

## ОТЧЕТЕН ДОКЛАД

на

Института по обща и неорганична химия  
за 2014 г.

Директор на ИОНХ:  
/проф. д-р Пламен Стефанов/

януари 2015 г.

## **1. Проблематика на ИОНХ**

### **1.1. Преглед на изпълнението на целите (стратегически и оперативни), оценка и анализ на постигнатите резултати и на перспективите на ИОНХ в съответствие с неговата мисия и приоритети, съобразени с утвърдените през 2014 г. тематики**

Мисията на ИОНХ е провеждането на научни и научно-приложни изследвания в областта на химията на неорганичните материали и процесите с екологична насоченост. През 2014 г. научно-изследователската дейност на ИОНХ включваше изпълнението на следните приоритетни теми:

**Синтез, структура и дизайн на материали за нисковъглеродна икономика и конкурентни технологии** (интеркалационни съединения и сложни оксиди като материали за литиево- и натриево-йонни батерии и за термоелектрични устройства; нанокompозитни материали за акумулиране на водород; оксидни стъкла, стъклокерамика и керамика с оптични и електрични свойства; химични методи за синтез на тънки слоеве и нанопрахове със специфични приложения; свръхтвърди материали на боридна и карбидна основа; калциево-фосфатни композити и метални сплави с биомедицинско приложение; спектроскопски методи за анализ на твърди йонни проводници; компютърно моделиране на метални комплекси и периодични структури).

**Материали и процеси за опазване на околната среда и борба с климатичните промени** (разработване на катализатори, кинетика и механизъм на каталитични реакции за контрол на емисии съдържащи парникови газове, летливи органични вещества и азотни оксиди; адсорбенти за пречистване на течности и газове; адсорбенти за CO<sub>2</sub> и за съхранение и пречистване на съвременни горива; инфрачервена спектроскопия на повърхностни съединения и механизми на каталитични реакции; електронна спектроскопия на твърди повърхности и интерфейси; екологични изследвания върху повърхностни водни системи и почви).

**Оползотворяване на природни ресурси** (химия на водно-солеви системи за оползотворяване на природни минерални ресурси и отпадни продукти, в частност морски химически ресурси; въглерод-силиций съдържащи композитни материали от възобновяеми селскостопански отпадъци)

**„Зелени” методи на анализ и технологии за фитоизвличане на метали** (разработване на нови методи на атомната и молекулната спектрометрия за анализ на макро- и микрокомпоненти в проби от околната среда, неорганични, технологични и биологични материали; химия на редките и разсеяните елементи и фитоизвличане на рений).

Изследванията в ИОНХ се основават на оригинална методология включваща широк спектър от научни 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.

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. 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.

## **1.2. Изпълнение на Националната стратегия за развитие на научните изследвания 2020. Извършвани дейности и постигнати резултати.**

Тематиката на научно-изследователската дейност на ИОНХ е в съответствие с **приоритетните направления** на Националната стратегията за развитие на научните изследвания в България до 2020 г., а именно:

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

Активността на ИОНХ през 2014 г. е в съответствие с изпълнението на оперативните цели на тази Стратегия, а именно с :

**Оперативна цел 1.** Повишаване на динамичността, резултатността и ефективността на научноизследователската и развойна дейност в полза на икономиката и обществото.

**Дейност 1.3.** Развитие на научния потенциал чрез създаване на привлекателни условия за научна кариера, професионално израстване, квалификация и специализация на учените

През 2014 г. ИОНХ изпълняваше 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”.

**Дейност 1.4.** Интегриране на науката в България в Европейското изследователско и университетско пространство

През 2014 г. ИОНХ е изпълнявал 10 международни проекта финансирани от различни източници. Институтът е член на Европейския научен алианс по енергия. През 2014 г. бяха осъществени 41 командировки и 2 специализации на членове на ИОНХ във водещи световни научни организации. Институтът бе посетен от 12 чуждестранни учени, както трима докторанти от Испания и Италия специализираха в Института за повече от три месеца всеки.

**Оперативна цел 2.** Изграждане на устойчива връзка образование – наука - бизнес като основа за развитие на икономика, базирана на знанието

**Дейност 2.2.** Засилване на интеграцията между елементите на „триъгълника на знанието”.

ИОНХ обучава докторанти по пет специалности от професионалното направление „химия“: неорганична химия, химия на твърдото тяло, химична кинетика и катализ, аналитична химия и теоретична химия. Обучаваните докторанти през 2014 г. са 12. Учени от Института четат лекции и водат упражнения във висши училища. През 2014 г. ИОНХ участваше като обучаваща организация в проекта на МОН „Студентски

практики” по оперативната програма „Развитие на човешките ресурси”, като броят на студентите-практиканти беше 10. За стимулиране на младите учени към иновационна дейност ИОНХ проведе през м. ноември научна сесия на тема „Съвременни материали – от дизайн до иновации” По проект на МОН „Наука и бизнес” към оперативната програма „Развитие на човешките ресурс” целящ създаването на ново поколение учени, отговарящи на потребностите на бизнеса, докторант от Института получи финансова подкрепа за едномесечно обучение във водещ университет в Испания. Освен това, чрез извършването на иновационни и сервизни дейности ИОНХ спомага за развитието на бизнеса в България.

