

Институт по физикохимия „Акад. Ростислав Каишев”

**Годишен научен отчет
за 2018 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

- Извършен е сравнителен анализ на получените до сега резултати относно корозионно-защитната способност (в 0.1М HNO₃ корозионна среда) на електрохимично отложени върху подложка от неръждаема стомана ОС 404 смесени Ce-Al оксидни покрития. Установените с XPS изследвания разлики в природата, респ. силата, на химичните връзки между кислорода и алуминия в електрохимично получените -Ce-O-Al- конфигурации (сравнени със стехиометричната матрица -Al-O-Al-) дават основания да приемем, че процесите на електроотлагане на смесени Ce-Al оксидни покрития са свързани с формирането на смесени -Ce-O-Al- връзки. При това, съставът на получените слоеве може да бъде описан с формулата (CeO₂)_x(Al₂O₃)_{1-x}, в която стойността на „x“ зависи силно от отношението между концентрациите на Al³⁺ и Ce³⁺ в работния електролит.

Същевременно, получените с помощта на комплекс от електрохимични методи резултати за защитната способност на смесените (CeO₂)_x(Al₂O₃)_{1-x} слоеве ги изявяват като значително по-добри в сравнение с установените за електроотложени „чисти“ Al₂O₃ или Ce₂O₃-CeO₂ слоеве. При това, подобряването на тази способност се намира в пряка връзка с повишаване съдържанието на цериево-оксидния компонент в тях. Установено е, че повишаването на концентрацията на цериево-оксидния компонент може да понижи с повече от порядък стойността на корозионния ток (j_{corr}) на системата (CeO₂)_x(Al₂O₃)_{1-x}/SS. Тези ефекти са свързани и с драстична промяна на поляризационното съпротивление (Rp), респ. повишаване на пасивността, на изучаваните системи и отместване (с ~785 mV) на техния корозионен потенциал (E_{corr}) в положителна посока, достигайки редокс-потенциала на йонната двойка Ce⁴⁺/Ce³⁺. Този факт обуславя изявата на смесения оксид (CeO₂)_x(Al₂O₃)_{1-x} като ефективен катоден слой, водещ до промяна в природата на протичащите катоден и аноден процеси, характеризиращи корозията на системата (CeO₂)_x(Al₂O₃)_{1-x}/SS.

Въз основа на направения анализ е написана публикацията „Electrochemical Deposition of Mixed Ce-Al Oxide Layers on Stainless Steel and Assessment of their Corrosion-Protective Ability“ с автори D. Guergova, E. Stoyanova, I. Avramova, D. Stoychev, която е изпратена за публикуване в списание Revista de Chimie.

- Проведено е сравнително изследване на някои от основните физико-механични свойства на електрохимично отложени върху стомана ОС 404 монослоеви от Ce₂O₃-CeO₂ и Al₂O₃, последователно формирана двуслойна система Ce₂O₃-CeO₂/Al₂O₃ и смесени нанокристални (CeO₂)_x(Al₂O₃)_{1-x} слоеве, в които съдържанието на цериево-оксидния компонент варира в широки граници. С метода на наноиндентацията (Nanoindenter G 200-Berkovich tip, Keysight Technologies, USA) са измерени и определени стойностите на модула на еластичност (E_{IT}) и твърдостта (H_{IT}) на изучените системи, получени от състави на електролити и режими на формиране, при които тяхната корозионно-защитна способност е оптимална. При това бе установено, че:

- редът на понижение на H_{IT} и E_{IT} на изследваните слоеве е следният: “смесен (CeO₂)_x(Al₂O₃)_{1-x} слой с високо съдържание на Ce” > “чист”двуфазен Ce₂O₃-CeO₂ слой > “смесен (CeO₂)_x(Al₂O₃)_{1-x}” слой, съдържащ ниски концентрации на Ce >

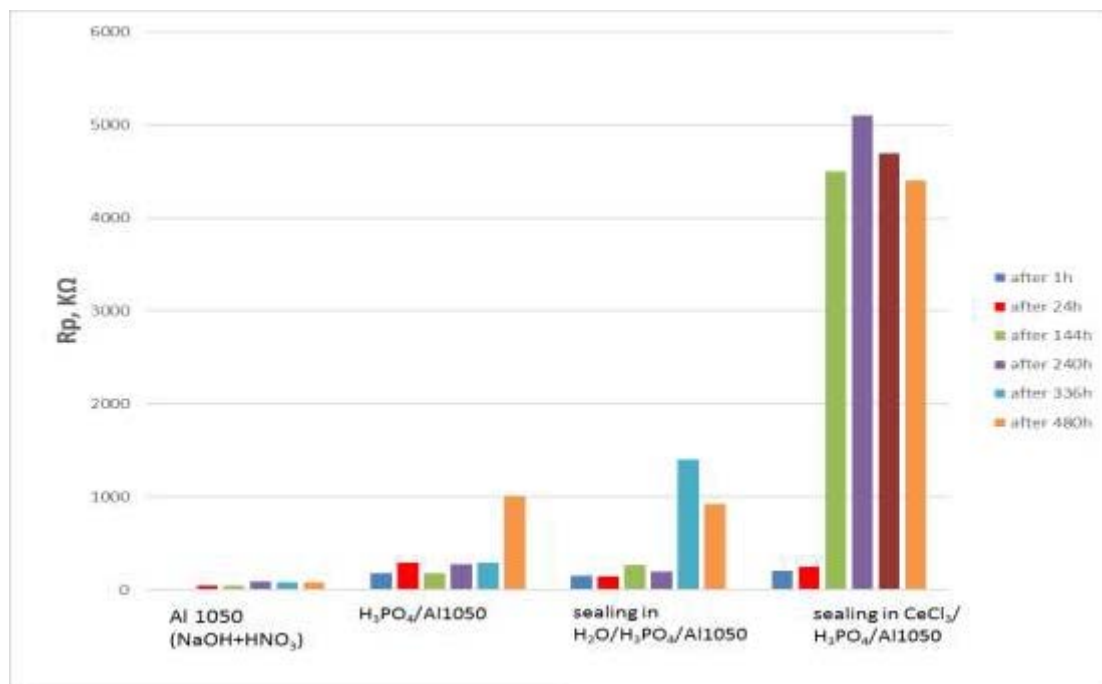
последователно формирано двуслойно покритие " $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ " > "чист" Al_2O_3 слой. Получените чрез прилагане на числени симулации стойности за якостните характеристики на изучаваните слоеве следват същия ред;

- еднозначно е доказано, че съдържанието на цериево-оксидния компонент в смесените $(\text{CeO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ слоеве има доминиращо влияние върху техните $\eta_{\text{П}}$ и $E_{\text{П}}$. Установеният ефект е обяснен с промяната на отношението на Ce и Al катиони и O аниони в получената смесена оксидна структура, която се характеризира с по-силни химични връзки (допълнителен аргумент в полза на което е доказаното чрез рентгено-структурен анализ наличие на две фази в смесените слоеве - CeO_2 и CeAlO_3);

Получените резултати са описани и публикувани в *Journal of Engineering Materials and Technology - Transactions of the ASME*, Paper No: MATS-18-1024, DOI: [10.1115/1.4040593](https://doi.org/10.1115/1.4040593), ISSN: 0094-4289.

• И през отчетната година са продължени съвместните изследвания с колектив от ИОНХ-БАН, свързани с изследването на влиянието на типа на повърхностното награвяване на повърхността на неръждаеми стомани OC 404, Kanthal и Aluchrom, приложими като носители на различни каталитично-активни системи. Проведени бяха серия от експериментални изследвания, основаващи се на прилагането на различни режими на импулсна анодна обработка на трите вида обекти. SEM охарактеризирането на получените образци показва, че при този подход, наред с корнирането на стоманените повърхности, се наблюдават и ефекти на електрохимично полиране, които за изучените режими на промяна на съотношенията и времената на анодните токови импулси не превъзхождат резултатите, получени при галваностатичен режим на награвяването им (установени в предходната година). Установено бе също така, че електрохимично отложеният активен слой от Pd/PdO_2 върху награвените (и покрити с последователно формираните слоеве от $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, смесени $(\text{CeO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ или Ce-Zr-Y тънки „носещи“ филми) стоманени повърхности, макар и значително превишаващ концентрацията на PdO_2 , получен с други химични методи, не притежава нужната активност по отношение на каталитичната реакция на окисление на метан. С извършените в тази връзка допълнителни RFA анализи на повърхността на паладиево-оксидния слой бе установено, че използваните от нас прекурсори в работните електролити, водят до съотлагането на фосфор и хлор, които очевидно влияят негативно на каталитичния процес. В тази връзка съвместните ни изследвания с колегите от ИОНХ ще продължат и през 2019 г с цел елиминиране на възникналите нежелани ефекти. Получените до сега резултати, свързани с тези изследвания, са описани и публикувани в *Bulgarian Chemical Communications*, Volume 50, Special issue H, pp. 61-65, 2018, „Supported palladium containing perovskite catalysts for methane combustion“, S.G. Stanchovska, D. N. Guergova, G. M. Ivanov, R. K. Stoyanova, E. N. Zhecheva, A. I. Naydenov.

• Проведен е цикъл от изследвания на корозионното поведение на конструкционния материал Al 1050 след стандартното му анодиране в разтвор на H_3PO_4 , с последващо уплътняване в кипяща дестилирана вода и след имерсионното му уплътняване (при стайна температура) в разтвор на CeCl_3 . При това бе установено, че уплътняването в цериевохлоридния разтвор повишава практически петкратно поляризационното съпротивление на (R_p) на системата $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ след експонация 480 часа в 0.1 M NaCl.



Аналогични изследвания бяха проведени и с образци от алуминиева сплав Al 2024-T3. В този случай допълнителната обработка на анодираните (в сярна или ортофосфорна киселина) алуминиеви подложки се извършваше електрохимично като формираните допълнително на повърхността им слоеве представляваха смесени $(\text{CeO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ оксиди. В качеството на разтворители бяха изследвани абсолютен етилов алкохол и диметилформамид, а като прекурсори на цериевите и алуминиевите йони – комбинациите $(\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ и $(\text{CeNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, при съотношение на $\text{Ce}^{3+}:\text{Al}^{3+}$ в тях = 17:1 g-ions/L. Най-добри от корозионнозащитна гледна точка резултати бяха получени за случая при който анодирането на Al 2024-T3 бе извършвано в ортофосфорна киселина, а допълнителният смесен $(\text{CeO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ оксиден слой бе електроотложен от диметилформамиден електролит на $(\text{CeNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$. При тази комбинация на повърхностна обработка на Al 2024-T3 стойността на корозионния ток за изучаваните образци се понижаваше с около три порядъка.

- С цел изясняване на ролята на включването към Ce^{3+} съдържащите разтвори за т.нар. “уплътняваща” обработка на анодиран Al 2024-T3 и на йони и на други метали, през отчетния период бе изследвано влиянието на добавени към работния разтвор соли, съдържащи Zr, Mo, Li, Na, K, F и др. При това бе установено (на база на получените от SEM, EDS и XPS анализи и данни), че най-добри резултати по отношение на общата и питинговата корозия в 0.1 M NaCl се получават, когато уплътняващата обработка на анодирания Al 2024-T3 се извършва в разтвор, съдържащ Ce^{3+} , Zr^{4+} , Mo^{4+} и F^- йони. Направен е изводът, че ключова роля по отношение повишената корозионна устойчивост на анодирания алуминий играят формиращите се конверсионни слоеве от оксиди на Al, Zr и Mo, чиято химическа устойчивост (неразтворимост в корозионната среда) е пряко зависима от наличието на Ce^{3+} и Li^+ йони в разтвора за конверсионна обработка.

- Проведени бяха наноиндентационни изследвания на механо-еластичните и механо-пластичните свойства на стандартна (електрохимично отложена) трислойна защитно-декоративна система Cu/Ni/Cr, отложена върху стомана 08 КП. Те се основаваха на наноиндентационно изследване перпендикулярно и паралелно (върху напречен шлиф) на подложката, респ. определяне на модула на еластичност (E_{IT}) и твърдостта (H_{IT}) и анализиране, с цел оценка промените на тези два параметъра в

дълбочина и по протежение на слоя. Получени са числените характеристики за средните стойности на тези два параметъра.

Получените резултати са публикувани в MATEC Web Conf., 145 (2018) 02005, DOI: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814502005>, SJR:0.13, *Indentation hardness and modulus of electrochemically deposited triple protective-decorative Cu-Ni-Cr system*, M. Datcheva, G. Chalakova, A. Nikolov, R. Dimitrova, R. Iankov, V. Kamburov, D. Guergova, E. Stoyanova and D. Stoychev.

Аналогични изследвания са проведени и за еднослойно блестящо Cu покритие ($\text{Cu}_{\text{bright}}$), както и за двуслойната система $\text{Cu}_{\text{bright}}/\text{Ni}_{\text{bright}}$, и трислойната система $\text{Ni}_{\text{mat}}/\text{Cu}_{\text{bright}}/\text{Ni}_{\text{bright}}$, отложени върху бронзова подложка.

Получените резултати са публикувани в MATEC Web Conf., 145 (2018) 02005, DOI: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814502002>, SJR:0.13, *Study of the mechanical properties of single layer and multi-layer metallic coatings with protective-decorative applications*, S. Cherneva, D. Guergova, R. Iankov, D. Stoychev.

- Проведени бяха наноиндентационни изследвания на механо-еластичните и механо-пластичните свойства на: I - тънки (5 μm) цинкови покрития, електроотложени от сулфатен електролит върху широко използваната в промишлената практика високоякостна, нисковъглеродна, листова (с дебелина 820 μm) стомана 08 КП (ISO 10322-1, ASTM A1008) – еднослойната система “Zn покритие/Стомана” и II – същата система, покрита с конверсионно хроматно (CrIII) покритие – “ CrIII конверсионен слой/Zn покритие/Стомана”. При това бе установено, че характеризиращата се с повишена защитна способност двуслойна “ CrIII конверсионен слой/Zn покритие/Стомана” система притежава и по-добри физико-механични свойства. Нейните индентационна твърдост и еластичен модул са по-високи съответно с 7,6% и 11,8% в сравнение с тези за еднослойната система “Zn покритие/Стомана”. Получените резултати показват, че отложеният допълнително хроматен, конверсионен слой ще влияе благоприятно и върху адхезията и износоустойчивостта на електроотложеното цинково, защитно покритие.

Получените резултати са докладвани пред Sixth Intl. Conf. Advances in Civil, Structural and Mechanical Engineering - CSM 2018, 28-29 April 2018, Zurich, Switzerland и са публикувани в Proc. of the Sixth Intl. Conf. Advances in Civil, Structural and Mechanical Engineering - CSM 2018, “*Nanoindentation investigations of electrodeposited on steel substrate corrosion-protective zinc coating, additionally improved by Cr III conversion layer*”, S. Cherneva, D. Guergova, N. Boshkova, R. Iankov, D. Stoychev, Proc. of the Sixth Intl. Conf. Advances in Civil, Structural and Mechanical Engineering - CSM 2018, 28-29 April 2018, Zurich, Switzerland, Institute of Research Engineers and Doctors, USA, pp. 67-71, ISBN: 978-1-63248-150-4, doi: 10.15224/978-1-63248-150-4-35.

2. Текущи извънбюджетни проекти по задачата

1. Проект на тема „Развитие на хибриден метод за количествено охарактеризиране на еластопластичните механични свойства на микро - и наноструктурни моно - и полифазни едно - и/или многослойни покрития, характеризиращи се с нано - и микронни дебелини” (Проект № ФНИ-Т02/48/23.07.2014 г, Договор Т 02-22/12.12.2014 г, втори етап). Ръководител – проф. дхн Д. Стойчев, участници – доц. д-р Е. Стоянова, гл.ас. д-р Д. Гергова, ас. Р. Андреева и колектив от ИМех – БАН. Завършен и предаден Окончателен Отчет през м.Юни 2018 г.

2. Проект на тема „Optimization of Cr free sealing process for thin SAA layers on AA2024 and implementation to other aluminum alloys“ между ИФХ-БАН и CEST, Виена през периода март-декември 2018 г., Ръководител – проф. дхн Д. Стойчев, участници – доц. д-р Е. Стоянова, гл.ас. д-р Д. Гергова, ас. Р. Андреева. Завършен и предаден Окончателен Отчет през м.Декември, 2018 г.

3. Оперативна програма „Наука и образование за интелигентен растеж“ 2014-2020 г., BG05M2OP001-2.009-0023 „Изграждане и развитие на научния потенциал в сферата на специализациите по физикохимия и електрохимия“ - ас. Р. Андреева.

3.Участие в национални и международни конференции

1. Изнесен постерен доклад „Влияние на концентрацията на Cu^{2+} йони върху защитната способност на цериево-оксидни конверсионни слоеве, формирани върху алуминиеви подложки, 7-ми Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, гр. Пловдив, 25-27.04.2018 г.

2. Изнесен доклад пред колоквиума „Електрокристализация, галванични покрития и корозионни процеси“ на тема: „Влияние на предварителната обработка на алуминиевата повърхност върху формирането и корозионно-защитната способност на цериево-оксидни конверсионни слоеве“, ас. Рени Андреева, 05.07.2018г.

3. Изнесен доклад пред колоквиума „Електрокристализация, галванични покрития и корозионни процеси“ - **предзащита на дисертационен** труд на тема: „Получаване и корозионно охарактеризиране на конверсионни, несъдържащи Cr^{6+} , защитни покрития върху алуминий“, ас. Рени Андреева, 15.11.2018г.

4. Работен колектив за 2018 г.

дхн Д.Стойчев
доц. д-р Е.Стойнова
гл.ас. д-р Д. Гергова
ас. Р.Андреева
Н. Николова

5. План за работа през 2019 г.

1. Ще продължат съвместните изследвания с ИОНХ-БАН, свързани с електрохимичното или химично награвяване на подложки от неръждаеми стомани и последващото формиране върху тях на „носеци“ слоеве и активна фаза, свързани с протичане на реакцията на пълното каталитично окисление на метан. Ще бъдат тествани системите: $(\text{CeO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}/(\text{Al}_{\text{ox}}\text{Cr}_{\text{ox}}\text{Fe}_{\text{ox}})/\text{Kathal}$, $\text{Zr-Ce-Ye}_{\text{ox}}/(\text{Al}_{\text{ox}}\text{Cr}_{\text{ox}}\text{Fe}_{\text{ox}})/\text{Kathal}$, $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_{\text{ox}}\text{Cr}_{\text{ox}}\text{Fe}_{\text{ox}})/\text{Kathal}$ и др.;

2. Ще бъдат продължени изследванията върху формирането на смесени $(\text{CeO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ оксиди върху повърхността на нисковъглеродна стомана Ст08КП (получени от неводни (DMF и PEG 400) разтвори на $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CeNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Ще бъде изучено тяхното влияние върху корозионното поведение на стоманата в моделна корозионна среда от: а) 0.5 M Na_2SO_4 ; б) 0.5 M Na_2SO_4 , съдържащ 0.1 M NaCl ; в) 0.5 M Na_2SO_4 , съдържащ 0.05 M $\text{CeNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ръководители на задача:

дхн Д. Стойчев
доц. д-р Е. Стойнова

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

1. Описание на постигнатите резултати

1. Отлагане на сплав паладий-индий

Проведени са изследвания върху електрохимично отлагане на сплав паладий-индий от различни електролити с цел получаване на покрития със съдържание на индий > 40 %. Първоначалните изследвания с тиоцианатно-цитратни електролити показват, че същите са нестабилни, но, за разлика от предишни изследвания с алкални електролити, от тях се получават покрития с високо съдържание на индий – до 65 тег. %, които обаче са прахообразни. Поради тези причини бяха проведени изследвания върху подобряването на стабилността на електролита чрез използване на допълнителни компоненти на електролита и комплексообразуващи вещества. Използвани бяха цитрати, натриева сол на ЕДТА, глицин, тартарати, ацетати, глюкоза и други компоненти в различни концентрации добавени към състава на основния електролит.

От проведените изследвания могат да се направят следните заключения:

- При добавяне на ди-амониевхидрогенцитрат се получават компактни покрития, но съдържанието на индий в тях значително се понижава до около 4 тегл. %.
- Добавянето на комплексон 3, натриев ацетат, Д-глюкоза и тартарати не водят до значителни промени в състава на покритията, но в присъствие на тартарати е възможно получаването на по-дебели покрития.
- В присъствието на соли на ЕДТА и глицин е възможно отлагането на компактни покрития със съдържание на индий до 62 тегл. %.

Използваните вещества не подобряват стабилността на основния електролит, което води до заключението, че вероятна причина за нестабилността му е наличието на цитратни йони, които са добавяни с цел да се предотврати хидролизата на индиеви йони при стойности на $pH > 3,4$. При изследванията е установено, че при пълната замяна на цитратната сол с тартаратна съдържанието на индий в покритията достига в зависимост от плътността на тока до 45 тегл. %, но стабилността на електролита не се подобрява осезаемо.

Изследвани са също така пиррофосфатни електролити, в които основната паладиева сол - паладиевият ацетат е заменен с паладиев сулфат. Електролитите са стабилни, но покритията получавани от тях са черни и прахообразни, въпреки че са с високо съдържание на индий (до 80 тегл. %). Добавянето на фосфатни соли влияе негативно върху съдържанието на индий, намаляващо до 15 тегл. %, на дебелината на получаваните покрития и влошава стабилността на електролитите. Необходими са допълнителни изследвания за формулиране на стабилен електролит, позволяващ отлагането на сплавни покрития с повишено съдържание на индий.

2. Отлагане на сплав мед-антимон

Проведени са експерименти, насочени към определяне механизма на формиране на периодичните пространствено-времеви структури при сплавната система мед-антимон, както на повърхността на електрода, така и в дълбочина на отложеното покритие. Въз основа на проведените електронно-микроскопски и рентгенографски изследвания е установено, че регистрираните на повърхността на електрода пространствено-времеви структури са съставени от антимон и интерметална фаза Cu_2Sb , които имат съществено различна повърхностна морфология, като по-богатите на антимон участъци са по-едрокристални. Наличието на слоист ламеларен строеж на покритията вероятно е свързано с локални осцилации (изменения на състава на

покритието в съответния участък), което предстои да бъде изследвано и показано с подходяща модифицирана електродна система.

Проведени са предварителни изследвания върху отлагането на сплав антимонокобалт, които са насочени към намирането на подходящ електролит и условия на отлагане с цел получаване на компактни качествени покрития в широк диапазон от плътности на тока и с разнообразен процентен състав.

Получените резултати се обработват и подготвят за публикуване. Има подготвен манускрипт, който предстои да бъде подаден в подходящо списание. Обработват се и резултатите от проведените в края на миналата година експерименти с лазерно третиране на електролитно получени покрития от сплав мед-антимон.

