

## Извлечение от годишния отчет на Института по обща и неорганична химия за 2018 г.

### 11. Проблематика на ИОНХ

#### 1.1. Преглед на изпълнението на целите на ИОНХ.

В отговор на динамично променящите се икономически и социални предизвикателства свързани с енергийна ефективност и оползотворяване на природни ресурси през 2018 г. бе разработена нова Стратегия за развитие на ИОНХ за периода 2018-2030 г. Стратегията цели утвърждаване на ИОНХ като водещ национален изследователски и иновационен център по химия на материали и процеси с екологична насоченост. В изпълнение на тази стратегия, по-важните дейности и резултати през 2018 г. са както следва:

Благодарение на натрупания опит и високи наукометрични показатели, ИОНХ бе избран за **координатор** на „Националния център за върхови научни постижения по мехатроника и чисти технологии“, в рамките на **ОП НОИР 2014-2020 г.** В Центъра, ИОНХ участва още с най-значимите си постижения по следните три теми: материали и тънки филми за опазване на околната среда; материали за съхранение на чиста енергия, керамика, биокерамика и стъкла за по-добър живот. Центърът обединява научноизследователския капацитет на 12 института на БАН и висши училища - СУ „Климент Охридски“, ТУ-София, ТУ-Варна, ТУ-Габрово и ХТМУ-София. Признание и интерес към научната дейност и постиженията на ИОНХ бе посещението на министъра на образованието и науката Красимир Вълчев и заместник-министъра проф. Иван Димов.

През 2018 г. ИОНХ се включва в изпълнение на **три национални научни програми**, целево финансирани от МОН по значими тематик за обществото: (1) „Нисковъглеродна енергетика за транспорта и бита“. Е+; (2) „Опазване на околната среда и намаляване на риска от неблагоприятни явления и природни бедствия“; (3) „Здравословни храни за силна биоикономика и качество на живот“.

Научните изследвания в ИОНХ през 2018 г. се провеждаха в рамките на **34 проекта** с различни източници на финансиране като ФНИ, МОН, инфраструктурни проекти по научна пътна карта, фирми и вътрешно-институционален договор. Резултатите от изследванията са отразени в общо **112 научни публикации**, от които **95 труда са в индексирани издания в международна база данни SCOPUS и Web of Science**, и са представени на общо **44 научни форума** у нас и в чужбина под формата на **107 доклада**. Върху научните трудове на учени от ИОНХ са забелязани общо **2314 цитирания**. ИОНХ поддържа традиционно международно сътрудничество, в резултат на което 34% от научната продукция е с **чуждестранни учени** от водещи научни организации.

**Инфраструктурата на ИОНХ** се поддържа в рамките на изпълнението на два проекта, включени в Национална научна пътна карта.

През 2018 г. двама учени бяха отличени с **национални престижни награди**: проф. д-р Радостина Стоянова – с награда „Питагор“-2018 за “Утвърден учен в областта на природни и инженерни науки“ и млад учен д-р Мария Калъпсъзова – с национална награда по неорганична химия на името на проф. Баларев.

В заключение, постигнатите резултати през 2018 г. са добра основа за устойчиво развитие на ИОНХ в областта на химия на материалите и са в съответствие с принципите на Националната Стратегия за провеждане на качествени фундаментални изследвания и за развитие на специалисти в научната област „3.

Природни науки, математика и информатика”, научно направление „Химически науки”.

## 1.2. Изпълнение на Националната стратегия за развитие на научните изследвания в Република България 2017-2030.

**1. Проектна дейност.** В изпълнение на компонент от НСРНИ в РБ за допълняемост, синергия и ефективно използване на различни източници на финансиране при реализация на научни задачи и решаване на значими за икономиката и обществото проблеми, ИОНХ участва:

като **координатор** в изграждането и функционирането на „**Национален център по Мехатроника и чисти технологии**” създаден през 2018 г. по ОП-НОИР 2014-2020г.

в **две научни инфраструктури** по национална пътна карта: ИНФРАМАТ „Разпределена инфраструктура от центрове за производство и изследване на нови материали и техните приложения, както и за консервация, достъп и е-съхранение на артефакти (археологически и фолклорни)” и СЕВЕ-ECCSEL „Съхранение на енергия и водородна енергетика”.

в изпълнението на **три национални научни програми**: „**Нисковъглеродна енергия за бита и транспорта**” Е+, по Компонент 1 “Съхранение и преобразуване на възобновяема енергия” и Компонент 3 “Ефективни методи за улавяне и оползотворяване на CO<sub>2</sub>”, „**Здравословни храни за силна биоикономика и качество на живот**” Компонент 2 „Растително здраве и безопасност в хранителните системи” и „**Опазване на околната среда и намаляване на риска от неблагоприятни явления и природни бедствия**”. РП 3.1 „Качество на националните водни ресурси (повърхностни и подземни)”.

в изпълнение на **20 научни проекта по Фонд „Научни изследвания”** свързани с фундаментални изследвания и обществени предизвикателства.

**2. Научна инфраструктура.** В рамките на **Националните разпределени програми от национална пътна карта и спечелените проекти в ИОНХ** са заделени средства за поддържане и функциониране на инфраструктурата на ИОНХ **ИнфраИОНХ** (<http://infraionh.igic.bas.bg/>). Тази инфраструктура се използва не само от учени на ИОНХ, а се предоставя в услуга на други изследователи, бизнеса и за обучение на висококвалифицирани специалисти.

**3. Развитие на научен потенциал.** Привличането, развитието и задържането на висококвалифицирани и мотивирани изследователи и поддържането на високо научно ниво на изследванията са следващите цели на ИОНХ в съответствие дейност 1.3. от НСРНИ. През 2018 година мобилността на учените от ИОНХ се е повишила като са осъществени **25 командировки** за участие в научни форуми и работа по международни сътрудничества. Спечелени са **4 стипендии за научен обмен по Еразъм+** в Полша, Гърция, Германия и Португалия и **една постдокторска стипендия** по DAAD в Лабораторията на проф. Пасерини от Helmholtz Institute в Ulm (Германия). Един чуждестранен учен от Великобритания е гостувал в ИОНХ във връзка с подготовката на Европейски проект.

С цялостната си научноизследователска дейност ИОНХ се стреми да интегрира науката в България в Европейското изследователско пространство в изпълнение на НСРНИ 2020. Всички тези дейности имат за цел да се концентрира научната инфраструктура и изследователския капацитет на ИОНХ в значими за икономиката направления и за решаване на неотложно възникнали потребности.

## 1.3. Полза/ефект за обществото от извършваните дейности

1. Ползата за обществото от дейностите в ИОНХ през 2018 г. са свързани с изпълнение на **Национални научни програми** за решаване на икономически и социални предизвикателства. Ролята на ИОНХ в програмата „Нисковъглеродна енергия за бита и транспорта” Е+ е свързана с изпълнение на Компонента 1 “Съхранение и преобразуване на възобновяема енергия” и Компонент 3 “Ефективни методи за улавяне и оползотворяване на CO<sub>2</sub>”. Целта на програма Е+ е ускоряване на прехода към нисковъглеродна икономика чрез обединение на научно-изследователския потенциал и капацитет на България за постигане на нови познания и експертиза, които ще стимулират бързото навлизане на технологиите за съхранение и преобразуване на възобновяема енергия, водород-базирани технологии и еко-мобилност. По програма „Опазване на околната среда и намаляване на риска от неблагоприятни явления и природни бедствия”, ИОНХ изпълнява РП 3.1 „Качество на националните водни ресурси (повърхностни и подземни)” с дейност

химични анализи и оценка на моментното състояние на повърхностни води и техни седименти от различни райони в България, включващи чисти, битови и индустриално замърсени води, както и води с различна соленост. По програма „Здравословни храни за силна биоикономика и качество на живот“ учени от ИОНХ участват в РП 2.4 „Възобновяеми биологични ресурси в стопанските единици“ с научна задача „Анализ на възможностите и наличните технологии за преработка и рециклиране, както и предлагане на съвременни иновативни технологични решения за приоритетните за страната биоресурси“.

