

Институт по физикохимия „Акад. Ростислав Каишев”

**Годишен научен отчет  
за 2021 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 И КОРОЗИОННО ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ТЪНКИ ЗАЩИТНИ ЗОЛ-ГЕЛ СЛОЕВЕ ВЪРХУ СТОМАНЕНИ И ПОЦИНКОВАНИ ПОДЛОЖКИ**

#### *1. Описание на постигнатите резултати*

Получени са многослойни защитни системи от зол-гел покрития от  $ZrO_2$  (горен слой) и  $TiO_2$  (подслой) директно върху подложки от нисковъглеродна стомана. Съставът на циркониевия прекурсор е постоянен, а на  $TiO_2$  е модифициран с два различни полимери, добавяни поотделно. Анализирани са фазовият състав (с помощта на методите XRD, EDX, XPS), морфологията на повърхността (SEM, AFM) и защитната способност срещу корозия (PDP) в моделен разтвор на 5% NaCl. Оценена е хидрофобността чрез измерване на контактния ъгъл. Двата вида полимерни модификации демонстрират повишени защитни свойства относно корозионната устойчивост на покритията при условията на външна поляризация в сравнение с немодифицирания титанов слой. Подобни изследвания са проведени и за многослойни системи от същите изходни компоненти при два варианта: първата система се състои от три подслоя  $TiO_2$  и повърхностен слой от  $ZrO_2$ , а втората – от един подслой  $TiO_2$  и три последователни слоя от  $ZrO_2$ . Системите са аморфни и плътни и демонстрират повишена корозионна устойчивост в сравнение с нисковъглеродната стомана в моделна среда с хлорни йони.

Получени са плътни, силно текстурирани, хидрофобни покрития от  $ZrO_2$ - $TiO_2$  (1:1) с аморфна структура с помощта на органичен или неорганичен циркониев прекурсор. Изследвана е тяхната защитна способност в 5% NaCl. Покритията показват добра корозионна устойчивост както по тегловния метод, така и с потенциодинамични поляризационни криви. Образците са охарактеризирани и посредством методите XRD, XPS, AFM, SEM и др. Установена е степента на влияние на някои фактори, като температурната термообработка, видът на циркониевия прекурсор и т.н.

#### *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

1. Stambolova I., Stoyanova D., Shipochka M., Boshkova N., Eliyas A., Simeonova S., Grozev N., Boshkov N., “Surface morphological and chemical features of anticorrosion  $ZrO_2$  – $TiO_2$  coatings: Impact of zirconium precursor”, Coatings, 2021, 11, 703.
2. Stambolova I., Boshkov N., Boshkova N., Stoyanova D., Shipochka M., Simeonova S., Grozev N., “Environmentally-friendly Anticorrosive Layered Zirconia/Titania/Low-Carbon Steel Structures”, Materials Proceedings, 2021, 4, 75.

*3. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентирац автор), вид на доклад – устен или постер.*

Няма

#### *4. Работен колектив за 2021 г.*

проф. д-р Н. Божков, гл. ас. д-р Н. Божкова, хим. С. Смричкова и колеги от ИОНХ-БАН.

#### *5. План за работа за 2022 г.*

Ще продължи дейността по получаване и корозионно охарактеризиране на нови варианти от едно- и многослойни системи на базата на зол-гел покрития на основата на  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , включително и в комбинация с галванично отложени покрития от цинк или подбрани негови сплави.

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

### **Задача:1.2. ЕЛЕКТРОЕКСТРАКЦИЯ НА ЦЕЛЕВИ МЕТАЛИ ОТ ЧИСТИ И ОТПАДНИ ЕЛЕКТРОЛИТИ**

#### *1. Описание на постигнатите резултати*

##### **1. Изследване на поведението на флуор йон селективен електрод в среда от TISAB III и алуминиеви йони**

При измерване на концентрацията на свободен флуор ( $\text{F}^-$ ) с помощта на йон-селективен електрод, един от най-пречещите фактори е наличието на алуминиеви йони. За тяхното подтискане се използват различни буфери, съдържащи комплексообразователи. През отчетния период е изследвано поведението на флуор-селективен електрод в присъствие на TISAB III и алуминиеви йони. Получените резултати показват, че използваният буфер има много нисък капацитет да задържа влиянието на алуминиевите йони върху мембраната на използвания йон-селективен електрод. До този извод е стигнато след проследяване на потенциала на електрода при титруване на системата с алуминиеви йони. При прибавяне на пресни количества от алуминиев сулфат, потенциалът на електрода монотонно нараства към по-положителни стойности. За сравнение е използван и цитратен буфер, който има много по-добра задържаща способност. Тестовите са проведени при стайна температура и при  $40^\circ\text{C}$ . Проведени са обстойни рН контролни измервания, които показват, че TISAB III не е подходящ за сулфатни електролити. В присъствие на алуминиев сулфат, рН на разтворите се понижава значително, което противоречи на предписанията на апаратурата да се използва в интервала рН=4,0-8,0. Най-приемливо обяснение за наблюдавания ефект може да бъде, че основният компонент на използвания буфер, органичната киселина CDTA, е акцептор на алуминиеви йони, но в същото време е донор на водородни протони, които се свързват със сулфатните аниони и образуват сярна киселина. Този процес е по-слабо застъпен при цитратния буфер, при който титруването завършва при рН=4,0 и е в границите на референтните стойности за апарата. При наличие на натриев тартарат ще бъде изготвена още една сравнителна серия. По литературни данни последният има още по-добри отнасяния спрямо цитратния буфер, но се използва в алкалната област над рН=8,0. За съжаление натриевият тартарат се оказва трудно достъпен за разлика от широкодостъпните моносодиев тартарат и калиево-натриев тартарат. Резултатите са оформени в графичен вариант за целите на бъдеща публикация по проблема. (работен колектив: Г. Ходжаоглу; Ф. Ходжаоглу)

## **2. Изследване поведението на електродния потенциал при отлагането на мед при различна плътност на тока и състав на електролита (Г. Ходжаоглу)**

През годината за първи път са получени медни покрития от чист медно сулфатен електролит, не съдържащ други метални йони, органични добавки и свободна сярна киселина, чрез проследяване на редица параметри на електролизата. Процесът е воден при едновременно отчитане на плътността на тока, големината на тока, напрежението на клетката и потенциала на катода. Плътността на тока беше варирана в границите от  $0,5 \text{ A/dm}^2$  до  $5,0 \text{ A/dm}^2$  чрез вариране големината на тока от 20 mA до 200 mA при фиксирана работна площ на катода от  $4 \text{ cm}^2$ . Резултатите показаха, че напрежението на клетката (от порядъка на 3V) и потенциала на катода (от порядъка на 100 mV спрямо Cu/CuSO<sub>4</sub> сравнителен електрод) нарастват пропорционално на зададената големина на тока, респ. плътност на тока. Воденето на процеса на електроекстракция при ниски плътности на тока, съответно при ниски потенциали на катода има практическо приложение за селективно извличане на метали с различна електроотрицателност, каквито са например медта и цинка. Успешно са измерени потенциала на работния меден катод преди и след електролизата. Получените данни за потенциала на чистия електрод и потенциала на получените покрития ще бъдат сравнени с данни от CVA и прахова дифракция от предишни изследвания. Целта е чрез използване на сравнителен електрод да се направи първоначална ориентируваща оценка за качеството на новоотложените медни покрития, без да се използва SEM и XRD. Задачата ще продължи и през 2022 г. с поетапно усложняване на изходния чист електролит на медни йони с добавяне на цинкови йони и свободна сярна киселина. Новополучените данни са комбинирани с предишни изследвания и са включени към работна статия, посветена на специфичните условия за електроекстракция на мед в присъствие на цинкови йони с висока концентрация (Работен колектив: Г. Ходжаоглу)

### *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

Няма

*3. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклад – устен или постер.*

Няма

### *4. Работен колектив за 2021 г.*

д-р Г. Ходжаоглу; гл. ас. д-р Ф. Ходжаоглу

### *5. План за работа за 2022 г.*

#### **1. Елиминиране и измерване на флуорни йони в състава на моделни и промишлени електролити**

1.1 Провеждане на първоначални тестове по елиминиране и измерване на флуорни йони от моделни електролити с помощта на електростатично активиран алуминиев блок с развита контактна повърхност (работен колектив: Г. Ходжаоглу; Ф. Ходжаоглу)

1.2 Допълващо изследване на поведението на флуор-селективен електрод и рН-електрод в присъствие на тартаратен-Tris буфер и флуорни йони при титруване с алуминиев сулфат (работен колектив: Г. Ходжаоглу; Ф. Ходжаоглу)

#### **2. Галваностатично отлагане и охарактеризиране на медни покрития**

2.1 Електроекстракция на мед в присъствие на цинк и свободна сярна киселина с едновременно проследяване на параметрите на електролизата (плътност на тока, големина на тока, напрежение на клетката анод/катод, потенциал катод/сравнителен електрод) и последващо определяне на добив по ток, дебелина и морфология на покритията (Работен колектив: Г. Ходжаоглу).

*Ръководител на задача:* д-р Г. Ходжаоглу

### **Задача:1.3. ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ПОЛУЧЕНИ КАТАЛИЗАТОРИ ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ ВЪВ ВОДОРОДНАТА ЕНЕРГЕТИКА**

#### *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 каталитични покрития за електролиза на вода, съдържащи NiFeCoP при скалиране на геометричните размери на електродите над  $50 \text{ cm}^2$ .

При скалиране размерите на електродите над  $50 \text{ cm}^2$  от никелова пяна несъмнено води до дебалансирано съотношение между компонентите в сплавта. Поради тази причина бяха приготвени електроди от NiFeCoP сплав електрохимично отложена върху пресована медна пяна с размери  $66 \text{ cm}^2$ , за да може да бъде анализирано коректно съдържанието на никела в сплавта. Началните резултати показаха почти нулево съдържание на желязото – елемент отговорен за доброто каталитично поведение на сплавта. Това наложи значително да се увеличи тока на електролитния процес от 7 до 15 и 20 А. Изчислената реална повърхност на електрода от  $505 \text{ cm}^2$ , при която плътността на тока варира следователно  $3\text{-}5 \text{ A dm}^{-2}$  е в съгласие с резултатите за съотношението на компонентите в сплавта върху гладка подложка. Това бе потвърдено и от EDS анализа, като включеното желязо в сплавите варираше от 15 до 20 тегловни процента, а на фосфора около 12-17 тегловни процента, което гарантира аморфността на покритията. Анализиран бе и компонентния състав на сплавта в различни точки от повърхността – от краищата към средата. Установени бяха незначителни отклонения от елементния състав в сравнение с гладката пластина, което е гаранция за запазване на каталитичните характеристики на електродите.

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

1. Електрохимично са отложени сплавни и композитни покрития на никелова основа с волфрам, молибден и нестехиометрични титанови оксиди. Определена е дебелината и процентното разпределение на компонентите на покритието чрез рентгено-флуоресцентен анализ.

2. Проведени са изследвания за оценка на корозионната устойчивост на получените сплави и композити по методите на потенциодинамични поляризационни криви и поляризационното съпротивление ( $R_p$ ) в две моделни среди ( $0,5M H_2SO_4$  и  $6M KOH$ ). Повърхностното състояние на изследваните сплави и композити, преди и след измерване на поляризационното съпротивление в съответните моделни среди е охарактеризирано чрез XPS. Установено е, че след престой на образците от 288 часа в

0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, сплавите и композитите с високо съдържание на волфрам показват добра корозионна устойчивост в сравнение с останалите изследвани системи. Това поведение се дължи на частично разтваряне на никела, при което повърхността се обогатява на волфрам (волфрамови оксиди) и се предотвратява последващо разтваряне на слоя.

## *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

1. Borisov G., Bachvarov V., Penchev H., Rashkov R., Slavcheva E., „Multi-metallic electrodeposited catalysts applicable for oxygen evolution reaction in AEM water electrolysis“, Mat. Lett., 286 (2021) 129248. Q1 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129248>.

*3. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклад – устен или постер.*

1. М. Арнаудова, Р. Рашков, XIV-ти Пролетен семинар на докторантите и младите учени “Интердисциплинарна химия”, 22-24.06.2021г., „Получаване, електрокаталитично и корозионно охарактеризиране на сплави и композити на Ni с W, Mo, TiOx“, устен доклад.

2. М. Арнаудова, Рашко Рашков, Научна Конференция ИНФРАМАТ - 2021, Изследователска инфраструктура в подкрепа на науката, технологията и културата, 08-10 септември, 2021 г., хотел Риу Правец, „Изследване на корозионната устойчивост на сплавни и композитни покрития на Ni с W, Mo и TiOx“, постерен доклад.

## *4. Работен колектив за 2021 г.*

доц. д-р Рашко Рашков – ръководител на подзадача 1.3.1; гл.ас. д-р Васил Бъчваров; ас. Марина Христова Арнаудова – докторант

## *5. План за работа за 2022 г.*

1. Разработване на високо ефективни и стабилни електродни материали на основа мултикомпонентни катализатори, хомогенно разпределени при скалиране на геометричните размери на електродите над 50 cm<sup>2</sup> и тяхното асемблиране в стакове. Целта е мултикомпонентния катализатор NiFeCoP да бъде равномерно електроотложен върху никелова пяна при скалиране на геометричните размери на електродите над 50 cm<sup>2</sup> и тяхното вграждане в мембранни електродни пакети на електролизьори за производство на водород. Предвидено е няколко месечна непрестанна работа на електролизьора, за да се провери неговата ефективност и устойчивост на катализатора.

1. По темата на дисертацията на ас. М. Арнаудова ще продължат изследванията върху корозионната устойчивост на сплавни и композитни покрития на никелова основа Ni-M, където M=W, Mo, TiOx върху подложка от медна пластина чрез методите на поляризационното съпротивление (Rp) и Електрохимична импедансна спектроскопия в две моделни среди.

*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)*

Въз основа на разработените през предходния период електролити (съдържащи  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Li}^+$  и др.) и режими за отлагане на защитни, конверсионни покрития върху Al, са проведени комплекс от изследвания по охарактеризиране на тяхното корозионно-защитно поведение и установяване на връзката между него и химичния им състав. Изучавано е влиянието на: вида на предварителната химична обработка (в алкална среда) на алуминиевата подложка, в т.ч. електрохимичното формиране на аноден оксиден филм (в сярно-кисел електролит) върху нея, преди нанасяне на Ce-Zr-Mo-съдържащите конверсионни покрития;

Изследванията са проведени с помощта на: метода на потенциодинамичните поляризационни криви, SEM, EDS и XPS върху образци, при получаването на които са варирани рН, температурата и хидродинамиката на работните електролити както и времето на отлагане на конверсионните покрития върху подложки от Al-1050.

При това е установено, че:

- При предварителна обработка на Al подложка в алкален електролит формирането на конверсионното покритие при ниска температура (20-25 °C) и кратки времена на имерсия (60 мин) влияе по-благоприятно върху понижението на  $i_{\text{cor}}$  (с около два порядъка) и изменението (отместване в положителна посока с  $\sim 120 \text{ mV}$ ) на  $E_{\text{cor}}$ . Съгласно измененията в хода на катодните и анодните поляризационни криви, този ефект е свързан преди всичко със силното инхибиране на скоростта на катодния процес на редукция на кислород в спрегнатата катодна реакция на корозионния процес. Важно е да се отбележи, че тези ефекти се наблюдават за случаите, когато в базовия електролит за отлагане на конверсионните покрития отсъстват  $\text{Cu}^{2+}$  йони. При тяхно наличие в работния разтвор защитният ефект се понижава драстично, което (съгласно EDS и XPS изследванията) е свързано с формирането на множество катодни участъци от медни агрегати на интерфейса Al подложка/ $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$  слоеве;

- Значително по-силно изразен защитен ефект бе установен при нанасянето на Ce-Zr-Mo- слоеве върху анодирана Al подложка. В този случай бяха изследвани два типа електролити (съдържащи: I)  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  или II)  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{Li}^+$ ) за конверсионна обработка. При тези системи бе установен адитивен защитен ефект, обусловен от предварително формираня аноден филм върху Al подложка и последващо отложените върху него конверсионни покрития от изследваните електролити. Той е илюстриран и охарактеризиран чрез катодни и анодни потенциодинамични криви, начален момент при построяването на които е потенциалът на отворената верига ( $E_{\text{OCP}}$ );

- Специфично, зависещо от температурата, е влиянието на времето на имерсия в работния разтвор и интензивността на неговото разбъркването. Установено е, че най-висок защитен ефект (определен от стойностите на отместване в положителна посока на  $E_{\text{cor}} i_{\text{cor}}$ , разширение на зоната на пасивност и понижение на наклона на анодните

криви) се постига при температура на работния електролит 25°C, отсъствие на разбъркване и време на имерсия 1 час. Практически идентични резултати са получени при трикратно по-кратко време на имерсия (20 мин), при температура на работния разтвор 60°C – режим, който е по-неизгоден от енергийна гледна точка.

## *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

1. Andreeva, R., Stoyanova, E., Tsanev, A., Stoychev, D., “Influence of the Pre-Treatment and Post-Treatment Operations on the Surface Chemistry and Corrosion Behavior of Cerium-Based Conversion Coatings on Aluminum”, Book Chapter No 1 in: “Current Advances in Chemistry and Biochemistry”, Vol.7, Editor(s) Dr. Aurora Martínez Romero, Juarez University, Durango, USA, Book Publisher International, 2021, ISBN: 978-93-91215-56-9 (Print); 978-93-91215-57-6 (eBook), DOI:<https://doi.org/10.9734/bpi/cacb/v7/8429D>, 28, pp. 1-28.

2. Andreeva R., Stoychev D., “Corrosion Characterisation Of The Influence Of Phosphate Post-Treatment Of Chemically Deposited Ceria Protective Conversion Coatings On Aluminium”. C. R. Acad. Bulg. Sci., 74, No 9, 1314-1323, 2021, DOI:10.7546/CRABS.2021.09.06, SJR (Scopus):0.244, JCR-IF (Web of Science):0.378.

*3. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклад – устен или постер.*

1. Scientific Conference: Research Infrastructure in Support of Science, Technology and Culture, INFRAMAT September 8-10, 2021, Pravets, Bulgaria, „Effect of incorporation of phosphate layers on the corrosion behavior of Al-1050 protected by ceria conversion coatings“, Andreeva, R., Stoychev, D. – постер.

2. Twenty-Second International Summer School On Vacuum, Electron And Ion Technologies, VEIT 2021, September 20 - 24 2021, Sozopol, Bulgaria, „Improvement of the corrosion resistance of electroless deposited thin cerium oxides coatings on aluminum by phosphate sealing operations“, Andreeva, R., Stoychev, D. – постер.

3. Third Workshop on Size-Dependent Effect in Materials for Environmental Protection and Energy Application SizeMat 3, September 12-15 2021, Pomorie, Bulgaria, „Effect of pre- and post-treatment operations of aluminum on the corrosion resistance of chemically deposited on it conversion ceria coatings“, Andreeva R., Tsanev, A., Stoychev, D. – постер.

### *Участие на звеното в подготовка на специалисти*

В периода 16–25.09.2020 г. гл. ас. д-р Р. Андреева успешно премина курс „Електрохимична импедансна спектроскопия“ (10 ч. лекции; 20 ч. упражнения), в рамките на Проект ИНФРАМАТ на ИФХ-БАН. Лектор - проф. дхн Мартин Божинов, ХТМУ–София.

## *4. Работен колектив за 2021 г.*

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



## 5. План за работа за 2022 г.

- Ще продължи изследването на влиянието на промяната на концентрацията на съотложилите се Ce, Cu, Mo, Fe, Zr, Li, F и др. в конверсионните слоеве върху изменението на корозионното поведение на изучаваните системи;

- Ще бъде проведено изследване на влиянието на режима на допълнително уплътняване в разтвори, съдържащи фосфатни йони ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), върху структурата, състава и защитната способност на формираните оксидни филми;

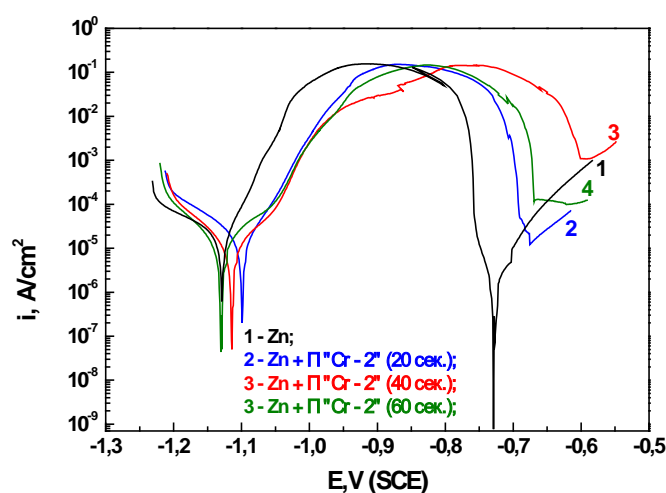
- Ще бъдат проведени изследвания на корозионните характеристики на получаваните системи чрез прилагането на безразрушителни електрохимични методи (при потенциала на отворената верига ( $E_{\text{OCP}}$ ) и потенциала на питингообразуване ( $E_{\text{pit}}$ )).

*Ръководител на задача:* дхн Д. Стойчев

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

#### 1.1. Конверсионни филми на база тривалентни хромни или молибденови съединения

През отчетния период дейностите по тази задача бяха свързани с провеждането на литературна справка и разработването на екологосъобразни пасивиращи разтвори, несъдържащи шествалентен хром.



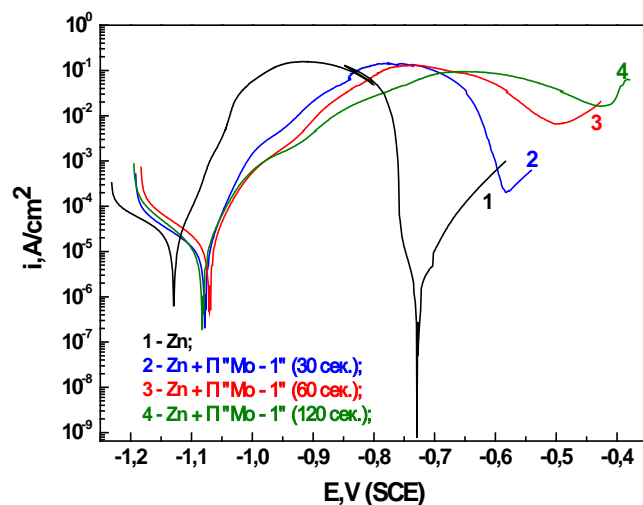
**Фиг. 1.** Потенциодинамични поляризационни криви в 5% NaCl на пасивирани за различно време Zn образци в разтвор П "Cr-2": крива 1 – непасивиран Zn; крива 2 – 20 сек.; крива 3 – 40 сек.; крива 4 – 60 сек.

Разработени бяха два нови пасивиращи състава за химично пасивиране на основата на съединение на тривалентен хром и един състав, съдържащ сол на молибден. Получените нови пасивации на база тривалентен хром (П "Cr-1" и П "Cr-2"), както и пасивиращия състав, съдържащ молибден (П - "Mo") първоначално бяха тествани върху блестящи цинкови покрития при различни времена на обработка в разтворите. Корозионните отношения на получените системи Zn/конверсионен филм

бяха изследвани с помощта на метода на потенциодинамичните поляризационни криви. Изследванията бяха проведени в моделна среда на 5% NaCl при рН ~ 6,3.

На Фиг. 1 са представени получените резултати от тези изследвания за пасивирания цинкови покрития в състав П “Cr-2” при време за обработка 20, 40 и 60 сек. (кр. 1, 2 и 3). От фигурата се вижда, че оптималното време на пасивация в този състав е 40 сек. Корозионният ток на тези системи е  $7,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (кр. 3) и е около три пъти по-нисък в сравнение с този на чистото цинково покритие -  $20,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , (кр. 1). При анодна поляризация тези образци издържат най-дълго, т.е. до около  $-0,6 \text{ V}$ .

Обработката на цинковите покрития в пасивирания състав на база молибден бе извършена при времена на пасивиране – 30, 60 и 120 сек. EDS анализът на тези образци показва, че с нарастване времето на обработка в пасивирания състав намалява съдържанието на цинка в покритието, а се увеличава това на молибдена и кислорода.



**Фиг. 2. Потенциодинамични поляризационни криви в 5% NaCl на пасивирани за различно време Zn образци в П “Mo”:**

крива 1 – непасивиран Zn; крива 2 – 30 сек.; крива 3 – 60 сек.; крива 4 – 120 сек.

