

Институт по обща и неорганична химия
Българска академия на науките

информационен бюлетин

брой 87

03 февруари 2017 г.



Извлечение от годишния отчет на Института по обща и неорганична химия за 2016 г.

1. Проблематика на ИОНХ

1.1. Преглед на изпълнението на целите (стратегически и оперативни), оценка и анализ на постигнатите резултати и на перспективите на ИОНХ в съответствие с неговата мисия и приоритети, съобразени с утвърдените научни тематика.

Мисията на ИОНХ е да провежда научни и научно-приложни изследвания в областта на химията на неорганичните материали и процеси с екологична насоченост. В съгласие с това, през 2016 г. научно-изследователската дейност на ИОНХ включваше изпълнението на следните приоритетни теми: Синтез, структура и дизайн на материали за нисковъглеродна икономика и конкурентни технологии; Материали и процеси за опазване на околната среда и борба с климатичните промени; Оползотворяване на природни ресурси; Химични и физикохимични методи на анализ.

Изследванията в ИОНХ се основават на оригинална всеобхватна методология, включваща разработване на специфични методи на синтез, структурно охарактеризиране, моделиране на свойствата на многокомпонентни системи и установяване на приложното им действие. Акцентът в изследванията е върху решаване на научни и научно-приложни задачи с прилагането на най-съвременни експериментални и теоретични спектроскопски методи при анализ на обема и повърхността на материалите, както и на „зелени“ аналитични методи.

Резултатите от научните изследвания на учените от ИОНХ през 2016 г. са отразени в 107 научни публикации, от които 95 в реферирани и индексирани списания в световната система и 91 труда са с импакт-фактор или импакт-ранг. През 2016 г. са забелязани 2512 цитирания върху научни статии на ИОНХ. За популяризиране на научните постижения, учените от ИОНХ са представили 98 доклада на 27 научни форума у нас и в чужбина. През 2016 г. в ИОНХ се е работило по 34 съвместни научни проекта, 1 по 7 РП на ЕС, 18 финансирани от Фонд „Научни изследвания“, 6 проекта - на МОН, 7 проекта по ЕБР (междуакадемични спогодби), 2 - с българска и чуждестранна фирма. ИОНХ е член на Европейския научен алианс по енергия. Научните изследвания в ИОНХ се провеждат в сътрудничество с утвърдени международни и български научни колективи с цел активно интегриране в Европейското научно пространство и издигане на авторитета на българския учен. През 2016 г в ИОНХ. бяха одобрени за изпълнение шест проекта на ФНИ и шест проекта на млади учени финансирани от МОН. ИОНХ участва в мащабен междуинститутски проект на БАН с национално значение „ТРАКИТЕ – генезис и развитие на етноса, културни идентичности, цивилизационни взаимодействия и наследство от древността“.

В Института се обучават докторанти по пет специалности от *научно направление „Химически науки“*:

неорганична химия, химия на твърдото тяло, химична кинетика и катализ, аналитична химия и теоретична химия. През 2016 г. обучаваните докторанти са 10 и един е защитил успешно. ИОНХ е съорганизатор на Летен семинар за млади учени и докторанти на тема „Нови материали и катализатори за опазване на околната среда“ и на 6-ия Национален Кристалографски симпозиум, с международно участие.

През 2016 г. ИОНХ участва активно в подготовката на проектно предложение за „Изграждане и развитие на Центрове за върхови постижения“ като водеща организация, както и за Центровете за компетентност като партньорска организация. Проектните предложения са насочени към приоритетната област на ИСИС, а именно „Мехатроника и чисти технологии“.

1.2. Изпълнение на Националната стратегия за развитие на научните изследвания 2020. Извършени дейности и постигнати резултати по конкретните приоритети.

Тематиката на научно-изследователската дейност на ИОНХ съответства на приоритетните направления на Националната стратегията за развитие на научните изследвания (НСРНИ) в България до 2020 г., а именно:

1. Енергия, енергийна ефективност и транспорт. Развитие на зелени и еко-технологии.
2. Здраве и качество на живота, биотехнологии и екологично чисти храни.
3. Нови материали и технологии.

През 2016 г. ИОНХ продължи да поддържа изградената инфраструктура и високо ниво на професионална компетентност. Дейността на ИОНХ през 2016 г. е в съответствие с основните принципи на Националната Стратегия, а именно провеждане на качествени фундаментални изследвания като предпоставка за директна инвестиция в Българската и световна икономика и поддържане и развитие на специалисти в научната област „3. Природни науки, математика и информатика“, научно направление „Химически науки“. Научно-изследователските тематики в ИОНХ включват допълващи се специалности като химия на твърдото тяло, неорганична химия, електрохимия и физикохимични методи за анализ, химична кинетика и катализ, аналитична химия, теоретична химия и др. Изследванията са с подчертана мултидисциплинарна насоченост и се осъществяват в сътрудничество с утвърдени научни колективи у нас и в чужбина. Тази синергия позволява да се добият нови научни знания в областта на химията на неорганичните материали и процеси с екологична насоченост и да се концентрира научната инфраструктура и изследователския капацитет в значими за икономиката направления и за решаване на неотложно възникнали потребности. Научноизследователските дейности в ИОНХ са по тематики, заложи в Закон за насърчване на научните изследвания (ЗНИИ) в съответствие с НСРНИ. Освен това, развитието на природните и техническите науки са определени като приоритетни професионални направления от МС на РБ (No 64/25.03.2016). С цялостната си научноизследователска дейност ИОНХ се стреми да интегрира науката в България в Европейското изследователско и университетско пространство в изпълнение на НСРНИ 2020.

1.3. Полза/ефект за обществото от извършваните дейности

Ползата за обществото от научно-приложните, иновационни и сервизни дейности на ИОНХ е пряко свързана с научните теми на Института: разработване на неорганични материали с цел преодоляване на някои от най-значимите проблеми на обществото като опазване на околната среда, изграждане на ниско-въглеродна икономика, оползотворяване на природни ресурси. Изследванията върху нови материали за енергетиката, високотехнологични материали, адсорбенти и катализатори за опазване на околната среда, материали с биомедицинско приложение, както и провежданите изследвания върху екологичното състояние на води и почви допринасят за развитието на икономиката ни, както и за подобряване качеството

на живот. Разработването на технологии за производство на продукти на основата на химическите ресурси на Черно море и извършването на сервизни анализи, консултации и експертизи за нуждите на фирми подпомагат развитието на бизнеса.