**2. Подготовка на висококвалифицирани специалисти.** ИОНХ извършва обучение на съвременно ниво на млади учени, постдокторанти, докторанти и студенти в областта на химия на материалите, което е следваща дейност в полза на обществото. Също така, ИОНХ предоставя своята инфраструктура на студенти и докторанти от други научни организации за извършване на специализирана научна дейност. По този начин ИОНХ допринася за създаването на висококвалифицирани кадри, които са конкурентноспособни на пазара на труда и отговарят на нарастващите изисквания на съвременната икономика в България.

**3. Обществени изяви за популяризиране на научни постижения.** Участие във Филм за Центъра по Мехатроника и чисти технологии към списание "Българска наука", <https://www.youtube.com/watch?v=paG8NkVxfdI>; Интервю на проф. Пламен Стефанов за списание "Българска наука", специален брой с публикации свързани с центровете по върхови постижения и за компетентност.; Публикация за ИОНХ на тема „Зелената икономика е приоритет за химиците“ във вестник „Аз Буки“.; Участие в предаването "Здравето отблизо" на БНТ 1 на тема "Морелечение у дома" и дискусия "Защо българската луга е по-добра от кристалите от Мъртво море“.; Научно-популярна лекция "Наследството на Нобел - от динамита до наши дни", изнесена пред Съюза на химиците в България по случай празник на химията.

**4. Извършването на сервизни анализи, консултации, експертизи и иновационна дейност** за нуждите на фирми подпомагат развитието на бизнеса. Ползата за обществото от научно-приложните, иновационни и сервизни дейности на ИОНХ е пряко свързана с разработване на неорганични материали за безопасно съхранение на енергия, за интелигентни оптични и биомедицински приложения с 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“.

#### 1.4. Взаимоотношения с други институции

Сътрудничеството между учени от ИОНХ, университетите и други институти намери конкретно измерение при проекта за създаване на „**Национален център за върхови постижения по Мехатроника и чисти технологии**“ с партньори СУ „Климент Охридски“, ТУ-София, ТУ-Варна, ТУ-Габрово и ХТМУ-София и научни групи от 12 института на БАН, както и при научните инфраструктурни и националните научни програми. Израз на сътрудничеството между ИОНХ с български научни организации (Висши училища, Институти на БАН основно в направления енергийни ресурси и енергийна ефективност и нанонауки, нови материали и технологии, и Селскостопанска академия, Институт по почвознание, агротехнологии и защита на растенията) са действащите 24 съвместни проекта по ФНИ и многобройните съвместни публикации. Най-голям брой публикации учени от ИОНХ отчитат с ХМТУ- София (19 публ.), Института по катализ (17 публ.), Софийския университет (ФХФ, ФзФ, БФ-12 публ.) и Института по физикохимия (11 публ.).

**Участие в експертни органи.** Учени от ИОНХ участват в **27 експертни органи и организации**, повечето в областта на науката и висшето образование. По-важните са: Постоянна комисия по природни науки, математика и информатика към Националната агенция за оценяване и акредитация (НАОА), Временна Научно Експертна Комисия по Химически науки (МОН-ФНИ) (Зам. Председател), Експертна група по процедура за програмна акредитация на докторски програми „Радиохимия“, "Химия на твърдото тяло" и "Теоретична химия“ в СУ, и „Неорганична химия" в ПУ, НАОА; Комитет за наблюдение на ОП „Наука и образование за интелигентен растеж“ (МОН), Съвет за обществени консултации към Комисията по европейски въпроси и контрол на европейски фондове в Народното събрание, Национален съвет за наука и иновации (МОН), Държавна Агенция „Електронно управление“ (МСПД) и неговата Експертна работна група (ЕРГ); Международен съюз за чиста и приложна химия (IUPAC) (Национален представител и асоцииран член) на Национален комитет в IUPAC Division VI, Chemistry and the Environment, International Union of Crystallography (Commission on Powder Diffraction). Участие на учени от ИОНХ в Управителния съвет на проект COST Action TD1305 iPROMEDIAI, в Съвет за наука към Столична община (член), Общински съвет за

намаляване на риска от бедствия към Столична община, European Research Council (Експерт), Национален координационен съвет по нанотехнологии. Учен от ИОНХ е извършил експертиза за Оценка на Лаборатория за изпитване към българска служба за акредитация (БСА).

**Рецензии и становища по процедури.** Изготвени са **14** рецензии и становища от 9 учени на ИОНХ по процедури за научни степени и академични длъжности към ФХФ-СУ, ПУ „Паисий Хилендарски“, ХТМУ – София, ИФХ, ИОНХ и Annamalai University (Индия). Учен от ИОНХ е участвал в жури на конкурс за докторска стипендия 2019 на Фондация Карол Знание. През 2018 г са изготвени **16** анонимни рецензии по проекти на ФНИ и други научни организации и **137** рецензии на статии за специализирани списания от 19 експерти на ИОНХ. **Международни мрежи и организации.** ИОНХ е член на Европейския научен алианс по енергия, програма „Съхранение на енергия“, подпрограма „Електрохимично съхранение“.

Учени от ИОНХ са членове на:

- международни научни дружества - Royal Society of Chemistry, Academia Europea, American Chemical Society и Международен съюз за чиста и приложна химия;
- национални научни дружества - Българско кристалографско дружество, Клуб на българските каталиници и Съюз на химиците в България;
- редакционните колегии на Current Physical Chemistry, Open Engineering, Recent Patents on Materials Science, Current Smart Materials, Asian Journal of Nanosciences and Materials;
- организационен комитет на научен форум „Twelfth International Symposium on Heterogeneous Catalysis: a motor of economy“.

## 1.5. Общонационални и оперативни дейности, обслужващи държавата

**1.5.1. Практически дейности:** 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, ФХФ-СУ) и за външни заявители. За нуждите на бизнеса през 2018 г., в ИОНХ са извършвани анализи за сертифициране на продукцията, контрол на суровини и технологични процеси, за фирмите Сенсата технолоджи ООД, Агрополихим ЕООД, Технойон ЕАД, Карбо Енерджи ЕООД, Вал Технолоджи ЕООД, Ловенщайн България Трейд ООД, Мейк България ЕООД и др.

Във връзка с изследванията върху устойчиво използване на морските ресурси в ИОНХ са разработени иновативни продукти и технологии на основата на химическите ресурси на Черно море, организирани са малки производства на натурална медицинска козметика, която се предлага в страната и чужбина. „Лаборатория по солеви системи и природни ресурси“ - Бургас разработи и внедри технологии на 5 нови продукта и организира тяхното производство. Разработените нови продукти за козметиката/медицинската козметика са по поръчка на бизнеса. 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. Учен на ИОНХ е член и участник в заседанията на Обществения съвет, гр. Бургас, за Атанасовско езеро.

**1.5.2. Проектите, свързани с общонационални и оперативни дейности, в които ИОНХ участва са финансирани от МОН и са както следва:**

Проекти по Национални научни програми	Водеща организация	Координатор от страна на ИОНХ
„Нисковъглеродна енергия за бита и транспорта“ Е+	БАН	Проф. д-р Радостина Стоянова
„Опазване на околната среда и намаляване на риска от неблагоприятни явления и природни бедствия“,	БАН и СУ	Доц. д-р Диана Рабаджиева
„Здравословни храни за силна биоикономика и качество на живот“	Аграрен университет, Пловдив	Доц. д-р Паунка Новачка

## 2. Резултати от научноизследователската дейност през 2018 г.

Основните резултати от научно-изследователската дейност на Института следват темите и задачите от научно-изследователския план на ИОНХ приет през 2017 г.

