

ОТЧЕТЕН ДОКЛАД

на

Института по обща и неорганична химия

за 2015 г.

Директор на ИОНХ:

/проф. д-р Пламен Стефанов/

януари 2016 г.

1. Проблематика на ИОНХ

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

Мисията на ИОНХ е провеждането на научни и научно-приложни изследвания в областта на химията на неорганичните материали и процесите с екологична насоченост. През 2015 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 CO₂ 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)

Химични и физикохимични методи на анализ (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; аналитична химия на редките и разсеяните елементи и фитоизвличане на рений; инструментални изследвания на неорганични и органични археологически материали).

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 по конкретните приоритети.

Тематиката на научно-изследователската дейност на ИОНХ съответства на **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.

Резултатите от научните изследвания на учените от ИОНХ са отразени в 118 научни труда, от които 99 с реферирани и индексирани списания и 95 труда са с импакт-фактор или импакт-ранг. Учените от Института са представили 109 доклада на 41 научни форума в чужбина и у нас.

Дейността на ИОНХ през 2015 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 2015 г. завърши изпълнението на проекта по оперативната програма „Развитие на човешките ресурси”, схема „Подкрепа за развитието на докторанти, пост-докторанти, специализанти и млади учени” на тема „Създаване на висококвалифицирани 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 2015 г. ИОНХ е изпълнявал 12 международни проекта финансирани от различни източници. Институтът е член на Европейския научен алианс по енергия. През 2015 г. бяха осъществени 42 командировки на членове на ИОНХ във водещи световни научни организации и за участия в международни форума. Институтът бе посетен от 10 чуждестранни учени. ИОНХ бе съорганизатор на Шестия международен симпозиум „Съвременни микро- и мезопорести материали”.

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 2015 г. са 13. ИОНХ бе съорганизатор на международната школа за млади научни работници, студенти и докторанти на тема „Увод в уточняването на кристални структури по метода на Ритвелд”.

От друга страна, 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

През 2015 година бяха пуснати в експлоатация 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. Апаратите са закупени в рамките 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”.

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 съвременно 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 проекта „Създаване на висококвалифицирани специалисти по съвременни материали за опазване на околната среда: от дизайн към иновации” беше проведена пресконференция, на която младите учени – участници в проекта изтъкнаха значението на проекта за тяхното научно и кариерно развитие.

През март 2015 г. ИОНХ отбеляза 55 годишнина от своето основаване с тържествено събрание и изложба под надслов „55 години ИОНХ – традиции, съвременност и перспективи”. Честването се проведе в Централно управление – БАН. Спомени на учени от ИОНХ бяха отпечатани в специална книжка с названието „Нашият ИОНХ”.

С Указ № 52 обнародван в Държавен вестник бр. 28 от 17 април 2015 г. През 2015 година учен от Института бе удостоен с ордена „Св.св. Кирил и Методи“ за значимия му принос за развитието на общата и неорганичната химия.

1.4. Взаимоотношения с институции

ИОНХ поддържа традиционно тесни връзки със Софийския университет и Химикотехнологичния и металургичен университет – София. 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 работи в сътрудничество с Община Бургас и Областна управа – Бургас по изпълнение на програмите им за реклама на уникалните солени езера и разработва по тяхна поръчка продукти на база тези природни богатства. Институтът сътрудничи и с неправителствени обществени организации от Бургас за мониторинг и опазване на защитените местности „Пода” и Атанасовко езеро 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. Учен от ИОНХ е експерт към European Research Council, други учени са членове на подразделенията на IUPAC „Химия и околна среда“ и „Аналитична химия” и на комисията по разтворимости и равновесия към IUPAC.

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 ФНИ (председател), Съвета по наука към Столична община, експертното тяло към НАОА и др. Направени са рецензии и становища за присъждане на научни степени и заемане на академични длъжности, както и рецензии на проекти към ФНИ. За нуждите на бизнеса ИОНХ извършва анализи за сертифициране на продукцията, контрол на суровини и технологични процеси, напр. за фирмите Сенсата Технолоджис България ЕООД, Лукойл Нефтохим Бургас АД,

Агрополихим АД, Контилинкс Трейдинг ЕАД, Вал Технолоджи ЕООД, Демакс-Холограми АД, Мултиимпекс ЕООД, Нефтошисти-97 ООД и др.

2. Резултати от научната дейност през 2015 г.

Основните резултати от научно-изследователската дейност на Института през 2015 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

Продължиха изследванията върху интеркалационните свойства на натриево-никелово-манганови оксиди като иновативни катодни материали за алкални йонни батерии. Установено е, че слоестите натриеви оксиди със структура $P3$ могат да интеркалират обратимо както натрий, така и литий, докато оксидите с $P2$ -тип структура интеркалират само натрий. Изучени са структурните промени, протичащи при интеркалационните процеси.

