

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ



ИНСТИТУТ ПО ФИЗИКОХИМИЯ
АКАДЕМИК РОСТИСЛАВ КАИШЕВ

ГОДИШЕН ОТЧЕТ
НА
Институт по физикохимия “Акад. Ростислав Каишев”
за 2024 г.

Институтът по Физикохимия (ИФХ) извършва фундаментални и приложни научни изследвания, обучение и експертна дейност в областта на зародишообразуване и растеж на кристални и аморфни материали; обемни и повърхностни свойства в колоидни системи; високотехнологични, мултифункционални, микро- и нанокомпозитни материали, предназначени за индустрията (петролна, електроника, машиностроене и др.), за опазване на околната среда и за подобряване качеството на живот (медицина, фармацевтична промишленост, козметика и др.).

Научната политика на ИФХ следва Националната стратегия за развитие на научните изследвания в Република България (НСРНИ) 2017-2030, Стратегията за развитие на БАН 2018-2030 и Стратегията за научно развитие на ИФХ „Акад. Р. Каишев“ – БАН 2018-2030. Изпълняват се стратегическите задачи, поставени пред ИФХ, свързани с поддържане на висок стандарт на публикуване в реномирани международни научни списания, които имат водещи позиции в съответните научни области, засилване на участието в национални и европейски проекти, участие на престижни международни форуми и разширяване на сътрудничеството с учени и организации от страната и чужбина, обучение на дипломанти, докторанти и пост-докторанти и тясно сътрудничество с университетите, както и привличане на специализанти от чужбина и др.

През 2024 г. изследователската работа на ИФХ продължи по утвърдени научни тематик с актуализиран научно-изследователски план за новия тригодишен период 2024-2026 година. Резултатите от научната работа са отразени в 65 научни статии, от тях 54 са публикувани в индексирани издания в международните база данни SCOPUS, Web of Science. Запазва се висок процентът на статии в списания от категории Q1 (24) и Q2 (18) - 66 % от всички публикувани през годината статии, а 5 от публикациите са в списания от категория Q1 с $IF \geq 5$. През 2024 г. има регистрирани 2 полезни модела и 1 изобретение. Научните изследвания са представени от 45 учени на 34 научни форума, от тях 19 международни и 15 национални под формата на 66 доклада (лекции и постери). Върху научните трудове на учени от ИФХ през 2024 г. са забелязани ~ 1568 цитирания, което е показател за високо научно ниво на публикуваните изследвания.

Научните изследвания през 2024 г. са подкрепени от програмно и проектно финансиране, включващо разработването на 14 бюджетно подкрепени планови задачи и изпълнение на 19 проекта на Института, 9 от които с Фонд „Научни Изследвания“. Институтът по физикохимия е координатор на научната инфраструктура 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), която обхваща изследователски и реставрационни лаборатории на 15 академични институции, висши училища и национални музеи и е част от Националната пътна карата за научна инфраструктура. През 2024 г. ИНФРАМАТ изпълнява два значими договора, финансирани от МОН, с основен акцент доизграждане на изследователския капацитет в сферата на материалознанието и проучването и опазване на културни ценности чрез придобиване на уникално оборудване и обновяване на големи инфраструктурни единици. ИФХ е партньор в Сдружение Център за компетентност „Чисти технологии за кръгова икономика“ и Център за върхови постижения „Национален център по мехатроника и чисти технологии“ по ОП „Наука и образование за интелигентен растеж“. През 2024 година бяха спечелени 5 проекта

по Плана за възстановяване и устойчивост, финансирано от Европейския съюз. Два от тези проекти са по процедури свързани с изпълнение на инвестиция С2.12 „Повишаване на иновационния капацитет на Българската академия на науките в сферата на зелените и цифровите технологии“. Един проект, финансиран по НП „Млади учени и постдокторанти-2“ - в модул „Млади учени“ е в процес на изпълнение. През 2024 г. се изпълняват 3 проекта за международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения – с Полша и с Гърция. Учени от ИФХ са участници в 4 Кост акции, както и в програма SEEPUS целяща да насърчава мобилността на студенти и преподаватели сред академичната общност на Централна и Източна Европа.

Научноизследователската дейност в ИФХ се провежда по три основни тематични направления. Описанието на постигнатите резултати в отчета е дадено по тематични направления и по отделни планови задачи.

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. ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ПОЛУЧАВАНЕ НА ХИБРИДНИ ЦИНКОВИ ПОКРИТИЯ И СИСТЕМИ

1. Научен проблем/същност на изследването (1-2 изречения)

Получаване на хибридни покрития с повишена корозионна устойчивост и защитна способност на основата на цинка с вградени полимерни нанокapsули или наноконтейнери с и без инхибитор.

2. Описание на основните резултати

Получени са иновативни хибридни покрития за защита на нисковъглеродни стомани в агресивни среди, съдържащи хлорни йони и предизвикващи локална корозия. Създадените покрития на основата на цинка съдържат следните видове полимерно модифицирани частици или наноконтейнери:

- Хибридни покрития на цинк с вградени частици хитозан с ниско или високо молекулно тегло, съответно с и без наличие на инхибитора на корозия бензотриазол. Покритията са получени електрохимично от съответните състави и условия за електроотлагане. Изследвана е повърхностната им морфология, топографията и хидрофобността. Корозионното поведение е охарактеризирано в моделна корозионна среда на 5% NaCl с помощта на потенциодинамични поляризационни криви и поляризационно съпротивление, а анодните и катодни процеси – с циклична волтаперометрия в електролитите за получаване на покритията. Установена е подобрена корозионна устойчивост на хибридните покрития в сравнение с обикновените цинкови и е установен ефекта на молекуларното тегло на хитозана и дзета-потенциала върху този показател.

- Хибридни цинкови покрития на основата на дисперсия на частици ZnO във водоразтворими хитозанови олигозахариди с различна концентрация. Частиците ZnO са обвити с хитозанова обвивка и след добавяне към електролита се вграждат електрохимично в цинковата матрица. Изследвани са морфологията, топографията и хидрофобността на покритията. Процесите на електроотлагане и анодно разтваряне са изучени с циклична волтаперометрия, а корозионната устойчивост – с потенциодинамична поляризация и поляризационно съпротивление. Кристалографската структура, както и химичния и фазовия състав на нововъзникналите корозионни продукти са определени с методите XRD и XPS. Предложен е модел за обяснение на подобрената корозионна устойчивост на покритията в среда на 5% NaCl.

- Хибридни покрития на цинк с вградени полимерни наноконтейнери на основата на хитозан и алгинат, съответно с и без наличие на инхибитор – естественият продукт кафеин. Определени са размерите на частиците и дзета-потенциала и е установена ефективността на капсулиране на инхибитора, както и скоростта на неговото отделяне от наноконтейнерите във времето. Наночастиците са вграждани електрохимично в цинковото покритие. С помощта на циклична волтаперометрия са изследвани катодните и анодни процеси.

Приложени са методите на определяне на контактния ъгъл, на поляризационното съпротивление и на потенциодинамичните поляризационни криви. Химичният състав на корозионните продукти е установен по метода XPS. Вграждането на наноконтейнерите в значителна степен подобрява корозионната устойчивост на покритията в среда на 3.5% NaCl.

3. Публикации (пълно библиографско описание; да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата, но не се отчитат по други задачи от Плана)

1. Boshkova N., Grancharov G., Shipochka M., Avdeev G., Atanasova-Vladimirova S., Stoilova O., Boshkov N., “Hybrid Zinc Coatings with Improved Corrosion Resistance Based on Chitosan Oligosaccharides”, *Metals*, 14, 6, 636, 2024.
2. Milkova V., Boshkova N., Grancharov G., Stoilova O., Boshkov N., “Corrosion Behavior of Hybrid Zinc Coatings Based on Chitosan and Corrosion Inhibitor BTA: Effect of the Molecular Weight and ζ -Potential”, *Coatings*, 14, 4, 495, 2024.
3. Kamburova K., Boshkova N., Radeva Ts., Shipochka M., Boshkov N., “Chitosan-alginate nanocontainers with caffeine as green corrosion inhibitors for protection of galvanized steel”, *Crystals*, 14, 7, 660, 2024.
4. Boshkova N., Stoyanova D., Stambolova I., Dimitrov O., Simeonova S., Avdeev G., Peshova M., Bachvarov V., Smrichkova S., Boshkov N., “Corrosion efficiency of Zn-Ni/ZrO₂ and Zn-Co/ZrO₂ bi-layer systems: Impact of Zn-Alloy sublayer thickness”, *Coatings*, 14, 7, 792, 2024.
5. Qiao Z., Yang H., Liu Y., Chen X., Feng X., Liu X., Zhang B., Huang J., Dan Y., Boshkov N., Li H., “A Comparative Study on Anti-corrosion and Antifouling Performance of Marine High Density Polyethylene-Capsaicin Composite Coatings with Different Biocide Content”, *Journal of Thermal Spray Technology*, 33, 88 – 100, 2024.

4. Изпълнявани проекти (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

Няма текущи проекти.

5. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклада – устен или постерен (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. BELCHEM 2024, 25-28.09.2024, Park Hotel Europe, Haskovo, Bulgaria, „Polysaccharide-based nanocarriers for entrapment of corrosion inhibitors”, **Kamburova K.**, Radeva Ts., Boshkova N., Boshkov N., – устен доклад
2. BELCHEM 2024, 25-28.09.2024, Park Hotel Europe, Haskovo, Bulgaria, “Capabilities of X-ray photoelectron spectroscopy for characterization of ZnO and TiO₂ based materials”, **Shipochka M.**, Stambolova I., Stoyanova D., Boshkova N., Boshkov N., - устен доклад.
3. BELCHEM 2024, 25-28.09.2024, Park Hotel Europe, Haskovo, Bulgaria, “Biocompatible surfaces – crystallization of proteins on bare Ti and Ti covered by Polypyrrole (PPy)”, **Racheva K.**, Tsekova D.S., Karastoyanov V., - постерен доклад.

6. Работещи по задачата през 2024 г.

секция „Електрохимия и корозия“:

1. проф. д-р Н. Божков
2. доц. д-р Н. Божкова
3. хим С. Смричкова
4. тех. изп. К. Рачева

секция „Повърхности и колоиди“:

5. проф. дхн Ц. Радева
6. доц. д-р К. Камбурова

Ръководител на задача: проф. д-р Николай Божков

Задача:1.2. ЕЛЕКТРООТЛАГАНЕ НА МЕТАЛНИ ПОКРИТИЯ ОТ ЕКОЛОГО-СЪОБРАЗНИ СУЛФАТНИ ЕЛЕКТРОЛИТИ

1. Научен проблем/същност на изследването (1-2 изречения)

Получаването на чисти метални покрития чрез електролиза, дори и в най-опростен вариант, зависи от редица фактори, като състав на електролита и електродите, захранване, геометрия на клетката, температура и др. Целта е получаването на висок добив по ток за дадена система, чрез вариране плътността на тока и отчитане на максимален брой параметри за оценка на електролизата и морфологията на получените металните покрития. В промишлени условия, попадането на примесни катиони и аниони в работните електролити води до влошаване на електролизния процес, понижаване на добива по ток и получаване на некачествени покрития. При наличие на свободен флуор над 50 mg/L F⁻ е необходимо неговото елиминиране с подходящи химични или физикохимични методи.

2. Описание на основните резултати

2.1 Получаване и охарактеризиране на метални покрития в електрохимична клетка с отчитане на максимален брой параметри на електролизата.

Изследван е добива по ток при галваностатичното отлагане на мед от чисти сулфатни електролити в отсъствие на свободна сярна киселина и добавки. Приложени са ниски, средни и високи плътности на тока, които формално отговарят на електроекстракция на мед от отпадни води, получаване на качествени медни покрития върху различни детайли и получаване на прахообразна мед. Отчетен е добив по ток от 94-97% и формиране на най-плътно покритие при приложени средни плътности на тока (3.0 A/dm²). При постъпково увеличаване на приложената плътност на тока (1.0-3.0-5.0 A/dm²), закономерно нараства напрежението на клетката и потенциала на катода, което е отчетено с помощта на прецизни волтметри и медносулфатен сравнителен електрод. По фактор време тези параметри намаляват незначително и могат да се приемат за стабилни. Получени са и резултати за подкисляване на електролитите чрез контролни измервания на рН преди и след протичане на електролизата. Проведените експерименти през отчетния период спомогнаха и за усъвършенстване на използваната експериментална схема с отчитане на максимален брой параметри на електролизата и за прецизно определяне на добива по ток. Апаратурата се

подготвя за сравнително електроотлагане на желязо, мед и цинк от чисти сулфатни електролити, при еднакви други условия.

2.2 Изследване на реакцията между алуминиеви и флуоридни йони при много ниски концентрации на реагиращите вещества.

Елиминирането на свободни флуоридни аниони е изследвано в моделни системи, чрез смесване на чисти разтвори на натриев флуорид и алуминиев сулфат. Реакцията води до образуването на много фини кристални частици от минерала криолит. Забелязани са някои ключови статии по проблема, в които се обръща особено внимание на концентрацията на реагиращите вещества, съотношението между флуорните и алуминиевите йони, рН, температура, вариации в стехиометрията на алуминиево-флуоридния комплекс в зависимост от условията на химическото взаимодействие. През отчетния период, реакцията е тествана при стайна температура, в излишък на натриев флуорид с цел образуване на криолит. Смесването на изходните разтвори не води до видими промени, реакцията е много бавна, а продуктът на реакцията седиментира след дълъг период от време (седмици). Направен е опит за контролиране на реакцията чрез периодично измерване на рН. Установено е, че натриевият флуорид повишава рН, докато алуминиевият сулфат понижава рН. При смесване на изходните разтвори в различно съотношения се получава фин баланс на рН. Предстои изолиране на продукта на реакцията и неговото охарактеризиране с микроскопски и рентгенови методи.

3. Публикации (пълно библиографско описание; да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата, но не се отчитат по други задачи от Плана)

Няма

4. Изпълнявани проекти (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

Няма текущи проекти.

5. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклада – устен или постерен (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. BELCHEM: Electrochemistry for environmental protection, life quality improvement and sustainable energy, 25-28 september, 2024, Haskovo, Bulgaria, “*Electrochemical deposition and characterization of metal coatings using environmentally friendly sulphate electrolytes (MeSO : Me = Fe, Cu, Zn)*”, **Gyunver Hodjaoglu**, - постерен доклад

4

6. Работещи по задачата през 2024 г.

гл.ас. д-р Гюнвер Ходжаоглу

гл.ас.д-р Фейзим Ходжаоглу

Ръководител на задача: гл. ас. д-р Гюнвер Ходжаоглу

Задача:1.3. СИНТЕЗ НА СПЛАВИ НА БАЗА Ni С ПРИЛОЖЕНИЕ В АЛТЕРНАТИВНИ ИЗТОЧНИЦИ НА ЕНЕРГИЯ

1. Научен проблем/същност на изследването (1-2 изречения)

Суперкондензаторите са обещаващи алтернативи на литиево-йонните батерии и традиционните кондензатори. Техните предимства са възможност за бързо зареждане/разреждане, висока плътност на мощността и отлична стабилност на цикъла.

2. Описание на основните резултати

- Оптимизирането на производителността на суперкондензатора зависи в голяма степен от ключовите свойства на електродния материал, включително кристалност, морфология и порьозност, което подчертава необходимостта от иновативни, структурирани електродни материали. Електроотлагането е бърз, рентабилен метод за разработване на електроактивни материали върху проводящи субстрати, произвеждащи стабилни електроди без свързващо вещество с директен електрически контакт - идеален за приложения на суперкондензатор. През отчетния период бе разработен алкален никелов електролит (рН=9.5) в присъствие на натриев молибдат и комплексообразувател - натриев цитрат. Покритията от NiMo се отлагаха галваностатично в диапазона между 3 и 8 A/dm² върху пресована никелова мрежа (натиск 5 т. за 5 сек.), изпълняваща ролята на колектор и носител на електрокаталитичния материал. При тези условия, количеството Mo варира от 20-21 т.% до 13-14 т.%, съответно. Слоеве NiMo електроотложени при ниската плътност на тока върху никелова мрежа са сравнително гладки. С увеличаване плътността на тока, покритията се характеризират с образуване на пукнатини поради засилване на реакцията на отделяне на водород. Една част от водорода се включва в покритието (наводородяване), увеличавайки вътрешните напрежения, водещи до напукване на покритието. Бурното отделяне на водород в прикатодното пространство затруднява дифузията на молибденовите йони, което е причина за понижаване съдържанието на молибден в сплавта. Резултатите показват, че повишеното съдържание на молибден влияе положително върху капацитивните характеристики на клетките на суперкондензатора. Суперкондензаторът с по-високо съдържание на Mo показва по-висок капацитет на разреждане (~100 Fg⁻¹) и демонстрира отлична циклична стабилност над 10 000 цикъла. За коректността на данните бяха определени реалните повърхности на електродите чрез метода на капацитивните криви, а теглото на каталитичния материал се определяше с аналитична везна с точност до четвъртия знак.

- Проведени бяха допълнителни изследвания върху каталитичната активност по отношение на реакцията на отделяне на водород (POV) на сплав NiW и композитно NiWTiOx покритие върху подложка от обикновени и модифицирани въглеродни влакна. (Тези резултати са включени в дисертационен труд на тема „ПОЛУЧАВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ПОКРИТИЯ НА НИКЕЛОВА ОСНОВА Ni-M, където M= W, Mo, TiOx“ на Марина Арнаудова.) За целта, бяха отложени покрития в потенциостатичен режим върху двете подложки. На получените проби бяха снети тафелови зависимости в две среди 6M KOH и 0.5M сярна киселина. Като мярка за каталитичната активност бяха определени тафеловите наклони (b, mV/dec). От получените резултати беше установено, че материалите отложени върху окислени въглеродни влакна и в двете среди,

притежават по-добра електрокаталитична активност спрямо РОВ, което се дължи на по-развита повърхност.