**Оперативна цел 2.** Изграждане на благоприятна среда за научна дейност.

**Дейност 2.2.** Развитие на научната и иновационна инфраструктура

С помощта на проект по оперативна програма „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” през 2014 г. ИОНХ успя да обнови своята инфраструктура, като закупи три съвременни апарата на обща стойност над 2 млн. лева, а именно спектрометър за рентгенова фотоелектронна спектроскопия, многочестотен спектрометър за електронен парамагнитен резонанс и атомно-емисионен спектрометър с индуктивно-свързана плазма.

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

Ползата за обществото от научно-приложните, иновационни и сервизни дейности на ИОНХ е пряко свързана с тематиката на Института: разработване на неорганични материали с цел преодоляване на някои от най-значимите социални проблеми като опазване на околната среда, изграждане на ниско-въглеродна икономика, оползотворяване на природни ресурси. Изследванията върху нови материали за енергетиката, високотехнологични материали, адсорбенти и катализатори за опазване на околната среда, материали с биомедицинско приложение, както и провежданите изследвания върху екологичното състояние на води и почви и фитоизвличането на рений допринасят за развитието на икономиката ни и подобряването качеството на живот. Разработването на технологии за производство продукти на основата на химическите ресурси на Черно море и извършването на сервизни анализи, консултации и експертизи за нуждите на фирми спомагат за развитието на бизнеса.

Наличните в ИОНХ научен потенциал, оборудване и инфраструктура дават много добри възможности за обучение на съременно ниво на докторанти, специализанти и млади учени в областта на химия на материалите. Обучавайки докторанти, ИОНХ реално участва в третата степен на висшето образование и по този начин допринася за създаването на висококвалифицираните кадри, които са необходими за изграждането на новата икономика на България и са конкурентноспособни на пазара на труда.

Чрез успешното изпълнение на двата проекта към оперативните програми „Развитие на човешките ресурси” и „Развитие на конкурентноспособността на българската икономика” ИОНХ допринася за повишаване на квалификацията и уменията на младите хора, за засилване ролята на иновациите в научно-изследователската дейност на научните организации.

Чрез публикуването на резултатите от научната си дейност в реномирани международни списания с висок импакт-фактор, отзвук им в научната литература и

чрез активното си интегриране в Европейското научно пространство ИОНХ допринася още и за подобряване качеството на научните изследвания в България:

ИОНХ има целенасочена програма за разпространение на постиженията към обществото. В рамките на на 145-годишнината от основаването на БАН ИОНХ организира ден на отворените врати с цел разкриване на привлекателностите на научната кариера. Целевата група посетители включваше основно ученици от гимназиалните курове и студенти. Общият брой посетители беше над 80. Тази дейност, заедно с осъществените студентски практики, имат реален принос за привличане на интереса на млади хора към науката.

#### **1.4. 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, както и за мониторингови изследвания на води и почви в района на защитената местност „Пода” край Бургас. ИОНХ участва в Рамковото споразумение за сътрудничество между БАН и община Поморие, като извършва мониторинг и оценка на води и почви в района на Поморие и Поморийското езеро.

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. Учени от ИОНХ участват като експерти по програми „Идеи” и „Отпадни продукти” на Horizon2020. Учени от Института са членове на подразделението на IUPAC „Химия и околна среда“ и „Аналитична химия”, а друг учен е член на Секционния комитет по химически науки към Academia Europea.

#### **1.5. 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 продукция, контрол на суровини и технологични процеси, напр. за фирмите СензорНайт ООД, Контилинкс Трейдинг ЕАД, Елаците-мед АД, Баумит България ЕООД, Лукойл Нефтохим Бургас, Софийска вода АД и др.

## **2. Резултати от научната дейност през 2014 г.**

Основните резултати от научно-изследователската дейност на Института през 2014 г. ще бъдат представени следвайки темите и задачите от научно-изследователския план:

### **А. Синтез, структура и дизайн на материали за нисковъглеродна икономика и конкурентни технологии**

#### **Интеркалационни съединения и сложни оксиди като материали за литиево-йонни и алтернативни натриево-йонни батерии, термоелектрични устройства**

Получени са нови фази от натриево-никелово-манганови оксиди с трислойно подреждане, които показват много добри електрохимични свойства при използването им като катодни материали в натриево-йонни батерии, представляващи алтернатива на съществуващите литиево-йонни батерии.