3. Електрохимично отлагане на благородни метали и техните сплави – договор с фирма UMICORE Galvanotecjnik GmbH

Приключен е договор с фирмата Юмикор, започнат през 2017 г. Отчетен е третия последен етап от договора. Изготвен е литературен обзор върху публикациите в научната литература през периода 2013-2017 г., отнасящи се до отлагането на благородните метали и техните сплави. Обработени, обобщени и цитирани са данните от около 1200 литературни източника.

2. Участие в национални и международни конференции

I. Krastev, Ts. Dobrovolska, V. Kostov, M. Georgiev, Self-organization Phenomena and Pattern Formation during Electrodeposition of Alloys, Sixth European Conference on Crystal Growth, September 16–20, 2018, Riviera Holiday Club, Varna, Bulgaria, постерен доклад.

V. Kostov, I. Krastev, Ts. Dobrovolska, Structure Formation in Cu-Sb Electrodeposited Alloys, 20 International conference “Materials, Methods and Technologies”, 26-30 юни 2018, Елените, България – постерен доклад

3. Работен колектив за 2018 г.

1. Д-р Иван Кръстев
2. Маг. Мартин Георгиев
3. Докторант Васил Костов

4. План за работа през 2019 г.

През 2019 г. ще бъде работено в следните направления:

1. Продължаване изследванията върху отлагането на сплав 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).

Екип: Мартин Георгиев, Иван Кръстев

2. Провеждане на допълнителни изследвания върху отлагането на покрития от сплав мед-антимон целящи изясняване на механизма на спонтанно образуване на ламеларни покрития съставени от сплавни слоеве с различен процентен състав. Определяне на условията за възникване и охарактеризиране на евентуалната

електрохимична неустойчивост водеща до наблюдаваните структури по повърхността и в обема на отлаганите покрития. Определяне на някои физикохимични, електрични и др. свойства на получените покрития. Приключване и представяне на макета на дисертационния труд на докторант Васил Костов.

Екип: Васил Костов, 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

Многокомпонентни катализатори, несъдържащи благородни метали за генериране на водород в електролизна клетка с анионпроводяща полимерна мембрана – Договор ДФНИ Е 02/9 (приключил - юли, 2018)

Електроотложени са широк спектър от сплави на рений (CoRe, FeRe, CoFeRe, NiReFe, CoNiRe и CoNiReFe), сплави с волфрам (NiW, NiFeCoW) и молибден (NiMo, NiMoW NiFeCoMo) в присъствие и отсъствие на фосфор (NiFeCoWP и NiFeCoMoP). Изследвана е тяхната електрокаталитичната активност за РОК. Установено е, че сплавите на рения деградират при анодна поляризация, а включването на Fe и Co в сплавите на NiWMo чувствително подобряват техните каталитични свойства. Този факт се отдава на Co^{3+} валентното състояние в повърхностния оксиден филм, което кореспондира с формиране на по-голямо количество CoOOH , считан за активатор на РОК. Предполага се, че това води до понижението на валентното състояние на Mo и W, което може да се отдаде на hypo-hyper-d-electron interaction effect между Mo и W като типични представители на hypo-d-electron метали и Ni, Co и Fe като hyper-d-electron метали. Най-добра каталитична активност за РОК демонстрира $\text{Ni}_{56}\text{Fe}_{21}\text{Co}_{13}\text{P}_{10}$ сплавта, което може да се отдаде както на Co^{3+} състоянието така и на присъствието на фосфати, които водят допълнително до увеличаване броя на активните места за отделянето на кислорода. На база получените резултати от физикохимичните изследвания е извършена селекция на подходящи сплави, от които са отложени островни структури върху въглеродна хартия с газофифузионен слой за директно приложение в мембранен електроден пакет.

- **Изследване на корозионното и електрокаталитично поведение спрямо реакцията на отделяне на кислород на електроотложени покрития на база никел с W и Mo**

➤ В галваностатичен режим са отложени сплави от пет електролита, от които са получени: слоеве от чист сулфаматен никел, NiW, композитни NiW+ TiOx, NiMo и NiMoW, при условия на елелктроотлагане: плътност на тока от 4,5 и 6 А dm^{-2} и време от 10 до 20 мин..

➤ Определени са елементното съдържание (wt. %) и дебелината на покрития (μm) в различни области от електродната повърхност преди и след третиране в моделна корозионна среда чрез **рентгенов флуоресцентен анализ**. Получените данни са обработени и оформени в табличен вид. Установено е, че и при четирите системи не се наблюдава съществена промяна в процентното съдържание на елементите и дебелината на покритието след проведеният цикъл от изследвания.

➤ Изследвана е корозионната устойчивост на получените покрития на база никел чрез измерване на поляризационното съпротивление в три моделни среди 0.5M H₂SO₄, 0.5M Na₂SO₄ и 6M KOH. Установено е, че в алкална среда покритията се пасивират в резултат на образуването на окиси/хидроокиси на електродната повърхност.

- **Магнитни мултислоеве и сплави приготвени чрез осцилиращи електрохимични реакции - договор по международно научно сътрудничество между Института по физикохимия – БАН и Wigner изследователски център по физика на Унгарската академия на науките**

Изследвани са осцилациите при електроотлагане на NiFeCoMnV от електролит, в който отношението между металите Ni:Fe:Co е 5:3:2. Използвана е специално разработена електрохимична клетка, позволяваща определена фиксация на катода спрямо анода и разположение на катода под определен ъгъл. Лугиновата капиляра е разположена така че Омовия пад да бъде елиминиран и от двете страни на електрода. Процесите на отлагане са проведени в широк диапазон от потенциали – от -1.2 до -1.8V, през 0.5V. Идеята бе да се анализира магнитното поведение на системата CoMnV чрез съотлагане на никел и желязо, метали с различни магнитни характеристики. Установено е, че в електролита присъстват Fe²⁺ и Fe³⁺ йони. Извършени бяха спектрофотометричните анализи, за да се провери, при коя валентност на Fe се наблюдават осцилации. Резултатите показаха, че наблюдаваните осцилации на тока при стойности на потенциали от 1.6V и по-високи са свързани с наличието на Fe³⁺. Мултислойните NiFeCoMnV покрития бяха отлагани върху двуслойни подложки от SiO₂/ CuCr за магнитното им охарактеризиране. За да бъдат получени гладки покрития с добра адхезия беше използван импулсен режим на отлагане, който позволява вариране на потенциала между -1.3 ÷ -1.6V за 0.4 секунди, а необходимата дебелина на слоя се постигаше чрез увеличаване броят на циклите и времето на процеса. Чрез прилагане на магнитно поле (по посока или перпендикулярно на пробата) се определя нейното магнитно съпротивление MR%. Резултатите от графичния израз на MR% - H, kOe се характеризират с големи отклонения. Това може за се дължи на много фактори, от които по-възможни са прекалено тънко покритие и/или неподходящо съотношение между металите в сплавта.

2.Участие в национални и международни конференции

1. Устен доклад на тема „Корозионно поведение на електроотложени покрития на база Ni с W, Mo и TiOx“ с автори М. Арнаудова, Р. Рашков на 7-ми научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 25-27 април 2018г. гр. Пловдив

2. Постерен доклад на тема: „Получаване и охарактеризиране на Ni-Co-Cu и Ni-Mo-Cu покрития“ с автори Д. Горанова и Р. Рашков на 7-ти Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 25-27 април 2018г., гр. Пловдив

3. Постерен доклад на тема: „Електрокаталитична активност на системи въглерод/Ni сплави (Fe, Co, W, Mo) спрямо реакцията на отделяне на кислород в ПЕМ електролизьори“ с автори Васил Бъчваров, Галин Борисов, Рашко Рашков на 7-ми научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 25-27 април 2018 г., гр. Пловдив.

4. Постерен доклад на тема: „Investigation of catalytic activity of island Ni-Co-Cu and Ni-Mo-Cu structures for hydrogen evolution reaction in alkaline medium“, с автори Д. Goranova, R. Rashkov на 20-та Международна конференция Materials, Methods and Technologies, 26-30 юни 2018г. във ваканционно селище Елените, България

5. Постерен доклад на тема: „Electrodeposition of NiFeCoP island structure on Carbon Paper with Gas-Diffusion Layer“ с автори Rashko Rashkov, Miglena Peshova,

Nikolai Boshkov, Vasil Bachvarov на 20-та Международна конференция Materials, Methods and Technologies, 26-30 юни 2018г. във ваканционно селище Елените, България

6. Постерен доклад на тема: „Experimental and modeling study of co-deposition of Ni-Cu alloys at low current densities“ с автори D. Goranova, R. Rashkov, H. Popova, V. Tonchev на VII-th National Crystallographic Symposium NCS2018 with international participation, 3-5 Октомври 2018г. в ХТМУ – гр. София

7. Постерен доклад на тема: “ Experimental and modeling study of co-deposition of Ni-Cu alloys at high current densities”, с автори D. Goranova, R. Rashkov, H. Popova, V. Tonchev на 11-та Научна конференция по химия с международно участие, 11-13 октомври 2018г. в Химическият факултет при ПУ „Паисий Хилендарски“, гр. Пловдив

8. Устен доклад на тема: „Multicomponent catalysts containing nonprecious metal for water splitting“ с автори Rashko Rashkov, Vasil Bachvarov, Galin Borisov на 85th IUUSTA Workshop on Nanoporous Materials for Green Energy Conversion and Storage, 14 – 19 октомври, 2018 в Schloss Seggau Castle, Лайбниц, Австрия

Защита на дисертационен труд

„Електрохимично получаване на сплавни покрития на основа Ni и Cu“ – д-р Десислава Горанова

Проведени специализации

В периода 16 октомври – 14 ноември 2018 г. е проведена специализация в изследователски център по физика “Wigner” към Унгарската академия на науките, Будапеща, Унгария на тема: „Получаване и магнитно охарактеризиране на многослойни NiFeCoMnV покрития с оглед тяхното приложение като суперпарамагнетици в практиката“. **Специализант: д-р Десислава Горанова**

3. Работен колектив за 2018 г.

доц. д-р Р. Рашков, ас. В. Бъчваров, ас. М. Арнаудова, д-р Д. Горанова

4. План за работа през 2019 г.

Електрокаталитична активност на системи Ni сплави (Fe, Co, W, Mo) отложени върху невъглеродни носители спрямо реакцията на отделяне на водород и кислород в ПЕМ електролизьори. Невъглеродни носители: TiO_x; Ti - кече; Ni - пяна, 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)

● Проведено е сравнително изследване на корозионно-защитната способност на електрохимично формирани тънки оксидни CeO_x и Al₂O₃ слоеве върху подложки от Al-1050. Цериово-оксидните слоеве бяха отлагани галваностатично от неводен електролит върху обезмаслени и активирани (в NaOH и HNO₃) подложки, а алуминиево-оксидните бяха формирани, върху така подготвяните подложки, при волтастатичен режим на анодиране в разтвори на H₃PO₄. Въз основа на проведените потенциодинамични E-I_g изследвания е установено, че формирането на цериово-оксидни слоеве обуславя по-добра защитна способност по отношение на общата

корозия на алуминиевата подложка, от слоевете от Al_2O_3 , формирани анодно върху алуминиеви подложки. SEM изследванията показват, че цериево-оксидните филми са с плътна структура, ненапукани и с добра адхезия към алуминиевата подложка, докато слоевете от Al_2O_3 са порьозни и със силно развита повърхност.

- В следващ цикъл от изследвания, с аналогични на описаните по-горе образци, бяха проведени хроноамперометрични изследвания в корозионната среда - 0.1 M NaCl, в продължение на 60 минути и при потенциал, близък до потенциала на питингообразуването на алуминий Al-1050. Построени бяха хроноамперометричните криви, въз основа на които бе извършена сравнителна оценка на защитната способност на формираните оксидни слоеве по отношение на появата и развитието на питинговата корозия. Тя показва, че слоевете от Al_2O_3 са по-ефективна бариера по отношение на питинговата корозия. При това, плътността на анодния ток на системата Al/ Al_2O_3 , запазва относително ниски стойности, (от порядъка на $5.2 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$) без съществени флукутации, (индикация за поява на питингови поражения, които обаче бързо се репасивират и не достигат етап на по-нататъшното им развитие), докато системата Al/ $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ се характеризира с по-високи стойности на анодните токове - от порядъка на $2.0 \times 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$, което е предпоставка за по-ниска устойчивост към питингова корозия.

- Обобщени са проведените до сега изследвания в областта на получаването и охарактеризирането на защитната способност на химично формирани конверсионни защитни покрития върху Al 1050 от водни разтвори на основата на CeCl_3 , които не съдържат окислителни компоненти. Установено е и е доказано, че формиращите се конверсионни слоеве се състоят от два компонента – цериево-оксиден и алуминиево-оксиден. При това е:

- показано е, че тяхното съотношение, дебелина и разпределение по дебелината на конверсионния слой зависят съществено както от вида на предварителната обработка на Al подложка, така и от състава на разтвора за конверсионна обработка. Видът на предварителната обработка на Al подложка и съставът на разтвора за конверсионна обработка влияят също така върху химичния състав и химичното състояние на елементите във формиращия се конверсионен слой;

- доказано е, че доминираща корозионно-защитната способност на конверсионните слоеве, съдържащи Ce^{3+} , Ce^{4+} и Al^{3+} хидроксидни/оксидни компоненти, е количеството на CeO_2 (Ce^{IV}) в цериево-оксидния им компонент, за формирането на който, в отсъствие на окислител в работния разтвор, е предложена моделна схема.

В обобщен вид анализирани резултати са публикувани в International Journal of Electrochemical Science, 13, 2018, doi: 10.20964/2018.06.71, ISSN 1452-3981, ISI IF: 1.469, pp 5333–5351, “On the Role of pre-treatment of Aluminum Substrate on Deposition of Cerium Based Conversion Layers and Their Corrosion-Protective Ability”, by R. Andreeva, E. Stoyanova, A. Tsanev, M. Datcheva, D. Stoychev.

- Продължени са изследванията върху изучаване на влиянието на операциите на уплътняване (“sealing processes”) на конверсионни цериево-оксидни филми, отложени върху Al 1050, в разтвори на 3% Na_3PO_4 и 2.5% NaH_2PO_4 . Проведени са експерименти, свързани с оптимизацията на режима на уплътняване (по отношение на температурата и времето на имерсионна обработка) върху защитната способност на конверсионните филми.

- Установено е (на база SEM изследвания), че фосфатната обработка намалява размера на пукнатините на формираните конверсионни филми, което е предпоставка за повишаване на корозионната устойчивост на системата Al/конверсионен филм (в моделна корозионна среда 0.1 M NaCl) в сравнение с неуплътнените оксидни покрития. Въз основа на потенциодинамични изследвания (E-Ig.i криви) е установено намаляване на стационарните корозионни токове на системите Al/ $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{/CeO}_2$ и Al/Cu/ $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{/CeO}_2$ с

около половин порядък, в резултат на процесите на уплътняване. Направен е изводът, че този резултат е свързан не само с бариерния ефект на цериево-фосфатните слоеве върху корозионните процеси, но и с влиянието им върху кинетиката на протичащите спрегнати катодна и анодна реакции на корозионния процес.

- Регистриран е ефект на по-силно отместване на катодните потенциодинамични криви на системата към по-отрицателни потенциали, когато в разтворите за уплътняване на цериево-оксидните слоеве присъстват и фосфатни йони. Тяхното наличие обуславя по-силно инхибиране на катодната реакция на редукция на кислород, характеризираща протичащия корозионен процес. Степента на защита в този случай достига стойност 98%.

- Подобряването на защитната способност на уплътнените конверсионни слоеве, съгласно резултатите от проведените XPS изследвания, се дължи на частичното трансформиране на цериевите оксиди (хидроксиди) в хидратирани цериево-фосфатни (Ce(III) (PO)₃₋₄ и Ce(IV) (PO)₋₃) защитни слоеве. При това повърхностната концентрация на Р в уплътнените конверсионни филми варира в интервала от 5.6% до 16.8 ат.%, в зависимост от състава на разтворите и режимите на уплътняване. Планираме този цикъл от изследвания да продължи и през 2019 г, с цел по-задълбоченото изучаване на влиянието на режима на уплътняване и на концентрацията на компонентите на разтворите за уплътняване (Na₃PO₄, NaH₂PO₄), съдържащи фосфатни йони, върху защитната способност на формираните конверсионни слоеве.

2. Работен колектив за 2018 г.

дхн Д. Стойчев
доц. д-р Е. Стоянова
гл.ас. д-р Д. Гергова
ас. Р. Андреева
Н. Николова

3. План за работа през 2019 г.

1. Ще бъдат проведени изследвания върху получаване и охарактеризиране на защитната способност на химично формирани оксидни конверсионни покрития от работни разтвори, съдържащи соли на метали от групата на лантанидите (Ce, La, Pr) върху алуминиева сплав, характеризираща се с високо съдържание на Си.

2. Ще бъдат проведени изследвания върху получаването на анодни оксидни филми върху изследваната в т.1 алуминиева сплав. Ще бъдат оптимизирани състави на електролити на база H₃PO₄ или H₂SO₄ и режими за анодна обработка, при които се получават непрекъснати анодни филми.

3. Ще бъдат проведени изследвания върху отлагането на конверсионни покрития от метали от групата на лантанидите (Ce, La, Pr) върху анодираната алуминиева сплав, с цел уплътняване на порестия аноден Al₂O₃ слой. Чрез прилагане на подходящи физични, химични и електрохимични методи ще бъде охарактеризирана корозионно-защитната способност на изучаваните конверсионни слоеве.

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 2018 г. работата по Задача 1.4 включваше получаване на конверсионни филми на база тривалентен хром върху покрития от композитен цинк, композитни цинкови сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P и корозионното им охарактеризиране.

Резултатите, получени по метода на потенциодинамичните криви на системата композитен цинк / конверсионен филм показват забавяне на процеса на разтваряне в сравнение с композитното цинково покритие без конверсионен филм.

Изследванията по метода EIS показаха, че най-висока стойност за поляризационното съпротивление (R_p) демонстрира композитното покритие Zn-Fe-P с конверсионен филм, отложено при 2 A/dm^2 - стойността на R_p е близо 10 пъти по-висока в сравнение със същото покритие без конверсионен филм. Тези данни за положителното влияние на конверсионния филм върху корозионната устойчивост и защитна способност на композитната сплав Zn-Fe-P се потвърдиха и от измерването на R_p за по-продължителен времеви интервал. Рентгено-структурният анализ на покритието след корозионно изпитание показва наличието на следните корозионни продукти: цинков оксид – ZnO и цинков хидроксикарбонат - $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. Най-силно изразена е дифракционната линия на цинковия хидроксихлорид - $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Това съединение се характеризира с много ниска стойност на произведение на разтворимост, което обуславя добрите бариерни свойства на формираният се слой от корозионни продукти.

Резултатите от потенциодинамичните поляризационни криви, получени от композитни сплавни покрития Zn-Ni-P с и без наличие на конверсионен филм показаха, че наличието на конверсионен филм върху повърхността им води до забавяне на процеса на разтваряне при анодна поляризация. Това забавяне е особено изразено при композитната сплав получена при плътност на тока 4 A/dm^2 .

Част от получените резултати по тази тематика бяха представени под формата на постерни доклади на два научни форума.

2.Участие в национални и международни конференции

1. N. Boshkova, N. Boshkov, L. Lutov, *постерен доклад* “Influence of the conversion Cr(III) based films on the surface morphology and corrosion behavior of Zn-Mn composite coatings” (No. 28); 20th International Conference „MATERIALS, METHODS & TECHNOLOGIES”, 26-30 June 2018, „Elenite”, Sunny beach, Bulgaria.

2. М. Пешова, В. Бъчваров, Ст. Виткова, Н. Божков, *постерен доклад* “Цинкови сплавни композитни покрития с пасивни филми – получаване и корозионни отнасяния”, “7^{-ми} Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти”, 25-27 .04. 2018г., гр. Пловдив, отличен с награда за най-добро представяне с постер.

3. Peshova, M., Bachvarov, V., Vitkova, S., Boshkov, N., *постерен доклад* „Obtaining and corrosion properties of zinc systems, zinc alloys / Cr^{3+} containing, environmentally friendly conversion films”, 11th Chemistry Conference – 11CC (с международно участие), 11-13 Октомври 2018г., Пловдив, организирана от Пловдивски университет „П. Хилендарски”.

3.Работен колектив за 2018 г.

проф. Н. Божков, ас. В. Бъчваров, химик М. Пешова.

4. План за работа през 2019 г.

През 2019 г. се предвижда продължаване на работата по задача “Формиране на конверсионни защитно-декоративни филми върху цинкови сплави” с оптимизиране на времето на обработка на цинковите и сплавни покрития в системата за химично пасивиране на база тривалентен хром.

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. Разработване и оптимизиране на нови състави и режими за предварителна обработка на диелектрични материали, с цел тяхното прилагане за получаване на химични тънки покрития.

През отчетния период бяха проведени изследвания, свързани с предварителната обработка на повърхността на детайли от акрилонитрил бутадиен стирол (ABS – Novodur PM/2C), включваща различни по състав и работни условия разтвори за:

- обезмасляване – разтвори на NaLS, Веранол Н10, ПЕГ 4000; кисело и алкално обезмасляване;
- байцване - четири различни байцващи разтвора, с добавени към тях различни органични и неорганични съединения с цел подобряване работата на разтвора;
- набъбване - нов етап в предварителната обработка при която повърхността на детайла набъбва, с което допълнително се развива повърхностната морфология. Изследвани са разтвори на $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$;
- активиране - разтвори с различна концентрация на $PdCl_2$ и $SnCl_2$;
- редуциране - разтвори с различна концентрация на $NaHSO_3$ и NaH_2PO_2 ;

Химичното метализиране е проведено като завършваща операция, даваща възможност за оценка на ефективността на операциите от предварителната обработка.

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.

1.2. Изследване на водородната и кислородната реакция върху химично получени Ni-P и композитни Ni-P покрития

С помощта на клетката на Devanathan-Stachurski беше изследвано проникването на водород, в кисела и алкална среда, през Ni-P покрития върху стомана с различно съдържание на P. Получени бяха композитни Ni-P покрития с включени диамантени частици и кобалтов оксид. Изследвана беше електрокаталитичната им активност по отношение на водородната и кислородната реакция в алкална и кисела среда.

С помощта на сканиращ електронен микроскоп, микросондов анализ и рентгено-флуоресцентен анализ са охарактеризирани дебелината, съдържанието на фосфор и морфология на покритията.

2. Участие в национални и международни конференции

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

V. Milusheva, M. Georgieva, B. Tzaneva, 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

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

3. Патенти

3

Патент No 66760/15.10.2018, Д. Стойчев, Ек. Добрева, Н. Разказов, М. Петрова, Н. ~~Иванов~~ Метод на получаване на фрикционни материали"

3.2. Подадена заявка за патент

BG Патент No 112815/12.10.2018, Ек. Добрева, Н. Котева, В. Чакърва, М.

4. Работен колектив за 2018.

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

5. План за работа за 2019 г

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)

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.