Вграждането на кобалт в нестехиометричните натриево-никелово-манганови оксиди протича със запазване на слоестата структура от $P3$ -тип. Показано е, че количеството натрий в оксидите варира в широки концентрационни граници, което може да се използва за регулиране на електрохимичните им свойства.

Разработена е процедура за отлагане на тънък слой от въглеродни сажди върху натриево-манганов фосфат със структура тип оливин с цел подобряване на електричната му проводимост, а оттам и електрохимичните му свойства.

Предложен е нов клас от екологично-безопасни електродни материали за литиеви и натриеви йонни батерии на основата на натриево-манганов сулфат с алуодитен тип структура. Тези двойни сулфати са получени за първи път от кристалохидрати със структура тип крьонкит. Електрохимичните изследвания в моделни литиеви клетки показват по-висок капацитет в сравнение с добре известния катоден материал литиево-манганов фосфат.

Продължиха съвместните изследвания с учени от Израел върху слоести литиеви никелово-кобалтово-манганови оксиди за катодни материали. Оценена бе стабилността на слоестата структура при заместване с цирконий.

Изследвано е влиянието на различни заместители от преходнометални йони (титан, манган, никел и желязо) върху термоелектричните свойства на перовскити на основата на кобалт. Двойното заместване с никел и желязо е най-подходящата комбинация от метални йони за подобряване на термоелектричната им ефективност.

Нанокompозитни материали за акумулиране на водород

Чрез механоактивиране са синтезирани композитни материали за съхранение на водород на базата на MgH_2 с добавки от активни въглини. Подобвени абсорбционни свойства показва образецът съдържащ активен въглен от полиолефинов восък - отпадъчен продукт при производство на полиетилен.

Оксидни стъкла, стъклокерамика и керамика с оптични и електрични свойства

Синтезирани са волфраматни стъкла и керамики като матрици за дотиране с редкоземни йони (Eu^{3+} , Dy^{3+}). Получени са оптично-прозрачни волфраматни стъкла с висока плътност и висок показател на пречупване на светлината. Дотираните с Eu^{3+} стъкла се характеризират с интензивна червена емисия и кратко време на живот.

Синтезирана е волфраматна керамика на основата на $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ дотирана с Dy^{3+} проявяваща интензивна луминесценция, много близка до белия цвят. Получените волфрамати са подходящи за светлинни диоди.

Изследвани са възможностите за получаване на стъкла и наноразмерна стъклокерамика в алумосиликатни системи като матрици за дотиране с хромни йони. Получени са стъклокристални образци съдържащи нанокристалити от Na_2SiO_3 , LiBO_2 или NaBO_2 .

Синтезиран е стъклокристален материал, съдържащ наноразмерни кристалити от Bi_2WO_6 с потенциално приложение като луминесцентен материал и газов сензор за летливи органични съединения и азотни оксиди.

Свърхтвърди материали на боридна и карбидна основа

Синтезиран е борен карбид от изходни въглерод и бор с използване на техниките на механохимията, както и чрез пиролиза на въглерод- и борсъдържащи материали. Сравнени са свойствата на боркарбидните прахове, синтезирани по класически и съвременни методи.

Посредством механично третиране и термичен синтез в защитена среда е получен NiB с оглед използването му като модификатор на свойствата на многокомпонентни никел- и кобалт-базирани дентални сплави,

Калциево-фосфатни композити и метални сплави с биомедицинско приложение

Термодинамично са симулирани процесите на утаяване на калциеви фосфати в системата $\text{SBF} - \text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, както и техните фазови трансформации и последващата им матурация в симулирана тъканна течност. Изследвано е влиянието на различни добавки върху химичния състав и хабитуса на частиците. Разработени са методи за третиране на аморфните прекурсори, влияещи върху фазовия състав и размера на частиците на калцинираните прахове. Получени са серия цименти на основата на аморфен- и тетра-калциев фосфати и карбоксилни киселини.

Посредством SEM/EDAX анализ е установено разпределение на основните и микрокомпонентите в Ni-Cr-Mo сплави за дентални конструкции. Установено е равномерно разпределение на Ni, Cr, Si, Mn, докато част от Mo образува включения от MoSi_2 – съединение с изключително висока устойчивост срещу високотемпературно окисление

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

Прилагайки зол-гелен метод са синтезирани аморфни титанатни органично-неорганични хибридни материали с участието на класически (B_2O_3) и нетрадиционни (TeO_2 , SeO_2 , ZnO) мрежообразуватели притежаващи добри фотокаталитични свойства. Присъствието на елементарен Se стимулира антибактериални свойства на образците спрямо *Ешерихия коли*.