### **Тема А: Синтез, структура и дизайн на материали за екоенергийни, оптични и биомедицински технологии**

#### ***Интеркалационни съединения и сложни оксиди като материали за литиево-йонни батерии; пост-литиево-йонни батерии и термоелектрични устройства;***

Способността да се контролират целенасочено интеркалационните свойства на оксиди и полианионни съединения е тясно свързана с възможността да се вникне в механизма на електрохимичните реакции, а от там да се разработят нови технологии за ефективно, безопасно и икономически изгодно съхранение на енергия. Получените резултати са както следва:

Експериментално е показано за първи път, че натриево кобалтово-манганови сулфати с алуаудитна структура са способни да интеркалират  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  при потенциали по-високи от 4.0 V спрямо  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Това уникално свойство на сулфатната сол  $\text{Na}_{2+6}(\text{Co}_{0.63}\text{Mn}_{0.37})_{2-\delta/2}(\text{SO}_4)_3$  е следствие от редуцирания катионен дефицит в 8f позиции на алуаудитната структура, от редуционните свойства на  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  и от стабилността на структурата по време на миграцията на  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$ .

За разлика от сулфатните соли  $\text{Na}_{2+6}(\text{Co}_{0.63}\text{Mn}_{0.37})_{2-\delta/2}(\text{SO}_4)_3$  с алуаудитна структура, натриево никелово-мангановите сулфати  $\text{Na}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}(\text{SO}_4)_2$  със суперструктура проявяват селективна интеркалация на  $\text{Na}^+$  за сметка на редокси двойката  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ , докато никеловите йони не участват в електрохимичната реакция.

Съставена е хибридна Li-Na йонна клетка на базата на сулфатна сол  $\text{Na}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}(\text{SO}_4)_2$ , проявяваща селективни интеркалационни свойства, и литиево-титанов шпинел с неселективни интеркалационни свойства. Функцията на клетката се състои в осъществяването на обратима натриева интеркалация на сулфатния катод и обратима литиева интеркалация на шпинелния анод.

Подобно на алуаудитната структура, фосфо-оливиновата структура остава стабилна при многократната интеркалация на алкални йони. Това е демонстрирано чрез замествените с магнезий натриево манганови фосфати. Установено е, че замествените с магнезий фосфо-оливини интеркалират предпочитано натриеви йони в сравнение с литиевите.

Установено е, че съвместната интеркалация на литиеви и магнезиеви йони при магнезиево манганови шпинели с инверсно катионно разпределение протича със запазване на шпинелната структура и слабо изменение на степента на тетрагонална деформация. Предимствата на осъществяването на съвместна интеркалация на  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  йони са демонстрирани чрез конструирането за първи път на хибридна Li-Mg йонна клетка, съдържаща инверсен магнезиево-манганов шпинел,  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$ , спрямо литиево-титанов шпинел  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

Направен е обзор върху едно от най-актуалните предизвикателства в развитието на пост-литиево-йонните батерии, а именно осъществяване на съвместна интеркалация на различни от лития моно- и/или поливалентни катиони. Идентифицирани са най-подходящите структурни матрици за бърза и обратима неселективна интеркалация и е предложена визия как да се постигне синергичен ефект при съвместната интеркалация на йони с различни заряди или на йони с различни йонни радиуси. Предложено е разработване на хибридни метално-йонни батерии като алтернатива на сегашните литиево-йонни батерии.

Изследвани са композити между кобалт-съдържащи слоести и перовскитови оксиди като термоелектрични материали. На базата на фотоемисионна електронна микроскопия, извършена в полския център SOLARIS, бе показано, че интерфейса между композитите определя техните електрични и магнитни свойства.

В рамките на съвместно изследване с учени от Израел, са установени структурните и морфологични характеристики на новосинтезирани молибден-заместени богати на никел слоести материали (NCM - 811) със следните номинални състави  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.79}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Mo}_{0.01})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.79}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.09}\text{Mo}_{0.02})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.09}\text{Mo}_{0.03})\text{O}_2$  и  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Mo}_{0.03})\text{O}_2$  и е оценено влиянието им върху електрохимичното поведение в литиеви клетки.

#### ***Материали на основата на оксиди и хидроксициди за суперкондензаторни системи;***

Структурирани и многокомпонентни композитни материали на основата на смесени никелови хидроксида и манганови оксиди са изследвани съвместно с учени от ИЕЕС-БАН като хибридни суперкондензатори в електролити KOH и KOH-LiOH. Чрез комбиниране на рентгенографски, микроскопски и електрохимични изследвания са показани предимствата на структурираните никелово-хидроксидни композити, които осигуряват добър баланс между висока енергийна плътност и плътност на мощността и се характеризират с отлична стабилност при многократно циклиране при високи токови натоварвания.

#### **Нанокompозитни материали за акумулиране на водород;**

Продължиха системните изследвания върху акумулирането на водород в композитни системи на основата на  $MgH_2$  и добавки от Ni и активен въглен получен от полиолефинов восък. Чрез *ex-situ* TEM анализи са определени структурните и фазови преходи, протичащи в процеса на обратимо хидриране и дехидриране на композитните системи. В резултат на тези изследвания е синтезиран  $Mg_2NiH_4$  по опростен метод и при пониски температури и налягания от досега публикуваните в литературата.

#### **Интелигентни оптични системи на основата на стъкла и керамики;**

Изследванията са свързани със синтеза, структурното охарактеризиране и изучаване на луминесцентните свойства на оксидни стъкла и стъклокерамики.

Синтезирани са нови многокомпонентни  $B_2O_3 - Bi_2O_3 - La_2O_3 - WO_3$  стъкла, които се характеризират с интензивна абсорбция в ултравиолетовата област, висока пропускливост във видимата област и високи стойности на плътността ( $6.526 \text{ g/cm}^3$ ), което ги прави подходящи матрици за внедряване на активни йони с характеристична емисия във видимата област. Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия показва сходство на 4f-свързващите енергии на волфрамата в близки по състав кристални и аморфни структури, в съгласие с квантовохимични изчисления.

Синтезирани са волфраматни твърди разтвори със състав  $Sc_{2-x}In_x(WO_4)_3$  ( $0 < x < 2$ ), дотирани с европий. Изследвани са техните структурни, микроструктурни и оптични характеристики свързани с приложението им като светлинни диоди (LED). Установено е, че дотираният с европий скандиево-индиев волфрамат (2 ат%  $Eu^{3+}$ ,  $Sc_1In_1(WO_4)_3$ ) е най-подходящият състав за получаване на интензивен червен цвят с координати много близки до стандартните.

Синтезирани са стъкла от системата  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_3-B_2O_3$  дотирани с тербий (0.5 ат%) и европий (0.1 ат%). В зависимост от режима на термично третиране са получени стъклокерамики с основна кристална фаза  $LiAlSiO_4$  в различни нюанси (различни CIE координати).

Изучени са спектрите на възбуждане и емисия на дотирани с тербий (0.3, 0.5 и 0.7 ат%) и европий (0.1 ат%) образци от натриев силикат ( $Na_2SiO_3$ ), получени като прахове, стъкла и монокристали. Чрез промяна на концентрацията и съотношението на активните йони (тербий и европий) в двойно дотираните образци може да се контролира цвета на излъчване в областта между зелено и червено.

Синтезирано е натриево-силикатно стъкло с моделен състав (71SiO<sub>2</sub>-1.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8.5CaO-3.5MgO-15.5Na<sub>2</sub>O (wt.%)), дотирано е с различно количество злато и сребро (0.01, 0.02, 0.5, 1, 2, 5, 10 wt.%) и са изследвани процесите на лазерно-индуцирано формиране на наночастици от благородни метали в прозрачни материали. Установено е, че размерът и формата на наночастиците влияят на оптичните свойства на стъклото.

Синтезирани са многокомпонентни термично стабилни (до 400°C) телуритни стъкла в системата  $TeO_2 - ZnO - Nb_2O_5 - Bi_2O_3$ . Установено е, че присъствието на  $TiO_2$  стимулира кристализацията на фаза,  $TiTe_3O_8$ , с диелектрични свойства.

