

Институт по физикохимия „Акад. Ростислав Каишев”

**Годишен научен отчет
за 2019 г.**

ПО ТЕМАТИКА 1: Авангардни материали и технологии на базата на електрохимично получени метални, сплавни и модифицирани полимерни покрития със защитни, декоративни и електрокаталитични свойства

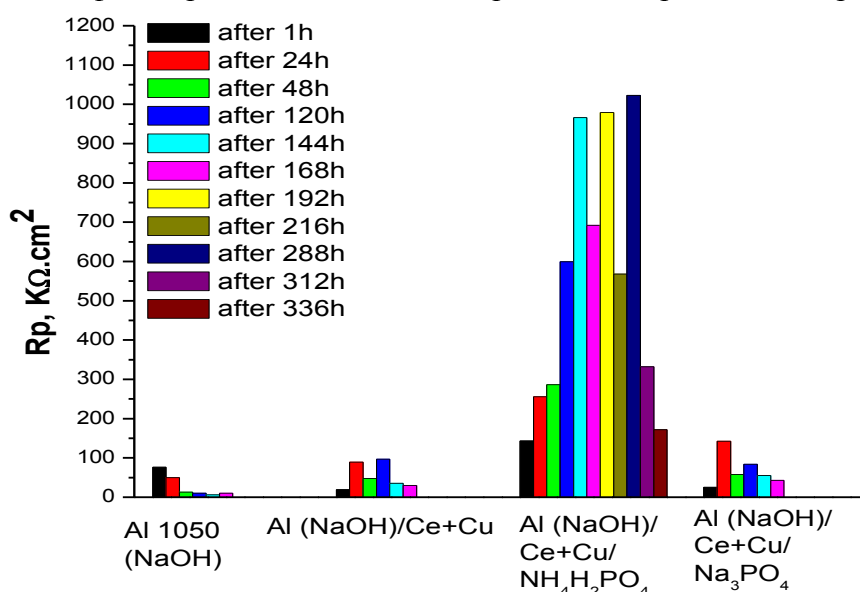
Задача:1.1. ОТЛАГАНЕ НА ТЪНКИ ФУНКЦИОНАЛНИ ОКСИДНИ СЛОЕВЕ ВЪРХУ СТОМАНЕНИ И АЛУМИНИЕВИ ПОДЛОЖКИ

1. Описание на постигнатите резултати

С цел получаването на смесени $(\text{CeO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ конверсионни защитни слоеве върху нисковъглеродни стомани от типа Ст08КП, бяха разработени неводни нитратни разтвори на основата на $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, в които съотношението на Ce^{3+} и Al^{3+} варираше от $\text{Ce}^{3+} : \text{Al}^{3+} = 1:3$ g-ions/L до $\text{Ce}^{3+} : \text{Al}^{3+} = 17:1$ g-ions/L. В качеството на разтворител бе използван диметилформамид. При това, химичният състав, респ.сътношението на CeO_2 и Al_2O_3 в отложените върху стоманата защитни слоеве, бяха променяни в широки граници. С цел установяване на влиянието на това съотношение върху корозионното поведение на системите $(\text{CeO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ /Ст08КП бяха построявани моделни, поляризационни, потенциодинамични криви (в 0.5M Na_2SO_4 в качеството на моделна корозионна среда, при скорост на разгъвка на потенциала 1 mV/s), въз основа на които бяха определяни основните им корозионни параметри (E_{ocp} , i_{ocp} , E_{OCP}) както и степента на защита (Z) на конверсионните слоеве. Измервано бе и изменението на поляризационното съпротивление (R_p , $M\Omega\text{cm}^2$) на изучаваните образци в 0.1M NaCl и 0.5M Na_2SO_4 . Установено бе, че при конверсионна обработка на нисковъглеродната стомана във формамидни разтвори (както при защитата на алуминий и неръждаема стомана, с формиране върху тях $(\text{CeO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ конверсионни слоеве от алкохолни или водни разтвори) корозионното й поведение се подобрява като най-висока степен на защита се регистрира при образците, получени при съотношение на $\text{Ce}^{3+} : \text{Al}^{3+} = 17:1$ g-ions/L. Същевременно бе направено заключението, че този положителен ефект, изразяващ се в: отместването (~ 80 mV) на корозионния потенциал E_{ocp} в положителна посока; двукратното понижаване на корозионния ток i_{ocp} ; повишаването на R_p и степента на корозионна защита Z , при стомана Ст08КП, се изяснява в по-ниска степен в сравнение с установеното по-рано действие на $(\text{CeO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ конверсионни слоеве върху обекти/подложки от алуминий и неръждаеми стомани. Възможното обяснение на получените резултати може да бъде свързано както с настъпващите промени в химичния състав на повърхността на системата $(\text{CeO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ /Ст08КП, така и с формирането върху нея на по-разтворими (с времето на експонация в агресивната среда) корозионни продукти.

Осъществено е охарактеризиране на защитната способност на цериево-оксидни конверсионни покрития, отложени върху алуминий Al 1050 от разтвор съдържащ 0.5M $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 1 \times 10^{-5}$ M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, към който не е добавен окислителен агент (H_2O_2 или KMnO_4), при стайна температура и време на имерсия 120 мин. Преди отлагането на конверсионните слоеве върху алуминиевите подложки, те бяха подлагани на предварителна обработка в разтвор на 1.5M NaOH . С цел повишаване на защитната им способност, конверсионните покрития бяха третирани допълнително в разтвори на Na_3PO_4 или $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Корозионните изпитания на изследваните образци бяха осъществявани в разтвор на 0.1 M NaCl , с метода на поляризационното съпротивление (R_p), даващ възможност за оценка на промяната в корозионното поведение на изучаваните системи при осъществяването на реален корозионен процес в условията на

саморазтваряне. Тези резултати бяха интерпретирани въз основа на данни от XPS анализи на повърхността на изучаваните системи (след всяка от осъществяваните стъпки на имерсионна обработка), респ. оценка на влиянието на формиращите се корозионни продукти по време на протичащите корозионни процеси, при продължителна експонация в корозионната среда. От получените резултати, част от които са представени на Фиг. 1, следва, че допълнителната обработка на цериевооксидните конверсионни слоеве в разтвори на прости и комплексни фосфатни йони води до подобряване на защитната им способност. Особено силно този ефект е изразен при допълнителната обработка в амониево-фосфатен разтвор (регистрирано над 10-кратно повишаване на R_p). Наред с това, вследствие на допълнителното фосфатно третиране на конверсионните слоеве, силно се удължава (с над 168 ч (седем денонощия), респ. 336 ч (14 денонощия) и времето на запазване на много високо R_p , респ. защитен ефект, при експонацията на образците в корозионната среда.



Фиг. 1. Зависимост на изменението на R_p от времето на експонация в 0.1 M NaCl на Al подложка след:

- ✓ предварителното й третиране в NaOH (Al 1050 (NaOH));
- ✓ предварителното й третиране в NaOH и имерсионното отлагане на цериево-оксидно конверсионно покритие (Al(NaOH)/Ce+Cu);
- ✓ предварителното й третиране в NaOH и имерсионното отлагане на цериево-оксидно конверсионно покритие, последвано от фосфатна обработка в $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$;
- ✓ предварителното й третиране в NaOH и имерсионното отлагане на цериево-оксидно конверсионно покритие, последвано от фосфатна обработка в Na_3PO_4 .

2. Публикации

1. D. Guergova, E. Stoyanova, I. Avramova, D. Stoychev, "Electrochemical deposition of mixed Ce-Al oxide layers on stainless steel and assessment of their corrosion-protective ability", Revista de Chimie, 70, No. 9 (2019), pp. 3419-3427, ISSN: 0034-7752, ISI IF: 1.605, Q3
2. S. Cherneva, D. Guergova, R. Iankov, D. Stoychev, "Investigation of mechanical properties of mono - and multilayer alumina and ceria films using finite element modeling and nanoindentation experiments", Journal of Engineering Materials and Technology-January 2019, Vol. 141/011006-1–011006-10; ISSN:0094-4289, 15288889; DOI:10.1115/1.4040593, SJR:0.468, ISI IF:1.354, Q2

3. Участие в национални и международни конференции

Участие с постерен доклад: „Influence of the processes of additional phosphate post-treatment of ceria conversion layers deposited on Al 1050 on their corrosion protective behavior“ R. Andreeva, E. Stoyanova, A. Tsanev, D. Stoychev в Twenty-first international summer school on vacuum, electron and ion technologies, 23 – 27 September, 2019, Sozopol, Bulgaria

4. Работен колектив за 2019 г.

дхн Д.Стойчев, доц. д-р Е.Стойанова, ас. д-р Р.Андреева

През периода е осъществена успешна защита на дисертационен труд на тема: „Получаване и корозионно охарактеризиране на конверсионни, несъдържащи Cr^{6+} , защитни покрития върху алуминий“ на докторант Р. Андреева на 07.02 2019 г.

5. План за работа през 2020 г.

Планира се изучаването на влиянието на процесите на получаване и уплътняване на конверсионни филми в зависимост от:

- ✓ концентрацията на компонентите на разтворите, съдържащи подходящи катиони и аниони (фосфати на едно и двузместени амониеви соли, йони на металите от групата на лантанидите (La, Pr и др.), Mo, V, Zr, Li, вкл. техни F съединения и др.
- ✓ рН и температурата;
- ✓ времето на имерсионна обработка и др.

върху защитната способност на формираните оксидни слоеве;

Ще бъдат проведени аналитични изследвания (XPS, SEM, EDS, XRD и др.) на химичния състав, валентното състояние и структурата на защитните конверсионни филми като функция на състава и режима за уплътняване.

Ръководители на задача: дхн Д. Стойчев
доц. д-р Е. Стоянова

Задача:1.2. ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ОТЛАГАНЕ НА ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНИ СПЛАВНИ ПОКРИТИЯ

1. Описание на постигнатите резултати

Отлагане на сплави на индий със сребро, паладий и злато

В рамките на международното сътрудничество с колеги от Италия и Словения са проведени изследвания върху повърхностния състав на електролитно получени микро- и нано-структурирани покрития от сплав сребро-индий при използване на синхротронно базирана сканираща фотоелектронна спектроскопия. Показани са възможностите на метода за анализ в дълбочина на електролитно отложените сплавни слоеве при наличие на пространствено-времеви структури на тяхната повърхност. От повърхността на покритията последователно са разпрашвани слоеве с дебелини от 2, 4, 10, 20, 50, 65 и 90 нанометра и са проследени измененията на структурите в дълбочина. Възможното награвяване на оригиналната повърхност е проследено чрез атомно силова микроскопия, при което е установено, че то е незначително и не влияе съществено върху измерените изменения на състава в дълбочината на покритието. Показано е разпределението на химичните състояния на сребро и индия с висока

пространствена и спектрална резолюция позволяваща получаването на тримерно изображение на структурите. Резултатите са публикувани в международно списание.

Проведени са моделни изследвания по реакционно-дифузионния модел посветени на възникването на спирални вълни (структури) върху сферичен електрод. Сферичната геометрия представлява значителен практически интерес при избора на електроди за проточни и метал-въздушни батерии. Показано е, че спиралните вълни възникват поради взаимодействието на два специфични параметъра – единият кинетичен - отговарящ за динамиката на осцилациите в системата, а другият – пространствен, свързан с размера на домените. Направени са числени симулационни експерименти и резултатите са сравнени с практически получени структури при покрития от сплави сребро-индий и индий-кобалт върху сферични медни електроди. Резултатите са публикувани в международно списание с висок импакт фактор.

Довършени и обработени са окончателно резултатите от няколко годишни изследвания върху електролитното получаване на сплави на индия с паладий и злато. Получени са значими резултати от съществен научен и практически интерес. Същите през годината са оформени и представени в дисертационен труд успешно защитен от инж. Мартин Георгиев.

2. Публикации

1. Benedetto Bozinni, Danjela Kuscer, Matteo Amati, Luca Greogatti, Patrick Zeller, Tsvetina Dobrovolska, Ivan Krastev. Spatially Resolved XPS Characterization of Electrochemical Surfaces. 2, MDPI, 2019, DOI:10.3390/surfaces2020022, 295-314
2. Deborah Lacitignola, Ivonne Sgura, Benedetto Bozzini, Tsvetina Dobrovolska, Ivan Krastev. Spiral waves on the sphere for an alloy electrodeposition model. Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation, Volume 79, 2019, 104930, 79, Elsevier, 2019, ISSN:ISSN 1007-5704, DOI:https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2019.104930, 104930. ISI IF:3.967, Q1 – оглавява ранглистата

3. Работен колектив за 2019 г.

дхн Иван Кръстев, д-р Мартин Георгиев, докторант Васил Костов

4. План за работа през 2020 г.

През 2020 г. ще бъде работено в следните направления:

1. Продължаване изследванията върху отлагането на сплави паладий-индий с цел получаването на паладиеви покрития с повишено съдържание на индий, с ниски вътрешни напрежения (без напукване) и значително по-голяма дебелина. Изследване влиянието на различни комплексобразуващи вещества и инхибитори на реакцията на отделяне на водорода. Структурни изследвания и изследвания на свойствата на получените покрития (твърдост, грапавост, вътрешни напрежения, трибологични и електрични свойства).

2. Изследвания върху отлагането на дебели покрития от сплав злато-индий със син цвят и определяне на техните свойства (твърдост, грапавост, вътрешни напрежения, трибологични и електрични свойства, както и корозионни отношения).

Екип: Мартин Георгиев, Иван Кръстев

Ръководител на задача: дхн Ив. Кръстев

Задача:1.3. ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ПОЛУЧЕНИ СПЛАВИ, НЕСЪДЪРЖАЩИ БЛАГОРОДНИ МЕТАЛИ, ЗА ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧНИ ЦЕЛИ

1. Описание на постигнатите резултати

Национална научна програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита (ЕПЛЮС)” - РП 1.3. Получаване на водород чрез електролиза на вода. Задача 1.3.1. Авангардни катализатори, каталитични носители и електроди, мембрани и мембранни електродни пакети за електролиза на вода в клетки с полимерен електролит

Целта е да бъдат разработени високо ефективни и стабилни електродни материали на основа мултикомпонентни катализатори чрез пълна замяна на традиционно използваните въглеродни носители и замяна на благородния метал. Ключов момент за постигане на целта е избор на подходяща подложка и процедурите свързани с нейното предварителното третиране преди нанасянето на каталитичния материал.

За получаването на ефективни и стабилни електродни материали е необходимо заедно с каталитичния материал да бъде подбран подходящ субстрат както и процедурите свързани с неговата предварителна обработка и активация. За да се избегне въглерод съдържащи носители, бе използвана никелова мрежа като подходящ субстрат за електрохимичното синтезиране на катализатора. Върху субстрата се нанася паста от тefлонова емулсия, в която са хомогенизирани никелови частици, представляващи центрове, върху които електрохимично се отлага каталитичния материал. Така приготвените електроди бяха синтеровани в аргонова атмосфера при три различни температури - 320°C, 340°C и 360°C с цел подобряване адхезията към колектора никеловата мрежа чрез омрежване на тefлона. В резултат от прилагане на определени условия за ецване на никеловите центрове с подходящ реагент, върху синтерованите електроди бяха получени равномерно разпределени островни покрития от NiFeCoP. Изследвана бе морфологията на островни структури от NiFeCoP електроотложени върху синтеровани и несинтеровани електроди. Установено бе влиянието на ецващия реагент и времетраенето на импулса върху степента и формата на запълване на повърхността с островни структури.

Каталитичната активност по отношение водородната и кислородната реакции бе оценена от тафелови криви в алкална моделна среда. Установено бе, че синтерования електрод в отсъствие на каталитичен материал показва най-ниски стойности на тока както за водородната така и за кислородната реакция. Електрохимичното отлагане на островни структури върху електродната повърхност, независимо от предварителното активиране, значително подобрява електрокаталитичните характеристики на материала. Най-добра каталитична активност за електролизата на вода показват, отложени NiFeCoP островни структури при галваностатичен импулс от 10 сек. върху електрод предварително третиран в разтвор на сярна киселина. За да се провери влиянието на геометричния фактор, бе изчислена реалната повърхност чрез капацитивни криви. Представянето на резултатите в зависимост от реалната повърхност дава възможност да се оценят каталитичните материали като се елиминира геометричния фактор. И в този случай, сплавта електроотложена при галваностатичен импулс от 10 сек. показва най-добри електрокаталитични характеристики по отношение на водородната и кислородна реакции.

В търсене на алтернативен субстрат, бяха разработени електролити за химично отлагане на FeNiP сплав върху предварително активирани TiO₂ наночастици. Варирайки състава на електролита и условията на процеса (pH, t° и време на отлагане) беше получен нанокаталитичен материал от типа core-shell, съдържащ различно съдържание на Fe, Ni и P. Първоначалните тестове относно електрокаталитичната

активност на получените материали, проведени в алкална среда, показват по-добри резултати за материала с по-голямо съдържание на фосфор и желязо.

В заключение :

Направен е избор на подходяща подложка (субстрат), несъдържаща въглерод и са уточнени процедурите свързани с нейното предварителното третиране преди нанасянето на каталитичния материал.

Електрохимично са отложени островни структури от NiFeCoP върху тази подложка и са изследвани техните каталитични характеристики по отношение на водородната и кислородна реакции в алкална среда. Най-добра електрокаталитична активност демонстрира сплавта електроотложена при галваностатичен импулс от 10 сек. върху синтеровани електроди предварително активирани в сярна киселина.

Химично отложена FeNiP сплав върху предварително активирани TiO_2 наночастици е предложена като алтернативен електроден материал за разлагане на водата.

2. Участие в национални и международни конференции

Rashko Rashkov, Vasil Bachvarov, Marina Arnaudova, Galin Borisov, „Novel catalysts for water splitting“, 7th Regional Symposium on Electrochemistry for South-East Europe, May 27-30, 2019 Split, Croatia.

За периода са установени 44 цитата

3. Работен колектив за 2019 г.

доц. д-р Рашко Рашков – ръководител на подзадача – 1.3.1.; проф. д-р Николай Божков; доц. д-р Женья Георгиева; инж. Васил Бъчваров; ас. Марина Арнаудова; инж. Нина Димитрова - докторант

4. План за работа през 2020 г.

Разработване на високо ефективни и стабилни електродни материали на основа мултикомпонентни катализатори, хомогенно разпределени при скалиране на геометричните размери на електродите до 50 cm^2 . Целта е чрез използване на мултикомпонентни катализатори при скалиране на геометричните размери на електродите да се разработят и охарактеризират високо ефективни материали, демонстриращи добра механична и корозионна устойчивост за електролиза на вода.

Ще продължи използването на невъглеродни носители: TiOx; Ti-кече; Ni- мрежа

Ръководител на задача: доц. д-р Р. Рашков

Задача:1.4. ФОРМИРАНЕ НА КОНВЕРСИОННИ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНИ ФИЛМИ ВЪРХУ ЦИНКОВИ И АЛУМИНИЕВИ СПЛАВИ

1. Описание на постигнатите резултати (за алуминиеви сплави)

Бе изучено влиянието на предварителната обработка на алуминия (преди нанасяне на цериево-оксидния конверсионен слой) и допълнителната последваща фосфатна обработка на покрита с цериево-оксиден конверсионен слой Al подложка, върху корозионно-защитното и поведение. Важна особеност при тези изследвания бе включването на „pre-“ и „posttreatment“ операции, вследствие на които химичният състав и химичното състояние на елементите на формираните цериево-оксидни конверсионни покрития се променя в широки граници. Тези изследвания дават

възможност за изясняване на ролята на същинското защитно, конверсионно, цериево-оксидно покритие и на допълнително отложения върху него фосфатен слой върху корозионната защита на алуминия. При това бе:

✓ Установено, че в зависимост от условията на предварителна подготовка на Al 1050 (в 1.5M NaOH или последователно в 1.5M NaOH и 5M HNO₃) и на последващата (след формирането на конверсионния CeO_x слой) фосфатна обработка в разтвори на Na₃PO₄ или NH₄H₂PO₄, отношението на Ce⁴⁺/Ce³⁺ (респ. CeO₂/Ce₂O₃) в защитния конверсионен слой може да бъде варирано в широки граници (от 1 до 85%, ат.) като наред с тях се формират и смесени алуминиеви и цериеви фосфатни съединения от типа: AlPO₄ и AlOOH; Ce₂O₃+CeO₂ + CePO₄ и нестехиометрични съединения на PO₄³⁻, P₂O₅ (P₄O₁₀) и PO₃⁻ на Al и Ce.

✓ Показано бе, че за образци с формиран конверсионен слой след предварително активиране на алуминиевата повърхност в разтвор на NaOH и последващо уплътняване съответно в разтвори на Na₃PO₄ или NH₄H₂PO₄, последното има по-силно изразено влияние както върху структурата, морфологията и плътността/порестостта на конверсионните слоеве, така и върху кинетиката на катодната реакция на редукция на кислород, при протичането на реален корозионен процес в 0.1M NaCl корозионна среда. Своеобразното „запечатване“ на конверсионния слой и в двата вида фосфатни разтвори, при този тип предварително активиране, води до отместване и на анодните потенциодинамични криви към по-положителни потенциали и по-ниски стойности на корозионните токове в условията на анодна поляризация. В този случай обработката в разтвор на NH₄H₂PO₄ има също по-силно изразен бариерен ефект по отношение на процесите на анодно разтваряне на алуминиевата подложка като степента на защита от корозия достига максимална стойност (97%).

✓ Установено бе, че при двустепенна предварителна обработка в разтвори на NaOH и HNO₃ и допълнително уплътняване на образците - съответно в горещи разтвори на Na₃PO₄ и NH₄H₂PO₄ - фосфатната обработка води до отместване на корозионните потенциали на системите в положителна посока (с от 110 mV до 170 mV), в зависимост от вида на фосфатния разтвор за уплътняване. Силното отместване на корозионните потенциали в анодна посока е указание за увеличаване съпротивлението на системите към локална корозия.

✓ Показано бе, че наличието на вторични фази от вида Al₃Fe в алуминиевата матрица е предпоставка за възникването на микрогальванични двойки между вторичните фази и алуминия като е доказано, че ефективната защита на алуминиевата повърхност с помощта на цериево-оксидни конверсионни филми се изразява в елиминиране действието на гальваничните двойки, обусловено от покриването/екранирането на интерметалните фази на желязото с конверсионен филм, което води до намаляване на електрохимичната активност на повърхността. Изчислената степен на защита от корозия на база определените стойности на корозионните токове, при двустепенната предварителна обработка, е съответно 56.3% - при допълнителното уплътняване на конверсионните филми, в разтвор на Na₃PO₄ и 88.9% - при уплътняване в разтвор на NH₄H₂PO₄. В обобщен вид получените, анализирани и обобщени резултати са докладвани пред VEIT 2019 Twenty-First International Summer School On Vacuum, Electron And Ion Technologies и ще бъдат публикувани в Journal of Physics: Conference Series под заглавие “Influence of the processes of additional phosphate post-treatment of ceria conversion layers deposited on al 1050 on their corrosion protective behavior” by R. Andreeva, E. Stoyanova, A.Tsanev, D. Stoychev.

✓ Проведени бяха XPS изследвания, с цел детайлното изучаване на влиянието на режима на предварителна подготовка и режима на уплътняване в разтвори, съдържащи фосфатни йони (Na₃PO₄, NH₄H₂PO₄), върху химичния състав и

химичното състояние на елементите на формираните конверсионни слоеве. Те показаха, че при свежо приготвените (as deposited) образци върху повърхността на изследваните системи се регистрират съответно: AlPO_4 и AlOOH ; $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ и CePO_4 ; PO_4^{3-} и P_2O_5 (P_4O_{10}). След експонирането им в корозионната среда в продължение на 168 при системата, третирана предварително в NaOH с последваща фосфатна обработка в Na_3PO_4 , в конверсионното покритие се регистрира силно понижаване на концентрацията на церий (до 1.1%) и отсъствие на фосфатен компонент в конверсионния слой. Докато при допълнителната фосфатна обработка в $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, дори след експонация в корозионната среда 336 ч, регистрираната концентрацията на церий се повишава (от 1.4 до 5.3 %), а на фосфора се понижава (от 14.1% до 5.2%). В обобщен вид получените, анализирани и обобщени резултати са публикувани в *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 72, 10, 2019, "XPS characterisation of the influence of phosphate post-treatment of chemically deposited ceria protective layers on aluminum" by R. Andreeva, E. Stoyanova, A. Tsanev, D. Stoychev

2. Публикации

1. R. Andreeva, E. Stoyanova, A. Tsanev, D. Stoychev, "XPS characterisation of the influence of the phosphate post-treatment of chemically deposited ceria protective layers on aluminum", *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, Tome 72, No 10 (2019) pp.1336-1342; ISSN 1310–1331 (Print), ISSN 2367–5535 (Online) ISI IF: 0.351, Q2
2. A. Eliyas, L. Dimitrov, E. Stoyanova, M. Fabian, "Synthesis and properties of binary V_2O_5 , + TiO_2 photocatalytic materials for wastewater and air decontamination", *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 20, No 1 (2019) pp. 265-275. ISSN 13115065; SJR:0.25, IF: 0.769, Q3

3. Работен колектив за 2019 г.

дхн Д. Стойчев, доц. д-р Е. Стоянова, д-р Р.Андреева

4. План за работа през 2020 г.

Ще бъдат разширени и продължени изследванията на влиянието на процесите на предварителна обработка върху скоростта на отлагане, структурата, състава и защитната способност на отлаганите конверсионни защитни филми върху алуминиеви сплави.

Ръководители на задача: дхн Д. Стойчев
доц. д-р Е. Стоянова

Задача:1.4. ФОРМИРАНЕ НА КОНВЕРСИОННИ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНИ ФИЛМИ ВЪРХУ ЦИНКОВИ И АЛУМИНИЕВИ СПЛАВИ

1. Описание на постигнатите резултати (за Zn и цинкови сплави)

През 2019 г. дейностите по Задача 1.4 бяха свързани с продължаване на работата по получаването на екологосъобразни конверсионни филми от пасивиращ състав на база съединение на Cr^{3+} върху композитни цинкови сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P . Целта бе оптимизиране на времето на обработка на покритията в състава за пасивиране. Бяха изпробвани две времена на третиране на сплавите в разтвора – 20 и 40 сек.

Установено бе, че времето на пасивация 20 сек. не е достатъчно - получават се непълтни конверсионни филми с лоша адхезия към композитните покрития. По-

нататъшните изследвания бяха проведени при време на пасивация на композитните сплави 40 сек.

Бяха определени корозионните свойства на композитните сплави преди и след обработка в разтвора за химично пасивиране на база тривалентно хромно съединение. Анализът на потенциодинамичните поляризационни криви показва, че наличието на конверсионен филм върху композитните сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P води до забавяне на процеса на разтваряне при анодна поляризация, т.е. демонстрира се ясно неговия позитивен ефект.

От проведените измервания по метода на Поляризационното съпротивление бе установено, че ситематата композитна сплав Zn-Fe-P / конверсионен филм показва най-високи стойности на $R_p - 14\,000\ \text{ohm.cm}^2$ в сравнение с непасивираната композитна сплав Zn-Fe-P и пасивирано цинково покритие.

Обработката на композитната сплав Zn-Ni-P в състава за пасивиране не води до нарастване на защитната и способност, измерена по метода на R_p .

2. Публикации

Резултатите от тези изследвания бяха обобщени и оформени под формата на публикация със заглавие: “Effect of Cr^{3+} -based conversion films on the corrosion behavior of composite ternary zinc alloys with embedded carbon nanotubes” с автори М. Пешова, В. Бъчваров, Ст. Виткова, Н. Божков, която беше подадена в международното научното списание *Transactions of the Institute of Metal Finishing*.

3. Работен колектив за 2019 г.

проф. д-р Н. Божков, химик В. Бъчваров, химик д-р М. Пешова.

4. План за работа през 2020 г.

През 2020 г. се предвижда продължаване на работата по задача “Формиране на конверсионни защитно-декоративни филми върху цинкови сплави” като ще бъде изследвано тяхната корозионна устойчивост и защитна способност в моделна среда, предизвикваща предимно обща корозия – $1\text{N Na}_2\text{SO}_4$.