Изследвано е влиянието на метода на получаване върху структурните, оптичните и фотокаталитични свойства на наноразмерен цинков оксид. Чрез термично и механохимично разлагане на основен цинков карбонат, получен чрез метод на „зелената химия“, бе получен високоактивен ZnO по отношение разлагането на метиленово зелено във водна среда при облъчване с ултравиолетова и видима светлина.

Разработени са методи за синтез на ZnO с висока фотокаталитична активност за обезцветяване на използвани в текстилната промишленост азо-багрила. Методите

включват съчетание на утаечните и хидротермални техники, както и утаяване с последваща обработка с неорганична киселина и механохимично третиране.

Продължиха съвместните изследвания с Медицинския университет – Плевен върху наноразмерни оксиди. През годината беше синтезиран TiO_2 модифициран с метали от групата на лантаноидите, притежаващ антимикуробни свойства.

Проведени бяха изследвания върху синтеза на високодисперсни оксиди и хидроксиди на преходните метали с оглед тяхното приложение като електроди в асиметрични суперкондензатори: наноразмерни никелов ферит, хематит и магнетит, както и никелови хидроксиди с контролирани кристална структура, морфология и микроструктурни характеристики. Изследванията се провеждат съвместно с колеги от ИЕЕС-БАН.

Съвместно с учени от Скопие започнаха изследвания върху синтеза и охарактеризирането на органично-неорганични халидни перовските: гуанидин - оловен йодид и гуанидин - кадмиев йодид. Съединенията представляват интерес с оглед потенциалното им приложение в слънчеви клетки,

Съвместно с учени от ИМСТЦХ- БАН започнаха изследвания върху медна шлака – отпаден продукт от пиromеталургичното производство на мед, с цел оптимизиране на условията на нейната преработка за синтез на микро-наноразмерен силикагел.

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

Чрез *in-situ* ЕПР спектроскопия в комбинация с инфрачервена и Раманова спектроскопии е изследван процесът на преобразуване на натриево-манганови сулфати кристалохидрати със структура тип крънкит в съответните безводни соли със структура тип алуодит.

Използван е ядрено-магнитен резонанс за установяване формата на вграждане на алуминий в цинков оксид в зависимост от концентрацията му и от условията на синтез. Данните обясняват наблюдаваните разлики в термоелектричните свойства на тази система.

Чрез ЕПР и ТЕМ с високо разрешение е изучен процесът на взаимодействие на натрий с двойно-стенни нанотръбички от титанов диоксид, което е от значение за подобряване на свойствата им като аноди за натриево-йонни батерии.

Съвместно с учени от Македония посредством инфрачервена и Раманова спектроскопия и термични изследвания е изучена системата от водородни връзки в $\text{KMg}_2\text{H}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, който представлява интерес като потенциален протонен проводник. Пак съвместно с македонски учени чрез спектроскопски методи беше изучена структурата на тънки филми от ванадиеви ксерогели интеркалирани с натриеви йони, притежаващи електрохромни свойства.

Компютърно моделиране на метални комплекси и периодични структури

Изучени са енергетиката, геометричната и електронната структура, както и специфичните молекулни свойства и биологичната активност на серия нови комплекси на сребро(I) с орто-заместени хидрокси-кумаринови производни и техни фенантролинови адукти. Предсказаните структурни параметри и спектроскопски свойства корелират добре с наличните експериментални данни.

С метода на функционала на електронната плътност е изследвана реакцията на редукция на CO_2 до метанол върху нанослое на купри-оксид. Проведен е теоретичен анализ на елементарните стадии на процеса и са идентифицирани активните центрове. Установено е, че CO_2 е краен продукт на окислението на въглеродороди и редукцията е процес изискващ значителна енергия.

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

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

Синтезирани са и охарактеризирани катализатори на основата на силикатно-въглеродни композитни материали с подредена и неподредена пореста архитектура, върху които са нанесени медни и кобалтови оксидни фази. Изследвано е влиянието на добавката от въглерод върху каталитичната активност спрямо NO и CO и разлагането на N_2O .

Разработен е нов подход за определяне на кинетичните параметри на хетерогенно-каталитични реакции с оглед последващото им приложение при моделиране на монолитни реактори за обезвреждане на газове.

