

Институт по физикохимия „Акад. Ростислав Каишев”

**Годишен научен отчет
за 2020 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

Задача: Получаване на покрития с висока корозионно-защитна способност върху стомана и алуминий на базата на цериеви и алуминиеви оксидни филми

Осъществен е системен анализ на съществуващите в специализираната литература експериментални изследвания, свързани с повишаване на корозионно-защитната ефективност на екологосъобразните цериево-оксидни конверсионни покрития (СОСС) върху алуминий. При това е установено, че сред най-подходящите съпътстващи смесените ($\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$) покрития са оксидите на Zr и Mo. Във връзка с това през отчетния период бе реализирана методика за съвместно разтваряне и стабилизиране на силно различаващите се по своята разтворимост (при желаното рН) предпочетени соли на тези метали и включването им към разработения по-рано от нас базов електролит за отлагане на СОСС. При това бе постигнато и сближаване на потенциалите на отелектризиране на Ce^{3+} , Cu^{2+} , Zr^{2+} и Mo^{2+} йони до степен, позволяваща постигането на оптималните (от корозионно-защитна гледна точка) концентрационни съотношения на тези оксиди в конверсионното покритие. Въз основа на нея са получени и подготвени за XPS, SEM и EDS анализи серии образци, включващи комплексни конверсионни покрития върху подложки от Al 1050.

Проведен е цикъл от потенциодинамични поляризационни изследвания на образци, покрити с конверсионни покрития от отбелязаните по-горе разтвори, при което са получени и анализирани резултати, характеризиращи влиянието на състава на разтвора, съдържащ Ce^{3+} , Zr^{4+} и Mo^{5+} (в отсъствие и наличие на Cu^{2+} йони) и режима на имерсионно третиране: температури на разтвора – в интервала 20 – 60°C и времена на имерсия – 60 мин – 120 мин. При това е установено, че най-нисък корозионен ток - i_{cor} и най-положителен корозионен потенциал - E_{cor} (съответно, с три порядъка по-нисък от i_{cor} и с ~ 180 mV по-положителен от E_{cor} за непокрита с СОСС алуминиева подложка) се регистрират при покритията, отложени от разтвори, несъдържащи Cu^{2+} и при температура на работния разтвор 20°C.

2. Работен колектив за 2020 г.

гл.ас. д-р Р. Андреева, дхн Д. Стойчев.

Ръководител на задача: дхн Д. Стойчев

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

1. Описание на постигнатите резултати

✓ Изследвани са алкални тиоцианатно-тартаратни електролити за електрохимично отлагане на сплав Ag-Pb за получаване на хетерогенни покрития във връзка с „предсказване“ на възможността за поява на периодични пространствени структури.

- направен е обзор по темата;
- оптимизиран е съставът на изследваните електролити и са установени условията за появата на периодични структури върху повърхността на отложените покрития;
- изследван е елементния и фазов състав на получените покрития в зависимост от условията на електролиза;
- изследвани са структурата и повърхностната морфология на покритията;
- получените резултати се подготвят за публикуване в статия.

✓ Спечелена е стипендия с проект по JSPS (Japan Society for the Promotion of Science) за специализация в Япония в Токайски университет, Токио под ръководството на проф. Сергей Кулинич със следната тема: „Получаване на наночастици от злато-индий и паладий-индий посредством електрохимични методи и лазерна аблация“

Целта е да се разработи нов подход в получаването на наночастици от различни интерметални съединения чрез електрохимични методи и лазерно аблиране в течност за приложение в енергетиката, катализа и др. Интерметалните съединения имат различни физични и механични свойства - висока температура на топене, ниска плътност, добра корозионна устойчивост и др. Те притежават кристална решетка, различна от тази на съставлящите ги компоненти. Повечето притежават атрактивни фундаментални свойства - висока твърдост и износоустойчивост, добра корозионна устойчивост, ниска якост и пластичност. Обикновено те се получават металургично при нагряване до високи температури и изпичане за дълъг период от време, което затруднява получаването на наночастици с високо развита повърхност.

2. Работен колектив за 2020 г.

дхн Иван Кръстев, д-р Мартин Георгиев

Ръководител на задача: дхн Ив. Кръстев (покойник)

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

1. Описание на постигнатите резултати

Национална научна програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита (ЕПЛЮС)“

- РП 1.3. Получаване на водород чрез електролиза на вода.

Задача 1.3.1. „Водороден генератор с анионпроводяща мембрана“

Целта е да бъдат електрохимично отложени островни и плътни каталитични покрития за електролиза на вода, съдържащи NiFeCoP, при скалиране на геометричните размери на електродите.

Сплавите бяха отлагани както върху образци от никелова мрежа с нанесен върху нея слой от тефлон, съдържащ никелови частици, така и върху чиста никелова пяна с геометрична повърхност 16 cm^2 . Вариани бяха времената на отлагане: – 1, 5, 10, 15 минути върху чистата никелова пяна. Целта на изследванията беше да се получат каталитични структури от сплавта и на така получените електроди да бъдат изследвани електрокаталитичните свойства по отношение реакциите на отделяне на водород и кислород. Направените изследвания по метода на цикличната волтаперометрия в 25% КОН показаха, че най-добри катоди са сплавите отлагани 1-5 минути, а най-добри аноди – тези отлагани за 15 минути. Анализирани бяха съставите на получените сплави при различните времена на отлагане и бе установено, че съставът се запазва непроменен. Единствено значително по-развитата повърхност на никеловата пяна от заложената геометрична такава оказва влияние върху процентното съдържание на желязото в сплавта. За да бъде елиминиран фактора геометрична повърхност, бяха проведени капацитивни измервания за определяне на реалната електрохимична повърхност. Установено бе, че електрохимично активната повърхност на каталитичния слой, нанесен върху пресована никелова пяна, е значително по-голяма в сравнение с чистата никелова пяна. Токът от поляризационните зависимости бе нормиран спрямо реалната повърхност и въпреки това деполяризиращият ефект на каталитичния слой от NiFeCoP за реакцията на отделяне на водород е около 200 mV в сравнение с чистата никелова пяна.

Заклучение: Геометричните размери на електродите са скалирани до 16 cm^2 . Получени са плътни каталитични филми от NiFeCoP, които показват значително по-добри каталитични свойства от чистата никелова пяна, традиционно използвана в класическата алкална електролиза на вода.

По темата на дисертацията: “Получаване и охарактеризиране на електрохимични покрития на никелова основа Ni-M, където $M=W, Mo, TiO_x$ ” на Марина Арнаудова – зачислена на 01.08.2020 като докторант на самостоятелна подготовка към секция „Електрохимия и корозия“ в ИФХ-БАН е извършено:

1. Отлагане на сплавни и композитни покрития на никелова основа с волфрам, молибден и нестехиометрични титанови оксиди.
2. Определяне на дебелината и процентното разпределение на компонентите на покритието чрез рентгенов флуоресцентен анализ.
3. Проведени са изследвания за оценка на корозионната устойчивост на получените сплави и композити по метода на поляризационното съпротивление (R_p) в две моделни среди (0,5M H_2SO_4 и 6M КОН). Резултатите се обработват.

2. Участие в национални и международни конференции

1. М. Арнаудова, Р. Рашков, „Корозионно поведение на електроотложени покрития на база никел с W, Mo и TiO_x “, Юбилейна научна сесия, посветена на 100-одишнината от рождението на акад. Г. Близнаков - 18.11.2020 г.

За периода са установени 55 цитата

3. Работен колектив за 2020 г.

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

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)

През отчетния период бе разширено изучаването на влиянието на предварителната обработка (в NaOH или последователно в NaOH & HNO₃) на алуминий Al 1050 (преди нанасяне на защитен, цериево-оксиден, конверсионен слой – „CCOC_(Ce+Cu)“) и допълнителната последваща фосфатна обработка (в Na₃PO₄ – „PhL_(Na3PO4)“ или в NH₄H₂PO₄ – „PhL_(NH4H2PO4)“) на (покрита с CCOC_(Ce+Cu)) Al подложка, върху корозионно-защитното поведение на системно изучените системи ((Al_(NaOH)/CCOC_(Ce+Cu)/PhL_(Na3PO4) и Al_(NaOH)/CCOC_(Ce+Cu)/PhL_(NH4H2PO4)). Проведеният допълнителен и комбиниран анализ на резултатите от XPS, SEM, EDS, Rp и EIS изследванията, свързани с детайлното изучаване на влиянието на режима на предварителна подготовка и режима на уплътняване в разтвори, съдържащи фосфатни йони (Na₃PO₄ или NH₄H₂PO₄), върху структурата, химичния състав и химичното състояние на елементите на формираните конверсионни слоеве върху Al 1050 и тяхното електрохимично поведение, даде възможност за изясняване на ролята на същинското защитно, конверсионно, цериево-оксидно покритие и на допълнително отложения върху него фосфатен слой върху корозионната защита на алуминия. При това бе установено:

✓ Разликите при системата Al_(NaOH)/CCOC_(Ce+Cu)/PhL_(Na3PO4) (в сравнение с неподложената на фосфатна обработка система Al_(NaOH)/CCOC_(Ce+Cu)) се изразяват в морфологични и структурни промени, настъпили вследствие фосфатната обработка в разтвор на Na₃PO₄. Появяват се питингоподобни ямки, дъната на които обаче не достигат повърхността на Al подложка. Наред с това е регистрирана съществена промяна по отношение на концентрацията на P на повърхността на образците. От около 13% за as-deposited образците, след корозионното изпитание (експониране за определен период от време в моделната корозионна среда), P на повърхността им практически отсъства. Повече от двукратно е и понижението на концентрацията на Ce. Независимо от тези промени, обаче, е установено ~ 50%-но повишаване на Rp на системата (43.08 vs.29.69 kΩ.cm²) след 168-часов престой на образците в корозионната среда.

✓ Най-съществени изменения се наблюдават при системата Al_(NaOH)/CCOC_(Ce+Cu)/PhL_(NH4H2PO4). При нея морфологичните и структурните промени след фосфатната обработка на система Al_(NaOH)/CCOC_(Ce+Cu) в разтвор на NH₄H₂PO₄ са драстични. След 336-ия час на експонация в корозионната среда се наблюдава висока

степен на „нивелиране“ на морфологията на цериево-фосфатния конверсионен слой. Същевременно, агломератната структура на цериево-оксидните компоненти на конверсионното покритие се изясняват по-отчетливо като се наблюдава появата на микропукнатини. Питингови поражения, обаче, не се регистрират. Впечатляващи в този случай са и силните изменения на повърхностните концентрации на Се и Р. XPS анализите регистрират около двукратно понижаване на концентрациите на Се (0.8 vs. 1.4 %) и Р (7.7 vs. 14.1 %) след 168 ч експониране в корозионната среда и около седемкратно повишаване на концентрацията на Се (5.4 vs. 0.8 %) и понижаване на концентрацията на Р (5.2 vs. 7.7 %) след продължилото до 336-ия час експониране на същите образци. Съпоставянето на тези резултати с данните за паралелно протичащите промени на стойностите за R_p говори в полза на допускането за едновременното осъществяване на специфично и синергетично действие на образуващите се на повърхността на Al 1050 Се и Al оксидни и фосфатни слоеве, както и на формирането на слабо-разтворими и неразтворими корозионни продукти, доказани неотдавна на базата на термодинамични и спектрофотометрични изследвания от Matthew J. O'Keefe и сътрудници. Подкрепящи тези изводи са и експериментално регистрираните от нас нееднопосочни промени (повишаване и понижаване) на стойностите на R_p на системата с удължаване на времето на експонацията ѝ в корозионната среда.

✓ Електрохимичните импедансни спектроскопски изследвания и анализи (в Nyquist и Bode координати), илюстриращи промяната на Z_{real}/Z_{img} [$K\Omega.cm^2$] и $Z_{real}/|Z|$ [$\Omega.cm^2$], съответно за системите $Al_{(NaOH)}$, $Al_{(NaOH)/CCOC_{(Ce+Cu)}}$, $Al_{(NaOH)/CCOC_{(Ce+Cu)}/Na_3PO_4}$ и $Al_{(NaOH)/CCOC_{(Ce+Cu)}/NH_4H_2PO_4}$, установиха еднозначно, че Z_{real} при системата $Al_{(NaOH)/CCOC_{(Ce+Cu)}/NH_4H_2PO_4}$ е с повече от порядък по-високо в сравнение с останалите изследвани системи (в т.ч. и по отношение на системата $Al_{(NaOH)/CCOC_{(Ce+Cu)}}$) като дори след 168 ч експониране в корозионната среда те остават по-високи с $\sim 300 k\Omega.cm$. Тези резултати кореспондират адекватно на получените резултати относно измененията на R_p за същите образци след аналогични времена на експозиция в корозионната среда.

✓ Регистрираните специфични изменения на получените EIS спектри в Nyquist координати, с повишаване на времето на експозиция на образците в моделната корозионна среда, позволиха моделирането на еквивалентни схеми, описваща изменението на времеконстантите, отнасящи се до електрохимичната реакция и на тези - свързана с повърхностните свойства на изследваните конверсионни слоеве. При това бе установено, че след определени времена на експозиция в спектрите (циклично) се добавя и елемента Warburg, който се свързва с протичането на дифузионни процеси. Замяната на чистия капацитет с елемент с постоянна фаза в еквивалентните схеми свързахме с появата на (регистрираните електронно-микроскопски) нехомогенности в повърхностните слоеве и с повишаване на тяхната хетерогенност, вследствие появата на неразтворими и разтворими корозионни продукти, които водят до повишаване и понижаване на корозионното съпротивление на системата.

2. Публикации

1. Andreeva, R., Stoyanova, E., Tsanev, A., Stoychev, D.. Influence of the processes of additional phosphate post-treatment of ceria conversion coatings deposited on Al 1050 on their corrosion protective behavior. Journal of Physics: Conference Series, 1492, 012019, 2020; DOI:10.1088/1742-6596/1492/1/012019; SJR (Scopus):0.227

3. Текущи извънбюджетни проекти по задачата.

Участие в проект ИНФРАМАТ „Изследователска инфраструктура в подкрепа на науката, технологията и културата“

4. Участие в национални и международни конференции

1. Участие в ПЪРВА НАУЧНА КОНФЕРЕНЦИЯ на участниците в ИНФРАМАТ с постерен доклад на тема: “Corrosion-protective ability of chemically deposited conversion layers on technically pure aluminum, after application of specific additional treatments of the aluminum substrate and formed on it ceria conversion layer“, R. Andreeva, E. Stoyanova, D. Stoychev, 28-30 септември 2020г.

5. Работен колектив за 2020 г.

гл. ас. д-р Р.Андреева, дхн Д. Стойчев

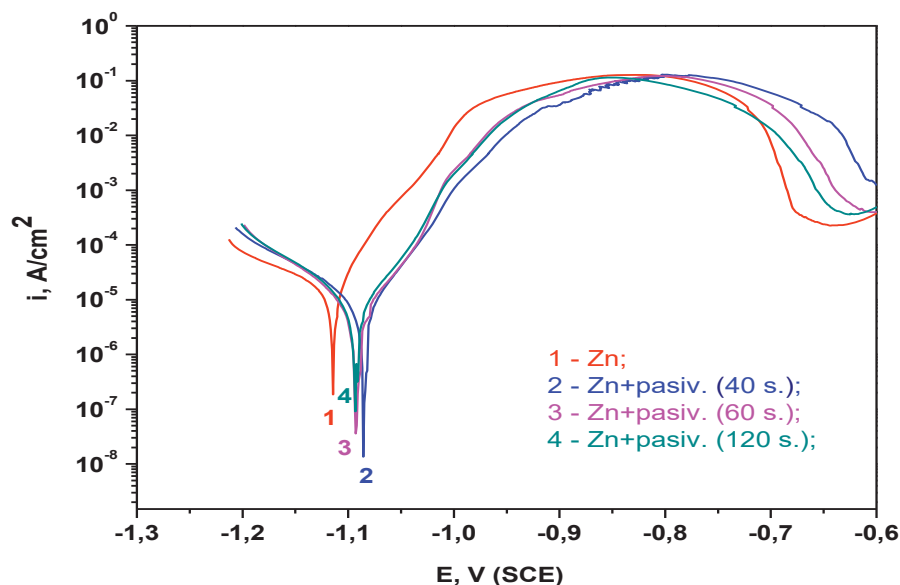
Ръководител на задача: дхн Д. Стойчев

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

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

1.1. Конверсионни филми на база тривалентни хромни съединения

През отчетния период бяха проведени изследвания, свързани с получаването и корозионното охарактеризиране на конверсионни (пасивни) филми, получени от пасивиращ състав на основата на съединение на Cr^{3+} , върху блестящи цинкови покрития.



Фиг. 1. Потенциодинамични поляризационни криви в моделна среда на 1N Na₂SO₄ на цинк и пасивирани цинкови покрития:
 1 – Zn; 2 – Zn (40 s.); 3 – Zn (60 s.); 4 – Zn (120 s.).

Блестящите цинкови покрития бяха обработени в състав за химично пасивиране за различни времеви интервали (40, 60 и 120 s) при стайна температура. Целта бе да се установи максималната корозионна устойчивост на така пасивираните покрития в моделна среда на 1 N Na₂SO₄ с рН 6,3, за която е известно, че предизвиква обща корозия. Корозионните изследвания върху системите цинково покритие / конверсионен филм бяха извършени посредством метода на потенциодинамичните поляризационни криви и Електрохимичната импедансна спектроскопия (EIS).

Резултатите, получени по метода на потенциодинамичните поляризационни криви (Фиг. 1) показаха, че обработката на покритията от цинк в пасивирация разтвор води до изместване на корозионния им потенциал в положителна посока с около 30 mV, в сравнение с образец без наличие на пасивен филм. Различното време на третиране на цинковите покрития в пасивирация състав не води до съществена промяна в хода на кривите (виж криви 2 – 4). Може да се отбележи, че цинковото покритие без конверсионен филм (крива. 1) демонстрира най-висок корозионен ток ($i_{\text{corr}} = 16,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) в сравнение с пасивираните цинкови образци (криви 2, 3 и 4). При образца, пасивиран за време 40 s., стойността на корозионния ток е $4,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, при този пасивиран за 60 s. е $2,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, а при този, пасивиран за време 120 сек., е $5,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Наличието на конверсионен филм върху цинковите покрития води до известно намаляване на наклона на анодните части на кривите. Това намаляване е индикация за забавянето на процеса на разтваряне на изследваните обекти при анодна поляризация.

Проведените EIS измервания върху цинковото покритие показаха, че стойността на поляризационното му съпротивление в тази среда е приблизително 170 ohms. При образца, пасивиран за време от 40 s. бе установено, че той демонстрира

най-високи стойности на поляризационно съпротивление (около 1000 ohms), респективно най-висока защитна способност в моделната среда. При цинковите покрития пасивирани съответно 60 и 120 s., стойностите на този параметър са 340 и 450 ohms.

1.2. Конверсионни филми на база цериеви съединения

През 2020 г. бе започната работа по получаване на безхромни конверсионни филми върху цинк. След направена подробна литературна справка бе преценено тези изследвания да стартират с получаването на конверсионни филми, основани на използването на цериеви съединения. Установени бяха контакти с наши колеги от ХТМУ, където също се разработват подобни филми, но предназначени за алуминий и някои негови сплави. След обсъждане на възможните варианти за прилагане на този тип филми за цинк бяха проведени експерименти по получаване на подобни конверсионни покрития при подбрани начални условия и допълнителни обработки.

Отлагането на тези филми върху цинк бе осъществено при отчитане на влиянието на някои основни технологични параметри като: вид на предварителната обработка; продължителност на отлагането; влияние на термичната обработка.

Като подложки бяха използвани образци от нисколегирана стомана с размери 2 x 1 см, върху които бяха отлагани покрития от матов или блестящ цинк съответно с дебелина от 11 – 12 микрона. Времето за последващото отлагане на конверсионните цериеви филми бе ограничено съответно на 5 и на 10 минути. Част от образците с получен филм бяха обработвани допълнително в кипяща дестилирана вода за определен времеви интервал. С цел подобряване на адхезията и получаване на филми с добър декоративен вид бе използван предварително подгрят до определена температура активатор в подходяща пропорция.

Така получените образци бяха разделени на общо 8 групи (според вида подложка, продължителността на третиране и наличието или не на допълнителна термична обработка) и ще бъдат охарактеризирани по отношение на техните защитни показатели спрямо корозия с подходящи електрохимични и други методи.

2. Публикации

1. M. Peshova, V. Bachvarov, S. Vitkova, N. Boshkov , „Effect of Cr³⁺- based conversion films on the corrosion behaviour of electrodeposited composite ternary zinc alloys with embedded carbon nanotubes, Transactions of the IMF, 98, 2, 2020, 73-80.