Ръководител на задача: проф. д-р Н. Божков

Задача:1.5. ХИМИЧНО И ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ПОЛУЧАВАНЕ НА МЕТАЛНИ И СПЛАВНИ КОМПОЗИТНИ ПОКРИТИЯ ВЪРХУ ПОЛИМЕРНИ И МЕТАЛНИ ПОДЛОЖКИ

Задача:1.5.1. Химично получаване на метални и сплавни композитни покрития върху полимерни подложки и метални подложки

1. Описание на постигнатите резултати

1.1. Тестване на приложимостта на режимите на работа и съставите на разтворите за предварителна обработка върху различни диелектрични материали (напр. 3D-принтирани детайли и стъкла).

Проведени бяха изследвания относно режимите на работа и съставите на разтвори за предварителна обработка на ABS-образци (с различна резолюция и плътност на запълване) получени чрез различни 3D технологии. Успешно бяха метализирани

образците в различни по състав медни и никелови електролити, включително екологосъобразни. Получените резултати показаха, че досега използваната стандартна технология за метализиране на ABS образци може да бъде приложена и при 3D-принтираните образци.

1.2. Създаване на лабораторна методика за химично отлагане на тънки медни и никелови слоеве върху различни видове диелектрици, при което ще бъде приложена новата оптимизирана предварителна обработка.

Със създадената нова технология за обработка на различни диелектрични материали, бяха оптимизирани съставите и режимите на нови екологосъобразни електролити за химично отлагане на медни и никелови слоеве.

Новото при тези електролити е, че като редуктор в процеса на химично метализиране се използват Sn^{2+} йони, предварително адсорбирани върху повърхността на диелектрика в процеса на активиране.

Получените медни и никелови слоеве са тънки, но са достатъчни за опроводяване на една диелектрична основа с цел последващо удебеляване по електрохимичен метод.

Охарактеризирането на новите материали беше осъществено с помощта на сканиращ електронен микроскоп и микросондов анализ, атомно-абсорбционен анализ, рентгенова фотоелектронна спектроскопия и рентгено-структурен анализ.

а. Установяване на приложимостта на различни методи за активиране при отлагането на качествени метални слоеве върху анодирани алуминиеви образци.

Разработена е технология за активиране на алуминиевите образци, в която класическото колоидно активиране е заменено с последователна обработка в разтвори, съдържащи калаени (Sn^{2+}) и паладиеви (Pd^{2+}) йони - разтвори със слабо кисело рН, щадящо образците от анодиран алуминий.

б. Обработване и допълване на резултатите от изследванията с клетката на Devanathan-Stachurski и композитните Ni-P покрития, с включени частици.

Нагледна представа за степента на наводородяване на Ni-P покрития дават кривите на проникване на водород в алкална и кисела среда, снети с помощта на клетката на Devanathan-Stachurski. През сплавните покрития прониква част от отделящия се при катодната реакция водород, но значително по-малко, отколкото през електроотложения Ni. Влияние върху проникваемостта освен дебелината оказва и съдържанието на P в сплавта.

2. Публикации

1. S. Kozhukharov, Ch. Girginov, A. Tsanev, M. Petrova, *Elucidation of the Anodization and Silver Incorporation Impact on the Surface Properties of AA1050 Aluminum Alloy*, Journal of the Electrochemical Society, 166 (10), (2019), pp. C231-C242 (IF: 3.399), Q1
2. V. Chakarova, M. Georgieva, Ek. Dobрева, M. Petrova, "Study on the degreasing and etching operations in the pre-treatment of ABS dielectric aimed at obtaining quality chemically deposited nickel-phosphorus coatings", Trans. Inst. Metal Finishing ISSN: 0020-2967, 97 (4), (2019), pp. 197-202, (IF = 0.806), Q3
3. V. Chakarova, M. Monev, "Hydrogen evolution reaction on electroless Ni-P coatings deposited at different pH values", Bulg. Chem. Commun., ISSN: 0324-1130, 1 (51) (2019), (SJR = 0.137)

3. Участие в национални и международни конференции

1. M. Georgieva, "Obtaining of copper coatings on dielectrics from non-formaldehyde electroless copper plating bath", Proceeding of International conference on High Technology for Sustainable Development - HiTECH 2018, IEEE CONFERENCE RECORD #44934, 11-14 June 2018, Sofia, Bulgaria (2019)
2. V. Milusheva, M. Georgieva, B. Tzaneва, M. Petrova, „Electroless Copper Deposition into Anodic Aluminium Oxide on Aluminum Substrate“, Proceeding of XXVII International

Scientific Conference Electronics - ET2018, 978-1-5386-7039-2/18/\$31.00 ©2018 IEEE, September 13-15, 2018, Sozopol, Bulgaria (2019)

3. V. Milusheva, T. Karagyozev, B. Tzaneva, V. Videkov, "Effect of Treatment in Copper (II) Electrolyte on the Structure of a Copper/Alumina Nanocomposite", Proceeding of International conference on High Technology for Sustainable Development - HiTECH 2018, IEEE CONFERENCE RECORD, 11-14 June 2018, Sofia, Bulgaria (2019)

4. Работен колектив за 2019 г.

доц. д-р М. Петрова, гл. ас. д-р М. Георгиева, ас. В. Чакърва, докторант В. Милушева, химик Д. Лазарова

5. План за работа за 2020 г.

Продължаване на изследванията, свързани с приложимостта на електролитите за предварителна обработка и химично метализиране (включително екологосъобразни електролити) на различни диелектрични материали (напр. 3D принтирани образци от различни материали, както и стъкла).

Подбор на екологосъобразни разтвори за байцване и необходимостта от допълнителни операции при предварителната обработка на различни видове подложки.

Изследване на влиянието на състава и работните условия на електролит за химично помедяване, с понижена агресивност върху дебелината на медните покрития и охарактеризираното им с помощта на рентгеноструктурни и електронно-микроскопски изследвания.

Променливотоково отлагане на различни метални зародиши в порите на анодния алуминиев оксид и установяване на пригодността им за катализиране на химично отлагане на мед.

Продължаване на изследванията върху електрокаталитичните свойства на сплавни покрития Ni-P с различно съдържание на фосфор по отношение на водородната реакция в кисела среда.

Колектив; доц. д-р М. Петрова, доц. д-р М. Монеv, гл. ас. д-р М. Георгиева, ас. В. Чакърва, докторант В. Милушева, химик Д. Лазарова

Ръководител на задача: доц. д-р М. Петрова

Задача:1.5.2. Електрохимично получаване на метални и сплавни композитни покрития върху метални подложки

1. Описание на постигнатите резултати

През 2019 г. работата на група „Корозионни процеси” по Задача 1.5.2 включваше следните дейности:

Бяха продължени експериментите, свързани с електрохимичното отлагане на композитни цинкови сплави Zn-Ni-P и Zn-Fe-P и определяне на корозионното им поведение в моделна среда на 5% NaCl. SEM анализът на повърхностната морфология показва, че и при двете композитни покрития (въпреки предварителната обработка на въглеродните наночастици), част от тях се вграждат под формата на агломерати, което от своя страна затруднява тяхното ясно идентифициране на повърхността.

Корозионното поведение на композитните цинкови сплави бе определено в моделната среда с помощта на методите: потенциодинамични поляризационни (PD) криви, електрохимична импедансна спектроскопия (EIS) и поляризационно съпротивление (Rp). Параметрите на получените композитни сплави бяха сравнени в корозионно отношение с тези на обикновено цинково покритие.

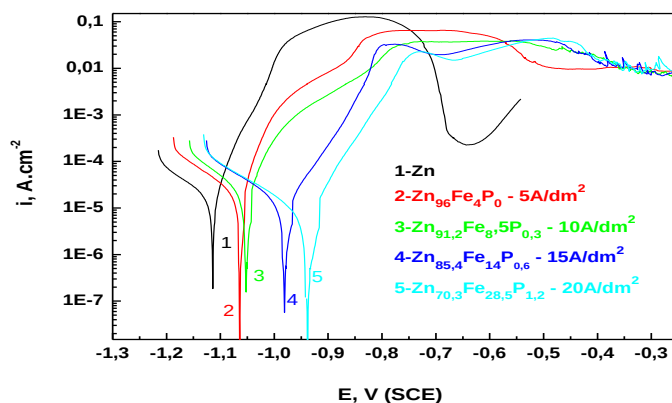
Корозионните изследвания по метода на потенциодинамичните поляризационни криви показаха, че при външна анодна поляризация, цинковото покритие се разтваря напълно до около $-0,7\text{ V}$, като след достигането на този потенциал желязната подложка остава практически незащитена. При композитните сплави е налице по-дълъг ход на анодните криви в сравнение с цинковото покритие, което е указание за подобрена корозионна устойчивост при тези условия.

От проведените измервания по метода на Поляризационното съпротивление бе установено, че за периода на измерване, цинковото покритие демонстрира най-ниски стойности на R_p , около 1000 ohm.cm^2 . При композитната сплав Zn-Fe-P се наблюдава рязко нарастване на стойностите на поляризационното съпротивление до около 10000 ohm.cm^2 . След 15-ия ден от измерванията се наблюдава тенденция към намаляване на стойностите на R_p .

Резултатите получени за композитната сплав Zn-Ni-P показват, че тя демонстрира по-ниски стойности на R_p , достигайки до около 4000 ohm.cm^2 . При последната петната от червена ръжда се появяват за сравнително кратък период от време (15 дни) в сравнение с цинковото покритие и композитната сплав Zn-Fe-P. Резултатите от тези експерименти бяха събрани и анализирани и беше подготвена научна публикация.

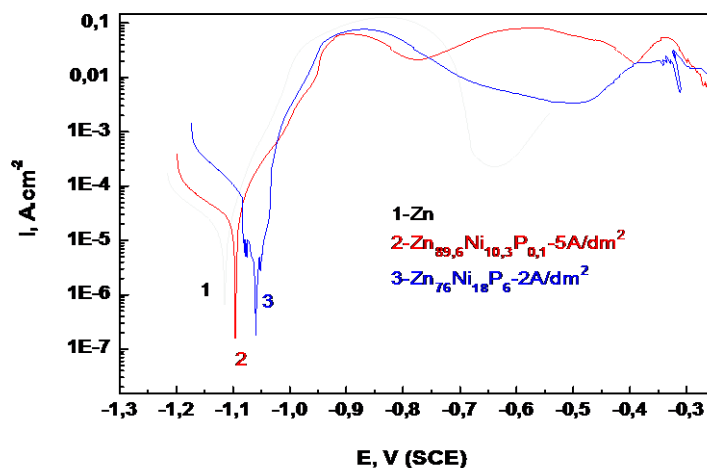
През отчетния период беше продължена работата по корозионното охарактеризиране на сплавни системи Zn-Fe-P и Zn-Ni-P. По метода на потенциодинамичните поляризационни криви бяха определени корозионните отнасяния на изследваните системи (Фиг. 1 и 2) в моделна среда на $1\text{N Na}_2\text{SO}_4$ с pH 6,3. Натриевият сулфат е моделна среда, която моделира влажната корозионна атмосфера на големите индустриални градове и предизвиква предимно обща корозия.

Резултатите показаха, че с увеличаване плътността на тока при електрохимичното получаване на сплави Zn-Fe-P от 5 до 20 A/dm^2 , съдържанието на желязо в покритията нараства от 4 до 28,5 т.%, а това на фосфора – от 0 до 1,2 т.%. Това от своя страна води до изместване на корозионния потенциал с $0,174\text{ V}$ (за сплавите получени при $i_k=20\text{ A/dm}^2$) в положителна посока в сравнение с чистото цинково покритие (Фиг. 1). Анализът на потенциодинамичните криви показва, че не се наблюдават пасивни зони при изследваните системи Zn-Fe-P. Най-висок аноден ток се регистрира при обикновеното цинково покритие – над 100 mA/cm^2 (кр. 1, Фиг. 1), като след потенциал от $-0,7\text{ V}$ то е напълно разтворено. Наклонът на анодните части на поляризационните криви за покритията Zn-Fe-P, получени при 10 A/dm^2 , е най-малък (кр. 3, Фиг. 1), което кореспондира със забавено разтваряне при външна анодна поляризация. Най-нисък корозионен ток демонстрират славите, съдържащи 28,5 т.% желязо и 1,2 т.% фосфор (кр. 5, Фиг. 1), като при тях максималните стойности на анодните токове са най-ниски.



Фиг. 1. Потенциодинамични поляризационни криви на сплави Zn-Fe-P в моделна среда на $1\text{N Na}_2\text{SO}_4$

При системите Zn-Ni-P нараствано на съдържанието на никел и фосфор се наблюдава при намаляване на плътността на тока на отлагане. От поляризационната крива на сплавта $Zn_{76}Ni_{18}P_6$ се вижда, че тя има по-положителен потенциал и се наблюдава „псевдо-пасивна“ област (намаляване на тока на анодно разтваряне) в областта от -0.8 до -0.5V (Фиг. 2, кр.3).



Фиг. 2. Потенциодинамични поляризационни криви на сплави Zn-Ni-P в моделна среда на 1N Na_2SO_4

През отчетния период съществена част от дейността на химик Миглена Пешова бе свързана с довършването и окончателното оформяне на дисертационния и труд на тема: „Електрохимично получаване и корозионно поведение на тройни сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P“ за получаване на образователната и научна степен „доктор“. Публичната защита на дисертационния труд бе проведена на 17.10.2019 г. в Заседателната зала на Институт по физикохимия – БАН. Въз основа на положителната оценка на членовете на Научното жури и бе присъдена образователната и научна степен „доктор“ в направление 4.2. Химически науки „Електрохимия (вкл. химични източници на ток)“.

Корозионно охарактеризиране на цинкови композитни покрития с вградени полимерни наноконтейнери, съдържащи инхибитор на корозията - тази точка бе реализирана с помощта на наши колеги от Групата по електрооптика от секция „Повърхности и колоиди“ към ИФХ

През изтеклата година дейността по тази задача продължи с експерименти за получаването на стабилна водна суспензия на положително заредени колоидни частици PANI-SiO₂, подходящи за съвместно електроотлагане с цинк върху стоманени повърхности. Стабилизирането на суспензията срещу агрегиране бе осъществено чрез адсорбция на наличния в търговската мрежа триблоков амфифилен съполимер Pluronic F127 върху повърхността на частиците PANI-SiO₂. Полимерът се състои от блокове полиетиленов оксид (PEO) - като хидрофилни сегменти и блокове полипропиленов оксид (PPO) - като хидрофобни такива. Стабилността на суспензията бе доказана чрез сканираща електронна микроскопия (SEM) и визуални изследвания. Частиците PANI-SiO₂ се включват в цинковото покритие от сулфатен цинков електролит при определени условия на електроотлагане.

Повърхностната морфология на получените хибридни композитни цинкови покрития бе изследвана чрез SEM изображения преди и след третиране в моделна корозионна среда (5% разтвор на NaCl с pH 6,7). Електрохимичните изследвания (поляризационно съпротивление, потенциодинамични криви, импедансна

спектроскопия и др.) показаха по-високата корозионна устойчивост на хибридно покритие в сравнение с обикновеното цинково такова. Основната причина за това е наличието на смесен филм от корозионни продукти на цинка, съдържащи стабилизиращи частици PANI, което води до засилен инхибиторен ефект.

В друго изследване бе демонстрирано, че допълнителната обработка на стабилизиращи частици PANI-SiO₂ с полиетиленмин (PEI) и включването им в цинковата матрица оказва положително влияние върху корозионната устойчивост на хибридните покрития в среда с наличие на хлорни йони. Адсорбцията на катионния PEI върху отрицателно заредени частици PANI-SiO₂ се осъществява при pH 6,0 с цел получаване на положително заредени частици, подходящи за съвместно отлагане с цинк върху стоманената повърхност. Цинкът и хибридните цинкови покрития се отлагат от сулфатен разтвор при pH 5,5, при която стойност PANI е под формата предимно на емералдинова основа (ЕВ). Електронно-микроскопското изследване на хибридно цинково покритие показва, че стоманената повърхност е покрита от агломерати от частици с размери между 50 и 100 μm, смесени с гладки образувания и по-малки иглоподобни частици. Предлага се, че наличието на PEI предизвиква появата на по-гладка повърхност. Анализът на повърхностната морфология след третиране на хибридно цинково покритие в 5% разтвор на NaCl показва, че включването на частиците PANI-SiO₂ се реализира и в дълбочина на покритието. Електрохимичните и корозионните изследвания потвърдиха по-добрите защитни характеристики на хибридните покрития в сравнение с обикновените цинкови, като причината за това е наличието на смесен филм от корозионни продукти на цинка и частици PANI.

По тази точка бяха изследвани и някои органични инхибитори на корозия с оглед подбор на подходящи състави за директно вграждане в покритието. Използвани бяха методите потенциодинамична поляризация (PD) и поляризационно съпротивление (Rp). Резултатите са докладвани като постерен доклад на международна конференция.

Бяха продължени изследванията с композитни покрития Zn-Mn с вградени в покритието стабилизиращи полимерни мицели и бе публикувана една статия в международно годишно издание съвместно с чуждестранен съавтор

Продължи работата и по получаването на цинкови композитни покрития с вградени сферични въглеродни нано- и микрочастици, като последните ни бяха предоставени от колеги от ЦЛСЕНЕИ-БАН. Засега получените композитни покрития са изследвани с помощта на поляризационни криви и чрез измерване на полризационното съпротивление, като получените експериментални резултати са обнадеждаващи.

2. Публикации

1. N. Boshkova, N. Tabakova, G. Atanassova, N. Boshkov, "Electrochemical obtaining and corrosion behavior of Zinc-Polyaniline (Zinc-PANI)hybrid coatings", Coatings, 9, 8, 487, 2019 (IF = 2.33), Q2.

За отчетния период по тази тематика са подготвени и подадени за печат следните публикации:

1. N. Boshkova, K. Kamburova, N. Tabakova, N. Boshkov, Ts. Radeva, „Hybrid Zn coatings with incorporated modified PANI particles – preparation and corrosion characterization”, за списание Current Applied Physics.

2. K. Kamburova, N. Boshkova, N. Tabakova, N. Boshkov, Ts. Radeva, "Application of polymeric modified polyaniline-silica particles for improved corrosion resistance of hybrid zinc coatings", за списание Colloids and Surfaces A.

3. M. Peshova, V. Bachvarov, St. Vitkova, N. Boshkov, "Effect of Cr³⁺- based conversion films on the corrosion behavior of composite ternary zinc alloys with embedded carbon nanotubes", за списание Transactions of the Institute of Metal Finishing.

3. Участие в национални и международни конференции

1. Устен доклад - N. Boshkov, N. Boshkova, K. Kamburova, N. Tabakova, Ts. Radeva, "Hybrid Zn coatings with incorporated modified PANI particles", International Conference Advances in Functional Materials, AAAFM-UCLA, Los Angeles, USA, 19-22.08.2019.
2. Устен доклад - K. Kamburova, N. Boshkova, N. Tabakova, N. Boshkov, Ts. Radeva, "Stabilization of polyaniline-silica suspensions with polymers for anticorrosion applications", ECIS 2019, 33-rd Conference of the European Colloid and Interface Society, 08-13.09.2019, Leuven, Belgium.
3. Постерен доклад - N. Boshkova, A. Kurutos, N. Tabakova, S. Smrichkova, N. Boshkov, "Synthesis of innovative dicathionic inhibitors against corrosion of zinc", CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry and Functional Materials", 09-10.12.2019, Tokyo, Japan.

4. Работен колектив за 2019 г.

проф. д-р Н. Божков, хим. В. Бъчваров, д-р М. Пешова – точки 1.1. и 1.2.

проф. д-р Н. Божков, гл. ас. д-р Нели Божкова, хим. С. Смричкова – от секция „Електрохимия и корозия”; проф. д-р Ц. Радева, гл. ас. д-р К. Камбурова – от секция „Повърхности и колоиди”, група по електрооптика, по точка 1.3.

5. План за работа през 2020 г.

През 2020 г. се предвижда продължаване на работата по задача „Електрохимично получаване на метални и сплавни покрития върху метални подложки”, точки 1.1 и 1.2, като получаваните покрития ще бъдат корозионно охарактеризирани в моделна корозионна среда, предизвикваща предимно обща корозия (1N Na₂SO₄).

По точка 1.3 ще продължи работата по оптимизиране на процесите относно получаването на наноконтейнери за хибридни защитни покрития с различен тип ядра, например ZnO. Ще бъде оптимизирано електрохимичното получаване на композитни покрития с вграден инхибитор. Ще продължи синтезирането и изследването на защитните показатели на подбрани органични инхибитори, които ще бъдат предоставени от нашите колеги от ИОХЦФ.

Ръководител на задача: проф. д-р Н. Божков

Задача:1.6. НАНОКОМПОЗИТНИ МЕТАЛНИ И СПЛАВНИ МАТЕРИАЛИ С ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧНИ, ФОТОЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧНИ И ЕЛЕКТРОПРОВОДЯЩИ СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИ ПО ЕЛЕКТРОХИМИЧЕН И ХИМИЧЕН ПЪТ

1. Описание на постигнатите резултати

През 2019 г. бяха довършени експериментите, свързани с електрохимичното характеризиране на катализатори IrO₂/TiO₂ с различно съдържание на Ir по отношение на реакцията на отделяне на кислород в кисела среда, характерна за електролизатори с полимерна мембрана. За сравнение беше изготвен и електрод с чист IrO₂, за който е известно, че има най-висока каталитична активност по отношение на кислородната реакция. След нормиране на тока на окисление по отношение на електроактивната площ и съдържането на Ir в катализатора беше установено, че катализаторите, съдържащи 7.7 т.% и 10 т.% Ir са с най-добра собствена и специфична масова каталитична активност. Масовата каталитична активност на IrO₂/TiO₂ материал с 15.7 т.% Ir е съпоставима с тази на стандарта от IrO₂. Всички IrO₂/TiO₂ катализатори

притежават по-висока собствена каталитична активност от тази на чистия IrO_2 . Резултатите се обясняват с доброто диспергиране на частиците IrO_2 на повърхността на полупроводниковия носител, докато чистият IrO_2 има склонност към агломериране. По отношение на стабилността на катализаторите, бяха проведени хроно-амперометрични изследвания, като е проследено изменението на тока с течение на времето при потенциал 1.4V, характерен за реакцията на отделяне на кислород. Двата катализатора със съдържание 10 т.% и 15.7 т.% Ir са със съпоставима стабилност във времето, както и с тази на стандарта от чист IrO_2 . С помощта на електрохимична импедансна спектроскопия (EIS) беше направен опит за получаване на допълнителна информация за капацитета на електрода и неговата електрохимично активна площ.

Беше изготвен би-метален катализатор $\text{Ir}(\text{Ni})/\text{TiO}_2$, с цел използването му като би-функционален материал за горивни клетки и електролизьори. Експерименталните резултати показаха, че методът на галванично заместване на химичен Ni, предварително отложен върху TiO_2 с Ir не дава задоволителни резултати. Впоследствие материалът беше изготвен чрез едновременно химично отлагане на Ir и Ni върху TiO_2 от електролит, съдържащ иридиева и никелова соли. EDS анализът установи наличие на 9 т.% Ni и 15 т.% Ir в изготвения катализатор. ТЕМ изображенията ясно показват отложените Ir и Ni частици на повърхността на TiO_2 , но поради малкият им размер (1-3 nm) е трудно Ir частици да бъдат разграничени от тези на Ni. От направеният XPS анализ може да се съди за наличието на никелови оксидни слоеве на повърхността на катализатора. Наблюдава се частична редукция на TiO_2 , Ir в изследвания образец е в метално състояние. Електрохимичното характеризиране на катализатора беше извършено с циклична и линейна волтамперометрия в 1 M KOH, сканирайки до потенциалите на отделяне на кислород и водород. Активността на $\text{Ir}(\text{Ni})/\text{TiO}_2$ по отношение на двете реакции беше сравнена с тази на стандарт от чист IrO_2 . Беше установено, че $\text{Ir}(\text{Ni})/\text{TiO}_2$ катализатор има каталитична активност по отношение на реакцията на отделяне на водород, докато по отношение на кислородната реакция активност има само IrO_2 .

За изготвяне на катализатор $\text{Pt}/\text{TiO}_2+\text{rGO}$, TiO_2 беше смесен с определено количество GO. Добавянето на редуциран графенов оксид (rGO) е практика за подобряване както на проводимостта на полупроводника, така и на неговата фоточувствителност. След разбъркване с ултразвук и изсушаване, сместта беше отгрята във вакуум в програмируема тръбна пещ с контролирана атмосфера с цел редукция на GO, както и евентуално дотиране на TiO_2 с C. Редукцията на GO беше потвърдена с помощта на XRD, XPS и Раманова спектроскопия. С оглед изследване на степента на редукция бяха изследвани и сравнени образци от нередуциран GO, частично редуциран и значително редуциран GO, който показва метален блясък. XPS спектрите в C1s зоната показват намаляване на всички видове връзки между C и O спрямо връзките между въглеродните атоми (sp^2 и sp^3). Това е сигурен аргумент в полза на редуцирането на GO при прилаганата от нас процедура за получаване на катализаторите. За степента на редукция на GO може да се съди и по отношението на интензитета на G и D зоните в рамановите спектри. Отношението D/G на интензитетите на пиковите на D и G зоните в рамановите спектри се изменя от 1.08 до 1.00. За частично редуцирания образец полученото отношение е 1.02. Следователно, тенденцията е към намаляване на отношението със степента на редукция. Анализът на образец TiO_2+rGO показва, че наличието на TiO_2 благоприятства редуцирането на GO. Върху изготвения смесен носител TiO_2+rGO фотохимично беше нанесена Pt. Електрохимичните тестове показаха повишаване на фотоелектрокаталитичната активност по отношение на реакцията на окисление на метанол при облъчване с УВ и видима светлина в сравнение с тази на електроди с чист TiO_2 и смес TiO_2+rGO .

Във връзка с изпълнението на националната научна програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита” (ЕПЛЮС), работата беше свързана главно с разработване на електролит за химично (безтоково) отлагане на сплави Fe-Ni-P върху

прахообразен носител TiO_2 , както и намиране на оптимални условия за получаването им. Бяха проведени тестове за оценяване на каталитичната активност по отношение на реакцията на отделяне на водород на два от получените композитни материали с различно съдържание на Fe, Ni и P. Прахообразният материал беше нанасян на въглеродна хартия (1 mg cm^{-2}), с оглед провеждане на каталитичните тестове в прототип на електролизатор с полимерна мембрана. Необходимо е оптимизиране на активността на каталитичните материали чрез модифициране на полупроводниковия носител. Усилията ще бъдат насочени и към повишаване на съдържанието на Fe и Ni, варирайки условията на химично отлагане.

През 2019 г. успешно приключи работата по проект „Изготвяне на ефективни катализатори чрез галванично заместване, приложими в горивни клетки, електролизатори и фото-горивни клетки“ за научно сътрудничество по ЕБР със Солунски Университет „Аристотел“.

Редовен докторант Нина Димитрова е отчислена с право на защита.

2. Публикации

1. N. E. Stankova, P. A. Atanasov, N. N. Nedyalkov, K. Kolev, E. Valova, S. Armanyanov, “Chapter 15: Laser processing of biopolymers for development of medical and high-tech devices”, Pages 487-526 in “Materials for Biomedical Engineering: Hydrogels and Polymer-based Scaffolds, 1st Edition”, Editors: A.-M. Holban, A. Grumezescu, eBook ISBN: 9780128169025, Paperback ISBN: 9780128169018, Imprint: Elsevier, Published Date: 27th March 2019, Page Count: 562

<https://www.elsevier.com/books/materials-for-biomedical-engineering-hydrogels-and-polymer-based-scaffolds/holban/978-0-12-816901-8>

2. Nina Dimitrova, Marwa Dhifallah, Tzonka Mineva, Tzvetanka Boiadjeva-Scherzer, Hazar Guesmi, Jenia Georgieva, High performance of PtCu@TiO_2 nanocatalysts toward methanol oxidation reaction: from synthesis to molecular picture insight. RSC Advances, 9, 2019, 2073-2080, DOI:10.1039/c8ra08782b. SJR (Scopus):0.81, JCR-IF (Web of Science):3.049 Q1, не оглавява ранглистата (Scopus)

<https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2019/RA/C8RA08782B#!divAbstract>

3. Участие в национални и международни конференции

1. Nina Dimitrova, Jenia Georgieva, S. Sotiropoulos, Tz. Boiadjeva-Scherzer, „Preparation of $\text{Pt-IrO}_2/\text{TiO}_2$ bi-functional catalysts“ (Постер), 7th Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, 27.-30.05.2019, Split, Croatia.