3. Публикации (пълно библиографско описание; да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата, но не се отчитат по други задачи от Плана)

1. Borisov, G., **Bachvarov, V.**, **Rashkov, R.**, Slavcheva, E. “Advanced Alkaline Water Electrolysis Stack with Non-Noble Catalysts and Hybrid Electrical Connections of the Single Cells”, Catalysts, 14, 3, Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2024, ISSN:20734344, DOI:10.3390/catal14030179, 179, SJR (Scopus):0.693, JCR-IF (Web of Science):3.8

4. Изпълнявани проекти (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

Няма текущи проекти.

5. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклада – устен или постерен (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. 5th Interdisciplinary PhD forum with international participation, 16-19 April 2024, Kyustendil, Bulgaria, Rashkov „Corrosion stability of nickel-based coatings studied by polarization resistance method“, **Marina Arnaudova**, Rashko Rashkov, - постерен доклад
2. BELCHEM 2024, 25-28 September 2024, Haskovo, Bulgaria, „Electrochemical Preparation of Nickel-based Coatings on Different Substrates“, **Marina Arnaudova**, Rashko Rashkov, Elefteria Lefterova, - устен доклад
3. BELCHEM 2024, 25-28 September 2024, Haskovo, Bulgaria, „Electrochemically Obtained Non-noble Catalysts for Alkaline Water Electrolyzer“, **V. Bachvarov**, R. Rashkov, G. Borisov, - постерен доклад
4. National Scientific Infrastructure “Energy storage and hydrogen energetics”, Sixth Working Meeting of the Esher General Assembly, 3-4 December 2024, Plovdiv, Bulgaria, “Nickel-molybdenum coatings prepared via an electrodeposition method for asymmetric supercapacitors”, **L. Soserov**, V. Bachvarov, R. Rashkov, M. Arnaudova, E. Lefterova, A. Stoyanova - устен доклад

6. Работещи по задачата през 2024 г.

доц. д-р Рашко Рашков
гл.ас. д-р Васил Бъчваров
ас. Марина Арнаудова

Ръководител на задача: доц. д-р Рашко Рашков

Задача:1.4. ХИМИЧНО И ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ПОЛУЧАВАНЕ НА ЗАЩИТНИ И ФУНКЦИОНАЛНИ ФИЛМИ ВЪРХУ МЕТАЛНИ И НЕМЕТАЛНИ ПОДЛОЖКИ

Подзадача:1.4.1 Получаване и охарактеризиране на конверсионни и/или електрохимично отложени защитни (върху алуминий и сплавите му) и функционални (върху въглеродни ситопечатни електроди – ВСПЕ) покрития

1. Научен проблем/същност на изследването (1-2 изречения)

Провеждане на изследвания, целящи:

- Понижаването на енергоемкостта и повишаването на екологичността на технологични процеси, свързани с получаването на конверсионни покрития върху неанодирани и анодирани алуминиеви повърхности;
- Електрохимично отлагане на метал-оксидни острово-подобни покрития с подходящи електрокаталитични свойства върху въглеродни електроди.

2. Описание на основните резултати

- Въз основа на проведените изследвания относно влиянието на състава и режима на имерсионното уплътняване на анодиран Al 1050 в разтвори, съдържащи фосфатни и нитратни йони, са установени оптималните условия на последователни двустепенни уплътняващи обработки на анодиран Al 1050, водещи до повишаване на неговата корозионна устойчивост. Те са извършени последователно в разтвори, съдържащи цериеви йони и смесен разтвор на NaH_2PO_4 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Промените в морфологията на повърхността, структурата, химичния състав, химичното състояние на елементите и корозионните характеристики (Rp, CR) на изследваните системи са изследвани със SEM, EDXS, XRD, XPS и комплекс от електрохимични методи (при потенциала на отворената верига (E_{OCP}) и потенциала на питингообразуване (E_{pit})). Въз основа на получените резултати може да бъдат направени следните изводи:

- ✓ Въз основа на SEM и EDXS анализи бе установено, че предварителната обработка на Al подложка, химическата му обработка (обезмасляване и ецване в 1.5 M NaOH) и последващата първа стъпка от обработката на уплътняване (в $0.5 \text{ M CeCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O} + 1 \times 10^{-5} \text{ M CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) оказват съществено влияние както върху морфологията на повърхността, така и върху нейния химичен състав.

- ✓ Получените резултати от XPS анализите потвърждават резултатите от EDXS и XRD анализите и доказват формирането на неразтворими CePO_4 и CeAlO_3 .

- ✓ Потенциодинамичните изследвания показват, че образуваните конверсионни слоеве са не само статични бариерни покрития, но променят и кинетиката на съпътстващите катодна и анодна електрохимични реакции, характеризиращи корозионния процес, т.е. обуславят и електрохимичната защита.

- ✓ Въз основа на хроноамперометричните транзienti, получени при изследването на изучаваните системи, може да се направи извода, че корозионно-защитната способност, включително от питингова корозия, нараства при продължително излагане в корозионната среда, съдържаща Cl^- йони.

- ✓ Резултатите от Rp и CR, осъществени при E_{OCP} , показва, че последователното комбиниране на двете уплътняващи обработки на анодирания Al в церий-съдържащи и фосфатно-нитратни разтвори значително подобрява защитната способност на изследваните

системи. Този ефект е свързан с повишаването на стойностите на R_p с ~ 4 порядъка и понижаването на CR – също с ~ 4 порядъка.

Представените по-горе изводи доказват, че основните компоненти на получените чрез двустепенно уплътняване конверсионни слоеве върху Al подложка се характеризират с формирането на $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $AlO(OH)$, $CePO_4$ и $CeAlO_3$. След експонирането им в моделната Cl^- -съдържаща корозионна среда, те се трансформират в неразтворими $Me-PO_3$ и $Me-P_4O_{10}$. Този ефект води до съществено повишаване поляризационното им съпротивление, респ. до понижаване на скоростта на корозия на изследваните системи. Според нас регистрираните високи стойности на R_p може да бъдат свързани и с ефект на запълване на порите на анодирания Al с неразтворимите фосфатни комплекси.

- Електрохимично са отложени функционални цериево-оксидни покрития върху пет вида въглеродни ситопечатни електроди (ВСПЕ): въглерод (C110), мезопорест въглерод (MC), едностенни (SWCNT) и многостенни въглеродни нанотръби (CNT) и въглеродни нановлакна (CNF). Изследвани са условията за електроотлагане на цериево-оксидни покрития в зависимост от състава и съотношението на компонентите в електролита, електрохимичния режим и времето на отлагане. Изследвани и установени са качествените и количествените промени на морфологията, структурата (SEM), химичния състав (EDS) и химичното състояние на елементите (XPS), изграждащи електроотложените цериево-оксидни покрития.

- ✓ Осъществено е оптимизиране на условията на модифициране на ВСПЕ с цел постигане на желания ефект по отношение на структурата и химичния състав на повърхността на така обработените ВСПЕ. Получените при тези предварителни изследвания резултати дават информация относно възможните перспективи за тяхното приложение в каталитичен и електрокаталитичен аспект. В тази връзка, към анализите, които бяха извършени, бяха добавени и изследвания (на база XPS), които, наред с морфологията, структурата и химичния състав на елементите при модифицирането на ВСПЕ, трябваше да охарактеризират и тяхното химично състояние.

- ✓ XPS данните показват, че при $i = 0.5 \text{ mA.cm}^{-2}$ количеството на отложения церий варира от 0.7% (за C110) до около 11% (за MC) като количеството на четири валентния церий достига 74% от общото количество церий при подложката от SWCNT.

- ✓ При $i = 1.0 \text{ mA.cm}^{-2}$ количеството на отложения церий е между 4 и 15% като количеството на четири валентния церий достига 83% от общото количество церий при подложката от MC. Тези данни предоставят възможност за качествена и количествена оценка на концентрациите на Ce^{3+} и Ce^{4+} и влиянието, респ. избора, на комбинацията на съответната подложка и формирания цериево-оксиден слой. Установените значителни разлики в общата и индивидуалната концентрации на Ce^{3+} и Ce^{4+} в смесеното покритие върху ВСПЕ позволява приложението им както по отношение на катодни, така и на анодни каталитични процеси.

3. Публикации (пълно библиографско описание; да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата, но не се отчитат по други задачи от Плана)

1. Andreeva, R., Tsanev, A., Stoychev, D. "Improving the Corrosion Resistance of Anodized Al 1050 Alloy by Sealing in Cerium-Containing and Mixed Sodium Phosphate Mono Basic and Calcium Nitrate Solutions", *Metals*, 14, 7, Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2024, ISSN:2075-4701, DOI:doi.org/10.3390/met14070768, 768, Q1

2. Karailieva, V., Avdeev, G., Andreeva, R., „Restoration and Analyses of the Engobe Layer of an Amphora from the Underwater Excavations in the River Ropotamo“, Bulletin of the Burgas Museum, IX, 2024, 353-369 – извън задачата.

4. Изпълнявани проекти (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

- Договор КП-06-М79/1, „Печатни въглеродни електроди, модифицирани с метални и металнооксидни частици за електрохимични сензорни приложения“, Конкурс за финансиране на фундаментални научни изследвания на млади учени и постдокторанти – 2023 г., ръководител гл. ас. д-р Анелия Накова, ИФХ-БАН (Р. Андреева)
- Договор № КП-06-М69/7 „Изследване на фоточувствителността на тънки слоеве и наноструктури от метални оксиди“, Конкурс за финансиране на фундаментални научни изследвания на млади учени и постдокторанти – 2022 г., ръководител гл. ас. д-р Тина Дилова, ИОНХ-БАН (Р. Андреева)

5. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклада – устен или постерен (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. BELCHEM 2024 Electrochemistry for environmental protection, life quality improvement and sustainable energy, 25-28 September 2024, Haskovo, Bulgaria, „Investigation of the Influence of Cathodic Current Density and Electrochemical Deposition Time of Cerium Oxide Coatings Modified Carbon Screen Printing Electrodes“, **Reni Andreeva**, Dimitar Stoychev – устен доклад
2. Twenty Third International Conference and School on Quantum Electronics: "Laser Physics and Applications", 23–27 September 2024, Ravda, Bulgaria, "Preparation of Improved Ceria Conversion Coatings (CECC) for Corrosion Protection of Al 1050 Alloy", Reni Andreeva, **Aleksandar Tsanev**, Dimitar Stoychev – постерен доклад

6. Работещи по задачата през 2024 г.

гл.ас. д-р Р. Андреева
дхн Д. Стойчев

Ръководител на задача: гл. ас. д-р. Рени Андреева

Задача:1.4. ХИМИЧНО И ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ПОЛУЧАВАНЕ НА ЗАЩИТНИ И ФУНКЦИОНАЛНИ ФИЛМИ ВЪРХУ МЕТАЛНИ И НЕМЕТАЛНИ ПОДЛОЖКИ

Подзадача:1.4.2 Получаване и охарактеризиране на екологосъобразни несъдържащи Cr⁶⁺ конверсионни филми върху цинк и цинкови сплавни покрития

1. Научен проблем/същност на изследването (1-2 изречения)

Цинковите галванични покрития са аноден („жертвен“) тип покрития, които се разтварят преимуществено и по този начин защитават желязната подложка. За подобряване протекторните свойства на цинка и цинковите сплави в практиката се прилага обработката

им в пасивиращи разтвори с различен състав. Така формираните конверсионни (пасивни) филми осигуряват добър декоративен вид и забавят допълнително корозията на цинка. Във връзка с директиви на Европейския съюз забраняващи употребата на Cr^{6+} нашите изследвания през последните години са насочени към разработването на екологосъобразни състави за пасивиране на цинкови покрития на базата на Cr^{3+} , цериеви и молибденови съединения, и др. Същността на проведеното изследване е получаване, охарактеризиране и определяне на корозионните отнасяния на молибденсъдържащи конверсионни филми върху цинкови покрития.

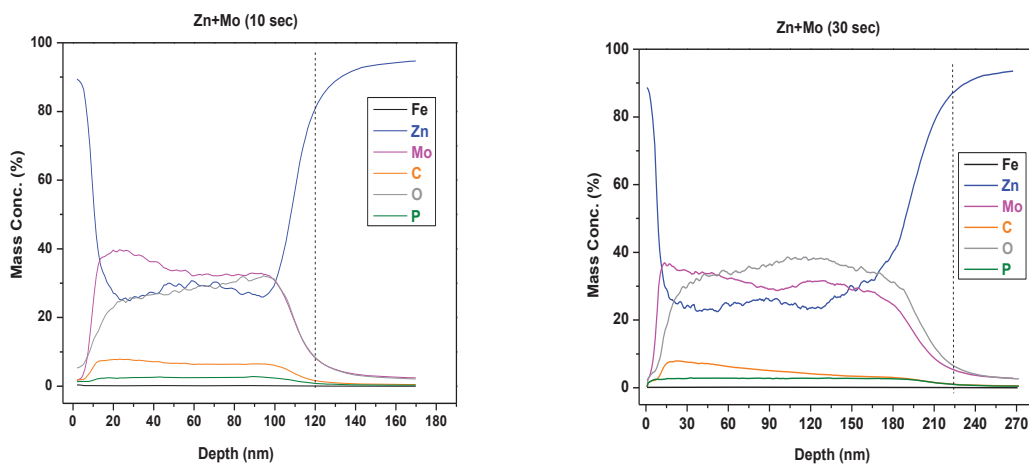
2. Описание на основните резултати

През отчетния период работата по тази задача бе свързана с разработване и получаване на екологосъобразни конверсионни филми от пасивиращ разтвор съдържащ натриев молибдат и хипофосфориста киселина. Пасивните филми бяха формирани върху електрохимично получени блестящи цинкови покрития. Условието на получаване на молибдатните конверсионни филми бяха: $pH \sim 3$ и време на обработка от 10, 20 и 30 sec.

EDS анализът на получените системи цинк / конверсионен филм показва, че с увеличаване времето на пасивиране съдържанието на молибден нараства от 7,3 до 13,5 т.%, а това на фосфора достига до 0,8 т.%

От дълбочинните профили направени чрез Оптична емисионна спектроскопия с тлеещ разряд (GDEOS) бе установено, че с увеличаване на времето на пасивиране, дебелината на молибдатните конверсионни филми се увеличава от 120 до приблизително 220 nm (фиг.1).

Корозионно-защитните свойства на пасивираните цинкови покрития бяха определени с помощта на методите потенциодинамични поляризационни криви и поляризационно съпротивление (R_p) в две моделни среди: 5% NaCl и 1 N Na_2SO_4 .

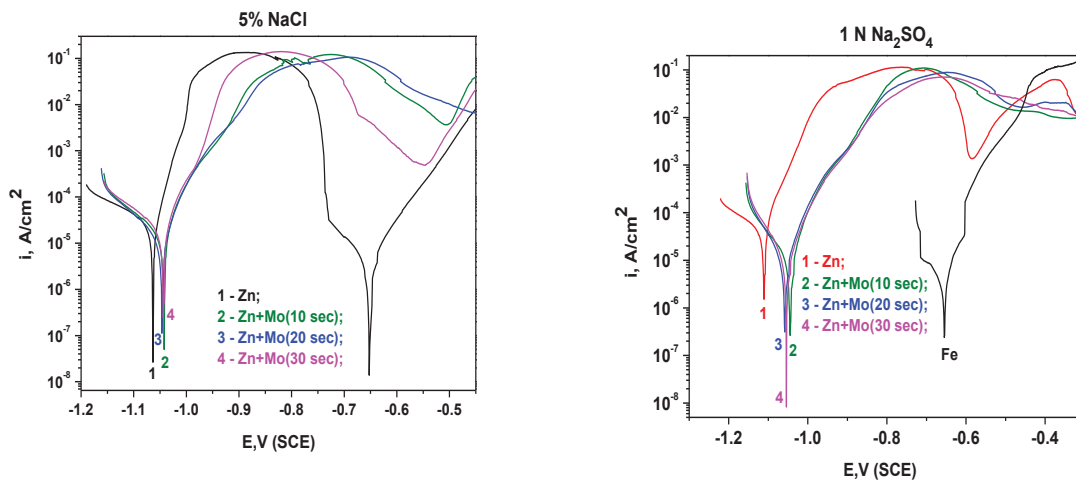


Фиг. 1. Дълбочинни профили на молибдатни конверсионни филми получени за време 10 и 30 sec. върху цинк;

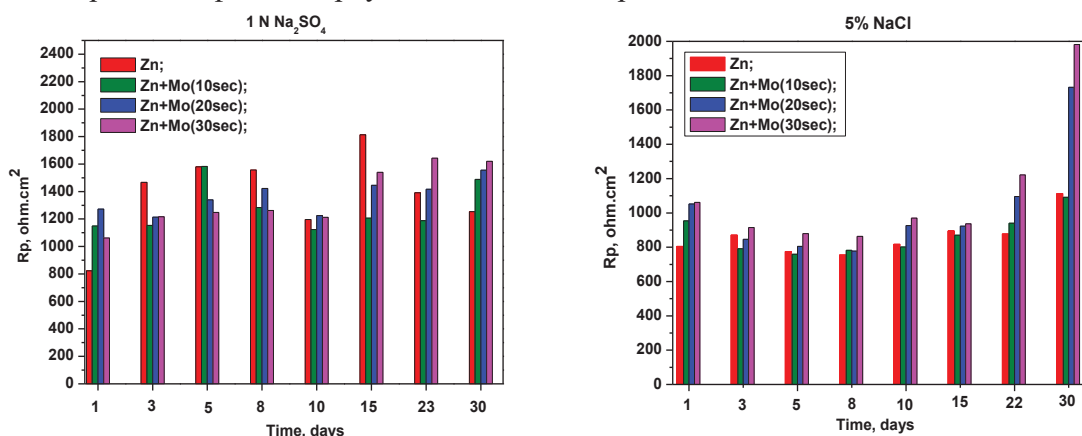
Потенциодинамичните поляризационни криви в среда на 5% NaCl показаха, че най-съществено забавяне на разтварянето при анодна поляризация се наблюдава при пасивните слоеве получени при 10 и 20 sec. (фиг. 2). В моделна среда на 1 N Na_2SO_4 потенциодинамичните криви показаха, че различното време на пасивация не води до съществени различия в корозионните отнасяния на конверсионните филми (Фиг. 2). Корозионните токове на тези системи са около пет пъти по-ниски в сравнение с тези на

чистото цинково покритие в тази среда. Дългосрочните изследвания (30 дни) по метода на Rp в тази среда потвърждават по-добрите корозионни отнасяния на молибдатните пасивни слоеве спрямо чистото цинково покритие, но само през 1-ия и 2-ия ден от изследванията (Фиг. 3). След което се наблюдава тенденция към намаляване на защитната способност на тези слоеве. Това вероятно се дължи на образуването на разтворими и с недобра адхезия към подложката корозионни продукти. В моделна среда на 5% NaCl молибдатните конверсионни филми получени съответно при време 20 и 30 sec. показаха по-висока корозионна устойчивост спрямо тези получени при 10 sec. – особено след 15-ия ден на изследването (фиг. 3).