ИОНХ разполага с изграден научен потенциал, оборудване и инфраструктура и има потенциал за съвременно обучение на докторанти, специализанти и млади учени в областта на химия на материалите в полза на обществото. С обучаване на докторанти в третата степен на висшето образование ИОНХ допринася за създаването на висококвалифицирани кадри, които са конкурентноспособни на пазара на труда и отговарят на нарастващите изисквания на съвременната икономика в България. Действащите проекти на млади учени от ИОНХ по "Програма за подпомагане на младите учени в БАН", финансирана от Министерство на образованието и науката и активното участие на млади учени в научни форуми, в това число (28 докладвания) в 5 младежки форума допринася за развитие на тяхната активна и самостоятелна научно-изследователска дейност.

Провежданите изследвания в ИОНХ имат за цел да се постигнат нови знания и да се въведат оригинални подходи и концепции в една от приоритетните области на страната, дефинирана по ИСИС, а именно Чисти технологии с акцент върху транспорта и енергетиката (а именно съхранение на енергия и водород-базирани модели и технологии). Провеждането на тези научно-изследователски дейности биха спомогнали за изграждане на научната база за извършване на преход към нисковъглеродна икономика – стратегическа цел на Европа 2030 и на България, като член на ЕС (COM(2016)500 *Ускоряване на прехода на Европа към нисковъглеродна икономика*).

1.4. Взаимоотношения с други институции

ИОНХ поддържа традиционни научни сътрудничества с висши училища като Софийския университет (Факултет по химия и фармация и Физически факултет), Химикотехнологичния и металургичен университет - София, Медицински университети - София, Техническият университет – София; с други институти на БАН като Институт по електрохимия и енергийни системи, Институт по органична химия с център по фитохимия, Институт по физикохимия, Институт по катализ, Институт по металознание, съоръжения и технологии „Акад. Ангел Балеvски” с Център по хидро- и аеродинамика, Национален археологичен институт с музеи, Институт по експериментална морфология, патология и антропология с музей и Институт по електроника, както и с Институт по почвознание, агротехнологии и защита на растенията при Селскостопанска академия. Действащите 14 съвместни проекта по ФНИ на ИОНХ с българските научни организации са доказателство за това сътрудничество. От тях, 6 проекта по ФНИ (конкурс „Фундаментални изследвания”) са одобрени за изпълнение през 2016 година, от които в 2 проекта ИОНХ е водеща организация, а в останалите е съизпълнител. Двама учени от ИОНХ имат лично участие в проекти на НИС-ХТМУ.

Изследванията в ИОНХ се провеждат и в тясно сътрудничество с научни организации в чужбина като Университет "Св. св. Кирил и Методий" (Скопие, Македония), Университет в Кордоба (Испания), Изследователският център по неутрони към Техническият университет, Мюнхен, Германия, Институт Шарл Жерард - CNRS, Монпелие, Франция, Университет Мартин-Лутер (Институт по физика) Хале - Германия, Guru Nanak Dev University, Индия и др., както и със Сръбската академия на науките и изкуствата (Институт по химична технология и металургия, Център по катализ и инженерна химия), Чешката академия на науките, Израелската академия на науките и Съвет на Турция за научните и технологични изследвания (Тюбитак). Формите на сътрудничество са участие в съвместни научни изследвания, проекти и публикации и ръководство на докторанти и дипломанти.

Учени от ИОНХ участват в експертни научни органи: 1 експерт към European Research Council; 1 национален представител в IUPAC Division VI, Chemistry and the Environment; 1 титулярен член в IUPAC Division V, Analytical Chemistry; 2-ма членове на комисията Subcommittee on Solubility and Equilibrium data на IUPAC. Институтът е член на Европейския научен алианс по енергия (програма „Съхранение на енергия“, подпрограма „Електрохимично съхранение“). Учени от ИОНХ са членове в международни научни дружества Royal Society of Chemistry, Academia Europea, American Chemical Society и Международен съюз за чиста и приложна химия.

1.5. Общонационални и оперативни дейности, обслужващи държавата

ИОНХ участва в мащабен междуинститутски проект на БАН с национално значение „ТРАКИТЕ – генезис и развитие на етноса, културни идентичности, цивилизационни взаимодействия и наследство от древността“, по Тема 3 „Рудодобив, металургия и обработка на метала. Развитие на технологиите. Най-ранната металургия“ и Тема 4 „Изследване на знакови технологии: мазилки, стенописи, пигменти“ (финансиран от дарители). В ИОНХ се извършва комплексно научно изследване чрез прилагане на рентгенова фотоелектронна спектроскопия за анализ на артефакти от бронз, както и на електронен парамагнитен резонанс и трансмисионна електронна микроскопия на изследване на пигменти, пигментирани мазилки и строителни материали, използвани при изграждането на тракийски култови съоръжения от Казанлъшко, Александрово, Долно Луково, Ружица и др. Изследванията се провеждат в тясно сътрудничество с НАИМ, които осигуряват научната селекция и предварителен подбор на паметниците.

Учените от ИОНХ с експертния си опит на утвърдени специалисти през 2016 г. са участвали в Постоянната комисия по природни науки към ФНИ (председател), Съвета по наука към Столична община и Национален координационен съвет по нанотехнологии. Извършвана е също експертна дейност за Лаборатория за изпитване и Орган по сертификация на продукти към Българска служба за акредитация и към Постоянната комисия по природни науки, математика и информатика на Националната агенция за оценяване и акредитация. Направени са 18 рецензии и становища по процедури за образователно ниво, научни степени и академични длъжности, 2 рецензии на дипломни работи, както и 12 рецензии на проекти към ФНИ и на университетски проекти. С наличното оборудване в ИОНХ са извършвани сервизни услуги и анализи за други институти на БАН (ИФХ, ИЕЕС, ИМК и ИИХ), български университети (НИС-ХТМУ, УХТ-Пловдив, ФХФ-СУ) и за външни заявители. За нуждите на бизнеса през 2016 г., ИОНХ е извършвал анализи за сертифициране на продукцията, контрол на суровини и технологични процеси, за фирмите Агрополихим АД, АТОМ ЕНЕРГОПРОЕКТ ООД, КАХУНА БЪЛГАРИЯ ЕООД, Барит Майнинг ЕООД, Sensata Technologies- Belgium, Балгериън Трак Сървиз и Чародейци 07.