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

4. Обработване и допълване на резултатите от изследвания с клетката на Deva-nathan-Stachurski и на електрокаталитичната активност на композитни Ni-P покрития.

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 2018 г. по Задача 1.5.2 са извършени следните дейности:

1.1. Електрохимично получаване на сплави Zn-Ni-P и Zn-Fe-P

С цел да се установи дали протича процес на химично отлагане на Ni по време на електроотлагане на сплавта Zn-Ni-P бяха проведени опити за безтоково отлагане на сплавта в работните електролити и XRD анализ на образците, който не доказва наличието на Ni. Беше проведен XPS анализ на образци от сплавни покрития Zn-Ni-P и Zn-Fe-P, в които не бе регистриран фосфор от предварителен EDS анализ. Резултатите показаха наличие на фосфор в количества под 0,1 т.%. Тези допълнителни изследвания бяха свързани с работата по довършване на дисертационния труд на химик М. Пешова.

1.2. Електрохимично получаване на композитни покрития от Zn, Zn-Ni-P и Zn-Fe-P

За получаване на композитни цинкови и композитни сплавни покрития Zn-Ni-P и Zn-Fe-P бе използван търговски продукт - многостенни въглеродни нанотръбички (Multi-wall Carbon Nanotubes - CNT) с дефинирани размери. Основен проблем тук беше затрудненото диспергиране на CNT в електролита. Целта на изследванията бе да се направи подбор на омокрящи добавки и режими на разбъркване на електролитите, което би осигурило равномерното разпределение на CNT в покритията.

Композитните сплавни покрития Zn-Ni-P бяха отложени от сулфатно-хлориден електролит, а като омокрящ агент бе подбрана добавката AZ1, която беше използвана и при получаването на цинковите композитни покрития. Композитните сплавни покрития Zn-Fe-P бяха отложени електрохимично от сулфатен електролит. Като омокрящ агент беше използвано съединението цетил-триметил амониев бромид - СТАВ. Условиата на получаване бяха: 2, 5 и 10 А/дм² с и без нагряване и разбъркване на електролита.

Корозионните изследвания по метода на потенциодинамичните поляризационни криви в моделна среда на 5% NaCl показаха, че при композитното сплавно покритие Zn-Fe-P се наблюдава забавяне на анодното разтваряне в сравнение с композитното цинково покритие и композитната сплав Zn-Ni-P. Същото демонстрира и най-високи стойности на поляризационно съпротивление (R_p) в тази среда.

Част от получените резултати по тази тематика бяха представени под формата на постерни доклади на два научни форума.

Изнесен бе доклад от химик М. Пешова пред Колоквиумът по „Електрокристализация, галванични покрития и корозионни процеси” на тема “Електрохимично получаване и корозионно поведение на тройни сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P”, като целта бе да бъдат представени резултати, свързани с дисертацията на М. Пешова и отчисляването и от докторантура на самостоятелна подготовка.

1.3. 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

Бяха разработани и оптимизирани цинкови електролити за получаване на два вида композитни (хибридни) цинкови покрития:

- с частици PANI, допълнително стабилизирани със SiO₂;
- с частици PANI, допълнително обработени по метода “layer-by-layer” с финишна полимерна обвивка.

Оптимизирани бяха условията за получаване на композитни (хибридни) цинкови покрития, съдържащи частици от двата вида PANI. Тези покрития са предназначени за подобряване защитата на стомана срещу корозия в среди, съдържащи хлорни йони. Продължено бе охарактеризиране на новополучените покрития с методите на циклична волтамперометрия (CVA) за установяване на влиянието на частиците върху катодните и анодните процеси. Проведени бяха корозионни изпитания чрез потенциодинамична поляризация (PD), поляризационно съпротивление (Rp) и електрохимична импедансна спектроскопия (EIS) в моделна среда на 5% разтвор на NaCl. Установено бе, че композитните цинкови покрития имат по-нисък корозионен ток, както и удължена анодна крива, т.е. налице е подобрена устойчивост в условията на външна анодна поляризация. Измерването на поляризационното съпротивление за определен времеви интервал показва намаляваща тенденция за защитната способност на обикновеното цинково покритие и нарастваща такава – за хибридните покрития от различен тип. Тези резултати бяха потвърдени качествено и от изследванията, проведени по метода на електрохимичния импеданс.

Като допълнителен ангажимент по тази точка бяха изследвани няколко вида органични инхибитори на корозия, предназначени за среди, съдържащи корозионни активатори, с оглед подбор на подходящи състави за директно вграждане в покритието. Изследването бе осъществено с методите потенциодинамична поляризация (PD) и поляризационно съпротивление (Rp). Бяха подготвени съответните документи и бе подадена заявка за патент в Патентното ведомство на Република България.

За периода бе продължена и дейността по корозионното охарактеризиране на защитните показатели на хибридни цинкови покрития с вградени полимерни наноконтейнери с ядра от хематит или каолинит и инхибитор бензотриазол в моделна среда на 5% NaCl.

Бяха довършени изследванията с композитни покрития Zn-Mn с вградени в покритието стабилизиращи полимерни мицели и бе публикувана една статия в сборник доклади на конференция, а също така бяха представени един устен и един постерен доклад по тази тематика.

Започна работа и по подготовка на подходящ електролит и уточняване на електрохимичните условия за получаване на цинкови композитни покрития с вградени сферични въглеродни нано- и микрочастици, предоставени ни от наши колеги от ЦЛСЕНЕИ-БАН.

2. Участие в национални и международни конференции

1. N. Boshkova, K. Kamburova, N. Tabakova, N. Boshkov, Ts. Radeva, *устен доклад* “Application of stabilized polyaniline microparticles for better protective ability of zinc coatings”, ICEMC 2018 20th International Conference on Electrochemical Methods in Corrosion, April 12-13 2018, Venice, Italy.

2. N. Boshkova, L. Lutoy, N. Boshkov, *устен доклад* “Protective properties of Zn-Mn composite coatings” (No. 110), 20th International Conference „MATERIALS, METHODS & TECHNOLOGIES”, 26-30 June 2018, „Elenite”, Sunny beach, Bulgaria.

3. Н. Божкова, А. Курутос, Н. Табакова, С. Смричкова, Н. Божков, *устен доклад* “Нови инхибитори с подобрена защитна функция срещу локалната корозия на цинка”, 7^{ми} Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти”, 25-27 .04. 2018г., гр. Пловдив

4. N. Boshkova, K. Kamburova, N. Boshkov, Ts. Radeva, *електронен постер* “Formation of stable aqueous dispersions of polyaniline-silica particles for application in anticorrosive coatings on steel”, ICEMC 2018 20th International Conference on Electrochemical Methods in Corrosion, April 12-13 2018, Venice, Italy.

5. М. Пешова, В. Бъчваров, Ст. Виткова, Н. Божков, *постерен доклад* “Цинкови сплавни композитни покрития с пасивни филми – получаване и корозионни

отнасяния”, “7-ми Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти”, 25-27 .04. 2018г., гр. Пловдив, отличен с **награда за най-добро представяне с постер**.

6. Peshova, M., Bachvarov, V., Vitkova, S., Boshkov, N., *постерен доклад* „Obtaining and corrosion properties of zinc systems, zinc alloys / Cr³⁺ containing, environmentally friendly conversion films”, 11th Chemistry Conference – 11CC (с международно участие), 11-13 Октомври 2018г., Пловдив, организирана от Пловдивски университет „П. Хилендарски”.

7. N. Boshkova, N. Boshkov, L. Lutov, *постерен доклад* “Influence of the conversion Cr(III) based films on the surface morphology and corrosion behavior of Zn-Mn composite coatings” (No. 28); 20th International Conference „MATERIALS, METHODS & TECHNOLOGIES”, 26-30 June 2018, „Elenite”, Sunny beach, Bulgaria.

3. Работен колектив за 2018 г.

Проф. д-р Н. Божков, ас. В. Бъчваров, хим. 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-рн Ц. Радева, гл. ас. д-р К. Камбуrowa – от секция „Повърхности и колоиди”, група по електрооптика по точка 1.3.

4. План за работа през 2019 г.

През 2019 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, съдържаща сулфатни аниони (например 1N Na₂SO₄).

По точка 1.3 ще продължи работата по оптимизиране на процесите относно получаване на наноконтейнери за хибридни защитни покрития с различен тип ядра. Ще бъде оптимизирано електрохимичното получаване на композитни покрития с вграден инхибитор (включително и допълнително обработени частици PANI) с цел подобряване на корозионната устойчивост и защитната способност на ново-разработваните покрития. Ще бъдат синтезирани и изследвани в корозионно отношение други подходящи органични инхибитори.

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

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

1. Описание на постигнатите резултати

Част от изследванията бе по тематиката на проект ФНИ Т 02/24 „Нов авангарден метод за обработка на нанокompозитни материали за създаване на микро-системи (MEMS) за медицински и високотехнологични приложения“. Водещата организация е ИФХ БАН, а партньорската – ИЕ БАН. Ръководител е проф. д-рн Ст. Армянов, участници от ИФХ - д-р Е. Вълова, доцент д-р Д. Тачев и доцент д-р Ж. Георгиева.

Продължени бяха експериментите за модифициране на образци от биосъвместимия полимер полидиметил силоксан (PDMS) чрез облъчване с нано-секунден и ексимерен лазери. Лазерната обработка цели локално сенсibiliзиране спрямо без-

токово отлагане на Ni и Pt с редуктор хидразин. Получените структури се охарактеризираха с микро-рентгенова компютърна томография в ИФХ, микро - Раманова спектроскопия и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) във Фламандския Брюкселски Свободен Университет (VUB). Отложените селективно Ni и Pt покрития бяха наблюдавани с микро-томография в ИФХ и със сканираща електронна микроскопия с високо разрешение (FESEM) във VUB. Установено е, че най-успешно е химическото метализиране на структури, създадени при по-високи плътности на абсорбираната енергия, съчетани с голям брой на последователни импулси.

Напълно нов момент е предложената от партньора ИЕ БАН алтернативна техника на облъчване през воден стълб, с окуражаващи резултати. Следите са по-чисти и няма изхвърляне около тях на аблирания материал. XPS показва по-щадящи промени спрямо процеса във въздушна среда, по-слабо окисление на повърхността на PDMS. Това се потвърждава и от Рамановата спектроскопия. Налице е по-високата хидрофилност на следите и запазването ѝ за по-дълго време при съхраняване във вода след облъчването. Метализирането на хидрофилните следи е с по-резки контури и отново изисква по-високи плътности на енергията и по-голям брой импулси. Осъществяваше се директно химично отлагане на практически чисти Ni и Pt без обичайните при полимерни подложки сенсibiliзиране и активиране и независимо от интервала между лазерната обработка и метализирането. Получените резултати са една добра основа за създаване на високотехнологични устройства с широко приложение в медицината, сензориката и други области на техниката.

През 2018 г. приключи работата по този проект и през м. август отчетът беше предаден на ФНИ. През времетраенето на проекта са публикувани 10 статии (една от тях е студия в международно академично издание) и са намерени над 14 цитата.

Беше направен опит за намиране на оптимални условия за дотиране на TiO_2 с редуциран графенов оксид (rGO). Данни в литературата сочат, че добавянето на rGO подобрява както проводимостта на полупроводника, така и неговата фоточувствителност. Смесь от GO и TiO_2 беше изготвена по два различни метода, имащи за цел редуцирането на графеновия оксид: отгрев на сместа при 300°C във вакуум в продължение на 3 часа и 4 часа облъчване с УВ светлина. Пробите бяха изследвани с рентгенова дифракция. Установено беше, че ефектът на облъчването с УВ светлина върху редуцията на графеновият оксид е по-голям. Върху прахообразната смесь TiO_2 -rGO фотохимично бяха отложени Pt и IrO_2 , с оглед изследване на каталитичната активност по отношение на реакциите на окисление на метанол и отделяне на кислород. Образците бяха изследвани с EDS, TEM, XRD, XPS и Raman spectroscopy. Впоследствие изследванията по тази задача се ограничиха само за катализатора Pt/ TiO_2 -rGO. От TEM анализа ясно се вижда, че частичките фотоотложена Pt са много малки (1-2 nm), както и че са добре диспергирани върху сместа от TiO_2 и rGO. Електрохимичните тестове показаха драстично повишаване на фотоелектрокаталитичната активност по отношение на реакцията на окисление на метанол при облъчване с УВ в сравнение с тази на електроди от чист TiO_2 и смесь TiO_2 -rGO. Ефектът може да бъде обяснен с доброто диспергиране на частичките фотоотложена Pt, намаляване на рекомбинацията на фотогенерираните заряди и синергизма между Pt и полупроводника. Модифицирането на TiO_2 с Pt и GO води до подобряване на фотокаталитичната активност и при облъчване с видима светлина, но ефектът е доста по-малък.

Варирайки експерименталните условия на получаване бяха изготвени катализатори $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$, съдържащи различно количество Ir. Каталитичните материали бяха физикохимично охарактеризирани с EDS, TEM и XPS. Резултатите от XPS анализа показаха, че Ir е основно в окислено състояние (IrO_2). При електрохимичното характеризиране в кисела среда, сканирайки до потенциала на формиране/редукция на оксид се постига пълно окисление на повърхността на Ir до IrO_2 . Проведени бяха експерименти за изследване на каталитичната активност по отношение на кислородната

реакция на електроди $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ с различно съдържание на Ir. Прахообразният каталитичен материал беше нанасян с помощта на Nefion върху ротиращ дисков електрод (RDE) и електрохимично охарактеризиран в 0.1 М HClO_4 с помощта на циклична волтаперометрия и линейна волтаперометрия. След нормиране на тока на окисление по отношение на количеството Ir в електродите, най-висока каталитична активност показва катализатора, съдържащ 10 тегл.% Ir.

Бяха изготвени би-метални катализатори $\text{PtIrO}_2/\text{TiO}_2$. Използвани са два различни подхода: едновременно фоторедукция на Pt и Ir в една вана и последователна фоторедукция в две различни вани. Резултатите от EDS и ТЕМ анализите показваха съществена разлика между двата метода по отношение на количеството отложен метал и съотношението между Pt и Ir. Установено беше, че методът на последователно фотоотлагане на Ir и Pt е по-подходящ. Освен като катализатор за отделяне на кислород, материалът беше тестван и за редукция на кислород. Реакцията за редукция на кислород беше изследвана при различни скорости на ротиране на електрода. Предназначението на този вид катализатори е да се използват както като аноден, така и като катоден материал.

2. Участие в национални и международни конференции

1. Georgieva, J., Dimitrova, N., Monev, M., Electrocatalytic Activity of Electrodeposited Pd/Ni Alloys: Effect of Composition and Structure, 2nd International Conference on Catalysis and Chemical Engineering, 19.02.2018 - 21.02.2018, Paris, France. (постер)
2. Dimitrova, Nina, Georgieva, J., Sotiropoulos, S., Valova, E., Armyanov, S., An alternative method for preparation of Ir/TiO₂ and Ir/TiO₂/graphene composites, 19.02.2018 - 21.02.2018, Paris, France. (постер)
- Armyanov Stephan, Valova Eugenia, Kolev Konstantin, Tatchev Dragomir, Atanasov Petar, Stankova Nadya, Modification of Poly(dimethylsiloxane) by a Laser Treatment as a Preparation for Electroless Metallization, Polymers 2018: Design, Function and Application, 21.03.2018-23.03.2018, Barcelona, Spain. (постер)
4. Valova Eugenia, Armyanov Stephan, Kolev Konstantin, Georgieva Jenia, Atanasov Petar, Stankova Nadya, Selective Metallization of Poly(Dimethylsiloxane) by Electroless Deposition, Polymers 2018: Design, Function and Application, 21.03.2018-23.03.2018, Barcelona, Spain. (постер)
5. Stankova Nadya, Atanasov P.A., Nedyalkov N.N., Iordanova E., Yankov G., Radeva E., Zamfirescu M., Zamfirescu M., Calin B.St., Luculescu C.R., Dumitru M.D., Kolev K.N., Valova E.I., Armyanov St.A., Karashanova D., Grochowska K., Śliwiński G., Fukata N., Hirsch D., Rauschenbach B., Laser Assisted Modification of Biocompatible Polymers Relevant to Neural Interfacing Technologies, International conference on materials science and graphene technology 2018, 09.04.2018 - 11.04.2018, Dubai, United Arab Emirates (UAE). (постер)
6. Atanasov Petar, Stankova Nadya, Nedyalkov Nikolay, Fukata N., Javasuwana W., Subramani T., Hirsch D., Rauschenbach B., Kolev Konstantin, Valova Eugenia, Georgieva Jenia, Armyanov Stephan, Medical Grade PDMS: from Laser Processing and Metallization to Applications, Strong Coupling with Organic Molecules 2018, 16.04.2018 - 20.04.2018, Eindhoven, Netherlands. (постер)
7. Armyanov Stephan, Valova Eugenia, Kolev Konstantin, Tatchev Dragomir, Atanasov Petar, Stankova Nadya, Selective Metallization of Biocompatible Poly(Dimethylsiloxane) by Electroless Deposition after a Laser Treatment, 5th Global Conference on Polymer and Composite Materials, 10.04.2018 - 13.04.2018, Kitakyushu, Japan (По покана)

8. Dimitrova, Nina, Georgieva, J, Sotiropoulos, S., Boiadjieva-Scherzer, Tz., Изготвяне и характеризиране на нанокатализатор $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$, 7 Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 25.04.2018 - 27.04.2018, Пловдив, България. (доклад)
9. Желя Георгиева, Получаване и характеризиране на полупроводникови оксиди за фотоелектрокаталитично окисление на органични замърсители на води и въздух, 7 Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 25.04.2018 - 27.04.2018, Пловдив, България. (Доклад)
10. Stankova Nadya, Atanasov Petar, Nedyalkov Nikolay, Iordanova E., Yankov G., Radeva E., Tatchev D., Kolev K., Valova E., Armanyanov St., Karashanova D., Kostov K., Fukata N, New Approach Toward Laser Assisted Modification of Biocompatible Polymers Relevant to Neural Interfacing Technologies”, European Materials Research Society 2018 Spring Meeting, 17.06.2018 - 22.06.2018, Strasbourg, France. (Постер)
11. Dimitrova, Nina, Georgieva, J, Sotiropoulos, S, Boiadjieva-Scherzer, Tz., Ir/TiO_2 and $\text{Ir}/\text{TiO}_2/\text{rGO}$ catalysts for fuel cells and electrolyzers, 20th International Conference Materials, Methods & Technologies, 26.06.2018 - 30.06.2018, Елените, България (Постер)
12. Dimitrova, Nina, Georgieva, J, Sotiropoulos, S., Boiadjieva-Scherzer, Tz., Ir/TiO_2 nano-catalysts applicable as anode materials in electrolyzers, 13th INTERNATIONAL WORKSHOP ON ELECTRODEPOSITED NANOSTRUCTURES, 30.08.2018 - 01.09.2018, Bristol, United Kingdom. (Постер)
13. J.Georgieva, N.Dimitrova, S.Sotiropoulos, Tz. Boiadjieva-Scherzer, Preparation and characterization of platinized TiO_2/rGO nanocomposite for synergistic photo-electrocatalytic methanol oxidation, 13th INTERNATIONAL WORKSHOP ON ELECTRODEPOSITED NANOSTRUCTURES, 30.08.2018 - 01.09.2018, Bristol, United Kingdom. (Доклад)
14. Tatchev, D, Georgieva, J, Valova, E, Armanyanov, S, Hoell, A., Anomalous small angle x-ray scattering as a composition sensitive method for investigation of nanostructures, 13th INTERNATIONAL WORKSHOP ON ELECTRODEPOSITED NANOSTRUCTURES, 30.08.2018 - 01.09.2018, Bristol, United Kingdom. (Доклад)
15. Dimitrova, N., Georgieva, J., Monev, M., Boiadjieva-Scherzer, Tz., Electrocrystallization and characterization of Pd/Ni electrocatalysts, Sixth European Conference on Crystal Growth, 16.09.2018 - 20.09.2018, Varna, Bulgaria. (Постер)
16. Dimitrova, Nina, Dhifallah, M, Mineva, Tz, Boiadjieva-Scherzer, Tz., Guesmi, H, Georgieva, J., Characterization of $\text{Pt}(\text{Cu})\text{TiO}_2$ nano-catalyst for methanol oxidation, Sixth European Conference on Crystal Growth, 16.09.2018 - 20.09.2018, Varna, Bulgaria. (Постер)
17. N. Dimitrova, J. Georgieva, M. Monev, Tz. Boiadjieva-Scherzer, Electrocrystallization and Characterization of Pd/Ni Electrocatalysts, Sixth European Conference on Crystal Growth, 16.09.2018 - 20.09.2018, Varna, Bulgaria. (Постер)

3. Работен колектив за 2018 г.

проф. дхн Ст. Армяннов, д-р Е. Вълва, доц. д-р Д. Тачев, доц. д-р Ж.Георгиева, редовен докторант Н. Димитрова

4. План за работа през 2019 г.

Ще бъдат довършени експериментите, свързани с електрохимичното характеризиране на катализаторите $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ с различно съдържание на Ir по отношение на реакцията на отделяне на кислород. Ще бъде изготвен катализатор $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-rGO}$ с повишено съдържание на GO. Ще се изследва електро- и фотоелектрокаталитичната му активност за разграждане на моделни органични замърсители под въздействие на УВ и видима светлина. Ще се изследва електрокаталитичната активност на каталитичен материал $\text{NiIrO}_2/\text{TiO}_2$, получен чрез безтоково отлагане от вана за химичен никел,

съдържаща сол на Ir. Каталитичните материали ще се характеризират физикохимично с EDS, TEM, XRD и XPS.

Ръководители на задачи:

проф. дхн Ст. Армянов

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

Направена е литературна справка, свързана с изследвания, отнасящи се до електроаналитично определяне на различни органични вещества (антиоксиданти, аминокиселини и лекарствени средства) при използване на електроди, модифицирани с проводящи полимерни покрития. Сравнени са експерименталните условия (pH и област от потенциали на електрохимичната реакция) с оглед намиране на условия, които са подходящи за използване на слоеве от поли(3,4-етилendioкситиофен) (PEDOT). Избраните съединения (α -липоева киселина, триптофан, сулфаметоксазол и флуороурацил) са изследвани върху слоеве от PEDOT, дотирани с два различни аниона - полистирен сулфонат (PSS) и додецил сулфат (SDS). Получените резултати показват, че видът на използвания дотант по време на синтез на полимерното покритие не оказва влияние върху електроаналитичното определяне на изследваните аналити. Установено е, че в случая на флуороурацил се наблюдава значимо инхибиране на електродната повърхност вследствие на протичане на реакцията на окисление на аналита. За всички останали аналити не са установени подобни ефекти, което дава основание за понататъшни електроаналитични измервания при използването на слоеве от PEDOT.

