганичен $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (серия А) чрез зол гел метод (техника потапяне). Финалната термична обработка е проведена на въздух при 3 различни температури: 300, 400 и 500 °C. Тестовите за корозионна устойчивост са извършени в среда от 3.5% NaCl.

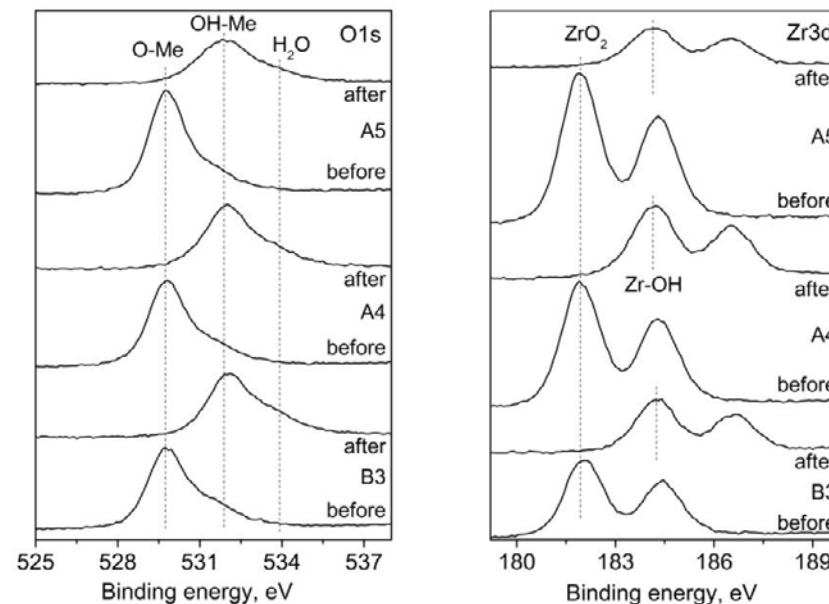
Повърхностните характеристики и електронната структура са изследвани чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Измерванията са извършени с електронен спектрометър AXIS Supra (Kratos Analytical Ltd.) чрез използване на ахроматично лъчение AlK α с енергия на фотоните 1486.6 eV. Свързващата енергия (BE) е определена с точност ± 0.1 eV, използвайки като еталон Cls линията при 284.6 eV (на адсорбирани въглеводороди). Химичният състав на пробите е определен на базата на площите и свързващите енергии на фотоелектронните пикове: Cls, O1s, Zr3d и Ti2p. Концентрациите на химичните елементи (в атомни %) са изчислени чрез нормализиране на площите на фотоелектронните пикове към техните относителни фактори на чувствителност.

Анализите показват, че на повърхността на слоевете се регистрират пикове на Cls, O1s, Zr3d и Ti2p. След провеждане на тестовите за корозионна устойчивост се регистрира промяна във формата на спектрите на химичните елементи на повърхността. Количеството на TiO_2 и ZrO_2 намалява с увеличаване на температурата на обработка на слоевете.

На повърхността се регистрират хидроксилни групи, които след корозионните тестове увеличават количеството си и се свързват с металите (Фиг.1). Установено е, че на повърхността не се наблюдават пикове, дължащи се на Fe и Mn. Тези резултати доказват, че слоевете от $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ напълно покриват повърхността на стоманата, поради което считаме, че те могат успешно да се прилагат за корозионна защита на стомана в агресивни среди.

Благодарности

Тази работа е подготвена във връзка с изпълнение на договор „Mono-and poly-component catalytic systems for waste water and polluted air purification from model contaminants“ съгласно двустранно споразумение между Българска Академия на Науките и Сръбската Академия на Науките и Изкуствата и договор финансиран от Фонд за научни изследвания (Министерство на образованието и науката) No. KP-



Фигура 1. Рентгенови фотоелектронни спектри на O1s и Zr3d на слоеве от $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ преди и след тестове за корозионна устойчивост.