3. Участие в национални и международни конференции

1. Постерен доклад - M. Peshova, V. Bachvarov, S. Vitkova, N. Boshkov, „Corrosion characterization of environmentally friendly conversion films on zinc-based protective coatings by Electrochemical impedance spectroscopy”, Scientific Conference INFRAMAT. ”INFRAMAT: Research infrastructure in support of Science, Technology and Culture”, 29.09.2020- 30.09.2020, Sofia.

4. Работен колектив за 2020 г.

проф. д-р Н. Божков, гл. ас. д-р В. Бъчваров, гл. ас. д-р М. Пешова – т. 1.1.

проф. д-р Н. Божков, гл. ас. д-р Н. Божкова, хим. С. Смричкова – т. 1.2.

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. Изследвания свързани с приложимостта на електролитите за предварителна обработка и химично метализиране (вкл. екологосъобразни електролити) на различни диелектрични материали.

Разработена е технология за химично метализиране (помедяване и никелиране) на 3D принтирани образци от полилактат (PLA) и PLA-flex. Този материал се смята за екологично чист, тъй като изходните суровини за неговото получаване са от възобновяеми източници като царевича, картофи и др. с високо съдържание на скорбяла, която в процеса на преработка бива превърната в полилактидна киселина.

Определени бяха оптималните условия и режими на работа на байцващия разтвор, с цел получаване на химични покрития, на които бяха определени адхезията, омокрянето и грапавостта.

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

Повърхността на диелектриците често не е подходяща за химична метализация, което налага да се модифицира тяхната морфологична структура. Непосредствено преди операцията байцване в хромсярнокисел разтвор, в някои случаи повърхността на диелектрика се обработва с органични разтворители, пенни смеси или емулсии, което улеснява байцването и увеличава значително адхезията на металното покритие.

При проведените изследвания образците от ABS-полимер бяха обработвани с три вида разтвори за набъбване – водна емулсия на толуол, ацетон и ксилол с добавен ПАВ. Експериментите бяха проведени при различни температури и време на обработка при използването на екологосъобразни медни и никелови електролити, както и при електролити с редуктор. От получените данни се установи, че при прилагане на операцията набъбване се увеличава дебелината на полученото химично покритие, но тяхната адхезия се влошава.

С цел замяна на хромсярнокисел (370 g/l CrO₃) с екологосъобразен байцващ разтвор, изследвани бяха три байцващи разтвори: със значително по-ниско съдържание на CrO₃ (30 g/l); на основата на KMnO₄ и такъв с MnO₂. От получените данни се установи, че най-дебели химични медни и никелови слоеве (от екологосъобразни

електролити) са получени при използването на байцващи разтвори с високо и ниско съдържание на CrO_3 .

При последващо електрохимично отлагане, равномерни покрития се получават само при байцващ разтвор с високо съдържание на CrO_3 . Голямата дебелина при другия байцващ разтвор (CrO_3 30 g/l) вероятно се дължи на натрупването на продукти от байцващия разтвор, а не на опроводяване на повърхността на диелектрика.

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

Получаването на химично отложени медни покрития с определени физико-механични свойства, като финодисперсност, твърдост, еластичност, вътрешни напрежения и др., зависят от кристалната им структура. Изследвано е влиянието на състава и работните условия (концентрация на основна сол и редутор, рН, температурата и продължителността на отлагане) на меден електролит без формалдехид и с понижена агресивност върху морфологията, микроструктурата и микротекстурата на химично отложени медни покрития върху образци от ABS. За проявяване на връзката между условия на отлагане и структурните характеристики на получените слоеве, беше използван метод с пълно профилно напасване. Дифрактограмите на образците от XRD анализа бяха записани в подходящ режим за определяне на параметрите на елементарната клетка, средния размер на кристалитите и напреженията при всяка промяна на състава на електролита и режима на отлагане. Повърхностната морфология и ограпавяването на получените медни покрития при оптималните условия определени чрез XRD анализа са определени със SEM и AFM-изследвания. Получените резултати са сравнени с такива получени от комерсиален високоалкален трилонатен електролит.

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

Изработени бяха образци от анодиран в 1M H_2SO_4 алуминий, последвано от АС-електрохимично оцветяване на оксидния слой от разтвори на Cu^{2+} и Ni^{2+} . Получените по този начин слоеве не проявиха активност за катализиране на процесите на химично помедяване. Основното предположение за този негативен резултат беше, че отложените по този метод метали се намират в окислено състояние. За активирането им бяха използвани разтвори на 20 g/L NaH_2PO_2 или 100 mL/L $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, които са известни с редуционните си свойства. Бяха проведени серии от изпитвания с продължителност на престоя в двата типа редуциращи разтвори от 5 до 30 min при температури от 30 °C до 80 °C. Проверката за каталитичната активност на така обработените повърхности беше извършена чрез потапяне в разтвор за химично помедяване. Равномерни и блестящи слоеве бяха получени единствено върху образци с дебелина на оксидния слой до 6 μm и при използване на хидразин като редутор и след двукратна обработка (редуване редуциращ разтвор и медна вана). Получените за 30 min медни слоеве са с добра електропроводимост, но незадоволителна адхезия. При по-

голяма дебелина на оксидния слой не бе регистрирано отлагане дори след един час престой в електролита за химично помедяване. За подобряване циркулацията на йони във вътрешността на порите, образците с дебелина на оксида над 5µm бяха обработвани в редуциращия разтвор и в банята за химично помедяване в ултразвук за 3 минути. Тази обработка не спомогна за отлагане на метал.

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

Бяха проведени електрохимични изследвания за определяне на скоростта на разтваряне на химично отложени Ni-P покрития при различни потенциали в кисела среда (0.5 M H₂SO₄). Беше определена и корозионната им устойчивост по загубата на тегло при две времена на престой в 0.5 M H₂SO₄ – 72 и 192 часа. Покритията бяха с различно съдържание на фосфор и резултатите бяха сравнени с тези за електрохимично отложен Ni.

2. Публикации

1. M. Georgieva, V. Chakarova, M. Petrova, D. Lazarova, D. Dobrev, “Pre-Treatment of Dielectrics and Technological Process for Deposition of Chemical Copper Layers from Copper Solution with Improved Ecological Impact”, Transactions of the IMF, ISSN: 0020-2967, 98, 2, (2020), pp. 81–87, Q4 (IF = 1,052)
2. M. Georgieva, G. Avdeev, V. Milusheva, D. Lazarova, M. Petrova, “Investigation of the Structure of Copper Coatings Obtained by Chemical Deposition from Formaldehyde-free Solution on Dielectrics”, Special Issue of Bulg. Chem. Commun., ISSN: 0861-9808, Volume 52, (2020), pp. 28-34, (SJR: 0.14)
3. V. Milusheva, B. Tzaneva, M. Petrova, B. Stefanov, “Electroless Copper-based Deposition on Anodized Aluminum”, Special Issue of Bulg. Chem. Commun., ISSN: 0861-9808, Volume 52, (2020), pp. 15-20, (SJR: 0.14)

3. Работен колектив за 2020 г.

доц. д-р М. Петрова, доц. д-р М. Монеv, хим. д-р М. Георгиева, ас. В. Чакърoва, химик Д. Лазарова, докторант В. Милушева.

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

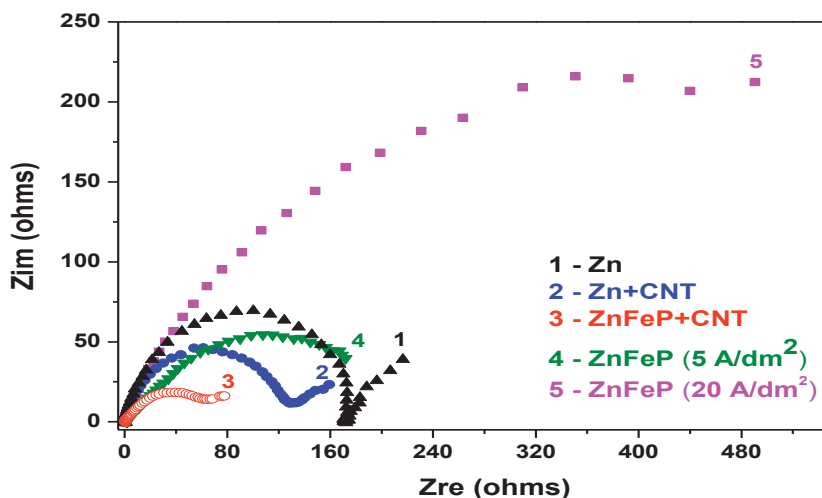
Задача:1.5.2. Електрохимично получаване на метални и сплавни композитни покрития върху метални подложки

1. Описание на постигнатите резултати

1.1. Електрохимично получаване на композитни покрития от Zn, Zn-Ni-P и Zn-Fe-P и тяхното корозионно охарактеризиране в моделна среда на 1N Na₂SO₄.

През отчетния период бяха продължени изследванията свързани с корозионното охарактеризиране на електрохимично получени защитни цинкови, сплавни и композитни покрития (последните съдържащи вградени въглеродни наночастици -

CNT) в моделна среда, предизвикваща предимно обща форма на корозия - 1 N Na₂SO₄ с рН 6,3.



Фиг. 1. EIS измервания на защитни цинкови покрития в 1 N Na₂SO₄:

1 - Zn; 2 - композитен цинк (Zn+CNT); 3 - композитна сплав (Zn-Fe-P+CNT);
4 - сплав Zn-Fe-P (5 A/dm²); 5 - Zn-Fe-P (20 A/dm²).

Проведени бяха корозионни изследвания посредством метода на Електрохимичната импедансна спектроскопия (EIS). С помощта на получените EIS диаграми бе определено поляризационното съпротивление (R_p) на покритията в моделната среда. Импедансните измервания бяха извършени с помощта на компютризирана апаратура VersaStat 4 в триелектродна електрохимична клетка.

Анализът на получените резултати (Фиг. 1) показва, че композитната сплав Zn-Fe-P (Zn-Fe-P+CNT) и композитното цинково покритие (Zn+CNT) с вградени въглеродни нанотръбички (кр. 2 и 3) демонстрират стойности на R_p съответно 80 и 130 ohms. При обикновенното цинково покритие тази стойност е приблизително 170 ohms.

Резултатите за сплавта Zn-Fe-P (4 т.% Fe и под 0,1 т.% P), отложена при плътност на тока 5 A/dm², показваха, че стойността на R_p е около 170 ohms. При сплавното покритие Zn-Fe-P (28 т.% Fe и 1,2 т.% P), отложено при плътност на тока 20 A/dm², стойността на този параметър нараства приблизително 3 пъти и достига до около 500 ohms. Това е най-добрата защитна способност за тези покрития в изследваната моделна среда.

1.2. Корозионно охарактеризиране на цинкови композитни (хибридни) покрития - тази точка бе реализирана с помощта на наши колеги от Групата по електрооптика от секция „Повърхности и колоиди“ към ИФХ

Беше продължена и довършена дейността по тази задача, като се постигна получаването на стабилна водна суспензия на положително заредени колоидни частици PANI-SiO₂, стабилизирани с триблоковия амфифилен кополимер Pluronic F127. Същите бяха електроотложени с цинк и бяха получени хибридни покрития за защита на нисковъглеродна стомана. Последните бяха охарактеризирани с подходящи електрохимични методи относно корозионната си устойчивост в моделна среда на 5% NaCl.

Потвърдено бе, че основна причина за подобрената защитна способност на хибридните покрития е наличието на смесен филм от корозионни продукти на цинка, съдържащи и стабилизирани частици PANI, което води до засилен инхибиторен ефект. Резултатите бяха оформени в публикация, която излезе от печат в списанието “Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects”.

Довършени бяха и изследванията, свързани с получаване на хибридно покритие с вградени частици PANI-SiO₂, допълнително стабилизирани с полиетиленмин (PEI). Електрохимичните и корозионните изследвания в моделна среда с хлорни йони потвърдиха подобрените защитни характеристики на тези хибридните покрития в сравнение с обикновените цинкови, като причината за това отново се оказва наличието на смесен филм от корозионни продукти на цинка и стабилизирани частици PANI. Резултатите бяха оформени в публикация, която е подадена за печат.

Продължи работата по получаването на цинкови композитни покрития с вградени сферични въглеродни нано- и микрочастици, като последните бяха предоставени от колеги от ЦЛСЕНЕИ-БАН. Изследванията отново бяха концентрирани върху възможностите за получаването на стабилна водна суспензия от въглеродни сфери с нано- и микро размери, които да са подходящи за едновременното отлагане с цинк върху подложки от нисковъглеродна стомана. За стабилизиране на суспензията срещу агрегиране бе използван триблоков амфифилен съполимер Pluronic F127, който бе адсорбиран върху повърхността на сферите. Така третираните въглеродни сфери бяха вградени в цинковата матрица и бе получено защитно хибридно покритие. Последното бе охарактеризирано по отношение на корозионната си устойчивост в моделна среда на 5% NaCl с помощта на електрохимични (CVA, Rp, PD, EIS) и бе установено подобряване на защитната способност на покритието спрямо стоманената подложка. Получените резултати бяха публикувани в списание “Coatings”.

Изследвани бяха подбрани органични N-съдържащи хетероциклени ди-катионни инхибитори на корозия с оглед селекция на състави за директно вграждане в покритието:

- 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octan (DABCO) (инхибитор 1) – „Alfa-Aesar“;
- 1,1'-(propane-1,3-diyl)bis(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1-ium) bromide (инхибитор 2);
- 4-methyl-1-(3-(triethylammonio)propyl)pyridin-1-ium iodide (инхибитор 3).

Изследванията бяха проведени с помощта на методите потенциодинамична поляризация (PD) и поляризационно съпротивление (Rp). Установено бе, че и трите инхибитора са подходящи за защита на метали и сплави в моделна среда, съдържаща хлорни йони като корозионни активатори. Резултатите са докладвани на международна конференция и са отпечатани в списание Key Engineering Materials и като отделна глава на книгата “Materials Science. Properties and technologies II”.

2. Публикации

1. Boshkova N., Kamburova K., Koprinarov N., Konstantinova M., Boshkov N., Radeva Ts., “Obtaining and Corrosion Performance of Composite Zinc Coatings with Incorporated Carbon Spheres”, Coatings, 10, 7, 665, 2020.
2. Kamburova K., Boshkova N., Tabakova N., Boshkov N., Radeva Ts., “Application of polymeric modified polyaniline-silica particles for improved corrosion resistance of hybrid

zinc coatings”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 592, 124546, 2020.

3. Kurutos A., Boshkova N., Tabakova N., Smrichkova S., Boshkov N., “Novel inhibitors for corrosion protection of galvanized steel”, Key Engineering Materials, 862, 28-34, 2020.

3a. Kurutos A., Boshkova N., Tabakova N., Smrichkova S., Boshkov N., “Novel inhibitors for corrosion protection of galvanized steel”, Book: “Materials Science. Properties and technologies II”, 2020, 28-34, ISBN 978-3-0357-3696-0.

3. Участие в национални и международни конференции

1. Постерен доклад - Kurutos A., Boshkova N., Tabakova N., Smrichkova S., Boshkov N., “Newly developed inhibitors for protection against corrosion of galvanized steel”, 4-th International Conference on Material Science and Engineering Technology (4th ICMSET 2020), Fukuoka, Japan, March 20-22, 2020.

4. Работен колектив за 2020 г.

проф. д-р Н. Божков, гл. ас. д-р В. Бъчваров, гл. ас. д-р М. Пешова – точка 1.1.

проф. д-р Н. Божков, гл. ас. д-р Н. Божкова, хим. С. Смричкова – от секция „Електрохимия и корозия”; проф. д-р Ц. Радева, гл. ас. д-р К. Камбурова – от секция „Повърхности и колоиди” (група по електрооптика) - точка 1.2.

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

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

1. Описание на постигнатите резултати

През 2020 г. бяха довършени експериментите, свързани с характеризиране на катализатори IrO₂/TiO₂ с различно съдържание на Ir, като каталитичен материал за реакцията на отделяне на кислород в кисела среда, характерна за електролизьори с полимерна мембрана.

С оглед изясняване на механизма на отлагане на IrO₂ върху TiO₂ са проведени допълнителни експерименти, провеждани при облъчване с UV светлина и на тъмно. Морфологията, съставът и структурата на образците бяха изследвани със SEM/EDS, TEM и XRD анализи. Резултатите показват, че без облъчване (на тъмно) има само изкристализирани остенени образувания (1-2 μm) от изходната иридиева сол. Установено беше, че при нашите експериментални условия процесът на формиране на IrO₂ (аморфен) върху полупроводниковия материал се извършва само при облъчване с UV светлина, като частиците са с размер 1-2 nm. Процесът на формиране на композитния материал беше провеждан като са варирани и някои от параметрите на процеса (съдържание на метанол в електролита и време на отлагане). Резултатите от SEM/EDS анализите на образци, получени от електролити с различно съдържание на

жертвения агент метанол дадоха основание да се изясни до каква степен метанолът влияе върху скоростта на фотоотлагане на IrO₂ върху полупроводниковия материал. Проведеният XPS анализ на образци, фотоотложени за 2 ч. и 7 ч. даде възможност да се предложи механизъм на формиране на IrO₂ по време на отлагането. С помощта на електрохимична импедансна спектроскопия (EIS) беше изследвано влиянието на количеството IrO₂ в катализатора (10 т.% и 25 т.%), както и скоростта на ротиране на електрода (0, 300, 600, 800 rpm) върху проводимостта на катализатора. Резултатите от EIS анализите на образците IrO₂/TiO₂ бяха съпоставени със стандарт от чист IrO₂. Установено беше, че електродите, съдържащи по-голямо количество IrO₂ (25 т.%) притежават по-висока проводимост, което от своя страна води и до по-голяма стабилност. Най-добри резултати бяха получени при скорост на ротиране на електрода 600 rpm. Проведени бяха хроноамперометрични експерименти при потенциали, характерни за реакцията на отделяне на кислород, които показаха, че стабилността на електродите допълнително се повишава при облъчване с UV светлина в сравнение с тази на тъмно. Получените досега експериментални резултати бяха обработени и селектирани. В момента се подготвя за печат публикация относно изготвянето и характеризирането на катализатори IrO₂/TiO₂.

Във връзка с изпълнението на националната научна програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита” (ЕПЛЮС) е започната серия от експерименти, свързани с получаване на т.н. черен титанов диоксид (TiO₂-x), характеризиращ се с добра проводимост и висока каталитична активност. Той би могъл да се използва като носител за различни каталитично активни метали и сплави (например Pt или сплав Fe-Ni-P) за реакцията на отделяне на водород. Ще се използват различни видове изходни материали и различни методи за създаване на кислороден дефицит в TiO₂. Ще се търсят и оптимални условия за получаване на композитните материали.

През 2020 г. продължи работата по проект „Електро и фото-електро каталитични нано-материали: получаване, спектроскопско и структурно характеризиране“ за научно сътрудничество по ЕБР с Брюкселския свободен университет. Обработени са резултати, получени в Брюксел с XPS анализ за каталитични материали Pt/TiO₂-rGO и IrO₂/TiO₂. В ход е и работата по ОП "Наука и образование за Интелигентен растеж", Национален център по мехатроника и чисти технологии.

Подаден е нов проект за научно сътрудничество по ЕБР с Аристотеловия университет в Солун на тема: „Модифицирани наноматериали за електро- и фотоелектрокаталитични приложения – синтез и характеризиране“.

2. Публикации

1. Athanasios Papaderakis, Olga Spyridou, Nikolaos Karanasios, Aikaterini Touni, Angeliki Banti, Nina Dimitrova, Stephan Armyanov, Eugenia Valova, Jenia Georgieva, Sotiris Sotiropoulos „The Effect of Carbon Content on Methanol Oxidation and Photo-Oxidation at Pt-TiO₂-C Electrodes“. Catalysts, 10, 2 (2020) 248-262, SJR (Scopus):0.72, JCR-IF (Web of Science):3.52, Q2

<https://doi.org/10.3390/catal10020248>

3.Работен колектив за 2020 г.

доц. д-р Женья Георгиева, д-р Евгения Вълва, проф. д-р Драгомир Тачев, химик Росица Мечкова, проф. дхн С. Армянов (асоцииран член на ИФХ).

