

## ОТЧЕТЕН ДОКЛАД

на Института по обща и неорганична химия  
за 2013 г.

Директор на ИОНХ:

/проф. д-р Пламен Стефанов/

януари 2014 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, утвърдени от ОС на БАН при структурните промени през 2010 г.**

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

- Провеждане на научни изследвания в приоритетни области: опазване на околната среда, «чисто» съхранение енергия, оптика, електроника и високи технологии. Научно-изследователските дейности са разделени в три тематични направления: неорганично материалознание, явления на твърди повърхности и методи на анализ. Методиката на изследване включва широк спектър от дейности: от разработването на специфични методи на синтез, през структурното охарактеризиране и моделирането на свойствата на многокомпонентни системи, до тяхното приложение. Акцентът в изследванията е върху въвеждането на съвременни спектроскопски методи на анализ на обема и повърхността на материалите, както и на «зелени» аналитични методи. Резултатите от изследванията през 2013 г. са публикувани в 99 научни статии, като 82 от тях са отпечатани в реномирани международни списания с импакт-фактор или импакт-ранг. Отличителна черта в дейността на ИОНХ е широкото международно признание, свидетелско за което са независимите цитирания: 2055 за 2013 г.
- Развитие на иновационна дейност. ИОНХ извършва иновационна дейност свързана с изследвания върху ресурси на неживата природа, главно устойчиво използване на морските минерални ресурси. Характерът на дейността е свързан с разработване, тестване и пилотни изследвания на технологии за химически продукти и реактиви за козметични и фармацевтични продукти, с изготвяне на необходимата документация за тяхното регистриране и внедряване, както и с организиране на малки производства. През 2013 г. са внедрени в производство 4 нови продукта.
- Повишаване на конкурентноспособността на ИОНХ. През 2013 г. ИОНХ спечели проект по ОП «Развитие на конкурентноспособността на българската икономика на тема «Модернизиране на структурата на ИОНХ-БАН за повишаване на иновативния му

капацитет и конкурентноспособност в областта на екотехнологиите и технологии свързани със здравето на хората» (BG161PO003-1.2.04-0065-C0001).

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

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

Проблематиката на ИОНХ попада в политиките и програмите от приетите от ОС на БАН на 23.03.2009 г. „Стратегически направления и приоритети на БАН през периода 2009-2013 г.”, а именно Програма 1.2. „Устойчиво развитие, рационално и ефективно използване на природните ресурси”, Програма 1.3. „Конкурентност на българската икономика и на научния иновационен капацитет”, както и програма 2.1. „Технологично развитие и иновации”. По-конкретно връзките с тези програми са както следва:

- разработваните в ИОНХ нови класове материали имат приложение в стратегически за страната области като енергия, околна среда, оптика, лазерна техника и високите технологии. Приоритет в дейността на ИОНХ е още оползотворяване на химически природни ресурси. Всички тези дейности са добра предпоставка ИОНХ да се включи активно в развитието на индустрията в България в съответствие с Националната стратегия за развитие на научните изследвания 2020.
- наличните в ИОНХ научен потенциал, оборудване и инфраструктура дават много добри възможности за обучение на съвременно ниво на докторанти, специализанти и млади учени в областта на химия на материалите.
- ИОНХ извършва сервизни анализи за научни институции институции, фирми и предприятия при разработването на конкретни задачи, както и консултации и експертизи за различни организации.
- специфично звено в ИОНХ е Офисът за трансфер на технологии с екологична насоченост и иновации в областта на неорганичната химия, който е посредник между химическите институти на БАН и промишлените предприятия в България.