Полимерни покрития от PEDOT са изследвани подробно за реакция на окисление на L-триптофан (Трп). Получените данни показват линейно изменение на зависимостта на тока от концентрацията на Трп в концентрационен интервал от 0.5 μM до 400 μM и електроаналитична чувствителност от около 0.03148 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$. Изследвано е интерфериращото влияние на допамин (ДО) и пикочна (ПК) и аскорбинова киселина (АК) върху електроокислението на Трп. Установено е, че наличието на ДО и ПК води до получаване два отделни пика, сравнително отдалечени от сигнала на Трп, които не пречат за определянето му. Изследванията в присъствие на АК, с концентрация, надвишаваща многократно тази на Трп показват влияние на токовете на окисление на АА върху сигнала на Трп. Независимо от това, и в този случай, след корекция на сигнала с токовете, дължащи се на АК, е възможно електроаналитичното определяне на Трп. Предстоят оформяне на резултатите за печат. (В. Карабожикова, В. Цакова, Ч. Лете, Ст. Лулу)

Проведена е серия от експерименти, целящи изясняване на процеса на безтоково отлагане на Pd върху слоеве от PEDOT, електроотложени върху порьозна графитена подложка. С помощта на методите на UV-vis, раманова абсорбционна и рентгенова фотоелектронна (XPS) спектроскопии са получени данни за повърхностното състояние на графитени електроди и на слоеве от PEDOT, дотирани с PSS или SDS, преди и след електрохимично тертитране при отрицателни електродни потенциали. Установено е, че графитеният електрод не се влияе от степента на предварителна редукция. Същевременно, покритията от PEDOT/PSS и PEDOT/SDS претърпяват структурно

преобразуване към по-подредена и плътна структура. С помощта на *in-situ* UV-vis спектроскопия е проследен преходът от окислено към редуцирано състояние на PEDOT в електрохимична среда при последователно прилагане на различни фиксирани стойности на електродния потенциал. Наблюдаваната разлика в хода на спектрите на двата вида PEDOT (наличие, съответно липса на изобестична точка) е индикация за стехиометричен, съответно нестехиометричен преход между редуцирани и окислени единици в полимерните вериги.

Във връзка с изясняване на начина на протичане на дълбока (водородна) редукция от електрохимична гледна точка са измерени токовете при това третиране. Установена е разлика в големината на редукционните токове, които са от един и същ порядък за непокрит графитен електрод и за електрод покрит с PEDOT-PSS и забележимо по-ниски при покрития от PEDOT-SDS. Това е допълнителна индикация за по-висока плътност на полимерната структура в случая на PEDOT-SDS, която възпрепятства йонния транспорт и протичането на водородната реакция.

Проведените изследвания са важен елемент от изясняването на процеса на безтоково отлагане на метали върху порьозна носеща подложка, защитена от проводящ полимерен слой. Последният в зависимост от своята структура и морфология може да играе в различна степен роля на йонно пропусклива мембрана за водородните йони/атоми. Физикохимичните изследвания позволяват да се изключи възможността за промяна в химическата структура на самата порьозна въглеродна подложка по време на процеса на електрохимична редукция. (А. Накова, В. Цакова, Е.М. Ангел, Цв. Бояджиева-Шерцер)

Слоеве от Pd/PEDOT-PSS и Pd/PEDOT-SDS са използвани за електрокаталитично окисление на глицерол. Установено е, че двата вида полимерни покрития показват висока електрокаталитична активност и стабилност за тази електрохимична реакция. Данните показват трикратно по-висока масова електроактивност за случая на Pd/PEDOT-PSS, което се дължи на по-благоприятното разпределение на индивидуални метални наночастици (без припокриване) в и върху полимерното покритие. Получените стойности за масовата електроактивност са сравними с най-добрите резултати, отнасящи се до паладиеви катализатори, използвани за окисление на глицерол. (А. Накова, М. Илиева, В. Цакова, Цв. Бояджиева-Шерцер)

С помощта на кварцова електрохимична микровезан са направени първоначални измервания на волтамперометричното поведение на слоеве от ПЕДОТ в отсъствие и присъствие на кафеена киселина. Изследваните са проведени при две дебелини на полимерното покритие. Предстои разширяване на изследванията и уточняване на процедурата на измерване (В. Лютов)

2. Работен колектив за 2018.

Проф. д-р Весела Цакова - ръководител

Гл. ас. д-р Мария Илиева

Владимир Лютов

Василена Карабожикова

Анелия Накова - докторант

Лидия Драгомирова - техник

3. План за работата през 2019 г.

Ще бъде изследвано влиянието на ефекта на пост-полимеризационно химично и термично третиране на PEDOT-PSS и PEDOT-SDS при използване на полярни органични разтворители (напр. етиленгликол, диметилов сулфоксид, изипропилов алкохол) с оглед на подобряване на проводимостта на полимерните покрития

вследствие на конформационни промени на полимерните вериги. Ефектите на тези третирания върху полимерните покрития ще бъдат изследвани чрез Раманова спектроскопия, спектроскопия в ултравиолетова и видима области и електрохимични измервания.

Ще бъдат продължени изследванията по електроокисление на липоена киселина върху слоеве от PEDOT с цел електроаналитично и определяне. Ще бъдат получени данни за концентрационния интервал на линеен отговор и границата на детекция. Ще бъде оформена публикация, отнасяща се до окислението на Трп върху слоеве от PEDOT. (В. Карабожикова, 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

1. Подготовка на медни катоди и държатели за прецизно определяне на добив по ток:

Изработен е тефлонов държател за фиксиране на тънки медни пластини и осигуряване на електрически контакт с работния електрод. Текущите подобрения благоприятстват по-лесната смяна на катодите и значително прецизират определянето на Добива по ток, особено при използване на кратки времена за отлагане и приложени ниски плътности на тока.

2. Определяне на свръхнапрежението в галваностатичен режим с помощта на медносулфатен сравнителен електрод:

Електролизната клетка за работа в галваностатичен режим беше снабдена с медносулфатен сравнителен електрод за директно измерване на приложеното свръхнапрежение. В рамките на отчетната година използваният некомерсиален сравнителен електрод показва задоволителна стабилност и основания за ползването му в бъдещи изследвания. В допълнение медносулфатният сравнителен електрод беше използван за оценка на електродния потенциал след прекратяване на електролизата, с оглед на притъкмяване на цинкови йони в медната матрица и изместване на потенциала на чистото медно покритие към по-отрицателни стойности. Получените стойности на измерените потенциали ще бъдат съпоставени с данните от фазовия анализ.

3. Морфологичен анализ на получените покрития при 0,5; 1,0; 1,5 A /dm²:

През отчетния период бяха проведени отлагания на медни покрития в присъствие на цинкови йони с висока концентрация, но при прилагане на относително ниски плътности на тока. При кратки времена на отлагане на повърхността на катода се наблюдава наксване на покритието и наличие на широки незапълнени зони. Ефекта се дължи на липсата на свободната сярна киселина и органични добавки в електролита.

Възможностите на експерименталната установка по предходните точки беше демонстрирана 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 беше посетена от студенти от ТУ и служители на “София Мед” АД.

4. Фазов анализ на получените покрития 0,5; 1,0; 1,5 A /dm²:

Поради отлагането на островни покрития в изследвания интервал от плътности на тока и приложени времена за отлагане, рентгенографските определяния на фазовия състав на отложения материал се оказа нецелесъобразен. В тази връзка беше иницирирано симулационно изследване на връзката между количеството на отложения материал, дебелината на покритието и теоретичният добив по ток, в зависимост от приложената плътност на тока и времето за отлагане. За целта бяха използвани основните електрохимични зависимости, моделирани с помощта на програмата FORTRAN. Получени са графични зависимости на масата на отложената мед в зависимост от дебелината на покритието; дебелината на покритието от времето за отлагане при дадена плътност на тока; големината на тока от времето за отлагане за достигане на дадена дебелина на покритието; добива по ток като функция от плътността на тока, дебелината на покритието и времето за отлагане.

Получените графични зависимости от проведената симулация бяха представени на постерен доклад на 7^{ми} Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 25-27 април 2018 г., гр. Пловдив.

5. Изучаване и експериментално тестване на методика за определяне на примесни флуорни йони от цинково сулфатни промишлени електролити с помощта на йон селективен електрод (ISE):

В края на отчетния период беше работено върху възможността за определяне концентрацията на флуорни йони с помощта на йон селективен електрод. За целта бяха проучени и опреснени работните и сравнителните електроди на наличната система Grison, калибриране със стандартни разтвори и провеждане на контролни измервания. Определени са условията за калибриране, при които йон селективен електрод променя своя електроден потенциал само по отношение на флуорните йони. Поради комплексния характер на промишлените електролити, в които рН и присъствието на примесни йони биха изменили потенциала на използвания йон селективен електрод, изследванията в тази насока ще продължат и през следващия отчетен период. Допълнително са определени и минималните обеми за работа с електродите на Grison с оглед на минималното използване на съпътстващите анализа комерсиални китове, което от своя страна позволява разширяване на обхвата на изследванията спрямо факторите оказващи влияние върху акуратността на анализа.

Патент на Република България No. 66645B1/20.03.2018 г.–„Метод за отстраняване на флуорни йони от неутрални електролити за електроекстракция на цинк”.

2. Работен колектив за 2018 г.

д-р Гюнвер Ходжаоглу

проф. дхн Иван Кръстев

3.План за работа през 2019 г.

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.

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

Ръководител на задача: дхн 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, 01.01.2015-31.12.2018

1. Описание на постигнатите резултати

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

- Обработване и допълване на резултати от предходни изследвания. След окончателна редакция, резултатите от изследванията върху корозионно-електрохимичното отнасяне на сплавни покрития Zn-Cr са публикувани в Corrosion Science, а тези върху получаването на ζ -(Zn,Cr) фаза са докладвани на 32nd International Conference on Surface Modifications Technologies и изпратени за печат.

B/ CEST Project No. 101600 Electrochemistry in oil systems (ELOIII)

- През януари приключи успешно втория етап на проекта и започнаха изследвания по програмата на третия етап. През годината бяха отчетени 3 междинни етапа. Проектът изтече през декември 2018 г.

2. Участие в национални и международни конференции

„Effect of annealing temperature on ζ -CrZn13 phase formation in electrodeposited Zn-Cr alloy coatings”, Tz. Boiadjeva-Scherzer, G. Avdeev, Ts. Vassilev, V. Chakarova, H. Kronberger, M. Monev; 32-nd International Conference on Surface Modification Technologies (SMT32) + EAST Forum 2018, San Sebastián (Spain), June 27-29, 2018.

3. Работен колектив от ИФХ за 2018 г.

д-р М. Монеv, д-р Л. Миркова, доц. д-р Г. Авдеев, гл. ас. Цв. Василев, ас. В. Чакърoвa, А. Абаджимаринов, Г. Иванов.

4. План за работа през 2019 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 2.1.1. през 2018 г следва да бъдат посочени

а) Проведени са широкомащабни изследвания (компютърни експерименти) в рамките на международен проект съвместно с колеги от ФРГ, САЩ и Аржентина, целящи да изяснят поведението на системи от полугъвкави полимери, моделиращи биологично важни макромолекули, които присъстват в клетките на живи организми, като ДНК, актин, тубулин и други, под влиянието на стерични ограничения в нанопори, липидни клетъчни мембрани или синтезирани сферични капсули за пренос на медикаменти, когато биополимерите могат да се адсорбират върху стените им. Научният проблем възниква от това, че стените привличащи макромолекулите налагат в непосредствената си близост свой тип порядък, различен от този навътре в обема, в зависимост от концентрацията, дължината и твърдостта на макромолекулите, като кривината при сферични стени налага допълнителен конфликт между енталпията на адсорбция и енергията, необходима за огъване.

Резултатите на изследванията показват, че в зависимост от твърдостта на полимерите и кривината на сферичния контейнер полимерите се формират в няколко слоя, разположени успоредно на повърхността докато останалите полимери се подреждат във вътрешността на капсулата като нематичен течен кристал в зависимост от отношението на собствената им дължина L и радиуса на окръжаващата ги сферична повърхност R . Когато $L \geq R$, е намерен фазов преход от изотропно към нематично подреждане, докато ако R превишава многократно L , се наблюдава втори фазов преход от 2-род, 'нематик - смектик', при който крайните мономерни единици на полимерите се подреждат в равнини, успоредни на еквадриална плоскост минаваща през центъра на сферичната капсула. Особено интересни са при това наблюдаваните топологични (диполни, тетрагонални) дефекти на повърхността на сферата, които са обещаваща основа при синтезирането на нови материали на основа колоиди. Резултатите от изследванията са публикувани в *Macromolecules*, IF=4.407, а статията е отличена (Editor's pick) от редактора на списанието.

б) С помощта на симулационни експерименти посредством Молекулна Динамика, както и на теорията на Функционала на Плътността (Density Functional Theory) е изследвано цялостното поведение на еластичните постоянни (на разслояване, огъване и усукване) на течен кристал (т.н. постоянни на Франк), отворни за техническите качества на графични екрани и други устройства, функциониращи на основата на течен кристал, когато нематичната фаза се състои от полугъвкави полимери. Получени са разнообразни данни за поведението на полугъвкави полимери при прехода от изотропна в нематична фаза като функция от концентрацията, твърдостта и молекулното тегло на полимерите. Резултатите на тази работа доказват, че

използваната от години теория на Ландау - де Жен неадекватно описва свободната енергия на един течен кристал в качеството си на функционал от различните приноси свързани с параметъра на порядък. Причината е в отсъствието на членове, отчитащи връзката между ориентацията на нематика и локалните флуктуации на плътността в системата. Резултатите от изследванията са публикувани в J. Chem. Phys, а статията е отличена (Editor's pick) от редактора на списанието.

в) С помощта на атомистично-точно моделиране посредством Молекулна Динамика е изследван процеса на формиране на биологично влакно (спидроин, т.е., нишка от паяжина), които както е известно, се отличават с ненадмината якост при опън, превъзхождаща стоманата. Изследвайки поведението на моделна система, съставена от полимерни макромолекули от полиетилен-гликол, групи от акрилна киселина и вода, ние установихме формирането на влакнеста структура при определен режим на достатъчно бърза и голяма деформация на системата. Оказва се, че молекулната структура преминава във фибрилна благодарение на частично усукване на полимерните верижки под влияние на диедрални стерични ъгли (стерични взаимодействия) в процеса на изтегляне, което стабилизира деформираната система и не позволява релаксация обратно до изходното състояние. Изследването е проведено съвместно с д-р J. Zidek от CEITEC/Brno, който гостува и изнесе доклад в ИФХ през есента на 2017. Резултатите от изследването са изпратени за печат в края на м. ноември 2018 в списание Polymer.

г) С помощта на Молекулна Динамика е изследвано индуцираното насочено движение на малки (нано)-капки без употреба на каквито и да е външни източници на енергия, т.н. DUROTAXIS, върху подложки с градиент на твърдостта [7]. Явлението се счита за особено перспективно както от гледна точка на нови технологии от приоритетната за ЕС тема за енергетично развитие, така и поради факта, че живи клетки се продвигват по този начин върху тъкани с променяща се в дадена посока твърдост. Установено е, че капчиците действително извършват постъпателно движение от меката към твърдата част на подложката, като скоростта на придвижване се определя от степента на омекване, големината на градиента и размера на капките.

д) Изследвана беше десорбцията на полимерни вериги, увити около въглеродни нанотръбички (ДНК десорбция от графенова нанотръбичка) под влияние на приложена външна сила като основен елемент, определящ якостта на съвременни нанокompозитни материали. С помощта на Молекулно-Динамична симулация беше установено драматично забавяне на десорбцията в зависимост от броя на ДНК намотките около тръбичката. Предложена е теория на явлението и е намерено аналитично решение, което се съгласува много добре с резултатите от компютърния експеримент. Статията е резултат от сътрудничество с колеги от Аржентина (Universidad do Sul, Bahia Blanca) и е изпратена за печат в Nature Materials през м. декември, 2018.

2. План за работа за 2019 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 средата 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 и изучаване поведението на

биосъвместими гелове и замрежени структури съвместно с групата на 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:

проф. дхн 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 2018 г. са представени в следните три тематични групи в съответствие със задача 2.1.2. :

I. Термодинамични, структурни и морфологични свойства на атомни нановерижки.

Михаил Михайлов, Богдан Рангелов

George Kochylis, Michael Kanetidis, Panos Argyrakis – Aristotle University, Thessaloniki, Greece

В рамките на предложен нов физически модел на термодинамична нестабилност на метални хетероепитаксиални нановерижки са проведени систематични симулационни изследвания върху специфичните механизми на тяхното скъсване в резултат на случайни термични флуктуации. Установен е мулти-стъпален механизъм на скъсване и дезинтеграция, включващ образуване на възстановими моноатомни ваканции и невъзстановими ваканционни клъстери (дупки). На тази основа е развит общ сценарий за морфологична и структурна нестабилност на хетероепитаксиални нановерижки, отчитащ еластичните напрежения на интерфейса, големината на решетъчния мисфит, силата на междоатомните взаимодействия и анизотропията. Определени са основни физически характеристики на нановерижките, свързани с тяхната дезинтеграция и включващи времената на живот при обратимо и необратимо скъсване. Установено е, че тези времена са немонотонни, осцилиращи функции на решетъчното несъответствие и са силно зависими от съизмеримостта на атомната верижка с кристалната подложка. Резултатите са оформени в публикация, която предстои да бъде изпратена за печат.

Представените обобщени резултати са получени от следните изследвания, проведени през 2018 г.

I.1. Изследвани са процесите на релаксация на моноатомни хетероепитаксиални верижки, локализирани върху слабо анизотропни fcc(111) интерфейси. Установени са характеристичните времена за релаксация в зависимост от степента на решетъчно

несъответствие, еластичните напрежения, съизмеримостта с подложката и температурата на интерфейса.

I.2. Изследвано е дисперсионното разпределение по енергии на атомите в релаксирани линейни верижки като функция на големината на решетъчното несъответствие. В зависимост от специфичната дължина на съизмеримост ($N \times 1$, $N=1,2,3\dots$) са определени стойностите на локалната Гибсова свободна енергия на атоми от верижката, играещи роля на активни центрове за образуване на моноатомни ваканции. Установено е, че броят и плътността на преференциалните места за откъсване на атоми зависят силно от степента на релаксация на верижката и нейната съизмеримост/несъизмеримост с кристалната подложка.

I.3. Посредством атомистични симулации на атомни верижки е изследвана кинетиката на образуване на единични ваканции и ваканционни клъстери, предизвикващи тяхното временно или перманентно скъсване в резултат на случайни термични флуктуации. Изчислени са кумулативните вероятности за образуване на поне една ваканция и поне една дупка (ваканционен клъстер) в даден момент от морфологичната и структурна еволюция на нановерижката. Установено е, че генерирането на единични ваканции започва преференциално от места на верижката, върху които са разположени атоми с максимална свободна енергия. В тази връзка е наблюдавано, че нановерижки с по-голямо решетъчно несъответствие с подложката, респективно с по-голямо еластично напрежение на интерфейса е възможно да бъдат термодинамично по-стабилни от нановерижки с по-малък мисфит.

II. Дифузионна динамика на атоми и клъстери върху кристални повърхности

Богдан Рангелов, Михаил Михайлов

S. Curiotto, A. El-Barraj, F. Cheynis, F. Leroy, P. Müller, CNRS, Marseille, France

Изследвана е дифузионната динамика на монослойни острови (атомни клъстери) и монослойни дупки (ваканционни клъстери) върху $\text{fcc}(111)$ повърхности под действие на външно поле (електромиграционна сила). Предложени са различни сценарии на прилагане и действие на електромиграционната сила върху атоми в зависимост от повърхностната морфология и броя съседи в координационната сфера. Установено е, че в случаите когато външното поле се прилага върху атоми, които имат енергия равна или по-голяма от енергията на атом в положение на половин кристал (кинк), симулационните резултати са близки до тези наблюдавани в реалния физически експеримент. Изследванията върху геометричните форми и морфологията на ваканционните клъстери при стационарна дифузия върху $\text{fcc}(111)$ повърхност показват, че под действието на външна сила, тези клъстери преимуществено се трансформират от хексагонална в триъгълна геометрична форма.

III. Полиморфни преходи в системи от молекули със силно анизотропни взаимодействия

Богдан Рангелов, Христо Нанев, Михаил Михайлов

С помощта на Монте Карло компютърни симулации са изследвани структурни полиморфни фазови преходи в двумерни системи от молекули със силни анизотропни взаимодействия – т. нар. „patchy” частици. В предложения физически и симулационен модел, анизотропните взаимодействия между частиците са дефинирани чрез два независими параметъра: сила и ширина на припокриване. Изследвана е определена конфигурация на взаимодействията, при която всяка частица има общо четири пача, два от които са „силни и тесни” и два „слаби и широки”, разположени последователно един спрямо друг през 120° градуса. При тази специфична геометрия на пачовете в тесен температурен интервал се наблюдава полиморфен фазов преход между два типа квази-хексагонални структури.

През 2018 година са изнесени на международни научни конференции и семинари общо 10 доклада: М. Михайлов (1 поканен пленарен, 4 устни и 3 постерни доклада във Франция, Гърция и България) и Б. Рангелов: (2 устни и 3 постерни доклада в България и Франция).

2. Работен колектив за 2018.

Михаил Михайлов

Богдан Рангелов

3. План за работата през 2019 г.

През 2019 г. са планирани изследвания в следните направления:

1. Изследване на механизмите на скъсване и времената на живот на нехомогенни хетероепитаксиални атомни нановерижки, съставени от различни видове атоми. Изследването има за цел да изясни явленията на релаксация и съизмеримост на верижките с кристалната подложка и влиянието им върху тяхната структурна и морфологична стабилност.
2. Изследване на процесите на скъсване и дезинтеграция на атомни нановерижки върху безструктурни интерфейси.
3. Изследване на механизмите на дифузия на монослойни острови и монослойни дупки върху метални и Si монокристални повърхности в зависимост от големината и анизотропията на приложената външна сила.
4. Изследване на полиморфни фазови преходи в системи със силно анизотропни взаимодействия при частици с променлива конфигурация и брой на пачовете.