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

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

1. Описание на постигнатите резултати

Завършени са изследванията върху електрокаталитичните свойства на композитни слоеве от Pd/PEDOT за реакцията на електроокисление на мравчена киселина. Проследено е електрохимичното отнасяне на композитни слоеве от Pd/PEDOT, след отлагане на полимера в присъствие на додецил сулфатни аниони (SDS). Показано е, че електрокаталитичното поведение на Pd/PEDOT-SDS се характеризира с по-добра активност и по-висока дълговременна стабилност в сравнение със слоеве от Pd/PEDOT-PSS (получени в присъствие на полистиренсулфонатни йони, PSS). Електрохимичните изследвания са допълнени с подробно изследване на повърхностната структура на двата вида полимерни слоеве с помощта на сканираща електронна микроскопия (SEM) и атомно силова микроскопия (АСМ). Подробният анализ на повърхностната грапавост на проби от PEDOT-PSS и PEDOT- SDS на базата на АСМ показва, че електрохимичното третиране на полимерните слоеве с мравчена киселина (преди да е отложен Pd) води до значително намаляване на грапавостта и най-вероятно до частично химично разграждане на полимерното покритие. Ефектът е особено силно изразен при слоеве от PEDOT-PSS, при които може да се очаква процес на сегрегиране на полистиренсулфонатна фаза. Индикация в това отношение е получена чрез SEM. Същият ефект се наблюдава и при наличие на Pd наночастици върху полимерното покритие от PEDOT-PSS след третиране с мравчена киселина. Слоевите от Pd /PEDOT- SDS, обаче, изглеждат стабилизирани от наличието на голям брой агрегирани паладиеви наночастици на външната полимерна повърхност. Поради това този тип слоеве от PEDOT са по-перспективни за използване им за електрокаталитично окисление на мравчена киселина. Като цяло изследванията за пръв път демонстрират ролята на противойона, използван за синтез на проводящия полимер, в случая PEDOT, за електрохимичната стабилност на покритията в присъствие на реагенти с висока диелектрична константа. Изследванията са оформени и изпратени за печат в *Electrochimica Acta* (А. Накова, М. Илева, К. Czibula, С. Teichert, В. Цакова) и са част от изпълнението на Работната програма по Договор КП-06/Австрия-05, финансиран от ФНИ.

Започнати са изследвания на електрохимичното поведение на пет вида печатни въглеродни електроди с оглед тяхното използване за безтоково отлагане на паладиеви наночастици. Осъществено е характеризиране на повърхностната морфология на въглеродните електроди с помощта на SEM и АФМ. Електрохимичните измервания включват циклична волтаперометрия и импедансна спектрометрия в две среди (кисела и неутрална) в индиферентен електролит, в присъствие и отсъствие на

оксиредукционна двойка в електролитния разтвор (Р. Иванов, В. Цакова). АФМ изследванията са осъществени съместно с К. Czibula и С. Teichert във връзка с изпълнение на Работната програма на Договор КП-06/Австрия-05, финансиран от ФНИ.

С метода на рентгеновата фотоелектронна спектроскопия са изследвани проби от поли(3,4-етилендиокситиофен) (ПЕДОТ), получени в присъствие на полисулфоновите киселини и соли с различна гъвкавост на полимерния скелет. Чрез обработка на сигналите на азота и сярата е охарактеризиран химическият състав на полимерните композити в зависимост от използвания полисулфонат (В. Лютов, В. Цакова). Резултатите са част от съвместно изследване, проведено с В. Кабанова, А. О. Грибкова и А. Некрасов във връзка с изпълнение на Работната програма на Договор ДНТС/Русия/02/18, финансиран от ФНИ.

Проведени са серии от рН измервания на слоеве от полианилин (ПАНИ), получени в присъствие на четири различни полисулфонатни киселини в потенциодинамични условия. Охарактеризирано е окислително-редукционното поведение на слоевете в буферни електролити с рН=4, 5, 6 и 7. Получените данни позволяват детайлно вникване в механизмите на окисление и редукция на ПАНИ. Изследвани са и реакциите на електроокисление на аскорбинова киселина и допамин (поотделно и в смес) при използване на слоеве от полианилин/полисулфонати. Постигнато е съществено разделяне по потенциал на пиковете на електроокисление на двата анализа (В. Лютов, В. Цакова). Резултатите са оформени за печат и публикувани в J. Solid State Electrochemistry.

Проведена е серия от допълващи електрохимични измервания на електроди от стъкловиден въглерод модифицирани със слоеве от ПЕДОТ/поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропан сулфонат) в присъствие на липоева киселина. Изследванията са извършени в среда от ацетатен буфер с рН=5 в потенциодинамичен режим при използването на полимерни покрития с два различни полимеризационни заряда – 1 mC и 8 mC. Установено бе, че е налице линейна зависимост между концентрацията на липоева киселина и максималната стойност на тока на пика на електроокисление на анализа в диапазона от 50 до 1000 μ M/l. Изследванията са във връзка с изпълнение на Работната програма на Договор ДНТС/Русия/02/18, финансиран от ФНИ. (В. Лютов, В. Цакова)

По покана на проф. Fritz Scholz, главен редактор на списанието Journal of Solid State electrochemistry, за участие в специално издание под надслов “Future tasks of electrochemical research” е изготвена и публикувана статия. В публикацията се обсъжда необходимостта от ревизия на някои от представите на класическата теория на електрохимично зародишообразуване и растеж. Обсъдени са три аспекта на теорията, които се нуждаят от по-нататъшно развитие и/или уточняване: възможност за участие на различни градивни единици (не само единични атоми) и дифузионно-агрегационен растеж на подкритичния зародиш; необходимостта от уточняване на физическата природа на т.н. активни места за зародишообразуване; ограничения, свързани с прилагането на теоремата на Колмогоров-Аврами при отчитане на припокриването на растящите зародиши на новата фаза или на зоните на понижено свръхнапрежение, възникващи около тях (В. Цакова) .

Започнато е въвеждане в експлоатация на апаратура за електроелектрохимични измервания, управлявана от софтуер NOVA 2.1. Съставени са примерни

експериментални процедури и са извършени първи ориентировъчни измервания (В. Лютов, В. Цакова).

2. Публикации

1. Vladimir Lyutov, Varvara Kabanova, Oxana Gribkova, Alexander Nekrasov and Vessela Tsakova, Electrochemically-Obtained Polysulfonic-Acids Doped Polyaniline Films—A Comparative Study by Electrochemical, Microgravimetric and XPS Methods, *Polymers* 12 (5) (2020) 1050 (1-13);
doi:10.3390/polym12051050; IF: 3.426, Q1
2. Vessela Tsakova, Theory of electrochemical nucleation and growth—revisited?, *J. Solid State Electrochem.* 24 (2020) 2183–2185;
doi: 0.1007/s10008-020-04676-1; IF: 2.410, Q2
3. V. Lyutov, V. Tsakova, Polysulfonate-doped polyanilines—oxidation of ascorbic acid and dopamine in neutral solution, *J. Solid State Electrochem.* 24 (2020) 3113–3123;
doi:10.1007/s10008-020-04771-3; IF: 2.410, Q2
4. A. Nakova, M. Пиева, C. Czibula, C. Teichert, V. Tsakova, PEDOT-supported Pd nanocatalysts – oxidation of formic acid, *Electrochimica Acta*, submitted

3. Участие в проекти

1. Договор ДНТС/Русия/02/18, финансиран от ФНИ
2. Договор КП-06/Австрия-05, финансиран от ФНИ
3. Център за върхови постижения «Мехатроника и чисти технологии»
4. ИНФРАМАТ – договори D01 – 155/28.08.2018 и D01 – 284/17.12.2019 с МОН

4. Работен колектив за 2020 г.

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

Ръководител на задача: проф. дхн Весела Цакова

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

1. Описание на постигнатите резултати

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

Изследвано е електроотлагането на мед в галваностатичен режим при сравнително високи плътности на тока: 3,5;4,0; 4,5 и 5 A/dm². В предишни изследвания отлагането е проведено при стойности от 0,5 до 3 A/dm², където се получават плътни и здрави медни покрития. При по-високите плътности на тока покритията са по-рехави и

ронливи, което смущава определянето на добива по ток. Въпреки това експериментите при тези параметри са проведени успешно и са получени ценни данни за добива по ток и за морфологията на покритията, охарактеризирана с оптичен металографски микроскоп и направена визуална оценка. Получените резултати са сравнени с предишни изследвания на подобни системи в присъствие на цинкови йони. Чистите медни покрития са по-компактни в сравнение с тези, съдържащи цинк, но с увеличаване на плътността на тока добивът по ток спада, а самите покрития преминават в прахова форма. Проведените експерименти и получените резултати ще послужат за база за сравнение при поетапно усложняване на електролитите с електрохимични добавки, примесни йони, други целеви метали и свободна сярна киселина. (Г. Ходжаоглу)

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

През отчетния период е изследвано елиминирането на флуорните йони в състава на промишлени електролити чрез добавяне на алуминиев сулфат при повишена температура. За разлика от предходни експерименти при стайна температура, при 40°C реакцията между свободните флуорни йони и алуминиевите йони протича много по-бързо и пълно. При добавяне на двойно подстехиометрично, стехиометрично и двойно надстехиометрично количество алуминиеви йони спрямо флуорните йони в изследвания електролит са постигнати съответно 50%, 75% и 95% елиминиране на флуора. Получените резултати показват, че температурата има решаващо значение за подобряване на процеса, което има и практическо приложение в реални промишлени условия, където електролитите достигат до 40°C. Достигнатата максимална степен на елиминиране е осъществена при рН 5,4, което е по-ниско от оптималното рН за протичане на реакцията между флуорните и алуминиевите йони. По отношение на рН са направени опити за титруване на пробите до по-високо рН, но тогава цинковият сулфат преципитира. При титруване в присъствие на алуминиев сулфат е наблюдаван интересен ефект като последният преципитира преди цинковия сулфат. Проведени са и опити за повишаване на рН и на кисели електролити тип ГС-8 и ГС-18, които съдържат свободна сярна киселина с помощта на цинков оксид с последващо третиране с алуминиев сулфат. Получените резултати показват, че от двата подхода, с повишаване на температурата и корекция на рН, по-перспективен е първият. По време на експерименталната работа е наблюдавано намаляване на концентрацията на флуорните йони в състава на промишлените цинково-сулфатни електролити от различните стадии на очистка, което вероятно се дължи на протичането на физикохимични процеси на утаяване с течение на времето. За преодоляване на проблема към промишлените електролити целенасочено бе добавен свободен флуор под формата на натриев флуорид. (Г. Ходжаоглу, Ф. Ходжаоглу)

Изготвен е отчет по Договор между ИФХ-БАН и КЦМ-Пловдив на тема: „Елиминиране на вредното влияние на флуора при електроекстракцията на цинк“.

Отчетът съдържа експериментална част, която включва експериментални резултати от последните две години по измерване на флуорни йони с помощта на флуор йон селективен електрод в присъствие на алуминиев сулфат. Резултатите са обобщени и са направени изводи за всяка тествана система. Отчетени са предимствата и

недостатъците на алуминиевия сулфат за елиминиране на флуора (Г. Ходжаоглу, Ф. Ходжаоглу).

Отчетът е подкрепен с приложения както следва: **Приложение 1:** Методи и материали за отстраняване на флуор от водни разтвори, Патентна справка. (*проф дхн Иван Кръстев*); **Приложение 2:** Методи и материали за отстраняване на флуор от водни разтвори, Литературен обзор, Публикации в научната литература 2010-2018 г. (*проф. дхн Иван Кръстев*); **Приложение 3:** Константи на устойчивост и стехиометрия на комплексните съединения на флуора с различни метали. (*проф. дхн Иван Кръстев*); **Приложение 4:** Цитратен метод за анализ с флуор йон селективен електрод в присъствие на алуминиеви йони (Г. Ходжаоглу); **Приложение 5:** Стехиометрични изчисления при използване на натриев флуорид и алуминиев сулфат. (*асоцииран член Цветан Добрев*).

Резултатите по Договора и информацията от Приложенията на Отчета са докладвани през годината на работна среща в КЦМ-Пловдив (Ф. Ходжаоглу, проф. дхн Иван Кръстев). Договорът е приключен успешно и са начертани насоки за бъдещи изследвания и договорни отношения с КЦМ-Пловдив.

Част от резултатите са докладвани на Юбилейна научна сесия, посветена на 100-годишнината от рождението на академик Георги Близнаков на 18.11.2020г с работно заглавие: «**Екраниране на вредното въздействие на алуминиевите йони с цитратен буфер при измерване на свободен флуор с йон-селективен електрод**».

2.Работен колектив за 2020 г.

Задача 1: д-р Г. Ходжаоглу

Задача 2: д-р Г. Ходжаоглу, гл. ас. д-р Ф. Ходжаоглу, дхн Ив. Кръстев

Ръководител на задача: дхн Ив. Кръстев (покойник)

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

1. Описание на постигнатите резултати

CEST Project 1.000.000 Electrochemistry in lubricants (ECiL).

Продължиха изследванията върху електрохимичното отнасяне на масла. Отчетени са два етапа от проекта.

2. Публикации

Изследванията са поверителни и резултатите засега не подлежат на публикуване.

3. Работен колектив от ИФХ за 2020 г.

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

Ръководител на задача: д-р М. Монеv

ПО ТЕМАТИКА 2: Наноразмерни фази и явления, кристалizacionни 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

Едно от основните научни постижения през изтеклата година е откритият чисто ентропиен преход на междуфазово разслояване в система от взаимно отблъскващи се полимерни верижки с еднаква дължина, които се различават единствено по степента си на твърдост - вж. №5. Над определена (критична) концентрация такива полимери образуват течни кристали с нематична, а при повишена плътност, смектична ориентация. Тъй като двете компоненти на такава бинарна система не взаимодействат притегателно, известният критерий на Flory-Huggins за фазово разслояване е неприложим, поради което е използван алтернативен критерий, предсказващ кога може да се наблюдава фазово разделяне. Интересен аспект е намерената критична точка, над която получената фазовата диаграма предсказва разслояване на бинарната система на две нематични фази, различаващи се единствено по степента на твърдост на компонентите си - полимерни верижни молекули (*Андрей Милчев* в сътрудничество с *Sergei A. Egorov, Jiarul Midya, Kurt Binder* и *Arash Nikoubashman*)

Изследвано е влиянието на твърдостта на полимерните молекули (например, ДНК) върху прехода на адсорбция върху твърда повърхност - вж. №2, 3. С помощта на молекулна динамика беше изследвана адсорбцията на различни по дължина и твърдост полимерни вериги и беше установено, че критичният потенциал на адсорбция се мени като $\epsilon_{cr} \sim l_p^{-1/3}$, където l_p е характерната степен на твърдост (т.н., персистентна дължина) на полимерната молекула, т.е. колкото по-твърди са полимерите, толкова по-лесно се адсорбират. Интересно е, че при прехода самата l_p се удвоява, т.е., двумерните конфигурации на вече адсорбираните верижки са ефективно 2 пъти по-твърди отколкото в неадсорбирано 3-мерно състояние. Резултати са от значение за коректната интерпретацията на многочислени експерименти с адсорбирани ДНК-молекули (*Андрей Милчев* и *K. Binder*).

В светлината на бурното развитие на съвременните композитни материали с вградени наночастици в полимерната матрица, беше изследвана зависимостта на дифузионния коефициент на наночастици, D , в полимерна стопилка от големината (радиуса) на наночастиците R_n , вж. №4. Докато за големи наночастици с радиус, надвишаващ инерчния радиус на полимерите, R_g , тази зависимост се описва от закона на Стоукс-Айнщайн, $D \sim 1/R_n$, при достатъчно малки наночастици, $R_n < R_g$, симулационният експеримент дава зависимост $D \sim 1/R_n^2$, което позволява да се оценят и коригират различните приближения, залегнали в използваната Теория на Свързаните

Трептения (Mode Coupling Theory), която описва дифузията във вискозна полимерна среда. Работата е докладвана от Христина Попова устно на "СТРАНСКИ-КАИШЕВ КОЛОКВИУМ по ФАЗООБРАЗУВАНЕ и КРИСТАЛЕН РАСТЕЖ" и с постер на Единадесета научна сесия "Младите учени в света на полимерите" (*Христина Попова и Андрей Милчев* в сътрудничество със *Sergei A. Egorov*).

Особено интересно изследване, завършено през 2020 г., беше посветено на образуването на микронишки от биологичен хидрогел, подобни на влакната от паяжина, вж. №1. Преходът от мицелна към фибрилна фаза при разтягане на гела беше изследван с молекулна динамика и бяха установени условията, при които се получават стабилни нишки, които се запазват и след завършване на деформацията. Намерено е, че критично условие за това е достатъчно високата скорост на разтягане, след което нишките не релаксират обратно до изходната фаза на мицели в гела. По този начин са намерени подходящите условия за получаване на фиброматериали в естествена биологична среда (*Андрей Милчев* в сътрудничество с *J. Zidek* и *J. Jancar*).

Генерирана е моделна система от контролирано меки капсули-мембрани (моделни сферични триангулирани мембрани). С метода на Молекулна динамика се изучава динамиката на тези меки капсули с различни размери, в органична среда и адсорбцията върху твърди повърхности. Проведени са изследвания на транслокационното време (време на преминаване) на мембрани през отвори (канални с различни размери) под действие на външно налягане (*Андрей Милчев* и *Богдан Рангелов*).

2. Публикации

1. J. Zidek, A. Milchev, J. Jancar, Dynamic responsive formation of nanostructured fibers in a hydrogel network: a molecular dynamics study, *Frontiers in Chemistry* 8 (2020) 120, doi:10.3389/fchem.2020.00120, IF=3.994
2. A. Milchev, K. Binder, How does stiffness of polymer chains affect their adsorption transition?, *Journal of Chemical Physics*, 152(2020), 064901 (2020); doi:10.1063/1.5139940, IF=2.991
3. A. Milchev, K. Binder, Semiflexible polymers interacting with planar surfaces: weak versus strong adsorption, *Polymers* 12 (2020), 255, doi: 10.3390/polym12020255, IF=3.426
4. Hristina Popova, Sergei A. Egorov, and Andrey Milchev, Nanoparticle diffusion in polymer melts: molecular dynamics simulations and mode-coupling theory, *J. Chem. Phys.* 152 (2020) 234902 doi:10.1063/5.0005301 IF=2.991
5. Andrey Milchev, Sergei A. Egorov, Jiarul Midya, Kurt Binder, and Arash Nikoubashman, Entropic unmixing in nematic blends of semiflexible polymers, *ACS Macro Lett.* 9 (2020) 1779–1784, doi:10.1021/acsmacrolett.0c00668, IF=5.740
6. K. Binder, S.A.Egorov and A. Milchev, Slit pore confinement of semiflexible polymers — interplay of adsorption and liquid-crystalline order, in *World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology — Vol. 20, Soft matter and biomaterials on the nanoscale, The WSPC Reference on Functional Nanomaterials — Part I, Volume 1: Soft Matter under Geometrical Confinement: From Fundamentals at Planar Surfaces and Interfaces to Functionalities of Nanoporous Materials*, ISBN 978-981-121-806-4 (ebook for institutions), Copyright © 2020 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

3. Работен колектив за 2020 г.

проф. д-р Андрей Милчев, проф. д-р Богдан Рангелов, гл.ас. д-р Христина Попова

Ръководител на задача: д-р Андрей Милчев

Задача 2.1.2. Компютърно моделиране на растежа на твърди многокомпонентни структури и кристални повърхности

1. Описание на постигнатите резултати.

Моделирана е система (Монте Карло симулации) от „молекули“ със силно пространствено и амплитудно анизотропни взаимодействия (т.нар. patchy particles) в двумерна среда, като е изследвана зависимостта за осъществяване на полиморфни фазови преходи от дисперсията в разпределението на отделните „пачове“, както и възможността за кристализация на т.нар. ко-кристали (co-crystals) при симулации с два вида „молекули“, различаващи се по взаимното разположение на пачовете си. Определени са условията – температура и концентрации, при които е възможно да се изгради ко-кристал с трихексагонална периодична двумерна решетка. Подготвен е ръкопис с работно заглавие „2D Monte Carlo simulation of co-crystal formation: theoretical approach to the phenomenon“ с автори *Богдан Рангелов и Христо Ханев*.

Изследвано е влиянието на степента на отблъскване върху процеса на групиране на стъпала в условия на растеж, дестабилизиран от дифузия на адатомите нагоре или надолу по стъпалата. Включването на отблъскване между стъпалата предотвратява тяхното сливане и образуването на макростъпала и води до получаването на групи, състоящи се предимно от гъсто разположени единични стъпала. Получени са универсални скейлингови зависимости на височината и ширината на групите от стъпала, на средния наклон на групите, както и на размера на макростъпалата от степента на отблъскване при двете посоки на дифузия на адатомите. Установено е, че групирането на стъпалата се описва от две различни във времевата си еволюция пространствени скали – първата неизменно е височината на групата, докато втората се мени при въвеждане на отблъскване между стъпалата и вместо размера на макростъпалата значима става ширината на групата. Установено е също така, че отблъскващото взаимодействие между стъпалата влияе по различен начин върху процеса на групиране в зависимост от посоката на дифузия на адатомите. Резултатите от това изследване са обобщени, подготвен и изпратен е ръкопис, публикуван в списанието *Crystal Growth and Design*. (*Христина Попова* съвместно със сътрудници от Института по физика на ПАН и от Физически факултет на СУ.)