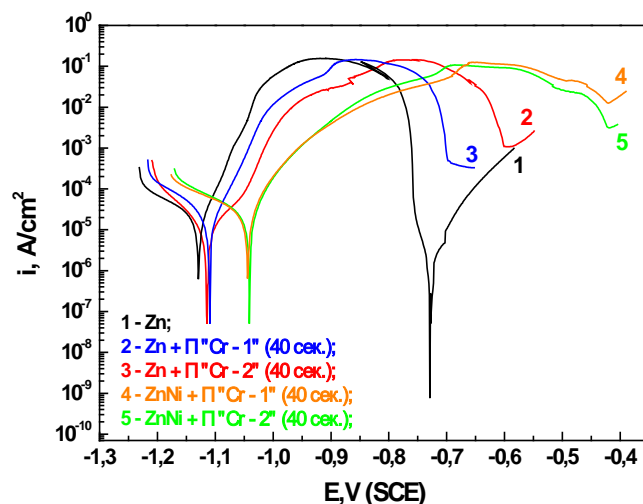
От потенциодинамичните криви на Фиг. 2 се вижда, че обработката на цинковите покрития в този състав води до изместване на корозионния им потенциал в положителна посока с около  $0,055 - 0,06 \text{ V}$  (кр. 2, 3 и 4). При анодна поляризация се наблюдава забавяне на процеса на разтваряне и при трите изследвани времена на пасивация. Най-съществено е това забавяне при образеца, пасивиран за време 120 сек. Корозионният ток тук е най-нисък -  $6,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  и системите издържат до около  $-0,42 \text{ V}$  (кр. 4). Това вероятно се дължи на по-високото количество молибден в конверсионния филм, както и на възможността да се образуват по-дебели филми при по-дългото време на пасивация.

По-нататъшните изследвания по тази задача продължиха с обработката на сплав Zn-Ni в разработените два пасивиращи състави, съдържащи тривалентен хром при време на обработка в разтвора 40 сек.

Сплавите Zn-Ni, обработени с пасивиращи състави П “Cr-1” и П “Cr-2”, показват близки корозионни отнасяния – техните поляризационни криви съвпадат (Фиг. 3, кр. 4 и 5). От корозионните токове се вижда, че системите Zn-Ni/пасивация 1 и 2 (кр. 4 и 5) и чистото цинково покритие имат близки стойности. Тези системи обаче се разтварят напълно над  $0,3 \text{ V}$ , след чистото цинково покритие (фиг. 3, кр. 1, 4 и 5) и  $0,2 \text{ V}$  след системите цинк/пасивация 2. Това показва, че корозионните продукти на системите

Zn-Ni/пасивация 1 и 2, образувани при анодна поляризация, осигуряват по-добра корозионна защита, в сравнение с останалите образци.

Друга част от проведените изследвания бе свързана с тестването на пасивиращ състав П "Cr-2" върху двуслойно покритие от Zn-Ni/Zn. Корозионните изследвания на получената многослойна система посредством метода на потенциодинамичните поляризационни криви показаха, че тя демонстрира обещаващи (протекторни) защитни корозионни свойства спрямо подложката от нисковъглеродна стомана.



**Фиг. 3. Потенциодинамични поляризационни криви в 5% NaCl:**  
крива 1 – непасивиран Zn; крива 2 - пасивиран Zn в разтвор П "Cr-1";  
крива 3 - пасивиран Zn в разтвор П "Cr-2";  
крива 4 – пасивирана сплав Zn-Ni в разтвор П "Cr-1";  
крива 5 – пасивирана сплав Zn-Ni в разтвор П "Cr-2".

### *1.2. Конверсионни филми на база цериеви съединения*

Продължена бе съвместната работа с колеги от ХТМУ, София по получаване на безхромни конверсионни филми от цериеви съединения върху цинк. Отлагането на тези филми 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 3 x 3 см, върху които бяха отлагани покрития от матов или блестящ цинк с дебелина от около 12 микрона. Времето за отлагане на конверсионните цериеви филми бе съответно 5 и 15 минути. Част от образците с получен цериев филм бяха обработвани допълнително в кипяща дестилирана вода за 15 минути. В резултат са получени конверсионни слоеве върху поцинкована нисковъглеродна стомана и е установена съвместимостта на процедурите на поцинковане и нанасяне на конверсионните покрития при вариране на няколко основни технологични параметъра.

За охарактеризиране на получените слоеве са снети данни относно техните електрохимични параметри и хидрофобност в подходяща моделна среда, както и цветовете им характеристики. Направена е статистическа обработка на данните. Подадена е за печат статия с получените резултати.

## *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

1. Boshkova N., Kozhukharov S., Girginov C., Boshkov N., „Surface characterization of electrogalvanized low-carbon steel – influence of deposition electrolyte additives“, подадена за печат в Transactions of the Institute of Metal Finishing.

*3. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклад – устен или постер.*

1. Научна конференция Инфрамат „Изследователска инфраструктура в подкрепа на науката, технологията и културата“, 08-10 Септември, 2021 г., хотел Риу Правец. Постерен доклад: „Прилагане метода на Електрохимична импедансна спектроскопия (EIS) за изследване корозионните свойства на системи Zn/конверсионен филм в моделни корозионни среди - 1N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 5% NaCl“, М. Пешова, В. Бъчваров.

## *4. Работен колектив за 2021 г.*

Точка 1.1. Проф. д-р Н. Божков, гл. ас. д-р В. Бъчваров, гл. ас. д-р М. Пешова.

Точка 1.2. Проф. д-р Н. Божков, гл. ас. д-р Н. Божкова, хим. С. Смричкова, колеги от ХТМУ, София.

## *5. План за работа за 2022 г.*

Точка 1.1. - Предвижда се да бъдат продължени изследванията по получаването на конверсионни филми от екологосъобразни пасивиращи състави, несъдържащи шествалентен хром, върху цинк и цинкови сплави. Ще бъдат извършени дейности по оптимизиране условията на пасивиране и състава на пасивиращите разтвори на база тривалентен хром и молибден. Получените защитни системи покритие/конверсионен филм ще бъдат корозионно охарактеризирани в моделна среда.

Точка 1.2. - Оптимизация на процедурата на отлагане на цериевите покрития. Охарактеризиране на формираните конверсионни слоеве. Провеждане на дългосрочни корозионни тестове при съчетание на електрохимични методи (EIS, CVA у т.н.), евентуално с резултатите от Камера със солева мъгла.

*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 и метални подложки*

### *1. Описание на постигнатите резултати*

I. Създаване на лабораторна методика за химично кобалтиране от екологосъобразен електролит, несъдържащ редуктор на различни видове подложки.

Получени бяха тънки химични слоеве от кобалт върху ляти под налягане образци от ABS. Изследвани бяха две технологични схеми на предварителна обработка с различна концентрация на активирания разтвор и допълнителна обработка с  $\text{SnSO}_4$ . Използвани бяха три различни по състав и условия на работа кобалтови електролити, несъдържащи редуктор. Установено беше влиянието на сорбираното количество калаени съединения върху повърхността на активирания образец.

II. Провеждане на изследвания за подбор на диелектрици, които могат да бъдат химично метализирани (напр. стъкло).

Проведени бяха първоначални изследвания относно разработването на нова екологосъобразна технология за химично метализиране на стъкло. Най-важен етап в този процес е огрупаването на повърхността, което обикновено се извършва в разтвори съдържащи флуороводородна киселина, които са вредни за околната среда. Във връзка с решаването на този проблем беше изследвано предварителното нанасяне на тънък полимерен филм от различни смоли и лепила, след което образците бяха изсушавани при температура  $80^\circ\text{C}$  за време 60min. Така получените образци бяха подлагани на активиране, акселериране и отлагане на химично покритие от различни електролити. Изследванията ще продължат с цел определяне на оптимални условия за получаване на метални покрития с добро сцепление.

III. Химично метализиране на слоеве от ААО върху алуминиева основа от електролити с неутрално рН за химично отлагане на метали.

Продължена беше работата по разработените две технологии на активиране на аноден алуминиев оксид (ААО) – йонно активиране чрез потапяне в разтвори на калаен сулфат ( $\text{SnSO}_4$ ) и паладиев сулфат ( $\text{PdSO}_4$ ) и активиране в разтвор на паладиев ацетат ( $\text{Pd}(\text{COOH})_2$ ) с последваща термична деструкция. Морфологията на получените медни слоеве след двата типа активиране беше установена чрез SEM анализ.

За разработените разтвори за химично помедяване (на базата на меден ацетат и редуктор фосфориста киселина като редуциращ агент и на базата на меден сулфат и натриев хипофосфит като редуктор) бяха направени електрохимични изследвания за определяне влиянието на концентрациите на медните йони и концентрацията на редуктора върху скоростта на отлагане на медсъдържащи слоеве при различни рН (3-9 и 8-10) и температура ( $30-70^\circ\text{C}$  и  $60-80^\circ\text{C}$ ). Установени бяха оптималните условия за отлагане на медсъдържащи покрития.

Разработена беше и технология за активиране на нанопорести слоеве от ААО чрез фотокаталитично отлагане на сребро и мед върху модифициран с  $\text{TiO}_2$  нанопорест ААО. Отлагането на мед беше извършено в традиционна вана за химично помедяване на базата на формалдехид при рН 13,4. Проводимите слоеве се формират в двуетапен процес - образуване на  $\text{Cu}$  зародиши чрез фотокатализа при UV осветяване и последващо израстване на фотоотложената мед в проводящ слой в същата вана за химично помедяване.

IV. Определяне реалната повърхност на химично получени Ni-P покрития с различно съдържание на фосфор, с цел определяне на връзката на свръхнапрежението на кислородната и водородната реакции и реалната повърхност.

За определяне на реалната площ на химично отложени Ni-P покрития е приложен електрохимичен метод – циклична волтаметрия. В тесен интервал от потенциали в 1M KOH бяха снети циклични волтамограми при различни скорости на сканиране. Токът, измерен от тези криви беше нанасян като функция от скоростта на сканиране. От наклона на получената права беше определен капацитетът на двойния електричен слой

на интерфейса (контактна повърхност). Тази стойност отнесена спрямо общоприетата стойност за гладка повърхност за Pt, дава реалната площ на електрода. Изследвани бяха покрития с различно съдържание на фосфор, който е основен фактор определящ структурата на покритието. Резултатите бяха сравнени с тези за електрохимично отложен Ni.

V. Изследване на влиянието на метода на отлагане, дебелината и на състава на медния слой върху някои електрични параметри на трислойната структура Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Cu/Cu.

Получени бяха медни слоеве в резултат на селективно химично отлагане без благороден метал върху образец от анодиран алуминиев оксид, обработен с фотокаталитичен покривен слой от TiO<sub>2</sub> при различна продължителност на UV осветяването (1 и 5 минути) и различен последващ престой във ваната за химично помедяване (10, 20 и 30 минути). Най-добрите характеристики в набора от проби показаха образци 1UV-30D и 5UV-20D/30D, като всички имаха листово съпротивление < 0,07 Ω/sq. и задоволителна омокряемост и стабилност с пасти за спойка DP5600, SH-6209RM и DP5505 - на базата на нискотопим бисмут, на базата на олово и без олово.

Дебелината на проводимите медни модели беше от порядъка на 15 – 70 nm в зависимост от продължителността на етапа на UV облъчване (1/5 min) и последващия растеж на Cu слой в разтвора за покритие (10/20/30 min). Приложимостта на проводимите Cu слоеве за изработване на печатни платки беше оценена чрез измерване на листовото съпротивление и тестване на спояемост.

## 2. Публикации (пълно библиографско описание)

1. Petrova M., Georgieva M., Lazarova D., Dobrev D., Pavlov Ts., „*Electroless metallisation of ABS polymer samples produced by different technologies*“ (2021), Trans. IMF, 99 (4), pp. 188-193, DOI: 10.1080/00202967.2021.1911470, IF = 1.244 (Q3)

2. Georgieva M., Girginov Ch., Petrova M., Lazarova D., Dobрева E., Kozhukharov S., „*Electroless copper plating of dielectrics from environmentally friendly reducer-free electrolyte*“, (2021), Trans. IMF ISSN: 0020-2967, 99 (5), pp. 238-245, IF = 1.244 (Q3)

3. Tzaneva B., Georgieva M., Lazarova D., Petrova M., „*Uniformity of Electrochemical Deposition on Thin Copper Layers*“, (2021) Proc. XXX International Scientific Conference Electronics - ET2021, 978-1-6654-4518-4/21/\$31.00 ©2021 IEEE, DOI: [10.1109/ET52713.2021.9579652](https://doi.org/10.1109/ET52713.2021.9579652), p. 9579652 (5 pages) – в SCOPUS

4. Chakarova V., Boiadjieva-Scherzer Tz., Kovacheva D., Kronberger H., Monev M., „*Corrosion behavior of the ζ-CrZn13 phase obtained by annealing an electrodeposited Zn-Cr coating*“, (2021), Electrochemistry Communications, 122, 106904, pp. 1–5, DOI: [doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106904](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106904), IF = 4.333 (Q1).

5. Tzaneva B., Dobрева Ek., Koteva N., Georgieva M., Petrova M., „*Effect of etching conditions on electroless Ni-P plating of 3D printed PLA*“, Trans. IMF, ISSN: 0020-2967, IF = 1.244 (Q3) – приета за печат

6. Mirchev N., Lazarova D., Georgieva M., Petrova M., Tachev D., Avdeev G., „*Preparation of Cu/ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Structures by Chemical Deposition from Formaldehyde-Free Solution*“, Transactions of the IMF, 100, 1, Taylor & Francis, 2021, ISSN:0020-2967, DOI:10.1080/00202967.2021.2005356, 18-24. SJR (Scopus):0.293, JCR-IF (Web of Science):1.244 Q3

7. Georgieva M., „*Investigation of the Influence of Ni<sup>2+</sup> Concentration for the Obtaining of Electroless Cu-Ni-P Alloy Coatings on the Dielectric Surface*“, J. Chem. Technol. Metall., ISSN:1314-7471, SJR = 0.22 (Q3) – приета за печат

Georgieva M., *System Studying for Creating a Statistical Model of the Electroless Plating of Cu-Ni-P Alloys*, Trans. IMF, ISSN: 0020-2967, IF = 1.244 (Q3) – изпратена за печат

BG патент № 67329 В1/ 31.05.2021 г., В. Чакърлова, Е. Добрева, Н. Котева, М. Георгиева, М. Петрова, “Метод и електролит за директно химично помедяване”

**3. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклад – устен или постер.**

1. Чакърлова В., Петрова М., Монеv М., “Получаване и охарактеризиране на Ni-P покрития върху различни видове подложки”, XIV<sup>th</sup> Пролетен семинар на докторантите и младите учени “Интердисциплинарна химия”, 22 - 24 юни 2021, София, България – устен доклад

2. Milusheva V., Georgieva M., Tzaneva B., Petrova M., „*Electrochemical investigation of electroless copper deposition*“, 23<sup>th</sup> International Scientific Events Materials, Methods & Technologies, August 19 - 22, 2021, Flora Expo Center, Burgas, Bulgaria – устен доклад

3. Petrova M., Lazarova D., Georgieva M., Tzaneva B., Dobрева Ek., „*Study of the swelling operation in the pre-treatment of electroless coatings on ABS polymers*“, 23<sup>th</sup> International Scientific Events Materials, Methods & Technologies, August 19 - 22, 2021, Flora Expo Center, Burgas, Bulgaria - постер

4. Chakarova V., Monev M., „*X-ray fluorescence (EDXRF) measuring instrument for coating thickness measurements and material analysis*“, Scientific Conference of INFRAMAT „INFRAMAT: Research Infrastructure in Support of Science, Technology and Culture“, Pravets, September 08 - 10, 2021 - постер

5. Tzaneva B., Georgieva M., Lazarova D., Petrova M., „*Uniformity of Electrochemical Deposition on Thin Copper Layers*“, XXX International Scientific Conference Electronics - ET2021, September 15 - 17, 2021, Sozopol, Bulgaria – електронен постер

6. Kozhukharov S., Georgieva M., Tsanev A., Girginov Ch., Petrova M., “*Effect of the final thermal sealing on the performance of combined Ce-O-Al films formed on AA2024-T3 aircraft alloy*”, Ninth International Conference “Modern Trends in Science”, September 15 - 19, 2021, Blagoevgrad, Bulgaria – постер

7. Georgieva M., Tzaneva B., Dobрева Ek., Koteva N., Petrova M., Lazarova D., „*Electroless Metallization of 3d-Printed Samples of PLA Polymer*“, 2<sup>nd</sup> International Conference and Expo on Materials Science and Nanoscience - Webinar, October 25 - 27, 2021, Cologne, Germany – електронен постер

8. Petrova M., Dobрева Ek., Georgieva M., Lazarova D., „*Chemical deposition of thin cobalt layers on ABS polymers*“, 2<sup>nd</sup> International Conference and Expo on Materials Science and Nanoscience - Webinar, October 25 - 27, 2021, Cologne, Germany – електронен постер

#### **4. Работен колектив за 2021 г.**

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

## 5. План за работа за 2022 г.

- Провеждане на изследвания с цел получаване на кобалтови и сплавни кобалтови покрития от екологосъобразни електролити върху различни полимерни подложки и слоеве от ААО върху алуминиева основа.
- Химично метализиране на различни видове стъкла.
- Получаване на сплавни Cu-Ni-P покрития от слабоалкален електролит върху диелектрични подложки.
- Продължаване на изследванията върху опроводяване на диелектрици чрез химично отлагане на никелов слой от електролит несъдържащ редуктор. Влияние на калая в процеса на отлагане.

*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 покрития и защитни композитни системи на основата на Zn, Zn-Ni и покрития от типа "зол-гел" и тяхното корозионно охарактеризиране в моделни корозионни среди.*

Сплавни покрития Zn-Ni бяха отложени галваностатично от електролит със състав:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\beta$  - аланин при следните електрохимични условия:  $\text{pH} \sim 3$ ; плътност на тока  $D_k=2 \text{ A/dm}^2$ , температура на електролита  $40^\circ\text{C}$ ; време на отлагане 23 мин. Процесът беше реализиран в термостатирана електролизна клетка с обем 400 ml с циркуляционно разбъркване. Като аноди бяха използвани неразтворими мрежи от Ti-Pt. EDS анализът показа, че съставът на получените сплавни покрития е: Zn – 90 т. % и Ni – 10 т. %.

С цел подобряване на антикорозионните и защитни свойства на железни подложки беше формирана електрохимично двуслойна система Zn-Ni/Zn. Тя беше получена, като върху подложка от нисковъглеродна стомана бе отложен слой от сплав Zn-Ni (6  $\mu\text{m}$ ) и върху него покритие от блестящ Zn (6  $\mu\text{m}$ ). Тази подредба на подслоеве се определя от изискването за протекторна защита - горния слой да изпълнява ролята на анод (да се разтваря преимуществено) спрямо предходния. При обратния случай, когато горния слой има по-положителен потенциал (Zn-Ni), той ще изпълнява ролята на катод. При наличие на пукнатини или механични наранявания в него преимуществено ще се разтваря подслоят (Zn), което може да доведе до отслояване на цялата система от подложката.

Защитните системи Zn-Ni и Zn-Ni/Zn допълнително бяха обработвани в екологосъобразни пасивиращи разтвори. Корозионните свойства на тези защитни системи бяха изследвани по метода на потенциодинамичните поляризационни криви в моделна среда на 5 % NaCl. Получените резултати са описани в Задача 1.4.1.

Освен това с помощта на колеги от ИОНХ бяха създадени хибридни системи от сплави Zn-Ni(10%) и Zn-Co(1-3%) върху подложки от нисковъглеродна стомана с финално зол-гел покритие на основата на  $\text{ZrO}_2$  или  $\text{TiO}_2$ . Системите с финално покритие от  $\text{ZrO}_2$  са получени от прекурсор циркониев буюксид. Нанасянето става



чрез техника на потапяне със скорост 30 мм/мин., като след всяко отлагане пробите се изсушават последователно в продължение на един час при температури 100 и 200 °C. Процедурата потапяне-сушене се повтаря три пъти. При системите с покритие от TiO<sub>2</sub> се прилага аналогична процедура с използване на титанов буюксид и малко количество полимерен модификатор Tween 80. Допълнително бяха проведени изпитания с помощта на потенциодинамични поляризационни криви с оглед установяване на корозионната устойчивост на тези системи в моделна среда на 5% NaCl. Въз основа на получените експериментални данни може да се заключи, че новите хибридни системи имат подобрена корозионна устойчивост и защитна способност в агресивна среда, съдържаща хлорни йони като корозионни активатори.

### *1.2. Корозионно охарактеризиране на цинкови композитни (хибридни) покрития*

Тази точка бе реализирана с помощта на колеги от Групата по електрооптика към секция „Повърхности и колоиди” на ИФХ.

Довършени бяха и изследванията, свързани с получаване на хибридно покритие с вградени частици PANI-SiO<sub>2</sub>, допълнително стабилизиращи с полиетиленимин (PEI). Електрохимичните и корозионните изследвания в моделна среда с хлорни йони потвърдиха подобрените защитни характеристики на тези хибридни покрития в сравнение с обикновените цинкови, като причината за това отново се оказа наличието на смесен филм от корозионни продукти на цинка и стабилизиращи частици PANI. Резултатите бяха оформени в публикация, която излезе от печат.

Бяха получени композитни покрития, съдържащи наноконтейнери с ядро от ZnO и инхибитор сафранин. Ядрата от ZnO се обработват с полиетиленимин (PEI) с оглед допълнително стабилизиране на получената суспензия, а капсулирането на сафранина се реализира с помощта на техниката “layer-by-layer”, т.е. послойно. За целта се използват полиакрилова киселина (PAA) и полиетиленимин (PEI). Първоначално се отлага тънък подслоя от полимерно модифициран ZnO, последван от завършващ цинков слой. Целта е да се получи система, в която подслоят да се нанесе непосредствено до защитаваната стоманена подложка от нисковъглеродна стомана с оглед да окаже бариерен ефект при проникването на хлорните йони в дълбочина. Корозионните изследвания потвърдиха подобрените защитни характеристики на покритието – по-дълга анодна крива при външна поляризация и по-висока стойност на поляризационното съпротивление в сравнение с обикновеното цинково покритие.

Беше получено и композитно покритие с полимерно модифицирани частици ZnO или CuO, вградени директно в покритията без наличие на наноконтейнери с инхибитор. Установено бе, че дори в този случай наличието на тези частици води до повишени антикорозионни показатели в сравнение с обикновеното цинково покритие, макар и не в степената, която се регистрира при наличието на инхибитор.

В случая с CuO целта беше евентуалното комбинирано приложение срещу локална корозия и биокорозия предвид доказаните бактерицидни свойства на CuO. Използвана бе същата полимерна модификация с полиетиленимин (PEI). Тези изследвания са още в начален стадий, но получените резултати са обнадеждаващи и проучванията ще продължат.

## *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

1. Kamburova K., Boshkova N., Boshkov N., Radeva Ts., “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, 125741, 2021.

2. Kamburova K., Boshkova N., Boshkov N., Radeva Ts., Atanasova G., “Corrosion protection of electrogalvanised steel by application of non-conducting polyaniline-silica particles“, Transactions of the IMF, 99, 4, 181-187, 2021.

3. Boshkova N., Kamburova K., Radeva T., Boshkov N., “Hybrid zinc-based multilayer systems with improved protective ability against localized corrosion incorporating polymer-modified ZnO or CuO particles”, Coatings 11, 1223, 2021.

4. Boshkova N., Kamburova K., Radeva Ts., Boshkov N., „Composite zinc coatings with polymeric modified CuO nanoparticles against corrosion and biofouling of steel“, Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies, 15, 21-29, 2021.

Патент No. 67266 B1, 15.03.2021, „Антикорозионни хибридни галванични цинкови покрития, съдържащи нанодисперсни частици полианилин, състав на електролит и метод на електроотлагане на покритията“. Заявители: ИФХ-БАН, ИОХ с ЦФ-БАН, Надежда Владимирова Табакова-Асенова, Николай Стоянов Божков, Нели Димитрова Божкова.

## *3. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклад – устен или постер*

1. Material Science Congress: Webinar on theme: Material Science of today is the innovation of tomorrow, 31.03.2021-01.04.2021, Rome, Italy, “Application of polymeric modified zinc coatings for improved protective ability”, Boshkov N., Boshkova N., Kamburova K., Tabakova N., Radeva Ts., устен доклад.

## *4. Работен колектив за 2021 г.*

Точка 1.1. Проф. д-р Н. Божков, гл. ас. д-р В. Бъчваров, гл. ас. д-р М. Пешова.

Точка 1.2. Проф. д-р Н. Божков, гл. ас. д-р Н. Божкова, хим. С. Смричкова – от секция „Електрохимия и корозия“; проф. дхн Ц. Радева, доц. д-р К. Камбурова – от секция „Повърхности и колоиди“ (група по електрооптика); колеги от ИОНХ.

## *5. План за работа за 2022 г.*

Точка 1.1. Ще продължи дейността по получаване на многослойни системи на база цинк, цинкови сплави и конверсионни филми и тяхното корозионно охарактеризиране в подбрана моделна среда.

Точка 1.2. Ще продължи дейността по получаване на многослойни системи на база цинк, цинкови сплави и зол-гел покрития и тяхното корозионно охарактеризиране в подбрана моделна среда.

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

## **Задача:1.6. МОДИФИЦИРАНИ НАНОМАТЕРИАЛИ ЗА ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧНИ И ФОТОЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧНИ ПРИЛОЖЕНИЯ**

### *1. Описание на постигнатите резултати*

Голям брой полупроводникови материали се изследват интензивно като фотоелектроди, приложими във фотоелектрохимични системи, както и като носители за каталитични материали.  $\text{TiO}_2$  е обект на особено голям интерес, поради високата си химическа и оптична стабилност, положението на валентната и проводящата му зона и ниската цена.

