



Институт по обща и неорганична химия
Българска академия на науките

информационен бюлетин

брой 74

28 януари 2014 г.



Извадки от отчетния доклад на Института по обща и неорганична химия за 2013 г.

Проблематика на ИОНХ

Мисията на ИОНХ е свързана с провеждането на фундаментални и приложни изследвания в областта на химията на съвременните материали. В съответствие с мисията е дефинирана стратегическата цел за развитието на ИОНХ като национален изследователски и иновационен център по материали и процесите с екологична насоченост. За постигане на тази цел са поставени няколко оперативни задачи, чието изпълнение през 2013 г. е както следва:

Провеждане на научни изследвания в приоритетни области: опазване на околната среда, «чисто» съхранение енергия, оптика, електроника и високи технологии. Научно-изследователските дейности са разделени в три тематични направления: неорганично материалознание, явления на твърди повърхности и методи на анализ. Методиката на изследване включва широк спектър от дейности: от разработването на специфични методи на синтез, през структурното охарактеризиране и моделирането на свойствата на многокомпонентни системи, до тяхното приложение. Акцентът в изследванията е върху въвеждането на съвременни спектроскопски методи на анализ на обема и повърхността на материалите, както и на «зелени» аналитични методи. Резултатите от изследванията през 2013 г. са публикувани в 99 научни статии, като 82 от тях са отпечатани в реномирани международни списания с импакт-фактор или импакт-ранг. Отличителна черта в дейността на ИОНХ е широкото международно признание, свидетелско за което са независимите цитирания: 2055 за 2013 г.

Развитие на иновационна дейност. ИОНХ извършва иновационна дейност свързана с изследвания върху ресурси на неживата природа, главно устойчиво използване на морските минерални ресурси. Характерът на дейността е свързан с разработване, тестване и пилотни изследвания на технологии за химически продукти и реактиви за козметични и фармацевтични продукти, с изготвяне на необходимата документация за

тяхното регистриране и внедряване, както и с организиране на малки производства. През 2013 г. са внедрени в производство 4 нови продукта.

Повишаване на конкурентноспособността на ИОНХ. През 2013 г. ИОНХ спечели проект по ОП «Развитие на конкурентноспособността на българската икономика на тема «Модернизиране на структурата на ИОНХ-БАН за повишаване на иновативния му капацитет и конкурентноспособност в областта на екотехнологиите и технологии свързани със здравето на хората» (BG161PO003-1.2.04-0065-C0001).

Всичко това определя добрите перспективи за развитието на ИОНХ като национален център за съвременни материали.

Резултати от научната дейност през 2013 г.

Основните резултати от научно-изследователската дейност на Института през 2013 г. ще бъдат представени в зависимост от тематичното направление както следва:

I. НЕОРГАНИЧНО МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ

В зависимост от областта на приложение на неорганичните съединения изследванията през 2013 г. бяха фокусирани върху:

A. Материали за оптиката, лазерната техника и висшите технологии

Термично стабилни стъкла от системата $ZnO-WO_3-B_2O_3$ бяха успешно дотирани с редкоземните йони Eu^{3+} и Dy^{3+} по метода на преохладената стопилка. Стъклата са прозрачни във видимата част на спектъра. Синтезирани са стъкла и стъклокристални образци в системата $ZnO-WO_3-Nd_2O_3-Al_2O_3$. Прозрачни, хомогенни стъкла с добра термична стабилност са получени от стопилки съдържащи Al_2O_3 . Измерени са оптичните характеристики и е определен близкият порядък на аморфните мрежи - WO_6 , AlO_6 и NdO_n .

Продължиха изследванията върху получаването на високоплътна прозрачна керамика на основата на алуминиев волфрамат като алтернативна среда за пренастройваеми твърдотелни лазери. Изследвани са чисти и дотирани с хром монокристали и нанопрахове от $NaAl(WO_4)_2$ чрез дифракционни, спекроскопски и оптични методи. Оптимизирани са условията за получаване на прозрачна керамика с висока плътност от твърди разтвори със състав $Al_{2-x}Me_x(WO_4)_3$, ($Me = Sc$ или In) по отношение на размера на частиците и условията на горещо пресоване.

Във връзка със синтеза на високотопими бориди на преходни метали бе проведено сравнително изследване на свойствата на прахове от титанов диборид, получени посредством класически високотемпературен синтез и директен механохимичен синтез по отношение на техните морфологични характеристики.