Във връзка с изследванията на ИОНХ върху устойчиво използване на морските ресурси Институтът продължава партньорството си с община Бургас и областна управа Бургас като рекламира уникалните солени езера чрез разработените козметични продукти и участва в различни техни инициативи. Членове на ИОНХ са включени в Обществения съвет за Атанасовско езеро. В рамките на Договор за сътрудничество между БАН и Община Поморие два пъти годишно се извършва мониторинг и оценка на водите в Поморийското езеро. През месец април 2016 г. са проведени такива екологични мониторингови изследвания и са определени физикохимичните показатели, съдържанието на основни компоненти, на нутриенти и на тежки метали. Проследена е динамиката и е направена оценка на влиянието на човешкия фактор и климатичните условия върху езерото в периода октомври 2015 - април 2016 година.

Проведен е мониторингов анализ на природни води и почвени разтвори от района на Кърджали и е прогнозирана на самоочистващата им способност.

Дейности свързани с индустрията:

По поръчково изследване на фирма БЕЛЧИН ПАРК, е определен химичният и гранулометричен състав, както и термичната стабилност на 4 вида комерсиални строителни варови мазилки, обозначени с марките NLB, LDN, ICN, SNT. На базата на получените резултати са разработени състави на строителните варови мазилки с подобрени свойства с цел прилагането им при изграждане на екологични негорими постройките.

Във връзка с изпълнението на проект: "Изследване на възможностите за внедряване на технология за извличане на ценни метали от крайния отпадък на ОФ "Асарел" е проведен комплексен елементарен анализ на крайния технологичен отпадък от производството на Асарел – Медет АД.

2. Резултати от научноизследователската дейност през 2016 г.

Основните резултати от научно-изследователската дейност на Института през 2016 г. ще бъдат представени следвайки темите и задачите от научно-изследователския план:

А. Синтез, структура и дизайн на материали за нисковъглеродна икономика и конкурентни технологии**Интеркалационни съединения и сложни оксиди като материали за литиево-йонни и натриево-йонни батерии и термоелектрични устройства**

Чрез реакции в стопилка е разработен бърз нискотемпературен метод за синтез на наноразмерен LiFePO_4 като електроден материал за литиево-йонни батерии.

Показано е, че слоестите натриево никелово-манганови оксиди представляват „зелена“ алтернатива на електродни материали за литиево-йонни батерии. Установено е, че видът на електролитния разтвор определя механизма на електрохимичната реакция на оксидите, а размерът на частиците влияе върху стабилността на капацитета при многократно циклиране на електрохимичната клетка.

Въз основа на интеркалационните свойства на слоести натриево никелово кобалтово манганови оксиди бе разработена нов тип хибридна литиево-натриева йонна клетка. Механизмът на електрохимичната реакция се състои в съвместна интеркалация на Li^+ и Na^+ йони между слоестия и шпинелния оксид.

Композитни материали с мезопорьозна текстура на основата на $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ и активен въглен са изследвани съвместно с учени от ИЕЕС-БАН като хибридни суперкондензатори в смесен електролит KOH-LiOH . Установен е типът на композитните електроди, проявяващи отлична циклична стабилност и добър капацитет при разреждане на клетката.

Продължиха изследванията върху термоелектричните свойства на перовскити на основата на лантанов кобалтит. Чрез двойно заместване на кобалтовите йони с йони на никел, желязо, манган и титан са изведени нови закономерности за ефекта на магнитни и немагнитни йони върху електричните и термоелектрични свойства на перовскитни оксиди.

Изследвано е влиянието на дотиращ елемент Zr^{4+} върху структурната стабилност и електрохимичното поведение на катоден материал със състав $\text{LiNi}_0.6\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.2\text{O}_2$. Установено е, че Zr-легираните електроди притежават по-бърза електрохимична кинетика, много по-тънък повърхностен филм, както и по-ниско съпротивление при преноса на заряд, в сравнение с електроди от съответния изходен смесен оксид.

Нанокompозитни материали за акумулиране на водород

Изследванията в областта на материалите за акумулиране на водород се развиваха в три насоки: композити между Mg и активен въглен, композити между Mg и силициди и метал-органични структури. Получените резултати са както следва:

Получени са нови композитни състави от Mg и активен въглен (чрез механоактивиране под аргон) и е изследван техният капацитет за акумулиране на H_2 и кинетиката на хидриране.

Продължени и обобщени са изследванията на образци на MgH_2 и добавки от силициди - $CrSi_2$, $CrSi$, Cr_3Si и Cr_5Si_3 . С намаляване количеството на силиция в добавките се понижава, както скоростта на реакцията на хидриране, така и достигнатият абсорбционен капацитет.

Чрез комбинирано ИЧ и ТФП изследване са изяснени вибрационните характеристики на H_2 , адсорбиран върху метал-органичната структура СРО-27-Ni (дехидратиран и с адсорбирана вода) и са охарактеризирани абсорбционните центрове. Предварителната адсорбция на вода води до повишаване на енталпията на адсорбция на H_2 върху вторичните центрове, а оттук и до многоцентрова адсорбция.

Оксидни стъкла, стъклокерамика и керамика с оптични и електрични свойства

Синтезирани са боро-бисмутатни стъкла и стъклокристални образци, съдържащи $LaBO_3$, които са подходящи матрици за дотиране с йони на редкоземните елементи. Дотираните с Eu^{3+} стъкла и стъклокристални образци се характеризират с по-силно интензивна червена емисия (${}^5D_0-{}^7F_2$).

Синтезирани и охарактеризирани са хомогенни стъкла и стъклокерамики от системата $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ дотирани с йони на редкоземни елементи (тербий и европий) и с Cr^{3+} йони. Дотираните с Eu^{3+} стъклокерамики показват интензивна червено-оранжева емисия, докато тези с Tb^{3+} - силно интензивна зелена емисия.

За първи път бе синтезирана волфраматна керамика на основата на твърди разтвори ($Sc_{2-x}In_x(WO_4)_3$ ($0 < x < 2$)) като подходящи матрици за дотиране с Cr^{3+} за лазерно приложение. Получени са чисти твърди разтвори, които се характеризират с две полиморфни модификации при различните съотношения между елементите.

С методите на зол-гелен синтез и на преохладена стопилка са получени гелно стъкло и стъкло със състав $20TiO_2*20V_2O_3*60TeO_2$. Изследвано е термичното поведение на аморфните образци, фазообразуването и структурните промени с вариране на температурата.

Определен е абсорбционният ръб на сребърно-селенито-молибдатно стъкло при около 540 nm. Регистриран е плазмонният резонансен пик характерен за сребърните частици при около 380 nm

Бор-съдържащи многокомпонентни материали

Изследвани са бор-съдържащи многокомпонентни материали, подходящи за нанасяне на износоустойчиви покрития по метода на електроискрово напластяване. Изучено е влиянието на състава на електродния материал и параметрите на разряда върху трибологичните свойства на инструментите.