През 2021 г. е довършено електрохимичното характеризиране с циклична, линейна волтаперометрия и импедансна спектроскопия на прахови композитни материали  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ , катализиращи реакцията на отделяне на кислород. Резултатите от хроноамперометричните експерименти, проведени на тъмно и при облъчване с ултравиолетова светлина (UV) показаха, че под въздействие на UV стабилността и активността на  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  по време на реакцията на отделяне на кислород е по-висока в сравнение с тази на тъмно. Това е едно допълнително предимство на композитните катализатори  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  за използването им като аноди при електролиза на вода.

Чистият  $\text{TiO}_2$  има сравнително широка забранена зона, което ограничава абсорбиционния му капацитет само за UV зоната от слънчевия спектър. Ефективността на  $\text{TiO}_2$  е допълнително ограничена от рекомбинацията на фотогенерираните заряди - дупки и електрони и ниската електрическа проводимост. Модифицирането на чистият  $\text{TiO}_2$  чрез редуция или дотиране е предложено като ефективна стратегия за повишаване на електрическата му проводимост и абсорбцията на слънчева светлина, следователно и на фотокаталитичната и фотоелектрокаталитичната му активност.

Започната е серия от експерименти, свързани с редуциране на прахообразен  $\text{TiO}_2$  и смес  $\text{TiO}_2/\text{GO}$  (графенов оксид). За тази цел е проведено отгряване на образци във вакуум. Варирани са количеството материал и времето на отгрев. Образци от прахообразен  $\text{TiO}_2$ , отгreti във вакуум при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в продължение на 4 ч. и 8 ч. бяха анализирани с електронен парамагнитен резонансен спектрометър (EPR) и сравнени с неотгрят  $\text{TiO}_2$ . Резултатите показаха, че има частично редуциране на  $\text{Ti}^{4+}$  до  $\text{Ti}^{3+}$ . В редуцирания  $\text{TiO}_2$  се установяват сигнали от два вида парамагнитни центрове –  $\text{Ti}^{3+}$  йони и кислородни ваканции. За сравнение, изходният  $\text{TiO}_2$  също съдържа  $\text{Ti}^{3+}$  йони, но техния произход не се свързва с образуването на дефекти в структурата на  $\text{TiO}_2$ .

Извършени са експерименти за получаване на смес от редуциран  $\text{TiO}_2$  (вакуум при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в продължение на 8 ч.) и графенов оксид. Каталитичният материал  $\text{TiO}_2/\text{GO}$  е смесен с етанол, разбъркан с ултразвук в продължение на 2 ч. и изсушен при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Проведен е отгрев във вакуум в продължение на 3 h при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Целта е от една страна дотиране на  $\text{TiO}_2$  с C, от друга - евентуално редуциране на GO.

Полученият материал е характеризирани микроскопски и кристалографски с помощта на SEM-EDS и XRD.

### *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

1. Dimitrova N., Banti A., Spyridou O.-N., Papaderakis A., Georgieva J., Sotiropoulos S., Valova E., Armyanov S., Tatchev D., Hubin A., Baert K., „Photodeposited  $\text{IrO}_2$  on  $\text{TiO}_2$  support as a catalyst for oxygen evolution reaction“, Journal of Electroanalytical Chemistry, 900, Elsevier, 2021, 115720. SJR (Scopus):0.845, JCR-IF (Web of Science):4.464, Q1 doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115720

*3. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклад – устен или постер.*

Няма.

#### *4. Работен колектив за 2021 г.*

доц. д-р Желя Георгиева, проф. д-р Драгомир Тачев, химик Нина Димитрова, химик Росица Мечкова, Мария Топалова (студент).

#### *5. План за работа за 2022 г.*

1. Върху модифицираните материали фотохимично ще бъдат отлагани нанокатализатори (Pt или IrO<sub>2</sub>). Очаква се синергичният ефект на катализаторите и оксидите да даде възможност за допълнително повишаване на каталитичните свойства както на тъмно, така и при облъчване с UV или видима светлина.

2. Наноконтропозитите ще бъдат охарактеризирани с TEM, SEM-EDS, XRD и XPS. Ще се проведат електрохимични експерименти за оценяване на електро- и фотоелектрокаталитичната им активност.

3. Ще продължи работата по оформяне на дисертационния труд на химик Нина Димитрова.

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

### **Задача:1.7. ЕЛЕКТРОХИМИЧЕН СИНТЕЗ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ЕЛЕКТРОАКТИВНИ МАТЕРИАЛИ С ОГЛЕД НА ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧНИ И СЕНЗОРНИ ПРИЛОЖЕНИЯ**

#### *1. Описание на постигнатите резултати*

Постигнат е значителен напредък в усвояването на апаратурата за електроелектрохимични измервания при използване на трите различни измерителни опции - кварцова кювета (преминала светлина); тефлонова клетка за преминала светлина, пригодена за оптично прозрачни печатни електроди; тефлонова клетка за отразена светлина, пригодена за оптично непрозрачни печатни електроди. Проведени са изследвания на електроелектрохимичното поведение на златни печатни електроди, покрити с проводящия полимер поли(3,4-етиленидиокситиофен) (PEDOT) по време на полимеризация при използване на седем типа дотиращи йони. След синтеза са снети електроелектрохимични спектри при оксиредукционно циклиране на потенциал на всяка една от седемте системи PEDOT/дотант. Проведени са сравнителни изследвания в три среди с различно рН – кисела неутрална и алкална. Получената база данни с огромен брой спектри на поглъщане във видимата и ултравиолетовата област, отговарящи на различни потенциали и различна киселинност на електролитния разтвор са в процес на обработка (В. Лютов, В. Цакова).

През годината са обработени и оформени за печат получени по-рано резултати, отнасящи се до изследване на свойствата на слоеве от PEDOT, проведено с помощта на

електрохимична кварцова микровезна (EQCM) и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Електрохимично синтезираните филми от PEDOT са получени в присъствието на осем различни полисулфонатни добавки. Сравнителното изследване показва разлики по отношение на нивата на окисление и на дотиране (OL и DL), ефективността на полимеризация и оксиредукционното поведение в зависимост от вида на полисулфонатните аниони, използвани при синтеза на PEDOT. Тези разлики се основават на взаимодействието на три фактора: вида на полисулфоната (киселина или сол), гъвкавостта на полисулфонатните вериги и молекулното тегло на използваните полисулфонати. Изследването е публикувано в *Polymers* със съавтори от Института по физикохимия на Руската академия на науките (В. Лютов, В. Кабанова, О. Грибкова, Ал. Некрасов, В. Цакова).

Завършени са изследванията по характеризиране на въглеродни печатни електроди с различна микро- и наноструктура: въглерод (C110), мезопорест въглерод (MC), въглеродни нановлакна (CNF) и едностенни и многостенни въглеродни нанотръбички (SWCNT и CNT). Получени са данни за електрохимичния импеданс на електродите, които показват значителна разлика в тяхното съпротивление. Най-голяма стойност е намерена в случая на C110, следван от CNF, докато останалите три вида електроди имат значително по-ниско съпротивление. Установено е, че капацитетът на въглеродните печатни електроди е значителен за всички електроди, дори след отчитане на реалната площ на електрода, определена с помощта на AFM. Това предполага значителен ефект от нанограповостта и/или голяма вътрешна пореста структура, особено за електродите CNF и MC. Печатните електроди са използвани за безтоково отлагане на паладий в отсъствие на допълнителен редуктор в електролитния разтвор. Установено е, че видът и количеството на отложения Pd зависят от структурата на въглеродните електроди като наноструктурирани въглеродни покрития (CNT, SWCNT или CNF), осигуряват по-високи количества отложен Pd с по-малък размер на получените метални частици. (Р. Иванов, В. Цакова). Резултатите са оформени за печат и публикувани в *Electrochimica Acta* съместно с К. Czibula и С. Teichert във връзка с изпълнение на Работната програма на Договор КП-06/Австрия-05, финансиран от ФНИ.

Проведени са изследвания на електрокаталитичната активност на петте вида печатни въглеродни електроди с безтоково отложени паладиеви наночастици за реакцията на окисление на глицерол. Получени са резултати при висока концентрация на глицерол в алкална среда с оглед на приложения в горивни клетки. От друга страна, за два от видовете електроди (MC и CNF) е изследвана концентрационната зависимост на тока на електроокисление на глицерол в диапазон на ниски концентрации на анализа във връзка с възможността за електрохимично сензорно приложение. Предстои резултатите да бъдат обобщени и оформени за печат (Р. Иванов, В. Цакова).

Проведени са изследвания на електрокаталитичната активност на слоеве от PEDOT с безтоково отложени паладиеви наночастици след температурно отгряване на каталитичните покрития. Целта на изследването бе да се потърси начин за стабилизиране на металната фаза във връзка с изследвания по електроокисление на глицерол и потенциални приложения в директни горивни клетки. Установено бе, че процедурата по температурно отгряване на композитните покрития води до намаляване на масовата активност по отношение на реакцията на окисление на глицерол в алкална

среда. Независимо от това бе установена значително по-голяма стабилност на каталитичния отговор при многократно циклиране на потенциала. Бе намерена съществена разлика в поведението на отгдетите слоеве в зависимост от дотиращите йони (полистиренсулфонатни или додецилсулфатни), използвани при синтез на PEDOT. По-добра стабилност бе установена при полимерни слоеве, дотирани с додецилсулфат. За каталитичните покрития от този тип бе изследвана възможността за използването им като електрохимични сензори за глицерол в ниска област от концентрации. Намерена бе линейна зависимост на тока на окисление от концентрацията на глицерол в интервал от концентрации 0.1 – 6 mM (А. Накова, В. Цакова).

Обобщени са литературни данни, демонстриращи възможността за спонтанно отлагане на наночастици от благородни метали от съответните разтвори на метални йони върху въглеродни носители, при липса на допълнителен редутор в експерименталната система. Този процес е резултат от директна окислително-редукционна реакция между разтворените металните йони и въглеродните материали и се различава от типичния безтоков процес на метално отлагане, който изисква допълнителни редуциращи агенти или катализатори за задвижване на редукционната реакция. Поради разнообразието на използваните въглеродни материали, включително и диспергиран в течна фаза наноструктуриран въглерод, както и различните подходи за проследяване на процеса и характеризиране на продуктите, тези изследвания са разпръснати в научната литература. В настоящото обобщение тези разнообразни изследвания са разгледани в общ контекст, като фокусът е поставен върху съществуващите експериментални факти, начините за наблюдение и контрол на процеса и общата концепция. Набелязани са и аспекти, които трябва да бъдат допълнително изучени с оглед на ефективното използване на спонтанния оксиредукционен процес като практически инструмент за разработване на нови катализатори. (В. Цакова, работата е изпратена за печат в *ACS Omega*.)

## 2. Публикации (пълно библиографско описание)

1. A. Nakova, M. Ilieva, C. Czibula, C. Teichert, V. Tsakova, „PEDOT-supported Pd nanocatalysts – oxidation of formic acid“, *Electrochim. Acta*, 374 (2021) 137931 (Q1)

2. Vladimir Lyutov, Varvara Kabanova, Oxana Gribkova, Alexander Nekrasov and Vessela Tsakova, „Electrochemically Obtained Polysulfonates Doped Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films—Effects of the Dopant’s Chain Flexibility and Molecular Weight Studied by Electrochemical, Microgravimetric and XPS Methods“, *Polymers* 2021, 13, 2438. (Q1)

3. R. Ivanov, C. Czibula, C. Teichert, M. Bojinov, V. Tsakova, „Carbon screen-printed electrodes for substrate-assisted electroless deposition of palladium“, *J. Electroanal. Chem.* 897 (2021) 115617 (Q1)

## 3. Участия в конференции:

1. V. Tsakova, A. Nakova, R. Ivanov, C. Czibula, C. Teichert, PEDOT-Supported Pd Nanocatalysts – Oxidation of Formic Acid, 72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 29 August - 03 September 2021, Jeju Island, South Korea, устен доклад.

2. Radoslav Ivanov, Aneliya Nakova, Maria Ilieva, Martin Bojinov, Caterina Czibula, Christian Teichert, Vessela Tsakova, Carbon electrodes-supported Pd nanocatalysts obtained through electroless metal deposition, International Symposium on Nanostructure, September 19 – 21, 2021, Leoben, Austria, устен доклад.

3. A. Nakova, M. Ilieva, C. Czibula, C. Teichert, V. Tsakova, Pd / PEDOT nanocatalysts for formic acid, INFRAMAT-2021, Research Infrastructure in support of Science, Technology and Culture, Riu Pravets, September, 08-10, 2021 - постер

#### *4. Изпълнявани проекти:*

1. Договор КП-06/Австрия-05, финансиран от ФНИ
2. Център за върхови постижения «Мехатроника и чисти технологии»
3. ИНФРАМАТ – договори и D01 – 284/17.12.2019 и D01 – 382/16.12.2020 с МОН

#### *5. Работен колектив за 2021 г.*

проф. дхн Весела Цакова – ръководител, Владимир Лютов – химик, Анелия Накова - инж. Химик, Радослав Иванов – студент, Чийдем Хюсеин - студент

#### *6. План за работата през 2022 г.*

1. Завършване на изследванията по електроокисление на глицерол върху паладиеви нанокаталитични материали, получени чрез безтоково отлагане на метал, в отсъствие на редуктор в електролитния разтвор. Сравнителна оценка на масовата активност за окисление на глицерол на различните печатни електроди и на графитени електроди, покрити с полимерна матрица. Оформяне на резултатите за печат. (Р. Иванов, А. Накова, В. Цакова)

2. Сравнителни изследвания по електроотлагане на мед върху въглеродни печатни електроди с различна микро- и наноструктура с цел оптимизиране на характеристиките на металната фаза с оглед на електрокаталитични приложения. (Ч. Хюсеин, В. Цакова)

3. Спектрофотоелектрохимични измервания на проводящи полимерни слоеве преди и след използването им в каталитични реакции с цел изясняване на стабилността на полимерните подложки и установяване на възможни процеси на деградация. (В. Лютов, В. Цакова)

*Ръководител на задача:* проф. дхн Весела Цакова

**Задача:** РАМКОВ ДОГОВОР ЗА НАУЧНО-ИЗСЛЕДОВАТЕЛСКА ДЕЙНОСТ В ОБЛАСТТА НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНИТЕ ТЕХНОЛОГИИ ЗА ПОВЪРХНОСТНА ОБРАБОТКА МЕЖДУ ИФХ, БАН И CEST, АВСТРИЯ, 01.01.2019-31.12.2022 г.

### *1. Описание на постигнатите резултати*

1. Продължени са изследванията върху електрохимичното отнасяне на масла.  
2. Обобщени са резултатите от цялостната изследователска дейност, проведена в ИФХ и посветена на процеса на проникване на водород в стомана и паладий при тестване на всички серии масла, предоставени от CEST в периода 2016-2020 г. Подготвени са варианти за публикации.

### *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

1. V. Chakarova, Tz. Boiadjieva-Scherzer, D. Kovacheva, H. Kronberger, M. Monev, „Corrosion behavior of  $\zeta$ -CrZn13 phase obtained by annealing of electrodeposited Zn-Cr coating“, Electrochem. Commun., 122 (2021) 106904, doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106904.

*3. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклад – устен или постер.*

Няма.

### *4. Работен колектив от ИФХ за 2021 г.*

д-р М. Монеv, д-р Л. Миркова, ас. В. Чакърова, А. Абаджимаринов, инж. Г. Иванов.

### *5. План за работа за 2022 г.*

Изследванията върху електрохимичното отнасяне на масла ще продължат съгласно програмата на проекта.

*Ръководител на задача:* д-р Милко Монеv

**Задача:** ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ОТЛАГАНЕ НА ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНИ СПЛАВНИ ПОКРИТИЯ

### *1. Описание на постигнатите резултати*

1. Проведени са допълнителни изследвания върху електрохимичното отлагане на сплав сребро-олово  
○ извършени са циклично волтамперомитрични изследвания за охарактеризиране на процесите, протичащи по време на електрохимичното отлагане на сребро и олово от алкални тиоцианатно-тартаратни електролити;



- изследвани са микротвърдостта и грапавостта на хетерогенни покрития от сплав сребро-олово;

- резултатите са оформени в статия и са изпратени за рецензия в списание с импакт фактор;

2. Изследвани са електролити за електрохимично отлагане на сплав злато-индий с цел получаване на покрития от бяло и синьо злато.

Изследванията са насочени към получаването на хомогенни покрития, съставени от интерметалните съединения AuIn и AuIn<sub>2</sub>, придаващи съответно бял и син цвят на покритията. Целта е да се достигне оптимален състав на електролита от който да се получат съответните покрития. След това някои от техните свойства (корозионна устойчивост, микротвърдост, грапавост, износоустойчивост и др.) да бъдат изследвани и получените резултати да се публикуват в статия.

## *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

Няма

*3. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклад – устен или постер.*

Няма.

## *4. Работен колектив за 2021 г.*

д-р Мартин Георгиев

## *5. План за работа за 2022 г.*

Изследване получаването на хомогенни сплавни покрития на In с Pd и Au. Целта е получаването на покрития със съдържание на индий над 40 тегл. %.

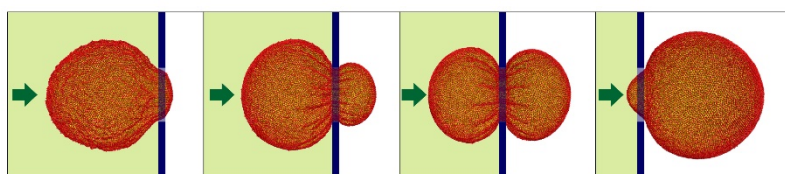
*Ръководител на задача:* д-р Мартин Георгиев

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

### **Задача: 2.1. ТЕОРЕТИЧНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ И ЧИСЛЕНО МОДЕЛИРАНЕ НА СТРУКТУРИ И ПРОЦЕСИ С БИОЛОГИЧНА И НАНОТЕХНОЛОГИЧНА НАСОЧЕНОСТ В КОНДЕНЗИРАНА МАТЕРИЯ**

#### **Задача 2.1.1** Теоретични изследвания и числено моделиране на структури и процеси с биологична насоченост в кондензирана материя

##### *1. Описание на постигнатите резултати*

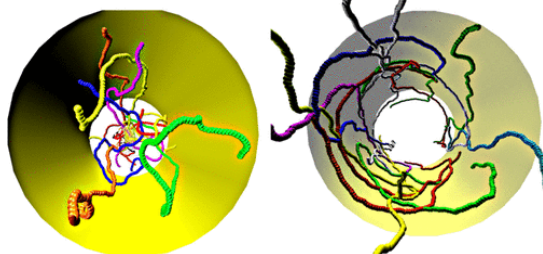


В детайли е изследвана транслокацията на моделна тримерна мембрана (везикула), която преминава през малка кръгла пора вследствие на разлика в

налягането от двете страни на пората. При фиксирана стойност на разликата в налягането, за няколко различни по големина мембрани, е определен критичния размер на пората, при който времето за преминаване клони към безкрайност. Показано е, че по-големите по размер мембрани могат да преминават през относително по-малки по размер пори, което е свързано с възможността за по-голяма деформация на по-големите мембрани. Намерено е, че средното време за транслокация на мембрана зависи от разликата между размера на пората и размера на критичната пора за дадената мембрана, като зависимостта е степенна със степенен показател  $-1/2$ . Показано е, че има оптимален интервал от стойности на модула на огъване на мембраната, при които времето за транслокация е минимално. Изследвани са измененията на параметри на мембраната в хода на процеса на преминаване, като обем и площ на мембраната, компоненти на инерцията и радиус, енергии на взаимодействие. Изследван е и процесът на релаксация на мембраната след преминаването ѝ през пората и установяване на равновесните стойности на параметрите на мембраната. Изследвано е влиянието на намаляването на разликата в налягането от двете страни на пората. Показано е, че за фиксиран размер на мембраната, за даден размер на пора, може да бъде определена и критична стойност на налягането, при което времето за преминаване клони към безкрайност. Определена е зависимостта на тази критична стойност на налягането от размера на пората. Подготвя се статия с работно заглавие „Translocation dynamics of vesicles through narrow pores“, с автори Б. Рангелов и А. Милчев.

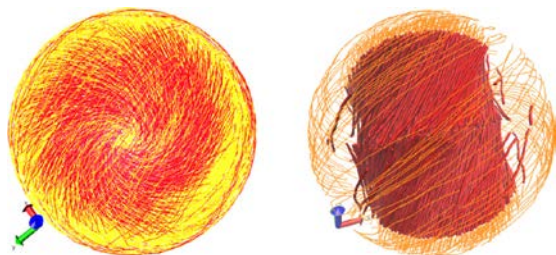
## Моделирание на наноразмерни фази, структури и явления в кристални и аморфни системи - дизайн на процеси в биомедицината и микроелектрониката

а) С помощта на числени експерименти по метода на Молекулна Динамика (МД) са изследвани конформационните свойства на полутвърди полимерни вериги в цилиндрични пори с притегателни стени в зависимост от радиуса на пората и силата на привличащия потенциал на стената. Получени са данни за редица свойства като



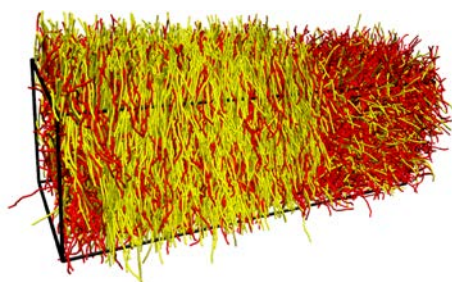
процента адсорбирани мономери върху стените на пората, разпределението на радиалната им плътност перпендикулярно на оста, както и на ориентацията на ковалентните връзки между градивните единици и на средния размер на полимерната молекула успоредно и перпендикулярно на пората. Основен резултат е наблюдаваната немонотонна сходимост на тези свойства към граничните стойности, известни за адсорбция на плоска стена при увеличаване радиуса на цилиндъра към безкрайност. Предложена е интерпретация на структурата на адсорбираните полимери в термините на т.нар. „trains, loops & tails“. вж. 1.

б) С помощта на МД и Теорията на Функционала на Плътноста (DFT) е моделирано поведението на лиотропни разтвори от полугъвкави макромолекули с еднакво молекулно тегло, отличаващи се с различна степен на твърдост, когато са затворени в сферична капсула. С повишаване концентрацията им и превишаване на



определена разлика в твърдостта на двата полимера се наблюдава фазово разслояване и преход от изотропна към нематична течно-кристална фаза, при което двата компонента не се смесват. Над още по-висока концентрация и двата компонента придобиват ориентация на нематичен течен кристал, който чрез втори фазов преход се превъща в смектичен кристал. Наличието на сферична ограничителна повърхност води до формирането на подповърхностен слой от верижки, плътно прилягащи към повърхността, докато под него по-твърдият компонент образува цилиндрични домени, заобиколени от по-мекия компонент. Наблюдава се също образуването на топологични дефекти, типични за капки от нематични течни кристали. вж. 2.

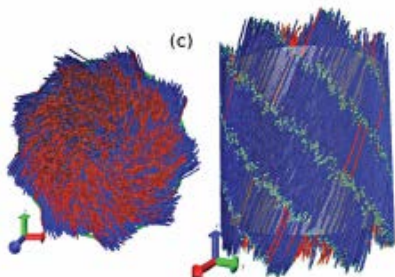
с) Разгледани са свойствата на бинарни смеси от полугъвкави полимери,



различаващи се по степен на твърдост или на молекулно тегло, при систематично изменение на процента на един от компонентите и на налягането в системата. За смеси от макромолекули с различна дължина, но еднаква твърдост, е изследван наблюдаваният фазов преход на разслояване между изотропна и нематична фаза. Обратно, за смеси с еднаква

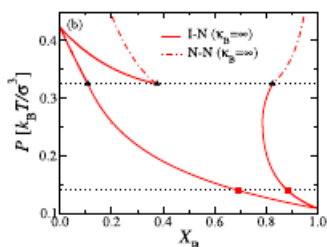
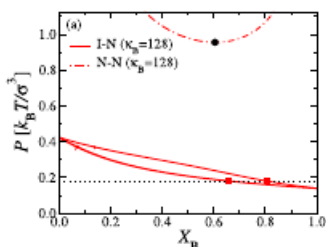
дължина на верижките, но различна твърдост, се наблюдават два фазови прехода: изотропно – нематична фаза, последван от нематично-нематично разслояване, като фазовата диаграма може да бъде с тройна- или с нематично-нематична критична точка, при което съществуващите фази се различават силно по отношение на плътностите си. Предсказани са редица свойства в такава уникална критичната област, която се оказва със силно анизотропен характер. вж. 3.

d) Изследвани са разтвори на полутвърди полимери в неадсорбиращи цилиндрични пори в широк интервал на концентрации по метода на МД. С нарастваща концентрация характерът на наблюдаваните ефекти непосредствено под повърхността се мени от полупразен подповърхностен слой към образуването на послоеста структура до цилиндричната стена. В бинарна (50%-50%) смес с повишаване на концентрацията се наблюдава изотропно – нематично разслояване между двата



компонента с цилиндрична симетрия, като изотропната фаза е във вътрешността, докато на повърхността подредането има характер на спираловиден смектик в резултат на съревнованието между ориентационната ентропия и ентропията на смесване (при наличие единствено на отблъсквателни взаимодействия между молекулите). вж. 4.

e) С помощта на МД и Теория на Функционала на Плътността е изследван прехода изотропна-нематична фаза и фазовото разслояване в лиотропни разтвори на полутвърди полимери.