#### **Нанокompозитни фосфатни материали с биомедицинско приложение.**

Продължават фундаменталните научни изследвания свързани със синтез, структура и охарактеризиране на биоматериали с приложение в медицината и на кристализационни процеси и охарактеризиране на кристални фази, както следва.

Чрез термодинамично моделиране на системата симулирана тъканна течност-  $CaCl_2-K_2HPO_4-KOH-H_2O$  в pH интервала 3 - 7, при съотношение Ca/P=1 и T 37 °C са прогнозирани утаителните процеси и процесите на трансформация на утаения прекурсор при престой в три симулирани тъканни течности с различен състав.

Установено е, че при  $\text{pH} \geq 4$  се сътаяват дикалциев фосфат дихидрат (DCPD) и хидроксиапатит (HA). Трансформацията на прекурсори с доминиране на DCPD следва една и съща тенденция на частично или пълното му разтваряне и превръщането му в термодинамично по-стабилните, окта калциев фосфат или хидроксиапатит.

По метода на Ритвелд са изчислени структурните характеристики на Mg и Zn модифицирани калциевофосфатни фини прахове и са обяснени различията. Показано е, че  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  йони заместват  $\text{Ca}^{2+}$  йони в октаедричните Ca(5) позиции на Mg/Zn- $\beta$ -трикалциев фосфат (TCP), което води до намаляване на параметрите на елементарната клетка, в по-голяма степен при Zn-модифицираните образци.

С колеги от Стоматологичен Факултет-Пловдив са изследвани структурните и фазови особености на четири групи никелови и кобалтови дентални сплави, предназначени за изработване на метало-керамични конструкции като методиката е съобразена с изискванията на съответните ISO стандарти. Сравнителните изследвания на корозионната устойчивост и биосъвместимост на разработените в ИОНХ сплави, с произведени във водеща в областта германска фирма (Vego) показват превъзхождащи свойства на сплавите, произведени в ИОНХ. Този резултат доказва предимства на патентования метод за производство, водещи до подобрена биосъвместимост на никел и кобалт-базирани дентални сплави.

Продължи разработването на нови многокомпонентни въглерод- и борсъдържащи материали, които отложени върху стоманени детайли образуват свръхтвърди покрития, устойчиви на абразивно износване. Установени са технологичните режими на процесите и свойствата на покритията, вкл. фазов състав, дебелина, микротвърдост, трибологични характеристики.

#### ***Изследване на спонтанната кристализация на $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ от преситени разтвори***

Продължено е изследването на поведението на наситени разтвори на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  при охлаждане, както и на кристали  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ , чрез диференциална сканираща калориметрия. Установено е, че  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  се разпадат до съответните декахидрати и анхидриди в много широк температурен интервал ((-8) – (-20°C)) и този процес се влияе от условията на охлаждане, от обема на пробата и от присъствието на влага върху кристалите.

#### **Тема Б: Материали и процеси за опазване на околната среда и борба с климатичните промени**

##### ***Каталитични системи, кинетика и механизъм на каталитични реакции за очистване на емисии от отпадни газове, летливи органични вещества и азотни оксиди;***

Изследвано е влиянието на  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_2$  върху термичната стабилност и каталитичната активност на моделната система Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (монолитен катализатор) за намаляване на емисиите на метан. Установено е, че каталитично активната фаза на паладия е Pd<sup>0</sup>, Pd<sup>2+</sup> и Pd<sup>4+</sup>. Регистрирано е образуването на смесена фаза от La<sub>2</sub>PdO<sub>4</sub>. С помощта на кинетични модели е предложен механизъм на реакцията на пълно каталитично окисление на метан.

Изследвана е каталитичната активност на Pd/ZrO<sub>2</sub> с различна структура на циркониевия диоксид (включително и стабилизиран с итрий) и ефекта на  $\text{H}_2\text{O}$  за пълно окисление на метан. Установено е, че наличието на паладий повишава адсорбционния капацитет спрямо кислорода и редуцируемостта на металния оксид. Експерименталните резултати са допълнени с теоретични модели.

Продължиха изследванията върху каталитичните свойства на модифициран с паладий калциев волфрамат за пълно окисление на наситени въглеводороди и толуен в отпадни газове. Определени са реакционните условия за постигане на висока степен на очистване на органичните замърсители в отпадните газове.

Две серии катализатори Pd-MeOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me=Co, La, Ce) получени чрез импрегниране и чрез зол-гел метод са изследвани в реакция на пълно окисление на метан. Намерено е, че катализаторите, синтезирани по зол-гелен метод съдържат PdO и притежават каталитична активност и термична стабилност сравнима с тази на съдържащите кобалт.

Продължиха изследванията на редукцията на NO с CO върху медноксидни катализатори, нанесени на структурирани мезопорести алумо-въглеродни композити. Установено е, че при високо въглеродно съдържание и температури до 100°C реакцията протича по Лангмюир-Хиншелвуд механизъм, а при повишени температури и ниско въглеродно съдържание - по окси-редукционен механизъм.

В резултат на съвместно изследване с колеги от ИОХЦФ е намерено, че бинарни цинково-феритни катализатори, нанесени на активни въглини, получени от моторни масла, показват по-висока каталитична активност, стабилност и добра селективност към сингаз в сравнение с отделните метални оксиди. Установено е, че каталитичната активност зависи от природата на металния оксид и може да се контролира чрез активация на въглен, получен от биомаса. Комбинацията от по-ниска температура на активиране на въглини с обработка с азотна киселина спомага за образуването на силно активни бинарни цинково феритни шпинелни частици.

Съвместно с колеги от МАНУ са синтезирани перовскитови съединения с номинален състав  $\text{YCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.25, 0.50, 0.75$ ). Изследвания с рентгенографски и неутронографски дифракционни методи показват, че всички съединения са еднофазни с орторомбична перовскитова структура и потвърждават нискоспиновото състояние на  $\text{Co}^{3+}$  йоните. Магнитното подреждане е най-ясно изразено за пробата с най-висока концентрация на  $\text{Cr}^{3+}$  йони  $\text{YCo}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}_3$  и намалява с увеличаване на  $\text{Co}^{3+}$  йони в смесената позиция  $\text{Co}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ .

### **Оксидни тънки слоеве и нанопрахове за фотокаталитични приложения**

Със спрей пиролиза са получени фотокаталитично активни тънки двукомпонентни слоеве от  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  (подслой от  $\text{SnO}_2$  и топ слой от  $\text{TiO}_2$ ), които разграждат ефективно азо багрило под действие на видима светлина. Установени са факторите, които осигуряват висока степен на окислителната реакция на разграждането: намалена ширина на забранената зона, висока грапавост на слоевете и по-голямо съдържание на хидроксилни групи на повърхността, както и синергизъм между анатазна и рутилна фаза.

С цел разработване на фотокатализатори за разграждане на органични багрилни замърсители във водна среда са получени нови нанокompозити на основата на  $\text{poly}(2,5\text{-benzimidazole})\text{-m-PBI}/\text{ZnO}$  под формата на прахове и филми. Установено е, че фотокатализаторите в прахово състояние имат по-висока ефективност в сравнение с филмите. Най-висока степен на разграждане (97%) за малахитово зелено багрило е постигната за композита, съдържащ 2.5 тегл.% Zn.

За първи път е изследван ефекта от лазерно облъчване с наносекунден импулсен лазер (дължина на вълната 1064 nm, вариации в диапазона 25-500  $\text{MJ}/\text{cm}^2$ ) върху повърхностна структура на слоеве от ZnO върху силициеви подложки. Вследствие на лазерното лъчение структурата на филмите става по-хомогенна. Приложеното лазерно третиране може да се използва за структурно модифициране на филми от ZnO.

Получени са три типа бикомпонентни покрития:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{CeO}_2$ , отложени върху  $\text{SiO}_2$ , които притежават повишена корозионна устойчивост в среда от NaCl. Покритията от  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  показват най-висока корозионна устойчивост, която се дължи на тяхната ниска степен на кристалност и сравнително плътна и дребнозърнеста повърхност.