В рамките на специализация на докторант от Испания в ИОНХ с помощта на ЕПР и ТЕМ с високо разделяне е изучен механизмът на взаимодействие на натрий с  $\text{TiO}_2$  нанотръбички, което е основа за оптимизиране на свойствата на електродни материали на основата на  $\text{TiO}_2$  за натриево-йонни батерии.

В търсене на екологични и безопасни електродни материали бяха разработени нов тип хибридни литиево-натриеви съединения, които се образуват *in-situ* в електрохимичната клетка вследствие на йонно-обменни реакции на натрий с литий. Показана е възможността за използването на  $\text{NaMnPO}_4$  с оливинова структура и натриево-никелово-кобалтово-манганови оксиди със слоеста структура като хибридни литиево-натриеви катодни материали, които имат предимства пред конвенционалните електродни материали за литиево-йонни батерии.

Показано е, че реакциите на йонен обмен с участието на фосфатни прекурсори с дитмаритов тип структура могат да се използват за получаването на наноразмерни литиево-манганови фосфо-оливини с контролирана морфология и текстура.

Съвместно с учени от Израел започнаха изследвания върху слоести литиево-никелово-кобалтово-манганови оксиди с добавки от цирконий с оглед използването му за катоден материал.

На базата на разработения в Института структурен метод за оптимизиране на термоелектричните свойства на материалите е предложен нов екологично-съобразен термоелектричен оксиден материал на основата на цинков оксид.

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

Чрез механоактивиране са получени композитни материали на основата на магнезиев хидрид и хромени силициди, които показват бърза кинетика и висок абсорбционен капацитет по отношение акумулирането на водород.

#### **Оксидни стъкла, стъклокерамика и керамика с оптични и електрични свойства**

Синтезирани са волфраматни стъкла в многокомпонентни системи  $\text{WO}_3\text{-ZnO- La/ Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , както и хомогенни  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  стъкла дотирани с  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и са описани формираните аморфни мрежи. Изследвано е влиянието на състава и структурата на матрицата върху фотолуминесцентните свойства на съдържащите  $\text{Eu}^{3+}$  състави.

Изследвани са структурата и оптичните свойства на нискотопимо телуритно-селенитно стъкло съдържащо  $\text{MoO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Изяснен е механизмът на оцветяването на стъклото.

Чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия е изучена локалната структура и типовете връзки, които се формират в аморфната мрежа на молибдатни стъкла в системите  $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ .

Чрез инфрачервена и Раманова спектроскопии и ЯМР са изследвани твърди разтвори  $\text{Al}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{WO}_4)_3$  и е установено, че микроструктурните особености на наноразмерните прахове са идентични с тези на съответните монокристали. Оптичните изследвания на дотираните с  $\text{Cr}^{3+}$  волфрамати показват, че емисията им може да бъде варирана чрез промяна на състава.

### **Свръхтвърди материали на боридна и карбидна основа**

Съвместно с учени от Германия посредством електроискрово плазмено синтероване са получени композиционни материали от вида  $\text{B}_4\text{C-W}_2\text{B}_5$  и са изследвани техните структурни и механични свойства.

### **Калциево-фосфатни композити и метални сплави с биомедицинско приложение**

Изучено е влиянието на условията на синтез върху химическия и фазов състав и размера на частиците на модифицирани едновременно с  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  калциево-фосфатни прахове. Получени са серия калциево-фосфатни композитни цименти на базата на хидроксил апатит и  $\beta$ -трикалциев фосфат, които бяха подложени на *in vitro* тестове в среда на симулирана тъканна течност за отчитане на влиянието им върху микрообкръжаващата среда.

Проведени са изискваните от медицинските стандарти механични и аналитични тестове на синтезираните в Института многокомпонентни никел-хром-молибденови и кобалт-хром-молибденови сплави с оглед приложението им в имплантологията и денталната медицина.

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

Определени са областите на гелообразуване в трикомпонентните системи  $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-SeO}_2/\text{ZnO}/\text{V}_2\text{O}_3$ . Чрез зол-гел метод са синтезирани оригинални нанокompозитни аморфно-кристални материали.

Изследвана е възможността да се синтезират в системата  $\text{WO}_3\text{-ZnO-La/Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  нанокристални материали с потенциално приложение като газови сензори. По метода на преохладената стопилка е синтезиран наноразмерен  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ , който се характеризира с висока чувствителност към водните пари във въздуха.

Използвани бяха методите на механохимията за синтез на  $\text{LaBWO}_6$ ,  $\text{MgWO}_4$  и наноразмерен  $\text{ZnO}$ .