Б. Материали за опазване на околната среда:

Обект на изследване са тънки оксидни филми и прахове като фотокатализатори и сензори.

Чрез спрей-пиролиза с последваща микровълнова обработка са синтезирани двуслойни оксидни структури ZnO/TiO₂ върху стъкло с висока фотокаталитична активност.

Синтезиран е композитен катализатор от TiO₂ върху активен въглен. Получените образци имат висока специфична повърхност и са активни за разграждане на моделно текстилно багрило под действието на ултравиолетова и на видима светлина.

Получени са прахове от ZnO активирани по оригинален химичен метод, които са с висока фотокаталитична активност.

Чрез зол-гел метод с изгаряне са синтезирани наноразмерни (7-20 nm) прахове в системата ZnO-TiO₂. Образци богати на ZnO показват по-висока фотокаталитична активност при деградация на азобагрила. .

Проведени са механохимични експерименти с цел синтезиране на MgWO₄. Полученият MgWO₄, показва добра фотокаталитична активност и е каталитично активен при окислението на CO и n-хексан, особено след модифицирането с паладий

В. Материали за съхранение и преобразуване на енергия:

През 2013 г. започнаха изследвания върху иновативни катодни материали на основата на натриево-никелово-манганови оксиди и фосфати за натриево-йонни батерии като зелена алтернатива на литиево йонните батерии. В резултат бе получена нова структурна модификация на натриево-никелово-манганови оксиди със слоеста структура, която е способна да интеркалира обратимо литий. Това определя потенциалът ѝ за директно използване като катоден материал в литиево-йонни батерии.

Разработени са прекурсорни методи за синтез на двете структурни модификации на NaMnPO₄ - марицит и оливин. Бездефектен наноразмерен оливинов тип NaMnPO₄, който представлява интерес като катоден материал за натриево-йонни батерии, е получен чрез реакции на йонен обмен при ниски температури.

Заместени с желязо и калций литиево-титанови фосфати със структура тип NASICON са изследвани структурно и електрохимично като катодни материали за литиево-йонни батерии. За оптимизиране на електрохимичните им свойства чрез електронен парамагнитен резонанс бяха определени окислителното състояние и геометричната

структура на титана.

Съвместно с учени от Израел посредством дифракционни и спектроскопски методи са изучени структурните трансформации на Li_2MnO_3 от слоест тип към шпинелен тип подреждане настъпващи при зареждане/разреждане на електрохимичната клетка.

Съвместно с учени от Македония са изучени ИЧ и Раман спектрите на серия от дихидрогенфосфатни соли от типа $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$) с потенциална протонна проводимост.

Получени са наноразмерни образци от ZnO с различен размер и морфология с оглед използването им като електродни материали в алкални акумулатори.

Получени са и изследвани образци на базата на MgH_2 и добавки от CrSi_2 и TiSi_2 като материали за акумулиране на водород. Двата композита са интересни материали за съхранение на водород поради подобрената си кинетика и достигането на абсорбционен капацитет над 6 мас. %.

Във връзка с търсенето на материали за акумулиране на слънчевата топлина са проведени експерименти върху зародишообразуване и кристализация в преситени за стайна температура разтвори на Na_2SO_4 . Получен е в неравновесни условия неизученият кристалохидрат $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и са определени параметрите на елементарната клетка.

Г. Материали с приложение в медицината:

Работено е върху получаването на калциево-фосфатни цименти на базата на тетракалциев фосфат, безводен дикалциев фосфат, аморфен калциев фосфат, хидроксид апатит и йонно модифициран бета-трикалциев фосфат като материали за костни импланти. Оценено е влиянието на водоразтворими органични киселини (оцетна, алфа-амино оцетна, винена, млечна, лимонена, салицилова и аскорбинова киселини), Na_2HPO_4 , K_2HPO_4 , твърди оксиди и карбонати (напр. MgO , ZnO , CaO и CaCO_3). Приложен е методът на термодинамично моделиране за теоретично прогнозиране оптималните условия на процесите.

Изследвана е корозионната устойчивост на синтезирани в ИОНХ никелови сплави за импантологията и е установена 20-кратна по-ниска емисия на никелови йони в сравнение с допустимите количества.