2. Jenia Georgieva, N. Dimitrova, S. Sotiropoulos, T. Boiadjeva-Scherzer, „A new environment-sparing method for preparation of nanomaterials applicable in fuel cells and electrolyzers“ (По покана), 7th Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, 27.-30.05.2019, Split, Croatia.

3. N. Dimitrova, J. Georgieva, Tz. Boiadjeva-Scherzer, S. Sotiropoulos, „ $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ nanocatalysts applicable as anode materials in electrolyzers“ (Постер), Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials, 16 - 21.06.2019, Боровец, България.

4. N. Dimitrova, J. Georgieva, S. Sotiropoulos, Tz. Boiadjeva-Scherzer, „Characterization of $\text{PtIrO}_2/\text{TiO}_2$ as Bifunctional Electrodes for Unitized Regenerative Fuel Cells“ (Постер), Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials, 16 - 21.06.2019, Боровец, България.

4. Работен колектив за 2019 г.

доц. д-р Ж.Георгиева, д-р Е. Въллова, доц. д-р Д. Тачев, редовен докторант Н. Димитрова, дхн С. Армянков

5. План за работа през 2020 г.

Ще продължат експериментите, свързани с получаване и характеризиране на Pt катализатори, диспергирани върху дотирани (смесени) носители с голяма повърхност (TiO_2 , въглеродни нанотръбички или графенов оксид).

Планира се серия от експерименти, свързани с получаване на т.н. черен титанов диоксид (TiO_{2-x}), характеризиращ се с добра проводимост и висока каталитична активност. Той би могъл да се използва като носител за различни каталитично активни метали и сплави. Ще се използват различни видове изходни материали и различни методи за създаване на кислороден дефицит в TiO_2 .

Ръководител на задача: доц. д-р Ж. Георгиева

Задача:1.7. ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧНИ МАТЕРИАЛИ НА ОСНОВАТА НА ЕЛЕКТРОПРОВОДЯЩИ ПОЛИМЕРИ ЗА ПРЕОБРАЗУВАНЕ НА ЕНЕРГИЯ И БИОМЕДИЦИНСКИ ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Описание на постигнатите резултати

Изследван е ефектът от комбинирано термично отгряване и химична обработка на слоеве от PEDOT, получени след полимеризация. Целта е да се повлияе на процеса на безтоково отлагане на Pd и по този начин на ефективността на получените Pd/PEDOT композити за реакцията на окисление на глицерол. Ефектът от след-полимеризационното третиране е изследван върху слоеве от PEDOT, дотирани с два различни аниона - полистирен сулфонат (PSS) и додецил сулфат (SDS). След-полимеризационното третиране се извършва като покритите с полимер електрооди се потопят в етилен гликол (EG) (100%) в продължение на 30 минути и последващо отгряване при 130 °C за 30 минути. Индикация за ефекта на след-полимеризационната обработка върху полимерните слоеве е чрез сравняване на окислително-редукционния заряд на полимерните слоеве преди и след третиране на отложените полимерни слоеве. Установено е, че основният ефект върху окислително-редукционната активност се дължи на химичното третиране в EG. Слоевете, дотирани със SDS са засегнати в по-голяма степен от комбинираното химично и отгряващо третиране. Полученото количество Pd, отложено след третирането на слоевете от PEDOT-PSS, е около четири пъти по-ниско от нетретираните слоеве PEDOT. Количеството на Pd, отложено след последваща обработка на слоевете от PEDOT-SDS, също намалява, но в много по-малка степен. Трябва обаче да се отбележи, особено в случая на PEDOT-PSS, че има голяма разлика в ОСР транзиентите при различните проби и това води до голяма разлика в резултатите, получени за количеството отложен Pd. Въпреки, че в тази експериментална серия е въведен строг контрол върху температурното третиране и са предприети допълнителни мерки, за да се гарантира възпроизводим експериментален подход, проблемът свързан с голямата разлика в експерименталните резултати не е преодолян (А. Накова, В. Цакова).

Започнати са изследвания върху електрокаталитичните свойства на композитни слоеве от Pd/PEDOT за реакцията на електроокисление на мравчена киселина. Мравчената киселина е избрана поради засиления интерес към разработването на директни алкални горивни клетки с мравчена киселина за преобразуване на енергия. В допълнение, мравчената киселина е най-простото възможно кислородно органично гориво и неговото електроокисление често се разглежда като моделна реакция при електрокатализа. Известно е също, че материалите на базата на Pd са особено подходящи като електрокатализатори за окисление на мравчена киселина.

Покрития от Pd/PEDOT-PSS са получени при постоянен полимеризационен заряд на PEDOT чрез използване на редуциране на PEDOT при достатъчно редукиционен потенциал за инициране на процеса на отлагане на Pd. Важен момент за използването на електрокаталитични материали на основата на метални наночастици е тяхната устойчивост с времето. Установено е, че след окисление на мравчена киселина, пиковите, дължащи се на редукия на Pd оксид, намаляват, като много вероятно това се дължи на загуба на електрокаталитичния материал в хода на дълготрайните експерименти с мравчена киселина. Въпреки привидната загуба на Pd наночастици, масовата активност на катализаторите от Pd/PEDOT е значително по-висока, отколкото при други катализатори базиращи се на Pd, разглеждани в литературата. Получените досега резултати показват, че материалите на базата на Pd наночастици, получени чрез безтоково отлагане в предварително редуциран PEDOT-PSS, имат много добри характеристики като електрокатализатори за окисление на мравчена киселина (А. Накова, М. Илиева, В. Цакова)

Проведени са серии от експерименти за изследване на концентрационната зависимост на волтаперометричния сигнал на окисление на алфа-липоена киселина при използване на слоеве от ПЕДОТ, дотирани с два вида противойони – полистиренсулфонатни (ПСС) и додецилсулфатни (ДДС). Всяко едно от полимерните материали (ПЕДОТ/ПСС и ПЕДОТ/ДДС) са изследвани при две дебелини на полимерното покритие.

Установена е зависимост на електроаналитичната чувствителност от дебелината на полимерното покритие, което е индикация за участие на реалната полимерна повърхност в окислителната реакция. За изясняване на скоростоопределящия етап на електроокислителната реакция е изследвана зависимостта на волтаперометричния пик от скоростта на сканиране на потенциала. Измерванията обхващат двата вида полимерни покрития, при две дебелини, в буфер и в буфер с 100 μM липоена киселина. Установено е, че при тънките покрития, независимо от дотиращия противойон, волтаперометричният пик зависи от корен квадратен на скоростта на сканиране, което е индикация за дифузионен контрол на електрохимичната реакция. При дебелие полимерни покрития зависимостта се оказва линейна, което означава, че процесът не е дифузионно ограничен, а се контролира от площта на реалната полимерна повърхност.

Тънки слоеве от ПЕДОТ/ДДС са тествани за електроаналитично определяне на липоена киселина в реални проби. За целта е използвана хранителна добавка, съдържаща анализа, която се предлага в търговската мрежа. С метода на стандартната добавка са направени измервания при добавяне на 50 μM (волтаперометричен експеримент) или 100 μM (диференциално импулсен волтаперометричен експеримент) алфа-липоена киселина – и при двете реални концентрации е намерена степен на възстановяване близо до 100% (В. Карабожикова, В. Цакова в сътрудничество с Ч. Лете и С. Лупу).

Проведени са серия от измервания с метода на електрохимичната кварцова микровезна (EQCM), включващи потенциостатичен синтез на полианилин и поли(3,4-етилендиокситиофен) в присъствие на полисулфоновы киселини с различна гъвкавост на полимерния скелет. Окислително-редукционните свойства на получените полимерни слоеве са охарактеризирани чрез циклична волтаперометрия в неутрален електролит (литиев перхлорат). Установено бе, че видът на полисулфоновата киселина, както и молекулната маса на някои от полианионите, оказват съществено влияние върху кинетиката на електрохимичната полимеризация, окислително-редукционното поведение и съпътстващите транспортни процеси (йони/разтворител) на полимерните слоеве (В. Лютов, В. Цакова в сътрудничество с В. Кабанова, О. Грибова и А. Некрасов).

Получените проби от полианилин/полисулфонат са изследвани с метода на рентгеновата фотоелектронна спектроскопия. Установено бе, че в зависимост от вида

на полисулфоновата киселина се наблюдава различно количество включени полианиони в структурата на полимерното покритие, корелиращо с окислително-редукционната активност на слоевете (В. Лютов, В. Цакова).

През годината е защитена докторска дисертация:

Отлагане на сребро в слоеве от поли(3,4-етилен-диокситиофен) и електрокаталитични свойства на полимерните покрития за някои окислителни реакции

Докторант: Василена Карабожикова

Научен ръководител: проф. Весела Цакова

Редовен докторант Анелия Накова е отчислена с право на защита.

2. Публикации

1. A. Nakova, M. Ilieva, Tz Boijadjieva-Scherzer, V. Tsakova, „Glycerol oxidation on Pd nanocatalysts obtained on PEDOT-coated graphite supports“, *Electrochimica Acta* 306 (2019) 643-650; IF = 5.383, Q1.
2. Vasilena Karabozhikova, Vessela Tsakova, Cecilia Lete, Mariana Marin, Stelian Lupu, „Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-modified electrodes for tryptophan voltammetric sensing“, *J. Electroanal. Chem.* 848 (2019) 113309; IF:3.218, Q1
3. A. Nekrasov, O. D. Yakobson, O. L. Gribkova, V. F. Ivanov, and V. Tsakova, „Angular Dependence of Raman Spectra for Electroactive Polymer Films on a Platinum Electrode“, *Russian J. Electrochem.* 55 (3) (2019) 175–183; IF:1.043, Q3
4. Nakova, A., Anghel, E.M., Lete, C, Lupu, S., Boijadjieva-Scherzer, Tz., Tsakova, V., „Graphite electrode-assisted electroless deposition of palladium in the absence and presence of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coatings“, *Synthetic Metals*, 247 (2019) 18-25; IF:2.87, Q1.
5. Karabozhikova, V., Tsakova, V., „Electroanalytical determination of caffeic acid - Factors controlling the oxidation reaction in the case of PEDOT-modified electrodes“, *Electrochimica Acta*, 293 (2019) 439-446; IF:5.383, Q1.

3. Участие в национални и международни конференции

1. Анелия Накова, Мари Илиева, Е.М. Anghel, C. Lete, S. Lupu, Tzvetanka Boiadjeva-Scherzer, Весела Цакова, „Electroless deposition of palladium on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) - coated graphite electrodes“ (Постер), Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials, 16-21.06.2019, Боровец, България.
2. Мария Илиева, Анелия Накова, Tzvetanka Boiadjeva-Scherzer, Весела Цакова, „Pd-modified PEDOT layers obtained through electroless metal deposition — electrooxidation of glycerol“ (Постер), Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials, 16-21.06.2019, Боровец, България.
3. V. Lyutov, V. Kabanova, O. Gribkova, A. Nekrasov, V. Tsakova, „Electrochemical polymerization of aniline on gold electrodes in the presence of polysulfonic dopants with rigid or flexible backbone“ (Постер), Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials, 16-21.06.2019, Боровец, България.
4. V. Lyutov, V. Gruia, I. Efimov, A. Bund, V. Tsakova, „Ion transport process and mechanical characteristics of PEDOT layers doped with polysulfonate, dodecylsulfate and perchlorate anions“ (Постер), Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials, 16-21.06.2019, Боровец, България.

4. Работен колектив за 2019 г.

проф. дхн Весела Цакова – ръководител, гл. ас. д-р Мария Илиева, Василена Карабожикова, Владимир Лютов, Анелия Накова, Лидия Драгомирова – техник, Радослав Иванов - студент

5. План за работата през 2020 г.

Ще бъдат продължени изследванията върху електроокислението на мравчена киселина върху композитни слоеве от Pd/PEDOT след отлагане на полимера в присъствие на додецил сулфатни аниони (SDS). Резултатите, свързани с окислението на мравчена киселина върху двата типа композитни слоеве Pd/PEDOT-PSS и Pd/PEDOT-SDS] ще бъдат анализирани, обобщени и оформени в статия (А. Накова, М. Илиева, В. Цакова).

Ще бъдат проведени изследвания на проби от поли(3,4-етилендиокситиофен)/полисулфонат с метода на рентгеновата фотоелектронна спектроскопия с цел установяване на съотношението на двата полимерни компонента, включени в получените слоеве (В. Лютов, В. Цакова).

Ще бъдат проведени измервания на модифицирани с проводящ полимер/полисулфонат електроди в присъствие на избрани аналити в стационарен и динамичен режим. Този подход ще позволи да се проследяват ефекти на адсорбция или инхибиране на електродната повърхност в присъствие на изходните вещества и при обарзуване на междинни и карайни продукти на окисление. Целта е да се установи влиянието на вида на полисулфоновата киселина върху електроаналитичния отговор на различните модифицирани електроди. Предстои оформяне и обработка на получените данни с цел подготвянето им за публикуване (В. Лютов, В. Цакова).

Ръководител на задача: проф. дхн Весела Цакова

Задача:1.8. СЪВМЕСТНА ЕЛЕКТРОЕКСТРАКЦИЯ НА МЕТАЛИ ОТ ПОЛИ-МЕТАЛНИ ЕЛЕКТРОЛИТИ

1. Описание на постигнатите резултати

Задача 1. Експериментално определяне на граничните стойности на дебелините на отложените медни покрития за адекватно провеждане на анализи като добив по ток, XRD и SEM-EDX. Охарактеризиране на медни покрития получени при относително високи плътности на тока: 2,0 ; 2,5 ; 3,0 A/dm²

През отчетния период е изследвано галваностатичното отлагане на медни покрития от чисти медносулфатни електролити без добавки и наличие на свободна сярна киселина чрез постъпково увеличаване на плътността на тока. Целта е да се получат базови резултати за отлагането на мед, които да послужат за сравнение при усложняване на ситемата и изследване на различни фактори върху електроекстаркцията на медта, като например внасянето на цинкови йони в електролитите. Работата е продължение на миналогодишните изследвания с ниски плътности на тока, като през настоящата година са получени резултати за относително високи плътности на тока. При прилагане на плътности на тока 2,0 ; 2,5 и 3,0 A/dm² са измерени дебелините на отложените покрития, направена е оценка на тяхната грапавост и е определен добива по ток. Получените експериментални данни са сравнени и с теоретично изчислените за всяка приложена плътност на тока. Сравнителният анализ показва известни отклонения

на реалната система от идеалната поради получаването на грапави покрития с ниска плътност и запълване на отложената мед.

По време на изследванията са направени опити за разработване на метод и за визуална /оптична/ оценка на получените покрития за случая на мед, чрез едновременно оптично наблюдение на пробите и паралелно фотометрично измерване на интензитета на отразената светлина от тях. За целта е използван металографски микроскоп, оптичен сензор с приставка, прецизен волтметър и полирана медна пластина за сравнение. Проведена е и литературна справка за различните методи на оценка на морфологията на електрохимичните покрития, както и първоначални опити за количествено охарактеризиране на получените покрития по отношение на тяхната грапавост. Възможностите на използваната експериментална установка по галваностатично отлагане на медни покрития е включена в Деня на отворените врати на ИФХ-БАН с Демонстрация за студенти с работно заглавие “Селективна електроекстракция на цветни метали. Извличане на мед в присъствие на цинкови йони”. Демонстрацията е посетена от студенти от ХТМУ.

Задача 2. Определяне концентрацията на флуорни йони в състава на промишлени електролити чрез използване на йон селективен електрод (ISE).

През годината е работено по темата: „Елиминиране на вредното въздействие на флуора в състава на промишлени електролити за извличане на цинк“. Проведени са изследвания свързани с определянето на свободните флуорни йони в реални и моделни електролити. Изследванията включват овладяване на две методики за измерване на флуорни йони с наличната в ИФХ апаратура, а именно калибриране на флуор-селективния електрод със стандартни разтвори или използване на стандартна добавка. Конкретната цел на измерванията е да се проследи концентрацията на флуорните йони преди и след третиране на електролитите с алуминиев сулфат, както и нейното изменение във времето. За екраниране на влиянието на алуминиевите йони върху потенциала на работната сонда е използван цитратен буфер. С негова помощ са измерени адекватни стойности на флуорните йони, независимо от съдържанието на пречещи фактори в системата.

Получените резултати показаха незадоволителна степен на утаяване на флуорните йони при наличие на алуминиеви йони, което вероятно се дължи на установените ниски рН-стойности на изследваните електролити в киселия диапазон. Направен е опит за оптимизиране и подобряване на методиката чрез повишаване на рН-стойността на изследваните електролити, при което се постига по-добро елиминиране на флуорните йони.

Изследванията по темата са подкрепени с изследователски договор с фирма КЦМ 2000 АД гр., Пловдив.

2.Работен колектив за 2019 г.

Задача 1: д-р Гюнвер Ходжаоглу

Задача 2: д-р Гюнвер Ходжаоглу, гл.ас. д-р Фейзим Ходжаоглу, дхн Иван Кръстев

3.План за работа през 2020 г.

1. Продължаване на изследванията на отлагане на медни покрития при свръхвисоки стойности на плътността на тока: 3,5; 4,0; 4,5 и 5,0 A/dm² и охарактеризира на получените покрития чрез измерване дебелината на покритията, определяне на добив по ток, морфология и количествена оценка на тяхната грапавост. (Г. Ходжаоглу)

2. Измерване на флуорни йони в моделни и промишлени електролити чрез йон селективен електрод преди и след третиране с алуминиев сулфат и промяна на рН. (Г. Ходжаоглу, Ф. Ходжаоглу, Ив. Кръстев)

Задача: РАМКОВ ДОГОВОР ЗА НАУЧНО-ИЗСЛЕДОВАТЕЛСКА ДЕЙНОСТ В ОБЛАСТТА НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНИТЕ ТЕХНОЛОГИИ ЗА ПОВЪРХНОСТНА ОБРАБОТКА МЕЖДУ ИФХ, БАН И COMPETENCE CENTRE FOR ELECTROCHEMICAL SURFACE TECHNOLOGY (CEST), АВСТРИЯ, 01.01.2019-31.12.2022

1. Описание на постигнатите резултати

A/ Kinetics of the hydrogen evolution reaction on Zn and Zn alloys (HYREZ) – стратегически проект на CEST

Резултатите от изследванията върху получаването на ζ -(Zn, Cr) фаза в електроотложени сплавни покрития Zn-Cr са публикувани в Surface engineering, а тези върху корозионно-електрохимичното отнасяне на фазата ζ -(Zn, Cr) са обработени и подготвени за печат.

B/ CEST Project 1.100.000 Electrochemistry in lubricants (ECIL)

Подписан беше нов договор за периода 01.04.2019-31.12.2022. Освен изследвания по програмата на първия етап на проекта беше подготвена документация за заявка на патент и кратко съобщение.

B/ CEST Project - Voestalpine Wire Rod Austria GmbH

Изследвано е влиянието на дебелината на стоманената мембрана върху проникването на водород в разтвор на NaCl по метода на Devanathan-Stachurski. Резултатите са докладвани на Международната конференция **Sofia Electrochemical Days'2019** през October 16-19, 2019 в Sofia.

2. Публикации

Tzvetanka Boiadjeva-Scherzer, G. Avdeev, Ts. Vassilev, V. Chakarova, H. Kronberger, M. Monev, „Influence of annealing temperature on ζ -CrZn13 formation in electrodeposited Zn-Cr coatings“, Surface Engineering, 35(12) (2019) 1055-1060, Q2.

3. Участие в национални и международни конференции

Tz. Boiadjeva-Scherzer, L. Mirkova, M. Galler, G. Faflek, M. Monev, “Study of Hydrogen Permeation through Steel in NaCl Solution Using the Devanathan-Stachurski Method”, Международна конференция Sofia Electrochemical Days'2019 October 16-19, 2019, Sofia.

4. Работен колектив от ИФХ за 2019 г.

доц. д-р М. Монеv, д-р Л. Миркова, ас. В. Чакърoва, А. Абaджимаринов, Г. Иванов.

5. План за работа през 2020 г.

Финализиране на работата върху корозионно-електрохимичното отнасяне на образци, изградени от ζ -CrZn13 фаза в моделна среда. Продължаване на изследванията върху електрохимичното охарактеризиране на масла (ELO IV).

Ръководител на задача: д-р М. Монеv

ПО ТЕМАТИКА 2: Наноразмерни фази и явления, кристализационни процеси и получаване на стъкла и стъклокерамики, вкл. чрез използване на отпадни суровини

Задача: 2.1. ТЕОРЕТИЧНО И КОМПЮТЪРНО СИМУЛАЦИОННО МОДЕЛИРАНЕ НА СТРУКТУРИ И ФАЗОВИ ЯВЛЕНИЯ В КРИСТАЛНИ И АМОРФНИ СИСТЕМИ

Задача 2.1.1 Компютърно моделиране на фазови явления и структури в мека материя и на фазовата граница твърда/мека материя

1. Описание на постигнатите резултати

Като основно резултати на работата по задача 2.1. през 2019 г следва да бъдат посочени:

а) Проведени са широкомащабни изследвания (предложена е аналитична теория, потвърдена с компютърни експерименти по метода на Молекулна Динамика) в рамките на между-народен проект съвместно с колеги от Аржентина и ФРГ на десорбцията на линейни полимерни вериги, увити около повърхността на графенови нанотръбички под действието на външна сила, приложена към крайния мономер на макромолекулата. Установено е драматично забавяне на десорбционния процес вследствие на геометрично усилено взаимодействие между цилиндричната повърхност на тръбичката и омотаната конформация на полимера. Ефектът се дължи на противодействащата сила на триене, която расте *експоненциално* с увеличаване броя на намотките, сходен с механизма на Euler-Eytelwein, описващ взаимодействието между напрежението на опън и силата на триене при въже, омотано около цилиндрична повърхност. Резултатите се очаква да бъдат от особено значение при дизайна на много-функционални хибридни материали с уникални свойства, приложими в биомедицината, електрониката, нанокомпозити и др. Работата е публикувана в [Physical Review Letters](#), IF=9.2.

б) Основна тема на изследванията през 2019 г. беше адсорбцията на полимери върху плоски повърхности и проблемът, доколко експериментално наблюдаваните линейни размери на адсорбирани полутвърди полимери са показателни за определянето на т.н. *“персистентна дължина”* на макро-молекулата. Персистентната дължина е минималното характерно разстояние, на което контурът на полимерната верига не се отклонява от права линия. Това свойство е особено важно при биополимери (като ДНК с персистентна дължина ~ 50 nm), нематични течни кристали и др. Проведените компютърни симулации демонстрират категорично *неадекватността* на широко използваната теория на Kratky-Porod, единствено описваща понастоящем свойствата на полутвърди полимери на основата на идеализиран модел. Моделът на Kratky-Porod предсказва *удвояване* на персистентната дължина (т.е., на ефективната твърдост) на полимерите при адсорбиране върху плоска повърхност, докато нашите изследвания демонстрират съществуването на широка преходна област в параметричното пространство (в термините на адсорбционна сила на подложката, молекулно тегло и степен на твърдост), където това не се наблюдава. Първите резултати от изследването,

проведено съвместно с колеги от Университета в Майнц, ФРГ, са публикувани в [Physical Review Letters](#), IF=9.2, като още две работи с допълнителни резултати са изпратени за печат в Journal of Chemical Physics и Polymers.

в) Сериозни усилия бяха положени през 2019 г. за изясняване условията, при които в разтвори от полутвърди лиотропни полимери протича фазов преход към състояние на течено-кристална *сметична* фаза. Изследвани са системи от различни по дължина полимерни верижки с персистентна дължина, надхвърляща контурната им дължина, т.е., на достатъчно твърди макромолекули, при систематично изменение на концентрацията им в разтвора. Показано е, че такива системи претърпяват преход от I род от изотропна в неметична фаза, последван при увеличаваща се концентрацията от континуален преход от II род от неметик в сметик, след което отново следва преход от I род от течено-сметична в кристално-сметична фаза. Определени са корелационните функции на позициите и ориентацията на градивните единици на подобни полимери, както и съответните параметри на порядък, характеризиращи отделните фази. Получените в рамките на международно сътрудничество с колеги от Университета в Майнц, ФРГ, резултати са излезли в списанието [Computational Materials Science](#), IF=2.7.

2. Публикации

1. Vega, D.A., Milchev, A., Schmid, F., Febbo, M., „Anomalous Slowdown of Polymer Detachment Dynamics on Carbon Nanotubes“, Physical Review Letters 122 (2019) 218003, IF: 9.227, Q1.
2. Milchev, A., Binder, K., „Linear Dimensions of Adsorbed Semiflexible Polymers: What Can Be Learned about Their Persistence Length?“, Physical Review Letters, 123 (2019) 128003, IF: 9.227, Q1.
3. Milchev, A., Nikoubashman, A., Binder, K., „The smectic phase in semiflexible polymer materials: A large scale molecular dynamics study“. Computational Materials Science 166 (2019) 230-239, IF: 2.644, Q1.

3. План за работа за 2020 г.

Основните насоки на работа през 2019 година ще бъдат свързани с работа по новия изследователски проект съвместно с DFG (Немското Изследователско Дружество), който започва в края на 2019 г., насочен към изследвания на структурата и фазовите преходи (най-вече, фазово разслояване) в разтвори от полугъвкави полимери в пори, капсули и други затворени пространства. Като първа задача се налага необходимостта от построяване на фазови диаграми в бинарни системи от полутвърди полимери за най-важните случаи: два полимера с различна гъвкавост и еднаква дължина, както и два полимера с еднаква гъвкавост, които се различават по дължина (молекулно тегло). По темата вече са получени някои предварителни резултати.

Ще продължи работата по моделиране явлениято дуротаксис (постъпателно движение на капки без източник на външна енергия в зависимост от свойствата на подложката) върху мека повърхност от полимерна четка с д-р J. Zidek / CEITEC/Brno, CZ, където също са налице първи резултати.

През 2019 г. ще бъде завършена и първата част от изследване на явлениято rugotaxis, т.е., самоиндуцирано движение на микро- и нано-капки върху вълнообразна подложка с градиент на коругационната дължина, където предстои обобщаване на многочислените данни и изпращане за печат. Тези изследвания се провеждат съвместно с колеги от Полската Академия на Науките и Вирджинския Университет, САЩ.

Ръководител на задача: д-р Андрей Милчев

Задача 2.1.2. Атомистичен дизайн, термодинамични и структурни свойства на епитаксиални интерфейси, атомни квантови нановерижки и атомни клъстери

1. Описание на постигнатите резултати.

Научните резултати през 2019 г. са представени в следните три тематични групи в съответствие със задача 2.1.2. :

Тематична група 1: Термодинамични, структурни и морфологични свойства на атомни нановерижки.

Михаил Михайлов, Богдан Рангелов, George Kochylis, Michael Kanetidis, Panos Argyrakakis – Aristotle University, Thessaloniki, Greece

Продължени са симулационните изследвания на базата на създаден Монте Карло код симулиращ термодинамична нестабилност на метални хетероепитаксиални нановерижки (нестабилност, дължаща се на резултат от случайни термични флуктуации). За разлика от случая на хомоепитаксиални верижки (такива, чиито атоми са еднотипни с тези на повърхността/подложката), тук от първостепенна важност е влиянието на решетъчното несъответствие и съизмеримостта върху механизма на скъсване на моноатомните (хетеро)верижки. Резултатите са оформени в публикация, която предстои да бъде изпратена за печат.

Представените обобщени резултати са получени от следните изследвания, проведени през 2019 г.