Продължени бяха изследванията с колеги от МУ-Плевен върху синтеза на наноразмерни прахове от  $\text{TiO}_2$  с цел подобряване на фотокаталитичната им активност.

Съвместно с учени от Япония бяха проведени експерименти върху синтеза, структурното и електрохимично охарактеризиране на йонопроводящи материали в системите  $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-MeO}_x$ , ( $\text{Me}=\text{Mo}, \text{W}, \text{Cu}$ ).

По метода на изгаряне от разтвор бяха синтезирани чист и заместен с Pd  $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$  за катализатори за изгаряне на метан, както и заместени с Ca  $\text{YCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  с възможно им приложение в метанолни горивни клетки. Изследвано е влиянието на катионното заместване върху структурните и физикохимични свойства.

Наноразмерен  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  е получен по метода на изгаряне от разтвор. На негова основа е създаден композитен материал, който е интересен от гледна точка създаването на магнитни паметни

Сравнени са структурните, морфологичните и електрохимичните характеристики на различни образци от железен оксид - с биогенен произход и получени чрез химичен синтез, с оглед използването им в суперкондензатори.

Чрез хидротермална обработка на полимерно модифицирани разтвори са получени прахове от чист и дотиран с йони на преходни метали ZnO с висока фотокаталитична активност за обезцветяване на използвани в текстилната промишленост багрила.

Получени са тънки слоеве от  $\text{TiO}_2$  дотирани с Ce и Cr върху подложки от алуминиево фолио с много добри трибологични свойства.

Приложен е методът на спрей-пиролизата за синтез на хибридни катализатори на основата на наноразмерно сребро и перлит, които проявяват много висока каталитична активност за разлагане на озон при стайна температура.

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

Разработен е подход на основата на магнито-резонансната спектроскопия (ЕПР и ЯМР на твърдо състояние) за изучаване на локалната структура на литиево-кобалтово-никелово-манганови оксиди, който позволява на атомно ниво да се вникне в електрохимичните им свойства.

Чрез оригинално използване на ЕПР на радикали и на железни йони бе изучен механизма на образуване на композитни електродни материали на основата на графен и железен оксихидроксид. Изследването бе проведено съвместно в рамките на специализациите на двама докторанти от Испания в ИОНХ-БАН.

Съвместно с учени от Македония посредством инфрачервена и Раманова спектроскопия е изучена системата от водородни връзки в  $\text{KMgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , който представлява интерес като потенциален протонен проводник. Пак съвместно с учени от Скопие бяха проведени изследвания върху състава, структурата и морфологията на тънки филми на основата на ванадиеви ксерогели с електрохромни свойства.

### **Компютърно моделиране на метални комплекси и периодични структури**

В резултат на теоретични изследвания на диядрени оксидни клъстери в зеолитни структури са получени данни за перспективни материали, които могат да превръщат енергия от видимата област на електромагнитния спектър в енергия за химични процеси.

С молекулно моделиране е изучен механизма на двойствената флуоресценция при 4-(N,N-диметиламино)бензонитрил в разтвор предизвикана от фотоиндуциран вътрешно-молекулен пренос на заряд във възбудено състояние.

Взаимодействието на органичния замърсител - хербицида (4-хлоро-2-метилфеноксидна киселина МСРА) с почвения компонент минерала гьотит в зависимост от рН на средата е изучено на молекулно ниво с теорията на функционала на плътността и

молекулната динамика. Резултатите от молекулното моделиране са в съгласие с експерименталните данни.

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

**Разработване на катализатори, кинетика и механизъм на каталитични реакции за контрол на емисии съдържащи парникови газове, летливи органични вещества и азотни оксиди**

Установено е, че влиянието на добавки от редкоземни елементи към медно-кобалтов катализатор върху каталитичната активност е нееднозначно и зависи от вида на каталитичната реакция: окисление на СО и метан и разлагането на азотни оксиди.

Съвместно с учени от ИОХЦФ-БАН е разработена процедура за нанасяне на финодисперсни медни частици върху мезопорьозен силициев диоксид и е изследвана активността на така получените катализатори в реакциите на редукция на NO с СО и със смес СО+СН<sub>4</sub> и разлагане на метанол до СО и Н<sub>2</sub>.

Получени са силикатно-въглеродни нанокompозити чрез зол-гелния метод и е установено, че природата и текстурата на въглеродните компоненти определят адсорбционните параметри на резултантния композит.

Съвместно с учени от ИК-БАН и ТУ-София са получени високоактивни катализатори за почистване на газове от метан на базата на Pd-MeO<sub>x</sub>, Me=Co, Ni, Mn, Ce. Получени са и монолитни катализатори с носещ анодизиран алуминий. Разработени са изчислителни програми за определяне на кинетичните параметри в присъствие на водни пари за модели на базата на механизма на Марс – ван Кревелен.