Калциево-фосфатни композити и метални сплави с биомедицинско приложение

Изследвано е влиянието на буферната система (амонячен, глицинов, аланинов или валинов буфер) и реологията (присъствие на хидрогел от ксантан гум или глицерин) на реакционната среда върху химичния състав и хабитус на частиците при синтез на двойно дотиран (с Mg^{2+} и Zn^{2+} йони) аморфен калциев фосфат.

Проследена е фазовата трансформация при калциниране на аморфен калциев фосфат синтезиран при различни условия. Установено е, че двойно дотиран (с Mg^{2+} и Zn^{2+} йони) аморфен калциев фосфат синтезиран в среда на аланинов или валинов буфер се трансформира в чист β -трикалциев фосфат.

Изследвани са брушитни цименти и влиянието на концентрацията на различни органични киселини, съотношението твърдо/течно и присъствието на хидроксиапатит, β -трикалциев фосфат и глицерин върху фазовия състав, времената на свързване и поведението на цимента в симулирана тъканна течност.

Проведени са експерименти за отлагане посредством полимеризация в условията на нискотемпературна плазма на покрития от хексаметилдисилоксан (ХМДСО) върху подложки от многокомпонентни Ni-Cr-Mo и Co-Cr-W сплави с биологично предназначение. Получените слоеве се отличават с висока биопоносимост.

Химични методи на синтез на оксидни тънки слоеве и нанопрахове със специфични приложения

Новополучени нанокристални слоеве от TiO_2 с нанесени златни наночастици показват висока фотокаталитична активност при облъчване с видима светлина за обезцветяване на азо багрило, използвано в текстилната промишленост.

Получени са композитни прахове от сребро и никел нанесени върху активен въглен (AC) чрез импрегниране, физикохимична пиролиза и активиране с газ. Образците Ag/AC и Ni/AC проявяват висока каталитична активност за разлагане на озон при стайна температура.

Получени са биметални катализатори за разлагане на озон състоящи се от никелово-паладиеви частици нанесени на неорганични носители (активен въглен, SiO_2 , Al_2O_3 и $AlOOH$). Образците от Ni/Pd, нанесени на $AlOOH$ са показали максимална каталитична активност.

Изследвани са оптичните свойства на аморфни титанатни органично-неорганични хибридни материали с участието на нетрадиционни мрежообразуватели (TeO_2 и SeO_2), синтезирани чрез зол-гелен метод.

Получени са три типа наноразмерни цинкови оксиди с различни морфология и стойности на забранената зона на полупроводника, определящи различната фотокаталитична активност по отношение на разграждането на азо-багрила.

Синтезиран е $NiFe_2O_4$ като представител на шпинелните ферити в нанометрична форма. Материалът е охарактеризиран чрез термични анализи, определена е специфичната повърхност, фазовия състав, размера на кристалитите, морфологията на частиците, разпределението им по размери и катионното разпределение.

Получени са наноразмерен хематит и магнетит и структурните им и морфологични характеристики са сравнени с биологично получените за обяснение на различното им електрохимично поведение.

Синтезиран и охарактеризиран е гуанидин оловен йодид. Установено е наличие на обратим структурен преход. Построен е структурен модел, който е уточнен по метода на Ритвелд.

Предложена е технологична схема за обработка на медна шлака. Процесите за манипулиране на шлаката са анализирани и оптимизирани с оглед извличане на силиций.

Спектроскопски методи за анализ на фината структура на твърди йонни проводници: електронен парамагнитен резонанс, ядрено-магнитен резонанс, вибрационна спектроскопия

Съвместно с учени от Македония и посредством ИЧ и Раман спектроскопия и термичен анализ е изучен кристалохидратът $KMg_2H(AsO_4)_2 \cdot 15H_2O$, който е рядък пример на арсенатна сол, съдържаща в структурата си димерни хидрогендиарсенатни единици. Интерес представлява потенциалната протонна проводимост на киселата сол.

Съвместно с македонски учени са изучени фазовият състав, структурата, морфологията и електрохромният ефект на тънките филми, получени в системата амониев метаванадат - диетил сулфат.

Образуването на смесени кристалохидратни и безводни сулфатни соли на натрий, никел и манган е описано въз основа на системни структурни и спектроскопски данни. Дехидрирането на бльодитните фази води до необичайна бидентатна координация на сулфатните йони към никеловите и манганови йони.

Чрез ЕПР е изучен типа на координиране на лиганди на основата на 1,8 нафтилимид и антраценови

производни към медни йони. Информацията от тези изследвания може да послужи за обясняване на микробиологичната активност на комплексите.

Компютърно моделиране на метални комплекси и периодични структури

Предсказани са геометричните структури на серия комплекси на сребро(I) с кумарин-оксиацетатни, 1,10-фенантролинови, и бипиридинови лиганди чрез молекулно моделиране и симулации на техните вибрационни, УВ-ВИС и ЯМР спектри. С методите на теорията на електронната плътност са изучени техните енергетични и електронни характеристики недостъпни за експеримента. Усвоена и успешно приложена е нова методология за оптимизиране на периодични структури и за предсказване и обяснение на ИЧ спектри снети в твърдо състояние.

Изследвани са механизмите на адсорбция и редукция на фосфати и нитро-съединения в зеолити тип клиноптилолит. Определени са оптималните разпределения на извън-решетъчните катиони върху които реакциите протичат с минимална активираща енергия.

Б. Материали и процеси за опазване на околната среда и борба с климатичните промени

Разработване на катализатори, кинетика и механизъм на каталитични реакции за контрол на вредни емисии съдържащи парникови газове, изгорели газове, летливи органични вещества

Изследвани са каталитичните отношения на меднооксидни катализатори, нанесени на силикатно-въглеродни и алумо-въглеродни композити за редукция на NO с CO и разлагане на N₂O. Установено е, че изследваните композити повишават значително каталитичната активност на нанесената оксидна фаза.

Съвместно с колеги от ИОХЦФ са изследвани активни въглени, получени от костилки на праскови и от полиолефинов восък като носители на нанодисперсен цинков ферит за каталитично разлагане на метанол. С контролиране на фазовия състав се образува фаза, обогатена на цинков ферит, която осигурява високата каталитична активност.

Изследвани са серия високо-активни катализатори за реакцията на пълно окисление на метан върху паладий – съдържащи катализатори, нанесени върху оксиди на кобалт и манган. С помощта на разработени изчислителни програми за определяне параметрите на кинетични модели е предсказан механизма (Лангмюир – Хиншелууд) на реакцията при катализатор на базата на Pd/Mn₂O₃.