Чрез хидротермален синтез са получени образци от калциево-титанов оксид  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{ZnBi}$ , които са подложени на механохимична обработка. Определени са повърхностния състав и химичното състояние на съединенията преди и след обработката и енергията на забранената зона, съответно с XPS метода и дифузно-отражателна спектроскопия. Установено е, че с увеличаването на количеството на Bi има отместване на края на валентната зона към по-високи свързващи енергии, което предполага увеличаване на ширината на забранената зона.

По зол-гел метода са синтезирани модифицирани титаново диоксидни ( $\text{TiO}_2$ ) нанокompозитни прахове с Nd и Sm за фотокаталитични приложения. Изследвано е фазообразуването, морфологията, термичната стабилност и близкия порядък на получените образци. Доказано е, че присъствието на редкоземните елементи повишава термичната стабилност на праховете и възпрепятства фазовия преход анатаз<sup>®</sup> рутил дори и при високи температури (700°C). Получените знания върху охарактеризирането на праховете ще допринесат за изясняване на експерименталните условия за получаване на тънки филми със сходен състав и прогнозиране на техните свойства.

Чрез нехидролитичен зол-гел метод са получени модифицирани с La  $\text{TiO}_2$  прахове и е установено, че те проявяват добри фотокаталитични свойства спрямо моделните багрила Reactive Black and Congo Red.

Монофазни продукти от  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{BaWO}_4$  притежаващи оптични, диелектрични и каталитични свойства са получени чрез директен механохимичен синтез. Установено е влиянието на скоростта и средата на

механохимично активиране върху процесите на фазообразуване. Определени са оптимални условия за синтез на горепосочените фази.

#### **Сорбенти за пречистване на течности**

Изследвани са адсорбционните свойства на активни въглени модифицирани с турско синьо по отношение на  $\text{Pb}^{2+}$  в широк рН диапазон с вариране на количество сорбент, начална концентрация на  $\text{Pb}^{2+}$  в разтвора, време на контакт със сорбента др. Постигната е максимална сорбция на  $\text{Pb}^{2+}$  до 98.5%.

Изследвани са сорбционните свойства на смесен адсорбент, съдържащ наноразмерни аморфен силициев диоксид и манганов ферит ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) по отношение на тежки метали ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ) в широк рН диапазон (3–8). Предимство на адсорбента е, че се отстранява лесно от разтвора чрез магнитна сепарация. Установено е, че смесеният адсорбент и чистият манганов ферит могат да се използват за ефективна сорбцията на  $\text{Cr}^{6+}$  от разтвори.

Изследвани са сорбционните свойства на растението маточина (*Melissa officinalis* L) за отстраняване на  $\text{Cu}^{2+}$  йони от водни разтвори. Установено е, че хемисорбцията е скорост-определящ етап и е определен максимален адсорбционен капацитет по отношение на  $\text{Cu}^{2+}$ . Установено е, че  $\text{HNO}_3$  и EDTA могат да се използват успешно за регенериране на биосорбента. Експерименти с реални проби замърсени с медни йони води от местността Гелев чучур – Асарел показват, че след трикратно използване на растителния материал може да се постигне почти пълно почистване на замърсените води.

Изследвана е адсорбцията на сребърни йони върху нови биосорбенти, отпадни лигно-целулозни материали от производството на биоетанол на основата на топола и акация, синтезирани от колеги от ХТМУ – София. Определени са оптималните параметри на адсорбционния процес и е изследван механизмът на адсорбция с методите на електронния парамагнитен резонанс (EPR) и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Установено е, че синтезираните лигно-целулозни материали са перспективни като адсорбенти за сребърни йони и катализатори с нанесени сребърни йони върху повърхността им.

#### **Адсорбенти за $\text{CO}_2$ и за съхранение и пречистване на съвременни горива;**

Определени са сорбционните свойства на структурирани хибридни аминок-функционализирани мезопорести силикатни материали спрямо  $\text{CO}_2$ . Намерено е, че едновременното наличие на KCl и ксилен оказва значително влияние върху формата на порите, стойностите на текстурните характеристики и скоростта на кондензация. Определената топлина на адсорбция за всички материали е в диапазона на хемосорбционен процес.

Изследвана е каталитичната активност на лантанови и цериеви оксиди, нанесени върху  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в реакцията на разлагане на азотен оксид. Установено е, че активността на катализаторите в присъствие на редуциращ агент нараства до 90%. Получените каталитични системи могат да послужат като основа за развитието на индустриални катализатори за разлагане на NO.

Използван е нов подход за получаването на наноразмерни прахове от калциев титанат, комбиниращ предимствата на два метода: механично активиране и хидротермално третиране. Установено е, че комбинацията от тези методи води до получаването на прахове с контролирана структура и морфология, подходяща за създаване на ефективни катализатори, използвани за разграждане на множество фармацевтични съединения.

Изследвани и охарактеризирани са бета зеолити с отношение Si/Al от 11, 25 и 75, модифицирани със сребро по три метода: импрегниране, йонообмен в твърда фаза и йонообмен в течна фаза. Каталитични измервания за почистване на газове, съдържащи озон показват, че особено перспективен е образец на базата на H-Beta-11 зеолит, модифициран чрез йонообмен в твърда фаза, при който конверсията на озон при стайна температура е над 90 %.

#### **Инфрочервена спектроскопия на повърхностни съединения и механизми на каталитични реакции;**

Цериевият диоксид е важен компонент в автомобилните катализаторите за обезвреждане на азотни оксиди. Поради това са ревизирани докладваните в литературата спектрални характеристики и природата на повърхностните съединения, образувани при адсорбцията на NO и коадсорбцията на NO и  $\text{O}_2$  върху  $\text{CeO}_2$  с помощта на изотопно-белязан  $^{15}\text{NO}$  и DFT изчисления.

С помощта на ИЧ молекули-сонди е изучена метал-органичната структура с висока плътност на координационно ненаситени метални центрове - СРО-27-Сu. Установено е, че медните центрове са с ниска киселинност. Посредством провеждане на адсорбцията при различни температури (т.нар. VTIR метод) е определена енталпията на адсорбция на въглероден и азотен оксид (съответно -20 и -14.5 kJ mol<sup>-1</sup>). Слабата адсорбция на NO е обяснена с ефекта на Ян-Телер и ниския ефективен заряд на катионите.

ИЧ спектроскопски е изследван устойчив на влага адсорбент за CO<sub>2</sub> на базата на нов микропорест циркониев карбоксилат, синтезиран в Университета на Сейнт Андрюс. Установено е, че образецът се характеризира със слабокисели мостови OH групи (принадлежащи на шест-ядрените Zr клъстери), които играят важна роля в адсорбцията на CO<sub>2</sub>. При температури над 125°C циркониевите клъстери се дехидроксилират и се формират координационно ненаситени киселинни центрове по Люис като процесът е обратим.

Посредством ИЧ спектроскопия на адсорбиран при криогенни температури CO е изучено влиянието на киселинността на серия CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> носители (с различно Ce/Zr съотношение) върху селективността на златни катализатори в окислението на 5-хидроксиметил-2-фурфурал до 2,5-фурандикарбоксилна киселина. Изследването е във връзка с разработването на каталитични технологии за получаване на нова генерация полимери от биомаса. Установено е, че носителът участва във формирането на междинно алкокси съединение и по-високата му киселинност по Брьонстед води до по-високи добиви.

Изучена е природата и реактивоспособността на адсорбираните оксо съединения на азота върху денокс катализатора Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> посредством *in situ* ИЧ спектроскопия, рентгенова дифракция, термопрограмирана редукция и термопрограмирана десорбция на азотни оксиди. Установено е, че повърхностните NO<sub>x</sub> съединения са термично стабилни, но се редуцират при сравнително ниски температури от активирания от катализатора H<sub>2</sub>.