Установено бе, че мезопорести катализатори на основата на $\text{Ag}/\text{MCM-41}$ притежават висока активност и стабилност по отношение реакциите на разлагане на озон, окисление на CO и пълно окисление на изопропанол с озон, дори при стайна температура, което ги прави перспективни за нискотемпературно обезвреждане на отпадни газове.

Проведени бяха каталитични тестове за окисление на метан върху с катализатор на базата на електрохимично отложен кобалт върху анодизиран алуминий. Експериментите показаха, че електрохимичният метод, разработен в Техническият университет – София, е перспективен за получаването на монолитни катализатори за очистване на газове, съдържащи метан.

Адсорбенти за пречистване на течности и газове

Продължиха изследванията върху летящи пепели от топлоелектрически централи с оглед използването им като ефективени адсорбенти за очистване на замърсени води от метални йони.

Аналитично са охарактеризирани нови микропорести хибридни силикатни материали, синтезирани в ХТМУ-София, и са изследвани адсорбционните им свойства с оглед потенциалното им приложение като адсорбенти за пречистване на замърсени водни разтвори от багрилата метиленово синьо и индиго кармин.

Адсорбенти за CO_2 и за съхранение и пречистване на съвременни горива

Изучени са процесите, възникващи при „спиловър“ на водород върху Rh/TiO_2 чрез комбинираното прилагане на три ИЧ спектроскопски подхода: на отдадените електрони, на ко-адсорбираните CO и водород и на изотопния обмен водород/деутерий. Установено бе, че молекулите H_2 дисоциират върху родиевите нанокристали, а получените водородни атоми мигрират върху титановия диоксид, като го протонират и отдават електрони в нискоенергетичните нива на забранената зона и зоната на проводимост.

Методът на водородната връзка, използван при ИЧ спектроскопско измерване на киселинността по Брьонстед, бе адаптиран за слабо кисели хидроксилни групи, които са локализиращи в порите на метал-органични структури и са активни центрове за адсорбция на CO_2 . Отместването на ивицата на ОН трептенията при адсорбция на CO и $^{15}\text{N}_2$ дава възможност за оценка на честота на ОН-трептанията при отсъствие на водородна връзка, което е важно за точното определяне на тяхната киселинност.

Инфрочервена спектроскопия на повърхностни съединения и механизми на каталитични реакции

С помощта на изотопно маркиране бяха установени две нови междинни съединения, NO^{2-} и N^{3-} , и съответно два нови пътя на редукиционно преобразуване на NO върху CeO_2 . Относителна концентрация на тези повърхностни съединения зависи силно от морфологията на CeO_2 , което дава възможност за дизайн на адсорбенти и катализатори, селективни към един от пътищата на конверсия на NO .

Проведено бе изследване на взаимодействието на CO с Ca-FER с ИЧ спектроскопия, микрокалориметрия и DFT изчисления. Установено бе, че всяка от ивиците в експерименталния ИЧ спектър не може да бъде отнесена към един конкретен вид карбонилен комплекс с участието на определен вид Ca^{2+} центрове, а се дължи на няколко различни типа моно- и дикарбонилни комплекси.

Показано бе, че при зеолита Cu-ZSM-5 формирането на близначни и смесено-лигандни комплекси зависи от природата на връзките между лиганда и Cu^+ йоните. При ниски температури Cu^+ йоните могат да свързват до три CO и до две NO молекули, но само една N_2 молекула. Те образуват смесени аква-карбонилни и аква-диазотни комплекси, но не формират карбонил-нитрозилни, карбонил-диазотни и нитрозил-диазотни комплекси.

Електронна спектроскопия на твърди повърхности и интерфейси

С рентгенова фотоелектронна спектроскопия е изследвано състоянието на въглерода при катализатори на базата на силикатно-въглеродни композитни материали. Установени са различни форми на хибридизация на въглерода в зависимост от метода на получаването на композитния материал, както и различна степен на редукция на нанесените медни и кобалтови оксидни фази.

Съвместно с колеги от Белград са проведени изследвания върху тънки филми от Al_2O_3 дотиран с Zn и W за приложение във фотокатализа. Изследванията с рентгенова фотоелектронна спектроскопия показваха, че повърхността на филмите е обогатена на ZnO . С нарастване на концентрацията на допанта W нараства и фотокаталитична активност на филмите по отношение разлагането на багрилото метил-оранж.

Съвместно с колеги от ХТМУ-София са изследвани електрохимично получени антикорозионни покрития върху алуминиева сплав. С рентгенова фотоелектронна спектроскопия са изследвани съставите на три серии покрития, а именно цериеви конверсионни покрития, покрития получени чрез анодизация в различни електролитни среди и алуминиеви сплави и цериеви фосфатни покрития дотирани с различни елементи.