От проведените дългосрочни корозионни изследвания може да се заключи, че получените молибдатни конверсионни филми биха били по-подходящи за защита на цинкови покрития в среди съдържащи хлорни йони. В среди съдържащи сулфатни йони тези пасивни филми могат да се използват като декоративен завършващ слой, или като основа за нанасяне на последващи лаково-бояджийски покрития.



Фиг. 2. Потенциодинамични поляризационни криви на чист цинк и молибдатни конверсионни филми върху цинк в моделни среди на 5% NaCl и 1 N Na₂SO₄;



Фиг. 3. Поляризационно съпротивление (Rp) на чист цинк и молибдатни конверсионни филми върху цинк в моделни среди на 1 N Na₂SO₄ и 5% NaCl;

3. Публикации (пълно библиографско описание; да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата, но не се отчитат по други задачи от Плана)

1. Peshova M., Bachvarov V., “Investigation of the inhibiting effect of environmentally friendly cerium-containing conversion films on the corrosion of zinc coatings”, Journal of Physics: Conference Series (JPCS), 2710, 1, IOP Publishing Ltd., 2024, ISSN:17426588, DOI:10.1088/1742-6596/2710/1/012001, pp. 1-5. SJR (Scopus):0.18

4. Изпълнявани проекти (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

Няма текущи проекти.

5. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклада – устен или постерен (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. BELCHEM 2024 Electrochemistry BG, 25-28 September, 2024, Park hotel „Europe“, Haskovo, Bulgaria, “ Obtaining and corrosion characterization of environmentally friendly Cr^{6+} - free conversion films on zinc coatings ”, **М. Пешова**, В. Бъчваров – постерен доклад.
2. BELCHEM 2024 Electrochemistry BG, 25-28 September, 2024, Park hotel „Europe“, Haskovo, Bulgaria, “Strategies for Surface Functionalization and their Application for Sensor Development”, **V.Boiadjiev** – устен доклад

6. Работещи по задачата през 2024 г.

гл. ас. д-р В. Бъчваров
гл. ас. д-р М. Пешова

Ръководител на задача: гл. ас. д-р Васил Бъчваров

Задача:1.5. ХИМИЧНО МЕТАЛИЗИРАНЕ НА ДИЕЛЕКТРИЧНИ И ПРОВОДЯЩИ СЛОЕВЕ

1. Научен проблем/същност на изследването (1-2 изречения)

1. Получаване на химични сплавни феромагнитни покрития върху слоеве от аноден алуминиев оксид (ААО) и акрилнитрил-бутадиен-стирен (ABS).
2. Химично метализиране на принтирани 3D-ABS образци с и без предварително нанесен тънък полимерен филм.
3. Химично отлагане на медни и никел-фосфорни покрития върху 3D принтирани диелектрични материали (по SLA и SLS технология) с различна предварителна обработка.
4. Определяне на корозионното отнасяне на тънки химични Ni-P покрития с различно съдържание на P отложени върху стомана и ABS, чрез електрохимичен метод и чрез потапяне, в различни моделни корозионни среди.

3. Описание на основните резултати

Проведени бяха изследвания свързани с:

1. През отчетния период бяха определени оптималния състав и работни условия за получаване на химични сплавни феромагнитни покрития от типа: Ni-Fe-P и Ni-Fe-Co-P върху два вида образци: аноден алуминиев оксид (AAO) и акрилнитрил-бутадиен-стирен (ABS). На получените покрития беше изследвана адхезията, морфологията и структурата чрез различни методи.

Получените резултати ще бъдат оформени в заявка за патент.

2. С 3D-ABS образци получени по FDM технология с различна плътност на запълване (5%, 10%, 20% и 100%) и резолюция 0,8mm бяха проведени изследвания за установяване на влиянието на нанесен тънък полимерен филм от епоксидна смола, преди химичното отлагане на медни и никелови покрития от различни електролити.

С увеличаване на степента на запълване от 5% към 100% бяха установени следните закономерности:

- При образци **без** предварително нанесен полимерен филм дебелината на покритията получени от екологосъобразни електролити се увеличава, докато при тези получени от конвенционални електролити (с редуктор) зависимостта е точно обратната.

- При образци **с** предварително нанесен полимерен филм дебелината на покритията от всички електролити нараства.

В заключение може да се отбележи, че отлагането на такъв полимерен филм в повечето случаи намалява пористостта им и позволява получаването на качествено метално покритие без смесване на разтворите за метализиране при отделните операции.

Получените резултати се подготвят за изпращане на публикация.

3. Проведени бяха изследвания с 3D принтирани образци от полиамид (Naylon PA12) получени чрез селективно лазерно синтероване (SLS) и Rigid resin (RR) - чрез стериолитография (SLA) с 100% степен на запълване на вътрешните слоеве.

Като изходни материали PA12 може да бъде твърд или влакнест, докато RR е само твърд и по тази причина 3D образците бяха получени по две различни технологии.

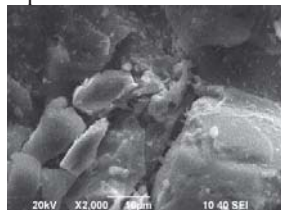
Полиамидът спада към така наречените алифатни полиамиди, които имат разнообразни характеристики: гъвкави, здрави и лесно се обработват, но не са устойчиви на топлина и химикали. Те намират приложение за изработване на функционални пластмасови части с високо качество; медицински протези и могат да заменят типичните пластмаси за леене под налягане.

Rigid Resin (RR) представлява твърда, синтетична смола и спада към стъклонапълнените термопласти с високо съдържание на силиций. Той е висококачествен материал. За разлика от PA12, RR притежава висока термична и химическа устойчивост и се използва за изработване на функционални прототипи; турбини и лопатки на вентилатори; автомобилни и електрически корпуси; различни приспособления и инструменти.

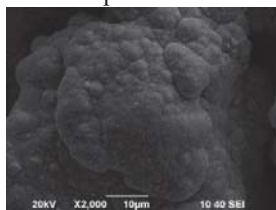
Във връзка със замяната на Cr^{6+} в байцващия разтвор (съгласно директивите на Европейския съюз забраняващи неговото използване) беше изследвано влиянието на байцващи разтвори съдържащи различна концентрация на NaOH (100g/L ÷ 400g/L) върху свойствата на получените химични медни и никел-фосфорни покрития върху двата вида 3D принтирани образци. Установени бяха оптимални условия на байцващите разтвори за Rigid Resin 100g/L NaOH и за Nylon PA12 400g/l NaOH.

RR (Rigid resin) образци получени чрез стереолитография (SLA)

герер



Ni-P покритие

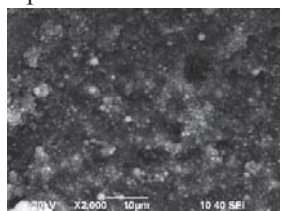


Cu покритие

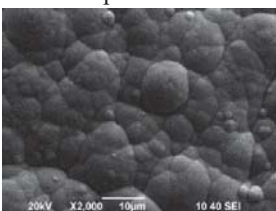


Nylon PA12 (полиамид) образци получени чрез селективно лазерно синтероване (SLS)

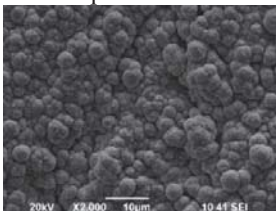
герер



Ni-P покритие



Cu покритие



4. Корозионното отнасяне на химични Ni-P покрития със съдържание на P в интервала от 3.4 до 18.1 wt %, е изследвано чрез анодна потенциодинамична поляризация в разтвори на 0.5M Na₂SO₄, 5% NaCl, 1M KOH и 0.5M H₂SO₄ и чрез потапяне в 0.5M Na₂SO₄ и 5% NaCl. Изследванията показват следните закономерности: с повишаване на съдържанието на фосфор корозионният потенциал на сплавните покрития в алкална среда се измества към отрицателни стойности и съответно покритията със съдържание на P около 3 - 4 wt % са по-корозионно устойчиви сравнени с покрития със съдържание на P над 10 wt %. В кисела среда химичните Ni-P покрития се разтварят след преминаване на област на „пасивирание“. Повишаването на съдържанието на P в покритията измества корозионния потенциал към положителни стойности и разширява „пасивната“ област при ниска анодна поляризация. При анодна поляризация в неутрална среда покритията с по-високо съдържание на P отложени върху ABS имат по-добри корозионни характеристики. След престой в съответните корозионни среди съдържанието на P в Ni-P покрития е по-високо от първоначално измереното откъдето следва, че Ni се разтваря преимуществено.

3. Публикации (пълно библиографско описание; да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата, но не се отчитат по други задачи от Плана)

Глава от книга излязла от печат

1. Georgieva, M., Petrova, M., Girginov, Chr., “*Electroless deposition of copper coatings on dielectric materials*”, chapter 5, “*Electrochemical Methods for the Synthesis and Analysis of Advanced Functional Layers and Coatings*”, Cambridge Scholars Publishing, Edited by Kozhukharov, S., (2024), pp. 177-219, ISBN: 978-1-0364-1096-4

Публикация приета за печат в списание с IF

1. Petrova, M., Lazarova, D., Dobrev, D., Georgieva, M., Petrova, S., „*Development of an Environmentally Friendly Pre-treatment for Electroless Metallisation of Glasses*“, Transactions of the IMF, Published online: 26 Nov 2024

4. Изпълнявани проекти (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

- Участие на химик Веселина Чакърова в Проект INFRAMAT D01-306/2021 – общоинститутски инфраструктурен проект с ръководител: проф. дхн Весела Цакова

5. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклада – устен или постерен (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. 5th Interdisciplinary PhD Forum with International Participation, April 16–19, 2024, Kyustendil, Bulgaria, „Electroless nickel oxy-hydroxide structures on different substrates“, **V. Chakarova**, M. Petrova, E. Dobreva, D. Lazarova, M. Monev – постерен доклад
2. 9th Regional Symposium on Electrochemistry - South-East Europe, June 3–7, 2024, Novi Sad, Serbia, „Interaction of cathodically evolved hydrogen with electroless Ni-P electrode“, **V. Chakarova**, L. Mirkova, G. Avdeev, L. Aleksandrov, I. Piroeva, M. Monev - устен доклад
3. 13th International Symposium on Heterogeneous Catalysis Catalysis innovations, September 1–5, 2024, Burgas, Bulgaria, „Initial exploring of Ni- and Co-based coatings in hydrogen evolution reaction electrodeposited on different supports“, **V. Chakarova**, Ts. Parvanova-Mancheva, M. Gabrovska, D. Nikolova - постерен доклад
4. BELCHEM 2024 Electrochemistry BG, 25-28 September, 2024, Park hotel „Europe“, Haskovo, Bulgaria, „Electroless Deposition of Metal Coatings on Dielectric Materials“, **M. Petrova**, M. Georgieva, D. Lazarova, V. Chakarova – устен доклад
5. BELCHEM 2024 Electrochemistry BG, 25-28 September, 2024, Park hotel „Europe“, Haskovo, Bulgaria, „Electroless Ni-P coatings from acidic solution“, **V. Chakarova**, M. Petrova, , D. Lazarova, M. Monev – устен доклад
6. BELCHEM 2024 Electrochemistry BG, 25-28 September, 2024, Park hotel „Europe“, Haskovo, Bulgaria, „Investigation the influence of surface pre-treatment for electroless metallization on 3D-ABS samples“, **S. Petrova**, D. Lazarova, M. Georgieva, M. Petrova – постерен доклад
7. BELCHEM 2024 Electrochemistry BG, 25-28 September, 2024, Park hotel „Europe“, Haskovo, Bulgaria, „Electroless copper and nickel metallization of glasses substrate with environmentally friendly pretreatment“, **D. Lazarova**, M. Georgieva, M. Petrova – постерен доклад
8. BELCHEM 2024 Electrochemistry BG, 25-28 September, 2024, Park hotel „Europe“, Haskovo, Bulgaria, „Electrochemical investigation of electroless coper deposition with phosphorous acid as reducing agent“, **V. Milusheva**, V. Tzaneva - постерен доклад
9. КОЛОКВИУМ „акад. Ростислав Каишев“ на ИНСТИТУТ по ФИЗИКОХИМИЯ – БАН, 20.05.2024г., София, България, “Разработване на нова методика за химично метализиране на диелектрични материали от иновативни екологосъобразни електролити”, **M. Петрова** – доклад

6. Работещи по задачата през 2024 г.

- | | |
|---------------------------|----------------------|
| 1. проф. д-р М. Петрова | 5. химик В. Чакърова |
| 2. ас. С. Петрова | 6. химик Д. Лазарова |
| 3. д-р М. Монеv | 7. химик В. Милушева |
| 4. химик д-р М. Георгиева | |

Други

В групата бяха проведени две предзащити на дисертационен труд:

- на химик Веселина Милушева на тема: „**Получаване и охарактеризиране на наноструктурирани слоеве от мед и аноден алуминиев оксид**“ с научни ръководители: проф. д-р Мария Петрова и доц. д-р Боряна Цанева пред КОЛОКВИУМ „акад. Ростислав Каишев“ на ИНСТИТУТ по ФИЗИКОХИМИЯ – БАН на 17.09.2024г.
- на химик Веселина Чакърва на тема: „**Получаване и охарактеризиране на Ni-P покрития върху различни видове подложки**“ с научни консултанти: проф. д-р Мария Петрова и доц. д-р Милко Монеv пред КОЛОКВИУМ „акад. Ростислав Каишев“ на ИНСТИТУТ по ФИЗИКОХИМИЯ – БАН на 24.10.2024г.

Две награди на химик Веселина Чакърва:

- за постерен доклад - V. Chakarova, M. Petrova, E. Dobрева, D. Lazarova, M. Monev, “Electroless nickel oxy-hydroxide structures on different substrates”, 5th Interdisciplinary PhD Forum with International Participation, 16 – 19 April 2024, Kyustendil, Bulgaria.
- за проект от 5th Interdisciplinary PhD Forum with International Participation, 16 – 19 April 2024, Kyustendil, Bulgaria.

Ръководител на задача: проф. д-р Мария Петрова

Задача:1.6. ПОЛУЧАВАНЕ НА СПЛАВНИ ПОКРИТИЯ PtCo-P ВЪРХУ ВЪГЛЕРОДНИ НОСИТЕЛИ. ИЗГОТВЯНЕ НА МОДИФИЦИРАНИ НАНОМАТЕРИАЛИ ЗА ЕЛЕКТРО-КАТАЛИТИЧНИ И ФОТОЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧНИ ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Научен проблем/същност на изследването (1-2 изречения)

Разработването на ефективни каталитични наноматериали, нанесени върху носители с голяма повърхност (въглерод или TiO_2) е една от насоките за работа за получаване както на катодни, така и на анодни материали за горивни клетки и електролизьори. Едно от ограниченията в приложенията на TiO_2 е ниската му електропроводимост и слабата фоточувствителност във видимия спектър. Електрохимичното анодиране на Ti с последващо модифициране е техника за синтезиране на нанотръбички от TiO_2 с голяма повърхност и адсорбционен капацитет, повишена електропроводимост и добри фотокаталитични свойства.