#### **Функционални материали и наноструктури за детектиране на вредни газове емисии в околната среда.**

Чрез импулсно лазерно отлагане във въздушна среда при атмосферно налягане са получени ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub> наноструктури с приложение за газови сензори на амоняк, ацетон, етанол, CO при стайна температура. Изследвани са структурата, морфологията и състава на формираните наноструктури. Установено е, че получените метал-оксидни наноструктури проявяват най-висока чувствителност към пари на NH<sub>3</sub>, като структурата от TiO<sub>2</sub> показва най-висок отклик. Дотирането със паладиеви наночастици води до увеличаване на отклика на наноструктурите от ZnO спрямо амонячните пари с почти 20% в сравнение с чист ZnO.

В рамките на съвместен проект с учени от ИЕ-БАН са проведени рентгенодифракционни изследвания за контрол на етапите на синтез на хексагонални ферити (*Ba(Sr)Me<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>O<sub>19</sub>, Ba(Sr)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> и Sr<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>*, където Me = Mg, Zn, Ti, Al, Cu, Co)). Определен е фазовият състав, параметрите на елементарната клетка и количеството на примесни фази в изследваните образци. Синтезирани са дефектни перовскити със състав PbBaFe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>5</sub> (x = 0.5, 0.75, 1.0), PbBaFe<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>5</sub> (x = 1.0, 1.25) и PbSrFe<sub>1.25</sub>Cr<sub>0.75</sub>O<sub>5</sub> и е определен фазовият им състав. За всички получени перовскити праховите дифрактограми се индексират в орторомбична пространствена група *Pnma* (62).

#### **Тема В: Оползотворяване на природни ресурси и екологичен мониторинг**

##### **Оценяване и подобряване на екологичното състояние на замърсени природни води и почви;**

Направена е оценка на качеството на водите в 23 точки от четири района на България, различаващи се по типа замърсяване, в периода 02 - 30.05.2018 г. Определени са техните физикохимични характеристики, концентрации на нутриенти (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) и метали (Al, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd и Pb). Резултатите показват, че в 19 от изследваните водни проби съдържанието на фосфати надвишава пределно допустимите норми, което е индикация за битово замърсяване на водите. Установено че всички изследвани райони са замърсени с Cu, като най-високи стойности са измерени в околностите на *Челопеч* (169 пъти над нормата). Районът на *Куклен - Лъки – Рудозем* е замърсен с Zn (до 70 пъти над нормата) и с Pb (2 пъти над нормата), а районът на *Раднево* с Mn (до 38 пъти над нормата) и с Pb (до 39 пъти над нормата). Най-много метали надвишаващи пределно допустимите граници са регистрирани в района на *Мъглиж*, а именно Al, Mn, Cu, Ni, Cd и Pb. По отношение на As единствено в района на *Челопеч* неговото съдържание е почти 9 пъти над допустимата стойност.

Термодинамично са моделирани възможните форми на преходните метали във водите от две природнозащитени местности – „Натура 2000 Мандра – Пода“ и езеро «Поморие». Използвани са мониторингови данни от периода 2014-2016 година. Резултатите показват, че за двете екосистеми най-опасни са Mn, Co, Ni и Cd, тъй като доминиращата им химична форма са свободните  $Me^{2+}$  йони; по-малко значими са Al, Fe, Cu, Cd, Pb и Zn съществуващи като стабилни органични или неорганични хидрокси комплекси. По-високата соленост на водите на езеро «Поморие» стимулира образуването на Cd-хлоридни комплекси, намаляващи неговата токсичност.

**Получаване, съхранение и оползотворяване на български природни ресурси (по-специално минералните ресурси на Черно море) за нуждите на козметиката и фармацевцията;**

Продължава разработването на технологии за нови продукти с участие на черноморска луга и кал. Проведено е изследване върху развитието на микробиологични форми при промяна на условията на съхранение и на средата.

Продължиха изследванията върху превръщане на възобновяеми отпадъци – люспи от ориз и лимец в продукти с добавена стойност, с приложимост в производството на „зелени“ еластомерни композити и опазване на околната среда.

Разработени са композити, включващи възобновяеми природни компоненти: епоксидиран естествен каучук; силициев диоксид от оризови люспи; микрокристална целулоза и рапично масло, подходящи за производството на каучукови смеси с повишен коефициент на триене към различни видове заледени повърхности.

Чрез пиролиз и изгаряне на люспи от лимец са получени и охарактеризирани ефективни два адсорбента за очистване на води от катионни багрила - метиленово синьо (МВ). Изучени са влиянието на основни параметри върху адсорбционния процес, кинетиката на процеса и са определени оптималните условия за адсорбция. Резултатите показват, че люспите от лимец могат да бъдат алтернативна суровина за производството на евтини биосорбенти за очистване на замърсени води от катионни багрила.

**Анализ на растителни проби и биологични материали за съдържание на есенциални и токсични елементи.**

Изследван е химичният състав на нетрадиционно масло, извлечено от семената на *Sambucus ebulus* (бъзак), *Coriandrum sativum* (кориандър) L. и *Silybum marianum* L. (бял трън) (0,5: 1: 1) с потенциални козметични и медицински приложения. Най-високо е съдържанието на олеинова (51,35%), от определените мастни киселини и  $\alpha$ -токоферол по отношение на витамин Е. Индексът на окислителната стабилност е 12,7 часа. В маслото са определени и концентрации на есенциални и токсични елементи чрез използване на ICP-MS.

Изследвани са два типа червени вина от Варненския регион, Cabernet Franc и Pinot Noir реколта 2017 г. Измерени са спектралните коефициенти на оптична плътност и антиоксидантна активност. Съдържанието на полифенолите намалява, докато това на антоцианините се увеличава при съхранение в дъбови бъчви. Виното от вида Cabernet Franc проявява по-висока антиоксидантна активност. Съдържанието на Cu е в количества под нормата от 1 ppm, което е показателно за екологично чисти проби и не оказва влияние върху качеството на виното.

**Тема Г: Нови подходи за инструментален и теоретичен анализ на материали**

**Спектроскопски методи за анализ на локалната структура на твърдотелни материали: електронен парамагнитен резонанс, ядрено-магнитен резонанс, вибрационна спектроскопия, електронна спектроскопия във видимата област; електронна спектроскопия на твърди повърхности;**

Съвместно с македонски учени са проведени изследвания върху протонната проводимост на високохидратирани кисели фосфатни и арсенатни соли от типа  $KMg_2H(XO_4)_2 \cdot 15H_2O$  ( $X = P, As$ ) чрез електрохимична импедансна спектроскопия, *in-situ* ИЧ спектроскопия с потиснато пълно вътрешно отражение (ATR) и диференциално-сканираща калориметрия. За първи път са получени данни за електронната и йонната проводимост на двете соли и за съответните активиращи енергии.

Съвместно с македонски учени продължиха ИЧ и Раман спектроскопските изследвания върху струвитен тип

соли хексахидрати, характеризиращи се със здрави водородни връзки, които представляват интерес от гледна точка на протонна проводимост при ниски температури.

Изучен е механизмът на вграждането на медни йони в смесени кристалохидратни соли с бьодитов и кръонкитов тип структури чрез комбинираното използване на дифракционни, вибрационни и магнитно резонансни методи. Предложен е нов метод за синтез на безводни натриево манганово-медни сулфати, при което са получени два вида твърди разтвори със структури тип саранчинаит и алуадит.

Чрез ЕПР е определен типът на координиране на лиганди на основата на дендримери и модифицирани с 1,8 нафтилимид дендримери към медни йони. Стабилността на комплексите в процеса на тяхното нанасяне върху памучен текстил е проследен чрез ЕПР. Информацията от тези изследвания спомага за вникване в микробиологичната активност на комплексите. Изследванията се провеждат съвместно с колеги от ФХФ-СУ.