Г. Екологичен мониторинг

В продължение на започнати изследвания върху екологична оценка на повърхностни води и почви в района на Кърджали са извършени анализи за определяне

тоталното съдържание на тежки метали, обменни йони и органичен въглерод (хумус) в почви от промишлените райони около Кърджали, както и на води от референтни станции в районите на язовири. За определяне на химичните форми на обменните йони и тяхното разпределение е приложено термодинамично моделиране.

II. ЯВЛЕНИЯ НА ТВЪРДИ ПОВЪРХНОСТИ

По важните резултати по това направление са както следва:

A. Инфрачервена спектроскопия на адсорбирани молекули

Изследвана киселинността на мостовите OH/OD групи в зеолити H-ZSM-5 и D-ZSM-5 с помощта на деутериран ацетонитрил като молекула-сонда. Получените резултати показват, че OH групите са с по-висока киселинност от съответните OD групи, което е първото директно доказателство

Установено бе, че азотът е подходяща молекула-сонда за селективно измерване на киселинността на различните типове OH групи в зеолит H-FER. За разлика от азота, въглеродният оксид не е подходяща молекула-сонда за определяне на киселинността на мостовите хидроксилни групи

Изучено беше OH/OD изотопното отместване на изолирани и водородно свързани повърхностни OH групи в SiO₂ и деалуминиран зеолит [Si]BEA. Факторът на изотопно отместване зависи от степента на водородното свързване, което позволява да се направи оценка на силата на образуваните водородни връзки и лесно да бъдат разграничени изолираните от водородно свързаните повърхностни хидроксилни групи.

B. Фотоелектронна спектроскопия

С метода спектроскопия на енергетичните загуби на електроните са проведени изследвания на тънък слой NiO отложен върху Ag(100) повърхност, както и дисперсията на фононните колебания на повърхност Fe(100) покрита с подреден кислороден слой със симетрия O-(1x1)..

С рентгенова фотоелектронна спектроскопия са изследвани повърхностните фази при катализатори за окисление на основата на паладий, модифицирани с оксиди на преходни метали върху носител Al₂O₃.

Проведени са изследвания на фотокаталитични филми от TiO₂, дотиран с V₂O₅. и е установено формирането на смесени оксиди. С увеличаване на концентрацията на допанта настъпва стесняване на забранената зона на TiO₂, което води до нарастване на фотокаталитичната активност.

С рентгенова фотоелектронна спектроскопия са изследвани хибридни биоорганично-неорганични наноконпозити, състоящи се от хитинови наноцилиндри покрити със силициев диоксид и е установено изменение на структурата на аминокрупите локализирани в интерфейса.

В. Катализатори и сорбенти за опазване на околната среда

При изследване на манганово-цериеви катализатори нанесени на Al_2O_3 е установено, че манганът е по-добре диспергиран при биметалния образец и той е по-активен за разлагането на NO, окислението на CO и взаимодействието CO + NO. Посредством инфрачервена спектроскопия са установени образуванията при каталитичната реакция повърхностни съединения

Изследвани са нанесени медни катализатори получени чрез отлагане посредством изпарение на органо-метални съединения върху мезопорест силициев диоксид. Установено е, че каталитичната активност на получените материали в реакциите на разлагане на метанол и редукция на NO е в комплексна зависимост от размера на медните частици, от достъпността на реагентите в микро-мезопорестата структура на носителя и от особеностите на механизма на изследваните каталитични реакции.

Установено е, че най-висока каталитична активност за редукцията на NO с CO проявяват тези медни катализатори, които са приготвени чрез импрегниране на активен въглен в метанолова среда.

По метода на изгаряне от разтвор са синтезирани перовскитни катализатори $YFeO_3$ и $LaFeO_3$ нанесени върху $\alpha-Al_2O_3$ и е изследвана тяхната активност за пълно окисление на метан, n-хексан и толуен. На базата на кинетиката на окислението на толуен в присъствие на $LaFeO_3$ са тествани различни модели за механизми на каталитичното окисление.

Изследвано е влиянието на метода за получаване върху активността и стабилността на катализатори на основата на платина, нанесена върху модифициран с титан SBA-15. Като тестови реакции са използвани окислението на CO, хексан и метан.

Изследвани са каталитичните свойства на чист и модифициран с паладий Bi_2WO_6 в реакциите на окисление на CO и пълно окисление на метан и хексан.