Съвместно с учени от Франция са извършени изследвания с фотоелектронна спектроскопия на мезопорести материали на основата алуминиев оксид-титанов оксид. При техния синтез са използвани хитинови нанопръчки като темплейти за мезопорите. Материалите са интересни като катализатори за сяроочистване.

Съвместно с колеги от Германия с метода спектроскопия на енергетичните загуби на електроните (HREELS) е изследван тънък слой (4 монослоя) NiO върху повърхност Ag(100).

Екологични изследвания върху повърхностни водни системи и почви

Проведени са мониторингови изследвания на води в Поморийско езеро (защитена местност) и в местността "Пода" край Бургас (защитена местност). Определени са физикохимичните характеристики, съдържанието на основни компоненти, на нутриенти и на тежки метали в изследваните води.

Изследвани са отпадни води от хвостохранилището на "Асарел Медет" АД с цел тяхната неутрализация. Разработена е схема за очистването им с използването на природни суровини.

В. Оползотворяване на природни ресурси

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

На базата на резултати от предишни изследвания върху стабилни и метастабилни равновесия в редица многокомпонентни системи е обяснена кинетиката на кристализация на многообразими соли. Посочено е, че за спонтанната им кристализация е необходимо формирането в разтвора на йонни форми или кълстери, които за кратко време образуват кристални зародиши. Най-ниско критично пресищане показват тези соли, които имат аналогични структурни мотиви в кристалната си решетка и в разтвора.

Въглерод-силиций съдържащи композитни материали от възобновяеми селскостопански отпадъци.

Пиролизирани оризови люспи бяха използвани за очистване на тиофен от моделно гориво. Постигната бе 92% -на степен на очистване на горивото от сяра. Установено беше връзката между текстурните и химичните характеристики на пиролизираните люспи и техния адсорбционен капацитет.

Г. Химични и физикохимични методи на анализ

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

Резултатите за макро- и микрокомпонентния състав на пет бутилирани български питейни води, получени с метода на рентгенофлуоресцентен анализ с пълно вътрешно отражение, бяха подложени на статистическа обработка. Данните от проведения кластерен анализ бяха използвани за класификацията им.

Продължиха изследванията върху определянето на макро- и микрокомпоненти в растителни материали. С методите на атомната спектроскопия в проби от растението *Phragmites australis* (обикновена тръстика) са определени токсичните и основните елементи. Резултатите са от значение по отношение биомониторинга на следи от метали във водни екосистеми. Определен е елементния състав на семена от тиква и пъпеш, както и на маслата, получени от тях. Описано е разпределението на есенциалните и токсичните елементи в системата семена/масла.

Разработена е процедура за микровълново разлагане и последващо ICP-AES определяне на Fe и Si в активирана медна шлака, както и след обработката ѝ с алкални разтвори.

Обработени са и сравнени резултатите от анализа на извлеката от течната фаза на флуидни включения в природен кварц от Маданско рудно поле, България, получени с помощта на атомноемисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-OES) и индуктивно свързана плазма с мас-спектрометрия (ICP-MS).

С оглед определяне съдържанието на тежки метали в колоидни разтвори на благородни метали е направена оценка за спектралните пречения около аналитичните линии на As, Be, Cd, Sb, Se, Ba, Cr, Cu, Zn, Mn и Pb в комплексна матрица състояща се от Al, Ca, Fe, Mg, Ti и P като пречещи елементи. Изчислена е фоновата еквивалентна концентрация за всички определяеми елементи.

Разширени са възможностите на наличния в ИОНХ искрово-дъгов спектрограф PGS2 по отношение регистрацията на сигнала и избора на спектрален интервал.

Аналитична химия на редки и разсеяни елементи и фитоизвличане на рений

Разработена е проста и ефективна процедура за извличане на рений от изсушена растителност само с вода, която може да се приложи в рениевия фитодобив. Методът е прост за изпълнение, екологично чист и е без необходимост от инвестиции за скъпоструващи инсталации.

Инструментални изследвания на неорганични и органични археологически материали с оглед проучване на технологичното развитие в днешните български земи от неолита до Късното средновековие: търсене на континуитет.

Продължи работата по изследване на оцветяването на археологични стъкла с метода рентгенофлуоресцентен анализ с пълно вътрешно отражение. По оптимизирана методика бе определено съдържанието на Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn в неизследвани проби от късноантични и средновековни стъкла.

2.1. Най-важно и ярко научно постижение

ИЧ спектроскопско изследване на взаимодействието на NO с редуциран цериев диоксид: Идентификация на N^{3-} и NO^{2-} като нови междинни продукти в конверсията на NO.