Съвместно с учени от ФФ на СУ "Св. Климент Охридски" са проведени изследвания за отлагане на тънки слоеве от графен върху силициеви подложки посредством лазерна аблация с два различни режима на отлагане: непрекъснат и импулсен режим. Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС) показва преобладаваща  $sp^2$  структура на отложения филм, като тяхната дебелина е в диапазона от еднослоен до няколко слоен графен. Установено е, че в непрекъснат режим дебелината на отложените слоеве може да се варира от 1 до 180 nm, докато режимът на импулсно отлагане е по-перспективен за отлагане на тънки и висококачествени графенови слоеве.

В рамките на съвместен българо-френски проект са изследвани функционалните групи на повърхността на китинови нишки с наноразмерни диаметри и дължини с метода на рентгеновата фотоелектронна спектроскопия. Установено е, че на повърхността съществуват функционални аминокислотни групи, характерни за китозан и два вида ОН групи, различаващи се по своето химическо обкръжение. Сложните спектри на 1s-електронните нива на кислорода и въглерода са обяснени с теоретично моделиране.

#### ***Квантовохимично моделиране и симулации на структура и спектроскопски свойства на метал-съдържащи материали;***

С разработен нов теоретичен подход, комбиниращ квантовохимични и Judd-Ofelt изчисления е изследван пълният фотофизичен процес от абсорбция, процеси във възбудено състояние и луминесценция при европиев фенантролин нитратен комплекс ( $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$ ). Предсказан е най-вероятният енергетичен преход между първо триплетно възбудено състояние на хромофора ( $T_1$ ) и  $^5D_0$  на европиевия йон, както и луминесцентен добив от 35%. Оценена е енергетичната диаграма на възбудените състояния и конкурентните излъчвателни и безизлъчвателни преходи. Изяснени са факторите, които са отговорни за високия луминесцентен добив.

Периодични-DFT изчисления на новосинтезиран меден комплекс с меркаптотоникотин и трифенилфосфин предсказаха по-голяма термодинамична стабилност на образуване на диядрен комплекс в сравнение с моноядрен и обясниха неговото формиране. Чрез изчисления на инфрачервения спектър на медния комплекс в твърдо състояние е изяснено вибрационното поведение на комплекса и са намерени вибрационните моди на лиганда, които се променят с координирането му към  $\text{Cu}(\text{I})$ .

Изследвани са механизмите на хомогенно-каталитични реакции за редукция на въглероден диоксид с методите на молекулна динамика, теория на преходното състояние, симулация на различна реакционна среда. Получените резултати изясняват ролята на включен кобалт в клъстери на дисулфиди. Изследвани са подробно и механизмите на деактивация и условията за стабилна активност. Заместването на желязо с никел и кобалт влияе на селективността на редукционния процес, като включването на никел увеличава селективността до въглероден оксид, а с включването на кобалт процесите са насочени към получаване на формалдехид.

#### ***Инструментални изследвания на неорганични и органични археологически артефакти с оглед проучване на технологичното развитие в българските земи.***

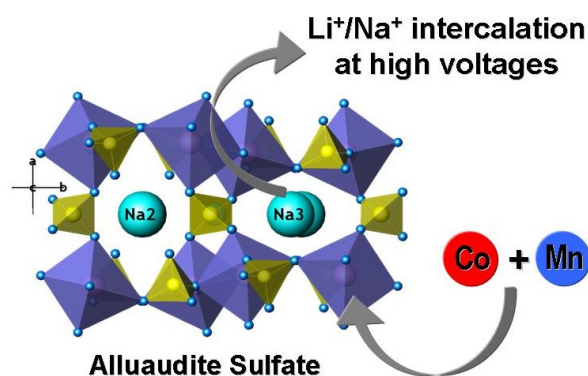
Фрагменти от късноантични и раннохристиянски археологични стъкла от Югоизточна България (в районите на Банско и Гоце Делчев) са охарактеризирани с метод за директен анализ на твърди проби. Той се състои в електротермичното изпарение, съчетано с атомноемисионна спектрометрия с източник на възбуждане индуктивно свързана плазма ETV-ICP-OES (проведен в ESK Ceramics GmbH&Co. KG, Кемптен, Германия),

отговарящ на концепцията за „зелени“ аналитични методи. Определени са 29 химични елемента (главни, второстепенни и следови) и е доказан общият произход на повечето от стъклата, с изключение на тези от некропола Карагонско (област Банско).

Проведена е статистическа обработка на резултатите от химичния анализ на средновековни стъклени артефакти, повечето от тях намерени на територията на днешна България. Проведен е кластерен анализ на 7 химични променливи (оксиди на желязо, магнезий, калций, калий, алуминий, натрий и силиций) и статистически анализ на главни компоненти. Определени са стойностите на факторните тегла за идентифицираните три латентни фактора (главни компоненти), отговорни за структурата на данните и обясняващи над 70% от общата вариация.

## 2.1. Най-значимо научно постижение в ИОНХ

**Сулфатни соли като нов клас високо-волтови електродни материали:** Постигането на баланс между експлоатационните характеристики на електродни материали и изискванията за безопасност, безвредност и цена са научно предизвикателство в областта на батериите за съхранение на енергия от възобновяеми източници. Научен колектив от ИОНХ показва за първи път експериментално, че смесените сулфатни соли на натрия, мангана и кобалта могат да служат като високо-волтови електродни материали за литиево- и натриево-йонни батерии и да съчетават в себе си висока плътност на енергията с екологичните изисквания. Благодарение на тунелната кристална структура, сулфатните соли могат да вграждат и освобождават многократно както литиеви, така и натриеви йони. Чрез вариране на съотношение между мангана и кобалта, взаимодействието на сулфатните соли с алкалните йони протича при потенциали над 4.0 волта. Това уникално свойство на сулфатните соли ги превръща в алтернатива на сега използваните фосфо-оливинови електроди за литиево-йонни батерии, при които взаимодействието с литиеви йони се извършва при 3.5 волта. В своята новост, научното постижение би могло да даде тласък за идентифицирането на нови електродни материали за „зелени“ презаредими батерии с приложение за съхранение на енергия от възобновяеми източници.



**Фигура 1.** Химически подход за разработване на високо-волтови електродни материали на основата на сулфатни соли.

**Ръководители:** гл.ас. д-р Деляна Манасиева, проф. д-р Радостина Стоянова

Научното постижение е публикувано в две статии в престижни списания:

1. Marinova, D.; Kostov, V.; Nickolova, R.; Kukeva, R.; Zhecheva, E.; Stoyanova, R. *Chemical Communications* 54 (43), 5466-5469 (2018), IF=6.29; Q1
2. Marinova, D.; Kukeva, R.; Zhecheva, E.; Stoyanova, R., *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (18), 12755-12766 (2018), IF=3.906; Q1

## 2.2. Най-значимо научно-приложно постижение в ИОНХ

### Концепция за биосубстанция за целево екологично наторяване базирана на възобновяеми отпадъци от земеделието и хранителната промишленост

Отпадъчните люспи от ориз, слънчоглед и лимец от производствата в България крият огромни възможности за използването им като възобновяем биологичен ресурс чрез преработването му до продукти с добавена стойност и насочена приложимост за опазване на околната среда. Идеята на разработката е да се използват пиролизирани оризови люспи като базова матрица ( $C-SiO_2-N-Ca-Na-K-Fe-P$ ) в смес с пепел, получена от слънчогледови люспи и люспи на лимец. Определени са оптималната температура, структурните характеристики на пиролизен въглен от оризови люспи и добива от него при тази температура. Определеното съдържание на макро- и микроелементи в използваните селскостопански отпадъци показва богато съдържание на K, Ca, P за слънчогледови люспи и на K, Na, Zn, B, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Mo в люспите от лимец. Трикомпонентната смес е гъвкава комбинация от възобновяеми отпадъчни лигнино-целулозни материали, тъй като всеки един от тях подлежи на пиролиза или изгаряне в окислителна среда според изискването към крайния продукт. Сместта е носител на основни за растенията хранителни вещества без негативни последици за околната среда и човешкото здраве и може да се прилага в прахообразно или гранулирано състояние в полеви условия. Получаването на смесен тор от възобновяеми отпадъци, съдържащ трите основни хранителни компонента (N-P-K) и разнообразие от  $\mu$ -елементи, жизнено необходими за растенията е от важно значение за развитието на съвременно и устойчиво биоземеделие.