Получени са паладий-съдържащи катализатори за пълно окисление на метан, хексан, толуен и въглероден оксид, като за носители са използвани MgWO<sub>4</sub> и MgWO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>.

Получени са активни катализатори за пълно окисление на органични съединения и въглероден оксид на базата на металургична шлака.

### **Адсорбенти за пречистване на течности и газове**

Установено е, че летящи пепели от топлоелектрически централи могат да се използват като ефективни адсорбенти за почистване на замърсени води от метални йони. Изучено е влиянието на основните параметри, влияещи върху адсорбционния процес, с цел да се определят оптималните му параметри.

### **Адсорбенти за СО<sub>2</sub> и за съхранение и пречистване на съвременни горива**

Обобщени са резултатите за използването на изотопно белязани молекули за охарактеризиране на различни повърхности.

Изследвани са спектралните изотопни H-D ефекти в системата H<sub>2</sub>/H-ZSM-5 зеолит и е доказано е, че при адсорбция молекулата на H<sub>2</sub> (D<sub>2</sub>) се свързва едновременно както с водородния, така и с кислородния атом от повърхностни хидроксилни групи.

Изследвана е редукцията на Rh/TiO<sub>2</sub> с СО, което е важно за изясняване на механизма на каталитичното хидриране на СО.

В сътрудничество с учени от ИОХЦФ-БАН са изучени серия от медни катализатори, нанесени върху мезопорести материали (KIT-6 и SBA-15).

Катализаторите са охарактеризирани посредством ИЧ-спектроскопия на молекули-сонди (CO, NO и N<sub>2</sub>) и *in situ* спектроскопски бе изучено разлагането на метанол.

В рамките на проект по 7РП помощта на ИЧ спектроскопия бе контролирана идентичността и термичната стабилност на 4 MOF образци (MIL-53(Al), NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), ZIF-8, UIO-66(Zr)-COOH) и един полимер (6FDA-DAM). Изучени техните киселинно-основни свойства посредством адсорбция на молекули-сонди.

### **Инфрачервена спектроскопия на повърхностни съединения и механизми на каталитични реакции**

Обобщени са резултатите от използването на ИЧ спектроскопията за изучаване на повърхностни хидроксилни групи.

Установено е, че адсорбцията на NO върху Cu-ZSM-5 зеолит води до образуването, освен на познатите нитрозилни комплекси на Cu<sup>+</sup> и Cu<sup>2+</sup>, и на два вида моонитрозили на Cu<sup>3+</sup>. Получените резултати хвърлят нова светлина върху механизма на каталитичното разлагане на NO.

За пръв път по метода на водородната връзка е измерена киселинността на амониеви йони в зеолити. Изследването е проведено съвместно с италиански учени в рамките на специализацията в ИОНХ на докторант от Италия.

### **Електронна спектроскопия на твърди повърхности и интерфейси**

С рентгенова фотоелектронна спектроскопия са изследвани катализатори за обезвреждане на емисии от метан на основата на кобалтов оксид модифициран с паладий е установено е, че активни частици са PdO кластери. Ролята на кобалтовия оксид е да стабилизира паладия в окислено състояние, служейки за резервоар на кислород.

Съвместно с учени от Франция са извършени изследвания с фотоелектронна спектроскопия на мезопорести материали на основата на силициев оксид-титанов оксид, синтезирани чрез зол-гел метода. Материалите са интересни като катализатори за сярочистване.

С метода на спектроскопията на енергетичните загуби на електроните (HREELS) са изследвани тънки слоеве NiO върху повърхност Ag(100) и е установено, че силна химична връзка се наблюдава при изграждането на втория монослой. Фононна структура подобна на обемния никелов оксид започва да се регистрира при завършването на третия NiO монослой.

### **Екологични изследвания върху повърхностни водни системи и почви.**

Проведени са мониторингови изследвания на води и почви в 4 региона на България: (i) Бургас, защитена местност "Пода"; (ii) Пирдоп, повлиян район от производствената дейност на медодобивния комбинат "Аурубис България" - депото за шлага; (iii) меден рудник „Асарел-Медет”, района на източно насипище и район извън територията на рудника; и (iv) Поморийско езеро, защитена местност.

## **В. Оползотворяване на природни ресурси**

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

Термодинамично е моделирана стабилната и метастабилната кристализация в системата Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>//H<sub>2</sub>O при 25°C. На тази база е прогнозирано,

термодинамично е симулирано и експериментално е потвърдено алкалното утаяване на чист метастабилен  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  от отпадни морски луги.

Изследвани са ширините на метастабилните зони на преситените разтвори в областта на кристализация на  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  и на  $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ , както и на  $Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$  и  $Na_2SeO_4 \cdot 7.5H_2O$  в съответните им бинерни водни системи.