06-H37/16 „New environmentally friendly one- and multi-layer coatings for corrosion protection of structural materials with wide application”.

Ключови думи: XPS, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, защитни слоеве, корозионна стабилност

**87. ИЗСЛЕДВАНЕ НА ДОТИРАНИ СЪС САМАРИЙ TiO_2 ПОКРИТИЯ
ЗА ЗАЩИТА ОТ КОРОЗИЯ НА 316 L НЕРЪЖДАЕМА СТОМАНА**

С. Йорданов^{1,*}, И. Стамболова², В. Блъсков¹, Б. Живов¹, С. Симеонова³,
Л. Лаков¹, В. Дякова¹, Й. Костова¹

¹Институт по металознание, съоръжения и технологии
с център по хидро- и аеродинамика – БАН
София 1574, бул. Шипченски проход 67

²Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

³Факултет по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски“
София 1164, бул. Джеймс Баучър 1

*E-mail: stancho14@abv.bg

Материалите на основата на въглеродна и неръждаема стомана, поставени в различни среди: води, почви, горещи течности, замърсители на въздуха и т.н. са подложени на корозионни атаки. Установена е податливостта на неръждаемата стомана спрямо тяхното въздействие в присъствие както на хлорни йони, така и на флуорни йони (халогенни). Това е причина за множеството научни изследвания и приложни разработки, отнасящи се до повишаване на корозионната ѝ устойчивост чрез нанасяне на антикорозионни покрития. От тях особено ефективни се оказваха тънките окисни слоеве на основата на: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 . Те се характеризират с висока химическа стабилност, много добри механични свойства (включително устойчивост спрямо износване, твърдост и др.) и забавяне на окислението на защитаваните повърхности чрез формиране на бариерни пасивиращи покрития. Много добра корозионна устойчивост имат слоевете от TiO_2 - дотирани с редкоземни елементи в т.ч. Sm_2O_3 [1, 2, 3].

В това проучване наноразмерните TiO_2 покрития, дотирани със Sm_2O_3 , са нанесени чрез зол-гел метод, за да се увеличи корозионната устойчивост на стомана 316 L. Бяха приложени два вида титанови прекурсори: титанов (IV) изопропоксид $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ и титанов (IV) бутоксид $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Като стабилизиращ агент е използван ацетилацетон (AcAc). Титанов изопропоксид и AcAc се разтварят в 2-пропанол. Полученият разтвор е прозрачен и оранжев, което е типично за образувания хелатен комплекс. След енергично разбъркване при стайна температура към горния разтвор се прибавя на капки смесен разтвор на дестилирана вода и i-пропанол. Молярното съотношение на компонентите е TTIP: iPrOH: H_2O : AcAc = 1:30:1:1. По същия метод е приготвен и разтвор от $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. За получаване на дотирани покрития се приготвя разтвор от Sm_2O_3 , разтворен в 2мл азотна киселина и изопропанол до крайна концентрация 0,1 M.

Образец **S1** е получен от разтвор, съдържащ 0.5 at % Sm в разтвор на титанов изопропоксид;

Образец **S2** е получен от разтвор, съдържащ 1 % at % Sm в разтвор на титанов изопропоксид;

Образец **S3** е получен от разтвор, съдържащ 0.5 at % Sm в разтвор на титанов бутоксид;

Образец **S4** е получен от разтвор, съдържащ 1 at % Sm в разтвор на титанов бутоксид;

Химичната устойчивост на корозия бе изследвана в разтвор на 3,5 % NaCl при 25 °C. Установено бе, че типът на титановия прекурсор влияе значително върху устойчивостта на корозия на дотирани със Sm_2O_3 покрития. По-добри защитни свойства проявяват покритията, получени от прекурсора – титанов бутоксид. На повърхността им няма видими пори и пукнатини след потапяне в разтвор на NaCl за интервал от 100 часа. Високата устойчивост на корозия на дотирани със самарий TiO_2 покрития вероятно се дължи на ниската степен на кристализация и ефект на инхибиране на корозията на самария в TiO_2 защитни филми.