Проведени са систематични изследвания за разработване на катализатори за индустриалната практика за очистване на газове, съдържащи метан. Извършени са каталитични тестове с катализатори на базата на метални оксиди на Co, Ni, Mn, Ce, La, W, Bi и катализатори с перовскитоподобна структура, промотирани с паладий и платина. Разработен е иновативен подход за нанасяне на перовскита върху носителя $\gamma-Al_2O_3$.

Природен български диатомит е модифициран със сярна киселина и H_2O_2 или с манганов диоксид. Модифицираните диатомити показват по-голяма специфична повърхност и обем на порите и могат да се използват като евтини сорбенти за селективно почистване на замърсени води от токсични метални йони.

Синтезирани са нови биосорбенти чрез пиролиза на оризови люспи при различни температури и са определени текстурните им параметри. Новите сорбенти могат да се използват за почистване на Fe(III), Pb(II), Cr(III) и Cu(II) от водни разтвори.

Мезопорести силикатни хибридни материали съдържащи азот са охарактеризирани структурно и морфологично. Тези наноструктурни материали показват много висок адсорбционен капацитет спрямо живачни йони.

Изследвано е получаването на активен въглен на основата биомаса - кафеени утайки. Полученият материал е с висока специфична повърхност, висок мезопорест обем и хомогенно мезопоресто разпределение на порите.

III. МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ

По-важните резултати са както следва:

А. „Зелени” технологии

Продължиха изследванията за ефективно извличане на рений от природни обекти. Бяха оптимизирани условията по директното извличане на рения с вода от суха водна папрат. С цел получаването на амониев перренат с висока чистота от растителност са проведени лабораторни експерименти за термоекстракционното извличане на рений.

Б. „Зелени” аналитични методи

По оптимизирана методика са определени микропримесите в български минерални, изворни и трапезни води чрез рентгено-флуоресцентен анализ с пълно вътрешно отражение.

Намерени оптималните условия за определяне на примеси от Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn във фрагменти от средновековни стъклени гривни от некропола „Стамболово“ и крепостта „Мезек“.

Извършено е пълно охарактеризиране на летящи пепели от въглища от различни находища, захранващи пет ТЕЦ-а чрез употреба на разнообразни аналитични техники.

С методите на атомната спектрометрия е разработен е метод за определяне на K, Mg, Ca, Na, Zn, Fe, Mn, Na, Cu, Al, Ba, Sr, B, V, Mo, Ni, Co, Cr, Cd, Pb, As, Hg и Tl след микровълново разлагане с киселина на два вида матрици: съдържаща преимуществено

протеини и въглехидрати (лимец) и въглехидрати и целулоза (горски плодове)

С метода на ICP-MAS бяха проведени изследвания за определяне на следи от токсични елементи (As, Be, Cd, Sb и Se) в присъствие на многокомпонентна матрица от Al, Ca, Fe, Mg, Ti и P като пречещи компоненти в почви.

Получена е нова база данни за спектралните пречения при определяне на следи от елементи в проби от околната среда, използвайки 40.68 MHz индуктивно свързана плазма и спектрометър с висока разделителна способност.

В. Изчислителна химия

Изследвани са структурата и стабилността на природни зеолити – клиноптилолит, по отношение на катионен обмен, както и процесът на адсорбция и активация на етилен. Продължени са изследванията върху адсорбция на азот-съдържащи и фосфор-съдържащи молекули върху зеолити.

С молекулно моделиране и спектроскопски измервания са изучени електронната структура и абсорбционните свойства на плоско-квадратни комплекси на Pt(II) и Pd(II) с оксима на глиоксиловата киселина.

Изучени са енергетиката, геометричната и електронната структура, както и специфичните молекулни свойства на серия комплекси на преходни метали (Ni(II), Co(II), Zn(II), Mn(II)) и лантаниди (La(III), Ce(III), Nd(III), Pr(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III)) с кумаринови производни. Използвани са съвременни DFT изчислителни методи за моделиране на структурата и симулация на спектрите в газова фаза и разтвор.

В заключение, разработването на системи с контролирани свойства е тясно свързано с обединение на усилията на учените от различните направления, което е характерна черта в научно-изследователската дейност на Института през 2013 г.