2. Описание на основните резултати

Pt се счита за най-често срещания и ефикасен катализатор за ускоряване на реакцията на редукция на кислорода (ORR) в горивните клетки с полимерна електролитна мембрана. Въпреки това, високата цена и ниската му стабилност са причина да се търсят по-евтини и стабилни катализатори. Легирането на Pt с преходни метали може не само да намали разходите чрез намаляване на съдържанието на Pt, но и да подобри ORR активността и стабилността спрямо чистата Pt. През отчетния период, два вида въглеродни носители с голяма повърхност (Vulcan XC-72 и Freudenberg) са покрити с Pt, модифицирана с преходен метал Co. Катализаторите са синтезирани чрез безтоково отлагане на покритие CoP с

последващо спонтанно галванично заместване на Co с по-благородната Pt. Предимството на използваният метод е, че е лесно изпълним, нискотемпературен и щадящ околната среда. Морфологията и структурата на катализаторите е изследвана със SEM и TEM, съставът им е определян с EDS. EDS анализът за катализатора PtCo, отложен върху Vulcan XC 72, показва 17 т.% Pt и 0.7 т.% Co. От TEM изображенията се вижда, че катализаторът се състои предимно от големи агрегати с много малко частици под 10 nm, което предполага агрегатна структура ядро-обвивка за PtCo частиците, където по-голямата част от Co може да бъде капсулиран в или под Pt обвивка. В случая на катализатора PtCo върху носител Freudenberg, съставът е 15 т.% Pt и 2 т.% Co. Тук също се наблюдават агрегати, но с малко по-високо съдържание на Co, което вероятно се дължи на по-голямата повърхностна площ на носителя Freudenberg, разликите в повърхностните свойства или структура, влияещи върху диспергирането на катализатора и разпределението на метала. Тези морфологични изследвания подчертават значителното влияние на типа въглероден носител и на металния състав върху размера и разпределението на частиците. Започнати са изследвания за оценяване на електрохимичното поведение на изготвените PtCo каталитични материали, нанесени върху въглеродни носители.

Нанотръбички от TiO₂ (TNT) са получени чрез анодно окисление на титан. Беше използван електролит, съдържащ глицерин, NH₄F и H₂O. С оглед повишаване на фотоелектрокаталитичната активност под въздействие на ултравиолетова (UV) и видима (Vis) светлина, TNT са дотирани с азот (N-TNT). Дотирането с азот не само променя кристалната структура на TiO₂, но също така намалява скоростта на рекомбинация между двойките електрони и дупки, което от своя страна допринася за увеличаването на фотокаталитичната активност в сравнение с тази на чистия TiO₂. Дотирането с N е извършено чрез отгрев при 500 ° C в азотна атмосфера в продължение на 2 h. За сравнение е изготвен образец, отгрят при 500 ° C за 2 h в кислородна атмосфера (TNT). При SEM изображенията се наблюдава структура, състояща се от подредени, еднообразни нанотръбички със среден вътрешен диаметър 80-100 nm и дължина не по-голяма от 1 μm. Не се забелязва разлика в морфологията между TNT и N-TNT. XRD спектрите показват, че процесът на анионно дотиране не оказва влияние върху кристализацията на получените нанотръбички. Абсорбцията на получените материали беше оценена с UV-Vis спектроскопия и показва, че N-TNT притежават по-висока активност при облъчване с Vis. Проведените XPS изследвания доказват успешното включване на N предимно в позиция на „вмъкване“ в кристалната решетка на TiO₂. Проведеният анализ индикира, че отгрева при 500 ° C в N₂ атмосфера е причина за появата на значителен дял Ti(III) на повърхността на пробата, което може да е причина за подобряване на проводимостта на TiO₂. Проведените фотоамперометрични експерименти в 0.1M Na₂SO₄ показват, че при облъчване с UV светлина, регистрираният фототок при N-TNT е по-висок от този, получен при TNT. Подобна тенденция се наблюдава и при облъчване с Vis, въпреки че стойностите на фототока са далеч по-ниски. Хроноамперометрията е метод, използван за оценяване на фотоелектрокаталитичната активност по отношение на разграждане на даден органичен замърсител под въздействие на UV или Vis при продължителна работа на системата. Фотокаталитичната активност на образците беше оценена чрез разграждане на моделен органичен замърсител метил-оранж (МО) Намаляването на концентрацията на МО беше оценена чрез измерване на неговата характерна абсорбция при 464 nm. Резултатите показаха, че N-TNT проявяват по-висока каталитична активност от TNT.

3. Публикации (пълно библиографско описание; да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата, но не се отчитат по други задачи от Плана)

1. Banti, A., Zafeiridou, C., Charalampakis, M., Spyridou, O.-N., Georgieva, J., Binas, V., Mitrousi, E., Sotiropoulos, S., “*IrO₂ Oxygen Evolution Catalysts Prepared by an Optimized Photodeposition Process on TiO₂ Substrates*”, *Molecules*, 29, 10, 2024, 2392. SJR (Scopus):0.74, Q1
2. Georgieva, J., Boiadjieva-Scherzer, T., Monev, M.. “*INFLUENCE OF Ni CONTENT OF ELECTRODEPOSITED Pd-Ni ALLOY COATINGS ON THEIR ELECTROCATALYTIC ACTIVITY IN ALKALINE MEDIUM*”, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 59, 5, 2024, 1103-1108. SJR (Scopus):0.19, Q3 (извън задачата от Плана)

4. Изпълнявани проекти (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

Проект на тема „Модифицирани наноматериали за електро- и фотоелектрокаталитични приложения – синтез и характеризирани“ (2022 г. – 2025 г.) в рамките на междуакадемични договори и споразумения (ЕБР) за научно сътрудничество със Солунски Университет „Аристотел“, Гърция.

5. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклада – устен или постерен (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

Няма

6. Работещи по задачата през 2024 г.

доц. д-р Жения Георгиева
проф. д-р Драгомир Тачев
химик Росица Мечкова

7. План за работа през 2025 г.

1. Ще продължи работата, свързана с електрохимичното характеризирани и оценяване на електрокаталитичната активност на катализаторите PtCo, нанесени върху въглеродни носители.
2. Изготвяне на N-TNT, като ще бъде използван друг подход за дотиране с азот. Ще се направи опит и за допълнително дотиране на N-TNT с метални наночастици. Изготвените наноматериали ще бъдат характеризирани физикохимично и фотоелектрохимично.

Ръководител на задача: доц. д-р Жения Георгиева

Задача: ПОЛУЧАВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА NiFeCoCu ПОКРИТИЯ И ОПРЕДЕЛЯНЕ НА КАТАЛИТИЧНАТА ИМ АКТИВНОСТ СПРЯМО РЕАКЦИЯТА НА ОТДЕЛЯНЕ НА ВОДОРОД (РОВ) В 6М КОН

1. Научен проблем/същност на изследването (1-2 изречения)

Разработването на катализатори, в които благородните метали са заменени с неблагородни като никел и негови сплави, например, е все още актуален проблем, вълнуващ световната научна общественост. В настоящото изследване са получени NiFeCoCu покрития с различен състав и е определена каталитична им активност спрямо реакцията на отделяне на водород в 6М КОН.

2. Описание на основните резултати

От проведените изследвания са установени следните закономерности:

1. Високата температурата не оказва съществено влияние върху катодната поляризация, най-вероятно, поради формиране на хидроксиди, блокиращи повърхността на електрода.
2. Върху състава на покритията съществено влияние оказва промяната на концентрациите на металните йони в електролита.
3. Най - добри каталитични свойства спрямо РОВ в 6М КОН показва системата NiFeCoCu, в която отношението Fe:Co е приблизително 30:30 ($Ni_{11}Fe_{32}Co_{30}Cu_{27}$). С увеличаване съдържанието на Co в покритието каталитичната активност намалява.
4. Направените импедансни измервания показват, че $Ni_{11}Fe_{32}Co_{30}Cu_{27}$ и $Ni_{15}Fe_{26}Co_{29}Cu_{30}$ притежават сходни повърхностни параметри, но $Ni_{11}Fe_{32}Co_{30}Cu_{27}$ проявява по-ниското си свръхнапрежение, най-вероятно, поради по-добър синергизъм между металите в покритието.

3. Публикации (пълно библиографско описание; да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата, но не се отчитат по други задачи от Плана)

Няма

4. Изпълнявани проекти (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

Няма

5. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклада – устен или постерен (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

Няма

3. Работещи по задачата през 2024 г.

гл. ас. д-р Десислава Горанова

Ръководител на задача: гл.ас. д-р Десислава Горанова

Задача: 1.7. МОДИФИЦИРАНЕ НА ВЪГЛЕРОДНИ ПОДЛОЖКИ С МЕТАЛНИ И МЕТАЛ-ОКСИДНИ ЧАСТИЦИ ЗА ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧНИ И ЕЛЕКТРОАНАЛИТИЧНИ ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Научен проблем/същност на изследването

I. Развитието на електрохимични сензори изисква получаването на нови материали, използването на нови методи на синтез и стратегии, за да се постигнат висока чувствителност, ниска граница на откриваемост и значителна селективност по отношение на съпътстващи химически вещества в реални условия. Настоящите изследвания целят получаването на метално и биметално модифицирани каталитично активни въглеродни подложки чрез прилагане на нов подход за спонтанно отлагане на метални наночастици върху предварително редуцирани електроди и тяхното тестване с оглед на електрохимични сензорни приложения.

2. Описание на основните резултати

I. 1. Изследвана е възможността за биметално модифициране на различни видове въглеродни ситопечатни електроди чрез последователно спонтанно отлагане на двойка благородни метали – Ag и Pd. За целта е използван нов подход за електрохимичен синтез, основаващ се на възможността за спонтанно отлагане на метали върху въглеродни електроди от мезопорест въглерод (MC), въглеродни нановлакна (CNF) и едностенни въглеродни нанотръбички (SWCNT). Спонтанното отлагане на метали се осъществява след предварително редуциране на въглеродните електроди в поддържащ електролит, в отсъствие на йони на отлаганите метали, и следващо потапяне във водни разтвори на съответните метални соли. Образуването на биметалните наночастици става чрез последователна редукция и отлагане на двата метала, без добавяне на стабилизиращи вещества. Процесът се проследява чрез измерване на потенциала на отворена верига в разтворите за метално отлагане. Получени са образци при две последователности на метално отлагане, Pd-Ag и Ag-Pd. Модифицираните с метални наночастици електроди са изследвани чрез SEM, EDX анализ и GDEOS. Установено е, че и при двете последователности на метално отлагане на въглеродните повърхности се наблюдават частици с повърхностна плътност от порядъка на 10^{10} cm⁻². Средният размер на наночастиците зависи от вида на въглеродната подложка и последователността на отлагане, като най-малките наночастици (13 nm) са открити за Pd-Ag в случая на MC, а най-големите (33 nm) - за Ag-Pd в случая на SWCNT. Установено е, че за всички въглеродни електроди при последователността Ag-Pd наночастиците са биметални, докато в случая на Pd-Ag, освен преобладаващият брой биметални частици, се наблюдават и отделни наночастици, състоящи се само от един от двата метала. Изследването открива нова перспектива за получаване на биметални електрокатализатори с наночастици, отложени директно върху въглеродни подложки. Резултати са подготвени и изпратени за печат в *Electrochimica Acta*. (А. Накова, Ч. Хюсеин, И. Захариев, Ст. Атанасова-Владиминова, Б. Рангелов, В. Цакова)

I. 2. Обработени са експериментални данни по електрокристализация на сребро върху различни видове въглеродни ситопечатни електроди (MC, CNF и SWCNT), получени чрез измерване на потенциостатични токови транзиенти и микроскопски изображения от FESEM. Установено е, че и трите вида електроди показват наличието на големи кристали (с размер от порядъка на μ m) и повърхностна плътност около 10^5 cm⁻² заедно с много по-малки сребърни частици с размери обикновено под 80 nm и повърхностна плътност около 10^8 cm⁻²

2. Различните въглеродни структури не влияят върху формата и размера на големите кристали, но влияят върху размера и степента на агрегация на кристалите с нанометрични размери. Токовете транзienti са интерпретирани чрез модела на Шарифкер-Мостани за зародишообразуване и дифузионен растеж и са получени данни за скоростта на зародишообразуване за едно активно място (A) и за броя на активните места за зародишообразуване (N_0). Установено е, че броят на кристалите с размер от порядъка на μm съответства на изчислените данни за N_0 . Обсъден е физическият смисъл на величините A и N_0 , получени чрез напасване на експерименталните токови транзienti с уравнението на Шарифкер-Мостани. Показано е, че в изследвания случай тези величини не би трябвало да се използват за по-нататъшна интерпретация в рамките на теоретичните представи за скоростта на зародишообразуване и размера на критичния зародиш. Възможността за смесен кинетично и дифузионно контролиран растеж е обсъдена въз основа на анализ на дълготрайното поведение на експерименталните токови транзienti. Резултати са подготвени и изпратени за печат в Journal of the Electrochemical Society. (А. Накова, Ст. Атанасова-Владиминова, Б. Рангелов, В. Цакова)

1.3. Поради големия обем на изследванията, свързани с биметално модифициране на въглеродни ситопечатни електроди със сребро и паладий, не са проведени планираните първоначални експериментални изследвания за комбиниране на спонтанен процес на метално отлагане на благороден метал Ag с електрохимични методи за отлагане на по-малко благороден метал – Cu.

Същевременно, извън първоначалния план, но в рамките на научната задача, е проведено изследване по електрохимично окисление на ацетаминофен върху пет вида въглеродни ситопечатни електроди MC, CNF, SWCNT, въглерод (C110) и въглеродни нанотръбички (CNT). За изследване на електрохимичното окисление на ацетаминофен е използвана диференциална импулсна волтаперометрия (DPV) в широк концентрационен диапазон. Електродите показват различна чувствителност за електрохимичната реакция, като най-висока стойност на електроаналитичен отговор е установена при CNF при сравнително тесен концентрационен интервал (от 5 до 200 μM). Макар и при по-ниска чувствителност на електроаналитичния отговор, SWCNT осигурява най-широк концентрационен интервал за електроаналитични измервания (от 5 до 1500 μM). Във всички случаи се наблюдава хиперболична зависимост на токовия пик от концентрацията на ацетаминофен, а експерименталните данни могат да се моделират чрез нелинейно (хиперболично) уравнение на Langmuir, отчитащо концентрационно зависим ефект на блокиране на повърхността на електрода от продукти на реакцията. Изследванията на окисление на ацетаминофен върху немодифицирани ситопечатни електроди са необходима стъпка преди добавянето на метални частици, които биха могли да повлияят върху електроаналитичния отговор. (Р. Пенева, Б. Гуринова, Ч. Хюсеин, А. Накова)

3. Публикации (пълно библиографско описание; да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата, но не се отчитат по други задачи от Плана)

1. A. Nakova, Ch. Hyusein, I. Zahariev, St. Atanasova-Vladimirova, B. Rangelov, V. Tsakova, Bi-metal modification of carbon electrodes through spontaneous deposition of Ag and Pd on pre-reduced substrates, **Electrochimica Acta**, изпратена за печат.

2. A. Nakova, S. Atanasova-Vladimirova, B. Rangelov, V. Tsakova, Electrochemical nucleation and growth of silver on carbon screen printed electrodes – interpretation of current transients obtained at low overpotentials, **Journal of the Electrochemical Society**, *изпратена за печат*.

4. Изпълнявани проекти (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. „Печатни въглеродни електроди, модифицирани с метални частици и метал-оксидни островоподобни покрития за електрохимични сензорни приложения“, КП-06-М79/1, финансиран от ФНИ.
2. Два договора на ИНФРАМАТ с МОН: Д01-172/2022 и Д01-322/2023.
3. Договор КП-06-МНФ/16.05.2024 г. за съфинансиране на конференцията BELCHEM 2024: Electrochemistry for environmental protection, life quality improvement and sustainable energy, проведена от 25 до 28 септември, 2024 г в гр. Хасково.

5. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклада – устен или постерен (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. Sofia Electrochemical Days, 2-6 July, 2024, Varna, Noble metal modification of carbon screen printed electrodes by a spontaneous deposition process, [Anelia Nakova](#), Vessela Tsakova, Chiydem Hyusein – постер;
2. 9th EuChemS, 7-11 July, 2024, Dublin, Ireland, Fine-tuning the properties of conductive polymer layers for target applications, [Vessela Tsakova](#) – ключов доклад; **не е по задачата**;
3. BELCHEM 2024: Electrochemistry for environmental protection, life quality improvement and sustainable energy, 25-28 September, 2024, Park Hotel Europe, Haskovo, Electrochemically produced conducting polymer layers for electroanalytical applications, [Vessela Tsakova](#) – устен доклад;
4. BELCHEM 2024: Electrochemistry for environmental protection, life quality improvement and sustainable energy, 25-28 September, 2024, Park Hotel Europe, Haskovo, Spontaneous metal deposition on pre-reduced carbon screen printed electrodes, [Anelia Nakova](#), Chiydem Hyusein, Vessela Tsakova – устен доклад;
5. BELCHEM 2024: Electrochemistry for environmental protection, life quality improvement and sustainable energy, 25-28 September, 2024, Park Hotel Europe, Haskovo, [Chiydem Hyusein](#), Vessela Tsakova – постер;
6. BELCHEM 2024: Electrochemistry for environmental protection, life quality improvement and sustainable energy, 25-28 September, 2024, Park Hotel Europe, Haskovo, Electrochemical oxidation of acetaminophen on carbon screen printed electrodes, Ch. Hyusein, [Ralitsa Peneva](#), [Boriana Gourinova](#), A. Nakova – постер;
7. Ден на инженерната химия в ХТМУ, 29.11.2024, София, Spontaneous deposition of Pd-Ag nanoparticles on carbon screen printed electrodes, [Chiydem Hyusein](#), Anelia Nakova, Vessela Tsakova – постер.