Таблица 1 Корозионна устойчивост на дотирани с Sm_2O_3 – TiO_2 покрития, изследвана в корозионна среда от NaCl за 50 и 100 часа

Означения на образците	Загуба на маса Δm [g/m ²] 50 h	Скорост на корозия – K [g/m ² h] 50 h	Загуба на маса Δm [g/m ²] 100 h	Скорост на корозия – K [g/m ² h] 100 h
S1	0.22664	0.00453	0.26441	0.00529
S2	0	0	0.03515	0.00070
S3	0.02033	0.00410	0	0
S4	0	0	0.12334	0.00247

Литература

- [1]. A. Nazeri, P.P. Trzaskoma-Paulette, D. Bauer, Synthesis and Properties of Cerium and Titanium Oxide Thin Coatings for Corrosion Protection of 304 Stainless Steel, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 10 (3) (1997) 317
- [2]. St. Yordanov, I. Stambolova, L. Lakov, V. Blaskov, B. Jivov, M. Aleksandrova, S. Valkanov, A. Eliyas, Sol-gel SiO_2 coatings doped with Nd_2O_3 , Bulgarian Chemical Communications, Special Issue A, Volume 49 (2017) 29
- [3]. St. Yordanov, I. Stambolova, L. Lakov, M. Aleksandrova, B. Jivov, V. Blaskov, N. Boshkov, „Enhancement of corrosion resistance of steel, coated with various coatings on the base of SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 and CeO_2 ”, International scientific journal materials science. Non-equilibrium phase transformations”, issue 1, (2020) 15

Ключови думи: зол – гел, корозионна устойчивост, Sm_2O_3 , TiO_2

88. СРАВНИТЕЛНА ОЦЕНКА НА ПОДХОДИТЕ ЗА CFD МОДЕЛИРАНЕ НА МАСООБМЕНА ПРИ МЕМБРАННА ФИЛТРАЦИЯ

С. Паньовска*, Д. Джонова–Атанасова, И. Цибранска,
Н. Каласов, Р. Манатбаев

Институт по инженерна химия – БАН
София, 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 103
²Al-Farabi Kazakh National University
71a, Al-Farabi ave, 050040 Almaty, Kazakhstan

*E-mail: stela.panyovska@iche.bas.bg

Тази работа е част от изследване на интегрирани биореактори с мембранно разделяне. Мембранната филтрация играе важна роля в съвременния живот и е прераснала от специализиран лабораторен метод в широко разпространен промишлен процес със значително промишлено, икономическо и екологично значение. Изчислителната динамика на флуидите (CFD) е силен инструмент за изследване на процесите във филтриращите модули. Той разкрива разпределението на параметрите на потока в изчислителната област, представяйки подробна хидродинамична картина. Моделирането на пропускливостта на мембраната е сложна задача и в литературата се откриват различни видове подходи. Те приемат различна формулировка на граничните условия на повърхността на мембраната.

Целта на настоящото изследване е да направи сравнителна оценка на подходите за моделиране на пренос на маса във филтрационна клетка чрез CFD, въз основа на експериментални данни от литературата. Избрана е проста геометрия на мембранната филтрация с напречен поток, за да се намали изчислителното време. Състои се от двуизмерен (2D) процеп с височина $h = 0,001$ m и дължина $l = 0,02$ m, като долната стена е мембрана. Горната стена е непропусклива. Числената симулация използва инструментите на ANSYS Fluent R13. Настоящата работа допълва досегашната информация от литературата, като сравнява изчисленията с експериментални данни за един и същ режим на работа и използва различни подходи за моделиране на масопреноса в близост до мембраната от страната на ретентата.