Започнато е изследване на поведението на вицинални повърхности (без взаимодействие между стъпалата) в условия на растеж, дестабилизиран от обратен Ерлих-Швьобелов бариер, разглеждан като друг възможен източник на нестабилност. Разработена е симулационна процедура за измерване на средно-квадратичната грапавост (RMS) на вициналната повърхност, която е изследвана като допълнителна характеристика на разглеждания модел, заедно със средния размер N на групите от

стъпала. Проведен е обстоен скейлингов анализ на тези две характеристики в условия на дифузионно-контролиран растеж. Установено е, че средният размер на групите от стъпала и средно-квадратичната грапавост на вициналната повърхност нарастват с времето по един и същи скейлингов закон. Изследвани са диаграмите на стабилност на вициналната повърхността в зависимост от концентрацията на адатомите и ширината на терасата в дифузионно-контролиран режим на растеж и са определени оптималните стойности на параметрите на модела, при които повърхността остава стабилна към процеса на групиране на стъпала и/или награвяване. Работата по тази задача ще продължи и през следващата година (*Хр. Попова* и сътрудници).

2. Публикации

1. Hristina Popova, Filip Krzyżewski, Magdalena A. Załuska-Kotur, and Vesselin Tonchev, Quantifying the Effect of Step–Step Exclusion on Dynamically Unstable Vicinal Surfaces: Step Bunching without Macrostep Formation, *Cryst. Growth Des.* 20(2020), 7246-7259, DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00927, IF: 3.972, Q1.

3. Работен колектив за 2020 г.

проф. д-р Богдан Рангелов, (проф. дхн Христо Нанев - асоцииран член на ИФХ),
гл. ас. д-р Христина Попова

Ръководители на задача: проф. д-р Богдан Рангелов
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

Написана е научна статия, разглеждаща проблеми на температурно-зависимия растеж на кристали от белтъци (апоферитин), които притежават несъществена зависимост на разтворимостта им от температурата. За интерпретация на експерименталните резултати е използван подход, чрез който едновременно се отчитат както ограничения от процеси на повърхността на кристала растеж, така и дифузионно-ограничения растеж. От получените стойности за дифузионната скоростна константа на растеж на апоферитинов кристал върху подложка е изчислен ефективният дифузионен коефициент на белтъка при различните използвани температури. От получените стойности за скоростта на растеж, контролирана от процесите на повърхността на кристала, е оценен механизмът на кристален растеж. Като най-вероятен е установен механизмът на кристален растеж посредством двумерно зародишообразуване (birth-and-spread growth), при сравнителен анализ и на спирален механизъм, и на нормален механизъм на кристален растеж. Получени са и стойности за кинетичния коефициент на растеж на октаедричните стени $\{111\}$ на апоферитиновите кристали. Показано е, че

дифузионният контрол може да е от съществено значение дори и за кристали под размер от 20µm. Статията (original article) е публикувана в *CrystEngComm*. (И. Димитров) Авторът изказва благодарности за незаменната помощ и регулярна подкрепа от страна на чл.-кор. Д. Каичиев.

Подготвена е статия, разглеждаща проблеми при зародишообразуването на кристали от белтъци (апоферитин), които притежават несъществена зависимост на разтворимостта им от температурата. В рамките на класическата теория на зародишообразуване е показано, че кинетични фактори могат значително да повлияят зависимостта на скоростта на зародишообразуване ($m^{-3} s^{-1}$) от температурата, променяйки съществено хода на предвидената от теорията зависимост. Научната статия (short notes) е публикувана в *Journal of Biological Physics*. (И. Димитров). Авторът изказва благодарности на чл.-кор. Д. Каичиев за цялостното съдействие в хода на изследването.

Изследвана е кристализацията на белтъци (лизозим), притежаващи силна зависимост на разтворимостта им от температурата, в условия на рязко охлаждане на подситени кристализационни разтвори. Основната цел е да бъде оценено влиянието на началната температура на инкубиране на белтъчните разтвори върху зародишообразуването след охлаждане. Понастоящем изследването е в процес на подготовка на статия. (П. Еленска, И. Димитров)

Направена е оценка на кристализационните условия за по-бързо нарастване на единични лизозимни кристали и достигане стените на кристализационната система. По литературни данни е разгледана разтворимостта на тетрагоналните лизозимни кристали при различна температура, рН и концентрация на натриев хлорид. Проведени са пресмятания по уравнението за линейната скорост на растеж на единичен кристал за оценка на времето за нарастване до определен размер. Направените разглеждания показват, че за потискане на фактора температура и за ускорен растеж могат да се използват по-високи концентрации на натриев хлорид, а пресищането да се варира с изменение на стартовата концентрация на изследвания белтък. При използване на температурата като инструмент за кристализация може да се използват по-високи концентрации на белтък и по-ниски на натриев хлорид, но се удължават времената за нарастване. На базата на направената оценка е избран метод за експериментално осъществяване на задачата по нарастване на единични лизозимни кристали в капилярни системи до запълване стените на съда чрез използване на термоелектрично охлаждане/нагреване на стъклена подложка и растеж в обема на стъклена капиляра с различен диаметър. Предвижда се работа в режим на постоянна температура и в режим с промяна на температурата. През годината необходимите материали за осъществяване на експеримента са набавени, а изчисленията по задачата са проведени по време на дистанционната работа. Експерименти по нарастване не са провеждани. Задачата ще бъде продължена през 2021 г. (Ф. Ходжаоглу)

Получени са допълнителни резултати за ефективността на електронно устройство АВ-3 за превенция на отлагане на котлен камък. Работата на устройството е оценена в предишни изследвания чрез мониторинг на рН и сравняване масата на карбонатните частици в присъствие и отсъствие на външното въздействие. Освен рН и тегловните измервания, са отчетени времената за филтруване и подналягането при филтруване. По този начин е придобита ценна информация от процеса на филтруване и е постигната

висока чувствителност за оценка работата на устройството. Въпреки постигната чувствителност на гравиметричните и филтрационните параметри и отчетливата разлика в присъствие и отсъствие на външното въздействие, може да се направи изводът, че работата на тестваното устройство при работна честота от 2 kHz в лабораторни условия е нискоефективна. На базата на получените резултати от предходните и текущата година е оформена научна публикация, която търпи последни корекции и ще бъде изпратена в подходящо списание. Част от резултатите са докладвани на постерен доклад по време на „Юбилейна научна сесия, посветена на 100 годишнината от рождението на академик Георги Близнаков“, организирана от ИОНХ и СУ. (Ф. Ходжаоглу)

2. Публикации

1. Ivaylo L. Dimitrov, Temperature-dependent growth of protein crystals with temperature-independent solubility: case study of apoferritin, Cryst. Eng. Comm. 22, 4478–4488 (2020).
2. Ivaylo L. Dimitrov, Kinetic factors may reshape the dependence of crystal nucleation rate on temperature in protein bulk solution, J. Biol. Phys. (2020). [doi:10.1007/s10867-020-09558-1](https://doi.org/10.1007/s10867-020-09558-1)

3. Работен колектив за 2020 г.

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

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

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

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

1. Описание на постигнатите резултати.

Завършени са изследванията с нови състави, отделящи различни количества диопсид (между 40 и 70 %). В Италия са извършени и синтези с микровълнова пещ. Структурата на част от образците, получени с микровълнов синтез, и на съответните проби, получени с традиционна термообработка, са изследвани допълнително в ИФХ-БАН и ИИКТ-БАН. Получените резултати показват, че при използване на микровълнова пещ и екстремни скорости на нагряване общата остатъчна поръзност намалява около два пъти като отворената поръзност се елиминира изцяло. В същото време кристалността на образците не се мени, което е предпоставка за значително подобряване на свойствата на синтерованите съгло-керамики. (А. Караманов, И. Георгиев от ИИКТ и колеги от Университет Модена, Италия)

Във връзка с изследвания на структурата и връзката между фазообразуване и спичане в синтерована стъкло-керамика от нано стъклен прах в системата $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-B}_2\text{O}_3$ е показано, че причината за създаване на допълнителна порьозност не е свързана със затруднения при спичането, а се дължи на отделянето на газова фаза при кристализацията и ре-кристализацията на използваните нано прахове. Работата е публикувана в *J. Non Cryst. Solids* (А. Караманов, Е. Караманова в сътрудничество с S. Smiljanić, S. Matijašević, J. Nikolić, V. Savić, S. Grujić от Сърбия)

Продължи работата по оформянето на научните публикации, свързани със съвместни ДТА и дилатометрични изследвания на синтеровани диоксидни стъклокерамики, които би трябвало да приключат през следващата година. В първата от тях се обобщава промяната на кинетиката (активираща енергия и реакционен порядък) при промяна на гранулометрията на използвания стъклен прах. При втората се показва, че синтеровъчната способност би могла да се оцени с ДТА тест по оценка на екзо-ефект с нисък интензитет, който се наблюдава между температурите на застъкляване и кристализация (К. Аврамова, А. Караманов).

Започнато е съвместно изследване с доц. Ружа Харизанова от ХТМУ за ефекта от промяната на съотношението $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ върху кинетиката на обемна кристализация в стъкла с магнитни свойства, съдържащи железни и титанови оксиди. Промяната се осъществява с добавяне на различни количества графит в шихтата преди топенето на изгодните стъкла. С помощта на ДТА и експерименти при различни скорости на нагриване беше изследвана промяната в кинетиката на неизотермична кристализация на образци от стъкла с нарастващо процентно съдържание на въглерод. Освен очакваното намаляване на вискозитета, при високи добавки на въглерод (2%) се наблюдава и интересна промяна на реакционния порядък, която до момента не е обяснена. Вероятно тя е свързана с промени във фазовия състав, което частично е потвърдено от предварителни XRD анализи (А. Караманов, К. Аврамова, Г. Авдеев).

Участие в научни изследвания извън плановата задача

Направени са опити за търсене на модели за тълкуване на данните за заразяване и смърт от COVID-19, както и за предсказване на динамиката на процесите. Идеята е от една страна да се интерпретират конкретните данни, но също така да се търсят общи модели, кореспондиращи с добре известната кинетика на кристален растеж. (К. Аврамова съвместно с В. Тончев и И. Аврамов).

2. Публикации

1. A. Karamanov, S. Smiljanić, E. Karamanova, S. Matijašević, J. Nikolić, V. Savić, S. Grujić, Sintering, crystallization and foaming of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-5B}_2\text{O}_3$ glass powders: effect of the holding time. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 544 (2020) 120168.

3. Участие в проекти

1. ФНИ ДН 19/7 „Теория и приложение на синтер-кристализация”.
2. ФНИ КП-06-Н27/14 “Изследвания върху синтеза и структурата на керамични пигменти от чисти и отпадъчни суровини, с приложение за силикатната индустрия“.

съвместно с Университет "Проф. д-р Асен Златаров"

3. ФНИ КП-06-Н27/6, „Дигитална лаборатория за много-машабно моделиране и охарактеризиране на порести материали: интердисциплинарен подход“, съвместно с ИИКТ-БАН (ИФХ-БАН не партньор в проекта)

4. Работен колектив за 2020 г.

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

Ръководител на задача: проф. д-р Александър Караманов

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

1. Описание на постигнатите резултати

Успешно продължи работата с нови материали от отпадни суровини от металургичните производства (70 % шлака). Бяха проведени изследвания върху кинетиката на синтероване на новите материали при различни скорости на нагриване и в различна атмосфера - въздух и аргон. Получените данни бяха анализирани числено в рамките на кинетичния модел на Ченг и от резултантните криви беше изчислена активиращата енергия на синтероване. Беше установено, че в аргонова атмосфера активиращата енергия е по-ниска, в сравнение с тази във въздушна среда. При по-високи температури бяха поучени пено материали с различна структура и кристалност (Н. Йорданов, А. Караманов). Някои от получените нови образци бяха подложени на измервания с 3-D компютърна томография в ИИКТ-БАН за морфологични анализи, измерване на плътността и определяне на порьозността в обемите на образците. Бяха проведени и различни SEM и XRD анализ.

Във втората половина на годината беше написан ръкопис на статия, озаглавена “Sintered glass-ceramics, self-glazed materials and foams from metallurgical waste slag” със съавтори Н. Йорданов и А. Караманов. Статията е изпратена за печат в Waste Management. Започна работа и по втора публикация с готови данни, събрани през годината с работно заглавие “Kinetics of sintering of glass-ceramics from industrial waste and the influence of the atmosphere on sintering and foaming” (Н. Йорданов и А. Караманов с колеги от ИОНХ и ИИКТ-БАН).

По покана на списание Open Ceramics (Gold Open Access of Journal of European Society, бе подготвена публикация със заглавие „Sintering and phase formation of ceramics based on pre-treated municipal incinerator bottom ash“. Тя е приета за печат и се очаква да е „on line“ до края на годината (А. Карманов, Е Караманова и колеги от Университета в Модена, Италия)

Започна работа и по втора част на тази публикация с предварително заглавие „Structure and phase composition of ceramics based on pre-treated municipal incinerator bottom ash“. Целта е да се уточни и обясни механизмът на спичане и фазообразуване в

нов тип керамики с висок процент индустриални отпадъци, в които отсъстват традиционните за керамичната индустрия топители (А. Карманов, Е. Караманова). Изследваният механизъм е принципно различен от този, който управлява спичането на традиционните керамики от системата кварц, глина и фелдшпат.

Монтирана е и е пусната в действие нова апаратура за XRF анализ. Уточнени са редица детайли при пробоподготовката и успешно започна определянето на редица състави на индустриални отпадъци (Р. Рашков, Г. Авдеев, Д. Тачев). Очаква се след назначаването на новите членове на колектива да се проведе и втората част от курса на обучение, след което да започнат и експерименти за определяне на концентрация на разтвори и за „мапинг“. Бяха извършени и редица тестове с апаратурата за измерване размер на частици и др.

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

2. Публикации

1. Karamanov, A., Hamzawy, E. M., Karamanova, E., Jordanov, N. B., & Darwish, H. (2020). Sintered glass-ceramics and foams by metallurgical slag with addition of CaF₂. *Ceramics International*, 46(5), 6507-6516.
2. Karamanov, Karamanova, Barbieri, Andreola, Shabah, Taurino, „Sintering and phase formation of ceramics based on pre-treated municipal incinerator bottom ash“. *Open Ceramics* (in press)

До момента по тематиките 2.3.1 и 2.3.2 са отчетени над 200 цитата за 2020 г.

3. Работен колектив за 2020 г.

проф. д-р Александър Караманов, инж. химик Емилия Караманова, ас. д-р Николай Йорданов, Марчела Йорданова (доц. д-р Георги Авдеев, проф. д-р Драгомир Тачев, доц. д-р Рашко Рашков, Искра Пироева)

Ръководител на задача: проф. д-р Александър Караманов

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

1. Описание на постигнатите резултати.

С метода на модулирана диференциална сканираща калориметрия са измерени 7 различни състава на стъкла от системата Na₂O-PbO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂. Определени са реалната и имагинерната част на комплексните специфични топлини, температурите на застъкляване при различни честоти на модулация, което от своя страна позволява изчисляване на активиращите енергии за структурна релаксация. Построена е зависимостта на активиращата енергия E_a от молното съдържание на олово оксид. Рязкото намаляване както на E_a, така и на T_g на изследваните стъкла се дължи главно на еквимоларното заместване на Na₂O с PbO. Работи се по публикация с работно

заглавие : "Determination of Complex Heat Capacities and Activation Energies for Structural Relaxation of multicomponent borate glasses" (Д. Тачев и Цв. Василев в сътрудничество с Христина Цветкова от ИОНХ-БАН).

Завършено е изследването на зависимостта на структурната температура при различни скорости на охлаждане в интервала от 2К/мин до 200К/мин) със стандартна диференциална сканираща калориметрия на комерсиална проба от фирмата „Сензорнайт“. Данните се обработват и анализират. Към момента няма яснота каква е перспективата за евентуално публикуване на получените резултати (Ц. Василев).

Участие в научни изследвания извън плановата задача:

С помощта на радиографско заснемане в томографски апарат SkyScan 1272 е измерено свиването на 20 корена от човешки зъби. Разработена е процедура за измерване на дължината на корена по радиографските снимки. Показано е, че свиването на корена с времето се описва добре с логистична функция. Максималното измерено свиване при 240 минути сушене е 1.4% а минималното - 0.5%. Въз основа на тези данни е направена оценка на механичните напрежения в корена и са съпоставени с механичните свойства на дентина. По този начин е оценена вероятността за спукване на зъбния корен при първо изсушаване. Чрез томографски наблюдения е показано отваряне на пукнатина в зъбен корен при сушене и нейното затваряне при омокряне. Резултатите са от значение за томографския метод за изследване на напукването на зъбния дентин при обработка със зъболекарски инструменти. В напреднал стадий на подготовка е статия с работно заглавие „The effect of experimental conditions in root dentin microcracks detection by micro-computed tomography“ (Д. Тачев и Цв. Василев в сътрудничество с И. Ценова-Илиева и Е. Карова от Факултета по стоматология на Медицински университет – София).

С помощта на методите на IR спектроскопия и SEM анализ бе установено, че ренийт се натрупва във вакуолите на клетките на листата на люцерна като водоразтворими кристали от калиев перренат. Въз основа на този факт са разработени две прости процедури за 100% извличане на рений от растителен материал. Установено е, че клетъчните мембрани губят биологичните си функции след изсушаване или замразяване на растението с течен азот и в резултат на това ренийт може лесно да бъде извлечен чрез на кисване на растителната маса във вода за кратко време. Простотата на изпълнение без използване на вредни реагенти и специално оборудване са основното предимство на предложените процедури. Те са подходящи за приложение в аналитична практика за бързо определяне на съдържанието на рений в растителността и при фитодобива на рений за екологично производство на амониев перренат. Работата е готова и ще бъде изпратена за печат в следващите дни: „On the mechanism of rhenium accumulation in plants and possibilities for its extraction from plant material“, (Христина Цветкова-ИОНХ-БАН, Цветан Василев, Стела Атанасова-Владимирова).

2. Работен колектив за 2020 г.

гл.ас. д-р Цветан Василев

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

Лаборатория „Електронна микроскопия и микроанализ”

1. Научна дейност (извън тази, отчетена по научна задача 2.1)

Изследвани са механичните свойства на вакуумно отложени мултислоеве от TiN/ZrN върху стомана чрез катодно-дъгово разпрашване, като са променени дебелините на покритията и последващите режими на отгряване в инертна атмосфера. Намерени са оптималните режими (на отлагане и отгряване) за получаване на покрития с подобрени механични свойства. Изследването е публикувано в Journal of Physics: Conference Series (Б. Рангелов, съвместно с колеги от Централна лаборатория по приложна физика, Пловдив)

В сътрудничество с Технически университет, София са изследвани продуктите от изгарянето на биомаса, като основната цел на работа е да се оцени ефективността по отношение на енергийната ефективност на три различни вида агро-горски остатък от биомаса (рапица, мека дървесина и люспи от слънчоглед). Работата е изпратена за печат в сборник от конференция: EFEA 2021 (Б. Рангелов, Ст. Атанасова, в сътрудничеството с колеги от ТУ-София)

Изследван е йонообмен на барий в клиноптилолит за различна продължителност (2 h, 24 h, 72 h, 168 h, 12 d, 22 d) при стайна температура и 90 °C. Установено е, че обменът при 90 °C и стайна температура протича подобно до 2-ия час, но след това при стайна температура процесът се забавя. Очакванията бяха да се постигне пълен обмен, но в края на периода платото все още не е достигнато и 0,12 Ca²⁺ все още остават в структурата. С течение на времето вероятно може да се достигне пълен обмен или останалите калциеви катиони ще бъдат блокирани за по-нататъшен обмен. Работата е публикувана в Minerals (Искра Пироева в сътрудничество с колеги от Института по Минералогия и кристалография).

Процесите на третиране за отстраняване на Cs и Sr в радиоактивни отпадъци включват химическо утаяване и екстракция, адсорбция, йонообмен и др. Изборът на подходящ сорбент зависи от неговата ефективност спрямо определени радионуклиди, неговата механична и химическа устойчивост при специфични условия и неговата наличност - разходи, количества и производство. Зеолитите и особено клиноптилолита, са интензивно изследвани за третиране на замърсени течности. Клиноптилолитът от България е тестван за поемане на Cs⁺ и Sr²⁺ от бикатионни разтвори. Експериментите показват, че цезиевите и стронциевите йони се задържат от него. Работата е публикувана в Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (Искра Пироева в сътрудничество с колеги от Института по минералогия и кристалография)

NiCo₂O₄ е синтезиран чрез реакция на утаяване. Електрода NiCo₂O₄ / Ag показва добра каталитична активност както в редуцията на кислород, така и в реакциите на отделяне и показва стабилни характеристики на напрежението в продължение на 400 цикъла на заряд-разряд. Работата е публикувана в Bulgarian Chemical Communications (Искра Пироева в сътрудничество с колеги от Института по електрохимия и енергийни системи, БАН).