Получени са данни за каталитичната активност на нанесени със сребро и злато зеолити (Y, Y-3, Beta, ZSM-5, Mordenite, VPI-5) и мезопорьозни материали (MCM-22, MCM-41, MCM-48) по отношение на хетерогенно – каталитично разлагане на озон, пълно окисление на CO и органични съединения с окислител кислород и озон и редукция на азотни оксиди.

Изследвана е активността на катализатори от перовскитов тип с формула LaTi_xMg_yFe₂O₃ в реакция на разлагане на NO в отсъствие на окислител или в неутрална среда. Установено е, че над определена температура и в отсъствие на окислител, процесът протича чрез пряко разлагане на NO, като катализаторите проявяват висока ефективност.

С ИЧ спектроскопия е изучена адсорбцията на CO₂ (¹²CO₂ и ¹³CO₂) при ниски и високи покрития върху Al-базираната металорганична структура (MOF) MIL-53(Al) и нейната аминоксидна модификация.

Мезоструктурирани силикатно-въглеродни композити са синтезирани чрез мек темплейтен подход и са детайлно охарактеризирани. Изследвани са адсорбционните капацитети спрямо CO₂ и са определени

топлините на адсорбция.

Съвместно с колеги от ХТМУ - София са изследвани нови типове модифицирани с Cu-Zn активни въглини, с пълна замяна на Cr с Mo и добавки от K_2CO_3 и тетраетилендиамин за сорбция на HCN от въздух. Намерени са оптималните условия за ефективно поглъщане на пари от HCN.

Адсорбенти за пречистване на течности

Съвместно с колеги от ХТМУ - София са синтезирани нови биосорбенти от отпадъчни лигнино-целулозни материали. Изследвана е адсорбцията на сребърни йони върху получените материали, влиянието на основните параметри и механизма на адсорбционния процес.

Активни въглини са модифицирани с желязо хексацианофератен комплекс ("Прусско синьо") и е изследвана сорбционната им ефективност за очистване на питейни води, замърсени с Tl^+ йони.

Изследвани са възможностите за отстраняване на Cd^{2+} йони от водни разтвори с помощта на растенията *Mentha spicata L. (MS)* (мента) и *Ruta graveolens L. (RG)* (седевче) и са определени оптималните условия за адсорбция. Установено е, че биосорбентите могат успешно да се използват за отстраняване на кадмиеви йони от водни разтвори.

Инфрачервена спектроскопия на повърхностни съединения и механизми на каталитични реакции

Анализирани са наличните експериментални данни за състоянието на платиновите центрове на повърхността на катализатори, получени при използването на CO като ИЧ молекула-сонда. Данните са сравнени с тези от теоретично изследване (periodic density functional).

Изследвано е влиянието на изоморфно заместване на Al във FAU зеолит с Ge върху състоянието на обменените катиони. Включването на Ge в решетката на зеолита води до понижаване на протонната киселинност на мостовите Al(OH)Al групи в големите кухини на зеолита.

Електронна спектроскопия на твърди повърхности и интерфейси

Съвместно с учени от ФФ-СУ са проведени изследвания за потенциално приложение на ацетон като прекурсор за формиране на графен и графеноподобни фази върху различни метални подложки като мю-метал, никел и стомана SS304. Чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия е определено отношението sp^3/sp^2 на въглеродните връзки при отложените върху различните подложки слоеве.

Съвместно с учени от ФФ - СУ са проведени изследвания за получаване на азот дотирани хидрогенирани въглеродни тънки слоеве с потенциални приложения като газови детектори. С рентгенова фотоелектронна спектроскопия са изследвани въглеродни слоеве получени при различни потоци азот.

Изследвани са наноструктури от ZnO, получени чрез метода на импулсно лазерно отлагане върху подложки с предварително нанесен метален слой (Au, Ag, метални сплави). Изучено е влиянието на вида на подложния слой, температурата на подложката, плътността на лазерната енергия, дължината на вълната, използвана за аблация, както и времето на отлагане при създаването на наноструктурите.

В сътрудничество с учени от ИХТМ-САН (Белград) са синтезирани прахообразни материали от ZnO за приложение във фотокатализа. Получени са прахове с различна порьозност и специфична повърхност и е установена тяхната фотокаталитична активност при разлагане на азо-багрилото Reactive Black 5 (RB5).

В рамките на съвместен българо-френски проект са проведени XPS изследвания на наноцелулитни композити. Измерена е повърхностната електронна структура на целулозните нанокомпозити чрез фотоелектронни измервания под различни ъгли и са определени химическите връзки чрез теоретично

моделиране на XPS спектрите.

В рамките на сътрудничество с Института по физика (Университет Мартин-Лутер, Германия) са проведени изследвания на фононните свойства на тънки оксидни слоеве нанесени върху монокристална повърхност Ag (100).

Екологични изследвания върху повърхностни водни системи и почви

Проведен е мониторинг на водите на Поморийско езеро и е оценена динамиката и състоянието на езерото в периода октомври 2015 - април 2016 година.

Чрез прилагането на термодинамични модели е прогнозирана самоочистващата способност на природни води и почвени разтвори от района на Кърджали. Най-висока степен на самоочистване е изчислена за Mn, следван от Fe и Al.

В. Оползотворяване на природни ресурси

Химия на водно-солеви системи за оползотворяване на природни минерални ресурси и отпадни продукти, в частност морски химически ресурси

ИОНХ работи по разработване на иновативни продукти и технологии, организирани на малки производства на медицинска натурална козметика за бизнеса, която се финансира от проект "Изследвания върху ресурси на неживата природа, в частност морски води и луги, и тяхното оползотворяване" - самофинансиращ се вътрешен договор на ИОНХ.

Въглерод-силиций съдържащи композитни материали от възобновяеми селскостопански отпадъци

Изследвано е адсорбционното равновесие и кинетиката на адсорбция на Fe(III); Pb(II); Cr(III) и Cu(II) от едно и многокомпонентни водни разтвори с биогенен аморфен SiO₂. Изследванията показаха, че този въглерод-силиций материал може успешно да се използва за почистване на промишлени отпадни води.

Оризиви люспи бяха използвани за почистване на тиофен от моделно гориво с цел развитие на методите за адсорбционно десулфуриране на течни горива. Постигната е 92% -на степен на почистване на горивото от сярата.