Благодарности

Тази работа е подкрепена от Министерство на Образованието и Науката по Национална научна програма „Млади учени и постдокторанти“, DCM # 577/17.08.2018

Ключови думи: CFD моделиране, пренос на маса, числена симулация, мембранна филтрация

89. ЕЛЕКТРИЧЕН ПОТЕНЦИАЛ И АНТИРАКОВО ДЕЙСТВИЕ НА АЛУМОСИЛИКАТНИ НАНОЧАСТИЦИ С МОДИФИЦИРАНА С ХРОМОПРОТЕИД ПОВЪРХНОСТ

С. Христова^{1,*}, А. Живков²

¹Медицински университет – София
София 1431, ул. Здраве 2

²Институт по физикохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл.11

*E-mail: phd.s.hristova@gmail.bg

Минералът монтморилонит е алумосиликат, съставен от пластинки с дебелина 1 nm и отрицателно заредена повърхност с рН-независим заряд от изоморфни замествания в структурата. Това позволява нанопластинките да се използват като преносител на лекарства, модифицирайки повърхността им чрез адсорбция на положително заредени лекарствени субстанции. Ние използваме глобуларния хромопротеид цитохром С, който при неутрални рН придобива положителен заряд, при адсорбция презарежда повърхността на нанопластинките и те се адсорбират върху отрицателно заредената клетъчна мембрана на раковите клетки, които ги поглъщат чрез фагоцитоза и това предизвиква апоптоза – процес, при който клетката се самоунищожава. Ефективността на този подход зависи от броя протеинови глобули, адсорбирани на една нанопластинка, от нейния заряд и размери. За достигане на монослойна наситена адсорбция с метода на белтъчна електростатика са изчислени рН-зависимостта на електричния заряд, потенциалът на глобулите цитохром С и константите на дисоциация на йонизируемите му групи. Плътността на адсорбция е определяна експериментално с микроелектрофореза, статично и електрично светоразсейване измервайки електрокинетичния потенциал, масата на частиците и коефициента на ротационна дифузия. Прилагайки тези физикохимични методи, ние постигнахме цитотоксичност 95% върху клетъчна култура от рак на дебелото черво, която е с 1/3 по-висока от тази на други автори. В настоящето изследване е определен броят протеинови глобули на една нанопластинка и е изследвана и зависимостта на цитотоксичния ефект от концентрацията на наночастици с адсорбиран цитохром С в суспензията, с която се третира културата от ракови клетки за 24, 48 и 96 часа. Резултатът показва, че цитотоксичността нараства нелинейно с частичковата концентрация, като зависимостта е моноекспоненциална.

Благодарности

Това изследване е подкрепено от „Министерство на образованието и науката“ на Република България, по Националната програма „Млади учени и постдокторанти“

Ключови думи: модифицирани, алумосиликатни наночастици, цитохром С, антираково действие

90. КОРОЗИОННО ПОВЕДЕНИЕ НА ЕЛЕКТРООТЛОЖЕНИ ПОКРИТИЯ НА БАЗА НИКЕЛ С W, Mo И TiO_x

М. Арнаугова*, Р. Рашков

Институт по физикохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл.11

*E-mail: marina_79@ipc.bas.bg

През последните години интерес представлява водородната енергетика и свързаното с това производство и съхранение на водород. Водородът като алтернативно гориво се характеризира с висока ефективност и опазване на околната среда. За повишаване на ефективността на процеса е необходимо създаване на нови електродни материали, притежаващи висока каталитична активност и ниско свръхнапрежение спрямо парциалните електродни реакции на отделяне на водород и кислород. Целта е тези материали да могат да заместят скъпо струващите благородни метали, които се използват в момента, като се доближават максимално до техните характеристики. Едни от най-често срещаните електродни материали са на база никел, съотложен с метали от подгрупата на желязото. Друг начин е получаване на покрития от електролити, съдържащи твърди частици като Ti, TiO₂, NiO и други. Така получените композитни материали притежават по-развита, груба или пореста повърхност с добра каталитична активност.