Оказва се, че ширината на двуфазната изотропно-нематична област е много тясна при разтвори от еднотипни макромолекули и силно се разширява в смеси от полимери с достатъчно различна твърдост. Фазовите отношения са интерпретирани в термините на Гибсовата свободна енергия и химичните потенциали на двете различаващи се по твърдост компоненти.

## 2. Публикации (пълно библиографско описание)

1. Milchev, A., Binder, K., Adsorption of Semiflexible Polymers in Cylindrical Tubes, (2021) *Langmuir*, 37 (40), pp. 11759-11770. DOI:10.1021/acs.langmuir.1c01715

2. Milchev, A., Egorov, S.A., Binder, K., Phase Separation in a Binary Mixture of Semiflexible Polymers Confined in a Repulsive Sphere (2021) *Macromolecules*, 54 (13), pp. 6312-6326. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c00785

3. Milchev, A., Egorov, S.A., Midya, J., Binder, K., Nikoubashman, A., Blends of semiflexible polymers: Interplay of nematic order and phase separation (2021) *Polymers*, 13 (14), art. no. 2270,. DOI: 10.3390/polym13142270

4. Milchev, A., Binder, K. Cylindrical confinement of solutions containing semiflexible macromolecules: Surface-induced nematic order: Versus phase separation (2021) *Soft Matter*, 17 (12), pp. 3443-3454. DOI: 10.1039/d1sm00172h

5. Egorov, S.A., Milchev, A., Nikoubashman, A., Binder, K. Phase Separation and Nematic Order in Lyotropic Solutions: Two Types of Polymers with Different Stiffnesses in a Common Solvent (2021) *Journal of Physical Chemistry B*, 125(3), pp.956-969. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c10411

### *3. Работен колектив за 2021 г.*

проф. дфн Андрей Милчев, проф. д-р Богдан Рангелов

### *4. План за работа през 2022 г.*

1. Симулационни изследвания на транслокация на мембрани (везикули) през кръгли и продълговати пори (канални с различна форма и дължина) под действие на външна движеща сила.

2. Завършване на статия с работно заглавие „Translocation dynamics of vesicles through narrow pores“, с автори Б. Рангелов и А. Милчев.

3. Симулационни изследвания на процесите на релаксация на деформирани тримерни мембрани.

4. Симулационни изследвания на конвексно и конкавно функционализирани тримерни мембрани с полимерни верижки.

Основни насоки на работа през 2022 година ще бъдат свързани и с работа по изследователски проект съвместно с DFG (Немското Изследователско Дружество), насочен към изследвания на структурата и фазовите преходи (най-вече, фазово разслояване и адсорбция) в разтвори от полугъвкави полимери в пори, капсули и други затворени пространства. По темата вече са получени редица резултати за разслояването в обема на безкрайно голяма фаза и е изследвана ролята затворено пространство (твърда капсула или цилиндър). През 2022 г. основно се предвижда да се изследва поведението на такива системи, затворени в гъвкави сферични мембрани (везикули).

*Ръководители на задача:* проф. дфн Андрей Милчев, проф. д-р Богдан Рангелов

**Задача 2.1.2.** Теоретични изследвания и числено моделиране на структури и процеси с нанотехнологична насоченост в кондензирана материя

#### *1. Описание на постигнатите резултати.*

Проведено е изследване на поведението на  $(2+1)D$  вицинални повърхности в условия на растеж, дестабилизиран от наличието на Ерлих-Швьобелов ефект, локализиран върху стъпалата, който действа като бариер за дифузията на частиците. Изследвано е влиянието на двата типа Ерлих-Швьобелов бариер – прав и обратен. Правият бариер действа отгоре върху самото стъпало и ограничава частиците, които идват от горната тераса, докато обратният бариер се намира пред стъпалото и пречи за присъединяването на частици, идващи от долната тераса. Установено е, че присъствието на безкраен прав Ерлих-Швьобелов бариер в процеса на кристален растеж на вициналната повърхност води до групиране на стъпалата, съпроводено с

меандриране, т.е. образуване на т.нар. меандри (извивки) по повърхността, а безкрайният обратен Ерлих-Швьобелов бариер води до групирането на прави стъпала или формиране на т.нар. бънчове. С помощта на разработения от нас симулационен вицинален модел, базиран на клетъчни автомати, но вече развит в тримерното пространство, е показано, че едновременното действие на прав и обратен Ерлих-Швьобелов бариер с подходящо избрани стойности, както и с отчитане на възможността за зародишообразуване и растеж на острови на повърхността, води до получаването на разнообразни вицинални структури, между които бънчове, антибънчове, наноколони, наножици и нанопирамиди, които се явяват подходящи шаблони в съвременните нанотехнологии. Построена е диаграма на наблюдаваните морфологии на растящи (2+1)D вицинални повърхности в зависимост от височината на двата бариера (прав и обратен). Така, променяйки плавно размера на бариерите (от нулев до безкрайно голям), са определени оптималните стойности на параметрите на модела, при които повърхността може да развие различни типове нестабилност, водеща до формирането на различни модели на вицинални структури. На този етап е изследвана само морфологията на наблюдаваните нестабилности при растежа на (2+1)D вицинални повърхности. Предстои да се търсят начини за разработване на схема за мониторинг на подходящи количествени показатели, описващи наблюдаваните тримерни структури. Резултатите от проведеното изследване са обобщени, подготвен и изпратен е ръкопис, публикуван в списанието *Crystals*, съвместно с колеги от Института по физика на ПАН и от Физически факултет на СУ.

Работата по изследване на нестабилности върху (1+1)D вицинални повърхности с отблъскващи се стъпала също е продължена, с цел анализ в условията на кинетично-контролиран режим на растеж. При дифузионно-контролиран растеж, дестабилизиран от дифузия на адатомите нагоре по стъпалата, бе установено, че включването на отблъскване между стъпалата потиска процеса на групирането им. Проведено е по-нататъшно изследване на подобна система за намиране на условия, които благоприятстват процеса на групиране на стъпала. Преминавайки към условия на кинетично-ограничен режим на присъединяване на адатоми към стъпалата при дифузията им в посока нагоре по стъпалата е наблюдавано, че нестабилности върху вициналната повърхност може да възникнат с и без наличието на отблъскващо взаимодействие между стъпалата, като и в двата случая се образуват бънчове, но с различен профил и ориентация. Оказа се обаче, че процесът на групиране на отблъскващи се стъпала в кинетично-ограничен режим на растеж не може да бъде установен от скейлинговите зависимости за еволюцията на традиционно измервания досега среден размер на бънчовете и следователно не може да бъде направено количествено измерване на получените структури. Това налага по-обстоятелствен анализ на тези и други характеристики, описващи процеса на групиране, с което ще продължим да се занимаваме и през следващата година.

## *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

1. Magdalena A. Załuska-Kotur, Hristina Popova, and Vesselin Tonchev, Step Bunches, Nanowires and Other Vicinal “Creatures”—Ehrlich–Schwoebel Effect by Cellular Automata, *Crystals* 11, 1135 (2021), ISSN: 2073-4352, DOI: 10.3390/cryst11091135, ISI IF: 2.589, Q2.

### *3. Работен колектив за 2021 г.*

гл. ас. д-р Христина Попова (съвместно със сътрудници от Институт по физика на ПАН и от ФзФ на СУ)

### *4. План за работата през 2022 г.*

Ще бъде продължена работата по изследване на нестабилности върху вицинални повърхности в условия на растеж, дестабилизиран от един от двата източника – Ерлих-Швьобелов бариер или електромиграционна сила, предизвикваща анизотропна дифузия на адатомите. Ще бъде проведен обстоен скейлинг анализ на подходящи характеристики на групите от стъпала и анализ на морфологиите в условията на кинетично-контролиран режим на растеж, които ще бъдат сравнени с получените при дифузионно-контролиран растеж. Резултатите от проведените изследвания ще бъдат подготвени и изпратени за публикуване.

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

## **Задача: 2.2. ФУНДАМЕНТАЛНИ И ПРИЛОЖНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА КРИСТАЛИЗАЦИЯТА ОТ РАЗТВОРИ, В ЧАСТНОСТ ОТ РАЗТВОРИ НА БЕЛТЪЧНИ МАКРОМОЛЕКУЛИ**

### *1. Описание на постигнатите резултати*

Обработени и анализирани са резултати от изследване, разглеждащо влиянието на рязко охлаждане (до 4 °C) на подситени кристализационни разтвори на лизозим върху образуването (и нарастването) на кристални зародиши в тях. Приложен е подход на изследване с използване на няколко експериментални параметъра - 3 концентрации на лизозим, три различни начални температури на разтворите и 3 различни времена за инкубиране на разтворите при тези температури. Установено е, че (i) охлаждането на кристализационните разтвори от различна начална температура (30, 37 и 44 °C) на инкубация може да доведе до по-висока бройна плътност (концентрация) на кристали в по-слабо преситени системи, което по същество противоречи на класическата теория на зародишообразуване; (ii) съществува обратна корелация между бройната плътност на кристалите и температурата, при която разтворите са инкубирани преди охлаждането; (iii) когато се наблюдават популации от кристали със сравнително малък среден размер (отчитан непосредствено след приключване на експериментите), то последният не е следствие от отчитаната по-висока бройна плътност на кристалите в съответната популация. Изложена е хипотеза, че всички тези регистрирани ефекти се дължат на различната динамика и специфика на белтък-белтъчните взаимодействия в разтворите, които са свързани и с евентуално образуване на предкристализационни клъстери от лизозимни молекули при температурата на инкубация и/или по време на процеса на рязко охлаждане, като по този начин бива предопределен зародишообразователният процес. Образуването на активни центрове за зародишообразуване например отнема време и би могло да доведе до забавено зародишообразуване, което вероятно е и

основната причина за съществуването на третия наблюдаван феномен, където интуитивно бе предположено първоначално, че става въпрос за припокриване на зони на кристален растеж на отделните кристали. Завършена е подготовката на научната статия по изследването. Статията е публикувана в Phase Transitions. (И. Димитров)

Осъществени са ориентировъчни експерименти по кристализация на лизозим в условия на „обърната“ дифузия на водни пари в затворена система от три отделни течни фази, които са извън равновесие – водна капка (1-10 микролитра), капка лизозимен разтвор (1-10 микролитра) и капка разтвор на натриев хлорид (1-10 микролитра). В тази система разтворът на натриевия хлорид абсорбира водни пари и повишава обема си, тъй като има най-ниско парно налягане. Това довежда до „пълзене“ (омокряне на подложката) към белтъчния разтвор, като в крайна сметка трябва да настъпи сливане, за да може да бъде инициирана кристализация. (И. Димитров, П. Еленска)

Изследвана е кристализацията на лизозим в минимизирана система за нарастване на сравнително големи единични кристали. За целта е използвано комерсиално плате за скрининг на кристализационните условия. Концентрацията на белтъка е варирана от 1.0 до 10 mg/ml при фиксирана концентрация на преципитиращия агент натриев хлорид. Пресищането в системата при 22°C е варирано от 0 до 1.55 единици. Най-добри условия за получаване на добре остенени кристали са получени при 5.0 mg/ml лизозим. При това пресищане кристалите са съосни, с най-голям размер и показват добра тенденция за зреене без опресняване на разтвора. В апаратурно отношение са разработени две системи за охлаждане на изследваните кристализационни системи. С помощта на термоелектрични охладители е контролирана кристализацията на лизозим в плате в интервала 22-14°C с точност 1°C. Постигната е кристализация на лизозим от подситени и метастабилни разтвори при 22°C чрез охлаждане до 15°C и получаване на единични кристали. С комбинация от други два термоелектрични охладителя е създаден температурен градиент в капиляра с дължина 1 cm в температурния интервал 16-40°C. Ускореният растеж на единични лизозимни кристали ще бъде изследван в температурен градиент през 2022 г. (Ф. Ходжаоглу)

Проведена е зародишообразователна диагностика на карбонатни частици в състава на природна вода от района на град Радомир. Приложени са термични импулси с различно времетраене, като най-дългият служи за определяне на параметъра TDS (Total Dissolved Solids). Образуваните карбонатни частици са отделени чрез филтруване и са приготвени за тегловен анализ. Концентрацията на калциевите йони във филтруваните води е определена чрез титруване с EDTA. Отделените карбонатни частици са подложени на обратно разтвяряне в бидестилирана вода. Изследваната серия вода от Радомир допълва същите изследвания с вода от Панчарево от 2020 г. Получено е интересно сравнение между две различни изворни води. Изследванията показват, че отделните води имат различна критична температура, при която започва формирането на първите карбонатни частици. Сравнено с параметъра TDS отделеното количество на частиците при нагряване до кипене е процентно много малко и вероятно засяга единствено временната твърдост на водата. По-голямата част от карбонатите се отделят едва при изпаряване на водата от 50 до 100%. Получените резултати за двете представителни води от Панчарево и Радомир ще бъдат публикувани самостоятелно и



ще представляват интерес при изследването на различни методи за превенция на образуването на котлен камък в различни системи. (Ф. Ходжаоглу)

През отчетния период в Лабораторията по пробоподготовка на ИФХ-БАН, финансирана от проект „ИНФРАМАТ“, са изготвени прецизни шлифове на меден нагревател с отложен котлен камък. Използвани са два вида смоли за студено заливане, синя КЕМ 15+ и прозрачна КЕМ 90. Проведени са срезове на апарат Brilliant 220, шлифване и полиране на апарат Saphir 250 A1 Eco. Благодарение на заливането със смола и наличната апаратура са запазени ръбовете на котленото отлагане и много добре може да се наблюдава морфологичията на отложения котлен камък върху медния нагревател. Наблюдават се различни по-бели, по-жълти, по-плътни по-рехави, по-кристални и по-аморфни области, което ясно показва, че макроструктурата на котлената обвивка е доста нехомогенна. Проведеният оптичен анализ от пробоподготовката ще бъде включен в статия, посветена на превенцията на котления камък. (Ф. Ходжаоглу)

## *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

1. Petya P. Elenska & Ivaylo L. Dimitrov, Influence of rapid cooling on crystal nucleation in lysozyme crystallization solutions of low supersaturation, Phase Transitions 94 (2021) 935-944

## *3. Работен колектив за 2021 г.*

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

## *4. План за работата през 2022 г.*

1. Ще бъде направен опит за разработване на експериментална система за изследване на белтъчна кристализация в условия на „обърната“ дифузия на водни пари в система с три неравновесни течни фази с различно парно налягане. Основната цел е да бъде контролирано зародишообразуването чрез контролирана коалесценция на 2 от фазите (белтъчен и солеви разтвор) (И. Димитров)
2. Ще бъде изследвана кристализацията на лизозим в тесен температурен градиент за нарастване на единични кристали до запълване стените на съда (Ф. Ходжаоглу)
3. Ще бъде изследвано образуването на карбонатни частици в опростена система с нагряване, с цел създаване на лабораторен протокол за изпитване на външни полета за превенция на котлен камък. (Ф. Ходжаоглу)

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

## **Задача: 2.3. ФАЗООБРАЗУВАНЕ В СЪГКЛООБРАЗУВАЩИ СИСТЕМИ И СИНТЕЗНИ СЪГКЛОКЕРАМИКИ И КЕРАМИКИ, ВКЛЮЧИТЕЛНО ОТ ИНДУСТРИАЛНИ ОТПАДЪЦИ**

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

### *1. Описание на постигнатите резултати.*

Бяха завършени предвидените допълнителни пикнометрични и томографски измервания, свързани със синтеза на диопсидни синтеровани стъклокерамики с висока

кристалност при микровълнов нагрев. Бе изготвена научна публикация (A. Karamanov, E. Colombini, D. Ferrante, E. Karamanova, S. Atanasova, I. Georgiev, P. Veronesi, C. Leonelli, Benefits of microwave assisted heat-treatment on sintered diopside glass-ceramic), която в момента се коригира след забележки на рецензентите, които основно са свързани с недостатъчно качествени SEM снимки. Договорени са и са подготвени нови изследвания с микровълнова пещ, които вероятно ще се проведат в Модена през първата половина на 2022 г.

Успешно приключиха изследванията (с изключение на hot stage XRD) за влиянето на промяната на гранулометричен и химичен състав (които контролират кристализационната активност) на изходното стъкло върху способността за спичане и промяната на структурата в изследваните диопсидни състави. Особено внимание бе обърнато върху съотношението между количествата кристална фаза, предизвикващи последователно кристализационно свиване и кристализационна поръзност (A. Karamanov, D. Tachev, E. Karamanova, G. Avdeev). Резултатите бяха докладвани и предстои тяхното публикуване като серия от научни публикации.

Бяха започнати и планираните изследвания (дилатометрия, пикнометрия и томография) за промяната на крайната степен на денсификация при вариране на пресовото налягане (което променя изходната поръзност) при получаването на изходните образци (A. Karamanov, H. Йорданов, M. Йорданова, D. Tachev, E. Karamanova).

Беше направен допълнителен анализ на по-рано получени експериментални данни от ДТА върху стъклени прахови фракции с различни размери, като новият момент бе да се търси потвърждение на приложимостта на метода на Аврамов за изчисляване на активиращата енергия и Аврами параметъра на растеж и сравняването на резултатите с тези, получени с други методи за анализ на същите данни. Статията е подготвена за изпращане (K. Аврамова, A. Karamanov).

Започнат е и критичен анализ на класическата теория за сумарна кристализация на Колмогоров-Аврами, който да отчита възможността за промяна в общия обем поради разликите в плътностите на течната/стъкловидната и растящата кристална фази (K. Аврамова, A. Karamanov).

Бяха проведени различни ДТА, XRD, HSM и пикнометрични изследвания по нови пигменти. Бе продължена консултантската и сервизна дейност с партньори от българската индустрия.

## 2. Изпълнявани проекти

- ФНИ ДН 19/7 „Теория и приложение на синтер-кристализация“.
- ФНИ КР-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“
- ФНИ КП-06-Н27/6 „Дигитална лаборатория за многомащабно моделиране и охарактеризиране на порести материали: интердисциплинарен подход“, Институт по информационни и комуникационни технологии-БАН.

### 3. Работен колектив за 2021 г.

проф. д-р Александър Караманов, д-р Кати Аврамова, хим. Емилия Караманова, ас. д-р Николай Йорданов, Марчела Йорданова - геолог  
(доц. д-р Георги Адеев, проф. д-р Драгомир Тачев, Иван Георгиев, гл. ас. д-р Стела Атанасова)

### 4. План за работата през 2022 г.

1. През май 2022 г. трябва да приключи работата и отчитането на проект ФНИ ДН 19/7 „Теория и приложение на синтер-кристализация”. Предстоят финалните изследвания за промяната на крайната степен на денсификация при промяна на пресовото налягане и работата по публикуване на част от резултатите от проекта. Имайки предвид количеството и качеството на получените данни, тази публикационна активност вероятно ще продължи и през 2023 г.
2. Задълбочаване на изследванията, свързани със синтез на моделни синтеровани стъклокерамики с повишена кристалност, получени при използване на микровълнов нагрев и търсене на начини за задълбочаване на международното сътрудничество по тази нова тематиката.
3. Евентуално начало на изследвания, свързани със създаването на кристализационно предизвикана порьозност и при обемна кристализация.

*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

Бе взето участие и в подготовката на международен проект „Smart strategies to transform Construction and Demolition Waste into value-added materials (CDWorth)“ по Програма ERAMIN3 - 2021 “RAW MATERIALS FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT AND THE CIRCULAR ECONOMY”. В проектното предложение участват колеги от Испания, Италия, Франция и Португалия, като исканото общо финансиране е над 1 000 000 евро. До момента проектното предложение е преминало успешно първите два етапа на оценяване; до средата на месец декември се очаква окончателното решение на комисията по програмата.

От гледна точка на проведената научно-изследователска работа може да се отбележи успешното приключване на постдокторантурата на д-р Йорданов. Новите изследвания през годината бяха свързани с оценката на динамичното равновесие на редокс-двойките ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  и  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ ) в изходното стъкло и в получените крайни материали, които бяха изследвани с електронен парамагнитен резонанс в сътрудничество с ИОНХ–БАН. Друг нов момент са завършените кинетични изследвания върху активиращата енергия на синтероване при работа в аргон и при водене на термообработката във въздушна среда?. Тези резултати се оформят като поредна публикация по тематиката, която би трябвало да е завършена в началото на 2022 г. (Йорданов, Караманов).

Бяха завършени и предвидените SEM, XRD и пикнометрични изследвания и свързаните с тях изчисления за състав и вискозитет на остатъчна стопилка при изследваните през последните години керамики от дънна пепел от инсинератор. Бяха проведени и предвидените допълнителни изследвания за доказване на кристализация при охлаждане на някои от съставите и свързаните с това промени в поръзност и структура. Резултатите се оформят като 2-ра част на публикация, излизала в Open Ceramics през настоящата година (*Караманов, Караманова, Авдеев, Пироева*). Тези две публикации са опит да се обяснят принципните различия в механизмите на спичане при традиционните керамични материали от системата каолин-фелдшпат-кварц и при съставите, базирани на висок процент от индустриални отпадъци като пепели, шлаки или шламове. Такъв анализ би бил полезен при правилния начален подбор на бъдещи шихтни състави на керамики от индустриални отпадъци и е предпоставка за евентуални успешни пилотни изпитания и индустриални внедрявания.

Започна работа и по получаване и изследване на геополимери. Бе получен и охарактеризиран метакаолин от индустриална глина и бяха направени първите синтези с него. Започна сътрудничество с д-р Николов от ИМК-БАН по високотемпературното поведение на геополимери на база флотационен отпадък от Аурубис (*Ташева, Йорданова, Караманов*).

Бяха продължени охарактеризиранията и изследванията на различни неорганични отпадни продукти (XRF, LZ, DTA, XRD). Част от изследваните проби са предоставени от партньори по проект BG05M2OP001-1.002-0019: „Чисти технологии за устойчива околна среда – води, отпадъци, енергия за кръгова икономика“ (*Тачев, Авдеев, Рашков и др.*).

## *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

1. Karamanov, E. Karamanova, L.M. Schabbach, F. Andreola, R. Taurino, L. Barbieri, Sintering and phase formation of ceramics based on pre-treated municipal incinerator bottom ash, Open Ceramics 5, 100044, 2021
2. Karamanov, E. Karamanova, L.M. Schabbach, F. Andreola, R. Taurino, L. Barbieri, Sintering and phase formation of ceramics based on pre-treated municipal incinerator bottom ash, Open Ceramics 5, 100044, 2021
3. Karamanov, I. Georgiev, Relationship among structure, properties and appearance of sintered glass-ceramics and composites from hazardous industrial wastes, Proceedings SGEM 2021, ISSN: 1314-2704.
4. E. Karamanova, A. Karamanov, Ceramic materials based on high amounts of industrial wastes, Proceedings SGEM 2021, ISSN: 1314-2704.
5. N. Jordanov, A. Karamanov, Sintered glass-ceramics, self-glazed materials and foams from metallurgical slag, Proceedings SGEM 2021, ISSN: 1314-2704.

## *3. Участия в конференции*

- ✓ 2nd VITROGEOWASTES, May 23-26, 2021, Baeza, Spain
- A. Karamanov, N. Jordanov (invited), Sinter-Crystallization and foaming of vitrified metallurgical slag in air and inert atmospheres
- ✓ SERES'21, 13-15 October 2021, Eskişehir, Turkey
- A. Karamanov, Sintering, crystallization and foaming of vitrified metallurgical slag (invited)
- ✓ XXIth International Multidisciplinary Scientific GeoConference

Surveying, Geology and Mining, Ecology and Management – SGEM 2021

14 - 22 August, 2021, Albena, Bulgaria:

- Alexander Karamanov, Ivan Georgiev, Relationship among structure, properties and appearance of sintered glass-ceramics and composites from hazardous industrial wastes
  - Emilia Karamanova, Alexander Karamanov, Ceramic materials based on high amounts of industrial wastes,
  - Nicolai Jordanov, Alexander Karamanov, Sintered glass-ceramics, self-glazed materials and foams from metallurgical slag,
    - ✓ Втора работна среща по договор за Център за компетентност Clean&Cycle, 27.05.2021
  - А. Караманов, Е. Караманова, Нови керамични материали от дънна пепел на инсинератор на градски отпадъци
  - А. Караманов, Н. Йорданов, Синтеровани стъклокерамики и стъклокристални пени от витрифицирана металургична шлака
    - ✓ КРЪГОВИТЕ РЕШЕНИЯ НА CLEAN & CIRCLE, среща дискусия с представители на бизнеса и браншовите организации, 1 ноември 2021 г.,  
Александър Караманов, Използване на индустриални неорганични отпадъци в производство на строителни керамики и стъклокерамики
      - ✓ Акселератор за технологично предприемачество на Центъра за компетентност „Clean & Circle“
- Марчела Йорданова, Александър Караманов, „Синтез на керамични материали при използване на термично декомпозирани азбестови отпадъци“,

**Цитати** - над 200 цитата по задачи 2.1 и 2.2.

#### *4. Изпълнявани проекти*

BG05M2OP001-1.002-0019: „Чисти технологии за устойчива околна среда – води, отпадъци, енергия за кръгова икономика“.