Г. Химични и физикохимични методи на анализ

Разработване на нови методи на атомната и молекулната спектроскопия за анализ на макро- и микрокомпоненти в проби от околната среда, неорганични, технологични и биологични материали

Разработен е високочувствителен метод за определяне на следови съдържания на Ag, Al, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Te, Ti, Zn и Zr в свръхчиста мед чрез електротермично изпарение, съчетано с атомноemisсионна спектроскопия с индуктивно свързана плазма (ETV-ICP OES).

С подходящи химични и физикохимични методи за анализ са определени макро- и микрокомпонентите и физикохимичните характеристики в масло от чиа произведено в България, земна ябълка и бира. Резултати показват, че маслото, може за се използва в медицината, козметиката и хранително-вкусовата промишленост, без обаче да се обработва термично. Установено, че концентрацията на Ca, Fe и Mg в земната ябълка нараства от грудка към листа, K, Na и P имат равномерно разпределение в трите части на растението. Анализите на бирата показват наличие на ароматни аминокиселини, витамин B2, флавинови и други като "cap" - опаковката запазва органичните компоненти на бирата по-добре от стъклените бутилки.

Охарактеризирани са проби от дънни пепели от четири ТЕЦ в България: *Бобов Дол, Марица Изток 3, Република и Сливен*. За определяне на елементния състав на пробите беше разработен, оптимизиран и

валидиран метод за рентгенофлуоресцентен анализ с пълно вътрешно отражение (TXRF).

Получени и изследвани са нови хибридни силикатни материали с добра адсорбционна способност за пречистване на замърсени водни разтвори от органични багрила (MB и IC). Разработен е спектрофотометричен UV-VIS метод за определяне концентрациите на метиленово синьо (MB) и индиго кармин (IC) в изходните разтвори. Инструментални изследвания на неорганични и органични археологически материали с оглед проучване на технологичното развитие в днешните български земи от неолита до Късното средновековие: търсене на континюитет.

Разработена и оптимизирана е процедура за киселинно разлагане на археологични стъкла и определяне на голям брой елементи в широк концентрационен интервал посредством микровълново разлагане и анализ чрез атомноемисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-OES).

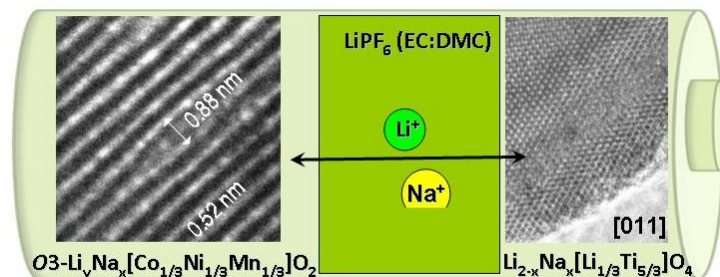
Анализирана е проба от археологично прозоречно натриево-калциево-силикатно стъкло от раннохристиянска базилика в гр. Банско. Оценени са спектралните пречения при всички линии, при които са измерени концентрациите на елементите - Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na и Ti.

Установени са най-добрите аналитични линии за определяне на елементите Al, Ti, Na, K и Mg, за които има отлично съвпадение на резултатите, получени с друг независим инструментален метод (ETV-ICP-AES).

2.1. Най-значимо научно постижение в ИОНХ

От интеркалационни свойства към хибридни натриево-литиево йонни клетки

Въвеждането на интелигентните електроразпределителни мрежи в световен мащаб е тясно свързано с разработването на нов тип икономически изгодни, безвредни и екологично съвместими акумулаторни батерии. Същността на научното постижение се състои в рационалното съчетаване на интеркалационните свойства на оксиди със специфична структура и състав за създаване на ново поколение хибридни натриево-литиеви електрохимични клетки. Интердисциплинарните изследвания ни позволиха да идентифицираме най-подходящата комбинация от оксиди като катод и анод в хибридна клетка с конвенционален литиев електролит, а именно слоест натриево кобалтово-никелово-манганов оксид и шпинелен литиево титанов оксид. Механизмът на електрохимичната реакция включва съвместна интеркалация на Li^+ и Na^+ йони между оксидите за сметка на окислително-редукционните свойства на никеловите, кобалтовите и титанови йони. В своята оригиналност, научното постижение би могло да даде тласък за разработването на хибридни натриево-литиеви йонни батерии, които да обединяват предимствата на отделните алкално-йонни батерии като елиминират техните недостатъци.



Хибридна натриево-литиево електрохимична клетка на основата на слоест и шпинелен оксиди.

Колектив: ръководител проф. д-р Радостина Стоянова, пост-докторант гл.ас. д-р Светлана Иванова.

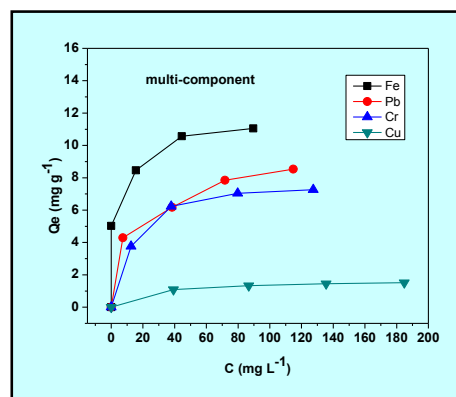
2.2. Най-значимо научно-приложно постижение в ИОНХ

Нов нетоксичен биосорбент за почистване на замърсени води от тежки метали

Ефективното отстраняване на метални йони от промишлени отпадни води все още е сериозен екологичен проблем. Тежките метали дълго време запазват токсичността си, която се проявява дори и в незначителни концентрации, акумулират се по хранителната верига и представляват риск за здравето на хората и животните.

Биосорбцията е иновативен, икономически ефективен и екологосъобразен метод за пречистване на водни разтвори от тежки метали. Високата цена на комерсиалните синтетични сорбенти стимулира интереса към търсене на по-евтини и достъпни суровини за тяхното получаване, каквито са някои многотонажни възобновяеми биоотпадъци. Една от перспективните суровини за синтез на биосорбенти са отпадъците от селското стопанство. Натрупваната в огромни количества отпадна лигно-целулозна биомаса е с високо пепелно съдържание, ниска калоричност, ниска хранителна стойност, и създава сериозни екологични проблеми. От друга страна, тя е перспективен евтин, екологичен и възобновяем източник на аморфен силициев диоксид.

В ИОНХ е разработен метод за пречистване на замърсени води от йони на тежки метали чрез адсорбцията им върху биогенен аморфен силициев оксид, получен чрез термохимично преработване на такъв отпадък. Изучено е влиянието на основните параметри на адсорбционния процес и са изчислени максималните адсорбционни капацитети за отделните метални йони. Изследванията доказват, че новият нетоксичен биосорбент може да се използва успешно за почистване на замърсени отпадни води от тежки метали.