2. Публикации

1. T.M. Cholakova, L.P. Kolaklieva, Bahchedjiev, H.P., Kakanakov, R.D., B. Rangelov, N.T. Hristeva, Mechanical properties dependence on the modulation period in multilayered TiN/ZrN coatings, *Journal of Physics: Conference Series*, 1492 (1), (2020) art. no. 012036. DOI: 10.1088/1742-6596/1492/1/012036, статията е с SJR, без IF.
2. Tsvetelina Petrova, Iliyana Naydenova, Ricardo Ferreira, Stela Atanasova-Vladimirova and Bogdan Rangelov, Char Formed during Biomass Combustion and Gasification, EFEA 2021 (6th International Conference on Environment-Friendly Energies and Applications), издание на IEEE Xplore, индексира се по Scopus., под печат.
3. L. Dimowa, Z. Tzvetanova, O. Petrov, I. Piroeva, I. F. Ublekov, Powder XRD structural study of Ba²⁺ modified clinoptilolite at different stages of the ion exchange process conducted at two temperature regimes— room temperature and 90 °C, *Minerals* 10 (11) (2020)938-954; doi:10.3390/min10110938, SJR (Scopus):0.494, JCR:-2.38 Q2 (Scopus)
4. N. Lihareva, O. Petrov, L. Dimowa, Y. Tzvetanova, I. Piroeva, F. Ublekov, A. Nikolov, Ion exchange of Cs⁺ and Sr²⁺ by natural clinoptilolite from bi-cationic solutions and XRD control of their structural positioning, *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.*323 (3) (2020) 1093-1102. SJR (Scopus):0.36, JCR-IF (Web of Science):2.3 Q2 (Scopus)
5. D. Nicheva, B. Abrashev, I. Piroeva, V. Boev, T. Petkova, P. Petkov, K. Petrov, NiCo₂O₄/Ag as catalyst for bi-functional oxygen electrode, *Bulgarian Chemical Communications*, 52 (2020) 68-72. SJR (Scopus): 0.142, JCR-IF (Web of Science):0.232

3. Сервизна дейност

В края на 2020 година е установен дефект в захранващ високоволтов кабел към електронен микроскоп JEOL JSM 6390, и с финансовата подкрепа на проект ИНФРАМАТ, договор D01 – 284/17.12.2019 с МОН е доставен нов кабел, който предстои да бъде монтиран и да бъде извършена цялостна сервизна поддръжка на апарата. През цялата година (с изключение на м. юли и м. август) лабораторията е работила непрекъснато и е обслужвала повечето от научните задачи на ИФХ - текущи и такива по проекти с ФНИ (200 часа за годината), както и работа с външни клиенти (200 часа за годината). През 2020 основни клиенти на лабораторията извън системата на БАН са били: Сенсата Технолоджис; Уолтопия; Техкерамик; СигмаТек, Бургас; Бер-Хелла Термоконтрол; МУ, София; МУ, Пловдив; Минно Геоложки университет; ТУ, София; Химикотехнологичен и металургичен университет ,София; Университет "Проф. д-р Асен Златаров", Бургас; Софийски университет. От институтите на БАН са извършвани изследвания за: Институт по обща и неорганична химия; Централна лаборатория по слънчева енергия и нови енергийни източници; Институт по Органична Химия с Център по Фитохимия; Институт по физика на твърдото тяло; Институт по електрохимия и енергийни системи; Институт по електроника; Институт по минералогия и кристалография; Геологически институт; Институт по оптически материали и технологии.

В сервизната дейност на лабораторията е участвал студент *Стоян Стоянов*, който е извършвал и анализи с оптичен микроскоп AxioScope5.

4. Участие в проекти

1. Център за върхови постижения, *Национален център мехатроника и чисти технологии*, проект BG05M2OP001-1.001-0008 - (Б. Рангелов и Ст. Атанасова)
2. ИНФРАМАТ - договор D01 – 284/17.12.2019 с МОН (Б. Рангелов и Ст. Атанасова)
3. ДН 19/7 с МОН (Б. Рангелов, Ст. Атанасова и И. Пироева)
4. Център за компетентност *Чисти технологии за устойчива околна среда –води, отпадъци, енергия за кръгова икономика*, BG05M2OP001-1.002-0019 (И. Пироева)

5. Работен колектив за 2020 г.

проф. д-р Богдан Рангелов, гл. ас. д-р Стела Атанасова, Искра Пироева, Стоян Стоянов

Ръководител на лаборатория „Електронна микроскопия и микроанализ“: проф. д-р Богдан Рангелов

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

1. Общо състояние на оборудването

През 2020 година в лаборатория „Лаборатория за рентгенови дифракционни методи и компютърна томография” беше извършена пълна профилактика на апарат за рентгено-фазов анализ Philips PW 1050 и генератор PW 1830. Направени бяха и постъпления за закупуване на консумативи за дифрактометър система Empyrean и микротомограф SkyScan 1272.

2. Сервизна дейност

За изминалата година са извършени над 100 анализи, включващи пълно фазово разчитане за различни външни клиенти. Сред тях са Аурубис, КЦМ, КОСТАЛ, Техкерамик- М- АД, Реставрация БЕНДИДА-ЕООД. От академичните клиенти ни се довериха ИФТТ-БАН, ИЕ-БАН, ЦЛ СЕНЕИ-БАН, ИК-БАН, Софийски университет „Св. Климент Охридски“ и Националната художествена академия. Общата сума за реализирани приходи възлиза на 8900 лв.

3. Обучение

В лабораторията се обучава редовен докторант Никола Мирчев, който успешно е положил изпитите, предвидени в учебната програма за годината. Темата на дисертацията е свързана с получаване на кермети с малък коефициент на термично разширение на базата на ZrW_2O_8 . Кубичният циркониев волфрамат е известен с изотропния си отрицателен коефициент на термично разширение (КТР) и би могъл да бъде използван за получаване на материали с контролиран КТР. Често срещан подход за създаване на такива материали е посредством включването на ZrW_2O_8 в композит. Най-голям интерес представляват композити на базата на метална свързка, защото

могат да бъдат използвани като топлоотвеждащи елементи в съвременната електроника. През 2020 година бяха получени композитни материали $\text{Cu/ZrW}_2\text{O}_8$ чрез химично покриване от разтвор, не съдържащ формалдехид. Те бяха охарактеризирани със СЕМ рентгенофазов анализ и томография. Беше установено, че отлагане, асистираното с ултразвук, води до получаване на плътни покрития с достатъчна дебелина и с най-добре запазена микроструктура. Така получените материали ще бъдат студено пресовани и изследвани с дилатометрия и рентгенова томография.

4. Публикации

Екипа на лабораторията активно участва в научните разработки на института. През 2020 година от името на лабораторията са публикувани 16 работи в съавторство.

1. R.G. Nikov, A.O. Dikovska, G.V. Avdeev, G.B. Atanasova, D.B. Karashanova, S. Amoruso, G. Ausanio, N.N. Nedyalkov, Single-step fabrication of oriented composite nanowires by pulsed laser deposition in magnetic field, *Mater. Today Commun.* (2020) 101717. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101717>.
2. D. Zgureva, V. Stoyanova, A. Shoumkova, S. Boycheva, G. Avdeev, Quasi natural approach for crystallization of zeolites from different fly ashes and their application as adsorbent media for malachite green removal from polluted waters, *Crystals*. 10 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.3390/cryst10111064>.
3. R. Palcheva, L. Kaluža, J. Moravčík, G. Tyuliev, L. Dimitrov, K. Jiratova, G. Avdeev, K. Tenchev, A. Spojakina, NiMo Catalysts Supported on Al-Based Mixed Oxide Prepared By Hydrothermal Method: Effect of Zn/Al Ratio and Addition of Silica on HDS Activity, *Catal. Letters*. 150 (2020) 3276–3286. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03232-w>.
4. R. Harizanova, S. Slavov, L. Vladislavova, L.C. Costa, G. Avdeev, C. Bocker, C. Rüssel, Barium titanate containing glass-ceramics - The effect of phase composition and microstructure on dielectric properties, *Ceram. Int.* 46 (2020) 24585–24591. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.247>.
5. R. Harizanova, I. Avramova, Z. Cherkezova-Zheleva, D. Paneva, R. Kukeva, R. Stoyanova, I. Gugov, I. Mihailova, D. Tzankov, M. Georgieva, G. Avdeev, C. Bocker, C. Rüssel, Spectroscopic investigations and magnetic measurements on iron-containing barium titanate glass-ceramics, *J. Non. Cryst. Solids*. 546 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120273>.
6. N.O. Golosova, D.P. Kozlenko, D. Nicheva, T. Petkova, S.E. Kichanov, E. V Lukin, G. Avdeev, P. Petkov, B.N. Savenko, High pressure effects on the crystal and magnetic structures of Co_3O_4 , *J. Magn. Mater.* 508 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166874>.
7. A. Petrova, G. Stefanov, S. Yaneva, G. Avdeev, A. Miteva, R. Petrov, Influence of Inert Particle Additives on Properties of Nano-Microcrystalline Alloys on Based on Al–Fe–V–Si, *Metallurgist*. 64 (2020) 253–262. <https://doi.org/10.1007/s11015-020-00990-1>.
8. R. Nikov, G. Avdeev, A. Dikovska, M. Koleva, N. Nedyalkov, Microstructural characterization of nanocomposites produced by laser ablation in a magnetic field, *J. Phys. Conf. Ser.* 1492 (2020) 012057. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1492/1/012057>.
9. T. Milenov, I. Avramova, A. Dikovska, G. Avdeev, J. Mladenoff, S. Kolev, E. Valcheva, Modification of thin carbon films by UV C light, *J. Phys. Conf. Ser.* 1492 (2020) 012030. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1492/1/012030>.

10. T. Milenov, I. Avramova, G. Avdeev, J. Mladenoff, D. Pishinkov, K. Genkov, A. Zypkov, S. Russev, A. Nikolov, N. Stankova, R. Velikova, S. Kolev, E. Valcheva, Modification of carbon black by thermal treatment in air atmosphere, *J. Phys. Conf. Ser.* 1492 (2020) 012063. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1492/1/012063>.
11. T. Tabakova, L. Ilieva, P. Petrova, A.M. Venezia, Y. Karakirova, L.F. Liotta, G. Avdeev, Complete benzene oxidation over mono and bimetallic pd-Au catalysts on alumina-supported y-doped ceria, *Appl. Sci.* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/app10031088>.
12. S. Kozhukharov, C. Girginov, D. Kiradzhiyska, A. Tsanev, G. Avdeev, Evaluation of the electrochemical performance of Ag containing aao layers after extended exposure to a model corrosive medium, *J. Electrochem. Sci. Eng.* 10 (2020) 317–334. <https://doi.org/10.5599/jese.820>.
13. M. Georgieva, G. Avdeev, V. Milusheva, D. Lazarova, M. Petrova, Investigation of the structure of copper coatings obtained by chemical deposition from formaldehyde-free solution on dielectrics, *Bulg. Chem. Commun.* 52 (2020) 28–34. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85091649731&partnerID=40&md5=e473b3a8793c2db71fb594c109ee8770>.
14. V. Zhelev, P. Petkov, G. Avdeev, V. Lilova, T. Petkova, Study of in2O3 Thin Films Doped with As as Active Layer in Position Sensitive Structures, *NATO Sci. Peace Secur. Ser. B Phys. Biophys.* (2020) 123–130. https://doi.org/10.1007/978-94-024-2018-0_10.
15. R. Harizanova, I. Gugov, I. Avramova, I. Mihailova, G. Avdeev, C. Rüssel, Phase composition and spectroscopic characterization of barium titanate containing glass ceramics, *NATO Sci. Peace Secur. Ser. B Phys. Biophys.* (2020) 331–340. https://doi.org/10.1007/978-94-024-2018-0_26.
16. T. Dilova, G. Atanasova, A. Og. Dikovska, G. Avdeev, M. Machida, M. Terakawa, P. Stefanov, N.N. Nedyalkov, Effect of Pd-decoration on the sensing properties of ZnO nanostructures, *Thin Solid Films.* 693 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137693>.

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

ПО ТЕМАТИКА 3: Дизайн, охарактеризиране и оптимизация на комплексни течни среди и наноструктурирани материали за приложения в медицината, фармацевцията, 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. Стратификация във водни пенни филми от Aerosol-OT:

Прецидни изследвания на Taylor показват образуване на стратифицирани пенни филми от sodium naphthenates като възможен механизъм за тяхната

стабилизация. Нафтените представляват клас повърхностно-активни вещества, за които се счита, че участват в стабилизирането на нежеланите емулсии при добива на суров петрол. Тези изследвания показват стъпково (step-wise) изтичане на филмите, както и образуването на дебели многоцветни филми (stain glass) от мицеларни и течно-кристални разтвори. Особеното при стъпковото изтичане е, че са наблюдавани до 10 стъпала с увеличаване на концентрацията. Това е в контраст със статистико-механичната теория на Henderson, според която не могат да се наблюдават повече от 3-4 стъпала при наличието на подредени сферични структури.

Целта на настоящето изследване е получаване на стратифицирани филми от моделна система (Aerosol-OT) и проверка на възможността за получаване на множество стъпала, както и на многоцветни филми. Използвани са мицеларни и течно-кристални разтвори, при което бяха потвърдени със сигурност образуването до 4 стъпала при ниските концентрации, както и на цветни stain glass филми при високите. Цветните филми се отличават с изключителна дебелина, като от анализа на нютоновите пръстени се вижда, че тя е от порядъка на стотици нанометри, вероятно достигаща и над 1 микрон. При дебелина на мицелите и/или бимолекулните течно-кристални слоеве от около 3 нм, това би означавало подредбата на стотици подобни структури във филмите. Освен това, в непосредствена близост до цветните площи могат едновременно да съществуват и хомогенни черни участъци (много тънки, около 20 нм), което създава интересната топологична картина на повърхностите на филма тип „небостъргачи“. Множество интересни процеси се наблюдават в цветните филми, като образуването на мрежи от канали и формирания с остри ръбове (енергетически неизгодни), транспортни магистрали за пренос на димпли от вътрешността на филма към периферията и др.

Към момента на нас не ни е известна в детайли организацията на АОТ молекулите в подредените филмите, но сме предложили една хипотеза за възможните структури в стратифицираните филми. Чрез схематично моделиране е представен анализ на влиянието на повърхностите на филма върху d-space разстоянието между подредените слоеве във филмите в сравнение с обемните разтвори. (Н. Панчев).

2. Доомплектоване на новата апаратура за получаване и изследване на тънки течни филми: конструиране и изработка на фотометрираща система, компенсационно стъпало на тъмен ток, термостатираща камера, антивибрационна система и др. (Г.Иванов, Хр.Христов)

2. Публикации

1. Dimi Arabadzhieva, Plamen Tchoukov, Elena Mileva, Impact of Adsorption Layer Properties on Drainage Behavior of Microscopic Foam Films: The Case of Cationic/Nonionic Surfactant Mixtures, *Colloids Interfaces* 2020, 4(4), 53; (Feature Article) <https://doi.org/10.3390/colloids4040053>; ISSN 2504-5377.
2. Gochev, G.G., Ulaganathan V., Retzlaff I., Gehin-Delval C., Gunes D.Z., Leser M., Kulozik U., Miller R., Braunschweig B., β -Lactoglobulin Adsorption Layers at the Water/Air Surface: 4. Impact on the Stability of Foam Films and Foams, *Minerals* 10(7) (2020) 1-19, Article number 636, DOI: 10.3390/min10070636, IF 2.380, Q2.

3. Участие в проекти

1. “Нови подходи към изследване на повърхностните и обемни свойства на самоорганизиращи се системи, получени от полимери, модифицирани с комбинация от флуоресцентни и хидрофобни присадки”, проект по ЕБР за съвместни изследвания между ИФХ и Институт по физикохимия “И. Маргулеску”, Букурещ, Румънска академия на науките, Е. Милева (ръководител), Д. Арабаджиева, Хр. Петкова, Хр. Христов
2. “Thin liquid films – fundamentals and applications“, посветен на 100 годишнината на Алексей Шелудко, ФНИ 2020 г., Л. Николов (ръководител), Е. Милева, Хр. Петкова

4. Работен колектив за 2020 г.

проф. дхн Е. Милева, доц. д-р Хр. Христов, доц. д-р Л. Александрова, доц. д-р Л. Николов, гл.ас. д-р Д. Арабаджиева, гл.ас. д-р Хр. Петкова, гл.ас. д-р Г. Гочев, гл.ас. д-р П. Чуков, Н. Панчев, инж. Г. Иванов

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. Определяне на белодробната зрялост на новородени от рисковите групи (преждевременно родени), чрез метода на тънкия течен филм и Brewster Angel микроскопия.

Неонаталният респираторен дистрес синдром (NRDS) засяга около 10% от новородените и е основна причина за смърт при недоносените деца. Той се развива в резултат на първична и/или вторична деактивация на алвеоларния сърфактант (AS), смес от липиди и белтъци със съществена за понижаване на повърхностно напрежение в алвеолите роля. Недоносените деца, с недоразвити бели дробове, развиват NRDS след раждането си. Поради тази причина ранната диагностика на белодробната зрялост е решаваща за своевременната клинична терапия. За момента белодробната зрялост се определя чрез биохимични и биофизични анализи на амниотична течност или трахеални аспирати от новородени. Взимането на проби с подобен произход е инвазивна и болезнена процедура. Ранната диагностика на дефицит на АС при новородени от рисковите групи изисква развитието на нови силно специфични, бързи и високо информативни методи.

Целта на настоящето изследване е да се определи белодробната зрялост на новородени от рисковите групи чрез метода на тънкия течен филм и Brewster Angel микроскопия. Изследвани са гастрални аспирати от недоносени деца с NRDS (родени в 26-32 гестационна седмица), деца родени в следствие на инвитро процедури, чиито майки са били подложени на кортикостероидна терапия, както и контролна група от здрави доносени деца. Първоначалните резултати показват, че както морфологията на монослоевите, така и вероятността за формиране на черни пенни филми от клиничните проби от гастрални аспирати, съществено се различават и при трите изследвани групи. (Христина Петкова, Румен Тодоров*)

2. Подготвен е Макет на Дисертация за присъждане на образователна и научна степен „Доктор“ на тема: „Изследване на повърхностните свойства на нов синтетичен пулмонарен терапевтичен препарат с цел оптимизиране на състава и начините за приложението му“, в който са разгледани възможностите за оптимизиране на състава на нов Пулмонарен Терапевтичен Препарат (ПТП) CHF5633 на италианската фармацевтична компания Chiesi, Parma, Italy, посредством изследване на влиянието върху повърхностните свойства на препарата, варирането на концентрацията на неговите компоненти (аналози на сърфактантни протеини и фосфолипиди, подбрани по подобие на съставките на природни ПТП). Изследванията са проведени по Модернизираният Микроинтерферометричен Метод на Шелудко-Ексерова и техниката на баланс на наляганията на Ексерова-Коларов-Христов за изследване на тънки течни филми.

Изследвано е и влиянието на вещества, които могат да се намират едновременно с ПТП в белия дроб, върху повърхностните свойства на този ПТП, като: други лекарствени препарати (кортикостеридите Budesonide и Beclomethasone), съставки на лекарствени препарати (Tween 80), и вещества продуцирани от болестотворни микроорганизми (рамнолипиди продуцирани от щама *Pseudomonas aeruginosa* BN 10).

Материалът е представен като макет на дисертация за придобиване на образователна и научна степен „Доктор“ на Колоквиума на секция „Повърхности и колоиди“, „Алексей Шелудко“ – ИФХ-БАН, с докладчик, кандидат-докторант Иван Терзийски и ръководител по изработване на представените резултати Румен Тодоров*. Темата на доклада е „Изследване на повърхностните свойства на нов синтетичен пулмонарен терапевтичен препарат с цел оптимизиране на състава и начините за приложението му“ Материалът е одобрен от този колоквиум и от Научния съвет на ИФХ и Иван Терзийски е зачислен за разработване на докторантура на самостоятелна подготовка по предложената тема, с научен консултант доц. д-р Лидия Александрова. (*И. Терзийски, Е. Милева, Л. Александрова*).

2. Публикации

1. A. Jordanova, H. Petkova, V. Stoyanova, A. Tsanova, E. Stoimenova, R. Todorov, E. Hristova, Z. Lalchev, “Adsorption mono- and bilayers from gastric aspirates of newborns”, *Comptes Rendus de L’Academie Bulgare Des Sciences*, 73 (9), 1306-1313 (2020) ISSN 1310–1331, IF 0.343, Q2
2. R. Todorov, D. Exerowa, L. Alexandrova, D. Platikanov, I. Terziyski, M. Nedyalkov, N. Pelizzi, F. Salomone „Thin liquid films analysis for the evaluation of synthetic surfactant protein analogues contribution to new generation synthetic surfactant CHF5633 performance“, manuscript, to be submitted

3. Работен колектив за 2020 г.