Следгоривният контрол на емисиите от азотни оксиди е основен проблем в екологичния катализ. В резултат на усилията на много изследователски групи и промишлени компании са предложени и разработени различни методи за каталитично обезвреждане на азотни оксиди. Много от катализаторите съдържат CeO_2 , като в хода на окислително-редукционния процес церият променя своята степен на окисление. Търсенето на по-ефективни технологии продължава и за създаването на нови материали и процеси е необходимо детайлно познаване на механизма на взаимодействие на азотен оксид с твърди повърхности.

С помощта на изотопно маркиране са ревизирани редица от предложените досега отнасяния на ИЧ ивици на оксо-съединения на азота на повърхността на цериев диоксид. Установени са два нови пътя на редукционно преобразуване на NO върху CeO_2 . Съгласно единия от тях, NO реагира с Ce^{3+} с формиране на повърхността на дианиони на азотния оксид (NO^{2-}). Втора NO молекула се присъединява към тези съединения с получаването на хипонитрити, $[N_2O_2]^{2-}$, които след това се разлагат до N_2O . N_2O взаимодейства с редуцирания цериев диоксид, формирайки N_2 . Другият път включва окисляване на Ce^{3+} до Ce^{4+} от NO и образуване на повърхностни азиди, N^{3-} . Азидите са силно инертни към NO или O_2 поотделно, но лесно взаимодействат със сместа от двата газа. Повърхностните съединения NO^{2-} и N^{3-} са установени за първи път върху твърди повърхности. Тяхната относителна концентрация зависи силно от морфологията на цериевия диоксид. Това дава възможност за дизайн на адсорбенти и катализатори, селективни към един от пътищата на конверсия.

(Колектив с ръководител чл.кор. проф. Константин Хаджииванов)

2.2. Най-важно и ярко научно-приложно постижение

Ефективен подход за оценка на екологичния статус на природни води и почви.

Екологичният статус на водите и почвите зависи не само от вида и концентрацията на замърсителите, но и от тяхната химична форма. Все още мониторинговите изследвания за контролиране качеството на водните басейни и почви определят само тоталното съдържание на някои типични замърсители, тъй като аналитичните методи за определяне формите на елементите са специфични по отношение на ограничен брой химични форми, изискват специална техника и себестойността на анализа е висока.

В ИОНХ е предложен подход комплексна екологична оценка на повърхностни води и почви. Той включва анализ на химичния състав на водите и на почвите и обработването им с различни математически модели за термодинамично моделиране - модел на йонна асоциация, на йонно взаимодействие и на специфично метал-органично комплексообразуване. Предложението има предимствата, че позволява прецизно изчисляване разпределението на разтворените химични форми на макро- и микрокомпонентите във всички видове природни води (сладки, солени и хипер-солени) и на мобилните йони в почвите. Методът е евтин и лесно приложим и е препоръчителен за контролните лаборатории, отчитащи екологичен статус на води и почви. Приложимостта му е доказана върху води и почви от района на Поморийско езеро (защитена местност) и местността "Пода" – Бургас (защитена местност).

(Колектив: доц. д-р Стефка Тепавичарова, доц. д-р Диана Рабаджиева, ас. Антонина Ковачева)

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 2015 г. учени от ИОНХ са били ръководители на 6 теми по междуакадемични договори и споразумения: 1 - с Израел, 1 – със Сърбия, 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. 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 2015 г. се работеше по 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 нанокмозитни 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 2015 година ИОНХ изпълняваше проект по Седмата рамкова програма на европейската комисия (подпрограма „Енергия“) на тема „Енергоефективни смесени матрични мембрани за улавяне на CO₂, базирани на метал-органични структури“ (акроним M4CO₂). M4CO₂ е мащабен съвместен изследвателски проект, в който участват 16 научни организации от 8 страни и е финансиран от ЕК с 10 милиона евро. Проектът е четиригодишен и е стартирал от 1 януари 2014 г. Целта на проекта е да разработи нови композитни мембрани за след- и предгоривно улавяне на CO₂ за електроцентралите и енергоемките предприятия на базата на специално синтезирани метал-органични структури и полимери. През изминалата година ИОНХ концентрира усилията си върху охарактеризирането на материали от 1^{ba} и 2^{pa} генерация поръзни метал-органични структури и изследване на адсорбцията на целевите газове (CO₂ и H₂)

с помощта на *in situ* инфрачервена спектроскопия. Един от най-важните резултати е свързан с изясняване на механизма на структурните преходи (т.н. “дишане”) на метал-органичната структура алуминиев хидроксотерафталат (известна още като MIL-53(Al)) в присъствие на CO₂. ИЧ спектрите на изотопно белязани CO₂ смеси адсорбирани върху MIL-53(Al) показват формирането на симетрични димерни структури (CO₂)₂, свързани с две различни структурни ОН групи, което води до свиване на порите на метал-органичната структура

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 99 публикации през 2014 г. в реферирани и индексирани издания 41 са със съавтори от чужбина.