6. Работещи по задачата през 2024 г.

Проф. дхн Весела Цакова
Гл.ас. д-р Анелия Накова
Гл. ас. Иван Захариев

Инж. химик Чийдем Хюсеин
Химик Ралица Пенева
Студент Боряна Гуринова (за период от 6 месеца)

Допълнение:

През 2024 г. беше организирана и проведена конференцията **BELCHEM 2024: Electrochemistry for environmental protection, life quality improvement and sustainable energy**, която се състоя в гр. Хасково (Парк хотел Европа) от 25 до 28 септември, 2024 г. Всички членове на екипа бяха ангажирани в работата на Организационния комитет на конференцията.

Организационен комитет на BELCHEM 2024:

Чийдем Хюсеин	гл.ас. д-р Анелия Накова – председател
Ралица Пенева	гл. ас. д-р Иван Захариев
Веселина Цветкова	Боряна Гуринова
	Десислава Страхилова

Председател на Научния комитет на **BELCHEM 2024** беше проф. дхн В. Цакова.

Конференцията обхваща пълния спектър от съвременни електрохимични изследвания, провеждани от български учени от цялата страна, като ангажира участници от висши училища и изследователски институции. Наред с българските изследователи във форума участваха чуждестранни учени, представители на българската електрохимична диаспора. Изнесени бяха 32 устни и 24 постерни доклада, посветени на: електрохимично материалознание, електрохимично превръщане и съхранение на енергия, аналитична електрохимия и неелектрохимични методи за изследване на нови материали с електрохимични приложения.

BELCHEM 2024 създаде условия за интензивни контакти и научен обмен между учени от различни институции в страната и чужбина, за възникване на нови сътрудничества и изготвяне на бъдещи съвместни проекти. Основен приоритет на конференцията беше представяне и задълбочено обсъждане на научните резултати на млади учени, докторанти, постдокторанти и студенти, които съставляваха една трета от общия брой на участниците. Конференцията беше проведена с финансовата подкрепа на **ФНИ** и спонсорство на фирми **Аквахим**, **ЛКБ**, **Метром България** и **Трокуттест Груп**.

Ръководител на задача (по необходимост): проф. дхн В. Цакова

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

Задача: 2.1. КОМПЮТЪРНО СИМУЛАЦИОННО МОДЕЛИРАНЕ НА ФАЗОВИ И ТРАНСПОРТНИ ЯВЛЕНИЯ В КОНДЕНЗИРАНАТА МАТЕРИЯ

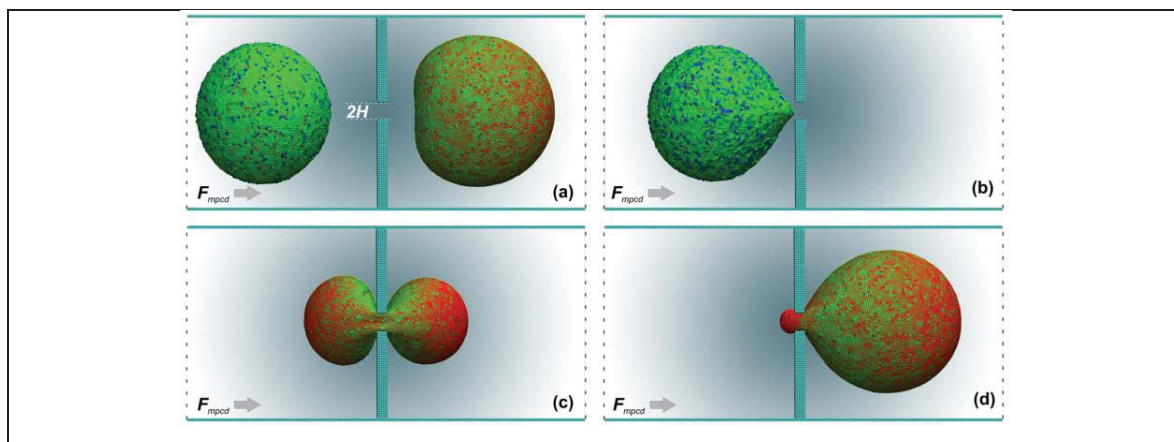
Подзадача 2.1.1. Компютърно симулационно моделиране на фазови и транспортни явления в мека кондензирана материя

1. Научен проблем/същност на изследването

- I. Времето за преминаване на полимеризирана везикула през тесен правоъгълен отвор под действие на флуиден поток се характеризира със степенни зависимости, включващи големината на потока, ширината на процепа, площта на везикулата и нейния товар.
- II. Дуротаксис и анти-дуротаксис: целенасочено движение на капки по повърхността на гел с линейно променящата се твърдост - „градиентна подложка“.
- III. Влиянието на ламинарен поток (Couette flow) върху налични възли в линейни полимерни вериги се свежда до затягане на възлите.

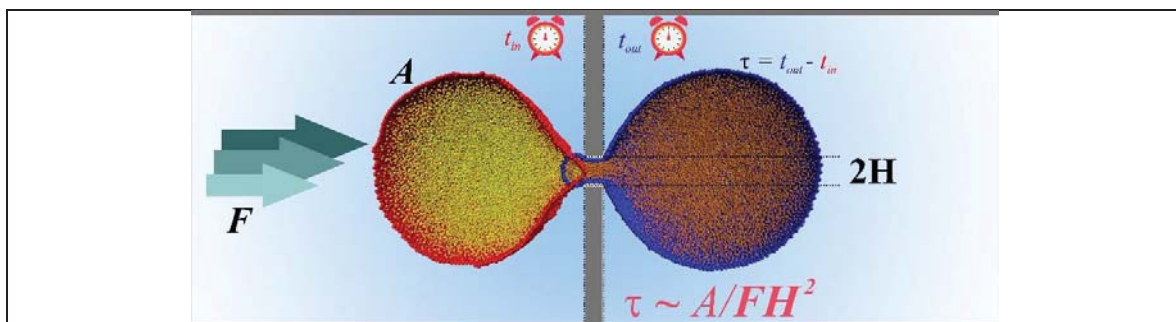
2. Описание на основните резултати

I. 1. Преминаването на везикули (клетъчни контейнери) през канали и процепа е от значение за широк спектър от приложения като доставка на лекарства, клетъчна филтрация и хемостаза. Везикулите изпълняват важни и разнообразни функции в живите организми, като подпомагат преноса на материали като протеини, хормони, ензими и др. както във вътреклетъчна, така и в извънклетъчна среда. Тези процеси на масов пренос са неизбежно свързани с преминаване през препятствия във вид на стеснения (пори или процепа) по различни типове разделящи граници. Чрез симулации по метода на молекулярна динамика е изследвано преминаването през тесен правоъгълен процеп на дискретна тримерна полимеризирана везикула с товар/пълнеж под действие на флуиден поток, като хидродинамичните взаимодействия се отчитат с помощта на алгоритъм - стохастична ротационна динамика на многочастичкови удари (MPCD).



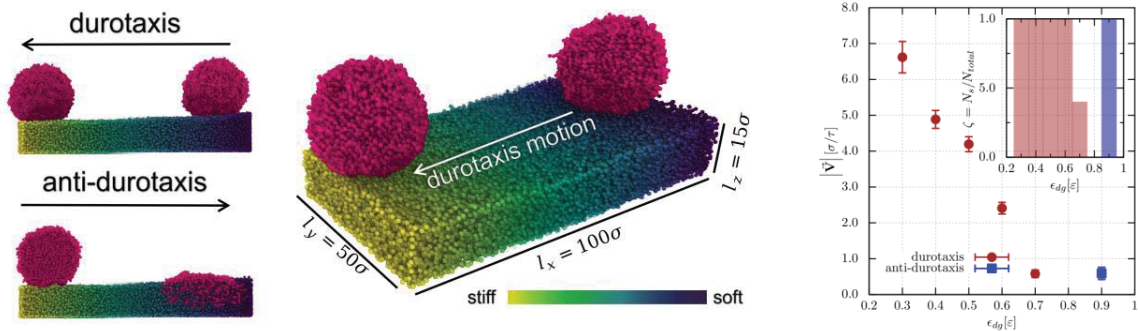
Преминаване на везикула през правоъгълен процеп с ширина $2H$. **a)** начално и крайно положение, **b)** положение на входа на процепа, **c)** положение в средата на процепа, **d)** положение на изхода от процепа. Оцветяванията от синьо (напрежение на свиване), зелено (равновесно/нулево напрежение) и червено (напрежение на разтягане) отразяват разпределението на напреженията по повърхността на везикулата.

На базата на проведени симулации с параметрите „брой на мономерни на везикулата“, „ширина на процепа“, „големина на сила на флуидния поток“ и „концентрация на пълнеж/товар в мембраната“ са получени следните основни резултати: **i)** времето за преминаване на везикулата през процеп с фиксирана ширина е обратнопропорционално на приложената сила; **ii)** времето за преминаване на везикулата при фиксирана сила е обратнопропорционално на квадрата на ширината на процепа; **iii)** времето за преминаване на везикулата през процепа е правопропорционално на броя на мономерите на везикулата, т.е. на площта A ; **iv)** времето за преминаване на везикулата през процепа е правопропорционално на концентрацията на товара в обема на везикулата; **v)** по-големите везикули преминават по-лесно в сравнение с по-малките везикули при малка ширина на процепа и малка сила на потока на флуида, което се дължи на тяхната по-голяма свиваемост. Изследвана е зависимостта на повърхностното напрежение на везикулата от концентрацията на товар/пълнеж в обема на везикулата. Изследвано е поведението на площта и обема на везикулата, както и разпределението на напреженията по повърхността на везикулата в процеса на преминаване и при последващата релаксация.



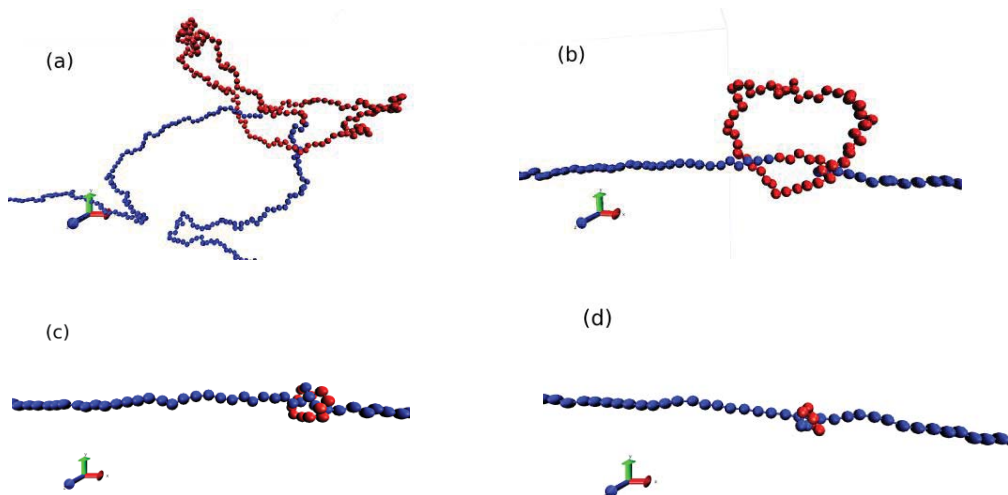
Обща скейлингова зависимост на времето на преминаване на везикула с площ A през процеп с ширина $2H$ под действие на сила на флуидния поток F .

II. 1. Целенасоченото движение на течни капки върху подложки с линейно променяща се степен на омокряне (дуротаксис) в зависимост от локалната твърдост на подложката и без консумация на външна енергия е впечатляващо явление, което предлага широко приложение в модерни екологично ориентирани технологии. В този контекст е изследвано поведението на капки върху гел с променлива степен на омреженост (т.е. локална твърдост), като в зависимост от афинитета на течността към подложката е наблюдаван за пръв път както дуротаксис (движение на капката от мека към твърда повърхност), така и обратният ефект на анти-дуротаксис при по-голям афинитет между течността и гела. На фигурата (вляво) е показана схематично подложка от гел с градиент на омреженост (твърдост), растяща от дясно наляво. Докато слабо омокрящата капка се движи в посока на увеличаваща се твърдост на подложката



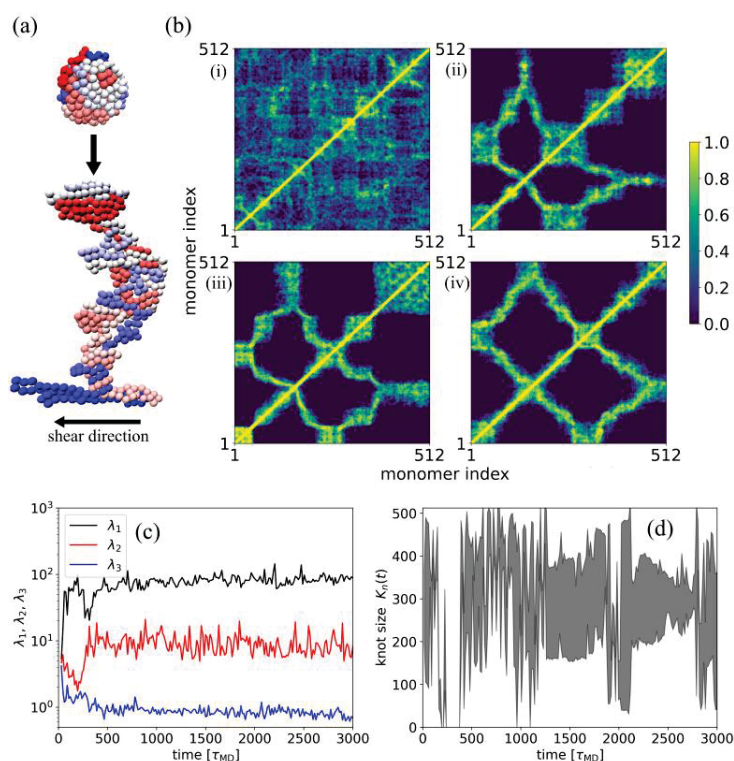
(дуротаксис), без да прониква дълбоко в гела, при по-голям афинитет на капката тя прониква все по-дълбоко в прогресивно по-рехавата част на подложката, движейки се в обратно направление (анти-дуротаксис). Вдясно е показана зависимостта на скоростта на движение от афинитета (т.е. енергията на привличане между капка и гел) за двата случая на насочено движение, като скоростта на антидуротаксиалното движение е многократно по-малка, тъй като то е съпроводено от частично засмукване на капката от гела в зависимост от неговата „рехавост“.

III. 1. Свойствата и ефектите от наличието на възли в линейни макромолекули като ДНК и различни протеини са все още недостатъчно добре разбрани и изследвани, независимо че те се отразяват директно например на тяхната здравина на опън и се свързват с някои модерни заболявания като Паркинсон. Важен е въпросът как влияе хидродинамичен поток (във вени и други кръвоносни съдове) върху съществуващи вече възли в линейни макромолекули. В последното ни изследване, използвайки метод на моделиране с помощта на молекулярна динамика, ние показваме за пръв път, че течението на ламинарен поток (Couette flow) води до *затягане*, а не до *развързване* на възлите!



На горната фигура е показан обикновен троен възел 3_1 (trefoil knot, оцветен в червено) в полимерна верига, състояща се от 1024 сегмента, при скорост на послойно прехлъзване (shear rate) $\dot{\gamma} = 0.005$ (число на Wessenberg $Wi \approx 1071$) и в различни моменти на времето: (a) 55, (b) 176, (c) 200, (d) 219 времеви единици. Вижда се, че възелът се затяга с времето. Този резултат е типичен за възли, когато полимерната верига се намира в добър

разтворител, т.е. с конформация на случайно кълбо. В лош разтворител полимерът колабира в глобула и ефектът на потока е коренно различен (виж по-долу):



(a) под влияние на потока глобулата от 512 сегмента се разтяга в „перлена огърлица“ от подглобули, перпендикулярно на посоката на движение и успоредно на стените на канала. Сегментите са оцветени последователно в синьо и червено, при което се вижда, че подглобулите не включват само съседни сегменти; (b) картата на контактите показва съседите на даден сегмент с течение на времето, намиращи се на разстояние 5 диаметъра от даден сегмент; (c) собствени значения на инерционния тензор и флуктуацията им с времето (логаритмична скала); (d) изменение на големината на възела с времето (в интервала (250, 500) се наблюдава развързване и ново завързване).

3. Публикации (пълно библиографско описание; да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата, но не се отчитат по други задачи от Плана)

1. Durotaxis and antidurotaxis droplet motion onto gradient gel-substrates, Russell Kajouri, Panagiotis E. Theodorakis, and [Andrey Milchev](#). *Langmuir* 40, 17779-17785, 2024. (по задача **II. 1.**)
2. Effect of simple shear on knotted polymer coils and globules, [Andrey Milchev](#), Maurice P. Schmitt, and Peter Virnau, *J. Chem. Phys.* 161, 224905, 2024. (по задача **III. 1.**)
3. Flow-induced vesicle translocation through a narrow slit - transit time scaling relations, [Bogdan Rangelov](#), Peicho Petkov, and [Andrey Milchev](#), **submitted to Soft Matter** (по задача **I. 1.**)
4. Amontons-like behavior in the nanofriction of polymer chains adsorbed on rough surfaces: a generalized friction model, Daniel A. Vega, Friederike Schmid, and [Andrey Milchev](#), **submitted**

to Phys. Rev. Lett. (по задача II. 1.)