Ръководител на задача:

доц. д-р Михаил Михайлов

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

1. Описание на постигнатите резултати

Продължена е работата по изследване на модификации на модели на растеж на двукомпонентни структури, при които единият компонент се отлага в дифузионно-контролиран режим, а другият – в кинетично-контролиран режим. Използван е симулационен модел, базиран на клетъчен автомат, в който са разделени актовете на дифузия на атомите и присъединяването им към растящия агрегат. Изследван е модел на съотлагане на два вида частици, при който единият вид частици се присъединява към агрегата при контакт дори с една частица от същия вид, а другият вид частици се отлага върху две какви да е частици в кинк-позиция, което го поставя в условия на кинетични ограничения. Моделът е създаден на основата на експериментални изследвания, проведени през последните години от Д. Горанова и Р. Рашков в ИФХ-БАН, на електрохимично отлагане на двойката метали мед и никел далеч от равновесие, за които е установена разлика в режимите на отлагане. Проведен е сравнителен анализ на електрохимично отложени и симулационно моделирани двукомпонентни структури, направена е сравнителна оценка както на някои количествени показатели (като дебелина на покритието), така и на морфологиите на отложените покрития при различни плътности на тока и при различни съотношения на

началните концентрации на двата вида частици. Наблюдаваните морфологии показват, че отложената мед образува скелето-подобна разклонена структура, върху която се отлага другият вид частици (никел), имащ т.нар. „изравняващ ефект“, който става все по-изразен с увеличаване на началната концентрация на никеловите йони. Предложеният модел се очаква да бъде валиден за електрохимично отлагане при ниски плътности на тока, когато никелът все още се отлага в кинетично-ограничен режим. При увеличаване на плътността на тока, обаче, никелът неизбежно навлиза в дифузионно-ограничен режим на отлагане. За описание на процеса на отлагане при високи плътности на тока е предложен друг модел, в резултат на който се възпроизвеждат морфологии на отлагане на чисти мед и никел, наблюдавани и в експеримента. Така модифицирането на модела може да осигури подходящо описание на процес на формиране на разнообразни структури при различни условия. **Работата по това изследване е представена на две конференции с постерни доклади.**

Продължена е работата по изследване на нестабилности върху вицинални кристални повърхности съвместно със сътрудници от Института по физика на ПАН и от Физически факултет на СУ. Изследван е атомистичен модел на вицинална повърхност в условия на изпарение и растеж, дестабилизиращи от анизотропна дифузия на адатомите. Разгледани са четири възможни случая, получени от комбинацията на един процес (растеж или изпарение) и една посока на предпочитано движение от адатомите по повърхността (нагоре или надолу по стъпалата). При разработването на модела се оказва важно да бъде отчетена и обратимостта на процесите на растеж и изпарение, за да може да бъде наблюдавано групиране на стъпалата и при двете възможни посоки на дифузионна анизотропия. За четирите изследвани случая са търсени условия (съвкупност от параметри на модела), при които повърхността е нестабилна спрямо групирането на стъпала. При този вид анализ средният размер на групите от стъпала се изследва върху гъста мрежа от точки в пространството от параметрите на модела. Така са получени диаграми с ясно разграничени области на стабилност и нестабилност на системата, позволяващи да се подберат параметрите, при които се наблюдава групиране на стъпалата. Този анализ на стабилността е проведен на основата на предварително направен скейлингов анализ на размера на групите от стъпала N във времето по отношение на параметрите на модела. За четирите разгледани случая е намерена една универсална скейлингова зависимост $N=2(T/3)^{1/2}$, където T е времето, прескаляно с комбинация от параметрите на модела, за която е установено, че зависи от посоката на дифузионна асиметрия на адатомите, но не зависи от вида на вициналния процес – дали е растеж или изпарение. Работата по това изследване е подготвена и изпратена за публикуване.

През 2018 г. година излезе от печат работа, включваща експериментални наблюдения на групиране на стъпала върху вицинални $W(110)$ повърхности с приложено поле и в двете посоки на стъпалата при една и съща температура от 1500°C . За възпроизвеждане на наблюдавания процес е предложен атомистичен модел на вицинален кристален растеж, с който е показано, че съществува интервал от параметри, в който вициналната повърхност е нестабилна спрямо групирането на стъпала и при двете възможни посоки на анизотропна дифузия на адатоми – нагоре или надолу по стъпалата.

2. Работен колектив за 2018.

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)

3. План за работата през 2019 г.

Ще бъдат проведени моделни изследвания на нестабилности върху вицинални повърхности с отблъскващи се стъпала в условия на растеж, дестабилизиран от анизотропна дифузия на адатомите. За тази цел ще доразвием разработения през последните години от нас атомистичен модел на вицинален кристален растеж, базиран на клетъчни автомати, като въведем отблъскване между стъпалата, което ще доведе до намаляване образуването на макростъпала и получаването на групи, състоящи се предимно от гъсто разположени единични стъпала. Ще бъде проведен скейлингов анализ на размера на групите от стъпала и на размера на макростъпалата по отношение на параметрите на модела. След провеждане на обстойни симулационни изследвания ще можем да определим как степента на отблъскване между стъпалата влияе на съответните скейлингови зависимости. Получените резултати ще бъдат анализирани и сравнени с аналогичния модел на вицинални повърхности без взаимодействие между стъпалата.

Ще бъде продължена и работата по изследване на модификации на модели на растеж на агрегати в условия на дифузионен и кинетичен контрол.

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. Обработени и анализирани са резултати, получени при проверка за наличие на поне един апоферитинов кристал за дадено време в нано обем от белтъчния кристализационен разтвор и за 6 различни температури в температурния диапазон 10-60 °C. Разписана е научна статия, а главният резултат в нея е наличието на максимум в стационарната обемна скорост на зародишообразуване (като функция от температурата). Този резултат обаче е в разрез с очакваното повишаване на въпросната скорост с повишаване на температурата, предвидено от класическата теория на зародишообразуване в рамките на основното ограничение за неизменчивост на разтворимостта. След консултации и дискусии с експерт в областта (Д. Кашчиев), интерпретирането на резултатите от изследването бе преразгледано из основи, а статията бе изцяло пренаписана. Основните резултати в нея са:

- Наличие на температурна зависимост на броя активни центрове за зародишообразуване. Тези центрове водят до образуването на кубични кристали от апоферитин – кристалната форма, която е обект на изследването.
- Разделно определяне на средния брой активни центрове и честотата на присъединяване на белтъчни молекули към зародиша.
- Определяне на времето на нестационарно зародишообразуване, което се оказва пренебрежимо малко спрямо общото време за детекция на кристалите.
- Излагане на хипотеза за наличие на втори тип активни центрове за зародишообразуване, които са с по-ниска активност и водят до образуване на орторомбични кристали от белтъка – кристална форма, която не е обект на изследването.

Статията е изпратена в редакцията на специализирано списание и понастоящем е в процес на рецензиране. (И. Димитров)

2. През годината е работено върху използването на микрорефрактометрията като метод за изследване на белтъчни разтвори с много малък обем, с цел получаване на количествени данни за разтворимостта на изследваните обекти и възможността за определяне на рефрактометрични индекси на разтвори в присъствие на агрегатни или микрокристални частици. Усвоени са две методики за опитно измерване на интерференционните ивици в зрителното поле на използвания микроскоп, приготвянето на микропробите върху предметни стъкла с жлеб, необходимите настройки на оптичния уред и вградения интерферометър, както и теоретично и практически усвояване на предложената методика от производителя. Проведени са задоволителни тестове с чиста вода, разтвор и суспензия на инсулин. Задачата ще бъде продължена и през 2019 г. за изясняване и проверка на редица константи на уреда и достигане на висока прецизност на измерванията. (Ф. Ходжаоглу)

3. Планираното сравнително изследване на броя и морфологията на тетрагонални лизозимни кристали, получавани чрез постъпково вариране на съотношението обем/повърхност на кристализационната система не беше осъществено поради текущи проблеми с термостатиращата апаратура. По тази задача през годината бяха изработени и усъвършенствани набор от стъклени клетки с нарастваща дебелина на кристализационния разтвор, които ще бъдат използвани на по-късен етап при реализиране на задачата. (Ф. Ходжаоглу)

4. Във връзка с изследвания по формиране на карбонатни частици в питейни води бяха проведени две методологични подобрения на използваната от нас апаратурна схема: 1) Тръбният PVC участък за закрепване на външно електронно устройство срещу котлен камък беше заменен със прозрачна стъклена тръба, с еднакъв вътрешен диаметър. Замяната спомогна за осъществяването на визуален контрол върху флуида, както и за оценка на натрупването на карбонатни отлагания в участъка с намотки и външно поле. Новият участък е максимално опростен и напълно разглобяем с цел извеждане на флуида заедно с утайките, както и за по-добра манипулация преди и след всеки термален цикъл. Замяната повиши прецизността на резултатите от гравиметричните определения на карбонатните частици в обема на изследваната вода и отличи още повече ролята на външното въздействие; 2) Етапът на фракционно филтруване на водите след всеки термален цикъл беше изцяло заменен с нови пособия, с цел получаване на допълнителна ценна информация в подкрепа на гравиметричните измервания. За целта в стъклен капак с шлиф бяха интегрирани нова бюхнерова фуния и вакуумни свързки към водна помпа и вакуумен манометър. По този начин през годината бяха въведени още два параметъра в полза на провежданите изследвания: времето за филтруване и налягането, което се получава от запушването на филтрите. Тези два параметъра са спомагателни, но носят ценна информация за размера на частиците. Тестовите бяха проведени с геотермална вода от извор „Панчарево“. До момента е постигнато прецизно следене на параметрите на изследваната от нас система, чрез провеждане на мониторинг на следните показатели: температура, рН, маса на филтрата за единица обем (mg/L), време на филтруване и налягане при филтруване. Освен това в инструменталните лаборатории на ИФХ тези показатели са подкрепени с оптични, електронно-микроскопски и рентгенографски изследвания. По тази задача през годината беше работено и върху написването на научна публикация с постигнатите до момента експериментални задачи. Налице е работен вариант с подготвена литературна справка, методична част и анализирани експериментални резултати. Статията ще бъде предложена за публикуване в подходящо специализирано списание по физикохимично третиране на питейни води. (Ф. Ходжаоглу)

2. Работен колектив за 2018.

доц. д-р Ивайло Димитров,
гл. ас. д-р Фейзим Ходжаоглу.

3. План за работата през 2019 г.

1. Продължаване на изследванията, свързани с изучаване на кристализацията на белтъци с липсваща или слаба зависимост на разтворимостта им от температурата. Обработване, анализ на получени резултати и разписване на научна статия върху изследване, касаещо скоростта на растеж на апоферитинови кристали в широк температурен диапазон. Ще бъде направена оценка и за времето на растеж на кристалите до детектируем размер, като предполагаем основен компонент на времето за детектиране на кристалите, което е определено в предходното изследване. (И. Димитров)
2. 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. (Ф. Ходжаоглу)
3. 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. Най-общо $LI = pH - pH_s$, където рН може да се измери с рН-метър, докато pH_s се изчислява аналитично, в зависимост от концентрациите на компонентите определящи временната и постоянната твърдост на водата. Количественото определяне на LI е много важно поради факта, че при $LI > 0$ имаме отлагане на калциев карбонат, при $LI = 0$ рискът от отлагане е незначителен, а при $LI < 0$ се очаква обратно разтваряне на вече отложен калциев карбонат. По възможност този индекс ще бъде сравнен с получените от нас подробни температурни- и рН-профили с цел да се определи моментът, в който настъпва формиране на карбонатни частици в изследваната питейна вода. За осъществяване на задачата ще се потърси сътрудничество с колеги от Секцията с познания по програмиране и математическо моделиране. (Ф. Ходжаоглу)

Ръководители на задача:

доц. д-р Ивайло Димитров
гл.ас. д-р Фейзим Ходжаоглу

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

Задача: 2.3.1. Теория и приложение на процесите на фазообразуване и синтерование в стъклообразуващи системи.

1. Описание на постигнатите резултати.

Основната дейност по тази задача бе свързана с работата по проект ФНИ ДН 19/7 „Теория и приложение на синтеркристализация”.

Започнати са предвидените в работната програма на проекта комплексни изследвания, които да спомогнат за създаването на обща теория на синтер-

кристализация. Работи се с различни фракции на основното моделно стъкло по проекта, в които при експерименталните термообработки протича повърхностна кристализация и се отделят до 55-60 % диоксид. Провеждат се in-situ експерименти с изотермична дилатометрия и с 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. Подготвят се и образци за изследване със SEM.

За първи път в света категорично е демонстрирано кристализационно предизвикано свиване при процес на синтер-кристализация и е проследено развитието на кристализационно предизвиканата порьозност по време на кристализационния процес.

Завършени са анализите върху изследванията по неизотермична повърхностна кристализация с DTA и промените на Аврами параметъра, n , при използване на различен фракционен състав. Предстои публикуване на резултатите.

Бе изработен сайт на проекта, който обобщава неговите цели и онагледява част от постигнатите резултати. От редица известни международни учени бе получено съгласие за използването в сайта на техни ключови публикации по тематики, близки до тази на проекта, както и за организиране на международна конференция по проблемите на синтероването в стъкло-керамики, керамики и различни покрития в България през 2020 година. Това е реална предпоставка за създаване на международен екип и търсене на бъдещо сериозно Европейско финансиране. Бе получена и престижна покана за поканен доклад, който да представи част от постигнатите до момента резултати по проекта на международната конференция на ICG 2019, Boston, USA.

Завършени са изследванията по структурата и връзката между фазообразуване и спичане в синтерована стъкло-керамика от нано стъклен 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. Част от резултатите са публикувани, а други са в подготовка за печат.

Участва се и в подготовката на две нови проектни предложения към ФНИ от конкурсната сесия за 2018 г., които спечелиха финансиране за следващите 3 години: „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 и “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.

В допълнение, бе започнато сътрудничество с колеги от Медицинска Академия - София, свързано с охарактеризиране на термичното поведение на два типа инертни носители с потенциален лекарствен препарат (glimepiride), наречени от колегите HMS и MCM. Бе показано, че и двата носителя имат добра термична стабилност при ниски температури, но докато HMS „приема“ 64.5% лекарствен препарат, при MCM се достигат едва 45.5%, поради което първият би бил по-удачен за въвеждане на лекарствения препарат в тялото. Резултатите бяха подготвена и изпратени за печат: Ch. Tch. Voycheva, B. Tzankov, F.G. Tzankova, K. I. Avramova, K.P.Voncheva, „Formulation of tablets containing glimepiride-loaded mesoporous silica particles“, Indian J. Pharmaceutical Sciences.

От колегата Николай Йорданов бе направен анализ на част от резултатите по дисертацията му и бе подготвена научна публикация която бе изпратена за печат: N. Jordanov, "Electrodeposition of amorphous Ni-P layers, thermal treatment and corrosion behaviour", Transactions IMF.

Успешно продължава и сервизната и консултантска дейност за „Сенсата“ – България и други индустриални партньори.

2. Работен колектив за 2018

Проф. Александър Караманов
Доц. д-р Драгомир Тачев
Доц. д-р Георги Авдеев
Д-р Кати Аврамова
Инж. химик Емилия Караманова

3. План за работата през 2019 г.

Предвижда се да продължат планираните изследвания, свързани с работата по проект „Теория и приложение на синтеркристализация“, както и да започнат нови такива по проекти „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 изясняване на промените на структурата на получените синтеровани стъклокерамики при достигане на различна степен на кристалност (т.е. при различни времена на кристализация). Очаква се да бъдат стопени и нови моделни стъкла (с по-висока и с по-ниска кристализационна способност) с която да се проведат аналогични експерименти на проведените до момента. Основна цел на тези изследвания е да се демонстрира как процесите на кристализационно предизвикано свиване и на образуване на кристализационно предизвикана порьозност зависят от скоростта на кристализация на използваните прес прахове.

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

Ще се подготвят и образи за определяне някои основни механични показатели.

Възможно е да започнат и нови изследвания върху кристализационно предизвикано свиване и кристализационно предизвикана порьозност в случай на обемна кристализация. Тези изследвания могат 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.

Имайки предвид получените до момента положителни експериментални резултати през 2019 г. се очаква и повишена публикационна активност основно в списания с Q1.

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

1. Описание на постигнатите резултати

Бяха завършени изследванията върху синтеза и структурата на пироксенова стъклокерамика, получена при витрификация на отпадъци от производство на фероникел. Получената стъклокерамика се получава при кратка двустъпална термообработка при ниски температури и се характеризира с нетипична комплексна структура и висока кристалност от около 60 %. Поради завишено съдържание на Cr_2O_3 , който е типичен зародишообразувател за разглежданата система, още по време на охлаждане на стопилката се образуват първични Fe-Mg-Cr шпинели. По време на кристализационната термообработка върху тях започва растеж на част от основната пироксенова фаза. Независимо от тази начална кристализация основната структура на

стъклокерамиката се дължи на тенденция за течностно разслояване, която води до образуване на вторични магнетитни зародиши, предизвикващи образуването на пироксенова фаза с размери 0.5-1.0 μm . Резултатите са докладвани и публикувани. Те са част от дисертацията на Александра Камушева, която успешно бе защитена през 2018 г.

Бяха завършени изследвания, свързани с получаването на синеровани стъкло-керамики и пеноматериали от металургична шлака с добавка на CaF_2 от 0 до 5 тегловни %. Бе показано, че добавянето на 5 % CaF_2 води до чувствително намаляване на температурите на синтерование и топене, с повече от 50 $^{\circ}\text{C}$, и бе демонстрирано, че кристалността на образците нараства в резултат на добавянето на CaF_2 , което е предпоставка за подобрени механични свойства. Бяха анализирани образци с плътност около 0.4-0.5 г/см³ и 80-85% затворена порьозност. Резултатите са докладвани и публикувани.

Впоследствие бяха започнати изследвания за влиянието на скоростта на нагряване и промените на фракционния състав върху процесите на синтерование и „изпенване“.

Бяха започнати и пионерни изследвания за получаване на богатите на желязни оксиди стъкло-кристални синтеровани и пено-материали във инертна среда (Ar). За целта бе конструиран „Аргонов бокс“ в които бе монтирана апаратура за оптична дилатометрия и високотемпературна микроскопия. Първите резултати показват, че при инертна среда процесът на „изпенване“ може да бъде блокиран, което е предпоставка за получаване на по-качествени синтеровани стъклокерамики.

От друга страна при предварителна термообработка във въздушна среда, последвана от нагряване в инертна атмосфера се наблюдава „изпенване“ при по-ниска температура; в този случай се очаква повишена кристалност и подобрени механични свойства на пено-материала.

Работата по задача 2.3.2 в голяма степен бе свързана и с подготовката и администрирането на Проект за център по компетентност BG05M2OP001-1.002-0019: „Чисти технологии за устойчива околна среда – води, отпадъци, енергия за кръгова икономика“. Бяха проведени редица срещи с партньори от центъра и с различни производители на неорганични индустриални отпадъци.

Във връзка с необходимостта тази тематика да бъде представена по достъпно пред обществеността се кандидатства за наградата за БТПП и БАН за "Най-добър иновативен проект" за 2017 г. . Бе представен проект „Нови керамични материали с подобрени експлоатационни свойства, получени при използване на висок процент промишлени отпадъци“, който обобщаваше част от работата с нови керамики от неорганични индустриални отпадъци през последните години. Комисията на конкурса прецени, че предлаганият подход е нетрадиционен и, че новополучените образци могат частично да се сравнят със стъкло-керамиките от промишлени отпадъци, които се получават чрез много по-скъпа технологична схема. В резултат на това проектът бе класиран на първо място. Наградата и почетна грамота за "Най-добър иновативен проект" за 2017 г. бе връчена от Председателят на Патентно Ведомство.

За първи път започнаха и синтези на керамични материали от промишлени отпадъци богати на желязни оксиди (флотационен отпадък от Аурубис –Пирдоп). Тази тематика е нова за групата, но се очаква тя да се развива успешно поради натрупания до момента опит с богати на желязни оксиди стъклокерамики и на керамики, получени с висок процент индустриални отпадъци. Вероятно тази нова тематика ще се развие като една от основните дейности на колектива на ИФХ по Проект за център по компетентност BG05M2OP001-1.002

По тематиките 2.3.1 и 2.3.2 през 2018 г. са изнесени общо 9 доклада и са регистрирани над 150 цитата.

2. Работен колектив за 2018 г.

Проф. Александър Караманов
Инж. химик Емилия Караманова
Доц. д-р Георги Авдеев
Доц. д-р Драгомир Тачев
Доц. д-р Богдан Рангелов
Д-р Николай Йорданов

3. План за работата през 2019 г.

Работата по тази задача в голяма степен ще бъде свързана с Проект за център по компетентност BG05M2OP001-1.002-0019: Чисти технологии за устойчива околна среда – води, отпадъци, енергия за кръгова икономика“. Ще се задълбочат сътрудничествата с партньори от центъра, както и производители на неорганични индустриални отпадъци („Аурубис“ – Пирдоп, КЦМ – Пловдив, Софийска Община и др.)

Акцент на изследванията ще бъде охарактеризирането на различни неорганични индустриални отпадъци, както с наличната такава, така и с предвидената за закупуване нова апаратура. Наред с химичен и фазов състав се предвиждат и детайлни изследвания на термичното поведение и на протичащите по време на нагряване и охлаждане процеси.

Очаква се да започне синтез в инертна среда не само на пено- материали и стъклокерамики, но и на богати на желязни оксиди керамични катерили.

Възможно е да се задълбочи започнатото в края на 2018 година сътрудничество с производителя на битова керамика “Royal Ceramics” – Велес, Македония.

Подобно на тематиките 2.3.1 и по 2.3.2 през 2019 г. се очаква и повишена публикационна активност.

През годината успешно защити задочен докторант Александра Камушева (с ръководители проф. д-р А. Караманов и доц. д-р Богдан Рангелов) – тема на докторантурата „Синтез и структура на стъклокерамики, получени при имобилизиране на големи количества металургични отпадъци”.

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.

Структурната релаксация и свързания с нея преход на застъкляване съпровождат получаването и охарактеризирането на всеки нов материал, в който присъства аморфна структура. Изследването и познаването на тези процеси е неотменима част от охарактеризирането на материали като нискотопими стъкла, полимери, аморфни метални слоеве и различни наноматериали. Подобни изследвания имат и важно практическо приложение, тъй като те спомагат за определянето на оптимални режими на термообработка в различни модерни производства.

Съвременни методи за изследване на времевата зависимост на прехода на застъкляване и процесите на структурна релаксация, както и на фазовите превръщания в редица материали са диференциалната сканираща калориметрия и температурно модулираната калориметрия.

Завършени са изследвания 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 оформени като научна публикация и са изпратена за печат.

Завършени са изследванията върху активиращите енергии при структурна релаксация в стъкла от системата $\text{Na}_2\text{O-PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, получени с модулирана диференциална сканираща калориметрия. Данните се анализират и се подготвят за печат.

В допълнение се взе участие в конференция, семинар с международно участие „ОКОЛНА СРЕДА, МЕДИЦИНА, НАНОМАТЕРИАЛИ –ИНОВАТИВНИ МЕТОДИ ЗА ПРОБОПОДГОТОВКА И АНАЛИЗ“ на който бе представен постерен доклад: Christina Tzvetkova and Tsvetan Vassilev. „Extraction of Rhenium from Basalt Pumice from Volcano Teide, Tenerife Island“.

2. Работен колектив за 2018.

гл.ас. д-р Цветан Василев

3. План за работата през 2019 г.

Ще бъде завършен анализа на получените резултати и ще се публикуват изследванията върху активиращите енергии при структурна релаксация в стъкла от системата $\text{Na}_2\text{O-PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, получени с модулирана диференциална сканираща калориметрия.

Възможно е да продължи работата върху структурата и термичното поведение на Zn и Zn-Cr покрития с различен състав.