И. Терзийски, гл. ас. д-р Хр. Петкова, доц. д-р Л. Александрова, проф. дхн Е. Милева

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

1. Описание на постигнатите резултати

1. Композитни покрития с полимерно модифицирани ZnO наночастици и наноконтейнери с инхибитор за корозионна защита на стомана.

Суспензия от въглеродни сфери с микро-размери, получени чрез нискотемпературна пиролиза на циклични въглеводороди, бе стабилизирана срещу агрегация чрез диспергиране на въглеродните сфери с ултразвук в присъствие на омокрящ незареден блок съполимер Pluronic F 127 (PEO100PPO65PEO100) с молекулна маса 12.5 kDa. Размерите на функционализираните частици бяха определени чрез електрофореза, динамично светоразсейване и електронна микроскопия. Изследвани бяха антикорозионните характеристики на композитни цинкови покрития, получени с вграждане на стабилизираните въглеродни частици в обикновено цинково покритие на стомана, като се осигури вграждане на единични частици в цинковото покритие. Електрохимичните методи показаха повишена защитна способност на композитните покрития срещу корозия. (К. Камбурова, Н. Божкова, Н. Божков, Ц. Радева, Н. Табакова (ИОХЦФХ), Н. Копринаров (ЦЛСЕНЕИ), М. Константинова (ЦЛСЕНЕИ))

2. Получаване на многослойни полизахарид-стабилизиращи O/W емулсии за пренос на индометацин.

Целта на изследването е да се анализира влиянието на свойствата на полизахаридната обвивка върху стабилността и ефективността на капсулиране на хидрофобен компонент (индометацин) в ядрото на меки нанокapsули от вида ядро-обвивка. Ядрото на всяка нанокapsула е емулсионна капка от вида масло/вода стабилизирана с лецитин. Многослойната обвивка е формирана чрез последователна електростатична адсорбция на хитозан и к-карагенан върху капките при ниска йонна сила на средата. Изследвано е електрокинетичното поведение и стабилността на наноемулсията в присъствие на хитозани с различно молекулно тегло и степен на ацетилиране. Свърхкомпенсацията на заряда на повърхността и промяната на размера на капсулата след всяка адсорбционна стъпка са регистрирани с Динамично Светоразсейване. Количеството индометацин включено в капсулите е определено с Течна Хроматография. Резултатите показват зависимост на ефективността на капсулиране (EE%) от броя на адсорбираните полимерни слоеве и свойствата на хитозана участващ във формирането на филма. С оглед на потенциално орално приложение на получените капсули е изследвана стабилността им в буфер имитиращ слюнка. Получените резултати са оформени в публикация, която е изпратена за публикуване в Colloid and Interface Science Communications. (В. Милкова)

3. Синтез и охарактеризиране на микрочастици от CaCO₃.

Сферични микрочастици са получени чрез процедура предложена от Volodkin и сътр. (2011). Информация за електричните свойства, размера и морфологията на получените частици е получена чрез микроелектрофореза, динамично светоразсейване и електронна микроскопия. Микрочастиците ще бъдат използвани като носители на

(био)активни компоненти. Изследванията са в ход. (В. Милкова, К. Камбурова, С. Савичевич, Т. Димитрова)

4. *Разработване на "зелена", полизахарид-съдържаща композитна система подходяща за пренос на корозионен инхибитор (бензориазол или въглеродни наноточки).*

Многослоен филм от противоположно заредени хитозан и алгинат е формиран върху оксидни частици. Изследвано е влиянието на свойствата на полизахаридите (степен на ацетиране, молекулно тегло, M/G съотношение) и адсорбционните условия върху електричните свойства, структурата и стабилността на получените композитни структури. Изследванията са в ход. (В. Милкова)

5. *Цитотоксичен ефект на криопротектора диметилсулфоксид върху хемопоеични стволови клетки.*

Замразяването на хемопоеични стволови клетки при свърхниски (-85°C) температури позволява да се отложи тяхната трансплантация до няколко години без значимо намаляване на тяхната виталност. Диметилсулфоксидът (DMSO) е най-често използваният за целта вътреклетъчен криопротектор, тъй като има малка молекула, който прониква лесно през цитоплазматичната мембрана и предотвратява образуването на водни кристали. Обаче има данни, че над 4°C той е токсичен, но този ефект не е добре изучен. Цел на изследването е да установи как се променя виталността на хемопоеични стволови клетки с времето след замразяването им. Тази цел е обусловена от клиничната практика, при която трансплантацията се отлага по непредвидени причини. Резултатите от изследването показаха, че за 24 часа в 5% -тен разтвор на DMSO виталността спада незначително, когато размразените стволови клетки се съхраняват при 4°C , при 20°C виталността намалява със 67%, а при 37°C 100% от клетките загиват. Резултатите са публикувани в „Известия по химия”. (А. Живков)

6. *Разтворимост на монослое от ПАВ. През настоящата 2020 година, завършихме експериментите свързани с изучаване на разтварянето на ПАВ в избарни условия с помощта на Лангмюирова везна.*

Феноменът върху който концентрирахме усилията си през изминалата година и завършихме изследването през настоящата е изследване на ускорението на десорбцията на нанесен монослой от повърхност за сравнение с класическия бариерно-дифузен режим. Според основната ни хипотеза, той се дължи на конвективна дифузия ускоряваща масопреносът. Додеканолът се разтваря с крайна скорост, при което монослоят губи материал. Използваната Ленгмюирова везна компенсира тази загуба като свива тefлоновите бариери (две срещуположно движещи се, в установката която използваме), за да поддържа повърхностното налягане константно. При това, площта на монослоя намалява. Измерва се площ като функция на времето.

Направени бяха няколко серии от нестандартни за апаратурата експерименти, с цел да изследваме по-детайлно и да се опитаме да контролираме и теоретично да опишем процесът на ускорена дифузия на ПАВ, която наблюдавахме експериментално. За описание на наблюдаваните ефекти, предварително бяхме съставили следните четири хипотези. Конвекцията е:

Естествена, в следствие на малки температурни градиенти в течната подложка, предизвикващи съответни градиенти на плътността.

Причинена от движението на тefлоновата бариера на Лангмюировата везна.

Причинена от Марангони ефекти вследствие на температурни градиенти на повърхността, и на градиент на адсорбцията вследствие на реадсорбция на ПАВ от незаетата от монослой страна на бариерката.

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

Първите три от хипотезите бяха подложени на експериментална проверка през предходната година. Резултатите не дадоха потвърждение за тяхната достоверност. През настоящата година проверихме експериментално и последната допусната от нас възможност – наблюдаваното ускорение се дължи на загуба на материал, който чрез няколко различни механизма успява да премине зад подвижните бариери.

Проведохме няколко серии от систематични експерименти, при които върху свободната повърхност зад бариерите нанасяхме различни по химическа структура и агрегатно състояние ПАВ: – монослой от додеканол; – монослой от неразтворимия октадеканол; – кристални парченца от додеканол или от октадеканол. По този начин сведохме до минимум концентрационния градиент от двете страни на бариерите, т.е. движеща сила за преминаване на молекули додеканол зад бариерите, беше максимално подтисната. Идеята да се използва октадеканол (вместо додеканол) зад бариерите беше свързана с неразтворимостта му. Октадеканолът не повлиява процеса на разтваряне на изследвания додеканол, случващ се в подповърхността и обема на ваната, а само блокира свободната повърхност зад бариерите.

Опитът ни да моделираме и опишем количествено наблюдаваните резултати отново не даде ясен и еднозначен резултат, с което решихме да прекратим работата по темата.

Всички получени до момента резултати и опити за теоретичното им описание са оформени под формата на публикация, която предстои да бъде изпратена към научно списание с импакт фактор. (*И. Минков, Д. Арабаджиева, Е. Милева, Р. Славчов, (QMUL, London), И. Максимова (ХТМУ, София)*)

7. Адсорбция на флуоридни ПАВ върху фазова граница вода/масло.

Флуорираните ПАВ имат редица специфични свойства, като например висока температурна устойчивост, повишена повърхностна активност, по-добра способност да понижават повърхностното налягане на фазовата граница вода/въздух в сравнение с техните въглеводородни аналози. В резултат от специфичните им свойства, флуоридните ПАВ влизат в употреба във все повече области от практиката. Например, флуоридни ПАВ се използват като омокрящи агенти, покрития за предпазване на повърхности от различни замъсители, за създаване на пени за противогасители и т.н.

Въпреки тяхното все по-многообразна практическа употреба, в литературата не се откриват достатъчно на брой работи, изследващи фундаментални характеристики на флуоридите. Например, оценките на енергията на трансфер на –CF₂– група от вода в масло и от вода във въздух, варира в граници от 1 до 2.5 × kT. Причините за тази неопределеност са, че най- разпространените флуоро ПАВ са трудноразтворими във вода, което значително затруднява провеждането на експерименти с тях.

През 2020 г. Боян Пейчев и съавтори предлагат теория за по-точно описание на енергиите на трансфер и за латералното привличане на флуоро ПАВ. Получената стойност за енергията за трансфер на една —CF₂– група е 1.8 × kT за вода-масло.

Предвиждаме провеждането на системен експеримент, който да потвърди или отхвърли теорията на Пейчев и съавтори. Към момента сме направили калибровка за двуфазно мерене с Профил анализ тензиометър на фазовата граница хексан/вода. Капчици хексан са всмукани в стъклената капиляра на тензиометъра само в стъклената ѝ част, така че да не се замърси тръбичката за въздух на апарата. Тази процедура ни позволява да провеждаме изключително чист експеримент. Капчица хексан се издухва в кювета с дестилирана вода. Предварителните експерименти дават следните обнадеждаващи резултати: получили сме точно табличната стойност за междуфазовото напрежение на хексан/вода. Първоначалните експерименти с трифлуор етанол показаха точно съвпадение в рамките на грешката на апарата от 0.1 mN/m с теоретичните предвиждания на крайната стойност на междуфазовото напрежение. Установихме продължителност на кинетиката около 8 часа до достигане на крайната стойност, което също е в синхрон с теорията. (И. Минков, Д. Арабаджиева, Е. Милева, Р. Славчов (QMUL, London), Боян Пейчев (QMUL, London)).

2. Публикации

1. K. Kamburova, N. Boshkova, N. Tabakova, N. Boshkov, Ts. Radeva, Application of polymeric modified polyaniline-silica particles for improved corrosion resistance of hybrid zinc coatings, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 592, 2020, 124546. IF 3.99, Q1
2. Boshkova N., Kamburova K., Koprinarov N., Konstantinova M., Boshkov N., Radeva Ts.. Obtaining and Corrosion Performance of Composite Zinc Coatings with Incorporated Carbon Spheres, *Coatings*, 10, 7, 2020, 665. IF 2.436, Q2
3. V. Milkova, F. M. Goycoolea, Encapsulation of caffeine in polysaccharide oil-core nanocapsules, *Colloid and Polymer Science*, 298 (2020) 1035-1041. <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04653-0>. IF 1.536, Q2
4. Ivan Tonev, Svetlana H. Hristova, Alexandar M. Zhivkov, Milcho Mincheff, Cytotoxic effect of dimethyl sulfoxide (DMSO) on hematopoietic stem cells: Influence of the temperature and the incubation time, *Bulgarian Chemical Communication*, vol. 52, Special Issue B, (2020). doi: 10.34049/bbc.52 B11, IF 0.349, Q4
5. V. Milkova, Polysaccharide-based oil-core carriers for encapsulation of Indomethacin, *Colloid and Interface Science Communications* (2020), submitted.

3. Участие в национални и международни конференции

1. Виртуална среща по COST Акция “European transdisciplinary networking platform for marine biotechnology” (Ocean4Biotech) 24-26 Ноември 2020.

4. Участие в проекти

1. Договор с ФНИ ДН 09/6 от 15.12.2016 г. на тема: „Дизайн на иновативни метални и хибридни цинкови покрития за подобряване на защитата от корозия на стомана”, (К. Камбурова, Ц. Радева (ръководител))
2. Договор по ЕБР между ИФХ-БАН и Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Китайска Академия на науките, на тема: „Иновативни екологични защитни системи върху стомана”, ръководител Н. Божков (участници Ц. Радева, К. Камбурова).

3. COST-Action CA15107 „Multi-Functional Nano-Carbon Composite Materials Network (MultiComp)“ – приключила 2020 г., (участници В. Милкова и К. Камбурова)
4. COST-Action CA17107 “European Network to connect research and innovation efforts on advanced Smart Textiles” (CONTEXT), (участници В. Милкова и К. Камбурова)
5. COST Акция 18238 “European transdisciplinary networking platform for marine biotechnology” (Ocean4Biotech) (участници В. Милкова и К. Камбурова)
6. Договор с ФНИ КП-06-Китай/4 от 12.2020 г. на тема: „Разработване на нови композитни материали и покрития на тяхна база за дългосрочни приложения срещу корозия/биокорозия“, ръководител Н. Божков (участници Ц. Радева, К. Камбурова)

5. Работен колектив за 2020 г.

проф. дхн Е. Милева, гл. ас. д-р Д. Арабаджиева, гл.ас. д-р Иван Минков, гл. ас. д-р Иглика Максимова (ХТМУ), д-р Р. Славчов (QMUL), Боян Пейчев (QMUL), доц. д-р А. Живков, проф. дхн Ц. Радева, доц. д-р В. Милкова, гл.ас. д-р К. Камбурова, проф. д-р Н. Божков, гл.ас. д-р Н. Божкова, доц. д-р В. Милкова, С. Савичевич, Т. Димитрова, Н. Табакова (ИОХЦФХ), Н. Копринаров (ЦЛСЕНЕИ), М. Константинова (ЦЛСЕНЕИ), Г. Атанасова

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

1. Описание на постигнатите резултати

Сапонините са широко разпространени в природата биосърфактанти със специфична химична структура и разнообразна биологична активност (проявяват антиалергично, противовъзпалително, антивирусно, антибактериално действие, намаляват абсорбцията на мастни киселини и холестерол, използват се като помощни вещества при ваксини и др.).

Биосъвместимите пенни, получени на основата на сапонини и техни смеси с други биологично-активни вещества, намират приложение в различни отрасли на промишлеността и в медицината. Тънките течни филми, основен градивен елемент на пяната са подходящ модел за охарактеризиране на дисперсните системи, както и инструмент за изследване на поведението на повърхностно активните вещества на две доближаваци се фазови граници.

В настоящата работа е изследвана повърхностната активност и реология на водни разтвори на бидезмозиден тритерпеноиден Quillaja сапонин и негови смеси с ябълков пектин. С помощта на тензиометър Kruss K20, по метода на Вилхелми е определено повърхностното напрежение на разтворите, както и кинетиката на адсорбция на изследваните биосърфактанти на фазовата граница разтвор/въздух. Установено е, че разтворите на чист пектин не проявяват повърхностна активност и е наблюдавана тенденция за понижаване на повърхностното напрежение на смесите спрямо това на разтворите от чист сапонин.

За изследване на динамичното повърхностно напрежение и повърхностната реология на адсорбционните слоеве е използван тензиометър с профилен анализ (РАТ-1) в режим мехурче. Проведени са измервания при постоянна концентрация на сапонин (0.1 g/L) и нарастващи концентрации на пектин (0.1-1 g/L). Установено е, че повърхностното напрежение намалява с нарастване на количеството на пектин в смесите. Повърхностната дилатационна еластичност на адсорбционните слоеве на фазовата граница разтвор/въздух нараства с повишаването на пектин в смесите, като минава през максимум при $C (P_c) = 0.4 \text{ g/L}$.

Свойствата на тънките течни филми (кинетика на изтичане, дебелина, изотерми на разкланящото налягане от дебелината на филмите, критично налягане на късане и тн.) са охарактеризирани чрез микроинтерферометричния метод на Шелудко-Ексерова и техниката на порестата пластина. Филмите, получени от разтвори на смеси са значително по-стабилни от тези от чисти разтвори на сапонин и пектин. Определените критичното налягане на късане на минават през максимум при $C (P_c) = 0.2 \text{ g/L}$.

Резултатите демонстрират поведението на изследваните системи на фазовата граница разтвор/въздух и на две доближаващи се фазови граници (в тънките течни филми). На базата на тях може да бъде направена хипотеза, че на фазовата граница на изследваните разтвори се формира смесен адсорбционен слой от Quillaja сапонин и ябълков пектин, както и че в обема на разтворите се формират синергични структури, съдържащи и двата биосъфактанта. Получената информация е от съществено значение за оптимизация на състава и предвиждане на свойствата на биосъвместими пени, базирани на Quillaja сапонин и негови смеси с ябълков пектин, с оглед на техни бъдещи индустриални и биомедицински приложения. (М. Дойчинов, Хр. Петкова, Е. Милева)

2. Публикации

1. Marshall, T., Marangoni, A.G., Lim, L.-T., Tchoukov, P., Pensini, E.. Oxidizing Emulsifiers: Gelators for Water in Hydrocarbon Reactive Emulsions. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9, Elsevier, 2020, ISSN:2213-3437, DOI:<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104998>, F 4.3, Q1

3. Участие в национални и международни конференции

1. „Повърхностни свойства на водни разтвори на сапонини и техни смеси с други биосъфактанти“, (Митко Дойчинов, Христина Петкова, Елена Милева), XIII Пролетен семинар за млади учени и докторанти "Интердисциплинарна химия", 22-24.06. 2020 г. ИОМТ, БАН – устен доклад.

2. “Surface Properties of Aqueous Solutions of Biocompatible Saponins-based Biosurfactants mixtures”, (M. Doychinov, H. Petkova, E. Jarek, M. Krzan, E. Mileva), Kliment's Days (KD 2020) and Restoration of Conservation-Reliant Species and Habitats (ResConf 2020), 5-7. 11. 2020, Биологически факултет, Софийски университет - електронен постер.

4. Участие в проекти

1. „Биосъвместими пени и емулсии, стабилизирани с частици и предназначени за биомедицински приложения“, ЕБР договор за съвместни изследвания между ИФХ, БАН и Институт по катализ и химия на повърхностите, ПАН, 2018-2021 г.

5. Работен колектив за 2020 г.

Митко Дойчинов, Христина Петкова, Елена Милева, Пламен Чуков, Марсел Крзан (ИКПХ- ПАН), Евелина Ярек (ИКПХ-ПАН)

Задача 3.5. Явления на омокряне, трифазен контакт и приложения

1. Описание на постигнатите резултати

1. *Изследване на междуфазовата свободна енергия на трифазен контакт върху стъклени сфери (балотини) в случаите на водни разтвори на смеси от катионни-анионни сърфактанти.*

Омокрянето на твърди повърхности е от съществено значение за извличането и селективността при пенната флотация. Изследвана е моделната система стъклена повърхност/водни разтвори на (а) С10 амин и (б) смес от катионен/анионен сърфактант С10 амин и С10, С8, С12 сулфонати. Измерени са повърхностното напрежение и контактният ъгъл при различни концентрации на С10 амин и смеси от С10 амин и С10, С8, С12 сулфонати. Контактните ъгли са измерени по метода на висящата капка на Мингенс-Шелудко със сферични стъклени частици (балотини). Измерените контактни ъгли при смес от сърфактанти са по-малки отколкото при С10 амина. Повърхностното напрежение е измерено по метода на *du Noüy*. Показано е, че съвместимостта на въглеродородните вериги между катионния и анионния сърфактант контролира здравината на междуфазовите комплекси. Образуването на междуфазови комплекси на границата разтвор/въздух е потвърдено от данните за повърхностното напрежение. Изчислени са повърхностните напрежения на междуфазовите граници при различни концентрации на сърфактант по метода на Girifalco и Good. Изчисленото повърхностно напрежение на границата твърдо/ въздух при различни концентрации за С10 амин и смесени системи са близки до тези за повърхностното напрежение разтвор/ въздух, но са малко по-ниски. В случай на смесени системи, графиката има специфична структура, подобна на тази на зависимостта на повърхностното напрежение разтвор-въздух. За разлика от повърхностното напрежение твърдо/въздух, стойностите на повърхностното напрежение твърдо/разтвор са значително по-ниски. В случай на смесени повърхностноактивни системи, С10 амин/С10 сулфонат се наблюдава синергичен ефект на повърхностното напрежение. Специфичното поведение на смесените системи се интерпретира с образуването на по-силно повърхностно активни агрегати, състоящи се от анионните и катионните сърфактанти. Показано е, че в цялата зона на концентрации не се наблюдава пълно омокряне. (Л. Александрова)

2. Публикации

1. Lidia Alexandrova, Ljudmil Grigorov, Nikolay Grozev and Stoyan Karakashev, Investigation of Interfacial Free Energy of Three-Phase Contact on a Glass Sphere in Case of Cationic-Anionic Surfactant Aqueous Mixtures, Coatings, 2020, 10(6), 573-587, ISSN 2079-6412, IF 2.436, Q2

3. Работен колектив за 2020 г.