4. Изпълнявани проекти (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. [Богдан Рангелов](#) координира дейностите от страна на ИФХ във връзка с програмата за обмен CEEPUS (Central European Exchange Program for University Studies) и участието в проект “Water – a common but anomalous substance that has to be taught and studied”.
2. [Андрей Милчев](#) изпълнява проект “Phase behavior and structure of semiflexible polymers in spherical confinement”, Research area: Semiflexible polymers in spherical confinement
Scientific discipline: Theoretical physics (statistical physics, soft matter), DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft).

5. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклада – устен или постерен (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. Участие е устен доклад на IV национален конгрес по физически науки, секция физикохимия и физика на живата материя, 07 – 09.10.2024 г., София: „**Преминаване на везикули през тесен процеп под действие на флуиден поток-скейлингови отношения**“, [Богдан Рангелов](#), Пейчо Петков, Андрей Милчев.
2. Участие е устен доклад на IV национален конгрес по физически науки, секция физикохимия и физика на живата материя, 07 – 09.10.2024 г., София: „**Влияние на ламинарния поток върху налични възли в протеини и полимерни макромолекули**“, [Андрей Милчев](#), Морис Шмит и Петер Вирнау.

6. Работещи по задачата през 2024 г.

проф. д-р Богдан Рангелов

проф. дхн Андрей Милчев

доц. д-р Пейчо Петков (Физически факултет на СУ „Св. Климент Охридски“)

Ръководители на задача:

проф. дхн Андрей Милчев и проф. д-р Богдан Рангелов

Задача: 2.1. КОМПЮТЪРНО СИМУЛАЦИОННО МОДЕЛИРАНЕ НА ФАЗОВИ И ТРАНСПОРТНИ ЯВЛЕНИЯ В КОНДЕНЗИРАНАТА МАТЕРИЯ

Подзадача 2.1.2. Компютърно симулационно моделиране на повърхностни структури и явления в кондензирана материя с далечно подреждане

1. Научен проблем/същност на изследването

I. Симулационно изследване на растежа на вицинални повърхности с цел намиране на условия, които благоприятстват процеса на меандриране на повърхността и водят до получаване на моделни повърхностни структури с потенциално приложение в нанотехнологиите.

2. Описание на основните резултати

I. 1. Разработен е двумерен модел на растеж на вицинална повърхност с квадратна решетъчна структура, с помощта на който е изследвано влиянието на различни фактори върху образуваните повърхностни структури. Изследван е процесът на меандриране на стъпалата върху повърхността, водещ до създаване на структури от меандри, подредени в ивици, между които се оформят бразди с определена дълбочина (т.нар. каньони). Предложеният анализ на корелационната функция, описваща средната разлика във височините на повърхността, позволява количествено описание на формираните структури чрез извличане на подходящи характеристични дължини, например дължина на вълната на меандрите и дълбочина на каньоните. Установено е, че повърхности с по-голяма ширина на терасите могат да развият меандри с по-голяма дължина на вълната. Същият ефект се наблюдава и при увеличаване на скоростта на дифузия на адатомите. В допълнение е изследвано влиянието на характерния за възникването на меандри Ерлих-Швьобелов бариер, локализиран върху стъпалата и действащ като бариер за дифузията на адатомите. Тези изследвания показват, че меандри могат да се образуват дори в отсъствието му, само поради действието на потенциалната яма пред стъпалата, като увеличаването на дълбочината на ямата води до намаляване на дължината на вълната на меандрите. Самото присъствие на Ерлих-Швьобелов бариер води до получаването на структури с доста различна морфология, а едновременното действие на двата дестабилизиращи фактора и правилният баланс между тях води до създаването на по-сложни и специфични структури, състоящи се от тесни ивици с меандри и много по-широки и по-дълбоки каньони. Този ефект се засилва допълнително с увеличаване на височината на бариера. Проведеното изследване позволява да се установят подходящи условия на растеж за получаване на конкретни повърхностни структури с меандриране на стъпалата, които могат да бъдат използвани като шаблонни подложки за израстване на различни наноструктури.

3. Публикации (пълно библиографско описание; да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата, но не се отчитат по други задачи от Плана)

Няма.

4. Изпълнявани проекти (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. Договор с ФНИ № КП-06-ДОО2/2 на тема „Контролирани на атомен мащаб интерфейси от AlGaIn за UV-C LED“, [ръководител гл. ас. д-р Христина Попова](#), в изпълнение на съвместен проект по програмата „EIG CONCERT-Japan“ (2023-2026)
2. Съвместен проект по грантова схема с ПАН на тема „Анализ на повърхността на GaN чрез модел на клетъчен автомат“, проект номер IC-PL/07/2024-2025, [ръководител гл. ас. д-р Христина Попова](#) (2024-2025)

5. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклада – устен или постерен (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. 37th European Conference on Surface Science – ECOSS-37, 17-21 June 2024, Harrogate, UK, „A non-obvious source of surface meandering“, [Marta Chabowska](#), Hristina Popova, Magdalena Zaluska-Kotur (устен доклад)
2. 10th International Conference on Advanced Materials – ROCAM 2024, 15-18 July 2024, Bucharest, Romania, „Step meandering on vicinal surfaces: Crystal growth modeling based on cellular automata“, [Hristina Popova](#), Marta Chabowska, Magdalena Zaluska-Kotur, Vesselin Tonchev (постерен доклад)
3. 8th European Conference on Crystal Growth – ECCG8, 21-25 July 2024, Warsaw, Poland, „Analyzing the pattern formation on vicinal surfaces in diffusion-limited and kinetics-limited growth regimes: the effect of step-step exclusion“, [Hristina Popova](#) (устен доклад); „Potential channel – source of surface meanders“, [Marta Chabowska](#), Hristina Popova and Magdalena Zaluska-Kotur (устен доклад)
4. VI Научен семинар "Физика и химия на Земята, атмосферата и океана", 18-20 септември 2024г., с.Баня, „Моделно изследване на меандри върху растящи вицинални повърхности“, [Хр. Попова](#), М. Хабовска, М. Залуска-Котур, В. Тончев (поканен устен доклад)
5. IV Национален конгрес по физически науки, 7-9 октомври 2024г., гр.София, „Формиране и характеризирание на меандриране на стъпала върху вицинални повърхности: Изследване на модел на клетъчен автомат“, [Х. Попова](#), М. Хабовска, М. Залуска-Котур, В. Тончев (постерен доклад)
6. IV Национален конгрес по физически науки, 7-9 октомври 2024г., гр.София, „Какво е общото между групирането на стъпала върху вицинални кристални повърхности и турбулентността?“, [Веселин Тончев](#), Христина Попова, Васил Иванов (устен доклад)

6. Работещи по задачата през 2024 г.

Гл. ас. д-р Христина Попова
колеги от Институт по физика на Полска академия на науките
колеги от Физически факултет на СУ „Св. Климент Охридски“

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

Задача: 2.2. ФАЗОВИ ПРЕВРЪЩАНИЯ В СЛАБО И СВРЪХКОНЦЕНТРИРАНИ РАЗТВОРИ НА БИОМАКРОМОЛЕКУЛИ

1. Научен проблем/същност на изследването

I. Възможно ли е да бъде осъществен фазов преход в белтъчни разтвори при нулева концентрация на преципитант – химическото вещество, което предизвиква процеса на подреждане на белтъчните молекули в кристал? Възможно ли е този преход действително да бъде разтвор → кристал, ако същият обикновено е позициониран в малка област от фазовата „състав-състав (белтък-преципитант)“ диаграма?

II. С помощта на температурен градиент може да бъде зададен широк набор от пресищания за контролиране на броя, размера и други параметри на получаваните белтъчни кристали. Методът способства за бързо установяване на подходящи условия за кристализация на непознати белтъци, като от друга страна разширява обхвата на моделните изследвания на добре познати белтъци, например лизозим и инсулин, подпомага реализирането на нови научни разработки и създава възможности за функционално обогатяване на търговски или дизайнерски кристалizacionни устройства.

2. Описание на основните резултати

I. 1. Посредством уравновесяване на две водни фази (белтък-съдържаща и сол-съдържаща) с различно парно налягане е постигнато свръхконцентриране на буферирани белтъчни разтвори до концентрация, която е неколkokратно по-висока от концентрацията на белтък (100 мг/мл), присъща на свръхконцентрирани биологични среди като например клетъчната цитоплазмена матрица. Въпреки че т.нар. „кристалizacionен прозорец“ – условията, при които може да се осъществи зародишообразуване – обхваща една малка област от фазовата диаграма (тип „състав-състав“) на белтъка, установихме, че фазов преход разтвор → кристал може да бъде предизвикан при концентрация на белтък (лизозим) ≥ 250 мг/мл и нулева концентрация на преципитант. Зародишообразуването е много интензивно и се засича сравнително трудно в начален етап, тъй като видимо почти целият обем на белтъчния разтвор се заема от кристалната фаза в рамките на няколко часа. Поради свръхвисоката концентрация на белтък – феномен, известен в литературата като “macromolecular crowding”, този тип фазов преход (разтвор → кристал) се явява крайно необичаен, тъй като подобни стойности на белтъчната концентрация би трябвало да благоприятстват образуването на гелообразни фази, течено-течно фазово разслоение или други фази, които са термодинамично изгодни при сравнително ниска водна концентрация и температура в интервала 20-33 °C. Изследването може да бъде наречено пионерно и е в процес на подготовка за публикуване. (И. Димитров)

I. 2. В процес на изработка е нов, комбиниран апарат за кристалizacion на белтъчни молекули както в широк, така и в тесен градиент на температурата. Апаратът се състои от самостоятелен блок с подвижни плоскопаралелни елементи. Това позволява приближаване и отдалечаване на „студения“ и „топлия“ край на градиента, както и фината му настройка съобразно използваната кристалizacionна система. Направена е и подробна литературна справка по задачата, като под внимание са взети размери, тип на охлаждане, използвани материали, вид кристалizacionна система, начин за измерване на температура, възможност за автоматизация, възможност за оптично наблюдение, вече патентовани апарати и запазени марки. Новият кристалizacionен модул с променлив градиент е тестван с търговска кристалizacionна система с 96 гнезда за проби, което позволява едновременно прилагане и

на температурен, и на дискретен концентрационен градиент. При градиент от 2.0 °C/cm е направена оценка за белтъка лизозим по такъв начин, че да са налице условия за подсищане в топлия край, насищане в средата и пресищане в студения край. Наличието на такава апаратура в групата по белтъчна кристализация ще доведе до подпомагане или осъществяване на нови научноизследователски и приложни задачи в областта. (Ф. Ходжаоглу)

3. Публикации (пълно библиографско описание; да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата, но не се отчитат по други задачи от Плана)

Няма.

4. Изпълнявани проекти (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. Design of functional “blue” structures with potential application in therapy of the Alzheimer's disease (приключил през месец август 2024; Ф. Ходжаоглу, И. Димитров; не е по задачата)
2. Проект ИНФРАМАТ, договори с МОН: Д01-172/2022 и Д01-322/2023. (Ф. Ходжаоглу; не е по задачата)

5. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклада – устен или постерен (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. 4th International Conference on Nanomaterials Applied to Life Science (NALS2024), 14-16 February 2024, Granada, Spain, “Controlled aggregation of amyloid β -peptide in the presence of homotaurine-loaded nanoliposomes”, [Milkova, V.](#), Kamburova, K., Dimitrov, I.L., Hodzhaoglu, F., устен доклад; не е по задачата
2. BELCHEM, 25-28 September 2024, Park Hotel Europa, Haskovo, Sample preparation of different electrode materials, [Feyzim Hodzhaoglu](#), постерен доклад; не е по задачата
3. Колоквиум „Акад. Ростислав Каишев“, 09.07.2024 г., София, „Агрегация на А β пептид (1-40) в присъствие на нанолипозоми, съдържащи хомотаурин“, К. Камбурова, И. Димитров, Ф. Ходжаоглу, [В. Милкова](#), устен доклад; не е по задачата

6. Работещи по задачата през 2024 г.

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

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

Задача: 2.3. СИНТЕЗ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА НОВИ КЕРАМИКИ, СЪГЛОКЕРАМИКИ, ГЕОПОЛИМЕРИ, ПЕНОМАТЕРИАЛИ И КОМПОЗИТИ ОТ ТРАДИЦИОННИ СУРОВИНИ И/ИЛИ ОТ ТЕХНОГЕННИ ИНДУСТРИАЛНИ ОТПАДЪЦИ

1. Научен проблем/същност на изследването

I. Теория и приложение на процесите на фазообразуване и синтерване в стъклообразуващи системи.

II. Синтез и охарактеризиране на нови керамични, стъклокерамични и пеноматериали от неорганични индустриални отпадъци с цел достигане на нива на технологична готовност 6-8.

2. Описание на основните резултати

Основната работа през годината беше свързана с извършването на допълващи изследвания към изследванията в тези проекти, описани в точка 4 (виж по-долу), както и с усвояването на умения за работа с нова или модернизирана апаратура. Необходимо е да бъде отбелязано, че много усилия бяха насочени към подготовката на проект PRIM1 „Пилотни изследвания и иновации в „Марица-изток“ с използване на отпадъчни глини, добити при добива на лигнитни въглища, за традиционни и алтернативни строителни материали“, с който България (координатор „Мини Марица-изток“ ЕАД) кандидатства по програма RFCS (Изследователски фонд за въглища и стомана) към Европейската комисия. Общата стойност на проекта е 6,516,660.60 €, от които за ИФХ като партньор - 555 000 €. Проектното предложение беше класирано на първо място, но текущо е в процес на преработване поради ненапълно изяснени условия по съфинансирането му от страна на „Мини Марица-изток“ ЕАД или Министерството на енергетиката. В крайния вариант на проекта ИФХ може би няма да е партньор, а се очаква да е съизпълнител. Това вероятно ще доведе и до финансиране в по-малък размер.

Получените по-интересни резултати са включени в три публикации:

1. В работата “Influence of the pressure of compacted glass powders on the final structure of sintered glass-ceramics” за първи път категорично е демонстрирано кристализационно предизвикано свиване, измерено дилатометрично, като е обяснено как фазообразуването блокира процеса на синтерване в един и същ момент, независещ от достигнатата преди него степен на спичане.

2. В работата “Density Differences’ Effect on Phase Transition Kinetics” се предлага „корекция“ на класическото уравнение на Колмогоров – Аврами. Постижението е оценено като „топ 10%“ от редактора на *The Journal of Physical Chemistry B*.

3. В публикация “About the sintering of historical “yellow bricks” of Sofia” се обяснява защо историческата настилка на София има забележителни механични показатели. Демонстрирано е, че високата ѝ кристалност, която е съчетана с отлична степен на спиране, което обаче е нетипично за този тип материали, е свързана със значително фазообразуване при охлаждане на изделията. Този резултат е важен за уточняване на режима на термообработка на подобни изделия.

3. Публикации (пълно библиографско описание; да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата, но не се отчитат по други задачи от Плана)

1. N. Jordanov, D. Tatchev, E. Karamanova, A. Karamanov, Influence of the pressure of compacted glass powders on the final structure of sintered glass-ceramics. *Heliyon* 10, 20, e39237, 2024.
2. K. Avramova, A. Karamanov, Density Differences' Effect on Phase Transition Kinetics. *J. Phys. Chem. B* 128, 50, 12571–12577, 2024.
3. A. Karamanov, E. Karamanova, V. Kostov-Kytin. About the sintering of historical “yellow bricks” of Sofia. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 59, 6, 1451-1460, 2024.
4. I. Djobov, E. Karamanova, G. Avdev, A. Karamanov. Characterization of clays from “Mines Maritsa Iztok” as raw materials for ceramic industry. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 59, 6, 1331-1340, 2024.
5. V. Kostov-Kytin, A. Nikolov, G. Velyanova, L. Tsvetanova, A. Karamanov. Preliminary studies of Bulgarian natural raw materials as possible sources for the synthesis of high-quality ceramics of the “yellow” pavers type. *Review of the bulgarian geological society* 85, 2, 28-43, 2024.
6. A. Karamanov, E. Karamanova. Utilization of asbestos waste in the synthesizes of “historical” yellow cobblestones of Sofia. 2024, 11th International Conference on Sustainable Solid Waste Management
7. E. Karamanova, S. Atanasova, I. Piroeva, A. Karamanov. Particularities of the structure and properties of building bricks and ceramic tiles, obtained using high amount of incinerator bottom ash. 2024, 11th International Conference on Sustainable Solid Waste Management
8. N. B. Jordanov, D. Tatchev, I. Djobov, A. Karamanov. Sintered foams obtained from different iron-rich waste. 2024, 11th International Conference on Sustainable Solid Waste Management
9. I. Djobov, N. B. Jordanov, G. Avdeev, E. Karamanova, A. Karamanov. Study the possibilities for using of clays from coal overburden for bricks production. 2024, 11th International Conference on Sustainable Solid Waste Management
10. Шихтен състав за синтез на клинкерна керамика с азбестови отпадъци, ИФХ, Александър Караманов, Емилия Караманова, 2024, 4677 U1 / 31.01.2024 (полезен модел)
11. Състав за синтерован гранитоподобен стъклокристален композиционен материал, ИФХ, Александър Караманов, 2024, 4663 U1 / 31.01.2024 (полезен модел)

4. Изпълнявани проекти (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. ФНИ № КП-06-ПН67/36

„Използване на български мергелови суровини с добавки от други природни и индустриални източници за синтез на висококачествени керамики тип „жълти“ павета“
Стойност - 350 000 лв., за ИФХ – 130 000 лв., водеща организация

2. ФНИ № КП-06-Н77/9

„Нови геополимерни и керамични енергоефективни материали и композити“
Стойност - 350 000 лв., за ИФХ – 220 000 лв., партньорска организация

3. Оперативни програми на структурните фондове и ПВУ

„Чисти технологии за устойчива околна среда – води, отпадъци, енергия за кръгова икономика“ – II етап (очаквани средства - 9 642 192 лв., от които 954 577 лв. за ИФХ), съизпълнител

4. Оперативни програми на структурните фондове и ПВУ

№ BG-RRP-2.017-0024 „Използване на неорганични техногенни отпадъци за получаване на нови строителни материали с подобрени свойства“, 454 720 лв., координатор

5. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклада – устен или постерен (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

International Conference on Non-Destructive Testing, NDT-Days 2024, 10-14 June, 2024, Sozopol, Bulgaria

1. [N. B. Jordanov](#), D. Tatchev, E. Karamanova, A. Karamanov.