## **1.3. Извършени дейности във връзка с точка 1.2**

През 2013 г. дейностите извършени в ИОНХ по точка 1.3 са следните:

- **Синтез, анализ и охарактеризиране на нови високотехнологични материали с приложение в:**
  - **оптиката:** високоплътна волфраматна керамика като алтернативна среда за пренастройваеми лазери; прозрачни стъкла на основата на ZnO-WO<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnO-WO<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - **енергетиката:** натриево никелово-манганови оксиди и фосфати като електродни материали за литиево-йонни и натриево-йонни батерии; материали за акумулиране на водород на основата на магнезий с добавки силициди; електронен парамагнитен резонанс като метод за определяне на локалната структура на интеркалационни съединения
  - **опазването на околната среда:** развитие на метода на молекули-сонди за изучаване на повърхността на високодисперсни катализатори, фотоелектронна спектроскопия за анализ на повърхността на тънки оксидни филми и нанокompозити, наноразмерни оксиди и филми с фотокаталитична активност; оксидни катализатори за окисление на въглеводороди и редукция на азотни оксиди; нанесени паладий-съдържащи оксиди за пълно каталитично окисление на метан
  - **био-медицинско предназначение:** многокомпонентни сплави и композитни материали от наноразмерни калциево-фосфатни прахове за целите на имплантологията и денталната медицина.
- **Разработване на нови методи за анализ:** „зелени“ аналитични методи за анализ на средновековни стъклени артефакти, на български минерални води и обекти от околната среда; моделиране на обекти с магнитни, оптични и каталитични свойства.
- **Оползотворяване на природни ресурси:** модифицирани диатомити и клиноптилолити и биосорбенти от оризови люспи като ефективни и евтини сорбенти за селективно почистване на замърсени води от токсични метални йони, фитоизвличане на ценни метали; технологии за оползотворяване на отпадни луги на морския солодобив
- **Иновационна дейност:** основно в областта на оползотворяване на природни ресурси; експертна и сервизна дейност.
- **Обучение на докторанти и дипломанти:** обучавани са общо 9 докторанта, а един е защитил успешно образователната и научна степен „доктор“.

#### **1.4. Полза/ефект за обществото от извършените дейности по точка 1.3**

Всички дейности извършвани в ИОНХ водят до създаване и засилване на връзките обучение-наука-бизнес и спомогат за изграждане на новата икономика в България, основана на знанието. Ползата за обществото е както следва:

- Чрез въвеждането на новата програма за обучение на млади специалисти ИОНХ допринася реално за развитие на научния потенциал чрез създаване на привлекателни условия за научна кариера, професионално израстване, квалификация и специализация на учените (мярка 3, задача 1 от Стратегията за развитието на науката в България до 2020 г.). Тематиката на програмата и научно-изследователската дейност на ИОНХ попада в приоритетните направления на Стратегията, а именно приоритет No 3 «Нови материали» и е в тясна връзка с приоритет No 1 «Енергия, енергийна ефективност и транспорт. Развитие на зелени и екотехнологии».
- Чрез успешното изпълнение на проекти към оперативните програми ИОНХ има принос в повишаване на конкурентноспособността както на учените и младите хора, така и на българската икономика, което е в съответствие със стратегията „Европа 2020“, а именно подобряването на бизнес средата чрез политиките за стимулиране на пазара на труда и чрез ускоряване на процеса на внедряване на научните разработки в практиката.
- Чрез извършването на иновационни и сервизни дейности ИОНХ спомага за развитието на бизнеса чрез осигуряване на качествена работна сила посредством повишение на квалификацията и уменията ѝ, което е в унисон с “Националния план за действия по заетостта – 2011 година”.
- Всички научни и приложни изследвания провеждани в ИОНХ имат за цел да отговорят на нуждите на страната от висококвалифицирани кадри, включително за новоизграждащите се технологични паркове, които са залегнали в Националната стратегия за регионално развитие за периода до 2015 г.
- Чрез модернизиране на инфраструктурата си за анализ на обема и повърхността на еко материали ИОНХ ще допринесе за развитие на Националната разпределена инфраструктура ИНФРАМАТ и ще спомогне за изпълнението на съвременно ниво на приложни и развойни изследвания.

В заключение, ползата за обществото като цяло от дейността на ИОНХ е пряко свързана с подбора на темата на научните изследвания: съвременни материали за

опазване на околната среда, което е едно от приоритетните направления в Стратегията за развитието на науката в България.