I.1. Изследвани са процесите на релаксация на моноатомни хетероепитаксиални верижки, поставени върху хетеро-подложки с кристална ориентация (111). Установено е, че в зависимост от стойността на решетъчното несъответствие (размера) между атомите на подложката и атомите на верижката, могат да бъдат отделени два различни случая, като и двата в крайна сметка „завършват“ със дезинтеграция на верижката. В първия случай верижката се скъсва докато е в процес на релаксация (акомодация върху повърхността), докато във втория случай верижката се скъсва след процеса на релаксация. Този процес на релаксация е свързан именно със решетъчното несъответствие и съизмеримостта, като включва в себе си сложна зависимост между нормални и тангенциални сили на взаимодействие между атомите на верижката и подложката, както разбира се и от температурата.

Аналогично на случая за свободно стоящи в пространството моноатомни нановерижки, и тук при хетероепитаксиалните верижки в определен интервал на енергии беше установено значително повишаване на средното време на живот (има се предвид средното време при което верижката остава цяла) с намаляване на силата на междуатомните взаимодействия, респективно с увеличаване на еластичността на верижката. Получените резултати могат да бъдат интерпретирани в рамките на модел на преход от състояние на „твърди“ атомни верижки към „меки“ верижки с повишена еластичност.

Тематична група 2: Дифузионна динамика на атоми и клъстери върху кристални повърхности

Богдан Рангелов, Михаил Михайлов S. Curiotto, A. El-Barraj, F. Cheynis, F. Leroy, P. Müller – CINaM, CNRS, Marseille, France

По отношение на симулационните изследвания в чисто практичен план беше изследван начина на прилагане на външно действащата електромиграционна сила и избора на атоми (адатоми) върху които тя действа. И при двата използвани симулационни метода (Монте Карло и кинетично Монте Карло) прилагането на

външно действащата електромиграционна сила беше свързано с възможните различни положения на атом (адатом) върху епитаксиалния интерфейс – свободни адатоми върху терасите, атоми в положение на половин кристал (кинк), атоми принадлежащи на челото на стъпало или атоми принадлежащи на терасите. Двата основни „обекта“ на изследване бяха двумерни острови и двумерни отрицателни острови (дупки) и тяхното ефективно движение вследствие на масов пренос под действие на външната електромиграционна сила. Изследвана беше промяната във формата на островите и дупките, както и критичните стойности на електромиграционната сила при които островите или дупките остават все още цели. Изследвана беше и зависимостта на формата на островите и дупките от температурата и от посоката на действие на електромиграционната сила. Получените резултати са представени в излязла от печат статия в Journal of Crystal Growth. Част от получените резултати са включени в успешно защитената докторска дисертация в края на 2019 от докторант А. Бараж в CINaM, Марсилия.

Тематична група 3: Полиморфни преходи в системи от молекули със силно анизотропни взаимодействия
Богдан Рангелов, Христо Нанев

Изследван е полиморфен преход в система от “молекули” със силно анизотропни взаимодействия (двумерна система), като е установена кинетиката и причините за преход от по-нестабилната и образуваща се първа ромбоедрична фаза в по-стабилна, тетраhexагонална, т. нар. Кагоме фаза. Изследвано е влиянието на начална концентрация на молекулите, на температурата, както и на параметрите на взаимодействие между молекулите – сили на привличане и ширина на геометричната област (ветрило) в която тези сили действат.

2. Публикации

1. Stefano Curiotto, Frederic Leroy, Pierre Mueller, Fabien Cheynis, Michail Michailov, Ali El-Barraj, Bogdan Ranguelov, „Shape changes of two-dimensional atomic islands and vacancy clusters diffusing on epitaxial (111) interfaces under the impact of an external force“, Journal of Crystal Growth, 520 (2019), 42-45, IF: 1.573, Q2.
2. Ranguelov, B., Nanev, C., „2D Monte Carlo simulation of patchy particles association and protein crystal polymorph selection“, Crystals, 9(10) (2019) art. no. 508., MDPI (Multidisciplinary Digital Publishing Institute), IF: 2.061, Q2.

Забележка: и двете публикации са отчетени в отчета на лабораторията по електронна микроскопия и елементен анализ

3. Работен колектив за 2019 г.

доц. д-р Богдан Рангелов, доц. д-р М. Михайлов (до Май 2019) , Христо Нанев

4. План за работата през 2020 г.

Изследване на полиморфни фазови преходи в системи от „молекули” със силно анизотропни (насочени) взаимодействия при наличие на дисперсия в пространственото разпределение на анизотропията, т.е. системата няма да се състои от само един вид „молекули”. Тези изследвания ще бъдат насочени и към т.нар. процес на ко-кристализация.

Предлагам задача 2.1.2 да бъде закрыта, като активностите по подзадачите ѝ да бъдат включени в задача 2.1.3. Това по същество означава преименуване на задача 2.1.2 с текущото наименование на задача 2.1.3, като по този начин ще останат две задачи.

Подпис: доц. д-р Богдан Рангелов

Задача 2.1.3. Компютърно моделиране на растежа на твърди многокомпонентни структури и кристални повърхности

1. *Описание на постигнатите резултати*

През тази година излезе от печат работа, включваща изследване на процеса на групиране на стъпала върху вицинални кристални повърхности в условия на растеж или изпарение, дестабилизиращи от анизотропна дифузия на адатомите. Изследвани са 4 различни случая, получени от комбинацията на един процес – растеж или изпарение, и една предпочитана посока на дифузия на адатомите по повърхността – надолу (step-down, SD) или нагоре (step-up, SU) по стъпалата. За четирите разгледани случая са изследвани диаграмите на стабилност, които дават информация за оптималните стойности на параметрите на модела, при които повърхността остава стабилна спрямо групирането на стъпалата. С предложения атомистичен модел на растеж или изпарение на вицинална кристална повърхност, базиран на клетъчни автомати, е показано, че съществува интервал от стойности на параметрите на системата, в който може да се наблюдава групиране на стъпалата и при двете възможни посоки (SD и SU) на анизотропна дифузия на адатомите. Допълнително е проведен скейлингов анализ на еволюцията на средния размер N на групите от стъпала по отношение на параметрите на модела. Намерена е универсалната скейлингова зависимост $N=2(T/3)^{1/2}$, където T е прескаляното (с подходяща комбинация от параметрите на системата) време, за което е установено, че не зависи от вида на вициналния процес – дали е растеж или изпарение, но зависи от посоката на асиметрична дифузия на адатомите – надолу или нагоре по стъпалата. Работата е публикувана през 2019 г. в списанието *Crystal Growth and Design* и е проведена съвместно със сътрудници от Института по физика на ПАН и от Физически факултет на СУ.

През годината, отново съвместно с полските сътрудници, започнахме изследване на нестабилности върху вицинални повърхности с отблъскващи се стъпала. Изследвано е влиянието на степента на отблъскване върху процеса на групиране на стъпала в условия на растеж, дестабилизиращ от дифузия на адатомите в една от двете посоки – надолу (SD) или нагоре (SU) по стъпалата. За тази цел доразработихме изследвания през последните години от нас атомистичен модел на вицинален кристален растеж, като въведохме краткодействащо отблъскване между стъпалата, контролирано с параметър, който съответства на вероятност за отблъскване P_{rep} и може да варира от 0 до 1. С така разработения модел могат да бъдат изследвани системи с различна сила на отблъскване между стъпалата – от нулева от безкрайно голяма. Въвеждането на отблъскване между стъпала на разстояние една решетъчна константа, което предотвратява сливането им, наложи модифициране в тези случаи на вероятностите за присъединяване p_G и откъсване p_S на адатоми по следния начин: $p_G(1-P_{rep})$ и $p_S(1-P_{rep})$ съответно. Така увеличаването на силата на отблъскване между стъпалата неизменно води до намаляване образуването на макростъпала (т.е. сливането на стъпала) и получаването на групи, състоящи се предимно от гъсто разположени единични стъпала. Проведени са симулационни изследвания на разглеждания модел и е проследено поведението на различни характеристики на модела по отношение на силата на отблъскване между стъпалата. Установено е, че отблъскващото взаимодействие между стъпалата влияе по различен начин върху процеса на групиране

на стъпала в зависимост от посоката на дифузия на адатомите. Получените резултати са подробно анализирани и сравнени с аналогичния модел на вицинални повърхности без взаимодействие между стъпалата. Изследвани са диаграмите на стабилност за системи с различна концентрация на адатомите в зависимост от силата на отблъскване между стъпалата. Установено е, че групирането на отблъскващи се стъпала върху вицинални растящи повърхности може да се наблюдава и при двете посоки (SD и SU) на дифузия на адатомите, но процесът възниква в различен интервал от стойности на адатомната концентрация. Освен това се наблюдава, че в случая на SD посока на дифузионния поток процесът на групиране протича със същия интензитет при каквато и да е сила на отблъскващото взаимодействие, докато в SU случая много силното отблъскване между стъпалата ($P_{rep} > 0.75$) подтиска процеса на групиране и повърхността остава стабилна. Проведен е обстоен скейлингов анализ на средния размер (височина) на групите от стъпала N и на средния размер на макростъпалата N_m . Намерени са универсални скейлингови зависимости за N и N_m по отношение на различните параметри на модела, като посоката на дифузия на адатомите определя различен скейлингов предфактор. Установено е обаче, че параметърът на отблъскване P_{rep} оказва еднакво влияние върху времеви скейлинг на размера на макростъпалата и при двете посоки SD и SU на дифузия на адатомите, $N_m \sim ((1 - P_{rep})^{3/2} t)^{\beta_m}$. Това е в контраст с времеви скейлинг на размера на групите от стъпала, който е слабо повлиян от отблъскването само в SU-посока, $N \sim ((1 - P_{rep})^{0.4} t)^{\beta}$, докато в SD-посока отблъскването не оказва абсолютно никакво влияние, $N \sim t^{\beta}$. Независимо от това, скейлинговите експоненти и на двете зависимости, $\beta = 1/2$ и $\beta_m = 3/8$, остават неповлияни от промяната на силата на отблъскване и в двете посоки на дифузия. Изследвани са също така скейлинговите зависимости на средната ширина W и на средния наклон N/W на групите от стъпала. С увеличаване на силата на отблъскване се наблюдава постепенно увеличаване на ширината на групите от стъпала и намаляване на техния наклон. Оказва се, че и при двете посоки на адатомна дифузия наклонът на групите проявява универсално „crossover“ поведение, $N/W \sim ((1 - P_{rep})^{3/2} t)^u$, при което експонентата u променя стойността си от 0.45 на 0.25, когато силата на отблъскване се увеличава. Това различно скейлингово поведение съответства на различни режими на групиране на стъпала, зависещи от силата на взаимодействие – съответно слабо или силно отблъскване. Независимо от това, параметърът на отблъскване P_{rep} има напълно еднакъв принос към времеви скейлинг на наклона на групите от стъпала в целия диапазон на отблъскване и при двете SD и SU посоки на дифузионния поток. Много по-сложна обаче е картината при времеви скейлинг на ширината на групите от стъпала, $W \sim t^x$, където експонентата x се мени от 0.05 на 0.25 с увеличаване на отблъскването, но наблюдаваме напълно различен принос на параметъра на отблъскване при по-слаби и по-силни взаимодействия във всяко едно от дифузионните направления. В обобщение на тази работа, проведено е обстойно изследване на различни характеристики на нестабилната вицинална повърхност – височина, ширина и наклон на групите от стъпала, както и на размера на макростъпалата, като са изтъкнати съществени прилики и разлики в поведението на групите от стъпала, образувани под влиянието на SD и SU дифузия на адатомите в присъствието на краткодействащо отблъскване между стъпалата. Резултатите от това изследване са представени с постерен доклад на международната конференция NANO'2019. Работата се подготвя за публикуване.

2. Публикации

Filip Krzyżewski, Magdalena Załuska-Kotur, Anna Krasteva, Hristina Popova and Vesselin Tonchev, “Scaling and dynamic stability of model vicinal surfaces”, Cryst. Growth Des. 19, (2019), 821-831, IF: 3.972, Q1.

3.Работен колектив за 2019 г.

гл. ас. д-р Христина Попова (съвместно със сътрудници от Институт по физика на Полската Академия на Науките и от Физически факултет на Софийски Университет)

4.План за работата през 2020 г.

През следващата година ще бъде обобщена и завършена работата по изследване на нестабилности върху вицинални повърхности с отблъскващи се стъпала при дифузия на адатомите нагоре или надолу по стъпалата. Ще бъде подготвен и изпратен ръкопис за публикуване.

В продължение на съвместната ни работа с колегите от Полската Академия на Науките е планирано изследване на поведението на вицинални повърхности (без взаимодействие между стъпалата) в условия на растеж, дестабилизиран от безкраен Ерлих-Швьобелов бариер, разглеждан като друг възможен източник на нестабилност. Ще бъде разработена симулационна процедура за измерване на средно-квадратичната грапавост на вициналната повърхност, която да бъде изследвана като допълнителна характеристика на разглеждания модел. Вниманието ни ще бъде насочено към определяне на стабилността на повърхността към награвяване и групиране на стъпала при растеж, дестабилизиран от Ерлих-Швьобелов ефект. Ще бъдат търсени условия, при които системата е неустойчива спрямо групиране на стъпала и/или награвяване, и такива, при които се наблюдава растеж на гладка повърхност без групиране на стъпала и/или награвяване. Ще бъде направен скейлингов анализ на средния размер на групите от стъпала и на средно-квадратичната грапавост на вициналната повърхност.

Ръководител на задача: гл.ас. д-р Христина Попова

Задача: 2.2. АГРЕГАЦИЯ И КРИСТАЛИЗАЦИЯ ОТ РАЗТВОРИ НА МОЛЕКУЛНИ ОБЕКТИ С ВАЖНО ЗНАЧЕНИЕ ЗА ПРАКТИКАТА И БИОЛОГИЧНИТЕ ПРОЦЕСИ

1. Описание на постигнатите резултати

1. Изследване на температурната зависимост на зародишообразуването на кристали от белтъци в условия на постоянно съотношение между актуалната концентрация и разтворимостта на белтъчните молекули. Конкретното изследване е направено с белтъка апоферитин.

Установено е, че предекспоненциалният фактор в класическото уравнение за скоростта на зародишообразуване ($m^{-3} s^{-1}$) демонстрира непредполагаема значимост, грубо нарушавайки експоненциалната зависимост на скоростта на зародишообразуване от температурата. Решение на този научен проблем е предложено в CrystEngComm, 2019, 21, 1279-1287, където резултатите от изследването са анализирани от гледна точка на скорост на зародишообразуване за активен център (s^{-1}). Отделно е формулирана и същността на научния проблем, която е свързана с почти изключително използваната в литературата („обемна“) скорост на зародишообразуване ($m^{-3} s^{-1}$), при изследването на която предекспоненциалният фактор много често бива пренебрегван. Статията е изпратена за оценяване в научно списание. (И. Димитров)

2. Изследване на температурната зависимост на растежа на кристали от белтъци в условия на постоянно съотношение между актуалната концентрация и

разтворимостта на белтъчните молекули. Конкретното изследване е направено с белтъка апоферитин.

Детайлно обработени са над 2000 микроскопски снимки (от time-lapse photography), съдържащи информация за растежа на октаедрични апоферитинови кристали в различна ориентация. Изготвена е чернова на научна статия, в която анализът на резултатите е направен на основата на приближение за линейна скорост на кристален растеж при малки кристали (под 20 микрона). След множество дискусии и критични анализи на резултатите с чл.-кор. Димчо Кашчиев, изследването претърпя трансформация. Понастоящем резултатите се анализират от гледна точка на по-коректен модел, отчитащ паралелно и кристалния растеж при дифузионно-ограничени условия. Работата по изследването ще продължи и през първите месеци от 2020 година, а статията ще бъде основно пренаписана, преди да бъде изпратена в специализирано научно списание за оценяване. (И. Димитров)

(Авторът на изследването изказва благодарност на чл.-кор. Димчо Кашчиев за многобройните ползотворни дискусии и съвети в процеса на интерпретация на резултатите от експерименталното изследване.)

3. Завършване и публикуване на две работни статии по агрегация и кристализация на инсулин чрез вариране на рН и методика за количествено определяне ефективността на външно устройство за превенция на котлен камък в питейни води

През отчетния период е работено по две изследователски работи с цел тяхното завършване и публикуване. Работите са допълнени с най-нови литературни източници, с нови интерпретации на резултатите, с нови графики и изводи. По отношение на агрегацията на инсулин срещнахме трудности при тълкуване на експериментално получените титрационни криви, т. к. системата е много чувствителна към различни фактори, използваната методика и методични грешки. През годината е направен безуспешен опит за повторение на резултатите. Обмислен е вариант всяка изоелектрична преципитация на инсулина да бъде разгледана индивидуално вместо да се правят опити за общо сравнение. При изследванията с карбонатните частици е оформен научен труд, който обаче съдържа експериментални резултати подкрепящи положителната роля на електронните устройства за превенция на котлен камък във водоснабдителната мрежа. С цел запазване на авторски права, резултатите касаещи работата на такива устройства във работната статия ще бъдат заместени с ролята на скоростта на нагряване върху формирането на карбонатни утайки. Последното е започнато през годината и ще бъде завършено в началото на следващата година. (Ф. Ходжаоглу)

4. Ще бъде разгледан индексът на Langelier (LI, Langelier Index), който дава представа за количеството на разтворения калциев карбонат, за приложение в текущите изследвания по формиране на карбонатни частици в питейни води.

Изследвано е формирането на карбонатни частици в геотермална вода от Панчарево и студена вода от водоснабдителната мрежа на София. Скоростта на нагряване на водата е контролирана с помощта на външен нагревател (300 W), включен към резистор за контрол на големината на тока и напрежението. При нагряване от 20 до 80°C са проследени изменението на рН и температурата, с последващ тегловен анализ на утайките след охлаждане. Разгледан е индексът LI (Langelier Index), който е количествена мярка за вероятността да се формират карбонатни утайки в различни води.

$LI = pH \text{ (измерено)} - pH \text{ (изчислено)}$

Направен е опит LI да бъде моделиран в изследвания температурен интервал от 20 до 80°C с получените експериментални данни за рН и Т, с цел пълно охарактеризиране на системата по диаграма с параметри: LI/pH/T. В израза за

изследвания индекс теоретичното рН на водата е изчислено по литературни данни, а реалното рН е заместено в процеса на изчисление по получените експериментални резултати през годината като функция на температурата.

$$LI = pH(T) - pH$$

По този начин е направена оценка за температурата, при която настъпва образуване на карбонатни частици в зависимост от специфичните характеристики на дадена вода. За геотермална вода от Панчарево L – индекса и визуалните наблюдения съвпадат с голяма точност, $T=75^{\circ}\text{C}$, като при тази температура започва формирането на карбонатни утайки. (Ф. Ходжаоглу)

5. През годината е работено по извънпланова задача свързана с измерване на флуорни йони в състава на промишлени електролити от КЦМ-АД. В тази връзка са направени следните проучвания и лабораторни дейности: 1) направена е оценка за моментното състояние и опресняване на използваните електроди към наличната апаратура за измерване на флуорни йони; 2) Усвоени са методите за измерване на флуорни йони, чрез калибриране или използване на стандартна добавка; 3) Усвоена е методика за измерване на флуорни йони в присъствие на алуминиеви йони, чрез използване на цитратен разтвор за изравняване на йонната сила и рН на разтворите и екраниране на алуминиевите йони; 4) Въведен е рН контрол на всички разтвори за калибриране и на реакционните системи за изясняване на протичащите процеси в тях. През годината е проведена работна среща с колегите от КЦМ за дискутиране на получени резултати, проблеми и насоки за работа по проблема. Апаратурата е използвана за измерване на флуорни и хлорни йони в 14 проби от питейни води при подготовката на ученици от Немската гимназия за участие в международно състезание в Германия. Работен колектив: Ф. Ходжаоглу, Г. Ходжаоглу, Ив. Кръстев

2. Публикации

Ivaylo L. Dimitrov, „Crystal nucleation from solutions of proteins with temperature-independent solubility: a case study of apoferritin“, CrystEngComm 21 (2019) 1279–1287, IF: 3.382, Q1.

3. Работен колектив за 2019 г.

гл.ас. д-р Фейзим Ходжаоглу, 1/8 Петя Еленска и доц. д-р Ивайло Димитров

4. План за работата през 2020 г.

1. Завършване и публикуване на изследването върху растежа на апоферитинови кристали като функция от температурата в широк температурен диапазон. (И. Димитров)
2. Проучване на метода за кристализация на белтъци „обърната парна дифузия“ като възможен метод за възпроизводимо получаване на единични белтъчни монокристали в течни капки с малък обем. (П. Еленска, И. Димитров - консултант)
3. Поставяне на експериментално изследване за изучаване на зародишообразуването на кристали от белтъци, притежаващи много силна зависимост на разтворимостта им от температурата, при съпоставяне на температурно влияние срещу концентрационно влияние при еднакво пресищане (решаване на за намиране и оптимизиране на подходящи условия за кристализация. (И. Димитров)
4. Нарастване на белтъчни монокристали в капилярни системи с приложна насоченост: получаване на кристални ензимни депа и електроди за оценка на пресищанията в белтъчни разтвори. Основна цел на изследването ще бъде нарастване на тетрагонален лизозимен кристал в единия край на стъклена тръба с подходящ диаметър и получаване на плътна кристална зона по стените на съда. (Ф. Ходжаоглу)

5. Завършване и изпращане на научен труд с резултати по формиране на карбонатни частици в питейни води за публикуване в специализирано списание (Ф. Ходжаоглу)

Ръководители на задача: доц. д-р Ивайло Димитров
гл.ас. д-р Фейзим Ходжаоглу

Задача: 2.3. ФАЗООБРАЗУВАНЕ В СЪГКЛООБРАЗУВАЩИ СИСТЕМИ И СИНТЕЗ НА СЪГКЛОКЕРАМИКИ И КЕРАМИКИ, ВКЛЮЧИТЕЛНО ОТ ИНДУСТРИАЛНИ ОТПАДЪЦИ

Задача: 2.3.1. Теория и приложение на процесите на фазообразуване и синтероване в съгклообразуващи системи.

1. Описание на постигнатите резултати.

Основната дейност по тази задача продължава да бъде свързана с работата по проект ФНИ ДН 19/7 „Теория и приложение на синтер-кристализация”. Отчетът за първия етап на този проект бе приета от ФНИ и бе получен втория транш за финансирането му.

Бяха продължени започнати комплексни изследвания, които да спомогнат за създаването на обща теория на синтер-кристализация. Работи се с различни фракции на основното моделно съгкло по проекта, в които при експерименталните термообработки протича повърхностна кристализация и се отделят до 55-60 % диопсид. Провеждат се in-situ експерименти с оптична дилатометрия и HS-XRD за паралелно изследване на процесите на спичане и фазообразуване. Структурата на образци с различна степен на спичане и кристалност се изследват с компютърна X-ray томография. Проведени са и начални изследвания със SEM.

Започна и предвидената по проекта работа с нови състави, отделящи различни количества диопсид (между 40 и 70 %), като целта е да се установи взаимовръзката между скоростта на кристализация и способността на спичане. Тези изследвания са в основна на магистърската дипломна работа на Дарио Феранте от Университета на Модена, който бе в ИФХ по програма „Еразмос“ за период от няколко месеца. Впоследствие в Италия бяха извършени и начални синтези с микровълнова пещ, които са част от научната програма по проекта.

Показано е, че синтероването се подобрява при използване на финни фракции, състави с намалена кристализационна способност или екстремно бързо нагриване (при микровълнов награв). В някои от експериментите добре е разграничена кристализационната поръозност от остатъчната. Освен това се потвърди се, че при всички експерименти образуването на кристализационна поръозност започва след приключване на процеса на спичане.

Завършени са изследванията по структурата и връзката между фазообразуване и спичане в синтерована съгкло-керамика от нано съгклен прах в системата $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-B}_2\text{O}_3$, които са резултат от международно сътрудничество с колеги от Белград. След публикуването на първата част от изследванията през 2018 г., бе подготвена и изпратена за рецензиране и втора публикация: Alexander Karamanov, Sonja Smiljanić; Emilia Karamanova; Srdan Matijašević; Jelena Nikolić; Veljko Savić; Snežana Grujić, Sintering, crystallization and foaming of $\text{La}_2\text{O}_3\text{*SrO*5B}_2\text{O}_3$ glass powders: effect of the holding time, J. Non-Crystalline Solids (submitted).

В рамките на проекта бе организирана първа работна среща (22 и 23.03 2019 г., Комплекс „Острова“, с. Бели Осъм), на която бяха изнесени и дискутирани десет доклада. Освен това част от получените резултати бяха представени като поканен доклад на международния конгрес на ICG (International Commission of Glass) през юни в Бостон, САЩ (Crystallization shrinkage and crystallization porosity in sintered diopside glass-ceramics, Alexander Karamanov, Dragomir Tachev, Georgi Avdeev, Ivan Georiev). Започна участието в два нови проекта към ФНИ.

По проект „Изследвания върху синтеза и структурата на керамични пигменти от чисти и отпадъчни суровини, с приложение за силикатната индустрия“ с ръководител проф. Ирена Марковска от Университет "Проф. д-р Асен Златаров" – Бургас бяха проведени редица изследвания с HSM и XRD. Част от резултатите бяха докладвани и публикувани в материалите на международна конференция по пигменти и керамични покрития.

По проект „Дигитална лаборатория за много-машабно моделиране и охарактеризиране на порести материали: интердисциплинарен подход“ с ръководител доц. Иван Георгиев от Институт по Информационни и Комуникационни Технологии-БАН бяха започнати изследвания по стъкло-кристални пеноматериали, които бяха докладвани на различни национални и международни форуми.

Д-р Аврамова продължава сътрудничество с колеги от Медицинска Академия - София, свързано с възможностите за натоварване на два типа силикатни мезопорести частици (MCM-41 и HMS) с трудно разтворим лекарствен препарат (глимепирид, лекарствено средство, прилагано при диабет тип II). В ИФХ физикохимично охарактеризиране на натоварените частици бе изследвано с помощта на ДТА-ТГ изследвания. Бе показано доколко натоварването е успешно и в каква степен се насищат различните типове частици - преносител. Частиците MCM-41 бяха изследвани и като възможни преносители на лекарствения продукт прамипексол - допаминов антагонист, използван за овладяване на симптомите на първична Паркинсонова болест при възрастни. Тук се използваха частици, които, след натоварване, бяха обвити в два слоя полимерна покривка с различна разтворимост. Целта тук беше получаване на продукт със забавено освобождаване на лекарството. Част от резултатите бяха публикувани в три научни публикации.

От д-р Йорданов бе публикувана самостоятелна публикация, обобщаваща част от изследванията свързани с докторската му работа.

Успешно продължава и сервизната и консултантска дейност за „Сенсата“ – България и някои други индустриални партньори. Беше подписан първоначален договор със „Самел 90“ – Самоков. Очертава се възможност и за дългосрочно сътрудничество.

2. Публикации

1. N.B. Jordanov, „Electrodeposition of amorphous Ni–P layers, thermal treatment and corrosion behaviour“, Trans. IMF, 97, 3 (2019) 115–120, IF: 0.806, Q3.
2. B. Tzankov, V. Tzankova, D. Aluani, Y. Yordanov, I. Spassova, D. Kovacheva, K. Avramova, M. Valoti, K. Yoncheva, „Development of MCM-41 mesoporous silica nanoparticles as a platform for pramipexole delivery“, Journal of drug delivery science and technology, 51 (2019) 26-35. IF 2.606, Q2.
3. B. Tzankov, C. Voycheva, D. Aluani, Y. Yordanov, Y. Yordanov, K. Avramova, V. Tzankova, I. Spassova, D. Kovacheva, K. Yoncheva, Improvement of dissolution of poorly soluble glimepiride by loading on two types of mesoporous silica carriers. Journal of solid state chemistry, 271 (2019) 253-259, IF 2.291, Q2.
4. C. Voycheva, B. Tzankov, D. Tzankova, K. Avramova, K. Yoncheva, „Formulation of Tablets Containing Glimepiride-loaded Mesoporous Silica Particles“, Indian journal of

pharmaceutical sciences, 81, 3 (2019) 483-488, IF 0.634, Q2.

5. Unsalan, O, Jenniskens, P, Ranguelov, B, Tatchev, D., Karamanov, A, Karashanova D et al, „The Saricicek howardite fall in Turkey: Source crater of HED meteorites on Vesta and impact risk of Vestoids”, Meteoritics & Planetary Science, 54, 5, The Meteoritical Society, 2019, ISSN:0026-1114, DOI:10.1111/maps.13258, 953-1008. SJR:1.18, JCR-IF:2.318, Q2.