Influence of the pressure of compacted glass powders on the final structure of sintered glass-ceramics (поканен доклад)

2. [A. Karamanov](#), D. Ferante, I. Georgiev, C. Leonelli, E. Karamanova, S. Atanasova, P. Veronesi, E. Colombini. Benefits of microwave assisted heat-treatment on sintered diopside glass-ceramic (поканен доклад)

11th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, 19.06.2024 - 22.06.2024, Rhodes, Greece

3. [N. B. Jordanov](#), D. Tatchev, I. Djobov, A. Karamanov.

Sintered foams obtained from different iron-rich waste (доклад)

4. [I. Djobov](#), N.B. Jordanov, G. Avdeev, E. Karamanova, A. Karamanov. Study the possibilities for using of clays from coal overburden for bricks production (доклад)

5. [A. Karamanov](#), E. Karamanova. Utilization of asbestos waste in the synthesizes of “historical” yellow cobblestones of Sofia (доклад)

6. [E. Karamanova](#), S. Atanasova, I. Piroeva, A. Karamanov. Particularities of the structure and properties of building bricks and ceramic tiles, obtained using high amount of incinerator bottom ash (постер)

Resilient Innovation Ecosystems for EU Value Chains, 08.10.2024 -10.10.2024, Évora, Portugal

7. [Alexander Karamanov](#), Inorganic industrial waste – alternative raw material for ceramic and glass-ceramic building materials (поканен доклад)

135 години университетско образование по неорганична химия 30.11.2024 - 01.12.2024, София

8. [Александър Караманов](#), Предимства на микровълновата термообработка при синтез на синтерована диопсидна стъклокерамика (поканен доклад)

63-та годишна научна конференция на Русенски университет 08.12.2024 - 09.12.2024, Разград

9. [Alexander Karamanov](#), Emilia Karamanova, Vladislav Kostov. History of “yellow cobblestones” and analysis of their production, composition, structure and properties (пленарен доклад)

6. Работещи по задачата през 2024 г.

проф. д-р Александър Караманов

химик Емилия Караманова

гл. ас. д-р Николай Йорданов

химик д-р Кати Аврамова

геолог д-р Илиян Джобов

Ръководител на задача: проф. д-р Александър Караманов

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

1. Научен проблем/същност на изследването

- I.** Структура и свойства на нискотопими борсъдържащи стъкла.
- II.** Разработване на процедури за извличане на рений.

2. Описание на основните резултати

I. 1. От данните за кинетиката на структурна релаксация, получени с ДСК и ТМДСК, са пресметнати стойности за т. нар. динамичен „фрагилити индекс“ за серия нискотопими борсъдържащи стъкла. Получените данни са в съгласие със съществуващите в литературата данни за близки по състав стъкла. Проведени са изследвания с Раманова спектроскопия и получените спектри са в процес на разчитане. Предварителните резултати показват наличието на основните единици, образуващи аморфната мрежа на изследваните стъкла, като: SiO_4 , $[\text{B}\text{O}_2\text{O}]^-$ и $[\text{B}\text{O}_4]^-$ метаборатни групи, $[\text{B}_2\text{O}_5]_4^-$ пироборатни единици и ортоборатни $[\text{BO}_3]_3^-$ триъгълници.

II. 1. Планираните експерименти с цементационни медни концентрати от „Асарел-Медет“ показваха, че предварителната термична обработка на материала е ключов фактор за пълното извличане на рений във воден разтвор. Опитите за извличане на метала директно от концентрата чрез аериране на водните разтвори, ултразвуковата им обработка при $T=25-50^\circ\text{C}$ или добавянето на водороден пероксид като окислителен агент са недостатъчно ефективни за 100%-ното превръщане на рения в перренатната му форма. Нагряването на концентрата при $T=200^\circ\text{C}$ в продължение на 1 час и последващият му престой във вода за едно денонощие е оптималната процедура за екстракция на рения. Барбутирането на въздух през извличащите разтвори след термична обработка на концентрата леко ускорява процеса, но ефектът е незначителен.

3. Публикации (пълно библиографско описание; да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата, но не се отчитат по други задачи от Плана)

Няма.

4. Изпълнявани проекти (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

Няма.

5. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклада – устен или постерен (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. [Christina Tzvetkova](#), Tsvetan Vassilev. “A field test for rhenium determination in raw vegetation by freezing with liquid nitrogen”, 100 Years Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry and Pharmacy, Sofia University “St. Kliment Ohridski”, 03-04.10.2024

2. Tsvetan Vassilev, [Christina Tzvetkova](#), “Dynamics glass transition of polystyrene: a combined pa & tmdsc study”, Инструментални техники и методи за химичен анализ - предизвикателства и нови решения, 05.06.2024, Пловдив, България.

6. Работещи по задачата през 2024 г.

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

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

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

Задача 3.1. МОДЕЛНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА ТЪНКИ ТЕЧНИ ФИЛМИ ВЪВ ВРЪЗКА С МЕХАНИЗМИТЕ НА СТАБИЛИЗАЦИЯ НА КОЛОИДНИ СИСТЕМИ И СВОЙСТВАТА НА БИО-МЕМБРАНИ

1. Научен проблем/същност на изследването (1-2 изречения)

1.1. Изследване на влиянието на два типа новосинтезирани дендримери (DAB и DAB-Vr) върху свойствата на пенни филми, стабилизирани със суспензия на палмитоил-олеоил-фосфатидилхолин (POPC) във воден разтвор на 0.15M NaCl с цел по-нататъшно установяване на тяхното въздействие върху клетъчните мембрани.

1.2. Изследване на свойствата на тънки течни филми от разтвори на амилоидни фибрили от глобуларен млечен белтък- β -лактоглобулин при постоянно рН и различни фибрилни концентрации, с цел изясняване действието на такъв тип белтъчни агрегати, като стабилизатори на меки колоиди (пени и емулсии) и намиране на оптимални условия за контрол на тяхната стабилност.

1.3. Изследване на тънки емулсионни филми от типа вода-в-масло с цел изясняване на механизмите на стабилизация на съответните емулсионни системи. Установени са условията за образуване на стабилни филми и емулсии от соев лецитин.

1.4. Изследване на свойствата на тънки течни филми от суспензия на соев лецитин с цел оптимизация и контрол върху неговото действие като стабилизатор на пени, при различни експериментални условия. Резултатите с тънки филми са комбинирани с изследвания на стабилността на пени и адсорбционните свойства на единична повърхност воден разтвор-въздух.

1.5. Изследване на адхезията на левкоцити и еритроцити върху покрити с ендотелни клетки повърхности, като и реологичните свойства, като *in vitro* модел на съдовата стена.

1.6. Изследвана е теоретично системата тънък течен филм, стабилизиран с йонно повърхностно-активно вещество. Целта на изследването е да се разгледа по-подробно изтъняването на филма в режим на регулация на заряда – когато при приближаването на двете стени на филма се променя както адсорбцията, така и повърхностният електростатичен потенциал.

1.7. Същността на работата се състои в изследването на зелени сърфактанти за иновационно паралелно изучаване на стабилността на обемни пени (макро-ниво), на единични тънки течни филми (микро- и нано-ниво) и на свойствата на адсорбционния слой на единична повърхност газ/течност. Настоящата научна задача следва програмата, заложена в одобрен проект BG-RRP-2.015-0009-C01 „Нов интегрален подход за оценка ефективността на зелени сърфактанти и механизмите на стабилизация на пени с приложение в индустрията“

2. Описание на основните резултати

2.1. Проведено е микроинтерферометрично изследване на тънки течни (пенни) филми, стабилизирани със суспензия на палмитоил-олеоил- фосфатидилхолин (POPC) във воден разтвор на 0.15M NaCl. Определено е средното време на живот на филмите в зависимост от липидната концентрация и е установено, че то нараства паралелно с концентрацията на POPC. Намерена е минималната концентрация, необходима за формиране на плътен абсорбционен слой на фазовата граница водна суспензия/въздух, над която се наблюдават стабилни филми с време на живот над 3мин (180s). Определена е вероятността за формиране на стабилен черен филм от концентрацията на POPC в суспензията и е намерена е праговата концентрация на липид, необходима за формиране на 100% стабилни черни филми.

Изследвано е влиянието на два типа дендримери (DAB и DAB-Br) върху свойствата на пенни филми стабилизирани със суспензия на POPC във воден разтвор на 0.15M NaCl, при постоянна концентрация, по-висока от минималната необходима за формиране на стабилен филм. Проследена е промяната на дебелината на филмите при различни концентрационни съотношения дендример:липид (1:5, 1:25, 1:50) Наблюдавана е тенденция за нарастване дебелината на филмите с увеличаване на съдържанието на DAB-Br в изследваните системи и на намаляване дебелина с нарастване съдържанието на DAB. Най-ясно изразени са ефектите при съотношение дендример:липид = 1:5. При тези условия е ясно изразено влиянието на дендримера върху кинетиката на изтичане на филмите. В присъствие на дендример в изследваните системи филмите изтъняват по-бавно и времето за достигане до черен филм се увеличава. Ефектът е по-ясно изразен при добавяне на DAB-Br. (гл. ас. д-р Христина Петкова)

2.2. Разработен е протокол за получаване на водни разтвори на амилоидни фибрили от глобуларен млечен белтък- β -лактоглобулин. Установена е способността на разтворите на амилоидните фибрили да стабилизират тънките течни (пенни) филми. Проведени са предварителни изследвания на свойствата на пенните филми от разтвори на амилоидни фибрили при постоянно ниско рН (рН =2) и различни фибрилни концентрации (0.02г/л, 0.05г/л, 0.1г/л, 0.2г/л и 2г/л). Изследвани са кинетиката на изтичане, стабилността и времената на живот на филмите. При едни и същи условия на концентрация и рН са проведени и паралелни контролни експерименти с пенни филми, но стабилизирани с β -лактоглобулин, за да се установят евентуални разлики в поведението на двата типа филми. Получена е съществена разлика в стабилността на филмите, в зависимост от концентрациите на разтворите от амилоидни фибрили и млечния белтък. При ниски концентрации (0.02г/л - 0.1г/л) филмите от разтвори на фибрили са значително по-стабилни от тези на β -лактоглобулин. При по-високите концентрации (0.2г/л - 2г/л), обратно, филмите от разтвори на фибрили са по-нестабилни от тези на чистия белтък. Проведени са и предварителни изследвания с динамично светоразсейване (DLS) на разпределението по размери и полидисперсността на разтвори на белтъка β -лактоглобулин преди и след инкубация при ниски и високи концентрации, съответно 0.2 г/л и 2 г/л. Отчетено е подобие в спектрите на двата типа разтвори. Резултатите показват наличието на няколко фракции, отговарящи на структури с различни размери. При ниски концентрации се регистрират три фракции в разпределението по размери в разтворите на β -лактоглобулин преди и след инкубация. При белтъчните разтвори преди инкубация се наблюдава чувствително присъствие на структури с размери отговарящи на единични мономерни. Докато при разтворите на β -лактоглобулин

след инкубация силно намалява количеството на мономерите и се забелязва увеличаване на формираните структури с размери от по няколко стотин нанометра - фибрили. При високите концентрации тенденцията се запазва, но и при двата типа разтвори се наблюдава увеличаване на броя на фракциите на четири като при разтворите на β -лактоглобулин след инкубация размерите на фибрилите нарастват спрямо тези регистрирани при ниските концентрации. (доц. д-р Любомир Николов, гл. ас. Георги Гочев, гл. ас. Христина Петкова, доц. д-р Камелия Камбурова)

2.3. Лецитините представляват смес от амфибилни фосфолипиди, които имат свойството да стабилизират както емулсии масло във вода, така и такива вода в масло. Те са предпочетен емулгатор в различни клонове на индустрията (хранителната, козметичната, фармацевтичната и др.) поради своят натурален произход, биоразградимост и хранителни ползи. Въпреки това, механизмите на действие на лецитините, като стабилизатори на емулсии от типа вода в масло не са напълно изяснени. В този аспект по-пълно охарактеризиране на процесите на стабилизация, както и въздействието на различни фактори (произход и състав на лецитина, тип маслена фаза, йонна сила и рН на водната фаза и други) върху емулгиращата способност на лецитините би била от съществено значение. Целта на настоящето изследване е изясняване на механизмите на действие на соев лецитин при стабилизация на емулсии от типа масло в вода, чрез моделно изследване на тънки течни емулсионни филми с микроинтерферометричния метод на Шелудко-Ексерова. Проследени са както динамичните така и равновесните свойства на емулсионните филми (кинетика на изтичане, време на живот на филмите, равновесна или дебелина на късане на филма). Проведени са също експерименти с тензиометър с профилен анализ РАТ-1, които демонстрират способността на соевия лецитин да се адсорбира на фазовата граница вода/масло, както и повърхностната дилатационна реология на формираните адсорбционните слоеве. Получени са резултати за зависимостта на динамичното повърхностно напрежение от концентрацията на соевия лецитин в концентрационен интервал 1×10^{-5} wt% до 5×10^{-2} wt%. Резултатите показват, че разтворите на соевия лецитин понижават значително равновесното междуфазово напрежение (до 12mN/m и 3mN/m) в сравнение с междуфазовото напрежение на чистия толуен/вода (което е 33mN/m) при същите условия. В резултат на тези изследвания са установени подходящи условия (концентрация на лецитин, добавка на електролит и други), които благоприятстват емулгиращата способност на соевия лецитин. (гл. ас. д-р Христина Петкова, гл. ас. д-р Димитринка Арабаджиева, доц. д-р Христо Христов, доц. д-р Пламен Чуков)

2.4. Проведено е микроинтерферометрично изследване на тънки течни филми от два типа суспензии на соев лецитин (SPC): в разтвор на 0.15M NaCl и във вода. Определено е средното време на живот на филмите при различни концентрации на лецитин в присъствие на 0.15M NaCl и е получена минималната концентрация, необходима за формиране на плътен адсорбционен слой на фазовата граница суспензия/въздух, над която се наблюдават само стабилни филми (0,1%). Измерени са дебелините на получените филми. Установено, че те не се различават съществено ($h=12-13$ nm). Получени са изотермите на разклинящото налягане от дебелината на филмите при две различни концентрации на Soy PC (0.1%, 1%). Определени са критичните налягания на късане, които нарастват съществено с концентрацията.

Измерена е дебелината на филмите, получени от суспензия на соев лецитин (0.1%) във вода при различни електролитни концентрации (0-0.5mol/L NaCl). Установена е

концентрацията електролит, необходима за получаване на черен филм. Получени са изотермите на разклинящото налягане при различни концентрации на лецитин (0.1%, 1%) и NaCl (0; 0,15; 0,5 mol/L). Установено е, че критичните налягания на късане нарастват с повишаване на концентрацията на Soy PC. При концентрация $C_{SPC} = 0.1\%$ стабилни са единствено филмите, образувани без електролит. В присъствие на електролит филмите са нестабилни и се късат при наляганията на образуване. При $C_{SPC} = 0.1\%$ стабилността на филмите съществено нараства. Присъствието на електролит в системата допълнително стабилизира филмите и те остават стабилни дори при максималните капилярни налягания, които могат да бъдат достигнати при конкретните експериментални условия.

Паралелно са изследвани кинетиката на адсорбция на соевия лецитин на фазовата граница суспензия/въздух, динамичното повърхностно напрежение и повърхностната дилатационна реология на получените адсорбционни слоеве.

Получените резултати са съществени за изясняване механизма на стабилизация на пени от суспензии на соев лецитин и контрол върху техните свойства. (гл. ас. д-р Христина Петкова, гл. ас. д-р Димитринка Арабаджиева, д-р Николай Панчев, доц. д-р Христо Христов, доц. д-р Пламен Чуков)

2.5 Изработена е микро-флуидна камера, конструирана за изследване на адхезията на кръвните клетки върху основата на камерата, когато върху нея има покритие от ендотелни клетки. Така конструираната камера представлява *in vitro* модел на съдова стена и ще позволи изследвания на патофизиологичните явления, когато са налице повишени взаимодействия между кръвните клетки и съдовата стена. С така разработената камера са проведени предварителни микроскопски изследвания, позволяващи да се изследват влиянието на хемодинамичното съпротивление върху ендотелния слой, както и адхезията на кръвните клетки, деформация на еритроцитите и левкоцитите при различни скорости на потока, както и агрегацията им при наличието на покритие от ендотелен слой върху стената на микрофлуидния канал на камерата. Проведените предварителни измервания показаха, че с тази камера може успешно да се изследва влиянието на монослойни или многослойни покрития от епителни клетки върху адхезия и реологията на кръвни проби върху слоя, както и ефекта на покритието върху реологичните параметри на кръвните клетки. Изследванията са в във връзка с Рамково споразумение между Лаборатория Биодинамика и Биореология, направление „Биомеханика” към Института по механика към БАН (Иzx. № 493/15.07.2016 г. – ИМех – БАН) и Секция „Повърхности и колоиди” на Института по физикохимия към БАН (Иzx. № 387/12.07.2016 г.- ИФХ – БАН). Изследванията ще продължат и през 2025 г. (доц. д-р Христо Христов, инж. Георги Иванов, доц. д-р Пламен Чуков, гл.ас. д-р Христина Петкова, проф. д-р Надя Антонова ИМех-БАН и проф. Румяна Цонева ИБФ-БАН).