### **1.5. Взаимоотношения с институции**

ИОНХ поддържа традиционно тесни връзки със Софийския университет, Химикотехнологичния и металургичен университет (София) и Югозападния университет (Благоевград). Формите на сътрудничество са участие в общи научни изследвания и съвместно ръководство на докторанти и дипломанти. Институтът има сключен договор за сътрудничество и съвместна дейност с Медицинския университет в Плевен в областта на синтеза, охарактеризирането и свойствата на оксидни материали с възможни приложения в медицината.

Във връзка с изследванията на ИОНХ върху устойчиво използване на морските минерални ресурси институтът има сътрудничество с община Бургас за реклама на уникалните солени езера и разработените продукти на база тези природни богатства. ИОНХ е член на Обществения съвет за запазване на солените езера в Бургас. Освен това институтът сътрудничи с Регионалната здравна инспекция в Кърджали в областта на екологичния мониторинг на замърсяването с тежки метали на води и почви в района.

ИОНХ има добри международни контакти и поддържа формално и неформално сътрудничество с научни институции от Германия, Франция, Испания, Австрия, Израел, Македония, Сърбия и други европейски страни. Израз на международните контакти на ИОНХ е спечеленият през 2013 г. тематичен проект към Седма рамкова програма на Европейската комисия..

### **1.6. Общонационални и оперативни дейности, обслужващи държавата**

Учените от ИОНХ с експертния си опит на утвърдени специалисти участват в Постоянната комисия по природни науки към НФНИ, Съвета по наука към Столична община, експертното тяло към НАОА и др. Направени са рецензии на проекти по конкурсите на ФНИ и рецензии и становища за присъждане на научни степени и заемане на академични длъжности. За нуждите на бизнеса ИОНХ извършва анализи за сертифициране на продукцията, контрол на суровини и технологични процеси, напр. за фирмите СензорНайт ООД, ЕкоРикавери ООД, Монбат АД, Нове-Петков ООД, Аквахим АД и др.

## **2. Резултати от научната дейност през 2013 г.**

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

### **I. НЕОРГАНИЧНО МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ**

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

#### **A. Материали за оптиката, лазерната техника и висшите технологии**

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

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

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

#### **B. Материали за опазване на околната среда:**

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

Чрез спрей-пиролиза с последваща микровълнова обработка са синтезирани двуслойни оксидни структури  $ZnO/TiO_2$  върху стъкло с висока фотокаталитична активност.

Синтезиран е композитен катализатор от  $\text{TiO}_2$  върху активен въглен. Получените образци имат висока специфична повърхност и са активни за разграждане на моделно текстилно багрило под действието на ултравиолетова и на видима светлина.

Получени са прахове от  $\text{ZnO}$  активирани по оригинален химичен метод, които са с висока фотокаталитична активност.

Чрез зол-гел метод с изгаряне са синтезирани наноразмерни (7-20 nm) прахове в системата  $\text{ZnO-TiO}_2$ . Образци богати на  $\text{ZnO}$  показват по-висока фотокаталитична активност при деградация на азобагрила.

Проведени са механохимични експерименти с цел синтезиране на  $\text{MgWO}_4$ . Полученият  $\text{MgWO}_4$ , показва добра фотокаталитична активност и е каталитично активен при окислението на  $\text{CO}$  и  $n$ -хексан, особено след модифицирането с паладий

### **В. Материали за съхранение и преобразуване на енергия:**

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

Разработени са прекурсорни методи за синтез на двете структурни модификации на  $\text{NaMnPO}_4$  - марицит и оливин. Бездефектен наноразмерен оливинов тип  $\text{NaMnPO}_4$ , който представлява интерес като катоден материал за натриево-йонни батерии, е получен чрез реакции на йонен обмен при ниски температури.

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

Съвместно с учени от Израел посредством дифракционни и спектроскопски методи са изучени структурните трансформации на  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  от слоест тип към шпинелен тип подреждане настъпващи при зареждане/разреждане на електрохимичната клетка.