6. Ts. Dimitrov, I. Markovska, Ts. Ibrev, F. Yovkova, A. Karamanov, N. Yordanov, Synthesis of willemite pigments doped with different d-chromophore elements - Co and Ni (part 1), 76-82, 2019, Proceeding of XII. CONFERENCE ON PIGMENTS AND BINDERS, 11-12/11/2019, Seč, Czech Republic

7. Ts. Dimitrov, I. Markovska, Ts. Ibrev, F. Yovkova, E.Karamanova, G. Avdeev, Synthesis of willemite pigments doped with different d-chromophore elements - Mn, Fe and V (part 2) 83-91, Proceeding of XII. CONFERENCE ON PIGMENTS AND BINDERS, 11-12/11/2019, Seč, Czech Republic

3. Работен колектив за 2019 г.

проф. д-р Александър Караманов, доц. д-р Драгомир Тачев, доц. д-р Георги Авдеев, д-р Кати Аврамова, инж. химик Емилия Караманова, ас. д-р Николай Йорданов

4. План за работата през 2020 г.

Предвижда се да продължат планираните изследвания, свързани с работата по проекти „Теория и приложение на синтеркристализация”, „Дигитална лаборатория за много-машабно моделиране и охарактеризиране на порести материали: интердисциплинарен подход“ и “Изследвания върху синтеза и структурата на керамични пигменти от чисти и отпадъчни суровини, с приложение за силикатната индустрия“.

Основната дейност ще е свързана с изясняване на промените на структурата на получените синтеровани стъклокерамики при достигане на различна степен на кристалност (т.е. при различни времена на кристализация). Основна цел на тези изследвания е да покаже как процесите на кристализационно предизвикано свиване и на образуване на кристализационно предизвикана порьозност зависят от скоростта на кристализация на използваните прес прахове.

С компютърна томография ще се сравняват образци получени с традиционна термообработка и такива, получени с микровълнов синтез.

Ще се проведат задълбочени изследвания върху структурата на получените синтеровани стъкло-керамики със SEM.

Трябва да се проведат серия изотермични изследвания с HS-XRD за проследяване на развитието на кристализационния процес при различна степен на синтерване.

Очаква се да се подготвят и образи за определяне на някои основни механични показатели.

Ще се проведат нови изследвания за високотемпературното поведение на пигменти.

При възможност и намиране на подходящ кандидат за аспирантура ще започнат и нови изследвания върху кристализационно предизвикано свиване и кристализационно предизвикана порьозност в случай на обемна кристализация. Целта би била тези изследвания да спомогнат за промяна на общоприетото до момента становище, че стъклокерамиките са непорьозни материали, и че това е една от основните причини за добрите им механични свойства.

Предвижда се повишена публикационна активност (основно в списания с Q1), както и представяне на получените резултати на подходящи научни форуми.

Ще започне подготовката за организирането на международна среща по проект „Теория и приложение на синтер-кристализация“, както и търсене на възможности за нови международни сътрудничества по тематиката.

Ръководител на задача: проф. д-р Александър Караманов

Задача: 2.3.2. Синтез и охарактеризиране на нови керамични, стъклокерамични и пеноматериали от неорганични индустриални отпадъци.

1. Описание на постигнатите резултати

Работата по тази задача в голяма степен бе свързана с Проекта за център по компетентност BG05M2OP001-1.002-0019: „Чисти технологии за устойчива околна среда – води, отпадъци, енергия за кръгова икономика“.

Бяха положени сериозни усилия, свързани с подготовката на необходимата документация, закупуването и инсталирането на част от предвидената за ИФХ–БАН научна апаратура по проекта. Една от основните апаратури (MasterSizer) вече е в института и с нея са направените първите тестове и измервания.

Наред със срещи с партньорите по проекта и изнасяне на различни доклади за популяризиране на дейността му, бяха осъществени и контакти с КЦМ-Пловдив, „Аурубис“ Пирдоп, „Топлофикация – София“, „Труд“ АД, Русе и други предприятия от страната.

В някои случаи бяха получени проби от техни индустриални отпадъци, както и проби от традиционни суровини за керамичната индустрия. Тези образци бяха охарактеризирани с различни методи (HSM, OD, XRD, CT, SEM, магнитна сепарация, пикнометрия и други.)

При използване на някои от охарактеризираните отпадъци бяха извършени първоначални синтези на керамични материали, за да се изгради преценка, кои от тях са удачни за бъдещи изследвания. Както бе предвидено по-сериозни бяха изследванията с керамика съдържаща „железен пясък“ (флотационен отпадък от Аурубис – Пирдоп в който основните кристални фази са фаялит - $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ иманетит - Fe_3O_4). След магнитна сепарация и отстраняване на магнетитната част, бяха проведени синтези на керамики със съдържание на 30-35 % отпадък в шихтата. Бе установено, че при високи температури протичат фазови превръщания, свързани с разпада на фаялита, които водят до сериозно намаляване на абсолютната плътност на керамиката, което от своя страна е предпоставка за редуциране на огневото свиване на изделията.

Една значителна част от изследванията по тази задача бяха свързани с пост-докторантската програма на д-р Н. Йорданов „Синтеровани самоглазирани стъкло-керамики и пени от богати на желязо индустриални отпадъци“ по Национална програма „Млади учени и пост-докторанти“.

По тази тематика бяха изучавани възможностите за получаване на синтеровани стъкло-керамики и стъкло-кристални пеноматериали при използване на стъкло, съдържащо 70 % металургична шлака. В хода на нагряване е изследвано влиянието на следните последователно-протичащи термични процеси, които контролират формирането на новите материали: окисление, синтероване, кристализация, редукция, пенене и топене.

Синтероването на пробите е изследвано с оптична дилатометрия, докато процесът на пенене с оптичен нагрявен микроскоп. Структурата на двата вида образци е изследвана със SEM и триизмерна компютърна томография, съответно.

При 900 оС бяха синтезирани синтерованите стъкло-керамики докато при покачване на температурата до 1100 оС бяха получени образци с висока затворена порьозност.

При получаването на пеноматериали се наблюдава интензивна експанзия, която се разглежда като авто-каталитичен процес, свързан с отделянето на кислород при високотемпературна редукция на оксидите Fe_2O_3 и MnO_2 , съдържащи се в шлаката.

Бяха започнати и пионерни изследвания за получаване на богати на желязни оксиди стъкло-кристални синтеровани и пеноматериали в инертна среда (Ar). За целта бе конструиран „Аргонов бокс“ в които бе монтирана апаратура за оптична дилатометрия и високотемпературна микроскопия.

Показано е, че в аргонова среда процесите на окисление и последващите редукция и изпенване са напълно инхибирани, което води до допълнително понижение на работните температури, понижена порьозност и повишена кристалност. От друга страна при предварително окисление на образците и следваща термообработка в инертна среда бе показано, че процесът на изпенване започва по-рано и е по-интензивен.

Бяха обобщени и резултати за влиянието на добавянето на топител, CaF_2 , в шихтата в различни проценти. Впоследствие бяха започнати изследвания на влиянието на скоростта на нагряване и промените на фракционния състав върху процесите на синтерование и „изпенване“. Бяха направени и предварителни изследвания върху кинетиката на синтерование.

2. Публикации

1. A. Karamanov, P. Paunović, A. Kamusheva, E. Ljatif, E. Karamanova, B. Rangelov, G. Avdeev, A. Grozdanov, G. Nacevski, D. Karashanova. Synthesis, structure and properties of glass-ceramic from Fe-Ni wastes, book chapter in VitroGeoWastes, UMH-Spain, 2019, ISBN:978-84-16024-78-0, 91-132
2. F. Andreola, L. Barbieri, B. Soares, A. Karamanov, L. Schabbach, A. Bernardin, C. Pich, T., „Toxicological analysis of ceramic building materials–Tiles and glasses–Obtained from post-treated bottom ashes”, Waste Management, 98 (2019) 50-57, IF=5.43, Q1
3. N.B. Jordanov, E.M.A. Hamzawy, D. Tatchev and A. Karamanov, “Sintered Iron-Rich Glass-Ceramics and Foams Obtained in Air and Argon” in: Foams - Emerging Technologies, Intech Open, London, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.88941>
4. A. Karamanov, E.M.A. Hamzawy, E. Karamanova, N.B. Jordanov, H. Darwish, Sintered glass-ceramics and foams by metallurgical slag with addition of CaF_2 , Ceram. Int, 2019; DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.132>; in press, IF=3.45

По тематики 2.3.1 и 2.3.2 са изнесени общо 16 доклада и са забелязвани над 200 цитата.

3. Работен колектив за 2019 г.

проф. дхн Александър Караманов, ас. д-р Николай Йорданов, инж. химик Емилия Караманова, доц. д-р Георги Авдеев, доц. д-р Драгомир Тачев, доц. д-р Рашко Рашков, Искра Пироева, гл.ас. д-р Стела Атанасова

4. План за работа през 2020 г.

Работата по тази задача в голяма степен ще продължи да бъде свързана с Проекта за център по компетентност BG05M2OP001-1.002-0019: „Чисти технологии за устойчива околна среда –води, отпадъци, енергия за кръгова икономика“. Очаква се да се задълбочат сътрудничествата с партньори от центъра, както и с някои от производители на неорганични индустриални отпадъци. Вече са планирани нови срещи и разговори с „Аурубс“ – Пирдоп, „Труд“ АД, Русе и „Топлофикация – София“.

Планира се любопитният резултат за интересните плътностни промени при фазовите превръщания, съпровождащи изпичането на керамики с „железен пясък“ да бъде изследван по-подробно, както и да се проведат синтези в инертна среда.

Ако тези превръщания бъдат правилно разбрани и насочено контролирани, това би довело до възможност за намаляването на огневото свиване на някои от керамиките, което освен чисто научен интерес, би имало и сериозно практическо значение.

Ще продължат изследванията по охарактеризирането на различни неорганични индустриални отпадъци, като наред с вече съществуващата апаратура в ИФХ, в изследванията интензивно би трябвало да се използва и новозакупената такава. Вероятно най-голям брой анализи ще бъдат проведени с новата XRF апаратура.

Очаква се да бъдат извършени и нови синтези в инертна среда не само с пеноматериали и стъкло-керамики, но и с богати на железни оксиди керамични материали.

Ще бъдат завършени започнатите кинетични изследвания върху процесите на синтероване във въздушна и инертна среди. Сравняването на получените резултати би трябвало да осветли някои детайли за взаимовръзката между процесите на окисление и синтероване.

Вероятно след повече от 25 години, в ИФХ ще бъде подновена и работата по получаване и охарактеризиране на гранитоподобни синтеровани стъкло-керамики.

Ще бъде направен опит към досегашния колектив да бъдат привлечени нови участници, за да започнат опити и по синтез на геополимери.

Подобно на тематиките 2.3.1 и по 2.3.2 през 2020 г. се очаква и повишена публикационна активност.

Ръководител на задача: проф. д-р Александър Караманов

Задача: 2.3.3. Изследване на застъкляване и структурна релаксация в нискотопими стъкла, полимери и аморфни метални слоеве с диференциална сканираща калориметрия и температурно модулирана калориметрия.

1. Описание на постигнатите резултати.

Завършени са изследванията върху структурата и термичното поведение на Zn и Zn-Cr покрития с различен състав. Установени са температурите и енергията на разнородни фазови преходи, както и температурата на взаимодействие на покритията със стоманена подложка. Резултатите са публикувани.

По темата за изследванията върху активиращите енергии при структурна релаксация в стъкла от системата $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, се наложи допълнително измерване на специфичните топлини на нискотопимите стъкла и на преохладените им стопилки, което позволява пресмятането на разликата в специфичния топлинен капацитет- важна характеристика за всяко стъкло. За съжаление измерванията са времеемки и понякога изискват статистическо натрупване на данни. Експериментите със стандартна диференциална калориметрия (ДСЦ) по този въпрос са завършени, а тези с модулирана диференциална сканираща калориметрия изискват още малко време. Получените данни се анализират и осмислят.

Проведен е предварителен анализ на зависимостта на структурната температура при различни скорости на охлаждане и със стандартна диференциална калориметрия (ДСЦ) на комерсиална проба от фирмата Сензорнайт. Установен е предварителен контакт с фирмата по темата. Данните се обработват и анализират.

Участие в семинар с международно участие на тема:

Chr. Tzvetkova, and Ts. Vassilev, "Rapid procedure for rhenium determination in cementation copper concentrate", ACM 2, "Актуални регулаторни изисквания към химичния анализ и модерни инструментални технологии за тяхното покриване", 12.06.2019, Пловдив

2. Публикации

Boiadjieva-Scherzer T, Avdeev G, Vassilev T, Chakarova V, Kronberger H, Monev M. Influence of annealing temperature on ζ -CrZn₁₃ formation in electrodeposited Zn-Cr coatings. Surface Engineering. 2019 Apr 2:1-6, IF: 2.229, Q2.

3. Работен колектив за 2019 г.

гл.ас. д-р Цветан Василев

4. План за работата през 2020 г.

Ще бъдат продължени измерванията на специфичните топлини на стъкла от системата Na₂O-PbO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ с модулирана диференциална сканираща калориметрия. Данните ще бъдат съвместно анализирани, както с данните от стандартна диференциална калориметрия (ДСЦ), така и с данните за активиращите енергии при структурна релаксация. Ще се търси възможност за определяне на т. нар. фрагилити индекс и връзката му със състава. Целта е да бъде оформена поне една работа от получените данни.

Ще бъдат продължени измерванията на комерсиална проба от фирмата Сензорнайт: пробата изглежда изключително подходяща за моделни изследвания на структурната релаксация, както с диференциална сканираща калориметрия така и евентуално с дилатометрия. При липса на пречки резултатите ще се публикуват.

Ръководител на задача: гл.ас. д-р Цветан Василев

Лаборатория „Електронна микроскопия и микроанализ“

През 2019 в лабораторията работят:

Богдан Рангелов, Стела Атанасова и Искра Пироева

1. Научна дейност

1.1. за Богдан Рангелов

През 2019 година са излезли от печат следните статии:

1. Ferreira, N.M., Sarabando, A.R., Atanasova-Vladimirova, S., Kukeva, R., Stoyanova, R., Rangelov, B.S., Costa, F.M., „Iron oxidation state effect on the Mg-Al- Si-O glassy system“, Ceramics International, 45 (17) (2019) pp. 21379-21384. [Q1 top 10%]; IF:3.45
DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.07.125

Синтезирани са аморфни материали (стъкла) с помощта на метода Laser Floating Zone (лазерно стопена междинна зона). Основната стъклена матрица съдържа Mg, Al, Si и O с различно съдържание на Fe, като по този начин може да се контролира и отношение на йоните Fe^{2+}/Fe^{3+} . Направено е изследване по отношение на това как отношението на желязните йони повлиява на структурата на

получените стъкла (изследвания със СЕМ), както и как то се отразява на свойствата свързани с проводимост и магнитна възприемчивост (изследвания с EPR).

2. Rangelov, B., Nanev, C., „2D monte carlo simulation of patchy particles association and protein crystal polymorph selection”, Crystals, 9 (10) (2019), art. no. 508. [Q2]; IF=2.061, Q2 DOI:10.3390/cryst9100508

Изследван е полиморфен преход в система от “молекули” със силно анизотропни взаимодействия (двумерна система), като е установена кинетиката и причините за преход от по-нестабилната и образуваща се първа ромбоедрична фаза в по-стабилна, тетраhexагонална, т. нар. Кагоме фаза. Изследвано е влиянието на начална концентрация на молекулите, на температурата, както и на параметрите на взаимодействие между молекулите – сили на привличане и ширина на геометричната област (ветрило) в която тези сили действат.

3. Curiotto, S., Leroy, F., Müller, P., Cheynis, F., Michailov, M., El-Barraj, A., Rangelov, B., „Shape changes of two-dimensional atomic islands and vacancy clusters diffusing on epitaxial (111) interfaces under the impact of an external force“, Journal of Crystal Growth, 520 (2019) pp. 42-45. [Q3]; IF:1.57, Q2, DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2019.05.016

С помощта на симулационен метод кинетично Монте Карло са изследвани двумерни острови и двумерни отрицателни острови (дупки) и тяхното ефективно движение следствие на масов пренос на атоми под действие на външна електромиграционна сила. Изследвана е промяната във формата на островите и дупките, както и критичните стойности на електромиграционната сила при които островите или дупките остават все още цели (т.е. все още могат да бъдат описани с един затворен контур). Изследвана е и зависимостта на формата на островите и дупките от температурата и от посоката на действие на електромиграционната сила.

4. Mileva, E., Arabadzhieva, D., Gyurova, A., Alexandrova, L., Chinarev, A., Tsygankova, S., Tuzikov, A., Khristov, K., Rangelov, B., , Smart Complex Fluids Based on Two-Antennary Oligoglycines ChemSusChem, 12 (3) (2019), pp. 672-683. IF: 7.8, Q1. DOI: 10.1002/cssc.201802308

Сервизна статия, в която приноса е по изследване на морфологията на тънки филми, образувани в процеса на „изсъхване” върху различни повърхности на комплекси от дву-антенни олигоглицини.

5. Unsalan, O., Jenniskens, P., Yin, Q.-Z., Kaygisiz, E., Albers, J., Clark, D.L., Granvik, M., Demirkol, I., Erdogan, I.Y., Bengu, A.S., Özel, M.E., Terzioglu, Z., Gi, N., Brown, P., Yalcinkaya, E., Temel, T., Prabhu, D.K., Robertson, D.K., Boslough, M., Ostrowski, D.R., Kimberley, J., Er, S., Rowland, D.J., Bryson, K.L., Altunayar-Unsalan, C., Rangelov, B., Karamanov, A., Tatchev, D., Kocahan, Ö., Oshtrakh, M.I., Maksimova, A.A., Karabanalov, M.S., Verosub, K.L., Levin, E., Uysal, I., Hoffmann, V., Hiroi, T., Reddy, V., Ildiz, G.O., Bolukbasi, O., Zolensky, M.E., Hochleitner, R., Kaliwoda, M., Öngen, S., Fausto, R., Nogueira, B.A., Chukin, A.V., Karashanova, D., Semionkin, V.A., Yeşiltaş, M., Glotch, T., Yilmaz, A., Friedrich, J.M., Sanborn, M.E., Huyskens, M., Ziegler, K., Williams, C.D., Schönbächler, M., Bauer, K., Meier, M.M.M., Maden, C., Busemann, H., Welten, K.C., Caffee, M.W., Laubenstein, M., Zhou, Q., Li, Q.-L., Li, X.-H., Liu, Y., Tang, G.-Q., Sears, D.W.G., McClain, H.L., Dworkin, J.P., Elsila, J.E., Glavin, D.P., Schmitt-Kopplin, P., Ruf, A., LE Corre, L., Schmedemann, N., „The Sariçiçek howardite fall in Turkey: Source crater of HED meteorites on Vesta and impact risk of Vestoids“ (2019) Meteoritics and Planetary Science, 54 (5), pp. 953-1008. IF:2.318, Q2, DOI: 10.1111/maps.13258 (сервизна статия)

Сервизна статия в която се изследва морфологията и елементния състав на проби от метеорит.

За 2019 година – 32 цитата (по Scopus, с изключени самоцитирания от всички съавтори).

Изнесени доклади: 4 учебни часа лекции изнесени на Националната школа по електронна микроскопия, 24-26.06.2019, проведена в ИОМТ, БАН. Б. Рангелов е ръководител на билатерален проект ДНТС Франция 01/15 от 06 Юни 2017 „Нанодизайн на повърхности чрез дифузия на атоми и клъстери: взаимодействия на междуфазовата граница”. Проекта завърши в средата на 2019 година (вж. излязла от печат статия 3), а през м. Ноември 2019, докторант Али Бараж защити успешно докторска дисертация, в която бяха представени и резултати, получени по време на изпълнение на научната програма на проекта.

1.2. за Стела Атанасова

през годината са излезли от печат три статии:

1. Ferreira, N.M., Sarabando, A.R., Atanasova-Vladimirova, S., Kukeva, R., Stoyanova, R., Ranguelov, B.S., Costa, F.M., „Iron oxidation state effect on the Mg-Al- Si-O glassy system“, *Ceramics International*, 17, 45 (2019), 21379-21384, IF :3.45, Q1 – top 10%

2. N. Lihareva, L. Dimowa, O. Petrov, Y. Tzvetanova, S. Atanasova Vladimirova., „Study of the kinetics and mechanism of Sr^{2+} sorption by clinoptilolite“, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 321 (2019) 31-38. SJR:0.41, IF:1.186, Q2

Изследване на йонен обмен на Sr^{2+} върху природен клиноптилолит (зеолит). В началния етап Sr^{2+} заема натриевата позиция в големия канал А. С напредването на процеса на йонен обмен, калциевите катиони започват да напускат позициите си в по-малкия канал В и Sr^{2+} катиони започват да се настъпват и там.

3. Stamenov, L., Stefanova, V., Lucheva, B., Atanasova-Vladimirova, S., „Utilization of waste solutions of a high Fe(III) concentration by crystallization of ferric sulfate hydrate“, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 54, 2 (2019) 379-386. SJR 0.24, непопадащ в Q категория

Изследван е процеса на кристализация на ферисулфат хидрат (ферикопианит - $\text{Fe}_4.67(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20(\text{H}_2\text{O})$) от отпадъчен разтвор чрез предварително изпаряване на 70 % от обема на разтвора и кристализация при стайна температура. Получената сол е търговски продукт, отговарящ на стандарт ANSI/AWWA B406-97 и може да се използва за пречистване на промишлени води.

За 2019 година – 17 цитата (изключени самоцитирания от всички съавтори)

1.3. за Искра Пироева

през годината са излезли от печат две статии:

1. Maria Gancheva, Izabela Szafraniak Wiza, Reni Iordanova, Iskra Piroeva, „Comparative analysis of nano crystalline CuWO_4 obtained by high-energy ball milling“, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 54, 6 (2019) 379-386, SJR :0.24, непопадащ в Q категория

Сравняване на наночастици от CuWO_4 , получени чрез два типа механична обработка в мелници – охарактеризиране с помощта на електронна микроскопия, рентгенова дифракция и инфрачервена спектроскопия.

2. Yana Tzvetanova, Louiza Dimowa, Elena Tacheva, Iskra Piroeva, Ognyan Petrov, Aleksandar Nikolov, „The turquoise-chalcociderite-planerite solid-solution series in samples from Chala deposit, Eastern Rhodopes“, *Списание на БГД*, 80, 3, 48–50, 2019

Изследвани са минерали от находище Чала, Източни Родопи. Елементния, морфологичен и рентгенованализ показват, че минералите от тюркоазената група са

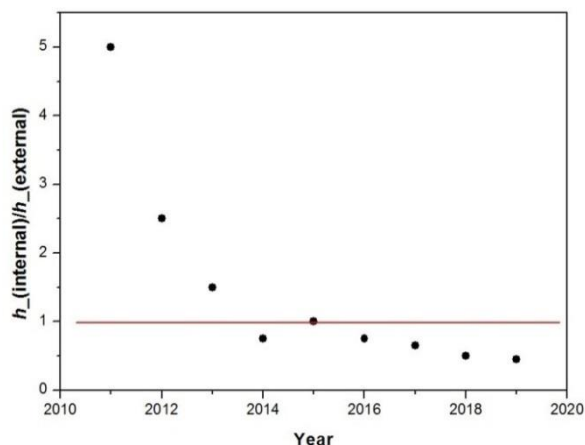
твърди разтвор между тюркоаз, халкосидерит и планерит.

За 2019 година – 4 цитата (изключени самоцитирания от всички съавтори)

2. Сервизна дейност на лабораторията

Във връзка с изпълнение на работната програма на Проект Център по Върхови Постигания по мехатроника и чисти технологии - BG05M2OP001-1.001-0008 е закупен висококачествен оптичен светлинен микроскоп за работа с преминаваща и отразена светлина, LED осветление и включени различни контрастни модули: светло поле, тъмно поле, DIC и C-DIC (диференциален интерференчен контраст). Надежден и широкоспектърен оптичен микроскоп, подходящ за изследване на широк клас от материали, включително зърнови граници, структура на фази, покрития, дефекти, включения и др. Този оптичен микроскоп вече се използва успешно както самостоятелно, така и за предварителен анализ на повече от пробите, които се поставят в електронния микроскоп.

През 2019 година лаборатория „Електронна микроскопия и микроанализ“ на ИФХ изпълнява в основната си част сервизна дейност, обслужваща повечето от научните задачи на ИФХ - текущи и такива по проекти с ФНИ, както и работа с външни клиенти. Използваното чисто апаратно време на електронните микроскопи е приблизително 300 часа, което е нормалната средна натовареност за една година. Прилагам и статистика за 9 години, която показва използването на електронен микроскоп JSM 6390 - отношение на часовете работа, използвана от научния състав на ИФХ към часовете използвани от т.нар. външни клиенти (вкл. от останалите институти на БАН)



Използване на електронен микроскоп JSM 6390 - отношение на часовете работа, използвана от научния състав на ИФХ към часовете използвани от т.нар. външни клиенти (вкл. от останалите институти на БАН)

През 2019 година основни външни клиенти на лабораторията са били: на практика всички химически и физически институти на БАН, които се занимават с изследване на материали, МУ-София, МУ-Пловдив, фирмите САМЕЛ90, Сенсата технолоджис, Капрони, Нефтошисти, Йонитех, Алкомет и др.

3. Друга дейност

Б. Рангелов е член на изпълнителния съвет на European Network on Crystal Growth за периода 2018 – 2021 година.

Б. Рангелов е гост-редактор на специален брой на Journal of Crystal Growth, включващ доклади представени по времена Шестата Европейска конференция по кристален

растеж, проведена през м. Септември 2018. Очаквана дата за приключване на броя е около средата на 2020 година.

4. План за работа през 2020 г.

В началото на 2020, д-р Стела Атанасова ще се яви на конкурс за академичната длъжност „главен асистент”.

През 2020 година ще бъдат изследвани свойствата на т.нар. твърди електролити със състав $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. Това са съвместни изследвания с групата по ЕПР изследвания на ИОНХ, БАН и групата по Laser Floating Zone синтез от Институт i3, Авейро, Португалия.

През 2020 ще бъдат разширени изследванията (симулационни) на „молекули” със силно анизотропни взаимодействия (т.нар. patchy particles) в 2D – ще бъде изследвана зависимостта за полиморфни фазови преходи от дисперсията в разпределението на отделните „пачове”, както и възможността за кристализация на т.нар. ко-кристали (co-crystals) при симулации с два различни вида „молекули”. В изследванията ще бъде използван и софтуерен пакет с отворен код за симулации по метода на молекулна динамика HOOMD-Blue.

Ръководител на лаборатория „Електронна микроскопия и микроанализ” на ИФХ: доц. д-р Богдан Рангелов

Лаборатория за рентгенови дифракционни методи и компютърна томография към ИФХ-БАН

1. Научна дейност

Колективът на лабораторията е съизпълнители по два проекта към ФНИ:

- Н18/11 Нови методи за получаване на графен и графенов оксид чрез модификация на аморфни и нанодисперсни въглеродни фази.
- ДН09/12 Изследване на уреясиликатни композити, съдържащи халкогенидни, оксидни и метални частици.

Освен тях колеги от лабораторията участват в още 6 институтски проекта.

Във връзка с изпълнение на научната програма са публикувани общо 18 научни публикации в съавторство с други колективи. От тях с SJR 7 бр., Q 8 бр. и Национално академично издателство 3 бр.

В резултат на проведената работа през годината Институт по физикохимия е съзаявител на една заявка за патент.

2. Приложни дейности

В лабораторията в момента се поддържат в готовност за работа три апарата. Два за рентгеноструктурен анализ и един за компютърна микротомография. Колеги от лабораторията участват в изпълнение на няколко договора за анализи към различни научни учреждения и фирми. Наши клиенти са фирми като КЦМ, Аурубис, Самел 90. За изминалата година са реализирани приходи от анализи за над 7000 лева.