Адсорбционни криви на почистване на води от тежки метали чрез биосорбция

(Колектив: доц. д-р Паунка Василева, доц. д-р Албена Дечева, доц. д-р Иван Узунов)

3. Международно научно сътрудничество на ИОНХ

3.1. В рамките на договори и спогодби на ниво Академия

През 2016 г. учени от ИОНХ са били ръководители на 7 теми по междуакадемични договори и споразумения: 1 - с Израел, 1 – със Сърбия, 3 – с Македония, 1 – с Чехия и 1 с Турция. Съвместните изследвания с колегите от Израел и Сърбия продължават отдавна и са съответно върху катодни материали за литиево-йонни батерии и каталитични системи за химични и фотохимични процеси за неутрализиране на вредни компоненти в околната среда. Съвместните проекти по линия на ЕБР с колегите от Университет „Св.св. Кирил и Методи“ в Скопие стартираха през 2014 г., но по същество те представляват нова форма на стари научни контакти. Темите на съвместните изследвания са съответно: „Получаване и охарактеризиране на електрохромни тънки филми от ванадиеви оксиди“, „Структурно характеризирани и изследвани на

електричните и каталитични свойства на новосинтезирани комплексни перовскити” и „Спектроскопски и структурни изследвания на някои метални комплекси”. През 2016 г. приключи тригодишния договор за сътрудничество с Института по неорганична химия на Академията на науките в Чехия (проект по ЕБР) на тема "Съединения на нисши аминокиселини с метални халогениди. Връзка въглеродна верига - състав - структура - протонна проводимост - магнитни отнасяния." Установена е директна корелация между съдържанието на глициновите цвитерйони в разтвора, образуването на преситени разтвори и скоростта на кристализация на съответните соли. През 2016 г. стартира нов проект на ИОНХ с ТЮБИТАК (Турция) на тема „Церий-съдържащи акумулиращо-редукционни катализатори за контрол на емисии от NOx: Влияние на CeO₂ върху каталитичните свойства и природата на адсорбираните съединения”

3.2. На институтско ниво

ИОНХ има два договора от двустранното научно сътрудничество с Македония, където финансирането на българското участие е от Фонд „Научни изследвания”. Това са проекти с колеги от Университета „Св.Св. Кирил и Методи” в Скопие и тематиката им е съответно върху динамика на протона при метални фосфати хидрати: спектроскопски изследвания и нови методи за синтез на перовскити с каталитични свойства. И тази година изпълнението на втория етап от изпълнението на проектите бе замразено поради липса на финансиране.

През 2016 г. се работеше по два проекта финансирани от ФНИ по линия на двустранното научно сътрудничество, съответно с Франция и Индия. Проектът с Франция е на тема „Изследване на биополимерни-оксидни нанокompозитни материали с методите на фотоелектронната спектроскопия и ядрения магнитен резонанс” с партньори от Института “Шарл Жерхард” към CNRS, Монпелие. Българската страна провежда изследванията на материалите с фотоелектронна спектроскопия. Темата на проекта с Индия е „Наноструктурирани бисмут-боратни стъкла и стъклокерамики” с партньори от Nanak Dev University, в Анритсар.

Международното сътрудничество на учените от ИОНХ на институтско ниво е и под формата на неформални контакти за съвместни изследвания с колеги от научни институции от Испания, Австрия, Германия, Франция и др. Свидетелство за активното международно сътрудничество на учените от ИОНХ е факта, че от общо 107 публикации през 2016 г., 40 са със съавтори от чужбина. Двама учени от ИОНХ имат лично участие в европейски проекти и програми - Deutsche Forschungsgemeinschaft и COST Action TD1305 iPROMEDA, Improved Protection of Medical Devices Against Infection.

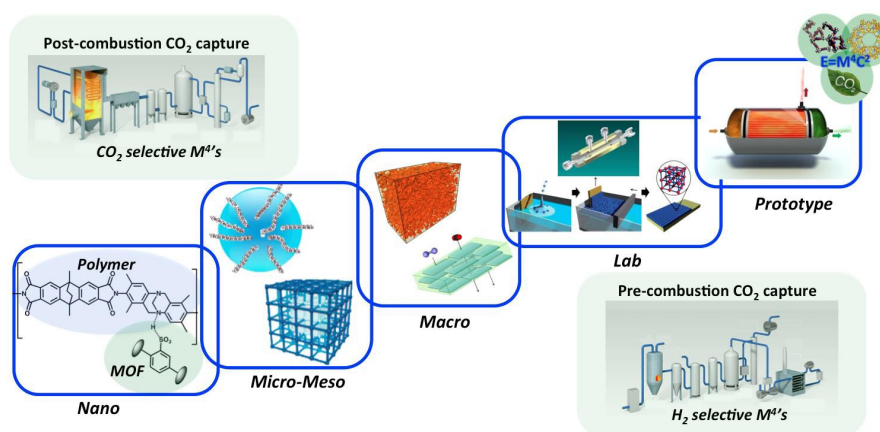
Командировките в чужбина на учените от ИОНХ през 2016 г. са били 23, от които 8 свързани с работни срещи, 6 - за провеждане на съвместни изследвания, 8 – участия в научни форуми и 1 специализация в Норвегия. Командировките са били за сметка на собствените средства на ИОНХ, от приемащата страна или по проект.

Шест чуждестранни учени са посетили ИОНХ през 2016 година: 2-ма професори от Македония, 1 учен от Германия, 2-ма учени от Чехия и 1 учен от Индия.

Най-значим проект за ИОНХ.

През 2016 година ИОНХ продължи да работи по проект „Енергоефективни смесени матрични мембрани за улавяне на CO₂, базирани на метал-органични структури” (акроним M4CO₂, No 608490), финансиран от Седма рамкова програма на Европейския съюз. Цел на проекта е създаването на нови композитни мембрани, полимер - металорганична структура (MOF), предназначени за пред- и след-горивно улавяне на CO₂ в процеси за производство на енергия. Разработването и оптимизацията на тези материали се

осъществява на няколко нива, показани на приложената схема: (i) изследване взаимодействието между полимера и MOF на нано ниво; (ii-iii) формиране на микро, мезо- и макро структури с подходящи транспортни и разделителни свойства; (iv) контролирано получаване и тестване на лабораторни образци; (v) създаване на прототип на модул за ефективно улавяне на CO₂ в реални процеси. През изминалата година ИОНХ концентрира усилията си върху *in situ* ИЧ спектроскопско изучаване на адсорбцията на различни молекули-сонди и целеви газове върху MOF материали от 2-ра и 3-та генерация. Установено бе, че адсорбционните свойства на тези материали зависят от техните киселинно-основни и текстурни характеристики. Изследвана бе и една композитна мембрана, оптимизирана за след-горивно приложение. Установено бе, че двата компонента на мембраната, полимер и MOF не взаимодействат химически. Адсорбционните свойства на мембраната се определят главно от MOF компонента.