Съвместно с учени от Македония са изучени ИЧ и Раман спектрите на серия от дихидрогенфосфатни соли от типа  $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd$ ) с потенциална протонна проводимост.

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

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

Във връзка с търсенето на материали за акумулиране на слънчевата топлина са проведени експерименти върху зародишообразуване и кристализация в преситени за стайна температура разтвори на  $Na_2SO_4$ . Получен е в неравновесни условия неизученият кристалохидрат  $Na_2SeO_4 \cdot 4H_2O$  и са определени параметрите на елементарната клетка.

#### **Г. Материали с приложение в медицината:**

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

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

#### **Г. Екологичен мониторинг**

В продължение на започнати изследвания върху екологична оценка на повърхностни води и почви в района на Кърджали са извършени анализи за определяне тоталното съдържание на тежки метали, обменни йони и органичен въглерод (хумус) в почви от промишлените райони около Кърджали, както и на води от референтни станции в районите на язовири. За определяне на химичните форми на обменните йони и тяхното разпределение е приложено термодинамично моделиране.

## **II. ЯВЛЕНИЯ НА ТВЪРДИ ПОВЪРХНОСТИ**

По важните резултати по това направление са както следва:

### **A. Инфрачервена спектроскопия на адсорбирани молекули**

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

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

Изучено беше OH/OD изотопното отместване на изолирани и водородно свързани повърхностни OH групи в SiO<sub>2</sub> и деалуминиран зеолит [Si]BEA. Факторът на изотопно отместване зависи от степента на водородното свързване, което позволява да се направи оценка на силата на образуваните водородни връзки и лесно да бъдат разграничени изолираните от водородно свързаните повърхностни хидроксилни групи.

### **B. Фотоелектронна спектроскопия**

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

С рентгенова фотоелектронна спектроскопия са изследвани повърхностните фази при катализатори за окисление на основата на паладий, модифицирани с оксиди на преходни метали върху носител Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Проведени са изследвания на фотокаталитични филми от TiO<sub>2</sub>, дотиран с V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, и е установено формирането на смесени оксиди. С увеличаване на концентрацията на допанта настъпва стесняване на забранената зона на TiO<sub>2</sub>, което води до нарастване на фотокаталитичната активност.

С рентгенова фотоелектронна спектроскопия са изследвани хибридни биоорганични-неорганични нанокompозити, състоящи се от хитинови наночилидри покрита със силициев диоксид и е установено изменение на структурата на аминокрупите локализиращи в интерфейса.

## **В. Катализатори и сорбенти за опазване на околната среда**

При изследване на манганово-цериеви катализатори нанесени на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  е установено, че манганът е по-добре диспергиран при биметалния образец и той е по-активен за разлагането на  $\text{NO}$ , окислението на  $\text{CO}$  и взаимодействието  $\text{CO} + \text{NO}$ . Посредством инфрачервена спектроскопия са установени образуванията при каталитичната реакция повърхностни съединения

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

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

По метода на изгаряне от разтвор са синтезирани перовскитни катализатори  $\text{YFeO}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$  нанесени върху  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и е изследвана тяхната активност за пълно окисление на метан, *n*-хексан и толуен. На базата на кинетиката на окислението на толуен в присъствие на  $\text{LaFeO}_3$  са тествани различни модели за механизми на каталитичното окисление.

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

Изследвани са каталитичните свойства на чист и модифициран с паладий  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  в реакциите на окисление на  $\text{CO}$  и пълно окисление на метан и хексан.