Проект „Синтеровани самоглазирани стъклокерамики и пени от богати на желязо индустриални отпадъци“, национална програма „Млади учени и постдокторанти“, модул „Постдокторанти“ на МОН

#### *5. Работен колектив за 2021 г.*

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

#### *6. План за работата през 2022 г.*

1. Завършване на публикационната активност с изследваните до момента пеноматериали и керамики.
2. Синтез на нови състави от български отпадни суровини, които да са основа на бъдещи пилотни експерименти.
3. Продължаване на работата по проект BG05M2OP001-1.002-0019: „Чисти технологии за устойчива околна среда – води, отпадъци, енергия за кръгова икономика“, свързана с

изграждане на пилотни съоръжения, модернизация и пускане в действие на нова апаратура (на обща стойност над 1 600 000 лв.). Нови охарактеризирания и изследвания на различни неорганични отпадни продукти (XRF, LZ, DTA, XRD).

4. Евентуално начало на работа и по проект „Smart strategies to transform Construction and Demolition Waste into value-added materials (CDWorth)“ по Програма ERAMIN3 - 2021 “RAW MATERIALS FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT AND THE CIRCULAR ECONOMY”.

5. Работа по оптимизиране на геополимери. Начални изследвания с IR и XRD на промяната на структурата с времето на „втвърдяване“. Публикуване на резултати с термична устойчивост на геополимери на база отпадък от Аурубус.

6. Организиране на 3rd VITROGEOWASTES Conference в България.

*Ръководител на задача:* проф. д-р Александър Караманов

## **Задача: 2.4. ТЕРМИЧНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ И ПРИЛОЖЕНИЕТО ИМ ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ФАЗОВИ И СТРУКТУРНИ ПРЕХОДИ И ВРЕМЕЗАВИСИМИ ПРОЦЕСИ КАТО КРИСТАЛИЗАЦИЯ И РЕЛАКСАЦИЯ В ТВЪРДИ, ТЕЧНИ И НАНОРАЗМЕРНИ МАТЕРИАЛИ**

### *1. Описание на постигнатите резултати.*

Изследвани са основните параметри на застъкляване на нискотопими бор-съдържащи стъкла. С помощта на методите на модулирана диференциална сканираща калориметрия и стандартна диференциална сканираща калориметрия са получени данни за температурата на застъкляване ( $T_g$ ), специфичните топлини и разликата в специфичните топлини между преохладената стопилка и тези на стъклото ( $\Delta C_p$ ). Предварителният анализ на данните показват рязко изменение в зависимост от оксидния състав на стъклата. Така например с увеличаване молното съдържание на оловен оксид от 0 % до 13.5 % се наблюдава рязко намаляване както на температурата на застъкляване ( $T_g$ ), така и на разликата в специфичните топлини между преохладената стопилка и тези на стъклото ( $\Delta C_p$ ). Докато увеличението на молната концентрация на  $V_2O_5$  от около 54 % до 67 % води точно до обратното - значително увеличение на горните параметри. Това се дължи на разкъсването на стъклообразуващата боратна мрежа под въздействие на оловните катиони.

Разработена е процедура за извличане на рений от произведен в „Асарел-Медет“ цементационен меден концентрат, получен чрез бактериално окисление на бедни на мед руди. Процедурата се базира на предварителна термична обработка на концентрата, при която цялото количество рений преминава във водоразтворима перренатна форма, с последващо извличане на рения чрез накисване на концентрата във вода. Данните от рентгеновия анализ показва следния състав на цементационния концентрат: Cu: 14%,  $Cu_2O$ : 35%, CuO: 51%. Според ДТА анализа при нагриване над 800°C CuO преминава в  $Cu_2O$ .

Проведена е серия от експерименти, при която концентратът е нагриван в температурния интервал 80 - 400°C за различни периоди от време (от 15 мин. до 3 часа). Оптимизирано е и количеството на водата, необходима за извличане на рения, както и времето на накисване с и без разбъркване. Установено е, че при нагриване на 1

g концентрат при  $T = 300^{\circ}\text{C}$  в течение на 1 час, последващото му накисване в 5 мл вода с разбъркване за 1 час и престой без разбъркване за 1 нощ се извличат 99.7 % Re. FAAS анализът показва, че във водния извлек преминава само 0.01 % от съдържащата се в пробата мед.

## *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

1. Christina Tzvetkova, Luís A.B. Novo, Stela Atanasova-Vladimirova, Tsvetan Vassilev, On the uptake of rhenium by plants: Accumulation and recovery from plant tissue, Journal of Cleaner Production, 328 (2021) 129534, ISSN 0959-6526 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129534>.

## *3. Работен колектив за 2021 г.*

гл.ас. д-р Цветан Василев (колеги от ИОНХ)

## *4. План за работата през 2022 г.*

1. Ще бъдат продължени изследванията на нискотопими бор-съдържащи стъкла. На база на получените параметри за структурна релаксация и техния съвместен анализ, ще продължи да се търси изясняване на влиянието на различните катиони върху боратната мрежа и структура на стъклата.
2. Предстои прецизиране на параметрите по извличането на рений от по-големи количества проби цементационен концентрат, както и експерименти за получаване на амониев перренат от водните извлеци на цементационни и фитоконцентрати.

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

## **Лаборатория „Електронна микроскопия и микроанализ“**

### *1. Научна дейност (извън тази, отчетена по научна задача 2.1.1.)*

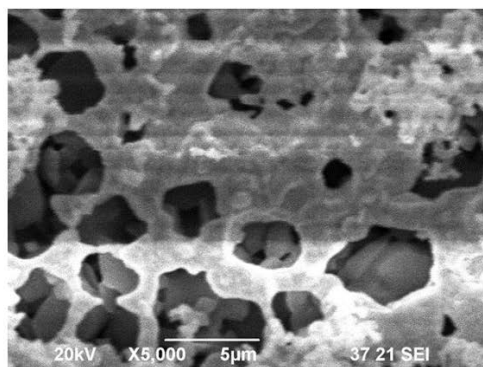
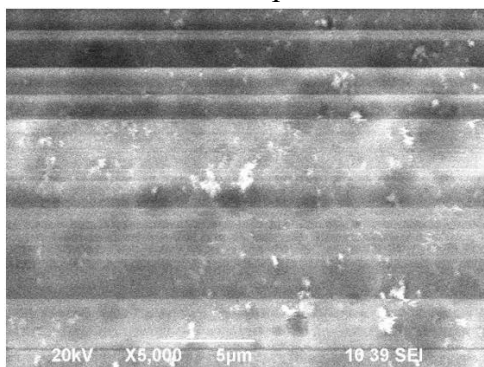
Изследвана е възможността за рециклиране на използвани и дефектни дискове за металорежещи машини, чрез пиролиза. В изследването са използвани сканираща електронна микроскопия и енергийно-дисперсивен елементен анализ, рентгенови дифракционни методи и компютърна рентгенова томография. Показано е, че рециклирането на абразивния материал от дискове за металорежещи машини е възможно и от него са изготвени „нови“ металорежещи дискове със стандартни експлоатационни характеристики. Подготвена е статия с работно заглавие „Study on Recovery of Alumina Grains and Fiberglass from Rejected and Used Abrasive Discs“ и автори К. Троев, Д. Тановски, Г. Авдеев, Д. Тачев, Б. Рангелов.

Синтезиран е монофазов продукт от магнезиев молибдат ( $\text{MgMoO}_4$ ) чрез механохимично третиране и последваща термична обработка при 800 °C за 5 часа. Изследвани са структурните и оптични характеристики на получените хексагонални кристали (с размери около 95 nm). Използваните методи са рентгенопрахов дифракционен анализ (XRD), инфрачервена спектроскопия (IR), диференциална сканираща калориметрия (DSC), разпределение на размера на частиците (PSD) и

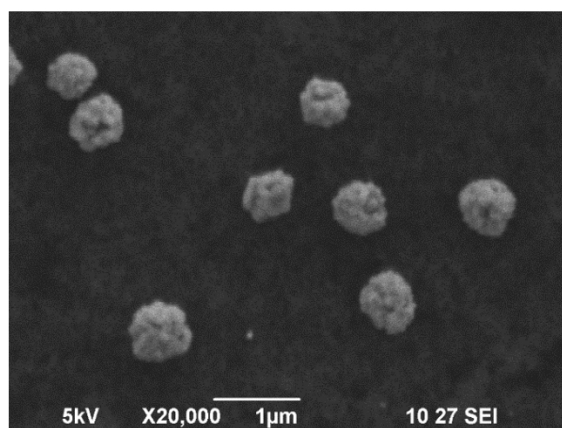
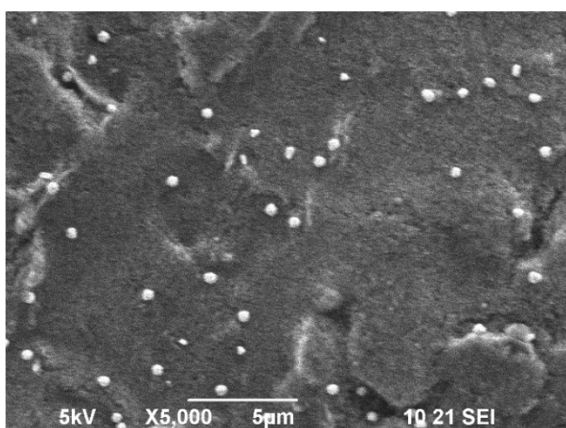
сканиращ електрон микроскоп (SEM). Полученият монофазов продукт  $MgMoO_4$  се характеризира с фотолуминисцентна оранжева емисия (дължина на вълната над 600 nm). Подготвена и изпратена статия „Synthesis, structural and optical properties of  $MgMoO_4$  prepared by mechanochemically assisted synthesis“ с автори Gancheva M., Rojac T., Jordanova R., Piroeva I., Ivanov P., в списание *Ceramics International*.

## 2. Сервизна дейност

В края на 2020 година е установен дефект в захранващ високоволтов кабел към електронен микроскоп JEOL JSM 6390. Изцяло с финансовата помощ и подкрепа на проект ИНФРАМАТ, договор D01 – 284/17.12.2019 с МОН, е доставен нов захранващ кабел, който е монтиран през месец юли 2021 от сервизен инженер Александро Сурана от JEOL – Италия. С финансовата подкрепа на проект ИНФРАМАТ е извършена и цялостната сервизна поддръжка на апарата като почистване на колоната на микроскопа, смяна на масло на ротационна помпа, смяна на апертури, калибриране в режим на вторични електрони и на обратно отразени електрони, калибриране на енергийно-дисперсивния спектрометър. След извършения ремонт, електронен микроскоп JEOL JSM 6390 е в много добро състояние, въпреки че е на над 15 години.



Състояние на микроскопа преди ремонт.



Сервизна дейност на електронен микроскоп JEOL JSM 6390 след извършване на ремонтни дейности и профилактика, 2021 г.

След извършения ремонт лабораторията е работила непрекъснато през останалата част от годината и е обслужвала повечето от научните задачи на ИФХ - текущи и такива по проекти с ФНИ и ОП НОИР (90 часа за годината), както и работа с външни клиенти (100 часа за годината). През 2021 основни клиенти на лабораторията извън системата на БАН са били: Сенсата Технолоджис;



Техкерамик; 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, Институт по механика.

В началото на 2021 г., с финансовата подкрепа на проект ИНФРАМАТ, за лабораторията е закупен, доставен и пуснат в експлоатация стереомикроскоп Stemi 305 Zeiss. Стереомикроскопът предоставя фокусно поле с голяма дълбочина, изображения в преминала или отразена светлина, различни режими на осветление и висококачествена цветна дигитална камера за набиране на изображения до x40 пъти увеличение, софтуер за съхранение и постобработка на изображенията.

### *3. Публикации (пълно библиографско описание)*

1. . Ferreira R., Petrova T., Ferreira A., Costa M., Naydenova I., Atanasova-Vladimirova S., Rangelov B., Size-Segregated Particulate Matter from Gasification of Bulgarian Agro-Forest Biomass Residue, *Energies MDPI*, 14, 2, art. number 385, 2021, ISSN:19961073, DOI:10.3390/en14020385, SJR (Scopus): 0.598, JCR-IF (Web of Science): 2.072, Q2 (Scopus) (детайли са представени по-долу в частта на отчета на Стела Атанасова)
2. . Petrova T., Naydenova I., Ferreira R., Atanasova-Vladimirova S., Rangelov B., Char Formed during Biomass Combustion and Gasification, *Proceedings of the 2021 6-th International Symposium on Environment-Friendly Energies and Applications, EFEA, 2021*, ISBN:978-1-7281-7011-4, DOI:10.1109/EFEA49713.2021.9406267
3. Tzvetkova Ch., Novo L. A. B., Atanasova - Vladimirova S., Vassilev Ts., On the uptake of rhenium by plants: Accumulation and recovery from plant tissue, *Journal of Cleaner Production*, 326, 2021, JCR-IF (Web of Science): 9.297, Q1

### *4. Участие в проекти*

1. Проект BG05M2OP001-1.001-0008 - ЦВП Национален център мехатроника и чисти технологии (Б. Рангелов, Ст. Атанасова-Владиминова).
2. ИНФРАМАТ с МОН (Б. Рангелов, Ст. Атанасова-Владиминова).
3. КП-06-КОСТ/11 с ФНИ (Б. Рангелов).
4. ДН 19/7 с МОН (Б. Рангелов, Ст. Атанасова-Владиминова, И. Пироева)
5. ЦК - BG05M2OP001-1.002-0019 (И. Пироева)
3. КП-06-ДК1/3 „Биополимер-съдържащи функционални платформи за in vitro насочен пренос и комбинирано освобождаване на терапевтични компоненти при лечение на коронавирусна инфекция“ (Ст. Атанасова-Владиминова , И. Пироева)

### *5. Участия в конференции 2021*

1. Translocation dynamics of vesicles through narrow pores, Б. Рангелов, Ал. Милчев, Международна конференция MATHEMATICS OF LIFE 2021, 13-18.09.2021, гр. Хисаря, устен

доклад

2. Atanasova - Vladimirova S., **Piroeva I.**, Element Mapping of Plagioclase from Vitosha Eighth National Crystallographic Symposium (with international participation) гр. Варна, 01–04.09.2021. (постер)
3. Atanasova - Vladimirova S., Alexandrova-Watanabe A., **Piroeva I.**, Antonova N., Investigation of the structural and morphological properties of blood clots in patients with type 2 diabetes mellitus, using a scanning electron microscope INFRAMAT 2021, гр. Пиревец, 08-10.09.2021. (постер)
4. Е. Karamanova, Atanasova-Vladimirova S., **Piroeva I.**, Avdeev G., Karamanov A. Structure and phase composition of ceramics based on huge amount of MSWA, Международен семинар „Теория и Приложение на Синтер-Кристализацията“, гр. Сандански, 27-30.09.2021, 2021 г (постер)

## *6. Работен колектив за 2021 г.*

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

## *7. План за работата през 2022*

1. Текуща сервизна дейност в лабораторията (Б. Рангелов, Ст. Атанасова, И. Пироева)
2. Обучение и използване на апаратура за пробоподготовка на металографски образци (Ст. Атанасова, И. Пироева)
3. Изнасяне на доклад пред Странски-Кайшев колоквиума по фазообразуване и кристален растеж.

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

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

### *1. Описание на постигнатите резултати*

#### **1.1 Състояние на апаратурата**

През 2021 година в лабораторията беше извършена пълна профилактика на апарат за рентгенофазов анализ Philips PW 1050 и генератор PW 1830. Освен това благодарение на съвместното финансиране от Clean&Circle и INFRAMAT беше направен основен ремонт на микротомограф SkyScan 1272.

Цялата налична апаратура е в работещо състояние с изключение на високотемпературната камера към дифрактометър система Empyrean. За пускането ѝ в действие се чака закупуване на консуматив през обществена поръчка. Техническото задание е подадено, а финансирането е подсигурено от Clean&Circle.

### 1.2 Сервизна дейност на лабораторията.

За изминалата година са извършени над 100 анализа, включващи пълно фазово разчитане за различни външни клиенти. Наши партньори от бизнеса са Аурубис, КЦМ, ТЕРАЗИД, Добруджански хляб и др. От академичните клиенти ни се довериха ИЕ-БАН, Геологически институт – БАН, ИК-БАН, Софийски университет „Св. Климент Охридски“, Национална художествена академия и ХТМУ. Общата сума на реализирани приходи възлиза над 7000 лв.

### 1.3. Резултати от изследователска работа.

През отчетния период бяха извършени експерименти по получаване на медни прахове чрез химично утаяване като груб аналог на извличането ѝ от екстракционни разтвори и охарактеризирането ѝ под формата на прахове и пресовки. За тази цел бяха използвани частици от елементарна мед, получена по три химични начина: утаяване с L-аскорбинова киселина, с  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  и изместване на Zn. Всички получени резултати са сравнени със „стандартна“ електролитна мед. Частиците бяха охарактеризирани по форма и размер със СЕМ и лазерни дифракционни техники. Крайната плътност на полуготовите изделия беше измерена след пресоване при 255, 382, 637 МРа. Посредством изчислителни техники беше разграничена отворената и затворената порьозност и резултатите за тях бяха отнесени към измерената твърдост на образците. Измененията в микроструктурата на получените образци беше наблюдавана с оптична микроскопия. Резултатите са докладвани на колоквиум.

На базата на работата извършена през 2020 година беше написана и изпратена за печат научна публикация. В момента статусът ѝ е „приета за печат“ в *Transactions of the IMF: PREPARATION OF Cu/ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> STRUCTURES BY CHEMICAL DEPOSITION FROM FORMALDEHYDE-FREE SOLUTION*. Авторският колектив е изцяло от ИФХ: Никола Мирчев, Дияна Лазарова, Михаела Георгиева, Мария Петрова, Драгомир Тачев, Георги Авдеев.

### 1.4. Обучение на докторанти

Докторант Никола Мирчев успешно положи изпит по базов специализиран предмет (докторантски минимум) и изнесе доклад пред колоквиума по *Фазообразуване и кристален растеж*.

## 2. Публикации (пълно библиографско описание)

1. V. Donchev, M. Milanova, K. Kirilov, S. Georgiev, K.L. Kostov, G.M. Piana, G. Avdeev, Low-temperature LPE growth and characterization of GaAsSb layers for photovoltaic applications, *J. Cryst. Growth*. 574 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126335>.
2. L. Ilieva, P. Petrova, A.M. Venezia, E.M. Anghel, R. State, G. Avdeev, T. Tabakova, Mechanochemically prepared  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  catalysts for complete benzene oxidation, *Catalysts*. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/catal11111316>.
3. I. Tankov, H. Kolev, G. Avdeev, Surface, textural and catalytic properties of pyridinium hydrogen sulfate ionic liquid heterogenized on activated carbon carrier, *J. Mol. Liq.* 340 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117192>.
4. D. Stoyanova, I. Stambolova, M. Shipochka, N. Boshkova, S. Simeonova, N. Grozev, G. Avdeev, O. Dimitrov, N. Boshkov, Protective efficiency of  $\text{ZrO}_2/\text{chitosan}$  “sandwich” coatings on galvanized low-carbon steel, *Coatings*. 11 (2021).

<https://doi.org/10.3390/coatings11091103>.

5. T. Kavetsky, V. Boev, V. Ilcheva, Y. Kukhazh, O. Smutok, L. Pan'kiv, O. Šauša, H. Švajdlenková, D. Tatchev, G. Avdeev, E. Gericke, A. Hoell, S. Rostamnia, T. Petkova, Structural and free volume characterization of sol–gel organic–inorganic hybrids, obtained by co-condensation of two ureasilicate stoichiometric precursors, *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2021). <https://doi.org/10.1002/app.50615>.
6. R.G. Nikov, A.O. Dikovska, G. V Avdeev, G.B. Atanasova, N.N. Nedyalkov, Composite magnetic and non-magnetic oxide nanostructures fabricated by a laser-based technique, *Appl. Surf. Sci.* 549 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149204>.
7. R. Harizanova, C. Bocker, G. Avdeev, S. Slavov, L.C. Costa, I. Avramova, C. Rüssel, Microstructure and electrical conduction of iron-doped barium titanate glass-ceramics, *J. Non. Cryst. Solids.* 560 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120711>.
8. A. Dikovska, M. Gancheva, R. Nikov, G. Avdeev, R. Iordanova, N. Nedyalkov, Nanostructures based on ZnO and TiO<sub>2</sub> oxides produced by PLD in open air, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1859/1/012005>.
9. I. Balchev, T. Nurgaliev, I. Kostadinov, L. Lakov, M. Aleksandrova, G. Avdeev, E. Valcheva, S. Russev, K. Genkov, T. Milenov, RF magnetron sputtering of Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> thin films on various substrates, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1859/1/012060>.
10. T. Milenov, A. Dikovska, I. Avramova, D. Karaivanova, G. Avdeev, P. Terziyska, D. Dimov, D. Karashanova, B. Georgieva, S. Kolev, E. Valcheva, Modification of thin carbon films by UVc light, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1859/1/012008>.
11. T. Milenov, D. Dimov, A. Nikolov, N. Stankova, I. Avramova, G. Avdeev, S. Russev, D. Karashanova, B. Georgieva, I. Kostadinov, D. Karaivanova, S. Kolev, E. Valcheva, Nd:YAG laser ablation of micro-crystalline graphite in a water suspension, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1859/1/012006>.
12. B. Kostova, V. Petkova, V. Kostov-Kytin, Y. Tzvetanova, G. Avdeev, TG/DTG-DSC and high temperature in-situ XRD analysis of natural thaumasite, *Thermochim. Acta.* 697 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178863>.
13. 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.* 26 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101717>.
14. I. Stambolova, D. Stoyanova, M. Shipochka, V. Blaskov, D. Nihtianova, P. Markov, A. Eliyas, R. Mladenova, L. Dimitrov, M. Abrashev, G. Avdeev, K. Zaharieva, Enhanced effect of combination of new hybrid TiO<sub>2</sub> phase and phosphorus dopant on the physicochemical properties and UV/Visible light photocatalytic activity, *Mater. Charact.* 172 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110775>.
15. D. Radev, I. Mihailova, G. Avdeev, D. Mehandjiev, XRD study of mechanically assisted synthesis of cuprorivaite (CaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>), *Comptes Rendus L'Academie Bulg. Des Sci.* 74 (2021) 687–695. <https://doi.org/10.7546/CRABS.2021.05.06>.
16. K. Ignatova, G. Avdeev, Effect of Electrolyte PH And Pulse Potential Frequency on The Properties of Ni-co Powders, *J. Chem. Technol. Metall.* 56 (2021) 588–594. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0->

[85103490466&partnerID=40&md5=90c90b4b92dd09b9a994fa45ed60caa3](https://doi.org/10.3390/ma14247513).

17. A. Daskalova, E. Filipov, L. Angelova, R. Stefanov, D. Tatchev, G. Avdeev, L. Sotelo, S. Christiansen, G. Sarau, G. Leuchs, E. Iordanova, I. Buchvarov, Ultra-Short Laser Surface Properties Optimization of Biocompatibility Characteristics of 3D Poly- $\epsilon$ -Caprolactone and Hydroxyapatite Composite Scaffolds. *Materials*, 14, MDPI, 2021, ISSN:1996-1944, DOI:<https://doi.org/10.3390/ma14247513>, 1-22.

18. \*N. Dimitrova, A. Banti, O.-N. Spyridou, A. Papaderakis, J. Georgieva, S. Sotiropoulos, E. Valova, S. Armyanov, D. Tatchev, A. Hubin, K. Baert, Photodeposited IrO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> support as a catalyst for oxygen evolution reaction, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 900, 2021, 115720, ISSN 1572-6657, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115720>.

19. \*N. Stankova, A. Nikolov, E. Iordanova, G. Yankov, N. Nedyalkov, P. Atanasov, D. Tatchev, E. Valova, K. Kolev, S. Armyanov, D. Karashanova, N. Fukata, New Approach toward Laser-Assisted Modification of Biocompatible Polymers Relevant to Neural Interfacing Technologies. *Polymers*. 2021; 13(17):3004.

<https://doi.org/10.3390/polym13173004>

\*Последните две публикации се отчитат в секция „Електрохимия и корозия“.