### **Въглерод-силиций съдържащи композитни материали от възобновяеми селскостопански отпадъци.**

Проведени бяха изследвания, свързани с разработване на нови адсорбенти на база пиролизирани оризови люспи за почистване на нефтени деривати от серни съединения. Определени бяха структурата и състава на адсорбентите и връзката им с адсорбционната активност на пробите по отношение процеса на десулфуриране.

### **Г. „Зелени” методи на анализ и технологии за фитоизвличане на метали**

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

По оптимизирана методика чрез рентгенофлуоресцентен анализ с пълно вътрешно отражение е определено съдържанието на 3d-преходните метали (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn) в стъклени фрагменти от Средновековието.

Проведен е анализ на флуидни включения в природен кварц посредством апарат с индуктивно свързана плазма с прикрепено към него устройство за декрепитация.

Разширени са възможностите на апарат PGS-2 за атомно-емисионен спектрален анализ на твърди проби с правотокова дъга, а именно възможността за анализ на течни проби (в това число изцяло органични), суспензии, както и проби с висок солеви състав и киселинност.

С вълново-дисперсивен рентгенофлуоресцентен анализ и рентгено-флуоресцентния анализ с пълно вътрешно отражение е изследван съставът на пепели от биомаса с цел използването им като вторичен суровинен ресурс.

Посредством мас-спектрометрия с индуктивно свързана плазма са определени концентрациите на основните, есенциалните и токсични елементи в растението *Sempervivum tectorum* L. (Дебела Мара), намиращо широко приложение в алтернативната медицина.

Посредством мас-спектрометрия с индуктивно свързана плазма е изследвана разтворимостта на калциево-силикатни цименти използвани за стоматологията

### **Аналитична химия на редки и разсеяни елементи и фитоизвличане на рений**

Продължиха изследванията по темата за фитодобив на рений от районите на рудодобив и рудопереработка на медни и молибденови руди. Разработен бе прост и бърз полеви тест за определяне на съдържанието на рений сурова растителност.

## 2.1. Най-важно и ярко научно постижение

Хибридни литиево-натриеви съединения като алтернативни електродни материали за литиево-йонни батерии. В търсене на екологични, безвредни и безопасни източници на енергия бяха разработени нов тип хибридни литиево-натриеви съединения като алтернатива на настоящите електродни материали за литиево-йонни батерии. В основата на функционирането на хибридните електродни материали е тяхното *in-situ* образуване в електрохимичните клетки вследствие на йонно-обменни реакции. Иновативната идея се състои в кристалохимичния подбор на изходните катодни материали, характеризиращи се със специфична структура и подходящи окислително-редукционни потенциали. За тази цел бяха получени за първи път нов тип слоеви фази от натриево-кобалтово-никелово-манганови оксиди с трислойно подреждане. Благодарение на структурните си особености те са способни да участват в бързи реакции на йонен обмен на натрий с литий, а окислително-редукционните свойства на преходно-металните йони влизащи в състава им дават възможност да се регулира електрохимичния потенциал. Не на последно място, съдържащите натрий оксиди са по-евтини и екологично безвредни спрямо литиевите си аналози. Разработените хибридни катодни материали като алтернатива на съществуващите съдържащи литий съединения дават нови насоки в дизайна на електродните материали. (Колектив с ръководители проф. д-р Радостина Стоянова и проф. д-р Екатерина Жечева)

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

Метод за получаване на калциево-фосфатни биоматериали за костни импланти. Разработен е метод за биомиметично получаване на фини йонномодифицирани калциево-фосфатни прахове. Той има предимствата, че позволява получаването на калциево-фосфатни биоматериали с предварително зададен химичен състав, близък до този на костните тъкани, и че решава проблема с възпроизводимостта на крайния продукт. Йонните включвания могат да се контролират в границите, установени при твърдите тъкани, както и да се добавят подобрени йони с биологична значимост. Праховете са с подобрени морфологични характеристики (специфична повърхност, обем на порите и размер на частиците) в сравнение с аналогични комерсиални продукти. На тяхна основа са получени бифазни калциево-фосфатни керамики с взаимносвързани макро- и микропори, както и композитни материали, включващи биоразградими полимерни матрици. Чрез биомиметична *in situ* кристализация на калциеви фосфати с използването на взаимнопроникващи полимерни мрежи като матрици са синтезирани хибридни органично-неорганични материали. Доказан е потенциалът на приложение на получените биоматериали за костна регенерация и реконструкция. (Колектив с ръководители доц. д-р Стефка Тепавичарова и доц. д-р Диана Рабаджиева)

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

ИОНХ няма такава дейност.