Командировките в чужбина на учените от ИОНХ през 2015 г. са били 42, от които една е специализация, а 19 – участия в научни форуми. С изключение на две командировки, престоят на които е бил финансово осигурен по линия на ЕБР-БАН, останалите командировки били за сметка на собствените средства на ИОНХ и/или от приемащата страна.

Десет чуждестранни учени са посетили ИОНХ през 2015 година.

ИОНХ бе съорганизатор на Шестия международен симпозиум „Съвременни микро- и мезопорести материали”, който се проведе в периода 06-09 септември 2015 година в Поморие. Този научен форум се провежда на всеки две години у нас, като организаторите му са ИОНХ-БАН, ФХФ на СУ „Св. Климент Охридски” и Лабораторията по катализ и спектроскопия в град Каен, Франция, със съдействието на Българската зеолитна асоциация. Участниците в Шестия симпозиум бяха над 100, като около 60 % от тях бяха чужденци от 25 страни.

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 2015 година в ИОНХ са обучавани 13 докторанта: 3-ма по специалност „неорганична химия”, 3 – „аналитична химия”, 1 - „химична кинетика и катализ” – 1 и 6 - „химия на твърдото тяло”. През годината са зачислени двама докторанта, от които един задочна докторантура и един на самостоятелна подготовка. Към 31.12.2015 г. броят на докторантите е 9, от които само един е редовна докторантурантура, шест - задочна и двама – на самостоятелна подготовка. Трима докторанти са защитили дисертациите си през 2015 г.. Темите на дисертациите са съответно: „Разработване на валидирани методи за атомно-абсорбционно определяне на токсични елементи във води”, „Синтез и изследване на оксиди с перовскитоподобен тип структура” и „Нанесени наноразмерни металоксидни катализатори за редукция на NOx с въглероден оксид, водород и/или метан”.

През 2015 г. завърши изпълнението на проект по оперативната програма „Развитие на човешките ресурси”, схема „Подкрепа за развитието на докторанти, пост-

докторанти, специализанти и млади учени” на тема „Създаване на висококвалифицирани специалисти по съвременни материали за опазване на околната среда: от дизайн към иновации”. В рамките на този проект бяха изнесени лекции от наши и чуждестранни учени върху високотехнологични нови материали. Петима учени от Института, съвместно с колеги от ИК-БАН, са автори на книгата "Експериментални методи в изследванията на материали с приложение за опазване на околната среда", която е подходящо учебно помагало за обучение на докторанти и млади учени. Проведено бе и обучение по специализиран английски език.

През годината в ИОНХ бяха избрани 4-ма главни асистента.

Учен от Института е ръководител 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.

Учен от ИОНХ е бил ръководител на специализант от ХТМУ (студент-магистрант).

Учен от Института е чел 3 специализирани курса за докторани (общо 90 часа) към Центъра за обучение – БАН. Темите са съответно: „Изчислителни методи в неорганичното материалознание”, „Теоретична спектроскопия” и „Химия на координационните съединения”. Няма учени, които да са чели лекции или водили упражнения и семинарни занятия във висши училища.

В периода 28.09. – 03.10.2015 в София бе проведена международна школа „Увод в уточняването на кристални структури по метода на Ритвелд”, на която ИОНХ бе съорганизатор (заедно с Българското кристалографско дружество и Института по минералогия и кристалография – БАН). Програмата бе насочена към запознаване на участниците с основите на метода на Ритвелд за обработка на данни от прахова дифракция и включваше лекции и практически занятия. Участници в Школата бяха 46 млади учени, студенти и докторанти от 15 страни - Балканския регион (България, Сърбия, Македония, Хърватска, Словения, Косово, Румъния, Турция), Русия, Словакия, Украйна, Израел, Белгия, Германия, Узбекистан.

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 серията медицинска козметика *Sea Stars*, както и стабилизирана луга *Solilug* и основен магнезиев карбонат (магнезия алба), които са на основата на черноморската луга. През 2015 година са разработени технологиите, регистрирани са и е организирано производството на 17 нови продукта с марката *Black Sea Stars*. По поръчка от бизнеса са разработени 3 нови козметични продукта от марката *Argamin*, която е на основата на растителни масла. Финансирането на разработките е от средствата от продажбата на готови продукти. Общо 184 продукта с марките *Solilug*, *Sea Stars* и *Black Sea Stars* и 3 продукта с марката *Argamin* са нотифицирани в CPNP козметичната база данни в Брюксел.