### *3. Работен колектив за 2021 г.*

проф. д-р Драгомир Тачев, доц. д-р Георги Авдеев, докторант Никола Мирчев, хим. Елжана Енчева

### *4. План за работата през 2022 г.*

Текуща сервизна дейност в лабораторията (Г. Авдеев, Д. Тачев, Е. Енчева)

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

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

**Задача 3.1. ТЪНКИ ТЕЧНИ ФИЛМИ: МОДЕЛ ЗА ИЗУЧАВАНЕ НА ПОВЪРХНОСТНИ СИЛИ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСНИ ТЕЧНИ СРЕДИ И ПРИЛОЖЕНИЯ**

#### *1. Описание на постигнатите резултати*

Проведени първоначални изследвания на тема “Физикохимично изследване на течността, изолирана от пяната на *Philaenus spumarius* (Linnaeus, 1758) (Hemiptera: Arthroporidae)“. Направена е предварителна библиографска справка по тематиката. Събрани проби от биологична пяна, формирана от ларвите на цикадата *Philaenus spumarius*. Разработен е протокол за дрениране на пяната и получаване на течност,

пречистена от механични частици и поленови зърна. Към момента е извършена основната част от планираната експериментална дейност за изучаване на физикохимичните свойства на течността, изолирана от пяната. Чрез серийно разреждане на изходната течност са направени разтвори с намаляващи концентрации. Техните повърхностни свойства (повърхностно напрежение и повърхостен дилатационен модул) са изследвани чрез тензиометър за профилен анализ РАТ-1. Получени са данни за динамиката на повърхностното напрежение на течността от биопяната. Проведени са експерименти за получаване на тънки течни филми, чиито свойства и структура също са изследвани. Получени са данни за дебелината и режима на изтичане на тънките течни филми. Получени са първични резултати, които в момента подлежат на обработка и анализ. Определена е белтъчната концентрация при различни видове проби, взети от ларви съответно на четвърта и пета възраст. Проведена е SDS-PAGE на течността от пяната. Получени са данни за белтъчния ѝ профил (К. Берберов, Е. Милева, В. Ганева, И. Гъонов).

## *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

1. Проект за дипломна работа за бакалавърска степен на К. Берберов, Специалност: Молекулярна биология: „Физикохимично изследване на течността, изолирана от пяната на *Philaenus spumarius* (Linnaeus, 1758) (Hemiptera: Aphrophoridae)“, с научен ръководител: проф. д-р Елена Милева, Институт по физикохимия, БАН, София и научен консултант: доц. д-р Валентина Ганева, Катедра Биофизика и радиобиология, Биологически факултет, Софийски университет.

## *3. Работен колектив за 2021 г.*

техн. изп. К. Берберов, проф. д-р Е. Милева, доц. д-р В. Ганева, И. Гъонов (БФ-СУ)

## *4. Участие в конференции*

1. К. Берберов, Е. Милева, В. Ганева, И. Гъонов, “A physicochemical study of the fluid obtained from the foam of the spittlebug *Philaenus spumarius* (Linnaeus, 1758) (Hemiptera: Aphrophoridae)“, Младежка конференция “Климентови дни“, организирана от Биологически факултет към Софийски университет, 05.11.2021 г. онлайн. Участието в конференцията беше с постерен доклад на английски език.

2. E. Mileva, “Liquid-film stability and electro-bio-chemical implications“, 10-11 June 2021, QMUL-NPU online symposium „Smart Materials & Interfaces“, доклад

## *5. План за работата през 2022 г.*

За следващата година са планирани експерименти за изучаване на състава на пяната. Предстои да се измери белтъчната и полизахаридната концентрация на биопяната. Планирани са и повторения на някои от вече извършените експерименти за верификация на получените резултати. На базата на получените резултати следва те да се анализират, като ще се изработи хипотеза за строежа и начина на стабилизация на биопяната от *Philaenus spumarius*.

## **Задача 3.2. ФУНКЦИОНАЛИЗИРАНИ ПОВЪРХНОСТИ, ДЕКОРИРАНИ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРАНИ МАТЕРИАЛИ; ПРИЛОЖЕНИЯ ВЪВ ФАРМАЦЕВТИЧНАТА, ХИМИЧЕСКАТА И НЕФТЕНАТА ПРОМИШЛЕННОСТИ**

### *1. Описание на постигнатите резултати*

Флуорирани 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 въгледородни 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  $-CF_2-$  група от вода в масло и от вода във въздух, варира в граници от 1 до 2.5 □ кТ. Причини тази неопределеност са, че най-разпространените флуоро ПАВ са трудноразтворими във вода, което значително затруднява провеждането на експерименти с тях.

През изминалата година са направени серия систематични измервания на адсорбционната кинетика на три хомоложни флуорирани въгледорода (F3-ethanol, F5-propanol и F7-butanol) с помощта на тензиометър за профилен анализ. Кинетиките са изследвани както в широк концентрационен интервал от  $1 \cdot 10^{-4}$  М до  $1 \cdot 10^{-1}$  М, така и при няколко различни температури, от 100С до 400С. За целта са програмирани и изпълнени специфични, стъпаловидни температурни изменения. Достигане на равновесните стойности на повърхностното напрежение продължава около 8 часа.

(И. Минков, Д. Арабаджиева, Е. Милева)

### *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

1. Minkov I. L., Dimitrova I. M., Arabadzhieva D., Mileva E., Slavchov R. I., The cause of accelerated desorption of sparingly soluble dodecanol monolayers: Convection or leakage? Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 629 (2021) 127414, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127414>, IF=4.539, Q2

### *3. Работен колектив за 2021 г.*

гл. ас. д-р И. Минков, гл. ас. д-р Д. Арабаджиева, проф. дхн Е. Милева, И. Максимова (ТУ-София), Р. Славчов (QMUL-London)

### *4. Участие в конференции и колоквиуми*

1. И. Минков, Д. Арабаджиева, И. Максимова, Е. Милева, Р. Славчов, „Моделиране процеса на ускорено разтваряне на монослоеве от додеканол“, Колоквиум „Алексей Шелудко секция „Повърхностни и колоиди“, 16 април 2021 г.

## *5. План за работата през 2022 г.*

По темата експерименталната работа е изцяло завършена. Предстои оформяне и изпращане на публикация.

### **Задача 3.3. СТРУКТУРА И СТАБИЛНОСТ НА ПЕНИ И ЕМУЛСИИ С ИНДУСТРИАЛНИ ПРИЛОЖЕНИЯ, ОПТИМИЗАЦИЯ НА ПЕНОСТАБИЗАТОРНИ И ЕМУЛГАТОРНИ СИСТЕМИ**

#### *1. Описание на постигнатите резултати*

Изследване на адсорбционното поведение на силикон гликол кополимер (Silmer A108) във връзка с използването му за ограничаване и изчистване на разливи на петролни продукти във открити водни басейни.

Въпреки заявената цел за ограничаване на използването на изкопаеми въглеводороди като източник на енергия, техния добив и консумация се очаква да се увеличи през следващите 10 години. Голяма част от използваните въглеводороди са в течно състояние и се транспортират с танкери или по тръбопроводи. И в двата случая съществува риск от петролни разливи във естествени водни басейни със значителни (често катастрофални) екологични последици. Използват се различни методи за ограничаване на екологичните последици от такива разливи. Според литературни данни, напоследък са провеждат полеви изпитания за използването на повърхностно активни вещества (ПАВ), които редуцират площта на разлива, образуват по-дебел слой и позволяват изгарянето на петролното петно преди да достигне бреговата ивица. Такива ПАВ се наричат колектори (herders). Наличната достъпна за публиката литература не съдържа систематично и пълно фундаментално разбиране на проблема и това не позволява да се намерят подходящи ПАВ, които са едновременно ефективни като колектори на масло и са екологично приемливи. В тази връзка ние започнахме изследвания, които целят да дефинират оптималните физикохимични свойства които трябва да притежават потенциалните кандидати. Като първа стъпка, изследвахме динамичните абсорбционните свойства на силикон гликол кополимер, Silsurf A108, който има отлични свойства като колектор. (Д. Арабаджиева, И. Минков, П. Чуков и Е. Милева).

През изминалата година работата беше фокусирана върху изследването на електро-хидродинамични нестабилности в свободни емулсионни филми от типа вода-масло-вода. Маслената фаза представлява разтвор на Tegoren 7008 (блок кополимер с висока молекулна маса  $> 10,000$  Da) в нормален декан. При прилагането на електрично поле върху емулсионният филм се забелязва появяването на „instability patterns“ под формата на бели точки (дебели островчета) в площта на филма. Доминиращата дължина на вълната е измерена при постоянни електрични полета, имащи различни сили. Експериментално получените доминантни и критични дължини на вълната съвпадат разумно с теоретичните предвиждания, които се базират на модела на линейна стабилност. Изчисленията, базирани на този модел, взимат предвид експериментално измереното отблъскващо разклинящо налягане и пресметнатия Максвелов стрес. Получените резултати демонстрират, че образуването на електро-



хидродинамични нестабилности представлява възможен механизъм за скъсването на дебели маслени емулсионни филми. По този начин, прилагането на DC поляризация на единични филми може да бъде обещаващ подход при изучаването на електроиндуцираната коалесценция на вода/масло емулсии, което е от значителна практическа полза при демулгирането на петролните емулсии и фазовото разделяне на суровия петрол от водата. (Н. Панчев, П. Чуков)

## *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

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. J. Environ. Chem. Eng. 9, 104998 (2021), ISSN: 2213-3437, doi:10.1016/j.jece.2020.104998, SJR: 0.965, IF: 5.909, Q1
2. Mozaffari, S., Ghasemi, H., Tchoukov, P., Czarnecki, J., Nazemifard, N. Lab-on-a-Chip Systems in Asphaltene Characterization: A Review of Recent Advances, Energy Fuels (2021), ISSN: 0887-0624, doi:0.1021/acs.energyfuels.1c00717, SJR: 0.861, IF: 3.605, Q1
3. Mostowfi, F., Tchoukov, P., Panchev, N., Dabros, T., Czarnecki, J., Electrohydrodynamic Instabilities in Free Emulsion Films, Colloids Interfaces 5, 36, (2021), EISSN: 2504-5377, doi:10.3390/colloids5030036
4. Hristova, E., Tchoukov, P., Stoyanov, S. Coalescence inhibition and agglomeration initiation near the critical dilution of asphaltene precipitation, Colloids and Surfaces A 629, 127400 (2021), ISSN: 0927-7757, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127400>, SJR: 0.762, IF: 4.539, Q2

## *3. Участие в национални и международни конференции*

1. P. Tchoukov, S. Mozaffari, N. Nazemifard, J. Czarnecki, Rheological Behaviour of Asphaltene Structures in Nano/Micro-Scale Confinements, Eighth National Crystallographic Symposium with International Participation, September 1–4, 2021, Varna, Bulgaria, invited lecture

## *4. Работен колектив за 2021 г.*

гл.ас. д-р Д. Арабаджиева, гл.ас. д-р И. Минков, гл.ас. д-р П. Чуков, хим. Н. Панчев, проф. дхн Е. Милева

## *5. План за работата през 2022 г.*

Предстои да изследваме ефекта на гликол кополимер, Silsurf A108 върху петна на петролни продукти върху водна повърхност. На базата на тези изследвания ще дефинираме оптимални физикохимични параметри на ПАВ. Това ще ни позволи да подберем и изследваме потенциални, екологично приемливи, алтернативи на използваните в полевите тестове силиконовите ПАВ, които не са препоръчителни от екологична гледна точка. Изследването се извършва в сътрудничество с колеги работещи в областта на петролните разливи от Канада, които ни предоставиха реални образци на петролни продукти транспортирани в северна Америка. Планираме да потърсим контакти и изследваме образци на реални петролни продукти доставяни и транспортирани в България.

## **Залача 3.4. НЕРАВНОВЕСНИ СВОЙСТВА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДИСПЕРСНИ СИСТЕМИ; ПРЕНОС НА БИОЛОГИЧНО-АКТИВНИ ВЕЩЕСТВА; ПРИЛОЖЕНИЯ В КОЗМЕТИЧНАТА, ХРАНИТЕЛНАТА И НЕФТЕНАТА ПРОМИШЛЕННОСТИ, КАКТО И В МЕДИЦИНАТА**

### *1. Описание на постигнатите резултати*

Теоретично е изследвано хидродинамичното взаимодействие на фини частици, потопени в течението на граничен слой край твърда стена. Основен момент е анализът на полето на смущението, което твърда сфера с краен размер предизвиква във външното течение. За неутрално-активна частица видът на взаимодействието се определя само от размера на малката частицата, отнесен към дебелината на граничния слой. Резултатът от това взаимодействие е гранулометрична сепарация на частици в граничния слой край стената, като основния резултат, с евентуално практическо приложение, засяга така наречените „малки“ частици с размери  $R_p < L/ReL^{5/4}$  ( $ReL$  е числото на Reynolds за външното течение,  $R_p$  е радиусът на сферата). За не-неутрално-активни частици гравитацията влияе върху сепарационния ефект от взаимодействието с течението на граничния слой. Основен фактор в случая се явява относителната плътност на частицата, сравнена с тази на околния флуид. С оглед на евентуално практическо приложение поведението на така наречените „леки“ частици с плътности  $\rho_p < \rho_f Fr^2/ReL^{1/2}$  ( $Fr$  е числото на Froude,  $\rho_p$  е относителната плътност на частиците) е систематично изследвано. Числено са пресметнати траекториите на „малки“ и „леки“ частици в различни по интензивност течения на граничен слой край стена. Получените резултати показват, че край стената има области, в които гранулометричната сепарация на частици, в зависимост от размера и плътността им е оптимална. Получените резултати имат голям потенциал за приложение в сепарационните и пречистващи процеси в промишлеността. (Л. Николов)

Сапонините са често срещани в природата естествени биосърфактанти, със специфична химична структура. Те проявяват разнообразна биологична активност: имат антиалергично, противовъзпалително, антивирусно, антибактериално действие, намаляват абсорбцията на мастни киселини и холестерол, използват се като помощни вещества при производството на 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. Експерименталното охарактеризиране на такива системи е сложна задача и налага прилагането на подходящи за изследването им модели. Такъв модел са пенните тънки течни филми, един от основни градивни елементи на пяната. 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. Динамичното повърхностно напрежение на същите системи, както и повърхностната дилатационна реология на адсорбционните слоеве е изследвана чрез тензиометър с профилен анализ (РАТ-1) в режим мехурче. Свойствата на тънките течни филми (кинетика на изтичане, дебелина, изотерми на разклонящото налягане от дебелината на филмите, критично налягане на

късане и т.н.) са охарактеризирани чрез микроинтерферо-метричния метод на Шелудко-Ексерова и техниката на порестата пластина. Резултатите демонстрират поведението на изследваните системи на фазовата граница разтвор/въздух, както и на две доближаващи се фазови граници (в тънките течни филми). Те са интерпретирани от гледна точка на протичащи между двата биологично активни агента синергични взаимодействия. Получената информация е съществена при оптимизация на състава и контрол върху стабилността на биосъвместими и биоразградими пени, базирани на Quillaja сапонин и негови смеси с ябълков пектин. Тя би била полезна при предвиждане на свойствата на такива пени с оглед на техните бъдещи индустриални и биомедицински приложения. (Х. Петкова, М. Дойчинов, Е. Милева)

Биосъвместимите пени, базирани на смеси от биосърфактанти съпътстват редица процеси в хранителната, козметичната, фармацевтичната индустрия и медицината. Тънките течни филми са един от основните елементи на тези дисперсни системи и респективно са подходящ модел за тяхното охарактеризиране. В настоящето изследване е представено поведението на микроскопични пенни филми, получени от водни разтвори на Quillaja сапонин и хитозан: вещества с естествен произход и разнообразна биологична активност (хипоалергенност, противовъзпалително антивирусно, антибактериално действие, напр.). Проведени са експерименти както с еднокомпонентни системи, така и със смеси и при различни концентрации на био-активните агенти. С помощта на микроинтерферометричен метод на Шелудко-Ексерова и техниката на порестата пластина са изследвани някои основни характеристики на филмите като кинетика на изтичане, изотерми на разклинящото налягане от дебелината, критично налягане на късане и др. Наблюдавани са известни различия в поведението на пенните филми, стабилизирани чрез еднокомпонентните системи и тези от смеси на двата биологично активни агента. Резултатите демонстрират синергични взаимодействия между Quillaja сапонин и хитозан в смесите. Наблюдаваните ефекти са по-ясно изразени при по-ниски концентрации на сапонин в смесите. Получената информация е съществена за оптимизация на състава и контрол върху свойствата на пени базирани върху смеси Quillaja сапонин и хитозан и тяхното бъдещо индустриално и биомедицинско приложение. (Х. Петкова, М. Дойчинов, Е. Милева)

Усъвършенствана е системата с проточна микрокамера (конструирана за първи път в България), с помощта на която се извършват реологични измервания на кръвни суспензии в поток – при условия максимално близки до физиологичните. С проточната микрокамера с микроканал от 100  $\mu\text{m}$ , могат се извършват *in vitro* изследвания, симулиращи *in vivo* условията в кръвоносните съдове. С помощта на системата 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<sup>-1</sup> до 610 s<sup>-1</sup>, 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. (Е. Милева, Хр. Христов, Н. Антонова, И. Иванов, А. Александрова, В. Паскова от ИМех-БАН)

## *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

1. Nikolov L. Hydrodynamic Boundary Layers at Solid Wall — A Tool for Separation of Fine Solids. MDPI Colloids and Interfaces. 2021; 5(1)11. <https://doi.org/10.3390/colloids5010011>

## *3. Участие в конференции и колоквиуми*

1. M. Doychinov, N. Petkova, M. Krzan, E. Mileva, “Thin Liquid (Foam) Films, Stabilized by Natural Biosurfactant-Based Mixture Solutions”, Scientific Conference Kliment's Days 2021, 5.11. 2021, Биологически факултет, Софийски университет - електронен постерен доклад.

2. Митко Дойчинов, Христина Петкова, Елена Милева, “Пенни филми от водни разтвори на биологично активни агенти и техни смеси.” Колоквиум Алексей Шелудко, секция „Повърхности и колоиди“, ИФХ, БАН, 03.12.2021г., – усетен доклад.

3. Христина Петкова, Митко Дойчинов, Елена Милева, „Синергични взаимодействия във водни разтвори на биологично активни съфактанти“, Колоквиум Алексей Шелудко, секция „Повърхности и колоиди“, ИФХ, БАН, 10.12.2021г. – усетен доклад.

3. Л. Николов „Хидродинамичен граничен слой край стена – средство за гранулометрична сепарация на фини, тежки частици“, Колоквиум Алексей Шелудко, секция „Повърхности и колоиди“, ИФХ, БАН, 22.01.2021 - усетен доклад.

4. Antonova, N., Khristov, Khr., Alexandrova, A., Muravyov, A..Development of experimental microfluidic device and methodology for assessing microrheological properties of blood (Доклад) - [06.07.2021], 2nd Joint Conference of ESCHM-ISCH-ISB, 04.07.2021 - 07.07.2021

5. Alexandrova, A., Antonova, N., Muravyov, A., Khristov, Khr., Velcheva, I. Comparative study of the microrheological properties of the blood in patients with type 2 diabetes mellitus, using viscosimetry and microfluidic flow analysis (Доклад) - [06.07.2021], 2nd Joint Conference of ESCHM-ISCH-ISB, 04.07.2021 - 07.07.2021

6. Alexandrova, A., Antonova, N., Muravyov, A., Khristov, Khr., Velcheva, I. Investigation of the rheological properties of blood in patients with type 2 diabetes mellitus (Доклад) - [30.08.2021], 7th Eurosummer School on Biorheology & Symposium on Micro and Nano Mechanics and Mechanobiology of Cells, Tissues and Systems (Biorheo2021),28-31.08.2021

7. Alexandrova, A., Antonova, N., Muravyov, A., Khristov, Khr., Velcheva, I. Evaluation of erythrocyte aggregation and deformability in patients with type 2 diabetes mellitus, using microfluidic flow analysis and viscosimetry (Постер) - [04.03.2021], Транспорт кислорода в организме в условиях нормы и патологии, Транспорт кислорода в организме в условиях нормы и патологии, ЯПУ, Ярославъл, Русия, 3-4.03.2021

#### *4. Участие в договори*

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

#### *5. Работен колектив за 2021 г.*

гл.ас. д-р Хр. Петкова, М. Дойчинов, проф. дхн Е. Милева, д-р Хр. Христов, доц. д-р Л. Николов

#### *6. План за работата през 2022 г.*

Ще бъде продължено охарактеризирането на повърхностните свойства на водни разтвори от Quillaja сапонин, хитозан и техни смеси. Ще бъдат изследвани динамичното и равновесно повърхностно напрежение на водните разтвори, както и повърхностната дилатационна реология на адсорбционните слоеве на фазовата граница разтвор/въздух. Експерименталните резултати, съвместно с получените по-рано резултати, характеризиращи поведението на тънките течни филми от същите системи, биха били полезни по отношение на оптимизацията на състава и контрол върху стабилността на биосъвместими, базирани на смеси от Quillaja сапонин и хитозан пени с бъдещи индустриални и биомедицински приложения.

### **Задача 3.5. СВОЙСТВА И СТРУКТУРА НА КОМПЛЕКСНИ ТЕЧНИ СЪСТАВИ, СЪДЪРЖАЩИ СИНТЕТИЧНИ И БИОСЪРФАКТАНИ, ПЕПТИДИ, ПРОТЕИНИ И ПОЛИМЕРИ, БАКТЕРИИ И ВИРУСИ; ПРИЛОЖЕНИЯ ЗА МЕДИЦИНСКИ И ЕКОЛОГИЧНИ ЦЕЛИ**

#### *1. Описание на постигнатите резултати*

През 2021 г. са проведени допълнителни експерименти със смесената система четириантенен олигоглицин (Т4)/Ra-липополизахариди (LPS). Липополи-захаридите са комерсиално закупени, синтезирани от *Escherichia coli* EN100. Чрез трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ) са изследвани морфологията и размерите на частиците, образувани в самостоятелни разтвори на четириантенен олигоглицин и липополизахариди както и в смесена система от двата компонента. Посочените разтвори са изготвени при три различни стойности на рН: 3.80; 5.04; 6.30. Целта на проведените експерименти е да се изясни какъв е ефектът на рН на водните системи върху размера на агрегатите от олигоглицин, липополизахариди както и на комплексните частици, изградени от олигоглицин и липополизахариди. В изследваните разтвори на олигоглицин се наблюдава наличие на тектомерни агрегати с различни размери, вариращи в обхвата 20-300 nm. При повишаване на рН на разтворите от олигоглицин се увеличават размерите на изградените от него агрегати. Тази тенденция е свързана с депротонирането на част от аминокислотните групи на олигоглициновите молекули, при което взаимното отблъскване между тях намалява и се благоприятства уедряването на тектомерните агрегати. Тектомерните агрегати са с форма на плоски наноплатформи с правилни краища. В разтворите на липополизахариди се наблюдава висока полидисперсност. Регистрирани са агрегати с различни размери, които могат да се

обобщат в няколко модалности. Наблюдават се частици с размери 100-300 nm и втора популация от частици с размери 1-2 nm в диаметър. Различните рН стойности не оказват съществено влияние върху размерите на липополизахаридните агрегати. Тези агрегати са с обла и овална морфология. При смесената система ТЕМ резултатите показват наличие на големи агрегати, които вероятно представляват комплексни агрегати T4+LPS и имат размери в обхвата 3000-4000 nm (А. Гюрова, К. Берберов, А. Чинарев, Л. Николов, Д. Карашанова, Е. Милева).