Ще бъде проведен анализ на зависимостта на структурната температура и температура на застъкляване при различни скорости на охлаждане и нагряване 2-200 К/мин с DSC на комерсиален състав на фирмата Сензорнайт. При разрешение от фирмата за продължаване на изследванията е възможно резултати да се публикуват.

Ръководител на задача 2.3: проф. А. Караманов

Лаборатория за рентгенови дифракционни методи и компютърна томография

През изтеклия отчетен период членовете на лабораторията продължиха основната си работа по поддръжка и профилактика на апаратурата и обезпечаване на достъп до следните видове анализи:

- рентгеноструктурен анализ;
- малкоъглово рентгеново разсейване;
- компютърна микротомография.

Освен рутинната сервизна дейност за обезпечаване на научната дейност на института, потенциалът на хората, работещи в лабораторията беше използван и от външни потребители за извършване на експертна дейност. Основни заявители за ползване на експертната дейност на лабораторията бяха КЦМ-АД, АУРУБИС, ЛИБХЕР и др.

Лабораторията участва в няколко изследователски проекта, но основните, в които е официален съизпълнител са:

1. Договор ДН 09/12 „Изследване на уреясиликатни композити, съдържащи халкогенидни, оксидни и метални частици.“
Участници от ИФХ - Георги Авдеев, Драгомир Тачев, Васил Костов
Ръководител на проекта: проф. д-р Тамара Петкова ИЕЕС
2. Договор ДН 18/9 “Нови методи за получаване на графен и графенов оксид чрез модификация на аморфни и нано-дисперсни въглеродни фази”
Участник от ИФХ - Георги Авдеев,
Ръководител на проекта: доц. д-р Теодор Миленов ИЕ

Работата с уникални методики и апаратури дава възможност за получаването на много интересни научни резултати. За изминалата 2018 година те са публикувани в 15 научни труда в България и чужбина. Намерени са над 70 цитата в научната литература.

Ръководител:

доц. д-р Георги Авдеев

Лаборатория „Електронна микроскопия и микроанализ”

През 2018 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 100 часа (доста по-малко от средното за година), тъй като в средата на 2018 основния апарат JEOL JSM 6390 получи повреда в хранващия блок. Благодарение на финансовата подкрепа на проект „ИНФРАМАТ” беше възможно да се извърши пълна профилактика, ремонт, подмяна на консумативи и резервни части към електронни микроскопи JSM 5300 и JSM 6390 – четири дневно посещение и работа на сервизен инженер Микеле Дуросини от JEOL S.p.A (Italy). Следствие на извършения ремонт на прекъснат високоволтов кабел и откриване/отстраняване на дефект в сцинтилатор за вторични електрони, работата на електронен микроскоп JSM 6390 беше възстановена, като качеството на получените тестови изображения отговаря на паспортните данни на микроскопа. Проверката на вакуумната и хранваща системи показаха необходимата стабилност за нормална работа на апарата. В допълнение са сменени всички апертури, сцинтилатор за обратно отразени електрони, масло ротационна вакуумна помпа и златна изпарителна мишена.

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”. През 2018 година в рамките на този проект с помощта на ЛЕЕМ микроскопия е изследвана дифузията на монослойни острови и монослойни дупки (отрицателни острови) върху повърхност Si(100) под действието на външна електромиграционна сила. В рамките на проект ДНТС Франция 01/15 съвместно с М. Михайлов на 27/11/2018 беше организиран еднодневен мини-уъркшоп с гост лектори – Стефано Куриото (Франция), Михаил Михайлов (България), Дмитри Роголо (Русия), Богдан Рангелов (България) и Сергей Ситников (Русия). В рамките на проект ДНТС Франция 01/15 съвместно с М. Михайлов на 27/11/2018 беше организиран еднодневен мини-уъркшоп с гост лектори – Стефано Куриото (Франция), Михаил Михайлов (България), Дмитри Роголо (Русия), Богдан Рангелов (България) и Сергей Ситников (Русия).

Ръководител:

доц. д-р Богдан Рангелов

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

1. Започнаха систематични изследвания на водни разтвори от т.нар. двойно присадени полимери на полиакрилната киселина, модифицирани с комбинация от флуоресцентни (0.5% Py) и хидрофобни присадки (алкилни вериги, C12, 2.5 об%), с молекулна маса $M_w=25\,000$ (PAA25-DDA-Py). Основната цел на първата година от междуакадемичния проект беше да се изследват експериментално самоорганизацията в обема водни разтвори от тези полиакрилати и да се получат данни относно реологичните свойства на адсорбционните слоеве по границата разтвор/въздух. Водните разтвори на PAA25-DDA-Py бяха изследвани за ниска концентрация на полимера: $4 \cdot 10^{-7} M$ като рН на разтворите беше регулиран с 0.1M HCl или NaOH. За получаване на емисионните спектри бяха използвани дължини на вълните, съответно 345 nm за рН = 2.34/2.71, 343 nm за рН = 5.36/5.52 и 341 nm for рН = 9.68/11.53. Резултатите свидетелстват за образуване на ексимер (PE, excimer) между 2 Py мономера. Установено беше, че рН на разтвора и концентрацията на флуоресцентната присадка са от ключово значение за стойностите на фотофизичните параметри на системата. Като цяло получените резултати показват, че влиянието на рН върху обемните самоорганизиращи структури могат да се изследват с флуоресцентна методика. Получените данни за поляризационният индекс и степента на образуване на ексимери показват, че се образуват хидрофобни кластери между Py и DDA в рамките на „статистическо кълбо“ при ниски рН. При покачване на рН Py-Py, DDA-DDA и Py-DDA кластерите са по-неподредени и разположени по дължината на разтегнатата конформация на полимерната молекула.

Изследван беше воден разтвор от полимера с концентрация $3 \cdot 10^{-5} M$. Към някои разтвори беше прибавян нискомолекулен електролит (NaCl) с концентрация съответно 0.1M, 0.25 и 0.5M. рН на разтворите се променяше чрез добавяне на 1M разтвор на натриева основа. Добавянето на електролит към разтвори с коригирано (повишено с основа) рН, води до понижаване на рН на разтвора с около 2 единици, а при разтвори с нативно рН (3.6 ± 0.1) понижението е с около 0.4. Получени бяха данни и за по-ниска концентрация на полимера: $1.5 \cdot 10^{-3} M$ и концентрация на електролита 0.25M. Нативното рН на полимера е 3.6 ± 0.1 . Проведени бяха изследвания на повърхностните сили и взаимодействия на посочените водни разтвори с използване на тънки течни филми и тензиометър с профилен анализ. Получени бяха P/h изотермите и дебелините на ТТФ, както и динамичните изотерми на повърхностното напрежение и дилатационната еластичност и вискозитет на системите. Измерена беше и система с по-ниска концентрация на полимера: $1.5 \cdot 10^{-3} M$ с концентрация на електролита 0.25M. В момента се обсъждат получените резултати си се подготвя публикация в списание с ИФ (Е. Милева, Хр. Петкова, Д. Арабаджиева, Р. Тодоров).

2. Изследвани са смесени системи от нейногенен (C10EO4) и йоногенен (C16TAB) сърфактанти в различни съотношения при постоянна обща концентрация и постоянна йонна сила (контрол чрез добавяне на NaCl). Измерени бяха изотермите на разклинящото налягане на пенни филми от редица смесени разтвори и резултатите бяха

сравнени с ДЛВО теорията. Така бяха получени стойности на повърхностния потенциал ϕ_0 . Тези данни бяха използвани за валидиране на спектроскопски данни получени чрез експерименти с „vibrational Sum Frequency Generation (SFG)” върху изолирани повърхности разтвор/въздух. По този начин беше разработена процедура за изчисляване на ϕ_0 от SFG измервания. Резултатите бяха оформени в статия която е подадена за печат (Г. Гочев).

3. Получени са предварителни резултати за пенни филми, стабилизирани с биологични сърфактанти: сапунин (Extracts of the *Quillaja saponaria*), хитозан и техни смеси. В системите е добавена и оцетна киселина. Установено е, че свойствата на филмите зависят съществено от концентрацията на сапунина. При по-ниските изследвани концентрации (0.05 g/L) филмите, стабилизирани само със сапунин са с равномерна дебелина от около 60 nm. Измерените изотерми на разклинящото налягане показваха нестабилност на филмите при повишаване на налягането. Така напр. за по-високите концентрации (0.1 g/L) филмите са нехомогенни и изтъняват до 20 nm при $\Delta P=2.5$ кПа, когато се късат. При най-високата изследвана концентрация на биосърфактанта (0.2 g/L) филмите са нехомогенни с дебелина около 30-35 nm и също изтъняват до 20 nm, но в случая критичното налягане на късане е 2 пъти по-високо: $\Delta P=5$ кПа. Когато в изходната система се добави и хитозан, стабилността на тънките течни филми нараства значително, те изтъняват до около 15 nm и се късат при значително по-високо $\Delta P>9$ кПа. Получените резултати свидетелстват за повишената стабилност на пенните филми, стабилизирани със сместа от биосърфактанти. Най-вероятно това е свързано с образуването на смесени адсорбционни слоеве по границите разтвор/въздух и смесени агрегативни наноструктури в подповърхностната област. За проверка на тази хипотеза е необходимо допълнително систематично изследване на свойствата на тези адсорбционните слоеве. разтвор/въздух. (Е. Милева, Р. Тодоров, Д. Арабаджиева, Хр. Петкова)

2. Участие в национални и международни конференции

1. Тънки течни филми и тяхната чувствителност към концентрацията на повърхностно активното вещество (ПАВ), Д. Стоянов, Д. Арабаджиева, Е. Милева, 7-ми Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, гр. Пловдив 25-27 април 2018 г. **постерен доклад** 4

2. From the single surfactant behavior to the mixtures: what to expect for the interfacial layers properties when have mixtures from nonionic and cationic surfactants, D. Arabadzhieva, P. Tchoukov, E. Mileva, 16th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists. (IACIS 2018), 21-25.05.2018г. **устен доклад**

3. Hydrophobically Modified Poly(acrylates): Behavior at Interface and in Aqueous Media, Ереп, Унгария, 11th Conference on Colloid Chemistry (11CCC), 28-30.05.2018г., Н. Petkova, D. Arabadzhieva, A. Iovescu, Khr. Khristov, G. Stinga, Ch.-F. Mihailescu, R. Todorov, L. Aricov, D. F. Anghel, E. Mileva, **устен доклад**

4. Hydrophobically Modified Poly(acrylates): Behavior at Solution/Air Interface and in Thin Liquid Films, Н. Petkova, D. Arabadzhieva, A. Iovescu, Khr. Khristov, G. Stinga, Ch.-F. Mihailescu, R. Todorov, L. Aricov, D. F. Anghel, E. Mileva, Краков, Полша, Научен обмен в рамките на проект за съвместни изследвания между ИФХ, БАН и Институт по катализ и химия на повърхностите, ПАН на тема "Биосъвместими пени и емулсии, стабилизирани с частици и предназначени за биомедицински приложения“, **поканен доклад**

5. Влияние на молекулната структура върху повърхностните свойства на водни разтвори от хидрофобно модифицирани полиакрилни киселини, Н. Petkova, D. Arabadzhieva, A. Iovescu, Khr. Khristov, G. Stinga, Ch.-F. Mihailescu, R. Todorov, L.

Aricov, D. F. Anghel, E. Mileva, Колоквиум на секция “Повърхности и колоиди”, институт по физикохимия на БАН, 30 ноември 2018, **устен доклад**

6. Physicochemical Behavior of Hydrophobically Modified Poly(acrylates) at the Interface and in Aqueous Media, H. Petkova, D. Arabadzhieva, A. Iovescu, Khr. Khristov, G. Stinga, Ch.-F. Mihailescu, R. Todorov, L. Aricov, D. F. Anghel, E. Mileva Пловдив, България, Участие в 11-та Научна конференция по Химия с международно участие (11-th Chemistry Conference -11CC), 11 – 13.10. 2018 г. **постерен доклад**

7. Thin Liquid Foam Films, Stabilized by “Star-like” Polymeric Surfactants: Effect of pH of the Solution, H. Petkova, Khr. Khristov, D. Exerowa.Ротердам, Холандия, 16th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists. (IACIS 2018), 21-25.05.2018г. **устен доклад**

3.Работен колектив за 2018 г.

проф. Е.Милева, доц. д-р Хр. Христов, доц. д-р Р. Тодоров, гл. ас. д-р Д. Арабаджиева, гл. ас. д-р Хр. Петкова, гл.ас. д-р Г. Гочев, ас. Н. Панчев, Д. Стоянов

4. План за 2019 г.

1. Ще бъдат проведени микроинтерферометрични изследвания на тънки течни филми от водни разтвори на хидрофобно модифицирани полиакрилни киселини с различна (по отношение на дължината на полиакрилната верига и вида и на хидрофобната присадка) молекулна структура. Ще бъдат подбрани различни експериментални условия (рН на средата, присъствие или отсъствие на ниско молекулен електролит и др.). Получените резултати ще бъдат сравнени с предишни такива и ще бъде направен опит за разграничаване на ефектите породени от разлики в дължината на полиакрилната верига и типа на хидрофобната присадка.

2. Ще бъдат продължени изследванията върху свойствата на пенни филми от разтвори на биологично активни сърфактанти и техни смеси. Резултатите ще бъдат съпоставени с такива, касаещи свойствата на пенни системи със същия произход. Ще бъде направен опит за оптимизиране на състава с цел получаване на системата с добра пенообразователна способност и стабилност.

3. Ще се провеждат нови експерименти с пенни филми от белтъка β -лактоглобулин при различни стойности на рН на разтворите с цел да бъдат сравнени със стабилността на пени от същите разтвори.

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

1. Изследвани са стомашни аспирати (ГА), взети от новородени, недоносени деца, които имат дихателна недостатъчност, диагностицирана като „неонатален, респираторен дистрес синдром“ (НРДС). Целта е да се оцени зрялостта на белодробния сърфактант на рисковите новородени чрез 2 биофизични метода: тънки течни филми и микроскопия под Брюстеров ъгъл. (ВАМ). Резултатите за ГА от: преждевременно родени бебета с НРДС са сравнени с тези на контролна група от здрави новородени и на рискови бебета, родени след ин витро оплождане и кортикостероидна терапия на майките. Получени са зависимостите на вероятността (W) за образуване на черни пенни филми (ЧПФ) от праговото разреждане (ПР) на пробите от ГА от трите групи новородени. Определено беше, че при ПР 10 пробите от зрели новородени формират

ЧПФ с $W = 100\%$. Експерименталните резултати показват корелация на скъсване на ЧПФ ($W = 0$) при $PR > 8$ и риска от развитие на НРДС. Разликата в PR за тези две групи ГА проби отразява разликата в съдържанието на фосфолипид, което е свързано със съзряване на белия дроб. Анализирани са морфологията на Лангмюрови монослоеве от същите проби чрез ВАМ. Разликите в индекс на пречупване се дължи на разлики в молекулната опаковка и плътността на въздушно-водната фазова граница и се проявяват като контраст в изображенията на ВАМ. Получените резултати показваха разлики в изображенията на монослоеве от ГА на изследваните групи. Доброто съвпадение между отсъствието или наличието на ЧПФ и съответно риска от развитие или не на НРДС позволява да се заключи, че формирането на ЧПФ от проби ГА може да се използва като диагностичен метод за оценка на белодробна зрелост на новородените. (Р. Тодоров, Х. Петкова; приета за печат в Доклади на БАН публикация)

2. Изследвани са повърхностните свойства на пенни и омокрящи филми стабилизирани със синтетичния сърфактантен препарат CHF 5633 и с моделни смеси на неговите компоненти. Експериментите са проведени със смес на фосфолипиди (фосфатидилхолин и фосфатидилглицерол, DPPC:POPG, 1:1) и в присъствие на синтетични аналози на сърфактантните протеини SP-B и SP-C при условия максимално близки до физиологичните. Получени са зависимостите на вероятността за образуване на черни пенни филми от обемната концентрация. Определени са стойности на критичните концентрации (C_{cr}) на филми, стабилизирани със смес на фосфолипиди, които намаляват в присъствие на синтетичните протеини. Вероятностните криви показват, че SP-B и SP-C поотделно и заедно намаляват критичната концентрация (C_{cr}) и праговата концентрация (C_t), като за синтетичният аналог на SP-C намалението е в по-голяма степен, отколкото за синтетичния аналог на SP-B. От близките стойности на критични концентрации за филмите от DPPC и тези от фосфолипидната смес (DPPC и POPG; 1:1) може да се направи извода, че DPPC е определящ за повърхностните свойства на сместа в CHF 5633. Вероятностните криви и измерените дебелини на филмите дават основание да се направи и заключението, че SP-B и SP-C стабилизират филмите и заедно с POPG определят повърхностните свойства на препарата CHF 5633. Аналозите на SP-B и SP-C оказват влияние и върху вида и хода на директно измерените $\Pi(h)$ изотерми. Присъствието на синтетичните аналози SP-B и SP-C поотделно и заедно води до увеличаване на дебелината на филмите в сравнение с дебелината на филмите само от фосфолипиди. $\Pi(h)$ изотермите на смесите, съдържащи отделните аналози на сърфактантните протеини се доближават до тези на синтетичния препарат CHF 5633. При 0.15 M NaCl, филмите получавани при различните концентрации на SP-B и SP-C, имат близки дебелини. Получените резултати и определените параметри, характеризиращи формирането и стабилността на филмите от моделните смеси могат да се използват при разработване на нови синтетични препарати и за цели свързани с оптимизиране на състава и подобряване на терапевтичния ефект. (Р. Тодоров, И. Терзийски; подготвена за печат публикация)

2.Участие в национални и международни конференции

1. Black foam film method in studies of pulmonary surfactant disorders, R. Todorov, H. Petkova, I. Terziyski, A. Jordanova, V. Stoyanova, A. Tsanova, E. Stoymenova, E. Hristova, Z. Lalchev and D. Exerowa, 32nd Conference of the European Colloid & Interface Society, 2-7 september 2018, Ljubljana, Slovenia, **постерен доклад**
2. Биомедицинско приложение на пенните филми, Р. Тодоров, Х. Петкова, Л. Александрова, Колоквиум на секция "Повърхности и колоиди", Институт по физикохимия на БАН, 07 декември 2018, **устен доклад**

3. Повърхностни свойства на пенни филми от синтетичен сърфактантен препарат СНФ 5633, И. Терзийски, Р. Тодоров, Колоквиум на секция “Повърхности и колоиди”, Институт по физикохимия на БАН, 14 декември 2018, **устен доклад**

3. Работен колектив за 2018 г.

Р. Тодоров, Л. Александрова, Хр. Петкова, И. Терзийски

4. План за 2019 г.:

1. Ще продължат изследванията на тънки течни филми от фосфолипидни смеси с различен процентен състав на дипалмитоилфосфатидилхолин (DPPC) и палмитоолеолил фосфатидилглицерол (POPG) с цел да проучи влиянието на обемните концентрации за образуване на стабилни филми.
2. Ще бъде моделирана ролята на отделните фосфолипиди за формиране на адсорбиционните монослоеве на пенните филми с монослоеве на въздушно/водна фазова граница.

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

1. Описание на постигнатите резултати

1. Стабилизиращи чрез адсорбция на противоположно зареден полимер частици от полианилин-силициев диоксид (PANI-SiO₂) са включени чрез електроотлагане в металната матрица на цинково покритие върху стомана с цел повишаване на корозионната ѝ устойчивост. Установено е, че изоелектричната точка на водна суспензия от PANI-SiO₂ се намира при рН около 5. За да бъде ограничена агрегацията на частиците при съвместното им електроотлагане с цинк върху стоманата в слабо кисела среда (рН 4.5-5.0), суспензията е стабилизирана чрез наситена адсорбция на полимер при рН около 6. Получено е хибридно цинково покритие, в което размерите на вградените частици са 2-3 пъти по-големи в сравнение с тези преди смесване с цинковия електролит, най-вероятно поради високата йонна сила на електролита. Електрохимичното и корозионно поведение на хибридното цинково покритие е изследвано в моделна среда (5 % воден разтвор на NaCl) и е показана подобрена защитна способност на покритието в сравнение с чисто цинково покритие. Работата е в ход (Н. Божкова, К. Камбунова, Н. Табакова, Н. Божков, Ц. Радева). Част от получените резултати е представена на 20th International Conference on Electrochemical Methods in Corrosion (ICEMC 2018), April 12 – 13, 2018, Venice, Italy, доклад и постер.
2. Определена е електрофоретичната подвижност на въглеродни сфери с микро-размери, получени чрез нискотемпературна пиролиза на циклични въглеводороди, в зависимост от рН на водната среда. Установено е, че след 30-минутно диспергиране на въглеродните сфери с помощта на ултразвук, получените частици са отрицателно заредени при рН>3.8. Направен е опит за диспергиране и стабилизиране на водната суспензия от въглеродни частици с добавяне на различни количества от омокрящия незареден блок полимер полиетиленоксид-полипропиленоксид-полиетилен-оксид (Pluronic F 127). Целта на това изследване е да се осигури вграждане на единични въглеродни частици в цинково покритие върху стомана, за да се подобрят неговите антикорозионни характеристики. Работата е в ход. (К. Камбунова, Н. Божкова, Н. Божков, Ц. Радева)
3. В каскадата от биохимични реакции на кръвосъсирване (в която участват 13 фактора) активираните форми на коагулационните фактори VIIa и IXa образуват мем-бранно свързан комплекс (теназа) с ензимна активност. Голяма част от тежките форми на хемофилия тип А се дължат на инверсия 22 в ген F8, кодиращ фактора VIII, чиято активна

форма VIIa е трансмембранен протеин с пет домена. В резултат на тази мутация настъпват промени в структурата на фактор VIII, като в мутантния фактор VIII* липсва доменът C2, а от C1 домена остава фрагмент със значително променена първична структура. Цел на настоящето изследване е да се анализират промените в третичната структура на мутирания чрез инверсия 22 коагулационен фактор VIII* и взаимодействието му с моделна тромбоцитна мембрана. За целта беше оптимизиран и въведен като диагностичен методът I-PCR за скриниране на Inv22. За предсказване и визуализиране на 3D-структурата на мутантния фактор VIII* и сравняване с функционално-активния протеин VIIa бяха използвани методите на компютърна симулация. Изследването даде следните резултати: (а) Скринингът за Inv22 показва 30 % честота на инверсия с участие на интрон 22; (б) Промяната в първичната структура на мутантния C1*-фрагмент води до намаляване на неговата хидрофобност с около 60% и драстична промяна в третичната му структура; (в) Макромолекулният докинг показва, че този фрагмент не може да се вгради в моделна анионна липидна мембрана. От тук следва изводът, че причината за Хемофилия тип А, дължаща се на инверсия 22, се заключава в невъзможността за образуване на комплекс между факторите VIIa и IXa, тъй като първият остава разтворен във водната среда, което блокира този етап от каскадата реакции на кръвосъсирване. (Ал. Живков, С. Христова)

4. Изследвана е зависимостта на механизма на десорбция на слабо разтворими слоеве от додеканол върху водна повърхност от температурата. Монослоевите са формирани с нанасяне на хлороформен разтвор на додеканол по повърхността на тефлонова вана върху подложка бидестилирана вода. Температурата на ваната е поддържана с термостат, като околната температура в лабораторията е поддържана в съответствие с желаната за експеримента. Получени са изотермите на повърхностното налягане спрямо площ за молекула при температури от 15, 17, 20, 22, 23, 25, 28, 30 °C. При същите са получени и изобарите на изменение на повърхностната площ с времето при зададено постоянно повърхностно налягане. Равновесното повърхностно напрежение на монослоеве от додеканол в контакт с кристали от додеканол наситени при съответната температура едно денонощие също е измерено. Допълнително са получени динамичните изотерми на повърхност мехурче/наситен разтвор от додеканол с използване на тензиометър с профилен анализ. Получените експериментални резултати са обработени чрез използване на математическа теория описваща процесите на слабо разтворими монослоеве от ПАВ. Получените до момента резултати показват, че процесите на десорбция на монослоеве от додеканол преминават от чисто бариерен до смесен дифузионно-бариерен механизъм и достигат до етап при, който се наблюдават конвективни дифузионни режими. Установено е, че при високи температури, конвекцията може напълно да неутрализира дифузията и да се достигне до чисто бариерен контрол. (Д. Арабаджиева, Е. Милева, И. Минков, Р. Славчов)

2.Участие в национални и международни конференции

1. N. Boshkova, K. Kamburova, N. Tabakova, N. Boshkov, Ts. Radeva, Application of Stabilized Polyaniline Microparticles for Better Protective Ability of Zinc Coatings, 20th International Conference on Electrochemical Methods in Corrosion (ICEMC 2018), April 12 – 13, 2018, Venice, Italy, **устен доклад**.
2. N. Boshkova, K. Kamburova, N. Tabakova, N. Boshkov, Ts. Radeva, Formation of stable aqueous dispersions of polyaniline-silica particles for application in anticorrosive coatings on steel, 20th International Conference on Electrochemical Methods in Corrosion (ICEMC 2018), April 12 – 13, 2018, Venice, Italy, **електронен постер**.
3. Н. Божкова, К. Камбурова, Н. Табакова, Н. Божков, Ц. Радева, Анतिकорозионно цинково покритие върху стомана с вградени стабилизиращи частици от полианилин, Колоквиум „Алексей Шелудко”, 12.10.2018 г., **устен доклад**
4. Александър М. Живков, Поляризация на кондензираните противойони: теория и експеримент, Колоквиум „А. Шелудко”, ИФХ, 18 май 2018 г.