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

#### **4.1. В рамките на договори и спогодби на ниво Академия**

През изтеклата 2014 г. учени от ИОНХ са били ръководители на 7 теми по междуакадемични договори и споразумения: 1 - с Израел, 1 – със Сърбия, 1 – с Естония, 3 – с Македония и 1 – с Чехия. 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. Съвместните проекти по линия на ЕБР с колегите от Университета „Св.св. Кирил и Методи“ в Скопие и Института по неорганична химия на Академията на науките в Чехия стартираха през 2014 г., но по същество те представляват нова форма на стари научни контакти. Темите на съвместните изследвания са съответно: „Получаване и охарактеризиране на електрохромни тънки филми от ванадиеви оксиди” (с Македония), „Спектроскопски и структурни изследвания на някои метални комплекси” (с Македония), „Структурно характеризирани и изследване на електричните и каталитични свойства на новосинтезирани комплексни перовскити” (с Македония), „Съединения на нисши аминокиселини с метални халогениди. Връзка въглеродна верига-състав-структура-протонна проводимост-магнитни отношения” (с Чехия).

#### **4. 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. И тази година изпълнението на втория етап от изпълнението на проектите бе замразено поради липса на финансиране.

През 2014 г. бяха изпълнявани два проекта финансирани от НФНИ по линия на 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. Темата на проекта с Индия е „Наноструктурирани бисмут-боратни стъкла и стъклокерамики“ с партньори от Университета в Анритсар

През 2014 година стартира 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. Проф. Константин Хаджииванов. В проекта участват 16 научни организации от 8 страни. Целта на проекта е създаването на смесени матрични мембрани, изградени от метал-органични структури и полимери, за улавяне на въглероден диоксид. Основната роля на ИОНХ е *in situ* охарактеризиране на

материалите чрез метода на инфрачервената спектроскопия с помощта на адсорбцията и коадсорбцията на различни газове (CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, големи молекули, ....).

Институтът е член на Европейския научен алианс по енергия (програма „Съхранение на енергия”, подпрограма „Електрохимично съхранение”)

Международното сътрудничество на учените от ИОНХ на институтско ниво е и 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 80 публикации през 2014 г. в реферирани и индексирани издания 29 са със съавтори от чужбина.

Командировките на учените от ИОНХ през 2013 г. за извършване на научни изследвания са били 18, а командировките за участията в научни прояви в чужбина са 23. С изключение на една командировка, престоят на която е бил финансово осигурен по линия на ЕБР на БАН, разноските са били за сметка на собствените средства на ИОНХ и/или от приемащата страна. Освен това един учен е бил на 6-месечна специализация в Япония, а един докторант е бил на обучение в Испания по проект „Наука и бизнес” на МОН към оперативна програма „Човешки ресурси”.

Дванадесет чуждестранни учени са посетили ИОНХ през 2014 година. В Института специализираха двама докторанти от Испания (за по 3 месеца всеки от тях) и един от Италия (за 4 месеца), като темите на специализацията им е в областта на литиевите-натриевите йонни батерии и инфрачервената спектроскопия на повърхностни съединения.

## **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 петима докторанти, от които един редовна докторантура, трима – задочна и един докторант на самостоятелна подготовка. Към 31.12.2014 г. броят на докторантите е 12, от които петима редовна докторантура, петима - задочна и двама – на самостоятелна подготовка. Трима докторанти са защитили дисертациите си през 2014 г.. Темите на дисертациите са съответно: „Двустепенно обезвреждане на азотни оксиди посредством акумулиращо-редукционен катализ и адсорбция на остатъчния NO”, „Характеризиране на тънки оксидни филми, приложими за каталитични носители” и „Наноразмерни прахове и високоплътна керамика от твърди разтвори на волфрамати Al<sub>2-x</sub>Me<sub>x</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Me=Sc, In”

През 2014 г. ИОНХ изпълняваше 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 2014 година бяха изнесени лекции и водени упражнявания върху методите за охарактеризиране на високотехнологични нови материали. Особено внимание бе обърнато върху индивидуалното обучение на членовете на целевата група.

През годината в ИОНХ бяха избрани 2-ма главни асистента.

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

Учен от Института е съръководител 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.

Трима учени от Института са изнесали лекции във висши училища през 2014 г., а именно: 30 часа лекции на тема „Моделиране на метални комплекси“ и 30 часа упражнения към тях (избираем курс за студенти-бакалаври във Факултет по химия и фармация на Софийския университет „Св. Кл. Охридски“); 15 часа лекции на тема „Методи за анализ на силикатни материали“ и 30 часа упражнения към тях (магистърски курс в Разградския филиал на Русенския университет „Ангел Кънчев“); 60 часа лекции на тема „Технологии на съвременните керамични материали“ в Университета „Нелсон Мандела“ в град Абуджа, Нигерия.