3.Обучителна дейност

През тази година към лабораторията беше зачислен редовен докторант. Той е положил успешно изпити по MATLAB и английски език. Кратко резюме на науната дейност е представено по-долу.

Създадени бяха условия за синтез на нови материали по хидротермален път. Оборудването с автоклавни системи позволи да се овладее синтеза на ZrW_2O_8 . Изясни се, че често съвместно с кристалният ZrW_2O_8 в пробата има променливо количество аморфна фаза. Причините за нейното появяване не са изяснени, а наличието ѝ възпрепятства прецизното охарактеризиране на материалите получени посредством преднамерени замествания в кристалната решетка с Се и Dy. Поради тази причина изследванията продължиха в посока на създаване на нови композитни материали. За тази цел пристъпихме към получаване на метални покрития върху от ZrW_2O_8 . Установено беше, че такива е възможно да бъдат получени и с мед и с никел но след оптимизиране на условията на отлагане чрез вариране на времето (10, 20, 30 мин.) и начина на разбъркване (барбутиране на въздух или използване на ултразвук).

Получените материали бяха изследвани със СЕМ и рентгеноструктурен анализ. Химичният анализ и изображенията получени в BEI режим на работа на СЕМ апарата показват, че и при двата метода на отлагане на мед се получават равномерни и плътни покрития. Отлагането със същият електролит но асистирано с ултразвук позволява получаване на много фино покритие със запазване на началната микроструктура и хабитус на кристалите от ZrW_2O_8 . Количественото определяне на отложената мед показва, че разбъркването на електролита и частиците с ултразвук води до повишен добив на отложената мед. И при двата случая обаче количеството отложена мед минава през максимум при около 20-тата минута, след което започва да намалява. Причините за това могат да бъдат две, преразпределение на медта по повърхността или обратно разтваряне на вече отложената мед. Ултразвуковото разбъркване води до получаване на материали с по-добра морфология, запазване формата на частиците, намалено кластериране и отлагане на по-голямо количество мед.

4.Публикации с участие на Лабораторията

1. Alexander Karamanov, Perica Paunović, Alexandra Kamusheva, Ejup Ljatif, Emilia Karamanova, Bogdan Ranguelov, Avdeev Georgi, Anita Grozdanov, Goran Nacevski, Daniela Karashanova. „Synthesis, structure and properties of glass-ceramic from Fe-Ni wastes“, VitroGeoWastes, UMH-Spain, 2019, ISBN:978-84-16024-78-0, 91-132 Национално академично издателство
2. Avdeev G., Dikovska A. O., Avramova I., Tzonev L., Terziiska P., Angelov O., Mladenoff J., Bineva I., Valcheva E., Kolev S., Milenov T., „Ellipsometric study of thin carbon films deposited by pulsed laser deposition“, 20th International Conference and School on Quantum Electronics: Laser Physics and Applications, 11047, SPIE, 2019, 48. SJR: 0.24, попадащ в Q категория.
3. Atanasova G., A. Og. Dikovska, T. Dilova, B. Georgieva, G.V. Avdeev, P. Stefanov, Nedyalkov, N.N. „Metal-oxide nanostructures produced by PLD in open air for gas sensor applications“, Applied Surface Science, 470, Elsevier, 2019, 861-869. SJR:1.115, IF: 5.155 Q1, оглавява ранглистата
4. Atanassova V., Penkova P., Kostadinov I., Karatodorov S., Avdeev G., Penkova P., „Laser removal of chlorine from historical metallic objects“, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 11047, 2019, 46. SJR:0.24, попадащ в Q категория
5. Dikovska A. O., Avdeev G., Nedyalkov N., Atanasova, G., Dilova T., Stefanov P., „Light irradiation effect on the gas sensing properties of the ZnO nanostructures“, 20th International Conference and School on Quantum Electronics: Laser Physics and Applications, 11047, SPIE, 2019, 18. SJR:0.24, попадащ в Q категория

6. Dikovska A. O., Nedyalkov N. N., Dилова T., Atanasova G., Avdeev G., Stefanov P., „Gas-sensing properties of metal-oxide nanostructures produced by PLD“, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 11047, SPIE, 2019, 43. SJR:0.25, попадащ в Q категория
7. Milanova M., Donchev V., Kostov L., Alonso-Alvarez D., Terziyska P., Avdeev G., Valcheva E., Kirilov K., Georgiev S. „Study of GaAsSb:N bulk layers grown by liquid phase epitaxy for solar cells applications“, Materials Research Express, 6, 7, 2019, SJR:0.35, IF: 1.449, Q2
8. Milenov T., Nikolov A., Avdeev G., Avramova I., Russev S., Karashanova D., Konstadinov I., Georgieva B., Mladenoff J., Balchev I., Stankova N., Kolev S., Valcheva E. „Synthesis of graphene-like phases in a water colloid by laser ablation of graphite“, Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 247, 2019, SJR:0.87, IF: 1.756, Q1, не оглавява ранглистата
9. Mladenoff J., Tzonev L., Kirilov K., Avramova I., Avdeev G., Valcheva E., Russev S., Arnaudov B., Terziiska P., Kolev S., Milenov T. „Study of the initial stages of deposition of graphene-like films by sublimation of amorphous carbon“, AIP Conference Proceedings, 2075, 2019, SJR:0.18, попадащ в Q категория
10. Nikov R G, Dikovska A. O., Nedyalkov N. N., Avdeev G. „Fabrication of multicomponent nanowires by laser ablation of mixed target in a presence of magnetic field“, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 11047, SPIE, 2019, SJR:0.24, попадащ в Q категория
11. Nikov R. G., A.O. Dikovska, G. V. Avdeev, S. Amoroso, N.N. Nedyalkov. „PLD fabrication of oriented nanowires in magnetic field“, Applied Surface Science, 417, Elsevier BV, 2019, 368-374. SJR:1.12, IF: 5.155, Q1, оглавява ранглистата
12. Ts. Dimitrov, I. Markovska, Ts. Ibrev, F. Yovkova, E.Karamanova, G. Avdeev. „Synthesis of willemite pigments doped with different d-chromophore elements - Mn, Fe and V (part 2)“, XII. CONFERENCE ON PIGMENTS AND BINDERS • 11–12/11/2019, Seč, Czech Republic, PRINT-SHOP.cz, s.r.o., Pardubice, 2019, 83-91 Национално академично издателство
13. Tz. Boiadjeva-Scherzer, G. Avdeev, Ts. Vassilev, V. Chakarova, H. Kronberger, Monev, M., „Influence of annealing temperature on ζ -CrZn₁₃ formation in electrodeposited Zn-Cr coatings“, Surface Engineering, 35, 12, Teylor&Francis, 2019, 1055-1060. SJR:0.591, IF:2.229, Q2
14. Tzonev L., Pishinkov D., Avramova I., Avdeev G., Valcheva E., Mladenoff J., Genkov K., Zypkov A, Russev S, Kolev S., Milenov T. „Modification of carbon black by thermal treatment in air-atmosphere“, AIP Conference Proceedings, 2075, 2019, SJR:0.18, попадащ в Q категория
15. Jordanov, N.B., Hamzawy, Esmat M.A.Tatchev, D., Karamanov, A., „Sintered Iron-Rich Glass-Ceramics and Foams Obtained in Air and Argon“, Intech Open, London, 2019, 88941, Международно академично издателство
16. Radnik, J, Dang, T.T.H., Gatla, S, Raghuwanshi, V.S., Tatchev, D, Hoell, A. „Identifying the location of Cu ions in nanostructured SAPO-5 molecular sieves and its impact on the redox properties“, RSC Advances, 9, The Royal Society of Chemistry, 2019, 6429-6437. SJR:0.81, IF:3.049, Q1, не оглавява ранглистата
17. Unsalan, O, Jenniskens, P, Rangelov, B, Tatchev, D., Karamanov, A, Karashanova, D. „The Saricicek howardite fall in Turkey: Source crater of HED meteorites on Vesta and impact risk of Vestoids“, Meteoritics & Planetary Science, 54, 5, The Meteoritical Society, 2019, 953-1008. SJR:1.18, IF:2.318, Q2

*Ръководител на Лаборатория за рентгенови дифракционни методи и
компютърна томография: доц. д-р Георги Авдеев*

ПО ТЕМАТИКА 3: Дизайн, охарактеризиране и оптимизация на комплексни течни среди и наноструктурирани материали за приложения в медицината, фармацията, хранителната и нефтената промишлености

Задача 3.1. Тънки течни филми: модел за изучаване на повърхностни сили и взаимодействия в комплексни течни среди и приложения

1.Описание на постигнатите резултати

Проведено е експериментално изследване на свойствата на междуфазовата повърхност разтвор/въздух на система: 1) воден разтвор на сърфактанта L77 с концентрации на L77: СМС; 2) воден разтвор KCl с концентрация 10^{-4} mol/l на солта и концентрации на L77: 0.1СМС; 0.5СМС; СМС; 5СМС; 3) Воден разтвор на L-76 концентрация равна на СМС. Експериментите са проведени на тензиометър с профилен анализ в режим мехурче и на микроинтерферометричната апаратура на Шелудко/Ексерова в шотова клетка с размер G4. Опитите да бъдат получени филми в обикновена клетка на Шелудко-Ексерова завършиха неуспешно, при ниските концентрации под СМС нямаме изтичане на филма, остава равновесен и дебел. При концентрации от СМС и нагоре не се получава филм, просто увисва капка в пръстенчето на капиляра на обикновената клетка (пробвано е с обикновена клетка с радиус 2 мм и 1 мм).

Получени са резултати от проведеното измерване на повърхностното напрежение на проби, състоящи се от: воден разтвор на KCl с концентрация 10^{-4} mol/l и L77 с различна концентрация. Направените изследвания показват, че:

- Водните разтвори на L-77, независимо от присъствието или отсъствието на калиев хлорид, показват минимум в повърхностното напрежение в първите часове от приготвяне на пресен разтвор и след това постепенно, продължаващо дни нарастване на повърхностното напрежение с времето до достигане на равновесно повърхностно напрежение, което е по-високо от началното, което е нетипично поведение за обикновено ПАВ.
- Показва висока дилатационна еластичност в СМС и над СМС, което също е нетипично за обикновено ПАВ.
- От визуалното наблюдение на филмите се вижда, че в СМС изтънява до черен филм само първите часове от приготвяне на разтвора, след това вече филмите стават все по-дебели и се късат при все по-ниско налягане и все по-висока критична дебелина (все по-дебели), което пък се вижда от $\Pi(h)$ изотермите. Това поведение също е далеч от поведение на обикновено ПАВ.
- Всички резултати показват, че всъщност водните разтвори на L-77 се променят с дни, и когато говорим за свойствата на този сърфактант, трябва да се оказва категорично за кой час или ден от приготвянето на водния разтвор говорим, когато става дума за концентрации от 0.1СМС до 5СМС.

(Димитринка Арабаджиева, Елена Милева, Стоян Каракашев)

Стабилността на водните филми е в центъра на вниманието на много изследователи през последните десетилетия. За съжаление, няма консенсус относно стабилността на тези пенни филми или върху механизмите, отговорни за стабилизирането на водни филми. Настоящата работа разглежда докладваните резултати по този въпрос и ги изследва въз основа на специализиран анализ на разтворените видове и последните постижения в адсорбцията на неорганични йони на

границата въздух / вода. Нашите резултати потвърждават ключовата роля на повърхностното замърсяване, скоростта на приближаване на границата, изпаряването в процеса на изтичане и времето на живот на тези водни филми. Потвърден е стабилизиращия ефект от замърсяването и дестабилизиращия ефект на скоростта на приближаване на йоните на междофазовата граница въздух-вода. Освен това бяха обяснени отрицателния потенциал на междофазовата граница въздух / вода и неговата зависимост от стойността на рН.

(Лидия Александрова, Стоян Каракашев)

Проведени са систематични изследвания на повърхностните свойства на хидрофобно-модифицирани и флуоресцентно заместени полиакрилни киселини. Съпоставено е тяхното поведение на фазовата граница разтвор/въздух, както и промените които се наблюдават в него при различни експериментални условия (рН на средата, присъствие на ниско молекулен електролит (NaCl), напр.). Изучените системи представляват новосинтезирани полиакрилни киселини (РАА25С12 и РАА25С12Ру) с еднаква дължина на полимерната верига, модифицирани с различни хидрофобни заместители, съответно (3 mol% додецилни вериги (С12) и 2.5 mol% додецилни вериги (С12) и 0.5 mol% пирен (Ру)). С помощта на тензиометър с профилен анализ РАТ1 са изследвани динамичните, равновесни и реологични свойства на адсорбционните слоеве на фазовата граница разтвор/въздух. Експериментите са проведени в кисела и алкална среда (рН=3 и рН=8) и при различни концентрации на нискомолекулен електролит (Сел (NaCl) = 0,1М; 0,5М)). В кисела среда по-висока повърхностна активност проявяват флуоресцентно заместените полимери. Пиреновите присадки променят хидрофилно - хидрофобния баланс на молекулата и определят по-ниските стойности на повърхностното напрежение на техните водни разтвори. Добавянето на електролит благоприятства вътрешно молекулните взаимодействия между хидрофобните присадки и води до допълнително понижаване на повърхностното напрежение. Наблюдаваният ефект на електролита (Сел (NaCl) = 0,1М) е еднакъв за двата изследвани полимера и разликата в получените стойности на повърхностното напрежение са пренебрежимо малки. Повишаването на концентрацията на електролит в изследваните системи (Сел (NaCl) = 0,5М) води до агрегация на разтворите. Алкалната среда определя конформационни промени в молекулите дължащи се на електростатични отблъсквания между отрицателно заредените карбоксилни групи. При тези условия молекулите са разпънати, което определя възможността за реализиране на междумолекулни хидрофобни взаимодействия между присадките и формиране на обемни структури. Адсорбцията на молекулите на РАА25С12Ру на повърхността е в известна степен възпрепятствана и получените стойности на повърхностното напрежение са по-високи от тези в кисела среда. Добавеният електролит екранира отрицателните заряди и води до частично разрушаване на обемните структури, което определя по-високата повърхностна активност при Сел (NaCl) = 0,1М. При разтворите на РАА25С12 наличието на обемни структури не е така ясно изразено и получените стойности на повърхностното напрежение са по-ниски от тези в кисела среда. Присъствието на електролит благоприятства формирането на обемни структури и възпрепятства адсорбцията на повърхността, което води до нарастване на повърхностното напрежение с повишаване на електролитната концентрация. В случая на РАА25С12Ру високата електролитна концентрация има значително по-малък ефект. Изследвани са също реологичните свойства на адсорбционните слоеве. В кисела среда наличието на електролит в системата води до повишаване на повърхностната дилатационна еластичност, като по-силен е ефекта при слоеве от РАА25С12Ру. В алкална среда електролита има обратен ефект: понижаване на повърхностната дилатационна еластичност с повишаване на електролитната концентрация. Наблюдава се тенденция за по-високи стойности при слоевете от се РАА25С12Ру. Проведени са и изследвания на свойствата (кинетика на изтичане, стабилност, изотерми на разклинящото налягане

от дебелината на филмите, напр.) на тънки течни (пенни) филми от разтвори на двата полимера. В кисела среда ($\text{pH}=3$) пенните филми от разтвори на двата полимера са дебели и изтичат до равновесна дебелина от 102.4nm. Добавянето на 0,1M NaCl към разтвора обуславя формирането на реологични бавно изтичащи черни филми с равновесна дебелина от $h=(48.8\pm 3)$ nm за PAA25C12Py и $h\approx 30\text{nm}$ PAA25C12. По-голямата дебелина на филмите от разтвори на флуоресцентно заместения полимер вероятно се дължи на формирането на по-големи глобули, определено от по-твърдата структура на пиреновите присадки, които възпрепятстват изтичането. Получените изотерми на разклинящото налягане от дебелината на филмите показват, че наличието на електролит в системата води до тяхната стабилизация. По-силно изразен е ефекта при филми от разтвори на PAA25C12Py. В алкална среда ($\text{pH}=8$) наличието на нискомолекулен електролит в системата не оказва съществено влияние върху кинетика на изтичане на филмите от разтвори и на двата изследвани полимера. Независимо от електролитна концентрация получените филми са сиви и сравнително хомогенни. При тези условия съществено е влиянието на електролита върху тяхната равновесната дебелина и стабилност. С нарастване на електролитната концентрация дебелината, както и стабилността на филмите минава през максимум при 0,1M NaCl. Подобно на киселата област филмите от разтвори на PAA25C12Py са по-стабилни при изследваните експериментални условия.

(Христина Петкова, Димитринка Арабаджиева, Христо Христов, Румен Тодоров, Елена Милева)

Изследвана е стратификацията и “Stained glass” феноменът в тънки течни пенни филми получени от водни разтвори на Aerosol-OT. При концентрации под LLC фазата (lamellar liquid crystals) стратификацията се дължи на подредени слоеве от мицели. При по-високи концентрации, където течено-кристалната фаза съществува в равновесие с мицелите в обема, стратификацията на филмите се дължи на образуването на компактни бислоеве от повърхностно активни молекули. И в двата случая при изтичането на филмите се наблюдава стъпково намаляване на дебелината. Получено е, че разстоянието между подредените бислоеве (d-spacing) във филма е по-малко от това в обемната фаза от течено-кристалната LLC фаза. С повишаването на концентрацията, дебелината при която се получава първата стъпка при изтичането нараства, а крайната равновесна дебелина намалява. Обратно на представите в литературата, първата стъпка може да се появи при дебелини на филмите далеч над 60-70 nm. За филми, образувани от LLC фазата, структурирането се наблюдава при дебелини от няколко микрона. При тези случаи, филмите се състоят от различни домейни с хомогенни цветове и съответно хомогенни дебелини. Тези домейни са отделени един от друг с резки граници и наподобяват картина от цветни стъкла, “stained glass”. Тези дебели цветни микронни домейни съществуват с тънки черни домейни с дебелина от около 18 nm в един и същи филм. За да бъдат оцветени, домейните трябва да имат дебелина от поне половината на дължината на вълната от видимата светлина. Анализът на нютоновите пръстени показва, че домейни се наблюдават при филми с дебелина над 1 микрон. Фактът, че дебелината им е хомогенна означава, че те трябва да съдържат стотици подредени слоеве, всеки от които притежаващ молекулни размери. Статистическите механични теории за твърди сфери (имитиращи мицелите) предвиждат съществуването само на няколко подредени слоя. Така получените резултати се явяват потвърждение на пионерните работи на Стик Фриберг.

(Николай Панчев)

2. Публикации

1. Karakashev, S.I., Firouzi, M., Wang, J., Alexandrova, L., Nguyen, A.V., „On the stability of thin films of pure water“, *Advances in Colloid and Interface Science*, 268, (2019), pp. 82-90, IF 8.243, Q1.

2. N. García Rey, E. Weißenborn, F. Schulze-Zachau, G. Gochev, B. Braunschweig. „Quantifying Double-Layer Potentials at Liquid-Gas Interfaces from Vibrational Sum-Frequency Generation“, J. Phys. Chem. C 2019, 123, 2, 1279-1286, IF 4.309, Q1
3. Gochev, G.; Platikanov, D.; Miller, R. „Historical Perspectives on Foam Films“, In: Exerowa, D.; Gochev, G.; Platikanov, D.; Liggieri, L.; Miller, R.; (Ed.) Foam Films and Foams Fundamentals and Applications, CRC Press, Boca Raton, pp. 59-76, 2019.
4. Gochev, G.; Kristen-Hochrein, N., „Foam Films stabilized by Polymers and proteins“, In: Exerowa, D.; Gochev, G.; Platikanov, D.; Liggieri, L.; Miller, R.; (Ed.) Foam Films and Foams Fundamentals and Applications, CRC Press, Boca Raton, pp. 121-138, 2019.
5. Libero Liggieri, Elena Mileva, and Reinhard Miller, „The Surface Layer as the Basis for Foam Formation and Stability“, In: Exerowa, D.; Gochev, G.; Platikanov, D.; Liggieri, L.; Miller, R.; (Ed.) Foam Films and Foams Fundamentals and Applications, CRC Press, Boca Raton, pp 3-58, 2019.
6. Elena Mileva, „Surfactant Stabilized Foam Films, In: Exerowa, D.; Gochev, G.; Platikanov, D.; Liggieri, L.; Miller, R.; (Ed.) Foam Films and Foams Fundamentals and Applications, CRC Press, Boca Raton, pp 99-120, 2019.
7. Khristo Khristov, „Role of Foam Films in Foam Stability, In: Exerowa, D.; Gochev, G.; Platikanov, D.; Liggieri, L.; Miller, R.; (Ed.) Foam Films and Foams Fundamentals and Applications, CRC Press, Boca Raton, pp 233-244, 2019.

3. Работен колектив за 2019 г.

проф. дхн Е. Милева, доц. д-р Хр. Христов, доц. д-р Р. Тодоров, доц. д-р Л. Александрова, гл. ас. д-р Д. Арабаджиева, гл. ас. д-р Хр. Петкова, гл.ас. д-р Г. Гочев, гл.ас. д-р П.Чуков, ас. Н. Панчев, Д. Стоянов, проф. д-р С. Каракашев

4.Участие в национални и международни конференции

1. Hristina Petkova, Dimitrinka Arabadzhieva, Roumen Todorov, Alina Iovescu, Khristo Khristov, Gabriela Stinga, Cristina-Florentina Mihailescu, Ludmila Aricov, Dan Florin Anghel, Elena Mileva, „Physicochemical behavior of hydrophobically and fluorescently modified poly (acrylic acids) at air/water interface“, 8th Bubble and Drop Conference, 24-28.06.2019 г., София, България, постер.
2. Х. Петкова, Д. Арабаджиева, А. Iovescu, Хр. Христов, G. Stinga, С.-F. Mihailescu, D. F. Anghel, Р. Тодоров, L. Aricov, Е. Милева, „Повърхностни свойства на водни разтвори на полиакрилни киселини, модифицирани с комбинация от хидрофобни и флуоресцентни присадки“, Колоквиум „Алексей Шелудко“, секция Повърхности иколиди, ИФХ, БАН, 13.12.2019г., устен доклад.
3. Д. Стоянов, Д. Арабаджиева, Е. Милева, „Получаване и изследване на микроскопични пенни филми, Колковквиум „Алексей Шелудко“ към секция „Повърхности и колоиди“, 15.03.2019 г, устен доклад.

Участие в договори и сътрудничества

1. “Нови подходи към изследване на повърхностните и обемни свойства на самоорганизиращи се системи, получени от полимери, модифицирани с комбинация от флуоресцентни и хидрофобни присадки”, проект за съвместни изследвания между ИФХ, БАН и Институт по физикохимия, Румънска Академия, 2018-2020 г. (Елена Милева (ръководител), Христина Петкова, Димитринка Арабаджиева, Христо Христов, Румен Тодоров)
2. „Изследване на водните разтвори на L-77 за концентрации от 0.1СМС до 5СМС“, неформално сътрудничество с катедра „Физикохимия“, ФХФ-СУ (Димитринка Арабаджиева, Елена Милева, Стоян Каракашев)

5. План за работата през 2020 г.

Получените резултати от експерименталното изследване на свойствата на междупазовата повърхност разтвор/въздух на система: 1) воден разтвор на L77 с концентрации на L77: СМС; 2) воден разтвор KCl с концентрация 10-4mol/l на солта и концентрации на L77: 0.1СМС; 0.5СМС; СМС; 5СМС; да бъдат оформени в публикация. (Димитринка Арабаджиева, Елена Милева, Стоян Каракашев)

Ще бъдат продължени изследванията на повърхностните свойства на водно разтвори на полиакрилни киселини, модифицирани с комбинация от хидрофобни и флуоресцентни присадки при различни експериментални условия. Ще бъде направен опит за флуоресцентно изследване на тънки течни (пенни) филми от посочените полимери. Резултатите от такива изследвания биха дали полезна нагледна информация за поведението на полимерите на фазова граница разтвор/въздух и в тънките течни филми. (Христина Петкова, Митко Дойчинов, Димитринка Арабаджиева, Христо Христов, Румен Тодоров, Елена Милева)

Защита на дисертация на тема “Нов електро-химичен метод за изследване на течни емулсионни филми от типа вода-масло-вода”. (Николай Панчев)

Изследване на тънки течни омекрящи филми от водни разтвори на сърфактант при различна степен на хидрофобизация. (Лидия Александрова)

Задача 3.2. Развитие на метода за диагностика на белодробната зрялост, контрол и оптимизация на пулмонарни сърфактантни препарати за клиничната практика

1. Описание на постигнатите резултати

В процес на обработка и допълване са резултатите от изследването на природни и синтетични пулмонарни терапевтични препарати с методите на тънките течни филми. Пулмонарните терапевтични препарати се прилагат за лечение на респираторния дистрес синдром, който е животозастрашаващо състояние, наблюдавано главно при преждевременно родени бебета. Природните пулмонарни препарати, които се получават от животински бели дробове, имат някои недостатъци, като непостоянен състав, възможност за пренасяне на заболявания и др. Това налага разработването на синтетични пулмонарни терапевтични препарати. За оценка на качествата на тези разработвани нови препарати се налага те да се сравняват със съществуващите природни препарати. С тази цел са изследвани повърхностните свойства на новия синтетичен пулмонарен терапевтичен препарат CHF 5633 и на природния пулмонарен терапевтичен препарат Curosurf. Изследвани са още и: влиянието върху повърхностните свойства на синтетичния препарат на концентрацията на отделните негови компоненти; влиянието на кортикостероидите Budesonide и Beclomethasone (противовъзпалителни лекарства) върху повърхностните свойства на двата пулмонарни терапевтични препарата; влиянието на повърхностно активното вещество Tween 80, използвано като модификатор на повърхностните свойства в козметични и фармацевтични продукти; и влиянието на начина на получаване и приложение на синтетичния пулмонарен терапевтичен препарат CHF 5633 (лиофилизиран или суспендиран) върху повърхностните му свойства. Проведените досега изследвания позволяват да се направят следните предположения: Синтетичния пулмонарен терапевтичен препарат CHF 5633 има близки повърхностни свойства до тези на природния пулмонарен терапевтичен препарат Curosurf. Промяната на концентрацията на компонентите на синтетичния пулмонарен терапевтичен препарат в изследваните граници влияе малко върху повърхностните свойства на препарата. При ниски концентрации (3 µg/ml и 6 µg/ml кортикостероид) кортикостероидите Budesonide и

Beclomethasone не влияят съществено върху повърхностните свойства на двата изследвани пулмонарни терапевтични препарати. Малко е и влиянието върху повърхностните свойства на изследваните пулмонарни терапевтични препарати и на повърхностноактивното вещество Tween 80. Това дава основание да се предположи, че кортикостероидите Budesonide и Beclomethasone могат да се прилагат съвместно с изследваните пулмонарни терапевтични препарати, при концентрации до 6 $\mu\text{g/ml}$ кортикостероид. Повърхностно активното вещество Tween 80 би могло да се използва и като модификатор на повърхностните свойства и в състава на самите пулмонарни терапевтични препарати. Лиофилизираният синтетичен пулмонарен терапевтичен препарат показва по-добри повърхностни свойства в сравнение със суспендирания препарат, но има по-трудна процедура по приготвяне до формата подходяща за приложението му.

(Румен Тодоров, Иван Терзийски)

2. Публикации

1. Exerowa D., Todorov R. „Biomedical foam films“, In: Exerowa, D.; Gochev, G.; Platikanov, D.; Liggieri, L.; Miller, R.; (Ed.) Foam Films and Foams Fundamentals and Applications, CRC Press, Boca Raton, pp. 139-156, 2019.

2. Jordanova A., Petkova H., Stoyanova V., Tsanova A., Stoimenova E., Todorov R., Hristova E., Lalchev Z. “Adsorption mono- and bilayers from gastric aspirates of newborns” C. R. Acad. Bulg. Sci. (in press) ISSN 1310–1331 (in press) IF 0.270, Q2

3. Работен колектив за 2019 г.

доц. д-р Румен Тодоров, гл.ас. д-р Христина Петкова, хим. Иван Терзийски

4. План за работа през 2020 г.

С цел по-пълното охарактеризиране на синтетичния пулмонарен терапевтичен препарат CHF 5633 е целесъобразно в бъдеще да се продължат изследванията на повърхностните му свойства с методите на тънките течни филми.