В нашите предишни изследвания сме доказали каталитичната активност на сплавните и композитни покрития на никела спрямо реакцията на отделяне на водород. Наред с добрата каталитична активност е необходимо получаваните материали да притежават и добра корозионна устойчивост в средата която ще работят. В настоящата работа е изучено корозионното поведение на електроотложени покрития на база никел с волфрам, молибден и нестехиометрични титанови оксиди в две модели среди (0.5M H₂SO₄, 6M KOH). Използвани са методите на поляризационните потенциодинамични криви и поляризационното съпротивление, сканираща електронна микроскопия, рентгено флуоресентен анализ. От проведените до този момент изследвания е установено, че покритията с високо съдържание на W, както и три-компонентната сплав NiMoW са по-устойчиви в кисела среда. В KOH всички покрития се пасивират поради формирането на оксиди и хидроксиди на електродната повърхност.

91. ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА БЕЗТОКОВИ Ni-P ПОКРИТИЯ СПРЯМО РЕАКЦИЯТА НА ОТДЕЛЯНЕ НА КИСЛОРОД

В. Чакърова*, М. Монеб

Институт по физикохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл.11

*E-mail: vchakarova@ipc.bas.bg

За електроден материал при алкалната електролиза, както за водородната, така и за кислородната реакция широко се използва Ni. Основен недостатък на системите за алкална електролиза са свързани с ниската им ефективност и висок разход на енергия. Сериозен принос се очаква от разработването на икономични, корозионноустойчиви електроди. Ni-P сплавни покрития проявяват обещаващи електрокаталитични свойства по отношение на реакцията на отделяне на водород. За електрокаталитичната им активност спрямо реакцията на отделяне на кислород е налице сравнително оскъдна информация. Химичния метод за получаване на покрития е добре познат заради сполучливата техника за получаване на корозионно устойчиви и износоустойчиви покрития с равномерно разпределение върху детайли със сложен профил.

Ni-P сплави, съдържащи от 3.4 до 18.1 тегл. % P, са отложени химично върху стоманена подложка чрез изменение на pH на електролита и концентрацията на натриев хипофосфит като редуктор. Електрокаталитичната активност на покритията по отношение на кислородната реакция в 1M KOH е изследвана с помощта на електрохимични методи – циклична волтаметрия и галваностатична поляризация. Като цяло сплавните покрития показват по-добри електрокаталитични свойства в сравнение с електроотложен Ni. С повишаване на съдържанието на P в сплавното покритие скоростта на кислородната реакция нараства.

Съставът, морфологията и структурата преди и след електрохимичните изследвания са определени чрез рентгенов микроанализ, сканираща електронна микроскопия и рентгенова дифракция.

Благодарности

Изследванията са осъществени с финансовата подкрепа на Проект ДФНП -17-127.

Ключови думи: безтокови Ni-P покрития, реакция на отделяне на кислород, електролиза на вода.

Методика на обучението по химия

92. КРАТКА ИСТОРИЯ НА ОБУЧЕНИЕТО ПО ХИМИЯ

З. Златанова*

Факултет по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски“
София 1164, бул. Джеймс Баучър 1

*E-mail: nhzz@chem.uni-sofia.bg

Химията е една от най-древните науки. Разглеждането на химичните елементи, като такива, тяхната употреба и взаимодействия са обект на изследвания на много учени още от времето на Аристотел (384–322 г. пр.н.е. Халкида, Атинска империя). Разгадаването на науката винаги е съпътствано и с преподаването ѝ.

Методите за преподаване използвани през годините са се променяли и развивали. В методиката на обучението има голяма доза владение на материала, познаване на учениците и точен подбор на подходи и техники.