5. Александър М. Живков, Стабилност на водна суспензия от алуминиев оксид в присъствие на карбоксиметилцелулоза, Колоквиум „А. Шелудко”, ИФХ, 8 юни 2018 г., **устен доклад**
6. Александър М. Живков, Равновесна поляризация на противойоните към колоидни частици с адсорбирани полиелектролитни вериги, Колоквиум „А. Шелудко”, ИФХ, 15 юни 2018 г., **устен доклад**
7. Александър М. Живков, Принципи и приложения на някои физикохимични методи за изследвания в областта на молекулярната биология, Семинар в И-та по молекулярна биология – БАН, 31.10.2018 г., **устен доклад**
8. Adsorption-desorption kinetics of surfactants at the water surface: dependence of the barrier rate constant on surface density and temperature, R.I. Slavchov, I.L. Minkov, D. Arabadzhieva, E. Mileva, 32nd Conference of The European Colloid and Interface Society (ECIS), Ljubljana, Slovenia, 2nd - 7th September 2018 **постерен доклад**
7. Temperature dependence of dodecanol monolayers desorption, Radomir I. Slavchov, Ivan L. Minkov, Dimitrinka Arabadzhieva, Ibrahim Salama, Elena Mileva, 20th International Workshop on Nanoscience and Nanotechnology, 08 - 10 November 2018, Sofia Bulgaria, **постерен доклад**
8. Адсорбция на йони върху незаредени, неразтворими монослое – Славчов, И. Минков, Д. Арабаджиева, Е. Милева, Колоквиум на секция “Повърхности и колоиди”, институт по физикохимия на БАН, 09 март 2018, **устен доклад**
9. Барьерна десорбция на слабо разтворими монослое от додеканол върху водна подложка в баростатичен режим, Р. Славчов, И. Минков, Д. Арабаджиева, Е. Милева, Колоквиум на секция “Повърхности и колоиди”, институт по физикохимия на БАН, 16 март 2018, **устен доклад**

3. Работен колектив за 2018. г

К. Камбурова, Ц. Радева, Н. Божкова, Н. Табакова, Н. Божков, Александър Живков, Светлана Христова, Радомир Славчов, Иван Минков, Димитринка Арабаджиева, Елена Милева

4. План за 2019 г.:

1. Продължават изследванията по получаване и характеризиране на антикорозионните свойства на хибридни цинкови покрития, получени чрез вграждане на наночастици от проводящия полимер полианилин в матрицата на стандартно цинково покритие. Повърхността на частиците ще се модифицира чрез адсорбиране на поли(етиленимин) във водна среда (pH~6) в присъствие на NaCl. Електричните свойства и размерите на наночастиците ще се определят чрез електрофореза, динамично светоразсейване и електронна микроскопия, а антикорозионната защита на хибридно цинково покритие ще се характеризира с електрохимични методи.
2. Ще бъде направен опит за съвместно електроотлагане върху стомана на цинк и на сферични въглеродни частици с микроразмери с цел получаване на хибридно покритие с подобрена хидрофобност. Диспергирането на въглеродните частици във водна среда ще се извършва чрез обработка с ултразвук в присъствие на незаредени полимери. 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.
3. Продължаване на изследванията свързани с механизмите на разтваряне на слаборастворими ПАВ (додеканол и други) – дълбочина на водната подложка, сила на конвекцията в обема и други: (а) Провеждане на серия баростатични експерименти върху водни подложки с различна дълбочина. За коригиране дълбочината на Лангмюиоровата везна се налага закупуване на пластини (стъклени или плексигласови) с

няколко различни дебелини; (б) Провеждане на серия баростатични експерименти върху водни подложки, с и без допълнително разбъркване.

4. Продължаване на изследванията свързани с експерименталния метод за определяне на адсорбцията на неорганични електролити на повърхност покрита с нейногенни и йоногенни ПАВ (додеканол, додециламин и др.).

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

1. Описание на постигнатите резултати

1. Предложена е модификация на клетката на Шелудко-Ексерова, която позволява добавянето демулгатор към вече образувани емулсионни филми. Тази модификация на метода на тънките течни филми е използвана за изучаване на ефективността на различни демулгатори за отделяне на водата от петролни емулсии. През 2018 на колоквиума „Повърхности и Колоиди“ беше докладван целият материал на дисертационния труд „A new electro-chemical method for water-in-oil emulsion film studies: development and application“. Към момента на отчета дисертацията е оформена в 17 глави и е в процес на финален преглед и редакции, както и довършване на превода на последните 3 глави на английски език. Последното се налага поради факта, че един от консултантите на дисертацията е проф. Ян Чернецки от Канада, Университет на Алберта. Предстои работата да бъде предадена за рецензия през февруари 2019. (Н. Панчев, Хр. Христов).

2. Проведени са сравнителни изследвания на пенообразователните свойства на следните пенни системи, стабилизирани с lauryol ethyl arginate (LAE), смеси на LAE с биополимера хитозан, при добавка на оцетна киселина и в присъствие на силикатни наночастици: Levasil 100/45% (30 nm diameter), Levasil 300/30% (9 nm diameter) и Levasil 500/15% (6 nm diameter). Получените са следните резултати: Установено е, че добавката на хитозан към системи с LAE не влияе върху пенообразуването, но променя съществено (намалява) скоростта на разрушаване на образуваната пена. Вероятна причина за този резултат е увеличаване на обемния вискозитет на смесите при добавката на хитозан. Установена е значително по-висока стабилност на пенните системи, които съдържат силикатни частици, в сравнение с пените, стабилизирани само с LAE или със смеси от LAE и хитозан. При пени, стабилизирани с най-малките наночастици 6 и 9 nm (Levasil 500/15% и Levasil 300/30%), образуваният пенен стълб е с около 20% по-висок, а за най-големите частици 30 nm (Levasil 100/45%) – с около 40% по-висок в сравнение с пените, стабилизирани само с LAE. Стабилността на пенните системи е максимална при използване на най-малките частици (6 nm). (Е. Милева, Р. Тодоров, Хр. Петкова, Д. Арабаджиева)

3. Научно-изследователската работа през 2018 г. беше съсредоточена върху проект „SUPERFOAM – European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement No 638278)“. Основни задача по проекта е установяването на взаимовръзки между физикохимичните свойства на междупазовата граница разтвор-въздух, тънки пенни филми и пени. Бяха изследвани пени от белтъка β -лактоглобулин при 1) различни стойности на pH и 2) различни концентрации на тривалентни метални йони Y^{3+} и Nd^{3+} (Г. Гочев, М. Richert). Беше изследвана динамиката на адсорбция върху изплуващо мехурче в разтвори на фото-реагиращи сърфактанти като функция на дължината на вълната на облъчването. Зелена светлина (520 nm) активира адсорбцията докато УВ (365 nm) лъчение я дезактивира (Г.

Гочев, М. Krzan). Изследването е във връзка с възможностите за фото-контрол върху стабилността на пени (Г. Гочев)

2.Участие в национални и международни конференции

1. Electro-microinterferometric studies of water/oil/water emulsion films, Николай Панчев, Христо Христов, Колоквиум „Алексей Шелудко“ към секция “Повърхности и колоиди“ 30 март 2018 г. **устен доклад**
2. P. Tchoukov, F. Yang, X. Ma, P. Qiao, J. Czarnecki, Z. Xu, Demulsifiers induced destabilization of water-in-crude oil thin films studied by modified Scheludko-Exerowa cell, May 21-25, Rotterdam, The Netherlands (**poster**)
3. P. Qiao, D. Harbottle, P. Tchoukov, Z. Xu, Extended-SARA (E-SARA): Optimization of Asphaltene Studies by Targeting Specific Asphaltene Subfractions, IACIS 2018, May 21-25, Rotterdam, The Netherlands, **постерен доклад**
4. “Тънки течни филми от водни разтвори на биологично-активни сърфактанти и наночастици” Христина Петкова, Румен Тодоров, Marcel Krzan, Елена Милева, 7-ми Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 25-27.04, 2018 г., Пловдив, България **постерен доклад**

3.Работен колектив за 2018 г.

Н. Панчев, Хр. Христов, П. Чуков, Г. Гочев, Е. Милева, Р. Тодоров, Хр. Петкова, Д. Арабаджиева

4. План за 2019 г.:

1. Ще продължи изследването на влиянието на сапонини върху състоянието на адсорбционния слой на въздушно/водна фазова граница - повърхностната активност и повърхностната дилатационна еластичност. Ще бъде проучено влиянието на силициеви наночастици върху формирането и стабилността на адсорбционните слоеве в динамични и равновесни условия.
2. Ще бъдат продължени изследванията върху свойствата на пенни филми от разтвори на биологично активни сърфактанти и техни смеси. Резултатите ще бъдат съпоставени с такива, касаещи свойствата на пенни системи със същия произход. Ще бъде направен опит за оптимизиране на състава с цел получаване на система с добра пенообразователна способност и стабилност.
3. Научно-изследователската работа през 2019 г. ще бъде съсредоточена върху физикохимичните свойства на междупазовата граница разтвор-въздух, тънки пенни филми и пени от сърфактант/протеини смеси.

Задача 3.5. Явления на омокряне, трифазен контакт и приложения

1. Описание на постигнатите резултати

1. Изследвани са явления на омокряне на твърда повърхност от водни разтвори, съдържащи двуантенни олигоглицин с четири глицинови остатъка (T2-C8-Gly4). Контактните ъгли на капки от водни разтвори на два антенни олигоглицин с четири глицинови групи (T2-C8-Gly4) са измерени за няколко типа твърди повърхности: poly(tetracyclododecene-co-ethene) (PTCD), polyvinyl chloride (PVC), poly(methyl methacrylate) (PMMA), polyethylene terephthalate (PET), polycarbonate (PC), polystyrene (PS), mica grade V-1 (Mica), copper leaf (Cu), pyrolytic graphite (PG), golden slides (Au). Мярка за степента на хидрофобност θ_w на твърдите повърхности е контактният ъгли на капки от дестилирана вода. Изследвани са две концентрации: $1 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$ и $1 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$ T2-C8-Gly4. Получено е, че при повърхности с по-висока

степен на хидрофобност, с $\theta \sim 80^\circ - 90^\circ$ (PTDC, PVC, PMMA, PC, PS и Cu) ниската концентрация на олиоглицин ($C(T2-C8-Gly4) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$) води до слабо хидрофилизиране на твърдата повърхност. При високи концентрация ($C(T2-C8-Gly4) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$) олиоглицина слабо хидрофобизира твърдата повърхност. Експерименталните резултати показват, че при ниската концентрация на олиоглицин молекулите се адсорбират с хидрофобна част върху твърдата повърхност. При високи концентрация олиоглицин ($C(T2-C8-Gly4) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$) най-вероятно се образува по-голям брой обемни агрегати и се намалява общият брой на свободните олиоглицинови молекули, способни да се адсорбират на твърдата повърхност. Получено е, че при повърхности с по-ниска степен на хидрофобност, с $\theta 20^\circ - 55^\circ$ (Mica, PG и Au) адсорбцията на разтвори от при ниска концентрация на олиоглицин ($C(T2-C8-Gly4) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$) води до значително хидрофобизиране на твърдата повърхност (високи стойности на θ). Адсорбцията от разтвори при по-висока концентрация на олиоглицин отново води до частично намаляване на хидрофобността на субстратите: постигнатите контактни ъгли са по-ниски в сравнение с случая на $C(T2-C8-Gly4) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$ но те все още са значително по-високи от първоначалните стойности на θ (Л. Александрова, Д. Арабаджиева, Хр. Христов, Е. Милева)

2. Равновесните дебелини на омокрящите филми са измерени в зависимост от $C(T2-C8-Gly4)$ само за прозрачните повърхности (PTCD, PMMA, PC). Филмите се късат при $C(T2-C8-Gly4) = 10^{-4} \text{ mol / L}$, като $h_{cr} \sim 61 \text{ nm}$, въпреки че има разлики в ъглите на омокряне. Тези експериментални резултати показват, че структурата на различните адсорбционни слоеве е подобна. Резултатите доказват преобладаващо формиране на монослой като олиоглициновите молекули се адсорбират с хидрофобна част върху твърдата повърхност. При $C(T2-C8-Gly4) = 10^{-3} \text{ mol / L}$ микроскопичните филми се късат в рамките на по-малко от 1 сек и стойностите на дебелината не могат да бъдат надеждно определени чрез микроинтерферометричния метод (Л. Александрова, Д. Арабаджиева)

2.Участие в национални и международни конференции

Тънки течни омокрящи филми от водни разтвори на сърфактанти, Лидия Александрова, Колоквиум „Алексей Шелудко”, 16.11.2018 г., **устен доклад**

3. Работен колектив за 2018 г.

Л. Александрова, Д. Арабаджиева, А. Гюрова, Хр. Христов, Е. Милева, Б. Рангелов

4. План за 2019 г.:

Ще бъдат изследвани омокрящите свойства на фосфолипидни смеси с различен процентен състав на дипалмитоилфосфатидилхолин (DPPC) и палмитоолеолил фосфатидилглицерол (POPG) върху твърди повърхности с предварително зададена хидрофобност.

Задача 3.6. Неравновесни електрични свойства и взаимодействия в дисперсни системи

1. Описание на постигнатите резултати

1. Моделът на хидродинамичното взаимодействие на фини, микронови и суб-микронови твърди частици с външно течение на граничен слой, край твърда стена е усъвършенстван с цел получаването на статистически данни за траекториите на единична твърда сфера с различен размер в гранични слоеве с различна интензивност

край различни по дължина стени. За първи път са пресметнати времената на задържане на неутрално плуващи частици в близост до стената. В получените спектри на времената на престой от размера на частиците, се наблюдават ясно изразени максимуми, при различна интензивност на външното течение на граничния слой. Дадена е полу-количествена идея за захващане на микронови и суб-микронови частици от гранични слоеве край различно дълги стени. Моделът за поведението на неутрално плуваща единична твърда сфера в граничен слой край стена е развит и за случая на частици с плътност по-голяма от тази на средата. За първи път са получени спектри на времената на престой от плътността на частиците за различни размери и скорости на частиците и външното граничнослойно течение. Показано е, че с нарастване на плътността на частиците, задържането им в областта на граничния слой нараства, минава през максимум, който е по-голям от съответния за неутрално плуваща частица със същия размер и външни условия (скорост на течението и дължина на стената). При следващо повишаване на плътността на частиците, гравитационния ефект нараства, това води до намаляване на времето на престой, но и до отклоняване на траекториите към стената. Намерени са праговите стойности на плътността на частици с различни размери и външни условия, при които траекториите им биха могли да достигнат стената. От това е изведена и идея за евентуална екстракция (добив) на фини частици от граничнослойни течния край стена. (Л. Николов, Е. Милева)

2. Частици от глинестия минерал каолинит са капсулирани в полимерна обвивка с цел получаване на наноконтейнери, които могат да освобождават захванат в тях инхибитор на корозията на метали бензотриазол (БТА). Наноконтейнерите са конструирани чрез послойна адсорбция на катионен полимер - поли(диалилдиметил амониев хлорид) (PDADMAC) и анионен полимер - поли(акрилова киселина) (PAA), върху частиците от каолинит във водна среда при различно рН и концентрация на NaCl. В отсъствието на сол, стабилна суспензия от наноконтейнери се получава при рН 8/5 за адсорбиране, съответно, на слоевете от PDADMAC и PAA. В присъствие на 0.01 M NaCl, стабилна суспензия се получава при рН 8/8 на разтворите на двата полимера, което се обяснява с усилване на електростатичните взаимодействия между PDADMAC и по-силно заредените вериги на PAA при рН 8. Установено е, че количеството на освободения БТА в неутрална среда (при рН 6) е по-голямо от наноконтейнерите, получени в присъствие на 0.01 M NaCl. (К. Камбурова, Ц. Радева, *Polyelectrolyte-modified kaolinite nanocontainers for entrapment of corrosion inhibitor benzotriazole*, *Colloid Polym. Sci.* 296 (7) (2018) 1157-1164).

3. Полимерни наноконтейнери от типа „ядро-обвивка”, съдържащи корозионния инхибитор бензотриазол (БТА), са получени чрез електростатична послойна адсорбция на PDADMAC и PAA върху два вида наночастици - от минерала каолинит (при рН 8) и от хематит (при рН 6). БТА е включен в полимерната обвивка на частиците след адсорбиране на слоевете от PAA при рН 5. Размерите на наноконтейнерите и стабилността на водните им суспензии са определени с методите светоразсейване в електрично поле и електрофореза, а съдържанието на освободения в неутрална среда БТА – с UV-спектроскопия. Наноконтейнерите с БТА са вградени в матрицата на стандартно цинково покритие чрез електроотлагане върху стомана от слабо кисел разтвор на цинков сулфат (рН 4.5-5.0). Получени са хибридни цинкови покрития, в които има равномерно разпределени наноконтейнери с БТА. Размерите им са близки до тези преди електроотлагане върху стоманата. Защитните характеристики на покритията в моделна корозионна среда (5% воден разтвор на NaCl) са изследвани с електрохимични методи, а природата на корозионните продукти – с рентгенова фотокорелационна спектроскопия. Установено е, че и двете хибридни цинкови покрития повишават корозионната защита на стоманата в сравнение със стандартно цинково покритие, като покритието съдържащо каолинитни наноконтейнери е с по-добри характеристики от това съдържащо частици от хематит. (К. Kamburova, N.

Boshkova, N. Boshkov, G. Atanassova, Ts. Radeva, Hybrid zinc coatings for corrosion protection of steel using polyelectrolyte nanocontainers loaded with benzotriazole, Colloids and Surfaces A 559 (2018) 243–250).

2.Участие в национални и международни конференции

1. Capture of fine particles by hydrodynamic boundary layers at solid surfaces, E. Mileva, L. Nikolov, 16th Conference of the international Association of Colloid and Interface Scientists, may 21-25, 2018, Rotterdam, Netherlands (IACIS 2018), **устен доклад**
2. Фини частици в граничен слой до твърда стена, Л. Николов, Е. Милева, Колоквиум „Алексей Шелудко” при секция „Повърхности и колоиди, 23 ноември 2018 г., **устен доклад**
3. K. Kamburova, N. Boshkova, N. Boshkov, Ts. Radeva, “Corrosion protection of galvanized steel by polyelectrolyte nanocontainers loaded with benzotriazole”, 16th IACIS Conference 21 - 25 May 2018, Rotterdam, the Netherlands, **устен доклад**.
4. K. Kamburova, Ts. Radeva, "Polyelectrolyte-modified kaolinite nanocontainers for entrapment of corrosion inhibitor benzotriazole", 11-th Chemistry Conference (11CC), 11-13.10.2018, Plovdiv, **устен доклад**.
5. К. Камбурова, Н. Божкова, Н. Божков, Ц. Радева, “Хибридни цинкови покрития за защита от корозия на стомана с включени наноконтейнери с бензотриазол”, Колоквиум „Алексей Шелудко”, 26 октомври 2018 г., **устен доклад**

3. Работен колектив за 2018 г.

Л. Николов, Е. Милева, К. Камбурова, Ц. Радева, Н. Божкова, Н. Божков, Г. Атанасова

4. План за 2019 г.

1. Продължава работата по капсулиране на наночастици от цинков оксид (ZnO) чрез послойна адсорбция на противоположно заредени полиелектролити във водна среда при стойности на рН близки до неутралното, за да се ограничи разтворимостта на ZnO. Електрокинетичните характеристики и размерите на покритите с полимери частици, както и стабилността на техните суспензии ще се определят чрез електрофореза и динамично светоразсейване. Капсулираните частици от ZnO ще се вграждат в цинково покритие върху стомана.
2. Намиране на оптимални условия за диспергиране на многостенни въглеродни нанотръбички (MWCNTs) и стабилизирането им срещу агрегация във водна среда чрез добавяне на заредени или неутрални полимери, повърхностно активни вещества и органични багрила. Целта е да се получат единични въглеродни нанотръбички, подходящи за биологични и електрохимични приложения. Размерите и електричните характеристики на MWCNTs ще се определят с метода разсейване на светлината в електрично поле и електронна микроскопия.

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.