(Христина Петкова, Иван Терзийски)

Задача 3.3. Функционализирани повърхности, декорирани микро- и наноструктурирани материали и приложения

1. Описание на постигнатите резултати

Разтварянето на ПАВ в изобарни условия е процес, който може да бъде условно разделен в няколко стъпки. При много кратки времена скоростопределящ процес за разтварянето на монослоя е т. нар. флип-флоп десорбция на ПАВ, наричан още та режим или бариерен контрол. Този режим има линеен вид, като коефициентът на пропорционалност е свързан с енергетичния бариер за пренасяне на молекула от монослоя в подповърхността. Подобно поведение е типично за големи молекули и агрегати (например протеини и наночастици). Бариерният контрол в първите секунди след нанасянето на монослоя беше обект на нашето миналогодишно изследване върху което има отпечатана статия. Следват две други стъпки в процеса на разтварянето. Първата от тях е дифузионен процес, наречен D-режим или дифузионен контрол. Този режим следва параболичен закон за изменението на площта на монослоя с времето. След няколко минути D-режимът се заменя с трети, при който конвекцията ускорява дифузията и процеса на десорбция като цяло.

Феноменът върху който концентрирахме усилията си беше изследване на ускорението на десорбцията на нанесен монослой от повърхност за сравнение с класическия бариерно-дифузен режим, дължащо се, според основната ни хипотеза, на конвективна дифузия ускоряваща масопреносът. Додеканолът се разтваря с крайна скорост, при което монослоят губи материал; използваната Лангмюирова везна компенсира тази загуба като свива тefлоновите бариери (две срещуположно движещи се, в установката която използваме), за да поддържа повърхностното налягане константно. При това, площта на монослоя намалява. Измерва се площ като функция на времето. Основната задача беше да направим опит за контрол на конвекцията в изследваната система. Бяха разгледани теоретично и експериментално четири хипотези за произхода на експериментално наблюдаваното ускорение:

Хипотеза 1. Конвекцията е естествена, в следствие на малки температурни градиенти в течната подложка, предизвикващи съответни градиенти на плътността.

Хипотеза 2. Конвекцията е причинена от движението на тefлоновата бариерка на Лангмюировата везна.

Хипотеза 3. Конвекцията е причинена от Марангони ефекти вследствие на температурни градиенти на повърхността, и на градиент на адсорбцията вследствие на реадсорбция на ПАВ от незаетата от монослой страна на бариерката.

Хипотеза 4. Ускорението не се дължи на конвекция, а на загуба на материал вследствие на дифузия през бариерата.

Основни изводи:

i. Конвекцията няма значително влияние върху скоростта на десорбция в изобарен режим на Лангмюировата везна – извод който контрастира с много докладвани резултати в литературата;

ii. При дълги времена на десорбция, подложката се насища с ПАВ, което има значителен ефект върху скоростта на десорбция. Нашият модел на явлениято описва експерименталните данни напълно удовлетворително.

iii. Скоростта на намаление на площта силно се увеличава поради дифузия на ПАВ през тefлоновата бариерка, от измервателното отделение към външната част на Лангмюировата везна.

(Радомир Славчов, Иван Минков, Димитринка Арабаджиева, Иглика Максимова, Елена Милева)

Цитохром С (cytC) е един от най-добре изучените протеини, използван като стандарт при определяне на изоелектричната точка pI на други белтъци. Прегледът на литературата от 1941 г. насам обаче показва, че стойностите за pI на cytC, определени с различни методи, се колебаят в диапазон от 1,6 pH -единици. В нашата работа, публикувана в две статии в ColSuB, е изследвана pH -зависимостта в диапазона pH 6–11 на свободен cytC чрез: (а) компютърна електростатика с три програми за изчисляване за нетния pH -зависим заряд, и (б) изоелектрично фокусиране в гел с фиксирани амфолити, както и на cytC, адсорбиран върху монопластинки от монтморилонит (ММ) чрез: (а) микроелектрофореза и (б) светоразсейване в електрично поле. Резултатите показват, че при наситена адсорбция плътността е 8–9 cytC глобули 100 nm^2 , те са неориентирани с диполния си момент, заемат $2/3$ от повърхността и екранират хидродинамично pH -независимия отрицателен заряд на ММ-пластинки, презареждайки ги положително. Електрофоретичната изоелектрична точка и pH -точката на минимална електрична поляризуемост на комплекса cytC-ММ съвпадат в рамките на експерименталната точност с pI на свободен cytC, както и с изчислената pI стойност, и това предлага възможността методите на микроелектрофореза и електрооптика да се използват за определяне на pI и на други глобуларни протеини, при това при много ниска йонна сила и без да се използват буфери, тъй като и двата фактора могат да отместват pI поради адсорбция на йоните им върху заредените групи на белтъчните макромолекули. Пластинките cytC-ММ бяха използвани за внасяне на екстрацелуларен

цитохром С (в молекулна форма той не прониква през цитоплазматичната мембрана) в ракови клетки от дебело черво, използвайки тяхната способност да фагоцитират колоидни частици със субмикронни размери. Веднъж проникнал в клетките, cytC води до тяхната гибел, като запуска сложната верига от реакции на апоптозата (програмирана клетъчна смърт). Цитотоксичният ефект в клетъчна култура е 96 % смъртност, което е с 1/3 по-висока стойност от постигнатата в литературата с други колоидни частици като преносители на цитохром С.

(Светлана Христова, Александър Живков)

Получена е стабилна суспензия от сферични частици от проводящ полимер полианилин, синтезирани чрез окислителна полимеризация на анилин в присъствие на нано-частици от силициев диоксид (PANI-SiO₂). Стабилизацията на суспензията е осъществена чрез адсорбция върху частиците от PANI-SiO₂ (положително заредени при pH~3.5) на незареден три-блоков амфифилен съполимер Pluronic F127 (PEO100PPO65PEO100) с концентрация 5 г/л, която е близка до концентрацията на мицелообразуване на полимера. Отсъствие на агрегати в суспензията е демонстрирано чрез визуално наблюдение и потвърдено чрез сканираща електронна микроскопия. Частиците от PANI-SiO₂ са вградени в цинково покритие върху стомана чрез съвместно електро-отлагане с цинк от разтвор на цинков сулфат в слабо кисела среда (pH 4.5-5.0). Морфологията на хибридно покритие, изследвана преди и след третиране в моделна корозионна среда (5% разтвор на NaCl с pH 6.7), доказва наличието на единични PANISiO₂ частици и малко на брой агломерати, дължащи се вероятно на условията при електроотлагане на покритието – висока концентрация на частиците и/или продължителност на процеса. Електрохимичните изследвания показват по-добри антикорозионни свойства на хибридно покритие в сравнение с чистото цинково покритие. Резултати от изследването са докладвани на две международни конференции и е изпратена статия за печат в Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects

(Камелия Камбурова, Нели Божкова, Н. Табакова, Николай Божков, Цеца Радева).

Демонстрирано е повишение на корозионното съпротивление на хибридно цинково покритие върху стомана (в сравнение с чисто цинково покритие) след вграждането в него на колоидни частици от PANI-SiO₂ обвити с поли(етиленамин) (PEI). Полимерът е адсорбиран върху отрицателно заредени частици при pH 6.0 и е получена стабилна суспензия, подходяща за електрофоретично отлагане на положително заредени частици върху катода (стоманената проба). Цинковите покрития са получени от разтвор на цинков сулфат при pH 5.5. С електронна микроскопия е установено, че хибридно покритие се състои от агломерати от PANI-SiO₂ частици с размери 50-100 мк, разделени с близки по размери гладки повърхности (най-вероятно, дължащи се на наличието на свободен PEI в цинковия електролит), както и от много малки елипсовидни частици от цинк. Морфологията на хибридно покритие след третиране в корозионна среда доказва наличие на вградени PANI-SiO₂ частици под цялата повърхност на покритието. Резултати от това изследване са докладвани на две международни конференции и е изпратена статия за печат в Surf. Appl. Phys.

(Камелия Камбурова, Нели Божкова, Николай Божков, Цеца Радева, Г. Атанасова).

Изследвана е стабилността на водна суспензия от въглеродни сфери с микроразмери, получени чрез нискотемпературна пиролиза на циклични въглеводороди, с цел да се осигури вграждане на единични частици в цинково покритие върху стомана. Суспензията е стабилизирана чрез диспергиране на въглеродните сфери с ултразвук в присъствие на омокрящ незареден блоков съполимер Pluronic F 127 (полиетиленоксид-полипропиленоксид-полиетиленоксид PEO100PPO65PEO100) с молекулна маса 12.5 kDa. Условията за стабилизация са определени чрез изследване на промяната в размерите на частиците в зависимост от концентрацията на Pluronic F 127 и продължителността на обработката с ултразвук. Размерите на функционализираните частици са измерени с динамично светоразсейване

и електронна микроскопия. Положително заредени въглеродни сфери са електроотложени съвместно с цинк върху стомана при pH 3.25. С електронна микроскопия е установено, че размерите на вградените в хибридно покритие частици съвпадат с тези преди смесване с цинковия електролит. Работата е в ход.
(Камелия Камбурова, Нели Божкова, Николай Божков, Цеца Радева)

2. Публикации

1. Ivan Minkov, Dimitrinka Arabadzhieva, Ibrahim Salama, Elena Mileva, Radomir Slavchov, „Barrier kinetics of adsorption-desorption of alcohol monolayers on water under constant surface tension“, *Soft Matter*, 8, 15, 2019, 1730-1746, IF=3.399, Q1
2. Hristova, S.H., Zhivkov, A.M., „Isoelectric point of free and adsorbed cytochrome C determined by various methods“, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 174 (2019) 87- 94. SJR 0.957, IF 3.973, Q1
3. Hristova, S.H., Zhivkov, A.M., „Electrooptical determination of the isoelectric point of globular proteins: cytochrome C adsorbed on montmorillonite nanoplates“, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 176 (2019) 480-487, SJR 0.957, IF 3.973, Q1
4. Hristova, S.H., Zhivkov, A.M., „Cytotoxic effect of exogenous cytochrome C adsorbed on montmorillonite colloid particles on colon cancer cell culture“, *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.* 72, 2 (2019) 198-203, IF: 0.321, Q2
5. K. Kamburova, N. Boshkova, N. Tabakova, N. Boshkov, Ts. Radeva, „Application of polymeric modified polyaniline-silica particles for improved corrosion resistance of hybrid zinc coatings“, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, submitted
6. K. Kamburova, N. Boshkova, N. Boshkov, Ts. Radeva, G. Atanassova, „Effect of emeraldine base on corrosion protection of steel by hybrid zinc-polyaniline coating“, *Curr. Appl. Phys.*, submitted

2. Участие в национални и международни конференции

1. Measuring the energetic barrier for desorption of fatty alcohols from water surface, I. Minkov, D. Arabadjeva, I. Salama, E. Mileva, R. Slavchov, 8th International Conference Bubble&Drop, 24 - 28 June 2019 in Sofia, Bulgaria, устен доклад.
2. Кинетика на адсорбция/десорбция на монослое от додеканол. Зависимост на разтворимостта на додеканола от повърхностната му плътност и температурата, Иван Минков, Димитринка Арабаджиева, Ibrahim Salama, Елена Милева, Радомир Славчов, пред сминара на Катедрата по физикохимия на Софийски университет Св. Климент Охридски, 15 април 2019 г., устен доклад.
3. N. Boshkov, N. Boshkova, K. Kamburova, N. Tabakova, Ts. Radeva, Hybrid zinc coatings with incorporated modified PANI-particles – Preparation and corrosion characterization, *Advances in Functional Materials*, International Conference AAAMUCLA, Los Angeles, USA, August 2019, устен доклад.
4. K. Kamburova, N. Boshkova, N. Tabakova, N. Boshkov, Ts. Radeva, Stabilization of polyaniline-silica suspensions with polymers for anticorrosion applications, 33rd Conference of The European Colloid and Interface Society, Leuven, 8-13 September 2019, устен доклад.
5. Ivan Tonev, Svetlana H. Hristova, Alexandar M. Zhivkov, Milcho Mincheff, Cytotoxic effect of dimethyl sulfoxide (DMSO) on hematopoietic stem cells: Influence of the temperature and the incubation time, Tenth Jubilee National Conference on Chemistry, 26-28 September, Sofia, постер.
6. Ivan Tonev, Svetlana H. Hristova, Alexandar M. Zhivkov, Milcho Mincheff, Influence of hydroxyethyl starch (HES) on the osmotic resistance of stem cells from peripheral blood, Tenth Jubilee National Conference on Chemistry, 26-28 September, Sofia, постер.

7. Kinetics of solubilisation of dodecanol monolayers with controlled convective diffusion, I. Minkov, D. Arabadjieva, I. Maximova, E. Mileva, R. Slavchov, 21th International Workshop on Nanoscience and Nanotechnology, 21 - 22 November 2019, Sofia Bulgaria, постер.
8. Температурна зависимост на разтворимостта на монослое от додеканол, Част I – Експериментални техники и резултати, Иван Минков, Димитринка Арабаджиева, Ибрахим Салама, Елена Милева, Радомир Славчов, Колоквиум на секция “Повърхности и колоиди”, Институт по физикохимия на БАН, 01 март 2019, устен доклад.
9. Температурна зависимост на разтворимостта на монослое от додеканол, Част II – Анализ на експерименталните данни и заключения, Иван Минков, Димитринка Арабаджиева, Ибрахим Салама, Елена Милева, Радомир Славчов, Колоквиум на секция “Повърхности и колоиди”, Институт по физикохимия на БАН, 08 март 2019, устен доклад.
10. Александър М. Живков, Електрооптично и електрофоретично определяне на изоелектричната точка на адсорбиран глобуларен белтък: цитохром С, Колоквиум „А. Шелудко”, ИФХ, 25 януари 2019 г., устен доклад.
11. Светлана Х. Христова, Изоелектрична точка на свободен и адсорбиран цитохром С, Колоквиум „А. Шелудко”, ИФХ, 18 януари 2019 г., устен доклад.
12. Светлана Х. Христова, Антираково действие на екзогенен цитохром С, адсорбиран върху монтморилонитови колоидни частици, Колоквиум „А. Шелудко”, ИФХ, 08 февруари 2019 г., устен доклад.

Участие в договори

1. Изследователски проект към ФНИ на СУ „Св. Климент Охридски“, Медицински факултет, Катедра химия и биохимия, физиология и патофизиология; Договор № 80-10-140/15.04.19 г., „Кинетика на адсорбция и десорбция с контролирана конвективна дифузия на повърхностно-активни вещества“, гл. ас. д-р Иван Минков (ръководител), гл. ас. д-р Димитринка Арабаджиева
2. Договор по ЕБР между ИФХ-БАН и Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Китайска Академия на науките, на тема: „Иновативни екологични защитни системи върху стомана“, Николай Божков (ръководител), Цеца Радева, Камелия Камбурова

3. Работен колектив за 2019 г.

проф. дхн Е. Милева, гл. ас. д-р Д. Арабаджиева, гл.ас. д-р Иван Минков, гл. ас. д-р Иглика Максимова (ТУ-София), доц. д-р Л. Николов, доц. д-р А. Живков, д-р Светлана Христова, Д. Стоянов, проф. дхн Ц. Радева, гл.ас. д-р К. Камбурова, проф. д-р Н. Божков, гл.ас. д-р Н. Божкова, Г. Атанасова, Н. Табакова

4. План за работа през 2020 г.

Ще проведем поредица експерименти, с които да опитаме да контролираме преносът на ПАВ през бариерата. Основна идея е да нанесем монослой с подходяща плътност от външната страна на Лангмюиоровата вана. Друг възможен вариант е поставяне на кристали от додеканол от външната страна на бариера. Планирани са експерименти с нови бариери направени от различен материал, като повърхността им да бъде допълнително модифицирана с различни полимерни макромолекули. Получените до момента резултати, макар на практика отрицателни, са твърде интересни и планираме публикация в списание с импакт фактор. (Радомир Славчов, Иван Минков, Димитринка Арабаджиева, Иглика Максимова, Елена Милева)

Цитотоксичен ефект на криопротектора диметилсулфоксид върху хемопоеични

стволови клетки. Влияние на хидроксиетилскорбяла върху осмотичната резистентност на стволони клетки. (Светлана Христова, Александър Живков)

Продължава работата по стабилизиране срещу агрегация на водна суспензия от въглеродни сфери с микро-размери чрез адсорбция на положително зареден полимер върху повърхността на сферите. Целта е да се сравнят антикорозионните характеристики на хибридни цинкови покрития, получени с вграждане на въглеродни частици с различен повърхностен заряд в обикновено цинково покритие на стомана. Стабилността на суспензията и размерите на функционализираните частици ще се определят чрез електрофореза, динамично светоразсейване и електронна микроскопия, а защитните характеристики на покритието – с електрохимични методи. (Камелия Камбурова, Цеца Радева)

Получаване на композитни микрочастици за капсулиране на биоактивен агент. Послойната техника за получаване на многослойни филми (layer-by-layer) ще бъде приложена за получаване на обвивка от биополимери върху микрочастици от CaCO_3 при ниска йонна сила на средата. След разтваряне на ядрото на капсулата се очаква получаване на полимерни комплекси съдържащи висока концентрация на биоактивния компонент. Планира се изследване на стабилността на капсулите в условия близки до физиологичните, ефективността на капсулиране (EE%) и освобождаване на биоактивната субстанция, както и антиоксидантните свойства на получените капсули. (Виктория Милкова, Камелия Камбурова, Цеца Радева, Тихомира Димитрова, Сара Савичевич)

Задача 3.4. Структура и стабилност на пени и емулсии с индустриални приложения, оптимизация на пеностабилизаторни и емулгаторни системи

1. Описание на постигнатите резултати

Проведени са микроинтерферометрични изследвания на тънки течни пенни от водни разтвори на биологично активни сърфактанти (сапунин, пектин) и техни смеси. Проследени са кинетиката на изтичане и реологията на филмите. Получени са изотермите на разклинящото налягане от дебелината и е определено критичното налягане на късане. Предишните изследвания на филми от разтвори на сапунин (с концентрация 0,1 g/l) показват, че те са силно реологични, като с нарастване времето за адсорбция реологията се засилва. При прилагане на външно налягане изтичат плавно до дебелина $h \sim 20\text{nm}$ и се късат при критични налягания от 2500 Pa. Поведението на филмите, формирани от чисти разтвори на пектин (с концентрация 0,1 g/l) съществено се различава. Те са хомогенни и значително по-нестабилни. Изтичат до равновесна дебелина $h = 104,2\text{ nm}$, при прилагане на външно налягане изтъняват плавно до $h \sim 65.5\text{ nm}$ и се късат при критично налягане около 400 Pa.

Проведени са изследвания на филми от смеси на сапунин и пектин с нарастваща концентрация (от 0,1 g/l до 0,5 g/l). При равни концентрации на биосърфактантите в сместа (0,1 g/l) филмите проявяват поведение близко до това на тези от чисти разтвори на пектин. Те са сравнително хомогенни и изтичат до равновесна дебелина $h = (83.4 \pm 1.9)\text{ nm}$. Наблюдава се тенденция за засилване на реологията на филмите при прилагане на външно налягане. Те изтъняват до $h \sim (30-40)\text{ nm}$ и достигат критични налягания от 2000-3000 Pa. С повишаване на концентрацията на пектин в сместа кинетиката на изтичане на филмите се забавя и реологията им се засилва. Отново се наблюдава тенденция на засилване реологията на филмите с покачване на приложеното външно налягане. Това би могло да даде обяснение за сравнително широкия интервал на достигнатите критични налягания на късане (500-5000 Pa). Съществени разлики в поведението на филмите от смеси на изследваните биосърфактанти при концентрации

на пектин $> 0,2$ g/l не се наблюдават. Стабилността им е близка до тази на филмите от разтвори на базовата смес (0,1 g/l сапунин и 0,1 g/l пектин). Има лека тенденция за стабилизация на филмите от смеси на 0,1 g/l сапунин и 0,2 g/l пектин и лека дестабилизация на филмите от смеси на 0,1 g/l сапунин и 0,5 g/l пектин. При повишаване на концентрацията на сапунин (0,2 g/l) се наблюдават силно реологични филми. При прилагане на външно налягане те изтичат плавно и се късат при критични налягания от 4800 Pa. На базата на получените резултати може да се предположи, че поведението на филмите от смеси на сапунин и пектин се определят от свойствата на формирания смесен адсорбционен слой. Като сапунина има по-съществен принос към стабилността на филмите, а пектина по-скоро към кинетиката на изтичане и реологичното поведение.

(Христина Петкова, Димитринка Арабаджиева, Румен Тодоров, Елена Милева)

Съвместно с Института по физикохимия към БАН в рамките на рамковото споразумение между направление Биомеханика към Института по механика и секция „Повърхности и колоиди” са разработени две измерителни клетки за едновременното измерване на микрореологичните и електрокондуктометричните свойства на биологични течности (кръв, кръвни суспензии и др.) Едната клетка е предназначена за изследвания при постъпателно-възвратно движение на реометъра, а другата при въртливо движение с различни скорости.

(Христо Христов, Елена Милева, Надя Антонова, Иван Мирчев Иванов, Аника Александрова, Василка Паскова)

2. Публикации

1. Ulaganathan, V.; Gochev, G. „Foam Fractionation“, In: Exerowa, D.; Gochev, G.; Platikanov, D.; Liggieri, L.; Miller, R.; (Ed.) Foam Films and Foams Fundamentals and Applications, CRC Press, Boca Raton, pp. 59-76, 2019.

3. Участие в национални и международни конференции

1. Influence of the microrheological properties of erythrocyte suspensions on the adhesion of leukocytes in patients with type 2 diabetes mellitus using flow microchamber. Anika Alexandrova, Nadia Antonova, Alexei V. Muravyov, Khristo Khristov, I. Velcheva B&D 2019 Conference 24th – 28th June 2019, Sofia, Bulgaria, постер.

2. Димитър Стоянов, Димитринка Арабаджиева, Христина Петкова, Румен Тодоров, Елена Милева, Тънки течни филми като инструмент за изследване на повърхностно активни вещества (ниско молекулни и полимери), Десета юбилейна научна сесия „Млади учени в света на полимерите“, 6.06.2019 г., София, България, постер.

Участие в договори

1. „Биосъвместими пени и емулсии, стабилизирани с частици и предназначени за биомедицински приложения” – Институт по катализа и химия на повърхностите, Краков, Полша – ПАН, Краков, Полша (ЕБР), Е. Милева (ръководител), Д. Арабаджиева, Хр. Петкова, Р. Тодоров

2. Рамково споразумение между Лаборатория Биодинамика и Биореология, направление „Биомеханика” към Института по механика към БАН и Секция „Повърхности и колоиди” Института по физикохимия към БАН (Научен колектив от ИФХ: проф. дхн Е.Милева, доц. д-р Хр.Христов; Научен колектив от ИМех-БАН: проф. д-р Н. Антонова, гл. ас. д-р И. Мирчев, ас. А. Александрова, ас.В. Паскова)

4. Работен колектив за 2019 г.

проф. д-р Елена Милева, д-р Христо Христов, гл. ас. д-р Христина Петкова, гл. ас. д-р Димитринка Арабаджиева, доц. д-р Румен Тодоров, гл. ас. д-р Георги Гочев

5. План за работа за 2020 г.

Ще бъде изследвано влиянието на наночастици върху повърхностните свойства на разтвори от биологично активни сърфактанти и техни смеси. (Христина Петкова, Димитринка Арабаджиева, Елена Милева, Митко Дойчинов)

Задача 3.6. Неравновесни електрични свойства и взаимодействия в дисперсни системи

1. Описание на постигнатите резултати

Проведен е теоретичен анализ на хидродинамичните взаимодействия на фини твърди частици с външни течения на граничен слой край твърда граница. За опростяване и изясняване на физическия смисъл на явленията и резултатите от взаимодействията на микронови и суб-микронови обекти в полето на граничнослойното течение, стената край която се формира граничния слой е плоска. Анализирано е хидродинамичното поле на смущението, което твърда сфера внася във външното течение. При допускане за неутрална активност, моделната сфера взаимодейства с граничния слой само посредством крайния си размер. Това води до гранулометрична сепарацията на частиците в близост до твърдата границата. Основният фактор на тази класификация се оказва относителният размер на частиците в сравнение с характерните дължините на скалиране на граничния слой. От гледна точка на евентуалните практически приложения най-интересните данни се отнасят до случаите с частици с малък размер - в интервала $R_p < L/Re_L^{5/4}$. (Re_L е числото на Рейнолдс за празния, без частици граничен слой, L е дължината на стената, R_p е размерът на моделната сфера). Теоретичният анализ на взаимодействията частици-течение на граничен слой край стена е продължен и с отчитане на най-естествената и най-често срещана в практиката активност на частиците – гравитацията. Установено е в този случай, че фините частици се класифицират допълнително и по тежест, като факторът за тази сепарация е относителната плътност на частиците спрямо тази на флуида, в който се движат. Отново, от гледна точка на практическите приложения е изследвано поведението на леките частици – с плътности в диапазона $\Delta\rho/\rho < Fr^2/Re_L^{1/2}$. (Fr е числото на Froude за течението на граничния слой, Re_L е числото на Рейнолдс за празния граничен слой, $\Delta\rho/\rho$ е относителната плътност на частиците). В резултат от численото моделиране са получени траекториите на малки и леки частици в широк диапазон от интензивности на външното течение на граничния слой и при възможно допустимите им относителни плътности. Установена е областта на ефективност на гранулометричната сепарация на частиците по размер и за различни по дължина плоски пластини – по-късите пластини сепарират по-успешно микронови и суб-микроновите размери, а по-дългите стени – по-големите частици. Получени са и пространствените зони по дължината на стената, в които тенденцията за падане на частиците с различни размери и плътности е най-голяма. Резултатите от изследването трябва да бъдат отчетени при извличането на фини фракции от промишлени и/или отпадни води, както и че трябва да бъдат включени в оценката на общата ефективност на улавяне на микронови частици при индустриалните процеси на сепарация.

(Любомир Николов, Елена Милева)

Намерени са условия за капсулиране на нано-частици от цинков оксид (ZnO) чрез послойна адсорбция на заредени полиелектролити във водна среда при стойности

на рН около 7, за да се ограничи разтворимостта на ZnO. Изследвано е влиянието на концентрацията на частици и полимери, както и продължителността на диспергиране на суспензията от ZnO с ултразвук. Електрокинетичните характеристики и размерите на покритите с полимери частици, както и стабилността на техните суспензии са определени с методите електрофореза и разсейване на светлината в електрично поле. Предстои вграждане на капсулираните частици от ZnO в цинково покритие върху стомана и определяне на антикорозионните характеристики на полученото хибридно покритие. Работата е в ход.

(Камелия Камбурова, Цецка Радева)

Намерени са условия за стерична и електростерична стабилизация срещу агрегация на водна суспензия от многостенни въглеродни нано-тръбички (MWCNTs) чрез адсорбция, съответно, на амфифилен блоков съполимер Pluronic F127 (PEO100PPO65PEO100) и на положително зареден полиетиленимин (PEI). Електричната поляризуемост, електрокинетичния потенциал и размерите на стабилизирани с полимери MWCNTs са изследвани с методите електрично светоразсейване, електрофореза и електронна микроскопия. Получена е предварителна информация за свързаната с индуцираните диполни моменти на нано-тръбичките ориентация в променливо електрично поле, която е от интерес за приложения при получаване на нови материали, изискващи контролираното им отлагане и ориентация във външно поле. Резултати от изследването са представени като постер на международен симпозиум. Работата е в ход.

(Камелия Камбурова, Цецка Радева)

2. Публикации

L. Nikolov, E. Mileva, „Hydrodynamic boundary layers at solid wall – a tool for separation of fine solids“, MDPI Colloids and Interfaces, submitted

3. Участие в национални и международни конференции

1. L. Nikolov, E. Mileva, Entrapment of fine solids by hydrodynamic boundary layer at solid wall, 8th Conference Bubble and Drop, 24 – 28.06.2019, Sofia, Bulgaria, устен доклад
2. K. Kamburova, Ts. Radeva, Electrical properties and stability of multi-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of polymers, 8th Conference Bubble and Drop, 24 – 28.06.2019, Sofia, Bulgaria, устен доклад.
3. Elena Mileva, Ljubomir Nikolov, “Entrapment of fine solids by hydrodynamic boundary layers at solid surfaces”, ECIS 2019, 33 rd Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS), from 8-13 September 2019, Leuven, Belgium, poster
4. Любомир Николов, Елена Милева “Hydrodynamic boundary layers at solid wall – a tool for separation of fine solids”, Колоквиум „Алексей Шелудко“, секция „Повърхности и колоиди“, 06 декември, София, устен доклад.