Проведени са систематични изследвания за разработване на катализатори за индустриалната практика за почистване на газове, съдържащи метан. Извършени са каталитични тестове с катализатори на базата на метални оксиди на  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Bi}$  и катализатори с перовскитоподобна структура, промотирани с паладий и платина. Разработен е иновативен подход за нанасяне на перовскита върху носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

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

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

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

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

### **III. МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ**

По-важните резултати са както следва:

#### **A. „Зелени” технологии**

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

#### **B. „Зелени” аналитични методи**

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

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

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

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

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

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

### **В. Изчислителна химия**

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

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

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

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

## 2.1. Най-важно и ярко научно постижение

Киселинните свойства на повърхностните хидроксилни групи определят в голяма степен адсорбционните и каталитични свойства на твърдите материали. Основен метод при изучаване на свойствата на хидроксилните групи е изотопният обмен с деутерий. Поради това оценката на разликата в свойствата на -ОН и -OD групи е от съществено значение. Посредством анализ на инфрачервените спектри на адсорбиран деутериран ацетонитрил е показано, че повърхностни OD групи в различни материали (силициев диоксид, зеолити) се характеризират с по-ниска киселинност от съответните ОН групи. Основно предимство на използвания експериментален подход е, че се измерват афинитетите към протона, при което се избягват пречения, обусловени от ефекта на разтворителя. По този начин е установено, че за разлика от досегашните представи изотопният ефект нараства с повишаване на киселинността на хидроксилните групи. Така например, въз основа на разликите в киселинността са обяснени аномалиите при D/H изотопното отместване на ОН- трептенията във вибрационните спектри на водородно-свързани хидроксилни групи и е установена корелация между изотопното отместване и здравината на водородната връзка. Получените резултати хвърлят нова светлина върху механизма на образуване на водородна връзка, която е в основата на множество химични и биохимични процеси. (Ръководители на колектива: чл. кор. проф. дхн Константин Хаджииванов и доц. д-р Кристина Чакърва)

## 2.2. Най-важно и ярко научно-приложно постижение

Метанът е един от най-важните газове, причиняващи парников ефект, като в сравнение с въглеродния диоксид неговият потенциал за глобално затопляне е 21 пъти по-голям. В ИОНХ – БАН е синтезиран катализатор на базата на никелово-железен кобалтов перовскит, съдържащ паладий, който позволява пречистването на газове от метан да се извършва с висока ефективност при сравнително ниски температури -от порядъка на 400 °С. Установено е, че вграждането на паладий в перовскитната структура води до рязко изменение на тяхната редукционната им стабилност, което определя и каталитичната им активност. Разработен иновативен подход за нанасяне на перовскита върху носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при което се получават високоактивни и термично стабилни нанесени катализатори. Катализаторите са активни и в присъствието на водни пари, което е важно за бъдещата им експлоатация при реални промишлени условия. Така разработеният катализатор ще може да се приложи в индустриалната практика и

при очистване на отпадни газове, съдържащи други летливи органични съединения – напр. органични разтворители. (Колектив с ръководители проф. д-р Антон Найденов и проф. д-р Екатерина Жечева)

### **3. Художествено-творческа дейност на звното**

ИОНХ няма такава дейност.

## **4. Международно научно сътрудничество на ИОНХ**

### **3.1 В рамките на договори и спогодби на ниво Академия**

През изтеклата 2013 г. учени от ИОНХ са били ръководители на 3 теми по междуакадемични договори и споразумения: 1 - с Израел, 1 – със Сърбия, и 1 – с Естония. Съвместните изследвания с колегите от Израел и Сърбия продължават отдавна и са съответно върху електродни материали за литиево-йонни батерии и катализатори за обезвреждане на вредни вещества в газове. Сътрудничеството с Естония е от 2012 г. и тематиката е върху приложението на твърдотелния ядрено-магнитен резонанс за определяне на локалната структура в материали за литиево-йонни батерии. Ще отбележим, че затрудненията с финансирането на пътните разноски при командировките на българските учени по проектите по ЕБР доведе до намаление на интереса към тази форма на международно сътрудничество.

### **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 върху динамика на протона при метални фосфати хидрати и синтеза на перовскити с каталитични свойства. Изпълнението на втората година от проектите бе замразено поради липса на финансиране.