1. Изследвани са междуфазовите свойства на границата разтвор/въздух и обемната самоорганизация на водни разтвори на представител на двуантенните олигоглицини $C_{10}H_{20}(CH_2-NH-Gly_4)_2 \cdot 2HCl$, съкратено T2(Gly4)-C10, който е в солева, хидрохлоридна форма. Двуантенните олигоглицини имат структура, подобна на тази на симетричните болаамфили, но главите им съдържат олигоглицинови остатъци с

различна дължина (антени), завършващи с по една полярна аминокислотна група. Във водни среди формират агрегати (тектоми) под действието на хидрофобни сили (въглеродородна верига) и клик-клак взаимодействия (антени). Както и останалите антенни олигоглицини, те са биосъвместими и имат добър потенциал за приложения в пречистване на води и др. Тензиометричните данни показват, че при T2(Gly4)-C10 не се наблюдава съществено изменение на повърхностното напрежение в сравнение с това на водата за период от 24 часа. Стойностите на дилатационната еластичност са ниски ($\sim 5\text{--}20\text{ mN/m}$) при всички честоти и за всички изследвани концентрации олигоглицин. Тези резултати предполагат преобладаваща обемна самоорганизация. Филмите от водни разтвори на T2(Gly4)-C10 са изследвани при инкубационно време на разтворите 2 ч. и 24 ч. Най-общо те са стабилни и изтъняват до равновесна дебелина, освен при 24 ч. инкубация при най-ниската изследвана концентрация олигоглицин, когато се късат. При концентрации на T2(Gly4)-C10 под $5 \times 10^{-4}\text{ mol/l}$ във филмите са регистрирани димпли, бели и черни точки. При 2 ч. инкубация на олигоглицинови разтвори с концентрация $5 \times 10^{-4}\text{ mol/l}$ се наблюдава специфична картина „мрежа“, която има временен характер и изчезва със стареенето на разтворите.

Размерите на обемните агрегати са измерени по метода Динамично Светоразсейване при инкубационно време 2 ч. и 24 ч. в широк концентрационен интервал $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}\text{ mol/l}$ при 20°C . Установена е тенденция към мономодалност по брой с хидродинамичен диаметър $\sim 50\text{--}70\text{ nm}$. Резултатът е интерпретиран с везикуларна форма на асоциатите, характерна и за класическите болаамфифили. Проследено е влиянието на добавянето на нискомолекулен сол NaCl с различна концентрация в диапазона $5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}\text{ mol/l}$ върху обемната агрегация при фиксирана олигоглицинова концентрация и температура. Не е регистрирано съществено изменение на размерите на асоциатите под действие на електролита. Изследвано е и влиянието на температурата в границите $20\text{--}60^\circ\text{C}$ върху самоорганизацията във водни разтвори на T2(Gly4)-C10 при две фиксирани концентрации олигоглицин и в отсъствие на нискомолекулен сол. Установено е, че температурата няма съществен ефект върху стойностите на размера на тектоми, освен при 60°C , когато е регистрирано известно увеличение на хидродинамичния радиус. Резултатът би могъл да бъде обяснен с начало на „отваряне“ на част от везикулите и подреждането на молекулите в дисковидни агрегати. Измерена е електрофоретичната подвижност на T2(Gly4)-C10 при 20°C и в отсъствие на нискомолекулен електролит. Получена е стойност $\sim 3.3\text{ }\mu\text{m.cm/V.s}$, която практически не зависи от концентрацията олигоглицин с изключение на най-разредените разтвори. (А. Гюрова, Д. Арабаджиева, Е. Милева)

2. Съвместно с Института по физикохимия към БАН в рамките на рамковото споразумение между направление Биомеханика към Института по механика и секция „Повърхности и колоиди“ е разработена система с проточна микрокамера (конструирана за първи път в България), с помощта на която се извършват микрореологични измервания на кръвни суспензии в поток, т.е. при условия максимално близки до физиологичните условия. С проточната микрокамера с микроканал от $100\text{ }\mu\text{m}$, се изследва *in vitro* адхезията на течащи левкоцити, имитирайки ламинарно течение *in vivo* в кръвоносните съдове. Целта на изследванията с проточната микрокамера е да се намери връзка между микрореологичните параметри на кръвта и левкоцитната адхезия в условията на поток при пациенти със захарен диабет тип 2, както и при пациенти с болест на малките съдове.

Въз основа на получените експериментални данни и изображения на изследваните моделни разредени клетъчни суспензии са определени: еритроцитната агрегация и деформируемост, както и левкоцитната адхезия и тяхното взаимно влияние и зависимост при различен пад на налягането, респективно различни скорости на деформация. Получени са експериментални данни за влиянието на скоростта на деформация (пада на налягането), както и на индуцираща агрегацията разтвори на

декстри с различно молекулно тегло върху агрегация и деформация на еритроцитите, както и техният ефект върху адхезиращите левкоцитите към стената на камерата, моделираща съдовата стена.

Промяната на микрореологичните свойства на кръвта и техният ефект върху левкоцитната адхезия са свързани със съдови нарушения при пациенти със социално значими заболявания, в частност и захарен диабет тип 2. Резултатите получени с проточната микрокамера, могат да служат като обективни биомаркери за диагностика, наблюдение и прогнозиране на заболяването (Хр. Христов, Е. Милева).

3. Бяха проведени експерименти (Г. Гочев, С. Honigfort, R. Campbell) с неутронно отражение от повърхността течност-газ на смесени разтвори на белтъка β -лактоглобулин и катионния сърфактант C12TAB проведени в Институт Луи-Ланжвен (ILL) в Гренобъл, Франция през май и октомври 2018 г. В ход са допълнителни експерименти за анализ на повърхностни свойства на такива смесени разтвори чрез повърхностно напрежение, дилатационна реология и SFG спектроскопия.

4. Приключи цикъл от експерименти за анализ на обемни и повърхностни свойства на разтвори на белтъка β -лактоглобулин при различни концентрации на тривалентни метални йони Y^{3+} и Nd^{3+} чрез светоразсейване, електрофореза, повърхностно напрежение, дилатационна реология и UV-Vis и SFG спектроскопии. Резултатите са организирани в ръкопис.

5. PNIPAM-g-PEO присадените съполимери принадлежат към групата на термочувствителните „умни“ материали. Долната критичната температура на разтворимост (LCST) е важен параметър, характеризиращ тези полимерни вещества. LCST се свързва с „фазов“ преход във воден разтвор: при температури, по-ниски от LCST, полимерните молекули са хидрофилни и добре разтворими във вода; при температури, по-високи от LCST полимерните молекули претърпяват конформационни промени и преход от „статистическо кълбо“ в различни нанообекти: Тези процеси са финоуправляеми чрез промени в състава на разтворите, рН, внасяне на специфични добавки. Проведени са комбинирани изследвания на обемните и междофазовите реологични свойства на разтвори от полимер в смес от разтворители (вода и етанол с променливо обемно съотношение) при различни температури. Целта е да се получи информация относно механизмите на взаимодействие и условията за възникване на различни наноструктури. Резултатите дават основания да се предложи оптимизиране на състава на системата с оглед на възможни фармацевтични приложения (Е. Милева, Д. Арабаджиева)

2.Участие в национални и международни конференции

1. Междофазови свойства и обемна организация на двуантенни олигоглицини T2(Gly4)-C10 и T2(Gly5)-C10 във водни разтвори, А. Гюрова, Д. Арабаджиева, Е. Милева, Колоквиум „Алексей Шелудко“ към секция “Повърхности и колоиди“, 22.06.2018 г., **устен доклад**

2. Self-assembled structures in aqueous solutions of antennary oligoglycines, Elena Mileva, Dimi Arabadzhieva, Lidia Alexandrova, Anna Gyurova, Bogdan Rangelov, Stela Atanasova, 11th Conference on Colloid Chemistry, 28-30 may, Eger, Hungary, **постерен доклад**

3. Self-assembled nanostructures in aqueous solutions of antennary peptides, E. Mileva, D. Arabadzhieva, A. Chinarev, L. Alexandrova, A. Gyurova and Khr. Khristov, ECIS 2018 Ljubljana, Slovenia, 2nd - 7th September 2018, **постерен доклад**

4. Smart complex fluids based on antennary peptide amphiphiles, **Elena Mileva**, Anna Gyurova, Dimi Arabadzhieva, Lidia Alexandrova, Ljubomir Nikolov, International Conference on Catalysis and Surface Chemistry, 50-te Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 18-23 March, 2018, **пленарен доклад**

5. Surface properties of saponin solutions and its mixtures with various biopolymers in relation to their foamability, Marcel Krzanz, Колкоквиум „Алексей Шелудко“ към секция “Повърхности и колоиди“, 11.05.2018 г. **устен доклад**
6. Joint Conference of Three Societies: The European Society for Clinical Hemorheology and Microcirculation, The International Society for Clinical Hemorheology and The International Society of Biorheology (ESCHM+ISCH+ISB), July 2-6, 2018, Krakow, Poland. Relationship between rheological properties of blood and leukocyte adhesion under flow conditions in patients with type 2 diabetes mellitus. A. Alexandrova, N. Antonova, A. V. Muravyov, Khr. Khristov, I. Velcheva, E. V. Uzikova, **устен доклад**
7. 6th Eurosummer School on Biorheology & Symposium on Micro and Nano Mechanics and Mechanobiology of Cells, Tissues and Systems (BIORHEO2018), August 29th – Sept. 1st, 2018, Varna, Bulgaria. Effects of blood rheological properties on the adhesion of leukocytes evaluated by means of flow microchamber. A. Alexandrova, N. Antonova, A. V. Muravyov, Khr. Khristov, I. Velcheva, E. V. Uzikova, **устен доклад**
8. 4th International Conference of the Bulgarian Society of Biomechanics (BSB), BIOMECHANICS DAYS - 2018” 31th October - 2th of November 2018, Sofia, Bulgaria. Evaluation of the leukocyte adhesion under flow conditions in patients with type 2 diabetes mellitus. Role of red blood cell aggregating agents. A. Alexandrova, N. Antonova, A. V. Muravyov, Khr. Khristov, I. Velcheva, E. V. Uzikova, **устен доклад**
9. Колоквиум "Алексей Шелудко", Секция "Повърхности и колоиди", Институт по физикохимия на БАН, 9 ноември 2018 г. Връзка между реологичните свойства на кръвта и адхезията на левкоцитите, оценена с помощта на проточна микрокамера при пациенти с диабет тип 2. А. Александрова, Н. Антонова, А. В. Муравьев, Хр. Христов, И. Велчева, **устен доклад**

3. Работен колектив за 2018 г.

А. Гюрова, Д. Арабаджиева, Е. Милева, Хр. Христов, Г. Гочев

4. План за 2019 г.

1. Ще бъдат изследвани свойствата и поведението на триантенни олигоглицини във водни разтвори (1) на междуфазовата граница разтвор/въздух, (2) при формиране и изтичане на микроскопични пенни филми и (3) в обема на разтворите. Поради специфичната молекулна архитектура и действащите хидрофобни и клик-кляк взаимодействия, са възможни както весикуларни асоциати, така и бислойни структури, които биха могли да имат потенциални био-медицински приложения като носители и др. За целта на изследването ще бъдат приложени методите Тензиометрия за профилен анализ с включена повърхностна реология, Интерферометричен метод за изучаване на тънки течни филми, Динамично светоразсейване и Електрофореза.
2. Научно-изследователската работа през 2019 г. ще бъде съсредоточена върху физико-химичните свойства на междуфазовата граница разтвор-въздух на смеси от фотореагиращи сърфактанти и протеини.

МЕЖДУНАРОДНА ДЕЙНОСТ

През 2018 г. Институтът по физикохимия бе домакин на Шестата европейска конференция по кристален растеж ECCG6 - 2018 и Второто европейско училище по кристален растеж ESCG2 - 2018 за млади учени и докторанти, к.к. Ривиера, Варна, България, 13 – 20 Септември 2018 г.

През 2019 г. Институтът по физикохимия ще бъде домакин на осмата Международната конференция по електрохимия на електроактивни материали (WEEM-2019), която ще се състои от 16.06. до 21.06.2019 г. в курорта Боровец. ИФХ провежда подготовка за провеждането на 8th Bubble & Drop Conference, на която ще бъде домакин от 24 до 28 юни, 2019 г. в София.

Проекти

№	Тип	Договор № Акроним Име	Финан- сираща инсти- туция	Година на конкурса	Период на договора от-до	По отношение на проекта звеното е:	Други организации- участници	Проект за съфин- ан- сиране	Екол насо- ка	Ръководител (име, тел., email)	Участници от звеното
1	ФНИ	ДМУ 03/85 Млади учени-2011 Биосъвместими полимерни системи за контролирано захващане и освобождаване на индометацин		няма	няма - няма	Водеща организация		Не	Не	Камелия Павлова Камбурова- Петкова. kamelia@ipc.bas.bg	4
2	Други национални фондове	Електрокаталитични свойства на безтокови Ni-P и композитни Ni-P покрития	Програма за подпомагане на млади учени и докторанти – 2017 г., финансиран от субсидия на БАН-пост-е 347 на МС	2017	няма - няма	Водеща организация		Не	Не	Веселина Петрова Чакърлова. vchakarova@ipc.ba s.bg	2
3	ФНИ	Т 02-22 ДФНИ-Т02/22 Договор с Фонд за научни изследвания ДФНИ- Т02/22 на тема: "Развитие на хибриден метод за количествено охарактеризиране на еластопластичните механични свойства на микро- и наноструктурни моно- и полифазни едно- и/или многослойни покрития, характеризирани се с нано- и микронни дебелини".	ФНИ	2014	2014 - 2018	Водеща организация	ИМех - БАН	Не	Не	Димитър Спасов Стойчев. 02 872 06 08 stoychev@ipc.bas.b g	4
4	ФНИ	Многокомпонентни катализатори, несъдържащи благородни метали за генериране на водород в електролизна клетка с анионпроводяща полимерна мембрана	ФНИ	2014	2014 - 2018	Водеща организация	ИЕЕС-БАН, ИП-БАН	Не	Да	Рашко Стефанов Рашков. rasho@ipc.bas.bg	9
5	ФНИ	Т02/16 ДФНИ Нови наноразмерни полупроводникови материали, активирани се със слънчева светлина с ефективност във фотокаталитични и усъвършенствани окислителни процеси		2014	2014 - 2018	Съизпълнител	Институт по катализ-БАН, СУ "Св. Климент Охридски", Факултет по химия и фармация	Не	Да	Женя Стефанова Георгиева. jenia@ipc.bas.bg	5
6	ФНИ	Т02-24 НОВ АВАНГАРДЕН МЕТОД ЗА ОБРАБОТКА НА НАНОКОМПОЗИТН И МАТЕРИАЛИ С ЦЕЛ СЪЗДАВАНЕ НА МИКРОСИСТЕМИ ЗА МЕДИЦИНСКИ И ВИСОКОТЕХНОЛО ГИЧНИ ПРИЛОЖЕНИЯ		2014	2014 - 2018	Водеща организация	Институт по електроника БАН	Не	Не	Стефан Атанасов Армянов. 0878870037 armyanov@ipc.bas. bg	4

7	Други	ECIS 2013		2014	2014 - няма	Водеща организация		Не	Не	Елена Димитрова Милева. mileva@ipc.bas.bg	1
8	Чуждестранни фирми	4500004104 Електрохимичното получаване на сплав Cu-Sn-Zn	UMICORE Galvanotechnik GmbH	2015	2015 - 2018	Водеща организация		Не	Да	Иван Николаев Кръстев. 02 979 2574 krastev@ipc.bas.bg	4
9	Други европейски и международни програми и фондове	CM1402 Crystallize From molecules to crystals - how do organic molecules form crystals?	COST	2014	2015 - 2018	Съизпълнител	http://www.cost.eu/COST_Actions/cmst/CM1402?parties	Не	Не	Христо Нанев Нанев. nanev@ipc.bas.bg	2
10	РП на ЕС, НАТО, ЮНЕСКО и др.	MP1407 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
11	Чуждестранни фирми	ELO Electrochemistry in oil systems	CEST Competence Centre for Electrochemical Surface Technology GmbH, Wiener Neustadt, Austria	2016	2016 - 2018	Съизпълнител		Не	Не	Милко Монеv. monev@ipc.bas.bg	1
12	Чуждестранни фирми	CEST Обучение на двама докторанти по специалност 4.2 Химически науки, Електрохимия	Center for Electrochemical 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
13	ФНИ	ДН09/12 Изследване на уреясиликатни композити, съдържащи халкогенидни, оксидни и метални частици		2016	2016 - 2019	Съизпълнител		Не	Не	Георги Вячеславович Авдеев. g_avdeev@ipc.bas.bg	3
14	ФНИ	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
15	Други	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		2016	2016 - 2020	Съизпълнител	Лаборатория Биодинамика и Биореология, направление „Биомеханика“ към Института по механика към БАН	Не	Да	Елена Димитрова Милева. mileva@ipc.bas.bg	2
16	Други	SGI-FunD SGI-FunD		2016	2016 - няма	Водеща организация		Не	Не	Елена Димитрова Милева. mileva@ipc.bas.bg	1
17	Други европейски и международни програми и фондове	Interfacial activities and foaming properties of various polysaccharides solutions	ERASMUS Plus Staff Mobility for Training Mobility 2017/2018	2017	2017 - 2018	Съизпълнител	J. Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, Cracow, Dr. Marcel Krzan	Не	Не	Елена Димитрова Милева. mileva@ipc.bas.bg	1
18	Чуждестранни фирми	CEST project no.1.01 CEST Optimization of Cr free sealing process for thin SAA layers on AA2024 and implementation to other aluminum	Kompetenzzentrum für elektrochemische Oberflächentechnologie GmbH, Wien	2017	2017 - 2018	Съизпълнител		Да	Да	Димитър Спасов Стойчев. 02 872 06 08 stoychev@ipc.bas.bg	4

		alloys									
19	Министерства и други ведомства	Изготвяне на ефективни нанокатализатори, приложими в горивни клетки и електролизатори/фото-електролизатори	Програма за подпомагане на млади учени и докторанти – 2017 г., финансиран от субсидия на БАН-пост-е 347 на МС	2017	2017 - 2018	Водеща организация		Не	Да	Нина Николаева Димитрова. ndimitrova@ipc.bas.bg	2
20	Оперативни програми на структурните фондове	BG05M2OP001 „Изграждане и развитие на научния потенциал в сферата на специализациите по физикохимия и електрохимия“	ОП "Наука и образование за интелигентен растеж"	2016	2017 - 2018	Водеща организация		Не	Да	Мария Христова Петрова-Николова. 02/ 979 35 80 mpetrova@ipc.bas.bg	25
21	ФНИ	ДНТС/Франция 01/15 Нанодизайн на повърхности чрез дифузия на атоми и кластери: взаимодействия на междуфазовата граница	Фонд "Научни изследвания", по конкурс за проекти по програми за двустранно сътрудничество от 2016 - България-Франция	2016	2017 - 2019	Водеща организация	Партньор: CINAМ, Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille: Stefano Curitto - coordinator, Pierre Müller, Frédéric Leroy, Fabien Cheynis, Ali El Barraj	Не	Не	Бордан Ставрев Рангелов. 0887871600 rangelov@ipc.bas.bg	2
22	ФНИ	ДН 19/7 "Теория и приложение на синтер-кристиализация"		2017	2017 - 2019	Водеща организация		Не	Да	Александър Живков Караманов. 02/979 25 52 karama@ipc.bas.bg	9
23	ФНИ	Н18/11 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
24	ФНИ	ДН 19/1 МЕТАЛИЗИРАНЕ НА ДИЕЛЕКТРИЧНИ МАТЕРИАЛИ ОТ ИНОВАТИВНИ ЕКОЛОГОСЪОБРАЗНИ ЕЛЕКТРОЛИТИ	ФНИ	2017	2017 - 2020	Водеща организация	ХТМУ, ТУ	Не	Да	Мария Христова Петрова-Николова. 02/ 979 35 80 mpetrova@ipc.bas.bg	5
25	ФНИ	Българска научна периодика – 2018 г.	МОН	2018	2018 - 2018	Водеща организация		Не	Не	Елена Димитрова Милева. mileva@ipc.bas.bg	2
26	Министерства и други ведомства	Д01-155/28.08.2018 ИНФРАМАТ Разпределена инфраструктура от центрове за производство и изследване на нови материали и техните приложение, както и за консервация, достъп и е-съхранение на артефакти (археологически и фолклорни)	Министерство на образованието и науката	2018	2018 - 2019	Водеща организация	2. 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 академия, София 14. ИБЦТ, БАН 15. ИЕФЕМ, БАН 16. Нов български университет, Департамент по археология	Не	Не	Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57 tsakova@ipc.bas.bg	6
27	ФНИ	8th Bubble & Drop Conference		2018	2018 - 2019	Водеща организация		Не	Не	Елена Димитрова Милева. mileva@ipc.bas.bg	1
28	ФНИ	ДНТС Русия 02/18 „Фино регулиране на сензорните свойства на проводящи полимери чрез използване на високомолекулярни полиелектролитни матрици“	Фонд Научни Изследвания	2017	2018 - 2020	Водеща организация		Не	Не	Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57 tsakova@ipc.bas.bg	5

29	ФНИ	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
30	ФНИ	КП-06-H29/1 „Функционални нанокмполитни слоевена 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
31	Университети	Изследване на кинетиката на десорбция на слаборазтворими повърхностно активни вещества из разтечени монослоеве. Договор No 81-10-131 / 25.04.2018 г.	ФНИ	2018	2018 - 2018		National Science Fund through Contract № 80-10-131 from 25.04.2018 with Sofia University	Не	Не	Д. Арабаджиева	1
32	Оперативни програми на структурните фондове	BG05M2OP001-1 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
33	Оперативни програми на структурните фондове	BG05M2OP001-1.001-08 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
34	Министерства и други ведомства	Д01-214/28.11.2018 Националната научна програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита (ЕПЛЮС)“	Министерството на образованието и науката	2018	2018 - няма	Съизпълнител		Не	Да	Рашко Стефанов Рашков. rasho@ipc.bas.bg	4
35	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	БОГАТИ НА ЖЕЛЕЗНИ ОКСИДИ СЪТЪКЛОКЕРАМИЧНИ ПЕНОМАТЕРИАЛИ, СЪТЪКЛОКЕРАМИКИ И КЕРАМИКИ ОТ ИНДУСТРИАЛНИ ОТПАДЪЦИ		2015	2016 - 2018	Водеща организация	National Research Center - Egypt	Не	Да	Александър Живков Караманов. 02/979 25 52 karama@ipc.bas.bg	2
36	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	Магнитни мултислоеве и сплави приготвени чрез осцилиращи електрохимични реакции		2015	2016 - 2018	Съизпълнител	Унгарската Академия на Науките	Не	Не	Рашко Стефанов Рашков. rasho@ipc.bas.bg	4
37	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	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
38	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения	Електрохимичен синтез и електроаналитични приложения на нанокмполитни материали на основата на електронно проводящи	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

	ия (ЕБР)	полимери									
39	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	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
40	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	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
41	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	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
42	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	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
43	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	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