Участие в договори

Договор с ФНИ ДН 09/6 от 15.12.2016 г. на тема: „Дизайн на иновативни метални и хибридни цинкови покрития за подобряване на защитата от корозия на стомана“, Цецка Радева (ръководител), Камелия Камбурова, Виктория Милкова.

4. Работен колектив за 2019 г.

доц. д-р Любомир Николов, проф. дхн Елена Милева, проф. дхн Цецка Радева, гл.ас. д-р Камелия Камбурова

5. План за работа през 2020 г.

Планът за по-нататъшните изследвания е насочен към разширяване обема на пресмятанията и намиране на оптимални за практиката условия за ефективна сепарация на частиците по размери и плътности. (Любомир Николов, Елена Милева)

Продължават изследванията по стабилизиране на суспензия от частици от цинков оксид (ZnO) чрез формиране върху повърхността им на полимерна обвивка (с различен брой слоеве и от различни полимери) при стойности на рН близки до неутралното, за да се ограничи разтворимостта на ZnO. Ще се търси подходящ инхибитор на корозията на цинк и стомана, който може да бъде капсулиран в многослойна полимерна обвивка на частиците, без да повиши разтворимостта на ZnO. Капсулираните частици от ZnO ще се вграждат в цинково покритие върху стомана. (Камелия Камбурова, Цецка Радева)

Изследване на електро-оптичното поведение на водна суспензия от многостенни въглеродни нано-тръбички (MWCNTs) диспергирани чрез обработка с ултразвук в присъствие на заредени и незаредени полимери. Ще се анализира зависимостта на електро-оптичния ефект от интензитета и честотата на променливо електрично поле с цел да се получи информация за механизма на ориентация, свързана с индуцираните диполни моменти на проводящи частици. (Камелия Камбурова, Цецка Радева)

Задача 3.7. Свойства и структура на комплексни течни системи, съдържащи синтетични и биосърфактанти, пептиди, протеини и полимери; приложения за медицински и екологични цели

1. Описание на постигнатите резултати.

Антенните олигоглицини са синтетични пептиди със специфични свойства, чиято важност се определя от способността им да се самоасоциират спонтанно във водни разтвори в надмолекулни комплекси под действие на баланса между хидрофобните сили и мрежа от водородни връзки между глициновите остатъци, наречена Полиглицин II. Проведени са изследвания на влиянието на рН и температурата върху обемните свойства – размер (хидродинамичен диаметър) и електрофоретична подвижност / зета потенциал на антенни олигоглицини с две и три олигоглицинови опашки. Приложен е методът Динамично Светоразсейване. Експерименталният протокол включва измервания на съответните параметри при 2 ч. и 24 ч. с цел проследяване на ефекта на стареене на разтворите. Използвани са буфери с рН диапазон 3.7 – 8.98. Резултатите показват, че двуантенният олигоглицин $C_8H_{16}(-CH_2-NH-Gly_4)_2$ формира наноагрегати с размери около 100 nm при рН < 6. При рН > 6 разтворите помътняват, като при това частиците нарастват до 1 μm . Електрофоретичната подвижност е висока при ниски рН ($U_{ef} \sim 3 \mu m \cdot cm/V \cdot s$ при рН 3.7) и постепенно намалява с увеличаване рН, до $0.5 \mu m \cdot cm/V \cdot s$ при рН 8.98. Асоциатите са стабилни при повишаване на температурата до 70°C, с изключение в случая на рН 3.7, когато при 70°C се появява фракция с размер 1 nm, доминираща по брой, т.е. надмолекулните структури се разрушават. Поведението на триантенния олигоглицин $(NH_2-CH_2-Gly_7)CCNH_2$ във водни разтвори е много по-различно. Въпреки ниската електрофоретична подвижност $\sim 1 \mu m \cdot cm/V \cdot s$, която е предпоставка за нестабилна система, те не помътняват. Размерът на агрегатите проявява тенденция към намаляване при увеличение на концентрацията олигоглицин, вероятно поради паралелното падане на нативното рН на разтворите (от рН 4-4.5 при $1 \times 10^{-3} mol/l$ до рН 3.5 при $1 \times 10^{-2} mol/l$). Тук е регистрирана и кинетика на размера с времето: при 24 ч. инкубация се появява фракция от 1 nm, т.е. асоциатите са нестабилни и започват да се разграждат. При

увеличаване на температурата от 20°C до 40°C разграждането е пълно, т.е. всички частици са 1 nm. Установено е, че триантенният олигоглицин в концентрация 1×10^{-2} mol/l понижава pH на буферните разтвори (до pH 8.98 включително) до pH 3.5.
(Анна Гюрова, Димитринка Арабаджиева, Елена Милева)

2. Публикации

1. Mileva E., Arabadzhieva D., Gyurova A., Alexandrova L., Chinarev A., Tsygankova S., Tuzikov A., Khristov Khr., Rangelov B., „Smart Complex Fluids Based on Two-Antennary Oligoglycines“, ChemSusChem 12 (2019) 672 – 683, IF 7.804, Q1
2. Gochev, G., Scoppola, E., Campbell, R. A., Noskov, B. A., Miller, R., & Schneck, E. „ β -lactoglobulin adsorption layers at the water/air surface: 3. Neutron reflectometry study on the effect of pH“, The Journal of Physical Chemistry B, 123, 50, ACS, 2019, 10877-10889, IF: 2.923, Q1

3. Участие в национални и международни конференции

1. Elena Mileva, Dimitrinka Arabadzhieva, Anna Gyurova, Lidia Alexandrova, Alexander Chinarev, Svetlana Tsygankova, Alexander Tuzikov, Nanostructured materials and coatings based on novel peptide amphiphiles, An International Conference on Colloid & Surface Science Celebrating the 70th Anniversary of the Divisional Meeting of Division of Colloid and Surface Chemistry, The Chemical Society of Japan, OKINAWA COLLOIDS 2019, November 3 -8, 2019, Japan, keynote lecture.
2. Anna Gyurova, Dimi Arabadzhieva, Alexander Chinarev, Svetlana Tsygankova, Alexander Tuzikov, Elena Mileva, Effect of the length of oligoglycine portion of twoantennary oligoglycines on their bulk self-assembly and the adsorption at the air/solution interface, 8th International Conference Bubble and Drop, 24-28.06.2019, Sofia, Bulgaria, устен доклад.
3. Dimitrinka Arabadzhieva, Anna Gyurova, Elena Mileva, Effect of pH on the adsorption of two-antennary oligoglycines at air/solution boundary and their supramolecular assembly in aqueous bulk, 8th International Conference Bubble and Drop, 24-28.06.2019, Sofia, Bulgaria, устен доклад.
4. А. Гюрова, Д. Арабаджиева, Л. Александрова, А. Чинарев, С. Циганкова, А. Тузиков, Х. Христов, Б. Рангелов, Е. Милева, Самоорганизация на двуантенен олигоглицин $C_8H_{16}(-CH_2-NH-Gly_4)_2$ във водни разтвори и адсорбция на меки и твърди междофазови граници, Колоквиум „А. Шелудко“, 17.05.2019, устен доклад.
5. Anna Gyurova, Dimi Arabadzhieva, Lidia Alexandrova, Alexander Chinarev, Svetlana Tsygankova, Alexander Tuzikov, Elena Mileva, Smart complex fluids based on twoantennary oligoglycines, ECIS 2019, the 33rd Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS), from 8-13 September, 2019, Leuven, Belgium, постер.

Участие в договори

“Дизайн и охарактеризиране на меки наноструктурирани материали, получени от антенни олигоглицини”, Договор с МОН: КП-06-Н39/5, „Финансиране на фундаментални научни изследвания - 2019“, научна област „Химически науки“, 3 години, Елена Милева (ръководител), Любомир Николов, Анна Гюрова, Димитринка Арабаджиева.

4. Работен колектив за 2019 г.

проф. д-р Елена Милева, д-р Христо Христов, доц. д-р Лидия Александрова, гл.ас. д-р Анна Гюрова, гл.ас. д-р Димитринка Арабаджиева, доц. д-р Богдан Рангелов, доц. д-р Любомир Николов, гл.ас. д-р Георги Гочев

5. План за работа през 2020 г.

Охарактеризирането на комплексни водни системи, съдържащи антенни олигоглицини в съответствие със задачите, залегнали по проекта КП-06-ПН39/5. (Елена Милева, Любомир Николов, Анна Гюрова, Димитринка Арабаджиева)

МЕЖДУНАРОДНО НАУЧНО СЪТРУДНИЧЕСТВО НА ЗВЕНТО

Сътрудниците на ИФХ изпълняват ангажименти по 7 двустранни спогодби (ЕБР):

- Електро и фото-електрокаталитични нано-материали: получаване, спектроскопско и структурно характеризирание - ЕБР проект по двустранната спогодба БАН – FWO с Брюкселския Свободен Университет (Фламандски, VUB)
- Биосъвместими пени и емулсии, стабилизиращи с частици и предназначени за биомедицински приложения – Институт по катализ и химия на повърхностите, Полска академия на науките
- Нови подходи към изследване на повърхностните и обемни свойства на самоорганизиращи се системи, получени от полимери, модифицирани с комбинация от флуоресцентни и хидрофобни присадки - Институт по физикохимия, Румънска академия
- Изготвяне на ефективни катализатори чрез галванично заместване, приложими в горивни клетки, електролизатори и фото-горивни клетки – Аристотелов Университет, Гърция
- Компютърно моделиране на комплексни наноразмерни явления във физика на кондензираната материя - Аристотелов Университет, Гърция
- Електрохимичен синтез и електроаналитични приложения на нанокompозитни материали на основата на електронно проводящи полимери - Институт по физикохимия, Румънска академия
- Иновативни екологични защитни системи върху стомана - Китайска Академия на науките

През 2019 г. ИФХ работи по 3 проекта с международно сътрудничество, финансирани от ФНИ:

- Фино регулиране на сензорните свойства на проводящи полимери чрез използване на високомолекулни полиелектролитни матрици – Русия
- Нанодизайн на повърхности чрез дифузия на атоми и клъстери: взаимодействия на междуфазовата граница – Франция
- Получаване и комплексно характеризирание на наноразмерна скала на електронно проводящи полимери - Австрия

В рамките на договори и спогодби на институтско ниво

ИФХ работи през 2019 година по рамкова спогодба с :

- Competence centre for Electrochemical Surface Technology (CEST), Австрия – рамков договор за научно-изследователската дейност в областта на електрохимичните технологии за повърхностна обработка. В рамките на тази спогодба в ИФХ се обучаваха двама редовни докторанти и отделно се изпълняват научно-изследователски задачи, поставени с конкретни задания.
- През 2019 г. е сключен нов изследователски проект „Електрохимия в смазочни масла“ с участието на CEST.

Институтът по физикохимия “Акад. Ростислав Каишев” - БАН беше домакин на осмото издание на международния Workshop of Electrochemistry of Electroactive Materials (WEEM-2019), Боровец, 16-21 юни, в която участваха 117 учени от 21 страни. Бяха представени 50 устни и 63 постерни доклада (Приложение 1).

Беше проведена и Осмата конференция „8th Bubble & Drop Conference”, 24 – 28 юни 2019, гр. София. (Приложение 2). Конференцията B&D 2019 беше организирана от колектив в Секция „Повърхности и колоиди“ на ИФХ-БАН. Общият брой на участниците беше 155 души от 28 държави. Броят на участващите млади изследователи (PhDs, PostDocs, MSc) беше ~ 32%. Бяха представени общо 110 устни доклада и 50 постерни презентации.

През 2019 г. в ИФХ са гостували чуждестранни учени от Австрия, Румъния, Китай и Русия.

УЧАСТИЕ НА ИФХ-БАН В ПОДГОТОВКАТА НА СПЕЦИАЛИСТИ

ИФХ има акредитация по две програми за обучение в образователна и научна степен доктор – по Физикохимия и Електрохимия (в професионално направление 4.2. Химически науки), с валидност до 2020 година. В началото на 2019 г. броят на докторантите в ИФХ е 6, а в края на същата годината – 2. Успешно са защитени пет дисертации за ОНС „доктор“. Продължава да бъде изключително сериозен проблемът на Института във връзка с липсата на кандидати за редовно обявени докторантури и оставащите незапълнени докторантски места.

През 2019 г. продължи традиционното сътрудничество с учебни заведения и подпомагане на тяхната дейност за обучаване на студенти и дипломанти:

Лекции и упражнения на различни теми са водени от сътрудници на ИФХ в: СУ „Св. Климент Охридски” (доц. Р. Тодоров, гл.ас. И. Минков), ТУ – София (доц. М. Петрова, гл. ас. М. Георгиева, гл. ас. Нели Божкова, гл.ас. К. Камбурова, задочен докторант Веселина Милушева) и МУ – София (физик С. Христова). Двама учени от ИФХ (проф. Е. Милева и гл.ас. Д. Арабаджиева са научни ръководители на дипломна работа на студент от ТУ – София за получаване на образователно квалификационна степен „Бакалавър“.

По повод 150 г. от основаването на Българска академия на науките беше организирано и проведено мероприятие „Дни на отворените врати - ИФХ“ (25 октомври 2019 г.). Бяха демонстрирани възможностите на Института за извършване на различни видове физикохимични и електрохимични анализи с помощта на изследователското оборудване на института (Приложение 3). На този ден ИФХ – БАН беше посетен от 56 ученици и студенти от специализирани училища (91 НЕГ "Проф. Константин Гълъбов" – София, Национална природо-математическа гимназия "Акад. Любомир Чакалов", 92 НЕГ - София) и университети (Софийски университет, Технически Университет - София, Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", Химикотехнологичен и металургичен университет – София), както и от представители на фирми (Капрони АД – Казанлък, УниПОС ООД - Плевен). Всички посетители бяха получили официални покани от името на ИФХ- БАН.

В подкрепа на подготовката на млади специалисти е успешната дейност на специализираните Колоквиуми на ИФХ по “Фазообразуване и кристален растеж”, “Повърхности и колоиди” и „Електрокристализация, галванични покрития и корозионни процеси”, на които се докладваха и обсъждаха научните разработки както на учени от ИФХ, така и на чуждестранни гости.

Проекти

№	Тип	Договор № Акроним Име	Финан- сираща инсти- туция	Година на конкурс	Период на договор от-до	По отношение на проекта звеното е:	Други организаци- участници	Проект за съфинан- сиране	Еко- л. на- соча	Ръководител на екипа от звеното (име, тел., email)	Участници и от звеното	Обща стойност на проекта (за звеното)
1	ФНИ	№ ДН09/12 АБР: - Изследване на уреясиликатни композиции, съдържащи халкогенидни, оксидни и метални частици		2016	2016 - 2019	Съизпълнител		Не	Не	Георги Вячеславович Авдеев. g_avdeev@ipc.bas.bg	3	17 820.00 лв.
2	ФНИ	№ - АБР: - Дизайн на иновативни метални и хибридни цинкови покрития за подобряване на защитата от корозия на стомана		2016	2016 - 2020	Водеща организация		Не	Не	Цецка Борисова Радева. radeva@ipc.bas.bg	8	120 000.00 лв.
3	ФНИ	№ ДНТС/Франция 01/15 АБР: - Нанодизайн на повърхности чрез дифузия на атоми и кълстери: взаимодействия на междофазовата граница	Фонд "Научни изследвани- я", по конкурс за проекти по програми за двустранно сътрудниче- ство 2016 - България- Франция	2016	2017 - 2019	Водеща организация	Партньор: CINaM, Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille: Stefano Curiotto - coordinator, Pierre Müller, Frédéric Leroy, Fabien Cheynis, Ali El Barraj	Не	Не	Богдан Ставрев Рангелов. 0887871600 rangelov@ipc.bas.bg	2	12 913.00 лв.
4	ФНИ	№ Н18/11 АБР: - Нови методи за получаване на графен и графенов оксид чрез модификация на аморфни и нанодисперсни въглеродни фази.	ФНИ	2017	2017 - 2019	Съизпълнител	Институт по електроника - БАН - Базова организация Софийски университет "Св. Климент Охридски" - партньор Институт по обща и неорганична химия - партньор	Не	Не	Георги Вячеславович Авдеев. g_avdeev@ipc.bas.bg	1	10 000.00 лв.
5	ФНИ	№ - АБР: ДН 19/1 МЕТАЛИЗИРАНЕ НА ДИЕЛЕКТРИЧНИ МАТЕРИАЛИ ОТ ИНОВАТИВНИ ЕКОЛОГОСЪОБРА- ЗНИ ЕЛЕКТРОЛИТИ	ФНИ	2017	2017 - 2020	Водеща организация	ХТМУ, ТУ	Не	Да	Мария Христова Петрова-Николова. 02/ 979 35 80 mpetrova@ipc.bas.bg	5	120 000.00 лв.
6	ФНИ	№ ДН 19/7 АБР: - "Теория и приложение на синтер- кристализация"		2017	2017 - 2020	Водеща организация		Не	Да	Александър Живков Караманов. 02/979 25 52 karama@ipc.bas.bg	9	105 000.00 лв.
7	ФНИ	№ - АБР: - Българска научна периодика – 2018 г.	МОН	2018	2018 - 2019	Водеща организация		Не	Не	Елена Димитрова Милева. mileva@ipc.bas.bg	2	5 000.00 лв.
8	ФНИ	№ - АБР: - 8th Bubble & Drop Conference		2018	2018 - 2019	Водеща организация		Не	Не	Елена Димитрова Милева. mileva@ipc.bas.bg	1	9 000.00 лв.
9	ФНИ	№ ДНТС Русия 02/18 АБР: - „Фино регулиране на сензорните свойства на проводящи полимери чрез използване на високомолекулни	Фонд Научни Изследвани- я	2017	2018 - 2020	Водеща организация		Не	Не	Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57 tsakova@ipc.bas.bg	5	25 000.00 лв.

		полиелектролитни матрици"										
10	ФНИ	№ - АБР: - Изследвания върху синтеза и структурата на керамични пигменти от чисти и отпадъчни суровини, с приложение за силикатната индустрия		2018	2018 - 2020	Съизпълнител		Не	Да	Александър Живков Караманов. 02/979 25 52 karama@ipc.bas.bg	4	20 000.00 лв
11	ФНИ	№ КП-06-Н29/1 АБР: - „Функционални нанокмполитни словена основата на аноден алуминиев оксид и химичното му метализиране"	ФНИ	2018	2018 - 2021	Съизпълнител	ТУ-София - Базова организация, ХТМУ	Не	Да	Мария Христова Петрова-Николова. 02/ 979 35 80 mpetrova@ipc.bas.bg	4	120 000.00 лв.
12	ФНИ	№ - АБР: - Thin liquid films – fundamentals and applications, посветен на 100 годишнината на Алексей Шелудко	ФНИ	2019	2019 - 2020	Водеща организация		Не	Не	Любомир Николов Николов. ljubo@ipc.bas.bg	3	5 000.00 лв.
13	ФНИ	№ КП-06-Австрия-5 АБР: - Получаване и комплексно характеризиране на наноразмерна скала на електронно проводящи полимери	ФНИ	2019	2019 - 2021	Водеща организация	Институт по физика, Монтан Университет, Леобен, Австрия	Не	Не	Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57 tsakova@ipc.bas.bg	3	40 000.00 лв
14	ФНИ	№ КП-06-Н37/16 АБР: - Нови екологосъобразни едно- и многослойни покрития за корозионна защита на конструкционни материали с широко приложение		2019	2019 - 2022	Водеща организация	ХТМУ, София ИОНХ-БАН	Не	Да	Нели Димитрова Божкова. 359 02 35 96 nellydt@abv.bg	4	57 000.00 лв
15	ФНИ	№ - АБР: - Дизайн и охарактеризиране на меки наноструктурирани материали, получени от антенни олигоплицини	ФНИ	2019	2019 - 2022	Водеща организация	не	Не	Да	Елена Димитрова Милева. mileva@ipc.bas.bg	1	120 000.00 лв.
16	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	№ - АБР: - Изготвяне на ефективни катализатори чрез галванично заместване, приложими в горивни клетки, електролизатори и фото-горивни клетки		2016	2016 - 2019	Съизпълнител	Physical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Aristotle University of Thessaloniki	Не	Да	Женя Стефанова Георгиева. jenia@ipc.bas.bg	4	0.00 лв.
17	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	№ - АБР: - Електрохимичен синтез и електроаналитични приложения на нанокмполитни материали на основата на електронно проводящи полимери	ЕБР - БАН	2016	2017 - 2019	Водеща организация	Институт по физикохимия, Румънска академия	Не	Да	Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57 tsakova@ipc.bas.bg	4	0.00 лв.

18	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	№ - АБР: - Компютърно моделиране на комплексни наноразмерни явления във физика на кондензираната материя		2017	2017 - 2019	Водеща организация	Аристотелов университет, Гърция	Не	Не	Михаил Димитров Михайлов. mike@ipc.bas.bg	2	0.00 лв.
19	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	№ - АБР: - Електро и фото-електро каталитични наноматериали: получаване, спектроскопско и структурно характеризиране		2018	2018 - 2020	Съизпълнител		Не	Да	Драгомир Младенов Тачев. 02/9792570 dtachev@ipc.bas.bg	3	0.00 лв.
20	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	№ - АБР: - Нови подходи към изследване на повърхностните и обемни свойства на самоорганизиращи се системи, получени от полимери, модифицирани с комбинация от флуоресцентни и хидрофобни присадки		2017	2018 - 2020	Съизпълнител	Институт по физикохимия, Румънска академия	Не	Да	Елена Димитрова Милева. mileva@ipc.bas.bg	5	0.00 лв.
21	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	№ - АБР: - Биосъвместими пени и емулсии, стабилизирани с частици и предназначени за биомедицински приложения		2017	2018 - 2020	Съизпълнител	Институт по катализ и химия на повърхностите, Полска академия на науките	Не	Да	Елена Димитрова Милева. mileva@ipc.bas.bg	4	0.00 лв.
22	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	№ - АБР: - Иновативни екологични защитни системи върху стомана		2017	2018 - 2021	Водеща организация	Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Китайска Академия на науките	Не	Да	Николай Стоянов Божков. 02 9792521 NBoshkov@ipc.bas.bg	6	0.00 лв.
23	РП на ЕС, НАТО, ЮНЕСКО и др.	№ КП-06-КОСТ-11 АБР: - Топологични аспекти на структурата и фазовите преходи в пространствено-ограничени полимерни системи	COST акция CM 17139	2019	няма - няма	Водеща организация		Не	Не	Андрей Иванов Милчев. +3592 9792537 milchev@ipc.bas.bg	1	40 000.00 лв
24	РП на ЕС, НАТО, ЮНЕСКО и др.	№ MP1407 АБР: e-MINDS ELECTROCHEMICAL PROCESSING METHODOLOGIES AND CORROSION PROTECTION FOR DEVICE AND SYSTEMS MINIATURIZATION	COST	2014	2015 - 2019	Съизпълнител	20 страни участници	Не	Не	Иван Николаев Кръстев. 02 979 2574 krastev@ipc.bas.bg	3	0.00 лв.
25	РП на ЕС, НАТО, ЮНЕСКО и др.	№ - АБР: - CA15107 „Multi-Functional Nano-Carbon Composite Materials Network (MultiComp)“	EC, COST Action	2016	2015 - 2020	Съизпълнител		Не	Да	Виктория Милкова Накова. vmilkova@ipc.bas.bg	2	0.00 лв.
26	Министерства и други ведомства	№ Д01-155/28.08.2018 АБР: ИНФРАМАТ Разпределена инфраструктура от	Министерство на образованието и науката	2018	2018 - 2019	Водеща организация	2. Софийски университет "Св. Климент Охридски" Химически	Не	Не	Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57 tsakova@ipc.bas.bg	6	115 565.00 лв.

		центрове за производство и изследване на нови материали и техните приложения, както и и за консервация, достъп и е-съхранение на артефакти (археологически и фолклорни)					факултет, Физически факултет, Исторически факултет 3. ИОХЦФ, БАН 4. ИОНХ, БАН 5. ИЕЕС, БАН 6. ИП, БАН 7. ИК, БАН 8. ИОМТ, БАН 9. ХТМУ, София 10. ЦЛПФ, БАН 11. НАИМ, БАН 12. Национален исторически музей, София 13. Национална художествена академия, София 14. ИБЦТ, БАН 15. ИЕФЕМ, БАН 16. Нов български университет, Департамент по археология					
27	Оперативни програми на структурните фондове	№ BG05M2OP001-1 АБР: - Чисти технологии за устойчива околна среда – води, отпадъци, енергия за кръгова икономика		2016	2018 - 2023	Съизпълнител		Не	Да	Александър Живков Караманов. 02/979 25 52 karama@ipc.bas.bg	6	3 165 301.00 лв.
28	Оперативни програми на структурните фондове	№ BG05M2OP001-1.001-08 АБР: - Национален център по мехатроника и чисти технологии	ОП "Наука и образование за Интелигентен растеж"	2017	2018 - 2023	Съизпълнител	ИОНХ, ИОХЦФ, ИК, ИП, ИМЕХ, ИФТТ, ИЕЕС, ИОМТ, ИМК, ЦЛПФ, ИМЦТ - БАН, СУ, ТУ-София	Не	Да	Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57 tsakova@ipc.bas.bg	6	2 482 817.00 лв.
29	Министерства и други ведомства	№ Д01-214/28.11.18 АБР: ЕПЛЮС Национална научна програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита (ЕПЛЮС)“ Работен пакет 1: Задача 1.3.1. Авангардни катализатори, каталитични носители и електроди, мембрани и мембранни електродни пакети за електролиза на вода в клетки с полимерен електролит	ННП "Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита (ЕПЛЮС)"	2018	2018 - няма	Подизпълнителя		Не	Да	Рашко Стефанов Рашков. rasho@ipc.bas.bg	6	24 704.00 лв.
30	Министерства и други ведомства	№ Д01-284/17.12.2019 АБР: ИНФРАМАТ Разпределена инфраструктура от центрове за производство и изследване на нови материали и техните приложения, както и и за консервация, достъп и е-съхранение на артефакти (археологически и фолклорни)	Министерство на образованието и науката	2019	2019 - 2021	Водеща организация	. Софийски университет "Св. Климент Охридски" Химически факултет, Физически факултет, Исторически факултет 3. ИОХЦФ, БАН 4. ИОНХ, БАН 5. ИЕЕС, БАН 6. ИП, БАН 7. ИК, БАН 8. ИОМТ, БАН 9. ХТМУ, София 10. ЦЛПФ, БАН 11. НАИМ, БАН 12. Национален исторически музей, София 13. Национална художествена	Не	Не	Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57 tsakova@ipc.bas.bg	1	471 000.00 лв.

							академия, София 14. ИБЦТ, БАН 15. ИЕФЕМ, БАН 16. Нов български университет, Департамент по археология					
31	Чуждестран ни фирми	№ - АБР: CEST Обучение на двама докторанти по специалност 4.2 Химически науки, Електрохимия	Center for Electrochemi cal Surface Technology GmbH, Австрия	2016	2016 - 2019	Водеща организация	няма	Не	Да	Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57 tsakova@ipc.bas.bg	1	300 000.00 лв.
32	Чуждестран ни фирми	№ - АБР: ECIL Electrochemistry in lubricants	CEST	2019	2019 - 2022	Съизпълнител		Не	Да	Милко Монов. monev@ipc.bas.bg	2	60 000.00 лв
33	Чуждестран ни фирми	№ - АБР: - Рамков договор за научно- изследователска дейност в областта на електрохимичните технологии за повърхностна обработка	CEST Competence Centre for Electrochemi cal Surface Technology GmbH, Wiener Neustadt, Austria	2018	2019 - 2022	Съизпълнител		Не	Да	Милко Монов. monev@ipc.bas.bg	1	0.00 лв.