2.1. Най-важно и ярко научно постижение

Киселинните свойства на повърхностните хидроксилни групи определят в голяма степен адсорбционните и каталитични свойства на твърдите материали. Основен метод при изучаване на свойствата на хидроксилните групи е изотопният обмен с деутерий. Поради това оценката на разликата в свойствата на -OH и -OD групи е от съществено значение. Посредством анализ на инфрачервените спектри на адсорбиран деутериран ацетонитрил е показано, че повърхностни OD групи в различни материали (силициев диоксид, зеолити) се характеризират с по-ниска киселинност от съответните OH групи. Основно предимство на използвания експериментален подход е, че се измерват

афинитетите към протона, при което се избягват пречения, обусловени от ефекта на разтворителя. По този начин е установено, че за разлика от досегашните представи изотопният ефект нараства с повишаване на киселинността на хидроксилните групи.

Така например, въз основа на разликите в киселинността са обяснени аномалиите при D/H изотопното отместване на ОН- трептенията във вибрационните спектри на водородно-свързани хидроксилни групи и е установена корелация между изотопното отместване и здравината на водородната връзка. Получените резултати хвърлят нова светлина върху механизма на образуване на водородна връзка, която е в основата на множество химични и биохимични процеси. (Ръководители на колектива: чл. кор. проф. д-р Константин Хаджииванов и доц. д-р Кристина Чакърва)

2.2. Най-важно и ярко научно-приложно постижение

Метанът е един от най-важните газове, причиняващи парников ефект, като в сравнение с въглеродния диоксид неговият потенциал за глобално затопляне е 21 пъти по-голям. В ИОНХ – БАН е синтезиран катализатор на базата на никелово-железен кобалтов перовскит, съдържащ паладий, който позволява пречистването на газове от метан да се извършва с висока ефективност при сравнително ниски температури -от порядъка на 400 °С. Установено е, че вграждането на паладий в перовскитната структура води до рязко изменение на тяхната редукционната им стабилност, което определя и каталитичната им активност. Разработен иновативен подход за нанасяне на перовскита върху носителя γ - Al_2O_3 при което се получават високоактивни и термично стабилни нанесени катализатори. Катализаторите са активни и в присъствието на водни пари, което е важно за бъдещата им експлоатация при реални промишлени условия. Така разработеният катализатор ще може да се приложи в индустриалната практика и при почистване на отпадни газове, съдържащи други летливи органични съединения – напр. органични разтворители. (Колектив с ръководители проф. д-р Антон Найденов и проф. д-р Екатерина Жечева)

Международно научно сътрудничество на ИОНХ

В рамките на договори и спогодби на ниво Академия

През изтеклата 2013 г. учени от ИОНХ са били ръководители на 3 теми по междуакадемични договори и споразумения: 1 - с Израел, 1 – със Сърбия, и 1 – с Естония. Ще отбележим, че затрудненията с финансирането на пътните разноски при командировките на българските учени по проектите по ЕБР доведе до намаление на интереса към тази форма на международно сътрудничество.

На институтско ниво

ИОНХ има два договора от двустранното научно сътрудничество с Македония, където финансирането на българското участие е от Фонд „Научни изследвания. През 2014 г. бяха финансирани от НФНИ два нови проекта от двустранното научно сътрудничество, съответно с Франция и Индия.

Международното сътрудничество на учените от ИОНХ на институтско ниво е основно под формата на неформални контакти с колеги от научни институции от Испания, Австрия, Германия, Франция и др. Свидетелство за активното международно сътрудничество на учените от ИОНХ е високият относителен дял на публикациите с чуждестранни съавтори: от общо 85 публикации през 2013 г. в реферирани и индексирани списания 32 са със съавтори от чужбина.

През 2013 г. ИОНХ бе съорганизатор на Петия международен симпозиум по съвременни микро- и мезопорести материали, който се проведе в периода 6-9 септември в курорта „Златни пясъци“.

Шест чуждестранни учени са посетили ИОНХ през 2013 година.

Състояние и проблеми на ИОНХ в издателската и информационната дейност

Собствена издателска дейност ИОНХ няма. Негови специалисти участват в редакционните колегии на Bulgarian Chemical Communications, Current Physical Chemistry и Central European Journal of Engineering.

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



Институт по обща и неорганична химия
Българска академия на науките

Главен редактор: доц. д-р Елена Иванова

Редактор: ас. Геновева Атанасова.

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



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