Изследвани са възможностите за взаимодействие на двуантенен олигоглицин с четири глицинови остатъка (T2Gly4) и хидрофобното лекарство Индометацин (ИМС). Целта е да се установи дали T2Gly4 би могъл да се използва като носител за ИМС. Молекулата на двуантенния олигоглицин съдържа централна хидрофобна част от осем метиленови групи, а в краищата на антените – аминогрупи, което го прави способен да участва в хидрофобни и в електростатични взаимодействия, както и дава възможност за рН регулиране на надмолекулната му структура. В допълнение, между глициновите остатъци се изграждат между- и вътрешномолекулни водородни връзки (click-clack взаимодействия). Според предишни наши изследвания, T2Gly4 образува два вида структури във водна среда – по-малки (везикули) и по-големи (бислоеве). В настоящата работа:(1) проследен е ефектът на рН върху размерите и зета потенциала на T2Gly4; (2) проверено е влиянието на етанол върху размерите на T2Gly4; последното се налага поради факта, че ИМС е разтворен във водно-етанолна среда, тъй като е неразтворим във вода; (3) охарактеризирани са размерите на ИМС при рН 7 (максимална разтворимост) в зависимост от концентрацията етанол;(4) разработени са две процедури на смесване T2Gly4 и ИМС и са проследени размерите на евентуалните комплекси. Използвани са методите Динамично светоразсейване (DLS) и електрофореза. Установено е, че само при рН 2 и в дестилирана вода олигоглицинът образува малки структури (везикули) с хидродинамичен диаметър ~44 nm, а при всички други експериментални условия – големи частици ~1  $\mu$ m, като двойното намаляване на концентрацията T2Gly4 не променя този резултат. Зета потенциалът на олигоглицина намалява с увеличаване на рН. Като цяло, не е намерена еднозначна зависимост на размерите на T2Gly4 от концентрацията етанол. Колкото до ИМС, увеличаването на концентрацията етанол до 10% об. води до ясно намаляване на диаметъра на частиците от ~122 nm до около ~32 nm поради увеличената дисоциация (разтваряне) на хидрофобния компонент. По-нататъшни количества етанол не предизвикват съществени промени. Първата процедура на смесване е на равни обемни части разтвори на T2Gly4 (рН 2) и ИМС (рН 7, 5% етанол), като крайното рН е 4. Втората включва добавяне на сух, прахообразен олигоглицин към ИМС (рН 7, 5% етанол) с крайно рН 7. И в двата случая размерите на структурите в сместа (съответно ~531 nm и ~950 nm) се различават от тези на отделните компоненти в изходните разтвори и при крайните стойности на рН. Резултатът е индикация за наличие на взаимодействие, т.е. T2Gly4 би могъл да бъде потенциален носител на хидрофобното лекарство. Но са необходими по-нататъшни изследвания с други методи за потвърждаване на хипотезата. (Д. Арабаджиева, А. Гюрова, И. Минков, Е. Енчева, В. Петров, Е. Милева)

## *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

1. Gyurova AY, Berberov K, Chinarev A, Nikolov L, Karashanova D, Mileva E. Effect of pH-Regulation on the Capture of Lipopolysaccharides from E. coli EH100 by Four-Antennary Oligoglycines in Aqueous Medium. *Materials*. 2021; 14(24):7659. <https://doi.org/10.3390/ma14247659>, SJR: 0.68; IF: 3.623; Q2
2. Arabadzhieva D., Gyurova A. Y., Minkov I., Chinarev A., Mileva E., Fine-tuning of bulk and interfacial characteristics of two-antennary oligoglycines in aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 630 (2021) 127591, IF=4.539, Q2
3. Проект за дипломна работа за бакалавърска степен на Е. Енчева, Специалност: Молекулярна биология: „Разработване на система за насочено доставяне на лекарства чрез включване на хидрофобния медикамент индометацин в обемни наноагрегати, образувани от двуантенен олиоглицин“, с научен ръководител: проф. дхн Елена Милева, Институт по физикохимия, БАН, София

## *3. Участие в национални и международни конференции*

1. Elena Mileva, Dimi Arabadzhieva, Anna Gyurova, Ljubomir Nikolov, Ivan Minkov, Alexander Chinarev, Smart Regulation of Oligoglycine Self-Assembly in Aqueous Media, ECIS 2021 – the 35th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS), 5-10 September, 2021, Атина, Гърция. (устен доклад)
2. Eduarda Encheva, M. Mohammed, D. Arabadzhieva, I. Minkov, A. Gyurova, V. Petrov, Elena Mileva, Influence of pH on the formation and structure of two-antennary oligoglycines in aqueous solutions, , ECIS 2021 – the 35th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS), 5-10 September, 2021, Атина, Гърция. (постерен доклад)
3. K. Berberov, A.Y. Gyurova, D. Karashanova, E. Mileva, “Effect of pH-regulation on the capture of lipopolysaccharides from E. coli EH100 by four-antennary oligoglycines in aqueous medium”, , ECIS 2021 – the 35th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS), 5-10 September, 2021, Атина, Гърция. (постерен доклад)
4. Eduarda Encheva, D. Arabadzhieva, I. Minkov, A. Gyurova, V. Petrov, Elena Mileva, New prospective for bulk nanostructures based on two-antennary oligoglycines as delivery system for hydrophobic drugs, , SCIENTIFIC CONFERENCE “ Kliment's Days (KD 2021)”, 5-th November 2021, Faculty of Biology, Биологически факултет, Софийски университет (електронен постерен доклад)
5. Eduarda Encheva, D. Arabadzhieva, I. Minkov, A. Gyurova, V. Petrov, Elena Mileva, Investigation of mixtures of two-antennary oligoglycine and indomethacin as a delivery system for hydrophobic drugs, Трета младежка научна сесия биомедицина и качество на живот 3th Youth Scientific Session BioMedicine&Quality of Life, Институт по биофизика и биомедицинско инженерство, БАН, София, 2-3 декември 2021 (устен доклад)
6. Калоян Берберов, Анна Гюрова, Александър Чинарев, Любомир Николов, Даниела Карашанова, Елена Милева, “Ефект на pH регулацията върху процесите на улавяне на липополизахариди от Escherichia coli EH100 от четириантенен олиоглицин във водни разтвори”, БМКЖ 2021 - Трета младежка научна сесия “Биомедицина и качество на живот“ 02-03.12.2021 г., София, България (устен доклад на български език)  
На конференцията докладът е награден като най-добър доклад, представен от студент.

7. К. Берберов, А. Гюрова, Л. Николов, Д. Карашанова и Е. Милева, “Ефект на рН регулацията върху процесите на улавяне на липополизахариди от *Escherichia coli* EN100 от четириантенен олигоглицин във водни разтвори”, Колоквиум “Алексей Шелудко” на секция „Повърхности и колоиди“, ИФХ, БАН, 12.11.2021 г.
8. Димитринка Арабаджиева, Иван Минков, Анна Гюрова, Елена Милева, Влияние на йонната сила върху повърхностните и обемните свойства на водни разтвори от антенни олигоглицинии, Колоквиум „Алексей Шелудко“, 12 март 2021.
9. Едуарда Енчева, Димитринка Арабаджиева, Иван Минков, Анна Гюрова, Веселин Петров, Елена Милева, Охарактеризиране на смеси от двуантенен олигоглицин и хидрофобен лекарствен препарат чрез спектроскопия и динамично светоразсейване, Колоквиум „Алексей Шелудко“ на секция „Повърхности и колоиди“, ИФХ, БАН, 1 октомври 2021.
10. Анна Гюрова, Калоян Берберов, Димитринка Арабаджиева, Любомир Николов, Даниела Карашанова, Елена Милева, Ефект на рН върху улавянето на бактериални липополизахариди от четириантенен олигоглицин във водни разтвори, Колоквиум „Алексей Шелудко“ на секция „Повърхности и колоиди“, ИФХ, БАН, 26 февруари 2021

#### *4. Участие в проекти*

1. Договор № КП-06-Н39/5 по проект “Дизайн и характеризирание на меки наноструктурирани материали, базирани на антенни олигоглицинии“, с ръководител проф. дхн Елена Милева; участници: Л. Николов, А. Гюрова, Д. Арабаджиева, И. Минков, Е. Енчева, К. Берберов, М. Мохаммед.

#### *5. Работен колектив за 2021 г.*

проф. дхн Е. Милева, гл. ас. д-р А. Гюрова, гл. ас. д-р Д. Арабаджиева, гл.ас. д-р И. Минков, доц. д-р Л. Николов, гл. ас. д-р Г. Гочев, К. Берберов, Е. Енчева, М. Мохаммед, Н. Арабаджиев, А. Чинарев (ИБОХ-РАН), доц. д-р Д. Карашанова (ИОМТ-БАН), В. Петров (ФХФ-СУ, ТехПарк)

#### *6. План за работата през 2022 г.*

Изследване на взаимодействието между двуантенен олигоглицин с четири глицинови остатъка (T2Gly4) и хидрофобното лекарство Индометацин (ИМС) на междуфазовата граница разтвор/въздух чрез Тензиометрия за профилен анализ и микроинтерферометричната апаратура за тънки течни филми.

### **Задача 3.6. ЕЛЕКТРОКИНЕТИЧНА СПЕКТРОСКОПИЯ НА КОЛОИД-ПОЛИМЕРНИ СИСТЕМИ**

#### *1. Описание на постигнатите резултати*

Инхибитор на корозията на стомана Сафранин е капсулиран в полимерната обвивка на наночастици от меден оксид (CuO), получена чрез послойна адсорбция на противоположно заредените полимери полиакрилова киселина и полиетиленимин. Полимерната обвивка е формирана във водна среда с неутрално рН, за да се ограничи разтворимостта на CuO. Размерите и заряда на получените наноконтейнери с инхибитор на корозия са определени с електро-оптичния метод разсейване на



светлината в електрично поле и микроелектрофореза след адсорбиране върху CuO наночастици на всеки от изброените по-горе компоненти. С UV-спектроскопия е измерено количеството на капсулирания Сафранин. Планира се включване на наноконтейнерите в стандартно цинково покритие с цел получаване на композитно цинково покритие с подобрена защита от корозия на стомана и измерим бактерициден ефект при разтваряне на включените в покритието наночастици от CuO. Работата е в ход. (К. Камбурова и Ц. Радева)

Проведени бяха изследвания за характеризирани и оптимизирани свойствата на полизахаридни “building blocks” от хитозан и хиалуронова киселина относно способността им да формират стабилни структури. Във връзка с това бе разработена процедура за получаване на частици куркумин с наноразмери (< 50 nm), които бяха капсулирани чрез послойна електростатична адсорбция на двата противоположно заредени полизахарида. С електро-оптичния метод разсейване на светлината в електрично поле и микроелектрофореза бяха изследвани стабилността и електричните характеристики на суспензиите от куркумин в зависимост от концентрацията и молекулното тегло на двата полизахарида при различни условия на средата (рН и йонна сила), както и тяхната зарядова плътност. Средните размери и разпределението по размер на частиците куркумин с моно и бислойните полизахаридни покрития бяха определени с динамично светоразсейване и лазерна дифракция. Анализът на резултатите показва, че по-стабилни структури се формират с хитозан със средно молекулно тегло (120 kDa) в сравнение с полимер с ниско и високо молекулно тегло. Изследвана е цитотоксичността на чистите компоненти (куркумин, хитозан и хиалуронова киселина), както и на получените комплекси. Оределена е антивирусната им активност по отношение на два щама човешки коронавирус. Изследванията са в ход. (К. Камбурова, В. Милкова, екип от Институт по микробиология, БАН).

## *2. Публикации (пълно библиографско описание)*

1. V. Milkova, Electrosteric stabilization of oil/water emulsions by adsorption of chitosan oligosaccharides - An electrokinetic study, Carbohydrate polymers, 265 (2021)118072. ISSN: 0144-8617. doi: 10.1016/j.carbpol.2021.118072 SJR (Scopus): 1.64, JCR-IF (Web of Science): 9.381.
2. V. Milkova, Chitosan-stabilized oil-in-water nanoemulsions: electrokinetic properties, Chapter in "Handbook of research on nanoemulsion applications in agriculture, food, health, and biomedical Sciences", Ed. K. Ramalingam, 2021. DOI: 10.4018/978-1-7998-8378-4.

## *3. Участие в национални и международни конференции*

1. В. Милкова, Електростерична стабилизация на наноемулсии от типа масло/вода чрез адсорбция на олигозахариди на хитозан“, Колоквиум „Алексей Шелудко“ 2021, Секция „Повърхности и колоиди“, – 5.02.2021

## *4. Участие в проекти*

1. „Разработване на нови композитни материали и покрития на тяхна база за дългосрочни приложения срещу корозия / биокорозия“, договор с ФНИ България – Китай (КП-06-Китай/4), ръководител Н. Божков (участници Ц. Радева, К. Камбурова).

2. „Биополимер-съдържащи функционални платформи за *in vitro* насочен пренос и комбинирано освобождаване на терапевтични компоненти при лечение на коронавирусна инфекция“ договор с ФНИ (КП-06-ДК1/3), ръководител В. Милкова (участници К. Камбурова, А. Гюрова, И. Димитров, С. Атанасова-Владимирова, И. Пироева).

3. „Дизайн на “сини” функционални структури с потенциално приложение в терапията срещу Болестта на Алцхаймер“ договор с ФНИ (КП-06-КОСТ/8), ръководител В. Милкова (участници К. Камбурова, И. Димитров, Ф. Ходжаоглу).

### *5. Работен колектив за 2021 г.*

доц. д-р В. Милкова, доц. д-р К. Камбурова, проф. дхн Ц. Радева

### *6. План за работата през 2022 г.*

Планира се изследване на стабилността на водна суспензия от  $\text{Cu}_2\text{O}$  наночастици, които се добавят най-често в органични покрития за ограничаване на адхезията на морски микроорганизми и водорасли върху стоманени конструкции. Целта е да се сравнят антикорозионните характеристики и бактерицидното действие на композитни цинкови покрития върху стомана с вградени частици от два вида меден оксид:  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Стабилността на суспензията и размерите на стабилизирани частици ще се определят с методите разсейване на светлината в електрично поле, динамично светоразсейване и електрофореза, а защитните характеристики на покритието – с електрохимични методи.

Продължава работата върху охарактеризиране на полизахаридните “building blocks” (хитозан и хиалуронова киселина) с включване на аптамер в изследваната комплекс от куркумин и полизахариди. Предстои охарактеризиране и оптимизиране на свойствата на получените аптамер/хитозан/хиалуронова киселина комплекси: роля на молекулното тегло, заряд и стехиометрия на заряда на полизахаридите; количество аптамер включено в комплексите аптамер/полизахариди.

## **Задача 3.7. ДИЗАЙН НА (НАНО)КАПСУЛИ ЧРЕЗ ПОСЛОЙНА АДСОРБЦИЯ НА ПОЛИМЕРИ ВЪРХУ КОЛОИДНИ ЧАСТИЦИ И ЕМУЛСИОННИ КАПКИ**

### *1. Описание на постигнатите резултати*

Корозията на стоманени конструкции в морски води и обрастването им с водорасли и морски микроорганизми (biofouling) представлява сериозен проблем за морската индустрия. За ограничаване на ефекта от тези явления се използват различни покрития, които могат да забавят скоростта на корозия и едновременно с това да намалят възможността за захващане към повърхността на метала на биоорганизми чрез включване в тях на вещества с бактерицидно действие (biocides). В проведеното от нас изследване, нано-частици от меден оксид (за който е известно, че при разтваряне отделя  $\text{Cu}^{2+}$ )

върху стомана за повишаване на устойчивостта ѝ срещу корозия. Частиците от  $\text{CuO}$  са отложени върху проба от мека стомана чрез електрофореза при рН 9.0, като предварително са покрити със слой от полиелектролит (полиетиленимин), за да се

□ с бактери

предотврати тяхната агрегация и разтварянето им в кисела водна среда. Върху стоманената проба с отложени частици от CuO е нанесено цинково покритие от разтвор на цинков сулфат при рН 4.5-5.0. Полученото двуслойно композитно цинково покритие има хомогенна структура, без видимо присъствие на медни частици върху повърхността на покритието. Изследването на защитните свойства на композитното покритие със същата дебелина като тази на стандартно цинково покритие върху стомана показва по-високо корозионно съпротивление и за по-дълъг период от време, както и в условия на външна анодна поляризация в моделна корозионна среда (5% разтвор на NaCl). Очакваме, че това покритие ще прояви защитен ефект и срещу биокорозия при разтваряне на частиците от CuO в морската вода в хода на корозионния процес. Работата е публикувана. (К. Камбурова, Ц. Радева, Н. Божкова, Н. Божков).

Локализираната корозия и натрупването върху метални повърхности на водорасли и морски микроорганизми (biofouling) представляват сериозен проблем за морските индустрии, тъй като причиняват сериозни финансови загуби и са предпоставка за инциденти. С цел да се ограничи въздействието на двете явления, от нас са композирани два типа цинкови покрития, в които модифицирани с полимер (полиетиленимин) наночастици от цинков оксид (ZnO) и меден оксид (CuO), съответно, са отложени чрез електрофореза като тънък слой върху проби от мека стомана и върху тях са нанесени стандартни цинкови покрития с дебелина около 14 микрона. Модифицираните с полимер наночастици от ZnO са отложени върху стоманата при рН 7.5, а тези от CuO при рН 9.0 с цел да се стабилизират водните им суспензии срещу агрегация и да се избегне разтваряне на частиците в кисела среда. Стандартното цинково покритие е отложено от цинков сулфатен електролит в слабо кисела среда (рН 4.5-5.0). Получените двуслойни композитни покрития имат хомогенна повърхност, като оксидните наночастици са разположени основно на границата между стоманата и цинковото покритие. Изследването на корозионното съпротивление и електрохимичното поведение на получените композитни покрития със същата дебелина като на стандартно цинково покритие показват по-добро корозионно съпротивление и по-продължителна устойчивост в моделна корозионна среда (5% разтвор на NaCl), както и в условията на външна анодна поляризация. Работата е публикувана. (К. Камбурова, Ц. Радева, Н. Божкова, Н. Божков).

Проведено бе изследване за намиране на подходящите условия за получаване на стабилни комплекси от РНК и хитозан. Изследвани бяха размерите, промяната в повърхностния заряд на комплексите и тяхната структура в зависимост от концентрацията и молекулното тегло на хитозана. Изследвана е цитотоксичността на получените комплекси. Орделена е антивирусната им активност по отношение на два щама човешки коронавирус. Изследванията са в ход. (К. Камбурова, В. Милкова, екип от Институт по микробиология, БАН).

Получени са стабилни наноемулсии от типа масло/вода. Постигната е допълнителна електростерична стабилизация на получените емулсионни капки чрез адсорбция на хитозан. Определени са размера и повърхностните свойства на получените системи. Изследвана е цитотоксичността на чистите компоненти, както и на получените комплекси. Орделена е антивирусната им активност по отношение на човешки коронавирус. Изследванията са в ход. (К. Камбурова, В. Милкова, екип от Институт по микробиология, БАН).

Получени са униламеларни липозоми, като модел на биологична мембрана. Проведено е моделно изследване на взаимодействието на хитозан с получените липозоми при различна полимерна концентрация и различни условия на средата. Определени са размера и зарядовата плътност на получените комплекси във вода, както и при рН 4 и 7 (условия близки до физиологичните). Изследвана е цитотоксичността на чистите компоненти, както и на получените комплекси. Определена е антивирусната им активност по отношение на човешки коронавирус. Изследванията са в ход. (А. Гюрова, И. Димитров, В. Милкова, екип от Институт по микробиология, БАН).

## 2. Публикации (пълно библиографско описание)

1. Boshkova N., Kamburova K., Radeva Ts., Boshkov N., Composite zinc coatings with polymeric modified CuO nanoparticles against corrosion and biofouling of steel. *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies*, 15 (2021) 21-29, ISSN: 1314-7269 <https://www.scientific-publications.net/en/article/1002194/>
2. Boshkova N., Kamburova K., Radeva Ts., Boshkov N., Hybrid Zinc-Based Multilayer Systems with Improved Protective Ability against Localized Corrosion Incorporating Polymer-Modified ZnO or CuO Particles, *Coatings*, 11 (2021) 1223-1235, ISSN: 2079-6412 <https://doi.org/10.3390/coatings11101223>, SJR: 0.484, ISI IF: 2.881, Q2
3. Kamburova K., Boshkova N., Boshkov N., Radeva Ts., Atanasova G.. Corrosion protection of electrogalvanised steel by application of non-conducting polyaniline-silica particles. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 99(4) 2021 181, ISSN: 1745-9192, <https://doi.org/10.1080/00202967.2021.1911454>, SJR: 0.293, ISI IF:1.244, Q3
4. Kamburova, K., Boshkova, N., Boshkov, N., Radeva, Ts.. 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, Elsevier, 2021, ISSN:18734359, DOI:10.1016/j.colsurfa.2020.125741, 125741. SJR (Scopus):0.762, JCR-IF (Web of Science):3.99 Q2 (Scopus)

## 3. Участие в национални и международни конференции

1. N Boshkov, N Boshkova, K Kamburova, N Tabakova, Ts Radeva, Application of polymeric modified zinc coatings for improved protective ability, Webinar on Material Science Congress, THEME: Material Science of today is the innovation of tomorrow, 31-01 March 2021, Virtual Conference (key note)
2. K. Kamburova, N. Boshkova, N. Boshkov, Ts. Radeva, Polymeric modified metal oxide nanoparticles and nanocontainers with inhibitor for application in composite coatings for corrosion protection of low carbon steel, Scientific Conference INFRAMAT 2021, Research Infrastructure in Support of Science Technology and Culture, Pravets, September, 8-10, 2021 (доклад)
3. К. Камбурова, Н. Божков, Н. Божков, Ц. Радева, „Получаване на полимерно модифицирани наночастици от метални оксиди за подобряване на корозионната защита на стомана от цинкови покрития “Колоквиум „Алексей Шелудко“ 2021, Секция „Повърхности и колоиди“ – 22.10.2021 (доклад)

4. В. Милкова „Биополимер-съдържащи функционални платформи за *in vitro* насочен пренос и комбинирано освобождаване на терапевтични компоненти при лечение на коронавирусна инфекция. 1. Характеризиране и оптимизиране на свойствата на „building blocks“ (хитозан и хиалууронова киселина). Определяне на активността на избраните компоненти по отношение на MRC-5 клетъчна линия и оптрделяне на цитотоксичната концентрация CC50. Колоквиум „Алексей Шелудко“ 2021, Секция „Повърхности и колоиди“, 25. 6.2021 (доклад)

#### *4. Участие в проекти*

1. „Разработване на нови композитни материали и покрития на тяхна база за дългосрочни приложения срещу корозия/биокорозия“, договор с ФНИ България –Китай (КП-06-Китай/4), ръководител Н. Божков (участници Ц. Радева, К. Камбурова)
2. „Биополимер-съдържащи функционални платформи за *in vitro* насочен пренос и комбинирано освобождаване на терапевтични компоненти при лечение на коронавирусна инфекция“ договор с ФНИ (КП-06-ДК1/3), ръководител В. Милкова (участници К. Камбурова, А. Гюрова, И. Димитров, С. Атанасова-Владиминова, И. Пироева).
3. „Дизайн на “сини” функционални структури с потенциално приложение в терапията срещу Болестта на Алцхаймер“ договор с ФНИ (КП-06-КОСТ/8), ръководител В. Милкова (участници К. Камбурова, И. Димитров, Ф. Ходжаоглу).
4. COST Акция 18238 “European transdisciplinary networking platform for marine biotechnology” (Ocean4Biotech), ръководител на екипа от ИФХ, В. Милкова (участници К. Камбурова, И. Димитров, Ф. Ходжаоглу).
5. COST Акция 17107 “European Network to connect research and innovation efforts on advanced Smart Textiles” (CONTEXT), ръководител на екипа от ИФХ, В. Милкова (участници К. Камбурова).
6. ALLEA project on “Climate sustainable academia”, Die Junge Akademie, 2021, (V. Milkova)

#### *5. Работен колектив за 2021 г.*

доц. д-р В. Милкова, доц. д-р К. Камбурова, проф. дхн Ц. Радева, гл. ас. д-р А. Гюрова, доц. д-р И. Димитров, гл.ас. д-р Н. Божкова, проф. д-р Н. Божков

#### *6. План за работата през 2022 г.*

1. Получаване на „умни” комплекси от биоразградимите полимери хитозан и алгинат, в които са включени частици с наноразмери от меден оксид. Ще се изследва скоростта на освобождаване (разтваряне) на медния оксид във водна среда, в сравнение с тази на покрити с двата полимера частици чрез послоен (layer-by-layer) метод. Размерите и електричните характеристики на капсулираните наночастици ще се определят чрез светоразсейване, електронна микроскопия и електрофореза. Очаква се, че тези частици да бъдат вградени в цинкови покрития за подобряване на защитата на стомана от корозия и биокорозия.

2. Ще бъдат продължени изследванията фокусирани върху получаване и охарактеризиране на свойствата и стабилността на наноструктурирани комплекси, липозоми и емулсии.

### *МЕЖДУНАРОДНО НАУЧНО СЪТРУДНИЧЕСТВО НА ЗВЕНТО*

**Сътрудниците на ИФХ са изпълнявали ангажименти по 4 двустранни спогодби (ЕБР):**

- Биосъвместими пени и емулсии, стабилизиращи с частици и предназначени за биомедицински приложения – Институт по катализ и химия на повърхностите, Полска академия на науките - приключен
- 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 - приключен
- Иновативни екологични защитни системи върху стомана - Китайска Академия на науките - приключен
- Многослойни защитни системи на стомана на базата на цинк и избрани цинкови сплави - Виетнамска Академия на науките и технологията

**През 2021 г. ИФХ е работил по 1 междуакадемичен проект, 13 договора, финансирани от ФНИ (1 приключил), от които 2 проекта са с международно сътрудничество:**

- Изследвания върху синтеза и структурата на керамични пигменти от чисти и отпадъчни суровини, с приложение за силикатната индустрия (проф. А. Караманов) – съизпълнител
- Теория и приложение на синтер-кристализация (проф. А. Караманов) – водеща орг-я
- Дизайн на “сини” функционални структури с потенциално приложение в терапията срещу Болестта на Алцхаймер“ договор с ФНИ (КП-06-КОСТ/8) (В. Милкова) – водеща орг-я
- Функционални нанокompозитни слоеве на основата на аноден алуминиев оксид и химичното му метализиране (доц. М. Петрова) - съизпълнител
- Наноразмерни магнитни частици, получени от оксидни стъкла, за приложения в биомедицината. (проф. Д. Тачев) - съизпълнител
- Нови методи за получаване на графен и графенов оксид чрез модификация на аморфни и нанодисперсни въглеродни фази (доц. Г. Авдеев) – съизпълнител - *приключил*
- Разработване на нови композитни материали и покрития на тяхна база за дългосрочни приложения срещу корозия / биокорозия (проф. Н. Божков) – водеща орг-я – Китай
- Получаване и комплексно характеризиране на наноразмерна скала на електронно проводящи полимери - КП-06-Австрия-5 (проф. В. Цакова) – водеща орг-я
- Нови екологосъобразни едно- и многослойни покрития за корозионна защита на конструкционни материали с широко приложение (гл.ас. Н. Божкова) – водеща орг-я

- Дизайн и охарактеризиране на меки наноструктурирани материали, получени от антени олигоглицини (проф. Е. Милева) – водеща орг-я
- Thin liquid films – fundamentals and applications, посветен на 100 годишнината на Алексей Шелудко (доц. Л. Николов) – водеща орг-я
- Метализиране на диелектрични материали от иновативни екологосъобразни електролити (доц. М. Петрова) – водеща орг-я
- Биополимер-съдържащи функционални платформи за in vitro насочен пренос и комбинирано освобождаване на терапевтични компоненти при лечение на коронавирусна инфекция (доц. В. Милкова) – водеща орг-я

### **През 2021 г. учени от ИФХ са участвали в 4 проекта по програмата COST**

#### **В рамките на договори и спогодби на институтско ниво**

ИФХ е работил през 2021 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

За втора поредна година е организирана и проведена конференция „ИНФРАМАТ: Изследователска инфраструктура в подкрепа на науката, технологията и културата“, 8-10 септември, 2021, Риу Правец. Програмата на конференцията съдържащо общо 58 доклада, от които 21 устни и 37 постерни. Участници в конференцията бяха повече от 70 учени и специалисти от 18 висши училища, академични и държавни институции. От ИФХ са взели участие 12 човека.