Три заявки за патенти с автори от ИОНХ са в процедура. ИОНХ поддържа 6 защитни документа, а защитата на едно изобретение е спряна през 2015 година.

ИОНХ има споразумение за проучване с фирмата *Haldor Topsøe*, Дания, за определяне на скоростта на реакциите върху катализатори за пълно окисление. Извършени бяха изпитания на индустриални катализатори, производство на фирмата.

Определени са кинетичните параметри на реакциите на пълно окисление на органични вещества и въглероден оксид. Проведени бяха тестове в различен мащаб: от лабораторни каталични реактори до експерименти в пилотна инсталация за работа с монолитни катализатори. Изработена и пусната в експлоатация бе нова апаратура за получаване на данни за термичната и хидротермалната стабилност на монолитни индустриални катализатори.

7. Стопанска дейност на ИОНХ

Стопанската дейност на ИОНХ през 2015 г. се осъществява под формата на вътрешен договор с Института и включва производство и продажба по поръчки от фирми дистрибутори и индустриални фирми на разработените продукти от сериите *Sea Stars*, *Black Sea Stars*, *Solilug* и *Argamin*, с обща стойност на приходите от продажба 344 030 лева (с ДДС). Организирано е производство на 20 нови продукта за медицинската козметика, така че общият брой на произвежданите продукти стана 134. Новост е, че е започнато разработването на козметични продукти и за други марки по тяхна поръчка. Част от получените средства са инвестирани в сградния фонд на базата в Бургас, както следва: изцяло е подменена фасадната стена на халето, като са използвани термоизолационни панели; ремонтирани са, термо- и хидроизолирани две стаи за склад за готова продукция и една стая за работниците; изградена е нова инсталация за омекотена вода, необходима за производството; ремонтирана е електрическата система на сградата; подменена е част от канализацията на сградата; подменени са уредите за противопожарна охрана.

Друг вид стопанска дейност на ИОНХ е извършването на сервизни анализи, от които са постъпили 38 637 лева за 2015 година.

ИОНХ има сключен договор с фирма „Авенд” ООД отдаване място във фойето на третия етаж на бл 11 на БАН за кафе-автомат за сумата 60 лв. на месец.

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

8. Кратък анализ на финансовото състояние на ИОНХ

През 2015 г. приходите на ИОНХ се формират от:

- бюджетна субсидия – 1 137 306 лева;
- приходи от лихви – 36 лева;
- приходи от продажба на продукцията – 344 030 лева (вкл.ДДС);
- приходи от такси обучение докторанти – 1680 лева;
- приходи от извършени анализи – 38 637 лева;
- от договори с чуждестранни фирми – 91 630.57 лева (вкл. отчисленията за базовата организация);
- трансфери от Фонд „Научни изследвания” – 106 353. 56 лева, от тях приведени на съизпълнители 83 325 лева;

- трансфер от МИЕ, НФ „Конкурентоспособност” по договор BG161PO003-1.2.04-0065-C001 – 921 027.48 лева

- трансфер от ЕСФ чрез ФНИ по проект от оперативната програма „Развитие на човешки ресурси” BG051PO001-3.3.06-0050 – 131 432.84 лева

- трансфер от БАН-Администрация за финансиране на 3 проекта с Македония – 14 910 лева;

- текущи дарения от страната – 3200 лева;

- приходи от продажба н бракувани активи – 3056 лева.

Това означава, че Институтът е получил средства извън бюджетната субсидия на стойност 1 655 993.45 лева или съотношението на средствата от бюджетната субсидия към собствените средства на Института за 2015 г. е 41:59

Върнат беше заема към БАН-Администрация за изпълнението на проекта BG161PO003-1.2.04-0065-C001 по ОП „Конкурентоспособност” – 430 000 лева

С бюджетната субсидия са покрити изцяло разходите за заплати (932 815 лева), осигуровки (130 314 лева), обезщетения при пенсиониране, за нови докторски степени и академични длъжности (18 617 лева) и 18 900 лева за стипендии. За режийни разходи – ток, вода и парно, са изразходвани също собствени средства – 66 580 лева.

Първоначалната субсидия, определена с утвърдения бюджет на Института за 2015 година в размер на 1 118 689 лева, беше завишена в края на годината с 18 617 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 2015 беше 670.17 лв.

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

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

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.

-