През 2014 г. бяха финансирани от НФНИ два нови проекта от 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 Герхард” към CNRS, Монпелие. Българската страна провежда изследванията на материалите с фотоелектронна спектроскопия. Проектът с Индия

започна от месец декември и е върху наноструктурирани бисмут-боратни стъкла и стъклокерамики.

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

През 2013 година бе одобрен за финансиране проект по Седмата рамкова програма на европейската комисия (подпрограма „Енергия“) на тема „Енергоефективни смесени матрични мембрани за улавяне на CO<sub>2</sub>, базирани на метал-органични структури“. Ръководител на колектива от българска страна е чл. кор. Константин Хадживанов. В проекта участват 16 научни организации от 8 страни. Изпълнението на проекта ще стартира през 2014 г.

Командировките на учените от ИОНХ през 2013 г. за извършване на научни изследвания са били 7, а командировките за участията в научни прояви в чужбина са 34. С изключение на една командировка, престоят на която е бил финансово осигурен по линия на ЕБР на БАН, разносните са били за сметка на собствените средства на ИОНХ и/или от приемащата страна. Четиринадесет командировки на млади учени, докторанти и постдокторанти са от средствата по проект на ИОНХ по ОП «Развитие на човешките ресурси».

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

Шест чуждестранни учени са посетили ИОНХ през 2013 година.

## **5. 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 докторантите е много добро, тъй като Институтът разполага с квалифицирани учени, необходимата апаратура (максимално добра за условията в България) и има опит и традиции. През годината са зачислени двама докторанта редовна докторантура, като тематиките на дисертациите са в областта на материалите за алкални йонни батерии. Към 31.12.2013 г. броят на

докторантите е 9, от които петима редовна докторантура, трима - задочна и един – на самостоятелна подготовка. Един докторант е защитил своята дисертация през 2013 г.. Темите на дисертациите е в областта на материалите за съхранение на енергия: „Наноразмерни литиево-манганови шпинелни оксиди като катодни материали за литиево-йонни батерии”.

ИОНХ има проект по оперативната програма «Развитие на човешките ресурси», схема «Подкрепа за развитието на докторанти, пост-докторанти, специализанти и млади учени» на тема «Създаване на високо-квалифицирани специалисти по съвременни материали за опазване на околната среда: от дизайн към иновации». В рамките на този проект през 2013 година 11 учени от Института изнесоха пред целевата група 34 часа лекции върху високотехнологични нови материали и методите за охарактеризирането им, а 8 учени водеха упражнения по експерименталните методи.

През годината в ИОНХ бяха избрани 2-ма професора и 1 доцент.

ИОНХ има сключени рамкови договори за сътрудничество с ХТМУ-София и СУ „Св. Климент Охридски”.

Учен от Института е съръководители на докторант от Университета „Св.Св. Кирил и Методи” в Скопие. Темата на докторантурата е върху получаването и охарактеризирането на електрохромни тънки филми от ванадиево оксидни ксерогели.

## **6. Иновационна дейност на ИОНХ**

Основната иновационна дейност на ИОНХ е свързана с изследвания върху ресурси на неживата природа, касаещи устойчиво използване на морските минерални ресурси. Разработват се технологии и се внедряват в производство продукти от козметична серия *Sea Stars*, на стабилизирана луга *Solilug* и на основен магнезиев карбонат (магнезия алба), които са на основата на черноморската луга. Финансирането на разработките е от средствата от продажбата на готови продукти. През 2013 г. са разработени технологии и са регистрирани 4 нови продукти за медицинската козметика. Общо 147 продукта с марките *Solilug*, *Sea Stars* и *Black Sea Stars* са нотифицирани в CPNP козметичната база данни в Брюксел.

През годината е издаден патент на тема „Мултифункционален физиологично активен състав”, а три заявки за патенти са в процедура. ИОНХ поддържа 6 защитни документа.

ИОНХ има споразумение за проучване с фирмата Haldor Topsoe, Дания, за определяне на скоростта на реакциите върху катализатори за пълно окисление. Проведени са изпитания на катализатори, производство на фирмата Халдор Топсо (Дания). Получени са данни за скоростта на каталитичната реакция и стабилността на работа. Експериментите бяха проведени както в лабораторен тип реактори, така също и в пилотна инсталация за работа с монолитни катализатори при условия, близки до тези в практиката.