Схеми на пред- и след-горивно улавяне на CO₂. Нива на разработване и оптимизация на смесени матрични мембрани за улавяне на CO₂.

4. Участие на ИОНХ в подготовката на специалисти

Основната дейност на ИОНХ в областта на подготовката на специалисти е свързана с докторантите. Качеството на обучението на докторанти е много добро, тъй като Институтът разполага с квалифицирани учени, необходимата апаратура (максимално добра за условията в България) и има опит и традиции. През 2016 г. е зачислен 1 докторант в задочна докторантура и заедно с него са обучавани 10 докторанта: 2-ма по специалност „неорганична химия“, 3 – „аналитична химия“, 1 - „химична кинетика и катализ“ и 4 - „химия на твърдото тяло“. От тях седем докторанта са задочна, една редовна и двама – на самостоятелна подготовка. През 2016 година в ИОНХ е защитил 1 докторант по научна специалност „аналитична химия“ и тема на дисертационния труд „Изследване възможностите за извличане, концентриране и добив на рений от почви и води чрез растителност“. Учен от Института е съръководител на докторант от Университета „Св.Св. Кирил и Методи“ в Скопие, който е защитил успешно дисертацията си на тема „Получаване и охарактеризиране на електрохромни тънки филми от ванадиеви оксиди“.

Учен от ИОНХ е бил ръководител на дипломант от ХТМУ (студент-магистрант) защитил през 2016 г. Тема на дипломната работа „Нови наноструктурирани хибридни материали на основа SiO₂/HPC/ZnO с приложение във фотокатализата“.

Преподавателската дейност на ИОНХ се изразява в провеждането на един специализиран курс за докторанти (общо 30 часа) към Центъра за обучение – БАН на тема „Неорганична кристалохимия и рентгеноструктурен анализ“ и упражнения и семинарни занятия по бакалавърска програма (90 часа) по Аналитична химия в Софийски университет "Св. Климент Охридски".

Двама учени от ИОНХ са участвали в изпитни комисии по конкурс за академична длъжност „главен асистент“ и за редовна докторантура. По покана на Катедра „Физика“ в ХТМУ, пред широка аудитория учен от ИОНХ е изнесъл лекция на тема „Рентгенова фотоелектронна спектроскопия за повърхностен анализ“ за популяризиране на научните постижения .

През 2016 г. ИОНХ е бил съорганизатор на VI Национален Кристалографски симпозиум, проведен в София и на Летния семинар за млади учени и докторанти на тема „Нови материали и катализатори за опазване на околната среда“ в Творческия дом на БАН, Копривщица. Млад учен от ИОНХ е получил награда за най-добър постер на на VI Национален Кристалографски Симпозиум.

През годината в ИОНХ не е имал избор на нова длъжност.

5. Иновационна дейност на ИОНХ

Иновационната дейност на ИОНХ е свързана с изследвания на ресурси от неживата природа, в частност морски води и луги, и възобновяеми селскостопански отпадъци. Устойчивото оползотворяване на химическите ресурси включва разработване, тестване и пилотни изследвания на иновативни продукти и технологии, организиране на малки производства на медицинска натурална козметика за бизнеса, с изготвяне на необходимата документация за тяхното регистриране и внедряване. Регистрирани са 13 нови продукта с марката Black Sea Stars и е организирано тяхното производство. Иновационна дейност на ИОНХ се осъществява съвместно с външни организации и партньори, в това число фирми от страната и чужбина

Финансирането на разработките е от средствата от продажбата на готови продукти. Около 160 продукта с марките Solilug, Sea Stars и Black Sea Stars и Argamin са нотифицирани в CPNP козметичната база данни в Брюксел.

Три заявки за патенти с автори от ИОНХ остават в процедура и през 2016 г и ИОНХ поддържа 6 патента.

ИОНХ има споразумение за проучване с фирмата Haldor Topsøe, Дания, за определяне на скоростта на реакциите върху катализатори за пълно окисление. Извършени бяха изпитания на индустриални катализатори, производство на фирмата. Изчислени са кинетичните параметри на реакциите на пълно окисление на органични вещества и въглероден оксид. Проведени бяха тестове в различен мащаб: от лабораторни каталитични реактори до експерименти в пилотна инсталация за работа с монолитни катализатори.

6. Стопанска дейност на ИОНХ

Стопанската дейност на ИОНХ през 2016 г. се осъществява под формата на вътрешен договор с Института и включва производство и продажба по поръчки от фирми дистрибутори и индустриални фирми на разработените продукти от сериите *Sea Stars*, *Black Sea Stars*, *Solilug* и *Argamin*. Организирано е производство на 13 нови продукта за медицинската козметика. Част от получените средства са инвестирани в сградния фонд на базата в Бургас, като продължава поетапната подмяна на стените на халето с термоизолационни панели и дограма. Поддържа се web страница <http://www.seastars-solilug.com> за реклама на нашата дейност.

Друг вид стопанска дейност на ИОНХ е извършването на сервизни анализи.

ИОНХ има сключен договор с фирма „Авенд“ ООД за отдаване място във фойето на третия етаж на бл 11 на БАН за кафе-автомат.

7. Издателска и информационна дейност на ИОНХ

Собствена издателска дейност ИОНХ няма. Негови специалисти участват в редакционните колегии на Current Physical Chemistry и Open Engineering (предишно заглавие Central European Journal of Engineering). Пенсионирани учени от ИОНХ са членове на редакционните колегии Bulgarian Chemical Communications, Химия и индустрия и Journal of Chemical Technology and Metallurgy - Sofia.

За 2016 година 20 учени от ИОНХ са направили 140 анонимни рецензии на статии за специализирани списания и 3 публични рецензии на дипломни работи и статия. 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. През 2016 г. имаше краткосрочен достъп до Royal Society of Chemistry. За пълноценната научна дейност е необходимо да се подсигури още и достъп до специализираната литература на American Chemical Society.



Институт по обща и неорганична химия
Българска академия на науките

Главен редактор: **доц. д-р Елена Иванова**

Редактор: **ас. Геноева Атанасова.**

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



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