Организиран е I-st INTERNATIONAL WORKSHOP “Theory and Application of Sinter-Crystallization”.

### ***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 2027 година. В началото на 2021 г. броят на докторантите в ИФХ е бил 5, а в края на същата годината – 4. Продължава да бъде изключително сериозен проблемът на Института във връзка с липсата на кандидати за редовно обявени докторантури и оставащите незапълнени докторантски места.

През 2021 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 (гл.ас. И. Минков), ТУ – София (доц. М. Петрова, гл. ас. М. Георгиева, гл.ас. К. Камбурова, докторант В. Милушева). Проф. В. Цакова, проф. Б. Рангелов, проф. Е. Милева, доц. Ж. Георгиева, доц. И. Димитров, гл.ас. И. Минков, гл. ас. Хр. Петкова, гл. ас. Д. Арабаджиева и гл. ас. А. Гюрова са били ръководители и съръководители на

назначени в ИФХ студенти от СУ, МУ - София и ТУ – София. Докладът на студента Калоян Берберов (съавтори Анна Гюрова, Александър Чинарев, Любомир Николов, Даниела Карашанова, Елена Милева), “Ефект на рН регулацията върху процесите на улавяне на липополизахариди от *Escherichia coli* ЕН100 от четириантенен олигоглицин във водни разтвори”, БМКЖ 2021 - Трета младежка научна сесия “Биомедицина и качество на живот“ 02-03.12.2021 г., София, България (устен доклад на български език) е награден като най-добър доклад, представен от студент. Започнат е и курс за обучение на докторанти „Основи на електрохимията“ към ЦО, воден от проф. В. Цакова.

През 2021 г. успешно приключи 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-Каишев“ Колоквиум по фазообразуване и кристален растеж“**

1. " Физико-химично охарактеризиране на пресовки от медни прахове, получени от симулирани разтвори за екстракция", докторант Никола Мирчев (отчет за трета година от докторантурата), 02 декември 2021 г.

##### **КОЛОКВИУМ „АЛЕКСЕЙ ШЕЛУДКО“ СЕКЦИЯ „ПОВЪРХНОСТИ И КОЛОИДИ“**

1. „Кратко въведение за възможностите на софтуера Zeiss Zen 3.1 Blue и прилагането му за обработка и анализ на цифрови изображения от тънки течни филми“, Никола Арабаджиев, Иван Минков, Едуарда Енчева, Елена Милева, 17 декември 2021 г.

2. „Синергични взаимодействия във водни разтвори на биологично активни сурфактанти“, Христина Петкова, Митко Дойчинов, Елена Милева, 10 декември 2021 г.

3. „Пенни филми от водни разтвори на биологично активни агенти и техни смеси“, Митко Дойчинов, Христина Петкова, Елена Милева, 03 декември 2021 г.

4.“ Ефект на рН регулацията върху процесите на улавяне на липополизахариди от *Escherichia coli* ЕН100 от четириантенен олигоглицин във водни разтвори” , Гюрова А., Берберов Калоян, Арабаджиева Д., Николов Л., Карашанова Даниела, Милева Е., 12 ноември 2021 г.

5. „Electrohydrodynamic Instabilities in Free Emulsion Films“, Николай Панчев, 05 ноември 2021 г.

6. „Получаване на полимерно модифицирани наночастици от метални оксиди за подобряване на корозионната защита на стомана от цинкови покрития“, К. Камбурова, Н. Божкова, Н. Божков, Ц. Радева, 22 октомври 2021 г.

7. “Asphaltene structure and rheology in nano/micro-scale confinements”, Пламен Чуков, 15 октомври 2021 г.



8. „Охарактеризиране на смеси от двуантенен олигоглицин и хидрофобен лекарствен препарат чрез спектроскопия и динамично светоразсейване“, Едуарда Енчева, Арабаджиева Д., Минков И. Л., Гюрова А., Веселин Петров, Милева Е., 01 октомври 2021 г.

9. „Биополимер-съдържащи функционални платформи за in vitro насочен пренос и комбинирано освобождаване на терапевтични компоненти при лечение на коронавирусна инфекция“, Милкова В., 25 юни 2021 г.

10. „Моделиране процеса на ускорено разтваряне на монослое от додеканол“, Минков И., Л., Арабаджиева Д., Максимова И., Милева Е., Славчов Р., 16 април 2021 г.

11. „Влияние на йонната сила върху повърхностните и обемните свойства на водни разтвори от антенни олигоглицини“, Арабаджиева Д., Минков И. Л., Гюрова А., Милева Е., 12 март 2021 г.

12. „Ефект на рН върху улавянето на бактериални липополизахариди от четириантенен олигоглицин във водни разтвори“, Гюрова А., Берберов Калоян, Арабаджиева Д., Николов Л., Карашанова Даниела, Милева Е., 26 февруари 2021 г.

13. „Електростерична стабилизация на наноемулсии от типа масло/вода чрез адсорбция на олигозахариди на хитозан“, Милкова В., 05 февруари 2021 г.

14. „Хидродинамичен граничен слой край стена – средство за гранулометрична сепарация на фини, тежки частици“, Николов Л., 22 януари 2021 г.

### Колоквиум „Електрокристализация, галванични покрития и корозионни процеси“

1. „Получаване и охарактеризиране на наноструктурирани слоеве от мед и аноден алуминиев оксид“, Веселина Милушева (отчет за трета година от докторантурата), 18.03.2021 г.

## Проекти

### Международни

№	Тип	Договор № Акроним Име	Финан- сираща инсти- туция	Година на конкурса	Период на договора от-до	По отношение на проекта звеното е:	Други организа- ции- участници	Еко- л. нас- ока	Ръководител на екипа от звеното (име, тел., email)	Участници от звеното	Обща стойност на проекта (за звеното)
1	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	Да	Николай Стоянов Божков. 02 9792521 NBoshkov@ipc.bas.bg	6	0.00 лв.
2	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	Да	Елена Димитрова Милева. mileva@ipc.bas.bg	5	0.00 лв.

3	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	№ - АБР: - Биосъвместим и пени и емулсии, стабилизирани с частици и предназначени за биомедицински приложения		2017	2018 - 2021	Съизпълнител	Институт по катализ и химия на повърхностите, Полска академия на науките	Да	Елена Димитрова Милева. mileva@ipc.bas.bg	4	0.00 лв.
4	Чуждестранни фирми	№ - АБР: ECIL Electrochemistry in lubricants	CEST	2019	2019 - 2022	Съизпълнител		Да	Милко Монов. monov@ipc.bas.bg	2	60 000.00 лв.
5	Чуждестранни фирми	№ - АБР: - Рамков договор за научно-изследователска дейност в областта на електрохимичните технологии за повърхностна обработка	CEST Competence Centre for Electrochemical Surface Technology GmbH, Wiener Neustadt, Austria	2018	2019 - 2022	Съизпълнител		Да	Милко Монов. monov@ipc.bas.bg	1	0.00 лв.
6	РП на ЕС, НАТО, ЮНЕСКО и др.	№ - АБР: Ocean4Biotech CA18238 "European transdisciplinary networking platform for marine biotechnology"	EC, COST Action	2020	2019 - 2023	Съизпълнител		Да	Виктория Милкова Накова. vmilkova@ipc.bas.bg	4	0.00 лв.
7	РП на ЕС, НАТО, ЮНЕСКО и др.	№ КП-06-КОСТ-11 АБР: - Топологични аспекти на структурата и фазовите преходи в пространствен о-ограничени полимерни системи	COST акция CM 17139	2019	2019 - няма	Водеща организация		Не	Андрей Иванов Милчев. +3592 9792537 milchev@ipc.bas.bg	1	40 000.00 лв.
8	Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР)	№ - АБР: - Многослойни защитни системи на стомана на базата на цинк и избрани цинкови сплави	БАН	2019	2020 - 2022	Съизпълнител	Виетнамска Академия на науките и технологията	Не	Николай Стоянов Божков. 02 9792521 NBoshkov@ipc.bas.bg	6	5 000.00 лв.

## Национални

№	Тип	Договор № Акроним Име	Финансираща институция	Година на конкурса	Период на договора от-до	По отношение на проекта звеното е:	Други организации-участници	Екол. насока	Ръководител на екипа от звеното (име, тел., email)	Участници от звеното	Обща стойност на проекта (за звеното)
1	ФНИ	№ Н18/11 АБР: - Нови методи за получаване на графен и графенов оксид чрез модификация на аморфни и нанодисперсни въглеродни фази.	ФНИ	2017	2017 - 2021	Съизпълнител	Институт по електроника - БАН - Базова организация Софийски университет "Св. Климент Охридски" - партньор Институт по обща и неорганична химия - партньор	Не	Георги Вячеславович Авдеев. g_avdeev@ipc.bas.bg	1	10 000.00 лв.
2	ФНИ	№ - АБР: ДН 19/1 МЕТАЛИЗИРАН Е НА	ФНИ	2017	2017 - 2022	Водеща организация	ХТМУ, ТУ	Да	Мария Христова Петрова-Николова. 02/ 979 35 80 mpetrova@ipc.bas.bg	5	120 000.00 лв.

		ДИЛЕКТРИЧНИ И МАТЕРИАЛИ ОТ ИНОВАТИВНИ ЕКОЛОГОСЪОБРАЗНИ ЕЛЕКТРОЛИТИ									
3	ФНИ	№ ДН 19/7 АБР: - "Теория и приложение на синтер-кристализация"		2017	2017 - 2022	Водеща организация		Да	Александър Живков Караманов. 02/979 25 52 karama@ipc.bas.bg	9	105 000.00 лв.
4	ФНИ	№ - АБР: - Изследвания върху синтеза и структурата на керамични пигменти от чисти и отпадъчни суровини, с приложение за силикатната индустрия		2018	2018 - 2022	Съизпълнител		Да	Александър Живков Караманов. 02/979 25 52 karama@ipc.bas.bg	4	20 000.00 лв.
5	ФНИ	№ КП-06-Н29/1 АБР: - „Функционални нанокompозитни слоевана основата на аноден алуминиев оксид и химичното му метализиране"	ФНИ	2018	2018 - 2022	Съизпълнител	ТУ-София - Базова организация , ХТМУ	Да	Мария Христова Петрова-Николова. 02/ 979 35 80 mpetrova@ipc.bas.bg	4	120 000.00 лв.
6	Оперативни програми на структурните фондове	№ BG05M2OP001-1 АБР: - Чисти технологии за устойчива околна среда – води, отпадъци, енергия за кръгова икономика		2016	2018 - 2023	Съизпълнител		Да	Александър Живков Караманов. 02/979 25 52 karama@ipc.bas.bg	6	3 165 301.00 лв.
7	Оперативни програми на структурните фондове	№ BG05M2OP001-1.001-08 АБР: - Национален център по мехатроника и чисти технологии	ОП "Наука и образование за Интелигентен растеж"	2017	2018 - 2023	Съизпълнител	ИОНХ, ИОХЦФ, ИК, ИП, ИМЕХ, ИФТТ, ИЕЕС, ИОМТ, ИМК, ЦЛПФ, ИМЦТ - БАН, СУ, ТУ-София	Да	Богдан Ставрев Рангелов. 0887871600 rangelov@ipc.bas.bg	7	2 482 817.00 лв.
8	Министерства и други ведомства	№ Д01-214/28.11.18 АБР: ЕПЛЮС Национална научна програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита (ЕПЛЮС)" Работен пакет 1: Задача 1.3.1. Авангардни катализатори, каталитични носители и електроди, мембрани и мембранни електродни пакети за електролиза на вода в клетки с полимерен електролит	ННП "Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита (ЕПЛЮС)"	2018	2018 - няма	Подизпълнител		Да	Рашко Стефанов Рашков. rasho@ipc.bas.bg	6	24 704.00 лв.
9	ФНИ	№ - АБР: - Thin liquid films –	ФНИ	2019	2019 - 2021	Водеща организация		Не	Любомир Николов Николов.	3	5 000.00 лв.

		fundamentals and applications, посветен на 100 годишнината на Алексей Шелудко						ljubo@ipc.bas.bg			
10	Министерства и други ведомства	№ № Д01-284/17.12.2019 АБР: ИНФРАМАТ Разпределена инфраструктура от центрове за производство и изследване на нови материали и техните приложение, както и за консервация, достъп и е-съхранение на артефакти (археологически и фолклорни)	Министерство на образованието и науката	2019	2019 - 2021	Водеща организация	Софийски университет "Св. Климент Охридски" Химически факултет, Физически факултет, Исторически факултет 3. ИОХЦФ, БАН 4. ИОНХ, БАН 5. ИЕЕС, БАН 6. ИП, БАН 7. ИК, БАН 8. ИОМТ, БАН 9. ХТМУ, София 10. ЦЛПФ, БАН 11. НАИМ, БАН 12. Национален исторически музей, София 13. Национална художествена академия, София 14. ИБЦТ, БАН 15. ИЕФЕМ, БАН 16. Нов български университет Департамент по археология	Не	Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57 tsakova@ipc.bas.bg	1	471 000.00 лв.
11	ФНИ	№ КП-06-Австрия-5 АБР: - Получаване и комплексно характеризиране на наноразмерна скала на електронно проводящи полимери	ФНИ	2019	2019 - 2022	Водеща организация	Институт по физика, Монтан Университет, Леобен, Австрия	Не	Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57 tsakova@ipc.bas.bg	3	40 000.00 лв.
12	ФНИ	№ КП-06-Н37/16 АБР: - Нови екологосъобразни едно- и многослойни покрития за корозионна защита на конструкционни материали с широко приложение		2019	2019 - 2022	Водеща организация	ХТМУ, София ИОНХ-БАН	Да	Нели Димитрова Божкова. 359 02 35 96 nellydt@abv.bg	5	57 000.00 лв.
13	ФНИ	№ КП-06-Н39/5 АБР: - Дизайн и охарактеризиране на меки наноструктурирани материали, получени от антени олигопептиди	ФНИ	2019	2019 - 2023	Водеща организация	не	Да	Елена Димитрова Милева. mileva@ipc.bas.bg	5	120 000.00 лв.
14	Министерства и други ведомства	№ Д01-310/04.11.2020 АБР: МОН ИНФРАМАТ	Министерство на образованието и науката	2020	2020 - 2021	Водеща организация	не	Не	Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57 tsakova@ipc.bas.bg	1	2 919.00 лв.

		(Разпределена инфраструктура от центрове за производство и изследване на нови материали и техните приложение, както и за консервация, достъп и е-съхранение на артефакти (археологически и фолклорни))	науката								
15	Министерства и други ведомства	№ 382/18.12.2020 АБР: МОН ИНФРАМАТ (Разпределена инфраструктура от центрове за производство и изследване на нови материали и техните приложение, както и за консервация, достъп и е-съхранение на артефакти (археологически и фолклорни))	Министерство на образованието и науката	2020	2020 - 2022	Водеща организация	Консорциум от 16 академични институции, висши училища и музеи.	Не	Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57 tsakova@ipc.bas.bg	1	183 250.00 лв.
16	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	Да	Николай Стоянов Божков. 02 9792521 NBoshkov@ipc.bas.bg	7	40 000.00 лв.
17	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	Не	Драгомир Младенов Тачев. 02/9792570 dtachev@ipc.bas.bg	2	18 700.00 лв.
18	ФНИ	№ КП-06-ДК1/3 АБР: - Биополимер-съдържащи функционални платформи за in vitro насочен пренос и комбинирано освобождаване на терапевтични компоненти при лечение на коронавирусна инфекция	Фонд Научни Изследвания	2020	2021 - 2023	Водеща организация	Институт по микробиология „Стефан Ангелов“, Българска академия на науките	Да	Виктория Милкова Накова. vmilkova@ipc.bas.bg	6	200 000.00 лв.
19	ФНИ	№ КП-06-КОСТ/8 АБР: - Дизайн на "сини" функционални структури с потенциално приложение в терапията срещу Болестта на Алцхаймер	Фонд Научни Изследвания	2021	2021 - 2023	Водеща организация		Да	Виктория Милкова Накова. vmilkova@ipc.bas.bg	4	40 000.00 лв.
20	Министерства и други ведомства	№ Д01-306/20.12.2021 АБР: МОН	Министерство на образованието и науката	2021	2021 - 2023	Водеща организация		Не	Весела Цветанова Цакова-Станчева. 02/979 25 57	1	136 800.00 лв.

		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))	ието и науката						tsakova@ipc.bas.bg		
--	--	--	----------------	--	--	--	--	--	--------------------	--	--

## Приложение 1

Проект  
**Инфраамат**

част от Националната пътна карта за научна инфраструктура, подкрепен финансово от Министерство на образованието и науката



### *Исследователска инфраструктура в подкрепа на науката, технологията и културата*

От 8-ми до 10-ти септември, 2021г., в хотел Риу Правец се проведе научна конференция на ИНФРАМАТ 2021. Във форума участваха повече от 70 изследователи, представители на 16 научни, образователни и др. държавни институции. Изнесени бяха 21 устни и 37 постерни доклада, представящи актуални научни изследвания, отнасящи се до синтеза и характеризирането на нови материали и до изучаването, реставрирането и консервирането на археологически и етнографски ценности.

**I<sup>st</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP**  
***“Theory and Application of Sinter-Crystallization”***  
**Hotel “MEDITE” – Sandanski**  
**27-29 September 2021**



**In memory of our tutors and friends**



**Prof. Ivan Gutzow**  
**(31.05.1933 - 23.03.2020)**



**Prof. Isak Avramov**  
**(28.11.1946 – 13.11.2020)**

**I<sup>st</sup>**

### Приложение 3



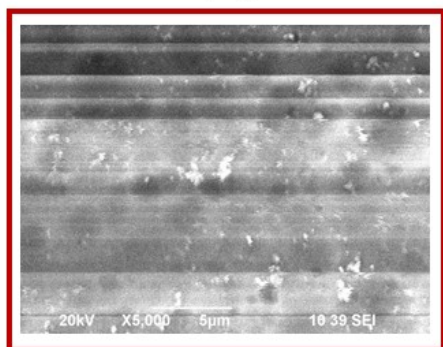
Проект

част от Националната пътна карта за научна инфраструктура, подкрепен финансово от Министерство на образованието и науката

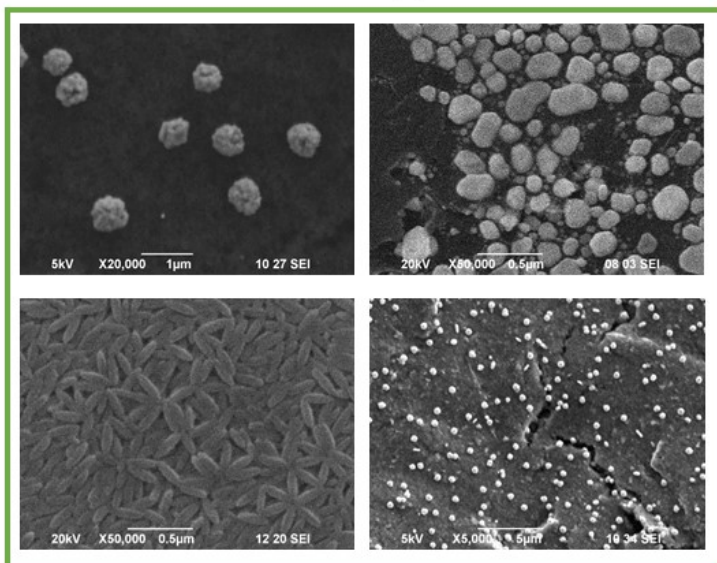
#### Поддръжка, ремонт и модернизация на апаратура в ИФХ

Изцяло с финансовата подкрепа на ИНФРАМАТ, през 2021 г. е извършена смяна на дефектирал високоволтов захранващ кабел към електронен микроскоп JEOL JSM 6390, както и цялостна профилактика на апарата.

Преди



След





## Приложение 4

### Ремонт на томограф SkyScan 1272:

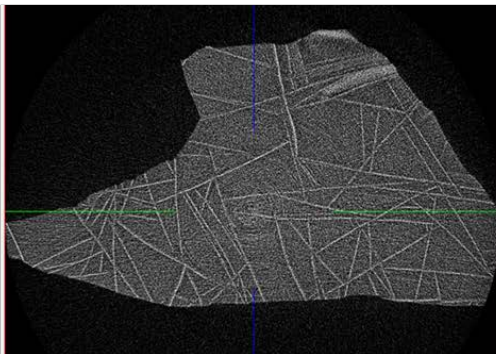
**Подмяна на дефектирал детектор** – по проект ИНФРАМАТ „Разпределена инфраструктура от центрове за производство и изследване на нови материали и техните приложения, както и за консервация, достъп и е-съхранение на артефакти“

**Подмяна на изхабена рентгенова тръба** – по проект BG05M2OP001-1.002-0019 «Чисти технологии за устойчива околна среда – води, отпадъци, енергия за кръгова икономика»

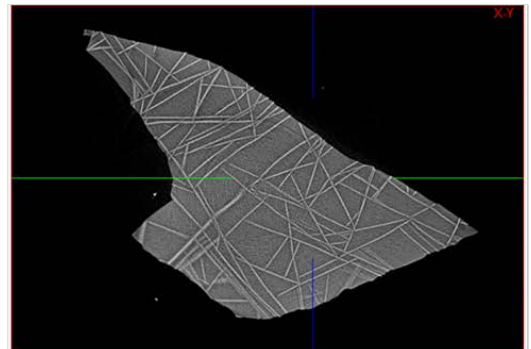


Изглед на един и същ обект сканиран при максимално сходни условия преди и след ремонта

Преди



След



Приложение 5



част от Националната пътна карта за научна инфраструктура, подкрепен финансово от Министерство на образованието и науката

Цялостен ремонт и презентационна техника в зала 225, блок 11

Преди



След



По проект:

ПРОЕКТ ВОО5М2ОР001-1.001-0008

**„Национален център по мехатроника и чисти технологии“**

по Оперативна програма „Наука и образование за интелигентен растеж“ 2014-2020  
с финансовата подкрепа на Европейския фонд за регионално развитие.

Приоритетна ос 1 „Научни изследвания и технологично развитие“

**Лаб. 512 - Общо лабораторно оборудване и галванична линия за пробоподготовка при нанасяне на функционални покрития.**





ИНСТИТУТ ПО ФИЗИКОХИМИЯ  
„Акад. Ростислав Каишев“

Учени от ИФХ, БАН сред първите два процента топ учени в света, съгласно класация на Станфордския университет за цялостно кариерно развитие, публикувана през 2021 г.



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

## Приложение 8

Трета младежка научна сесия  
„Биомедицина и качество на живота“  
организирана от:

Институт по биофизика и биомедицинско инженерство  
Българска академия на науките



Наградата за най-добре представил се студент беше присъдена на **Калоян Берберов**, Институт по физикохимия „Акад. Ростислав Каишев“ – БАН, с доклад на тема *“Effect of pH-regulation on the capture of lipopolysaccharides from E. coli EH100 by four-antennary oligoglycines in aqueous medium”*.

### Ефект на pH регулацията върху процесите на улавяне на липополизахариди от *Escherichia coli* EH100 от четириантенен олигоглицин във водни разтвори

Калоян Берберов<sup>1</sup>, Анна Порова<sup>2</sup>, Александър Чинарев<sup>2</sup>, Любомир Николов<sup>2</sup>,  
Даниела Карашанова<sup>3</sup>, Елена Милева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Институт по физикохимия „Ростислав Каишев“, БАН, София, България

<sup>2</sup> - Институт по биоразлична химия „Шемекан-Орчанников“, Руска Академия на Науките, Москва, Русия

<sup>3</sup> - Институт по оптични материали и технологии, БАН, София, България



Трета младежка научна сесия „Биомедицина и качество на живот“, 2-3.12.2021 г.