доц. д-р Л. Александрова, доц. д-р Л. Григоров (ФХФ-СУ), гл. ас. Н. Грозев (ФХФ-СУ), проф. д-р Ст. Каракашев (ФХФ-СУ)

Задача 3.6. Неравновесни електрични свойства и взаимодействия в дисперсни системи

1. Описание на постигнатите резултати

1. Електрични свойства на мутанти на S-протеина на SARS-CoV-2 вируса.

Инфекциозното заболяване COVID-19 се предизвиква от корона-вируса SARS-CoV-2, който навлиза в епителните клетки чрез рецептор-опосредствана ендоцитоза, като се свързва с клетъчния рецептор ACE-2 (ангиотензин-конвертиращ ензим) чрез своя S- протеин, интегриран в липидната мембрана, обграждаща РНК на вируса. С развитието на пандемията се появяват мутанти на вируса, предизвикани от грешки при репликацията на РНК, част от които могат да променя константата на свързване на S-протеина към ACE-2 рецептора (и с това вирулентността на вируса), като от особено значение са тези, при които се променят електростатичните взаимодействия между двете макромолекули в мястото на свързване вследствие замяна на незаредена аминокиселина със заредена или обратно. Цел на изследването е се изчисли повърхностния електричен потенциал на S-протеина с програми за белтъчна електростатика, изхождайки от публикуваните в литературата аминокиселинни последователности на полипептидната му верига при точкови мутации, като се установи положението на мутантния аминокиселинен остатък в 3D-структурата, реконструирана чрез молекулно моделиране на базата на хомоложни белтъчни структури. 3D-координатите на атомите в макромолекулата са използвани за изчисляване на параметрите на S-протеина в нативно състояние: рК-стойностите на йонизируемите групи, рН-зависимостта на общия заряд и изоелектричната точка, и са визуализирани реконструиранияте молекулните модели, мутантните аминокиселинни остатъци и електростатичния потенциал върху повърхността на макромолекулата. На базата на промените в електростатичния потенциал в областта на свързване S-протеин/ACE2- рецептор са селектирани мутантите, променящи константата на свързване и повлияващи вирулентността на SARS-CoV-2. Резултатите ще бъдат публикувани през 2021 г. (А. Живков)

2. Намиране на подходящите условия за капсулиране на наночастици от цинков оксид (ZnO).

Намерени са подходящите условия за капсулиране на наночастици от цинков оксид (ZnO). За стабилизиране на суспензията от ZnO бе използван катионният полиелектролит полиетиленимин (PEI). Намерен бе подходящ инхибитор на корозията на цинк и стомана, който може да бъде капсулиран в многослойна полимерна обвивка на частиците, без да повиши разтворимостта на ZnO. Избраният инхибитор Safranin бе капсулиран в полимерната обвивка на частици ZnO, получена чрез послойна адсорбция (layer-by-layer) на поли(акрилова киселина) (PAA) и PEI. Наночастици ZnO и наноконтейнерите от ZnO с инхибитор бяха охарактеризирани с динамично светоразсейване (DLS), електро-оптика и микроелектрофореза. Чрез двустъпков подход наночастиците от цинков оксид и наноконтейнерите от ZnO с корозионен инхибитор Safranin бяха включени в матрицата на стандартно цинково покритие с цел получаването на покрития с подобрена защита от корозия на ниско въглеродна стомана. С електрохимични методи бяха определени антикорозионните характеристики на получените композитни покрития. (К. Камбурова, Ц. Радева)

3. Теоретичен анализ на хидродинамичните взаимодействия на фини твърди частици с външни течения на граничен слой край твърда граница.

Направен е теоретичен анализ на хидродинамичните взаимодействия на фини твърди частици с външни течения на граничен слой край твърда граница. За опростяване и изясняване на физическия смисъл на явленията и резултатите от взаимодействията на микронови и суб-микронови обекти в полето на граничнослойното течение, стената край която се формира граничния слой е плоска. Анализирано е хидродинамичното поле на смущението, което твърда сфера внася във външното течение. При допускане за неутрална активност, моделната сфера взаимодейства с граничния слой само посредством крайния си размер. Това води до гранулометрична сепарацията на частиците в близост до твърдата границата. Основният фактор на тази класификация се оказва относителният размер на частиците в сравнение с характерните дължините на скалиране на граничния слой. От гледна точка на евентуалните практически приложения най-интересните данни се отнасят до случаите с частици с малък размер - в интервала $R_p < L/Re_L 5/4$. (Re_L е числото на Рейнолдс за празния, без частици граничен слой, L е дължината на стената, R_p е размерът на моделната сфера).

Теоретичният анализ на взаимодействията частици-течение на граничен слой край стена е продължен и с отчитане на най-естествената и най-често срещана в практиката активност на частиците – гравитацията. Установено е в този случай, че фините частици се класифицират допълнително и по тежест, като факторът за тази сепарация е относителната плътност на частиците спрямо тази на флуида, в който се движат. Отново, от гледна точка на практическите приложения е изследвано поведението на леките частици – с плътности в диапазона $\Delta\rho/\rho < Fr^2/Re_L^{1/2}$. (Fr е числото на Froude за течението на граничния слой, Re_L е числото на Рейнолдс за празния граничен слой, $\Delta\rho/\rho$ е относителната плътност на частиците).

В резултат от численото моделиране са получени траекториите на малки и леки частици в широк диапазон от интензивности на външното течение на граничния слой и

при възможно допустимите им относителни плътности. Установена е областта на ефективност на гранулометричната сепарация на частиците по размер и за различни по дължина плоски пластини – по-късите пластини сепарират по-успешно микронови и суб-микроновите размери, а по-дългите стени – по-големите частици. Получени са и пространствените зони по дължината на стената, в които тенденцията за падане на частиците с различни размери и плътности е най-голяма.

Резултатите от изследването трябва да бъдат отчетени при извличането на фини фракции от промишлени и/или отпадни води, както и че трябва да бъдат включени в оценката на общата ефективност на улавяне на микронови частици при индустриалните процеси на сепарация. (Л. Николов, Е. Милева)

4. Електростатична стабилизация на O/W емулсионни капки чрез адсорбция на хитозан.

Изследването е фокусирано върху изучаване на промяната на електрокинетичният отговор от стабилизирани с лецитин емулсии от типа масло/вода в резултат на адсорбцията на олигозахариди от хитозан (COS). Олигозахаридите предоставят уникална възможност за характеризиране и разграничаване на приноса на електричните свойства на хитозана (като полиелектролит, молекула със структурна хетерогенност или голям положително зареден йон) с различни физикохимични характеристики (степен на ацетиране и степен на полимеризация). COS с висока чистота и добре охарактеризирани бяха използвани в проведеното изследване. Използвани бяха проби от хитозан с напълно ацетиран мономери, както и смес от олигозахариди с ацетиран и деацетиран мономери. Експерименталните резултати потвърдиха предположението за доминиращият принос на хидрофобните (при висока степен на ацетиране) и електростатичните (при ниска степен на ацетиране) взаимодействия между мономери на хитозана и стабилизирани с лецитин емулсионни капки. Получените резултати са оформени в публикация, която е изпратена за публикуване в Carbohydrate Polymers. (В. Милкова).

5. Влияние на добавен ниско молекулсн електролит върху електрокинетичните свойства на O/W емулсии стабилизирани с полизахариди.

Чрез последователна електростатична адсорбция на противоположно заредени полизахариди (хитозан и алгинат) е формиран би-слоен филм върху стабилизирани с лецитин O/W емулсионни капки. Изследвано е влиянието на различна концентрация на NaCl (добавен след слоя от хитозан) и CaCl₂ (след слоя от алгинат) върху стабилността и електрокинетичния заряд на първичните, вторични и третични емулсионните капки. Получените резултати са оформени в публикация, която е предстои да бъде изпратена за публикуване. (В. Милкова).

2. Публикации

1. Kamburova, K., Boshkova, N., Boshkov, N., Radeva, T., Composite coatings with polymeric modified ZnO nanoparticles and nanocontainers with inhibitor for corrosion protection of low carbon steel, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 609, 2021, art. no. 125741 (Available online 20 October 2020), IF 3.99, Q1
2. L. Nikolov, Hydrodynamic boundary layers at solid wall – a tool for separation of fine solids, MDPI Colloids and Interfaces (2020) submitted

3. V. Milkova, Electrosteric stabilization of O/W emulsions by adsorption of chitosan oligosaccharides - an electrokinetic study, Carbohydrate Polymers (2020) submitted

3. Участие в национални и международни конференции

1. Венелин Д. Денчев, Светлана С. Христова, Александър М. Живков. 3D-електростатичен потенциал на S-протеина на вируса на COVID-19 при точкови мутации, 48-ма Национална конференция по въпросите на обучението по физика, София, 02-04.10.2020 г., постер

2. Venelin D. Denchev, Svetlana H. Hristova, Alexandar M. Zhivkov, Surface electrostatic potential of mutants of S-protein of SARS-CoV-2 virus, XIII-th National Medical Physics and Biomedical Engineering Conference, On-line, 02-13.11.2020 г., постер

3. С. Христова, А. Живков, Електричен потенциал и антираково действие на алумосиликатни наночастици с модифицирана с хромопротеид повърхност, Юбилейна научна сесия, посветена на 100-годишнината от рождението на академик Георги Близнаков, София, 18.11.2020 г., Сборник с резюмета: ISBN 978-619-245-072- 4, постер

4. Участие в проекти

1. Договор с ФНИ ДН 09/6 от 15.12.2016 г. на тема: „Дизайн на иновативни метални и хибридни цинкови покрития за подобряване на защитата от корозия на стомана”, ръководител Ц. Радева.

2. Договор с ФНИ КП-06-Китай/4 от 12.2020 г. на тема: „Разработване на нови композитни материали и покрития на тяхна база за дългосрочни приложения срещу корозия/биокорозия“, ръководител Н. Божков (участници Ц. Радева, К. Камбурова)

5. Работен колектив за 2020 г.

доц. д-р Александър Живков, гл. ас. д-р К. Камбурова, доц. д-р В. Милкова, доц. д-р Л. Николов, проф. дхн Е. Милева, проф. дхн Ц. Радева, проф. д-р Н. Божков, гл.ас. д-р Н. Божкова

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

1. Описание на постигнатите резултати.

1. Намиране на условия на средата, при които е възможно улавяне на липополизахаридите от положително заредени четириантенни олигоглицини.

Липополизахаридите представляват основен компонент на външната бактериална мембрана и сами по себе си са силно токсични (ендотоксини), независимо дали са изолирани от патогенни или не щамове. Проведено е изследване на зета-потенциала на липополизахариди от бактерии *E. coli* EH100 (непатогенен щам) във водни буферни разтвори с различни рН в интервала 3.8÷8.5. Целта на експеримента е да се верифицира при какви условия на киселинност на средата е възможно улавяне на липополизахаридите от положително заредени четириантенни олигоглицини на база на

електростатични взаимодействия. Установено е, че знакът на зета-потенциала е отрицателен при всички рН, като стойността на зета е по-ниска от -20 mV само при рН=3.8, т.е. системата е стабилна при всички рН > 3.8. Резултатите показват, че при всички рН (3.8÷8.5) може да се очаква електростатично привличане между ендотоксина и четириантенни олигоглицини, което да доведе до ефективното му улавяне във водни разтвори. (А. Гюрова, Д. Арабаджиева, Е. Милева)

2. Определяне на размерите и формата на липополизахаридните частици и повлияването им от промяната на киселинността във водната среда.

Проведено е Трасмисионно-Електронно микроскопско (ТЕМ) изследване на липополизахариди от бактерии *E. coli* ЕН100 във водни буферни разтвори с различни рН в интервала 3.8÷6.3 при много ниска концентрация на съединението – 0.5 µg/L. Целта е определяне на размерите и формата на липополизахаридните частици и дали те се влияят от промяната на киселинността на водната среда. Установено е присъствие на частици с различни размери в пробите (полидисперсност). В това отношение липополизахаридите се различават от конвенционалните сърфактанти: в техните разтвори могат да съществуват едновременно мономерни, премицели, мицели или по-сложни надмолекулни структури при много ниски концентрации. Нашият експеримент показва, че разпределенията на размерите на частиците по брой имат максимум при 2-6 nm, т.е. преобладават малките частици, при всички експериментални рН. При по-киселинни условия по-големите премицели и агрегати (20-300 nm) се наблюдават в единични случаи, при рН 5.06 броят им слабо нараства, докато при рН 6.3 са преброени значително повече случаи. Формата на асоциатите е най-често сферична, но са регистрирани и такива с неправилна форма при по-големи размери.

Проведено е също така ТЕМ изследване на четириантенни олигоглицини от водни буферни разтвори с различни рН в интервала 3.8-6.3. Идеята е да се установи дали могат да се намерят оптимални условия на средата, които благоприятстват взаимодействието между олигоглицините и липополизахаридите. Разпределенията на размерите на частиците олигоглицини по брой имат максимум при 10-30 nm при всички експериментални рН, като по-големи тектоми са единични случаи. Формата варира от плочковидна или дисковидна до по-сложна при по-големите агрегати. (А. Гюрова, К. Берберов, Д. Карашанова, Е. Милева)

3. Анализирание на получените експериментални резултати за олигоглицини с дължина на въглеродния мост от седем и осем въглеродни атома (C7-T2 и C8-T2).

Обект на изследване са водните разтвори на двуантенни олигоглицини $C_xH_{2x}(-CH_2-NH-Gly)_5-2HCl$. Двете антени (Т) (олигоглицинови опашки) са свързани с въглероден мост, който може да бъде с различен брой въглеродни атоми: C_x-T₂. Структурата на молекулите на C_x-T₂ обуславя амфифилните им свойства във водна среда, както и образуването на обемни и повърхностни самоорганизиращи структури наречени тектоми. До момента е установено, че формата и размера на образуваните тектоми са резултат от възникването на специфична мрежа от вътремолекулни и междумолекулни Н-връзки и тенденцията за образуване на бола-амфифилни наноструктури.

Получените до момента резултати бяха анализирани с цел да се проследи дали може да се „измери“ ефектът на една метиленова (-CH₂-) група върху повърхностните

и обемни свойства на водни разтвори от тектомер (C_xT₂-Gly₅). Конкретно са анализирани олигоглицини с дължина на въглеродния мост от седем и осем въглеродни атома (C₇- T₂ и C₈-T₂). Установихме, че разликата в дължината на въглеродния мост между двете антени на двуантенните олигоглицини дори с една метиленова група, оказва измеримо влияние както се вижда от получените с DLS резултати, така и тези от тензиометъра с профилен анализ и тънки течни филми. Повърхностните и обемни свойства категорично се влияят от разликата с една метиленова група в този мост във водни разтвори от двуантенни олигоглицини с еднаква дължина на олигоглициновите.

Направени са следните изводи въз основа на резултатите:

- Образуването на „мрежовидни“ образувания в повърхностите на ТТФ стабилизирани с C_x-T₂-Gly_n се дължи на преобладаването на „клик-кляк“ взаимодействията между олигоглициновите антени на тектомерите: размера на „порите“ зависи от дължината на олигоглициновата верига от една страна и от рН на средата, а при еднакви други условия от вида на хидрофобния мост между двете антени (C_x). Възможно е да се наблюдава подреждане в повърхността (или обема) на филма, аналогично на това върху твърда повърхност (при повишаване на налягането стабилните филми се късат без изтъняване).
- В конкретния случай T₂-C₇ и T₂-C₈: от една страна T₂-C₈ увеличава дължината на хидрофобната част, но от друга по чисто стерични причини (четност/нечетност) способства образуването на стабилни структури в обема с висока подреденост в резултат на преобладаващи „клик-кляк“ взаимодействия. Докато T₂-C₇ показва преобладаващи хидрофобни взаимодействия, въпреки по-малкия с една метиленова група хидрофобен участък.

Резултатите са оформени в публикация и докладвани на Колоквиум „Алексей Шелудко“. (Д. Арабаджиева, Анна Гюрова, Елена Милева)

4. Анализ на резултати от стъпаловидно изтичане на ТТФ от буферни разтвори на C₈- T₂, с различно рН на средата.

В хода на нашата работа с буферни разтвори на двуантенни олигоглицини са получени данни, които след направения анализ се установява стъпаловидно изтичане на изследваните филми, едновременно с характерната за тази система „мрежовидни“ образувания от по- тъмни петна, заобиколени от по-светли очертания на повърхността на филмите. Направената литературна справка по въпроса, съпоставена с нашите данни показва, че в тези случаи наблюдаваме специфична за тази система стратификация. Тя се наблюдава много по- ясно в буферни разтвори, при рН на средата, при което е протекла седиментация и разтворът на супернатантата, който изследваме на филмовия експеримент е „обеднял“ откъм плочковидни агрегати. Това прави възможно изтичането на определени размери плочковидни или сферични агрегати на слоеве, което се вижда на кривите фототок/време като стъпала. Резултатите са докладвани на Колоквиум „Алексей Шелудко“. (Д. Арабаджиева, А. Гюрова, Е. Милева)

5. Намиране на условията за използване на тектомери от двуантенните олигоглицини C₈- T₂-Gly₄ и C₈-T₂-Gly₅ като преносители на хидрофобни лекарствени препарати.

Началото на това изследване е поставено през настоящата година. На този етап са проведени предварителни експерименти с двата добре изследвани до момента от нас

двуантенни олигоглицина в присъствие на алкохол, с цел намиране на условията при които те да бъдат натоварени с лекарствено вещество (в присъствие на алкохол или директно чрез смесване с олигоглицина с лекарствения препарат). Поради възможността за използване на етилов алкохол като разтворител на индометацина в е изследвано неговото влияние върху свойствата на олигоглицина и неговата способност за агрегация. Проведени са микроинтерферометрични изследвания на тънки течни филми на воден разтвор на двуантенни олигоглицини (C8-T2-Gly4 и C8-T2-Gly5) с 5, 10 и 20% алкохолен разтвор. Измерена е дебелината на образуващите се филми в присъствие на алкохол и във воден разтвор без алкохол при еднакви други условия. Установихме значителна разлика в дебелина на филмите, времето на живот и хомогенността им в зависимост от присъствието на етанол. Получените резултати показват, че етиловият алкохол оказва значително влияние върху свойствата на олигоглицина. Направена е обширна литературна справка, която цели да намерим свойствата на лекарственото вещество индометацин, които да бъдат синхронизирани с тези на двуантенните олигоглицини така че да могат да включат в агрегатите си и разтоварят такъв тип лекарство. (*Димитринка Арабаджиева, Елена Милева; Иван Минков, Едуарда Енчева, Мухаммед Мохаммед*)

6. Съвместно с Института по механика е разработена система с проточна микрокамера (конструирана за първи път в България).

С помощта на тази система се извършват реологични измервания на кръвни суспензии в поток, при условия максимално близки до физиологичните. С проточната микрокамера с микроканал от 100 μm , могат се извършват *in vitro* изследвания, симулиращи *in vivo* условията в кръвоносните съдове.

С помощта на конструираната система с проточна микрокамера са изследвани кръвни проби от пациенти със захарен диабет тип 2 – ЗДТ2 (n=15) и здрави донори (n=15), като са приготвени разредени суспензии от еритроцити в изотоничен буферен разтвор на Dextran 250. Тези проби са използвани за определяне на индекса на еритроцитна агрегация (ИЕА) и индекса на удължаване на еритроцитите (ИУЕ).

Резултатите показват, че ИЕА при пациентите със ЗДТ2 нараства с 23%, в сравнение с контролната група здрави лица. ИУЕ намалява с увеличаване скоростта на деформация от 0 s⁻¹ до 610 s⁻¹, при здравите лица и при пациентите със ЗДТ2. Средните стойности на ИУЕ за групата пациенти със ЗДТ2 са по-ниски, в сравнение с резултатите при контролната група здрави лица. Следователно, деформируемостта на еритроцитите намалява, докато агрегацията на еритроцитите се увеличава при пациенти със ЗДТ2, в сравнение с данните при здравите индивиди.