## **7. Стопанска дейност на ИОНХ**

Стопанската дейност на ИОНХ 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 *Магнезиум Алба*, с обща стойност на приходите 326 909 лв. Организирано е производство на 4 нови продукта за медицинската козметика, така че общият брой на произвежданите продукти стана 95. Работено е по 12 договора с фирми за рекламиране и дистрибуция на сериите *Sea Stars* и *Solilug* в страната и чужбина. Рекламната дейност се извършва главно от дистрибутори и web- страница. Увеличи се броят на магазините в страната, които предлагат продуктите.

Друг вид стопанска дейност на ИОНХ е извършването на сервизни анализи, от които са постъпили 53 935 лева за 2013 година.

ИОНХ има сключени два договора за отдаване на помещения под наем със следните фирми:

- ЕТ “Виларг” наема място във фойето на третия етаж за кафе-автомат за 60 лв. на месец. Договорът за наем е прекратен от 01.10.2013. От 01.01.2014 г. предстои сключване на договор за наем с новия собственик на машината – фирма „Авенд” ООД при същите условия – 60 лв месечно.

- ЕТ „Планта - Иван Иванов” наема лаборатория 12 в мазето за 247.83 ле на месец. Договорът предстои да бъде продължен с една година.

Всички отчисления за БАН-ЦУ са преведени, след разчистване със съответните данъци.

## **8. Кратък анализ на финансовото състояние на ИОНХ**

През 2013 г. приходите на ИОНХ се формират от:

- Бюджетна субсидия – 1 147 742 лева;
- приходи от лихви – 29 лева;
- Приходи от продажба на продукцията – 326 909 лева.
- Приходи от извършени анализи – 53 935 лева;
- От договори с чуждестранни фирми – 88 402 лева;
- трансфери от Фонд „Научни изследвания” – 27 511 лева
- трансфер от МОН по проект за организиране на научна конференция – 3460 лева
- трансфер от ИОХЦФХ-БАН (по съвместен проект с НФНИ) – 10 000 лева
- трансфер от ИК-БАН (по съвместен проект с НФНИ) – 6000 лева
- трансфер по оперативна програма „Развитие на човешките ресурси” за проект «Създаване на висококвалифицирани специалисти по съвременни материали за опазване на околната среда: от дизайн към иновации» - 126 786.65 лева
- трансфер по оперативна програма „Развитие на човешките ресурси” за проект на учен за участие в конференция в чужбина – 2700 лева
- приход от такси за докторанти: 1120 лева

Това означава, че Институтът е получил средства извън бюджетната субсидия на стойност 646 823.65 лева или съотношението на средствата от бюджетната субсидия към собствените средства на Института за 2013 г. е 64:36. (За сравнение, през 2012 г. това съотношение е 63:37).

С бюджетната субсидия са покрити изцяло разходите за заплати (950 000 лева), осигуровки (152 036 лева), обезщетения при пенсиониране и за нови докторски степени и академични длъжности (25 214 лева) и 27 000 лева за стипендии. От собствени средства на Института бяха използвани 21 173 лв. за заплати и осигуровки. За режимни разходи – ток, вода и парно, са изразходвани също собствени средства – 49 087 лева.

Първоначалната субсидия, определена с утвърдения бюджет на Института за 2013 година в размер на 1 122 528 лева, беше завишена в края на годината с 25 214 лева, които бяха отпуснати срещу представени документи за изплащане на обезщетения при напускане (пенсиониране и платен опуск) и за участия в научни журита за придобиване на докторска степен и академични длъжности.

Разходите по научно-изследователската дейност на ИОНХ бяха изцяло със собствени средства.

Средната брутна заплата през 2013 беше 691.75 лв.

## **9. Състояние и проблеми на ИОНХ в издателската и информационната дейност**

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

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