**Ръководител: доц. д-р Иван Узунов**

## 3. Международно научно сътрудничество на ИОНХ

През 2018 г. ИОНХ е водеща организация на 2 проекта по двустранни спогодби на ФНИ: с Русия и Индия. Замразеният проект с Индия от 2011 година беше продължен от ФНИ през 2018 г. Двама учени от ИОНХ участват в проекти на ФНИ по двустранно сътрудничество с Франция и Русия.

През 2018 г. учени от ИОНХ са били ръководители на 3 теми по междуакадемични договори и споразумения: с Израел, Македония и Сърбия. През 2018 г. проектът с Израел продължава върху богати на Ni слоеви материали за катоди в литиево-йонни батерии. Съвместни проекти с учени от Университет „Св. св. Кирил и Методи“ в Скопие и от Сръбската академия на науките и изкуствата (Институт по химична технология, Център по катализ и инженерна химия – Белград) стартират през 2017 г., като продължение на дългогодишни научни контакти и са на тема съответно „Структурно характеризирани и изследване на електричните и каталитични свойства на новосинтезирани неорганични орханично-неорганични комплексни перовскити“ и „Хетерогенно каталитична и фотокаталитична деструкция на органични и фармацевтични замърсители в природата посредством многокомпонентни системи“.

Международното сътрудничество на учените от ИОНХ на институтско ниво е и под формата на неформални контакти за съвместни изследвания с колеги от чуждестранни научни институции: като Университет "Св. св. Кирил и Методий" (Скопие, Македония), Изследователския център по неутрони към Техническият Университет (Мюнхен, Германия), Университет в град Кордоба (Кордоба, Испания), Имперски колеж в Лондон (Великобритания), Университети в Милано, Италия, Карлов университет и Чешка академия, Прага и Университет в Al-Kharj, Саудитска Арабия и др.

Свидетелство за активното международно сътрудничество на учените от ИОНХ е факта, че от общо 111 публикации през 2018 г., 38 са със съавтори от чужбина. Шест лични участия на учени от ИОНХ в европейски проекти и програми - Deutsche Forschungsgemeinschaft, COST Action TD1305 iPROMEDA1, и два проекта за достъп до изследователска инфраструктура – „Неутронна дифракция“ в рамките на европейски програми и фондове. „Application for beam time "Crystal structure of mixed sodium cobalt-manganese sulfates" – Будапеща, Унгария и "Beam time request "Long range atomic and magnetic order in mixed sodium cobalt-manganese sulphates" – Сакле, Франция.

## 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 2018 г. успешно е защитил дисертационния си труд един редовен докторант по докторска програма „Химична кинетика и катализ“ на тема „Наноразмерни и наноструктурирани композитни материали като катализатори и адсорбенти с екологично предназначение“. В ИОНХ са обучавани общо седем докторанти по следните специалности от научно направление „Химически науки“: неорганична химия (3), химия на твърдото тяло (1) и аналитична химия (3), от които четири задочни, две на самостоятелна подготовка и една редовна докторантура. През 2018 г. нямаме зачислени докторанти. Четирима хабилитирани учени от Института са ръководители на докторанти в други научни организации –ИЕЕС-БАН, ХТМУ, ПУ, ИМСТ-БАН.

ИОНХ продължи през 2018 г. да осигурява добри условия за развитие на научния потенциал на младите учени. От девет докторанта, защитили дисертации в периода 2012-2018 г., седем от тях продължават научната си кариера в ИОНХ, усъвършенстват работа си със специализирана апаратура, участват активно в научни проекти на Института. Два проекта по “Програма за подпомагане на младите учени в БАН”, финансирана от Министерство на образованието и науката са действали през 2018 г. Млад учен д-р Мария Калъпсъзова от ИОНХ е получила национална награда по неорганична химия на името на проф. Баларев. Действащите проекти и активното участие на млади учени в научни форуми, допринася за развитие на тяхната активна и самостоятелна научно-изследователска дейност и успешно интегриране в европейското изследователско пространство.

През 2018 година под ръководството на учен от ИОНХ е изготвена една магистърска дипломна работа на студент от ФХФ-СУ на тема „Моделиране на взаимодействията на леки алкални йони с неводен разтворител и моделен анод“. В ИОНХ са обучавани 12 студенти от ХТМУ и ФХФ-СУ чрез студентски практики. Един от учен от ИОНХ е участвал в изпитна комисия по конкурс за академична длъжност „главен асистент“.

#### **През годината в ИОНХ не е имало избор на нова длъжност.**

**5. Иновационна дейност на ИОНХ** е свързана с разработване на иновативни продукти и технологии на основата на морски води и луги, и възобновяеми селскостопански отпадъци, организиране на малки производства на медицинска натурална козметика за бизнеса. През 2018 г. са разработени технологиите, регистрирани и е организирано производството на 5 нови продукта с марката Black Sea Stars. През годината са сключени 5 нови договора за продукти с марката Black Sea Stars, както и договори с фирмите «РУБЕЛА БЮТИ», „СОНРАД“, „ЗЕОЛИН“ и „365 БГ“ за разработка на общо 11 продукти с тяхна марка. През 2018 г. ИОНХ има 3 нови регистрирани патента и 1 подаден патент в експертиза и към настоящия момент ИОНХ поддържа 5 действащи патента, 3 търговски марки и един патент е в експертиза.

ИОНХ има споразумение за проучване с фирмата Haldor Topsøe, Дания, в рамките на което са разработени специфични експериментални подходи за изследване на нови и доказани в практиката индустриални катализатори за опазване на околната среда, производство на фирмата. Създадени и приложени са изчислителни програми за моделиране на реакционата кинетика и механизъм на реакцията на пълно окисление на органични вещества при създаване в лабораторен мащаб на условия, наподобяващи реално съществуващите в практиката, в т.ч при работа в присъствие на следи от серен диоксид и високо съдържание на водни пари.

#### **6. Стопанска дейност на ИОНХ**

Стопанската дейност на ИОНХ през 2018 г. се осъществява под формата на вътрешен договор с Института „Химия на водно-солеви системи за оползотворяване на природни минерални ресурси и отпадни продукти“, в частност морски химически ресурси 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*. ССПР-Бургас продължава производството на продукти по наши технологии и с наши марки, поръчани от фирми от страната и от чужбина. Основни клиенти са: Оптимални системи ООД, Белан ЕООД, Антоа трейд ЕООД, Контеса БГ ЕООД, ЕТ ДВТ Таля Христова, Релакс би ЕООД, Глобикс ЕООД, както и фирми от Украйна, Латвия, Чехия, Хърватска и Сърбия. Поддържа се web страница <http://www.seastars-solilug.com> Финансирането на разработките е от средствата от продажбата на готови продукти.

От извършени анализи - основни клиенти са институти на БАН, СУ, НИС към ХТМУ, а от индустриалния

сектор - Сенсата технолоджи ООД, Агрополихим ЕООД, Технойн ЕАД, Карбо Енерджи ЕООД, Вал Технолоджи ЕООД, Ловенщайн България Трейд ООД, Мейк България ЕООД и др.

## 8. Издателска и информационна дейност на ИОНХ

ИОНХ няма собствена издателска дейност. Учените от ИОНХ имат достъп до базите данни на Scopus и на ISI Web of Knowledge.



Проф. д-р Радостина Стоянова от ИОНХ с Награда «Питагор» 2018 г. за «Утвърден учен в областта на природните и инженерните науки»



Посещение на Министъра на образованието и науката Красимир Вълчев и заместник-министъра проф. Иван Димов в ИОНХ, 05.02.2018 г.