През 2020 г. резултатите получени с помощта на проточната микрокамера са представени на следните международни конференции и колоквиуми (*Хр. Христов, Н. Антонова*)

7. Изследвания на повърхностната активност на културална среда

Проведени са първоначални изследвания на повърхностната активност на културална среда. С помощта на тензиометър Kruss K20, по метода на Вилхелми е определено повърхностното напрежение, както и кинетиката на адсорбция на фазовата граница разтвор/въздух. Резултатите показват съществено понижаване на повърхностното напрежение на културалната среда, спрямо това на водата ($\delta = 42.5$

mN.m-1), което недвусмислено доказва наличието на повърхностно активни вещества. (Изследването е съвместно с проф. Иванка Стойнева (ИОХЦФ, БАН), Хр. Петкова)

2. Публикации

1. Noskov B.A., Bykov A.G., Gochev, G., Lin S.-Y., Loglio G., Miller R., Milyaeva O.Y., Adsorption layer formation in dispersions of protein aggregates, *Advances in Colloid and Interface Science* 276 (2020), Article number 102086, DOI: 10.1016/j.cis.2019.102086, IF 9.922, Q1.
2. Fainerman V.B., Aksenenko E.V., Makievski A.V., Trukhin D.V., Yeganehzad S., Gochev G., Miller R., Surface tension and dilational rheology of mixed β -casein – β -lactoglobulin aqueous solutions at the water/air interface, *Food Hydrocolloids* 106 (2020), Article number 105883, DOI: 10.1016/j.foodhyd.2020.105883, IF 7.053, Q1.
3. A.Alexandrova, N. Antonova, A. V. Muravyov, Khr. Khristov, I. Velcheva. Evaluation of the microrheological properties of the blood in patients with type 2 diabetes mellitus using a developed flow microchamber. *Series on Biomechanics*, 2020, vol.34, 4, 10-17, IF 0.197, Q4
4. D. Arabadzhieva, A. Y. Gyurova, A. Chinarev, I. Minkov, E. Mileva, Fine tuning of bulk and interfacial characteristics of di-antennary oligoglycines in aqueous solutions: effect of pH, *Colloids and Surfaces A* (2020), submitted
5. N. Antonova, Khr.Khristov, A. Alexandrova, A. Muravyov, I. Velcheva. Development of experimental microfluidic device and methodology for assessing microrheological properties of blood. Подготвена за изпращане в международно научно списание

3. Участие в национални и международни конференции

1. N.Antonova, A. Muravyov, A.Alexandrova, Khr.Khristov, Development of experimental microfluidic system and methodology for assessing microrheological properties of blood. International conference *Materials, Methods & Technologies*, 29 August - 1 September 2020 в гр.Бургас, доклад
2. N.Antonova, A.Muravyov, A.Alexandrova, Khr. Khristov, Microfluidic device and methodology for assessing microrheological and micromechanical properties of blood and blood cells. 10-ая юбилейная конференция по клинической гемостазиологии и гемореологии, 8-10 октомври 2020 г., Москва, Русия, доклад
3. A. Alexandrova, N. Antonova, A. V. Muravyov, Khr. Khristov, I. Velcheva. Effects of erythrocyte aggregation and deformability on the adhesion of leukocytes in patients with type 2 diabetes mellitus, Fifth International Conference of the Bulgarian Society of Biomechanics, "BIOMECHANICS DAYS -2020", 29-30 October, Sofia, доклад.

4. Участие в проекти

1. Дизайн и охарактеризиране на меки наноструктурирани материали, получени от антени олигоглицини, КП-06-Н39/5, „Финансиране на фундаментални научни изследвания - 2019“, научна област „Химически науки“, Елена Милева (ръководител), Любомир Николов, Анна Гюрова, Димитринка Арабаджиева, Калоян Берберов, Едуарда Енчева, Мухаммед Мохаммед, Иван Минков

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

5. Работен колектив за 2020 г.

Анна Гюрова, Димитринка Арабаджиева, Елена Милева; Л. Николов, Иван Минков, Едуарда Енчева, Мухаммед Мохаммед, Калоян Берберов, Никола Арабаджиев, Хр. Петкова, Д. Карашанова (ИОМТ), Иванка Стойнева (ИОХЦФХ), Хр. Христов, Н. Антонова (Имех-БАН), И. Иванов (Имех-БАН), Аника Александрова (Имех-БАН), Василка Паскова (Имех-БАН)

МЕЖДУНАРОДНО НАУЧНО СЪТРУДНИЧЕСТВО НА ЗВЕНОТО

Сътрудниците на ИФХ изпълняват ангажименти по 5 двустранни спогодби (ЕБР):

- Електро и фото-електрокаталитични нано-материали: получаване, спектроскопско и структурно характеризирани - ЕБР проект по двустранната спогодба БАН – FWO с Брюкселския Свободен Университет (Фламандски, VUB)
- Биосъвместими пени и емулсии, стабилизирани с частици и предназначени за биомедицински приложения – Институт по катализ и химия на повърхностите, Полска академия на науките
- Нови подходи към изследване на повърхностните и обемни свойства на самоорганизиращи се системи, получени от полимери, модифицирани с комбинация от флуоресцентни и хидрофобни присадки - Институт по физикохимия, Румънска академия
- Иновативни екологични защитни системи върху стомана - Китайска Академия на науките
- Многослойни защитни системи на стомана на базата на цинк и избрани цинкови сплави - Виетнамска Академия на науките и технологията

През 2020 г. ИФХ работи по 3 проекта с международно сътрудничество, финансирани от ФНИ:

- Фино регулиране на сензорните свойства на проводящи полимери чрез използване на високомолекулни полиелектролитни матрици – Русия
- Разработване на нови композитни материали и покрития на тяхна база за дългосрочни приложения срещу корозия / биокорозия – Китай
- Получаване и комплексно характеризирани на наноразмерна скала на електронно проводящи полимери - Австрия

В рамките на договори и спогодби на институтско ниво

ИФХ работи през 2020 г. по рамкова спогодба с :

- Competence centre for Electrochemical Surface Technology (CEST), Австрия – рамков договор за научно-изследователската дейност в областта на електрохимичните технологии за повърхностна обработка.

Продължена е работата, свързана с изследователски проект „Електрохимия в смазочните масла“ с участието на CEST.

- Рамково споразумение между Лаборатория Биодинамика и Биореология, направление „Биомеханика“ към Института по механика - БАН

Организирана е и е проведена дистанционно конференция „ИНФРАМАТ: Изследователска инфраструктура в подкрепа на науката, технологията и културата“, 29-30.09.2020 г. (В. Цакова, К. Стайкова, Р. Андреева). На конференцията бяха представени 24 устни и 32 постерни доклада, разделени в две секции – Синтез и характеризирани на нови материали и Анализ, реставрация и консервация на археологически и етнографски артефакти. Участници в конференцията бяха повече от 60 учени и специалисти от 16 академични и културни институции (институти на БАН, висши училища и музеи). Издадена е книжка с абстракти на докладите, представени в конференцията.

УЧАСТИЕ НА ИФХ-БАН В ПОДГОТОВКАТА НА СПЕЦИАЛИСТИ

ИФХ има акредитация по две програми за обучение в образователна и научна степен доктор – по Физикохимия и Електрохимия (в професионално направление 4.2. Химически науки), с валидност до 2020 година (в момента тече нова процедура за акредитиране). В началото на 2020 г. броят на докторантите в ИФХ е 3, а в края на същата годината – 4. Успешно са защитени две дисертации за ОНС „доктор“. Продължава да бъде изключително сериозен проблемът на Института във връзка с липсата на кандидати за редовно обявени докторантури и оставащите незапълнени докторантски места.

През 2020 г. продължи традиционното сътрудничество с учебни заведения и подпомагане на тяхната дейност за обучаване на студенти и дипломанти. Лекции и упражнения на различни теми са водени от сътрудници на ИФХ в СУ (доц. И Минков), ТУ – София (доц. М. Петрова, гл. ас. М. Георгиева, гл.ас. К. Камбурова, задочен докторант Веселина Милушева). Учени от ИФХ (проф. В. Цакова, проф. Б. Рангелов, проф. Е. Милева, доц. д-р И. Димитров, доц. д-р В. Милкова, гл.ас. д-р К. Камбурова) ръководят работата на назначени в ИФХ студенти от СУ и ТУ – София.

През 2020 г. продължи работата по НП „Млади учени и постдокторанти“, финансирана от МОН (1 млад учен и 1 постдокторант).

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

ДОКЛАДИ ПРЕД СЕМИНАРИ И СПЕЦИАЛИЗИРАНИТЕ КОЛОКВИУМИ НА ИФХ-БАН

Странски-Кайшев“ Колоквиум по фазообразуване и кристален растеж“

1. "Изследване на влиянието на неорганични добавки върху коефициента на термично разширение в керамични композитни материали и тънки филми", Никола Мирчев (отчет за втора година на редовен докторант), 01 декември 2020 г.
2. "Изследване на дифузията на наночастици в полимерни стопилки", Х. Попова, С. Егоров, А. Милчев, 08 декември 2020 г.

КОЛОКВИУМ „АЛЕКСЕЙ ШЕЛУДКО“ СЕКЦИЯ „ПОВЪРХНОСТИ И КОЛОИДИ“

1. „Стратификация във водни пенни филми от Aerosol-OT“, Николай Панчев, 11 декември 2020 г.
2. „Изследване на повърхностните свойства на нов синтетичен пулмонарен терапевтичен препарат с цел оптимизиране на състава и начините за приложението му“, Макет на Дисертацията за придобиване на образователна и научна степен „Доктор“, Иван Терзийски, Румен Тодоров*, 23 октомври 2020 г.
3. „Влияние на конвективния масопренос върху кинетиката на разтваряне на монослое от додеканол“, И. Минков, Д. Арабаджиева, И. Максимова, Е. Милева, Р. Славчов, 28 февруари 2020 г.
4. Доклад пред Колоквиум „Алексей Шелудко“ на секция „Повърхностни и колоиди“: „Електрични свойства на многослойни филми от полизахариди и въглеродни точки, формирани върху колоидни частици“, Виктория Милкова, 09 октомври 2020 г.
5. „Повърхностни свойства на водни разтвори на сапонини и техни смеси с други биосъфактанти“, Митко Дойчинов, Христина Петкова, Елена Милева, 25 септември 2020 г.
6. „Тънки течни филми от водни разтвори на биологично-активни съфактанти и техни смеси“, Христина Петкова, Румен Тодоров, Марсел Крзан, Елена Милева, 27 ноември 2020 г.
7. „Композитни покрития с полимерно модифицирани ZnO наночастици и наноконтейнери с инхибитор за корозионна защита на стомана“, Камбурова К., Божкова Н., Божков Н., Радева Ц., 18 ноември 2020 г.
8. „По следите на ефекта на една метиленова (-CH₂-) група върху повърхностните и обемни свойства на водни разтвори от двуантенни олиголицини, (C₈T₂-Gly₅)“, Димитринка Арабаджиева, Анна Гюрова, Елена Милева, Христо Христов, Лидия Александрова, 14 февруари 2020 г.
9. „Стратификация – кратък обзор. Стратификация в тънки течни филми образувани от буферни разтвори на двуантенен олиголицин (C₈-T₂-Gly₅)“, Димитринка Арабаджиева, Анна Гюрова, Елена Милева, Христо Христов, 16 октомври 2020 г.
10. „Методи в био- и хемореологията и някои клинични приложения“, Н. Антонова, 25 ноември 2020 г.

Колоквиум „Електрокристализация, галванични покрития и корозионни процеси“

1. „Получаване и охарактеризиране на наноструктурирани слоеве от мед и аноден алуминиев оксид“, Веселина Милушева (зад. докторант), 30.01.2020 г.

Проекти

№	Тип	Договор № Акроним Име	Година на конкурса	Период на договора от-до	По отношение на проекта звеното е:	Други организаци- участници	Ръководител на екипа от звеното (име, тел., email)	Обща стойност на проекта (за звеното)
1	ФНИ	№ - АБР: - Дизайн на иновативни метални и хибридни цинкови покрития за подобряване на защитата от корозия на стомана	2016	2016 - 2020	Водеща организация		Цецка Борисова Радева. radeva@ipc.bas.bg	120 000.00 лв.
2	ФНИ	№ - АБР: ДН 19/1 МЕТАЛИЗИРАНЕ НА ДИЕЛЕКТРИЧНИ МАТЕРИАЛИ ОТ ИНОВАТИВНИ ЕКОЛОГОСЪОБРАЗНИ ЕЛЕКТРОЛИТИ	2017	2017 - 2020	Водеща организация	ХТМУ, ТУ	Мария Христова Петрова-Николова. 02/ 979 35 80 mpetrova@ipc.bas.bg	120 000.00 лв.
3	ФНИ	№ ДН 19/7 АБР: - "Теория и приложение на синтер-кристализация"	2017	2017 - 2020	Водеща организация		Александър Живков Караманов. 02/979 25 52 karama@ipc.bas.bg	105 000.00 лв.
4	ФНИ	№ Н18/11 АБР: - Нови методи за получаване на графен и графенов оксид чрез модификация на аморфни и нанодисперсни въглеродни фази.	2017	2017 - 2021	Съизпълнител	Институт по електроника - БАН - Базова организация Софийски университет "Св. Климент Охридски" - партньор Институт по обща и неорганична химия - партньор	Георги Вячеславович Авдеев. g_avdeev@ipc.bas.bg	10 000.00 лв.
5	ФНИ	№ ДНТС Русия 02/18 АБР: - „Фино регулиране на сензорните свойства на проводящи полимери чрез използване на високомолекулни полиелектролитни матрици“	2017	2018 - 2020	Водеща организация		Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57 tsakova@ipc.bas.bg	25 000.00 лв.
6	ФНИ	№ - АБР: - Изследвания върху синтеза и структурата на керамични пигменти от чисти и отпадъчни суровини, с приложение за силикатната индустрия	2018	2018 - 2020	Съизпълнител		Александър Живков Караманов. 02/979 25 52 karama@ipc.bas.bg	20 000.00 лв.
7	ФНИ	№ КП-06-Н29/1 АБР: - „Функционални нанокомпозитни слоевена основата на аноден алуминиев оксид и химичното му метализиране“	2018	2018 - 2021	Съизпълнител	ТУ-София - Базова организация, ХТМУ	Мария Христова Петрова-Николова. 02/ 979 35 80 mpetrova@ipc.bas.bg	120 000.00 лв.
8	ФНИ	№ КП-06-Австрия-5 АБР: - Получаване и комплексно характеризиране на наноразмерна скала на електронно проводящи полимери	2019	2019 - 2021	Водеща организация	Институт по физика, Монтан Университет, Леобен, Австрия	Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57 tsakova@ipc.bas.bg	40 000.00 лв.
9	ФНИ	№ - АБР: - Thin liquid films – fundamentals and applications, посветен на 100 годишнината на Алексей Шелудко	2019	2019 - 2021	Водеща организация		Любомир Николов Николов. ljubo@ipc.bas.bg	5 000.00 лв.
10	ФНИ	№ КП-06-Н37/16 АБР: - Нови екологосъобразни едно- и многослойни покрития за корозионна	2019	2019 - 2022	Водеща организация	ХТМУ, София ИОНХ-БАН	Нели Димитрова Божкова. 359 02 35 96 nellydt@abv.bg	57 000.00 лв.

		защита на конструкционни материали с широко приложение						
11	ФНИ	№ - АБР: - Дизайн и охарактеризиране на меки наноструктурирани материали, получени от антени олиголицини	2019	2019 - 2022	Водеща организация	не	Елена Димитрова Милева. mileva@ipc.bas.bg	120 000.00 лв.
12	ФНИ	№ КП-06-Китай/4 АБР: - Разработване на нови композитни материали и покрития на тяхна база за дългосрочни приложения срещу корозия / биокорозия	2020	2020 - 2022	Водеща организация	Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences	Николай Стоянов Божков. 02 9792521 NBoshkov@ipc.bas.bg	40 000.00 лв.
13	ФНИ	№ - АБР: КП-06-ПН48/1 Наноразмерни магнитни частици, получени от оксидни стъкла, за приложения в биомедицината.	2020	2020 - 2023	Съизпълнител	ХТМУ, СУ-ФзФ, ИОНХ-БАН	Драгомир Младенов Тачев. 02/9792570 dtachev@ipc.bas.bg	18 700.00 лв.
14	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	№ - АБР: - Електро и фото-електро каталитични наноматериали: получаване, спектроскопско и структурно характеризирани	2018	2018 - 2020	Съизпълнител		Драгомир Младенов Тачев. 02/9792570 dtachev@ipc.bas.bg	0.00 лв.
15	Министерства и други ведомства	№ Д01-155/28.08.2018 АБР: ИНФРАМАТ Разпределена инфраструктура от центрове за производство и изследване на нови материали и техните приложения, както и за консервация, достъп и е-съхранение на артефакти (археологически и фолклорни)	2018	2018 - 2020	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	Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57 tsakova@ipc.bas.bg	115 565.00 лв.
16	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	№ - АБР: - Иновативни екологични защитни системи върху стомана	2017	2018 - 2021	Водеща организация	Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Китайска Академия на науките	Николай Стоянов Божков. 02 9792521 NBoshkov@ipc.bas.bg	0.00 лв.
17	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	№ - АБР: - Нови подходи към изследване на повърхностните и обемни свойства на самоорганизиращи се системи, получени от полимери, модифицирани с комбинация от флуоресцентни и хидрофобни присадки	2017	2018 - 2021	Съизпълнител	Институт по физикохимия, Румънска академия	Елена Димитрова Милева. mileva@ipc.bas.bg	0.00 лв.
18	Международно	№ -	2017	2018	Съизпълнител	Институт по	Елена Димитрова	0.00 лв.

	сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	АБР: - Биосъвместими пени и емулсии, стабилизирани с частици и предназначени за биомедицински приложения		- 2021		катализ и химия на повърхностите, Полска академия на науките	Милева. mileva@ipc.bas.bg	
19	Оперативни програми на структурните фондове	№ BG05M2OP001-1 АБР: - Чисти технологии за устойчива околна среда – води, отпадъци, енергия за кръгова икономика	2016	2018 - 2023	Съизпълнител		Александър Живков Караманов. 02/979 25 52 karama@ipc.bas.bg	3 165 301.00 лв.
20	Оперативни програми на структурните фондове	№ BG05M2OP001-1.001-08 АБР: - Национален център по мехатроника и чисти технологии	2017	2018 - 2023	Съизпълнител	ИОНХ, ИОХЦФ, ИК, ИП, ИМЕХ, ИФТТ, ИЕЕС, ИОМТ, ИМК, ЦЛПФ, ИМЦТ - БАН, СУ, ТУ-София	Богдан Ставрев Рангелов. 0887871600 rangelov@ipc.bas.bg	2 482 817.00 лв.
21	Министерства и други ведомства	№ Д01-214/28.11.18 АБР: ЕПЛЮС Национална научна програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита (ЕПЛЮС)“ Работен пакет 1: Задача 1.3.1. Авангардни катализатори, каталитични носители и електроди, мембрани и мембранни електродни пакети за електролиза на вода в клетки с полимерен електролит	2018	2018 - няма	Подизпълнител		Рашко Стефанов Рашков. rasho@ipc.bas.bg	24 704.00 лв.
22	Министерства и други ведомства	№ № Д01-284/17.12.2019 АБР: ИНФРАМАТ Разпределена инфраструктура от центрове за производство и изследване на нови материали и техните приложения, както и за консервация, достъп и е-съхранение на артефакти (археологически и фолклорни)	2019	2019 - 2021	Водеца организация	. Софийски университет "Св. Климент Охридски" Химически факултет, Физически факултет, Исторически факултет 3. ИОХЦФ, БАН 4. ИОНХ, БАН 5. ИЕЕС, БАН 6. ИП, БАН 7. ИК, БАН 8. ИОМТ, БАН 9. ХТМУ, София 10. ЦЛПФ, БАН 11. НАИМ, БАН 12. Национален исторически музей, София 13. Национална художествена академия, София 14. ИБЦТ, БАН 15. ИЕФЕМ, БАН 16. Нов български университет, Департамент по археология	Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57 tsakova@ipc.bas.bg	471 000.00 лв.
23	Министерства и други ведомства	№ Д01-310/04.11.2020 АБР: МОН ИНФРАМАТ (Разпределена инфраструктура от центрове за производство и изследване на нови материали и техните приложения, както и за консервация, достъп и е-съхранение на артефакти (археологически и фолклорни))	2020	2020 - 2021	Водеца организация	не	Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57 tsakova@ipc.bas.bg	2 919.00 лв.
24	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и	№ - АБР: - Многослойни защитни системи на стомана на базата на цинк и избрани	2019	2020 - 2022	Съизпълнител	Виетнамска Академия на науките и технологията	Николай Стоянов Божков. 02 9792521 NBoshkov@ipc.bas.bg	5 000.00 лв.

	споразумения (ЕБР)	цинкови сплави						
25	Български фирми КЦМ 2000 АД Пловдив	№ 1 АБР: - ЕЛИМИНИРАНЕ ВРЕДНОТО ВЛИЯНИЕ НА ФЛУОРА ПРИ ЕЛЕКТРОЕКСТРАКЦИЯТА НА ЦИНК	2019	2019 - 2020	Водеща организация		Иван Николаев Кръстев. 02 979 2574 krastev@ipc.bas.bg	6 000.00 лв.
26	Чуждестранни фирми CEST	№ - АБР: ECIL Electrochemistry in lubricants	2019	2019 - 2022	Съизпълнител		Милко Монов. monev@ipc.bas.bg	60 000.00 лв.
27	РП на ЕС, НАТО, ЮНЕСКО и др.	№ - АБР: - CA15107 „Multi-Functional Nano-Carbon Composite Materials Network (MultiComp)”	2016	2015 - 2020	Съизпълнител		Виктория Милкова Накова. vmilkova@ipc.bas.bg	0.00 лв.