Обучението по химия в България има дълга и интересна история. Началото може да се открие при първият български учител по химия Георги Стоянов Смилов (1844–1915 г.) и така през годините до достигането на 130 годишната история на университетската химия. Георги Смилов е роден през 1844 г. във Велико Търново, завършва гимназия в Одеса и следва химия в Петербургския технологически институт, където слуша лекции на самия Менделеев. Той е първият български учител по химия със специално образование по химия. Преподава в гимназиите в Сопот, Враца, Варна и Габрово.

Многото имена на бележити български химици само доказват успешното развитие в методиката на обучението по химия през годините. Развитие се наблюдава, както в методичен, така и в чисто материално-технически план. Прогресът довежда до формирането и утвърждаването на различни „школи“, с история и много добри перспективи.

В последните години все повече преподаватели насочват своите усилия към въвеждането на нови подходи и технологии в преподаването. Създадени са редица направления в методично отношение, които имат за цел повишаване качеството на образованието по химия. Въвеждането на електронни средства в образователния процес е един от най-сигурните начини за оптимизирането му.

В литературата се срещат много и различни изследвания по темата за методиката на обучение по химия. Във всеки от тях се набляга на различни, но винаги важни и съществени подходи. Важното и съществено, обединяващо всички изследвания до сега, а може би и в бъдеще е, че не би могла да се напише точна и универсална „рецепта“, която да се следва от всеки и по всяко време.

Разглеждането на историята на обучението по химия е интересна и уникална по своему тема, която няма как да бъде доведена до край. Един от най-надеждните източници на енергия за бъдещето се крие именно в преподаването.

Ключови думи: обучение, преподаване, учител, химици

Схема: Взаимовръзки осигуряващи пълноценен образователен процес



ЮБИЛЕЙНА НАУЧНА СЕСИЯ
посветена на 100-годишнината
от рождението
на
академик
ГЕОРГИ БЛИЗНАКОВ

Рецензенти

проф. д-р Мария Миланова

проф. д-р Виолета Колева

Българска

Първо издание

Формат 60х80/16. Печатни коли 14,5

Печатница на Издателство на БАН „Проф. Марин Дринов“
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 5

www.press.bas.bg

ISBN 978-619-245-072-4

ZUR THEORIE DER AUSSCHIEDUNG VON HOMÖOPOLAREN KRISTALLEN AUF STRUKTURLOSEN UNTERLAGEN

Notiz von R. Kaischew und G. Bliznakov

(Vorgelegt am 4. X. 1948)

$$W_{100} = (\psi_1^2 + 4\psi_1\psi_2 + 2\psi_2^2) / kT \ln \frac{p}{p_{100}^\infty} = b_{100} / kT \ln \frac{p}{p_{100}^\infty}$$

$$W_{110} = \psi_1\psi_2 / kT \ln \frac{p}{p_{110}^\infty} = b_{110} / kT \ln \frac{p}{p_{110}^\infty}$$

$$W_{111} = 3\psi_2^2 / kT \ln \frac{p}{p_{111}^\infty} = b_{111} / kT \ln \frac{p}{p_{111}^\infty},$$

wobei $b_{100} > b_{110} > b_{111}$.

Führen wir noch als Mass der Übersättigung das Verhältnis $\frac{p}{p_1^\infty}$ ein, wo p den Druck des anwesenden Dampfes bedeutet, so folgt

$$W_{100} = b_{100} / kT \left(\ln \frac{p}{p_0^\infty} - \ln \frac{p_{100}^\infty}{p_0^\infty} \right)$$

$$W_{110} = b_{110} / kT \left(\ln \frac{p}{p_0^\infty} - \ln \frac{p_{110}^\infty}{p_0^\infty} \right)$$

$$W_{111} = b_{111} / kT \left(\ln \frac{p}{p_0^\infty} - \ln \frac{p_{111}^\infty}{p_0^\infty} \right).$$

¹⁾ Siehe z. B. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, I. c.

²⁾ R. Kaischew u. I. N. Stranski, ZS. f. phys. Chem. B 26 (1934) 100.