Учени от ИОНХ са били съръководители на предипломна практика на магистрант и на задължителното практическото обучение на студент-бакалавър от ХТМУ.

В рамките на проекта „Студентски практики“ на ПОМ по оперативна програма „Развитие на човешките ресурси“ през 2014 г. в ИОНХ са осъществени 10 практики на студенти (8 от ХТМУ и 2 от Минно-геоложки университет), като менторите са били двама.

## **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 2014 г. са разработени технологиите и са регистрирани 20 нови продукта за медицинската козметика от серията *Black Sea Stars*. Общо 167 продукта с марките *Solilug*, *Sea Stars* и *Black Sea Stars* са нотифицирани в CPNP козметичната база данни в Брюксел.

Три заявки за патенти с автори от ИОНХ са в процедура. ИОНХ поддържа 7 защитни документа.

ИОНХ има споразумение за проучване с фирмата *Haldor Topsoe*, Дания, за определяне на скоростта на реакциите върху катализатори за пълно окисление. Изследвани са новосъздадени и утвърдени в практиката индустриални катализатори, производство на същата фирма. Определени са скоростите на реакциите на пълно окисление на органични вещества и въглероден оксид. Разработена е апаратура за поучаване на данни за термичната и хидротермалната стабилност на нови катализатори. Експериментите са проведени както в лабораторни каталични реактори, така също и в пилотна инсталация за работа с монолитни (структурирани) катализатори.

## **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 393 272 лв. Организирано е производство на 20 нови продукта за медицинската козметика, така че общият брой на произвежданите продукти стана 112. Разширено е сътрудничеството с Община Бургас и с Областна управа Бургас за реклама на уникалните солени езера и разработените продукти на база тези природни богатства. По покана на Областна управа Бургас е участвано в две изложения: "Черноморско икономическо сътрудничество", гр. Текирдаг, Турция и Втори международен инвестиционен форум "Новата икономика на България - пътят на изток" - дискуссионен форум и изложение, Поморие.

Друг вид стопанска дейност на ИОНХ е извършването на сервизни анализи, от които са постъпили 29 950 лева за 2014 година.

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

- Фирма „Авенд” ООД наема място във фойето на третия етаж за кафе-автомат за 60 лв. на месец.
- ЕТ „Планта - Иван Иванов” наема лаборатория 12 в мазето за 247.83 ле на месец. Всички отчисления за БАН-ЦУ са преведени, след разчистване със съответните данъци.

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

През 2014 г. приходите на ИОНХ се формират от:

- бюджетна субсидия – 1 164 710 лева;
- приходи от лихви – 41 лева;
- приходи от продажба на продукцията – 393 272 лева.
- приходи от извършени анализи – 29 950 лева;
- от договори с чуждестранни фирми – 58 088 лева;
- трансфери от Фонд „Научни изследвания” – 231 000 лева
- трансфер от МОН за съфинансиране на проект по Седма рамкова програма” 59 644.68 лева
- трансфер от МИЕ, НФ „Конкурентоспособност” по договор BG161PO003-1.2.04-0065-C001 – 1 008 669.50 лева
- трансфер от ЕСФ чрез ФНИ по проект от оперативната програма „Развитие на човешки ресурси” BG051PO001-3.3.06-0050 – 131 949.94 лева
- трансфер от БАН-Администрация за съфинансиране на проект по ОП „Конкурентоспособност” – 341 542.50 лева
- трансфер от БАН-Администрация за финансиране на 3 проекта с Македония – 15 000 лева.
- текущи помощи и дарения от ЕС за проект по 7 РП – 238 575 лева

Това означава, че Институтът е получил средства извън бюджетната субсидия на стойност 2 507 7322.50 лева или съотношението на средствата от бюджетната субсидия към собствените средства на Института за 2014 г. е 32:68 (За сравнение, през 2013 г. това съотношение е 64:36).

С бюджетната субсидия са покрити изцяло разходите за заплати (950 945 лева), осигуровки (132 922 лева), обезщетения при пенсиониране, за нови докторски степени и академични длъжности (30 333 лева) и 28 000 лева за стипендии. От собствени средства на Института бяха използвани 36 00 лв. за заплати и осигуровки. За режийни разходи – ток, вода и парно, са изразходвани също собствени средства – 60 721 лева.

Първоначалната субсидия, определена с утвърдения бюджет на Института за 2014 година в размер на 1 134 377 лева, беше завишена в края на годината с 30 333 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 2014 беше 707.58 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 Open Engineering Journal (предишно заглавие Central European Journal of Engineering). Пенсионирани учени от ИОНХ са членове на редакционните колегии Bulgarian Chemical Communications, Химия и индустрия и Journal of Chemical Technology and Metallurgy - Sofia,.

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.