2.6. Всички свойства на повърхностите (адсорбция, междуфазово напрежение, повърхностен електростатичен потенциал) зависят от геометрията на хетерогенната система. Ефектът от геометрията е от особено значение най-вече в случаи, при които характерният размер на хетерогенността (радиус на кривина R , дебелина на тънък течен филм h) е малък в сравнение с характерната дебелина на повърхностния слой. Например в случай на заредени повърхности това е Дебаевата дължина L_D .

Йонните повърхностно-активни вещества не се адсорбират в еднаква степен върху единична плоска повърхност и върху наноразмерни капки или върху много тънък филм. В повърхностната химия ефектът от ограничаването в дадено направление е известен като

режим на регулация на заряда: и двете и повърхностният заряд, и повърхностният електростатичен потенциал се изменят с промяна дебелината на филма h , като филмът изтънява при постоянен химичен потенциал. При приближаването на двете повърхности електростатичният потенциал, създаден от „първата“ повърхност, предизвиква повишение на повърхностния потенциал на „втората“ повърхност и обратно. При това положение, за да остане химичният потенциал постоянен, част от повърхностно активните йони се десорбират от повърхността на филма. Доказано е, че този ефект може при определени концентрации на ПАВ дори да предизвика фазов преход в повърхностния адсорбционен слой от течно-разтегнато в газообразно състояние. Изследванията са в сътрудничество с д-р Радомир Славчов от Queen Mary University of London, School of Engineering and Materials Science, London. (д-р Иглика Максимова).

2.7. Една от заложените цели в проекта е конструкция на пенен анализатор (ПА) за изучаване на пени. Към момента работата по дизайнът е във финалната си фаза и паралелно с това е в ход самата изработка на апаратурата. Получени са първите резултати за пени, стабилизирани от зелен сърфактант - лецитин. Посредством аериране чрез порьозна пластина G4 са изследвани стабилността на пени при 5 концентрации, с и без електролит NaCl. (д-р Николай Панчев, доц. д-р Христо Христов, гл.ас.д-р Христина Петкова, доц. д-р Пламен Чуков).

3. Публикации (пълно библиографско описание; да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата, но не се отчитат по други задачи от Плана)

1. P. Tchoukov and J. Czarnecki, Emulsions in Petroleum Industry and Role of Asphaltenes, *Chapter 12 in Emulsions: From single interfaces to applications*, Eds. R. Miller and E. Guzman, *Progress in Colloid and Interface Science*, CRC Press, *accepted*
2. G. Gochev, J. Zawala, P. Tchoukov, L. Nikolov, E. Mileva, Thin liquid emulsion films, *Chapter 6 in Emulsions: From single interfaces to applications*, Eds. R. Miller and E. Guzman, *Progress in Colloid and Interface Science*, CRC Press, *accepted*.
3. K. Khristov and P Tchoukov, Editorial for Special Issue “Amphiphilic Molecules, Interfaces and Colloids, Molecules”, *Molecules*, MDPI, *accepted*.

4. Изпълнявани проекти (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. „Изследване на антибактериалната активност и молекулните механизми на действие на нови дендримери”, КП-06-Н-51/11; 19.11.2021.
2. „Изследване действието на агрегати от протеини като стабилизатори на "меки" биолоиди" (номер ICPL/ 08/2024-2025), на проект за съвместни научни изследвания между Институт по физикохимия, БАН и Институт по катализ и химия на повърхностите, ПАН. (ръководител доц. д-р Любомир Николов).
3. Рамково споразумение между Лаборатория Биодинамика и Биореология, направление „Биомеханика” към Института по механика към БАН (Изх. № 493/15.07.2016 г. – ИМех – БАН) и Секция „Повърхности и колоиди” на Института по физикохимия към БАН (Изх. № 387/12.07.2016 г.- ИФХ – БАН).
4. Проект BG-RRP-2.012-0005-C01: „Изследване на структурата, свойствата и самоорганизацията на антенни олигоглицини във водна среда и на междуфазова граница с

цел използването им за очистване на води”; Процедура BG-RRP-2.012 - Финансиране на докторантури в областта на зелените и цифровите технологии за изпълнение на инвестиция С2.12 „Повишаване на иновационния капацитет на Българската академия на науките в сферата на зелените и цифровите технологии“ по Плана за възстановяване и устойчивост; Финансирано от ЕС - NextGenerationEU, Продължителността на проекта 04.06.2024 - 30.06.2026 г, Докторант: Едуарда Енчева; р-л: доц. Пламен Чуков (с участието на гл. ас. д-р Д. Арабаджиева, гл. ас. д-р И. Минков, в сътрудничество с проф. д-р Анела Иванова и д-р Стоян Илиев от Факултет по химия и фармация, СУ).

5. Проект BG-RRP-2.015-0009-C01: „Нов интегрален подход за оценка ефективността на зелени сърфактанти и механизмите на стабилизация на пени с приложение в индустрията“; Процедура BG-RRP-2.015 - Укрепване на изследователския потенциал чрез привличане и задържане на талантиви изследователи С2.12 „Повишаване на иновационния капацитет на Българската академия на науките в сферата на зелените и цифровите технологии“ по Плана за възстановяване и устойчивост.; Финансирано от ЕС - NextGenerationEU, Продължителността на проекта 31.10.2024 - 30.05.2026 год., Постдокторант д-р Николай Панчев; р-л: доц. Пламен Чуков (с участието на доц. д-р Христо Христов, гл.ас. д-р Христина Петкова)

5. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклада – устен или постерен (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. 8th Eurosummer School on Biorheology and Symposium on Micro and Nanomechanics of Cells, Tissues and Systems, 28-30.08. 2024г. Varna, Bulgaria, „Properties of Lecithin Stabilized Water-in-Oil Thin Films and the Role of Interfacial Rheology“ (Hristina Petkova, Dimitrinka Arabadzhieva, Khrsto Khrstov, Plamen Tchoukov), постерен доклад.
2. 8th Eurosummer School on Biorheology and Symposium on Micro and Nanomechanics of Cells, Tissues and Systems, 28-30.08. 2024г. Varna, Bulgaria, „Non-Newtonian behavior of complex fluids studied in nano/micro-scale confinements“ (Plamen Tchoukov), устен доклад.
3. 8th Eurosummer School on Biorheology and Symposium on Micro and Nanomechanics of Cells, Tissues and Systems, 28-30.08. 2024г. Varna, Bulgaria, „Methodological Aspects in Blood Rheology - From Experiments to Numerical Simulations and Instrument Development“ (N. Antonova), устен доклад.
4. ECIS 1-6 September 2024, Copenhagen, Denmark, „Charge regulation in liquid films stabilized by ionic surfactants”, Iglia Dimitrova, Radomir Slavchov. (poster)

6. Работещи по задачата през 2024 г.

гл. ас. д-р Христина Петкова, гл. ас. д-р Димитринка Арабаджиева, доц. д-р Христо Христов, доц. д-р Пламен Чуков, доц. д-р Любомир Николов, д-р Николай Панчев, гл. ас. Георги Гочев, доц. д-р Камелия Камбурова, д-р Иглика Максимова, инж. Георги Иванов (д-р Радомир Славчов от Queen Mary University of London, School of Engineering and Materials Science, London, проф. д-р Надя Антонова ИМех-БАН и проф. Румяна Цонева ИБФ-БАН)

Ръководител на задача: доц. д-р Пламен Чуков

Задача 3.2. ДИЗАЙН, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НА МЕЖДУФАЗОВИ ГРАНИЦИ И ФУНКЦИОНАЛНИ ТЕЧНИ СИСТЕМИ С ФУНДАМЕНТАЛНО И ПРИЛОЖНО ЗНАЧЕНИЕ

1. Научен проблем/същност на изследването (1-2 изречения)

1.1. Неспецифични взаимодействия между спайк гликопротеин на SARS-CoV-2 и моделни фосфолипидни мембрани, изследвани на междуфазова граница вода-въздух.

1.2. Обемна и повърхностна самоорганизация на двуантенни олигоглицини. Тематиката на извършената работа е фокусирана върху така наречените двуантенни олигоглицини, представляващи биосъвместими болаамфифилни вещества, изградени от централна хидрофобна част, към двата края, на която са присъединени симетрично две еднакви по дължина олигоглицинови вериги. Проведените изследвания са насочени към теоретично разглеждане на обемната самоорганизация на двуантенните олигоглицини във водна среда и експериментално охарактеризиране на адсорбционните и дилатационните реологични свойства на фазова граница масло/вода.

1.3. Адсорбция на йони върху монослое. Свойствата (или структурата) на междуфазовата граница се обуславят от пространственото и ориентационното разпределение на изграждащите я частици. Тези разпределения са все още нерешен проблем в науката, който изисква установяването на специфичните межумолекулни взаимодействия действащи в междуфазовите граници.

1.4. Адсорбция на флуорирани ПАВ. Амфифилните флуоровъглеродороди са актуална тема за изследване поради широкия им спектър от приложения, а също и от негативното им въздействие върху околната среда и здравето на хората. За да се предвиди съдбата им в околната среда, как да се използват по-икономично, да се разработят нови методи за пречистването им от води и т.н., е необходимо по-добро разбиране на физикохимичното им поведение.

2. Описание на основните резултати

2.1. Известно е, че първият контакт на SARS-CoV-2 с клетката се осъществява чрез спайк гликопротеин (Sp), в чиято структура е включен рецептор-свързващ домейн, който взаимодейства специфично (ключ-ключалка) с рецептор ACE2 на клетката, след което вирусното РНК навлиза в нея и се репликира. Наред с рецептор-базираното свързване, в литературата са описани примери на редица неспецифични взаимодействия на Sp с мембрани, които най-общо водят до частична или пълна дестабилизация на последните и могат да предизвикат патологии и странични ефекти, независими от вирусната репликация. Важността на проблема нараства, като се има предвид, че Sp може да се отдели от повърхността на вируса и да циркулира в свободен вид в организма. Целта на работата е комплексно изследване на неспецифичните взаимодействия между Sp на SARS-CoV-2 и моделни фосфолипидни мембрани от 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine DOPC (моно- и бислоеве) на междуфазовата граница вода-въздух, при различни пространствени суперпозиции на двата компонента: Sp в контакт с хидрофилната или с хидрофобната част на липида, или с двете едновременно, а също и при различни процедури за формиране на моделна мембрана: пенни бислоеве (Нютонови черни филми) и адсорбционни монослое от липозомни разтвори, и Лангмюирови монослое от липид-хлороформен разтвор. Използвани са Микроинтерферометричен метод за изследване на тънки течни филми, в

частност образуване на Нютонови черни филми, Тензиомертрия с профилен анализ с Повърхностна реология, Лангмюирова везна и DLS. Установено е, че взаимодействията DOPC/Sp са силно зависими от концентрацията Sp в случаите, когато той е в контакт с хидрофилната част на липида или едновременно с хидрофилната и хидрофобната части: (1) най-неочакваният резултат е, че в ограничена област на ниски концентрации Sp \sim 10-100 ng/mL протеинът образува равновесни монослое и Нютонови черни филми (бислое) с липида, чиято стабилност е максимална при 60 ng/mL Sp (100% стабилни черни филми); (2) при по-високи концентрации (2.4 μ g/mL Sp) смесените слоеве не само че не достигат равновесие, но предварително формирани стабилни мембрани губят плътността си, освобождавайки липидни структури в обема. Установен е двуетапен механизъм на ефекта на Sp на десорбиране на липидни молекули от липидния слой: (1) частично инкорпориране на протеина в липидния филм, последвано от (2) отстраняване на липидни молекули от слоя, като етапите не протичат само последователно, но и едновременно. (гл. ас. д-р Анна Гюрова, гл. ас. д-р Димирина Арабаджиева, д-р Иван Минков, доц. д-р Виктория Милкова)

2.2. Молекулно-динамично изследване на обемната самоорганизация. Теоретичната част е свързана с провеждане на класически атомистични молекулно-динамични симулации на система от единична молекула на определен вид двуантенен олигоглицин ($T_2-C_8-Gly_4$) в напълно заредено състояние във водна среда и три различни конфигурации на модел от 20 молекули на $T_2-C_8-Gly_4$ в същата среда. Подробно е обследвана обемната самоорганизация на болаамфифила във водна фаза. Описани са формата и размерите на получените агрегати. Анализирани са важни характеристики на системата като Н-връзки, кинетика на агрегиране, вторичните структури на пептидните елементи.

Получените резултати за системата от единична молекула на $T_2-C_8-Gly_4$ показват, че молекулата на олигоглицина е силно подвижна във водна среда и се групира в две основни конформации – линейна и огъната, от които огъната е по-стабилна.

В рамките на проведените МД симулации за моделите от 20 молекули $T_2-C_8-Gly_4$ е установено спонтанно самоорганизиране във водна среда и образуване на стабилни тектомерни структури. Структурата и морфологията на получените самоорганизиранни структури (тектомери) е идентична за трите различни конфигурации на голямата система. Образованите тектомери са сферични и имат средни размери \sim 2.80 nm. Основно значение за стабилизиране им имат големия брой водородни връзки, възникващи между олигоглициновите вериги, за сметка на отслабено вътрешномолекулно водородно свързване.

Механизмът на самоорганизация на $T_2-C_8-Gly_4$ във водна среда включва няколко основни етапа. Първоначално молекулите се групират и образуват няколко междинни клъстера. Следва постепенно увеличаване на размерите на най-големия клъстер чрез присъединяване на мономери или по-малки по размер клъстери. Финалният етап на процеса включва ясно обособяване на два клъстера с различни размери, тяхното приближаване в пространството и обединяване в крайна самоорганизирана структура.

Изследваните системи се характеризират с ясно изразена конформационна свобода и реализирането на голям набор от вторични структури, характерни за глицинови и полиглицинови остатъци.

Получените резултати от молекулно-динамичните симулации допълват и надграждат значително оскъдни теоретични изследвания, налични в литературата до момента и допринасят не само за по-пълното разбиране на свойства на двуантенните олигоглицини, но и за разширяване на възможностите за потенциалните им приложения.

Експериментално изследване на адсорбцията на фазова граница масло/вода.

Експерименталната част включва изследване на моделни системи на фазова граница хексан/вода на два вида двуантенни олигоглицини, ($T_2\text{-C}_8\text{-Gly}_4$ и $T_2\text{-C}_8\text{-Gly}_5$), които се различават структурно по дължината на олигоглициновите си вериги с един глицинов остатък. Основната цел на експерименталната работа е да се определи влиянието на различни рН - стойности на разтвори на олигоглицините (рН = 3.6, рН = 7.1 и нативно рН - на воден разтвор), както и влиянието на времето за инкубация (0, 2 и 24 h) след приготвянето на пробите върху адсорбционните и дилатационните реологични свойства на системите. Проведените аналогични изследвания за двата олигоглицина позволяват сравнение на поведението им при сходни условия и изясняване на влиянието на структурните различия върху свойствата им на фазовата граница.

Получените резултати за $T_2\text{-C}_8\text{-Gly}_5$ /хексан показват наличието на отчетлива зависимост на адсорбционните свойства от рН и времето за инкубация. Намаляване на стойностите на междуфазовото напрежение се установява с намаляване на рН и времето на инкубация. При системата $T_2\text{-C}_8\text{-Gly}_4$ /хексан се наблюдават систематично по-ниски стойности на междуфазовото напрежение в сравнение с $T_2\text{-C}_8\text{-Gly}_5$.

За разлика от свойствата на системата $T_2\text{-C}_8\text{-Gly}_5$ /хексан, при $T_2\text{-C}_8\text{-Gly}_4$ /хексан стойностите на междуфазовото напрежение намаляват при увеличаване на времето на инкубация и не зависят съществено от рН на средата на водната фаза. Тези различия в адсорбционните свойства на $T_2\text{-C}_8\text{-Gly}_4$ и $T_2\text{-C}_8\text{-Gly}_5$ предполагат наличието на различни механизми на адсорбция за двете системи.

Независимо от условията на средата и времето на инкубация, при двете изследвани системи ($T_2\text{-C}_8\text{-Gly}_4$ /хексан и $T_2\text{-C}_8\text{-Gly}_5$ /хексан) повърхностната дилатационна еластичност остава ниска и не зависи от честотата на приложените осцилации. Резултатите за моделните системи на $T_2\text{-C}_8\text{-Gly}_4$ и $T_2\text{-C}_8\text{-Gly}_5$ предоставят ценна информация, която може да бъде използвана за оптимизиране на експерименталните условия за получаване на стабилни емулсии и постигане на ефективен контрол върху процеса на емулгиране. Изследването на емулсионни системи, включващи различни двуантенни олигоглицини, и възможностите за техни приложения ще бъде обект на бъдещи изследвания. (Докторант Едуарда Енчева, гл. ас. д-р Димитринка Арабаджиева, гл. ас. д-р Иван Минков, доц. д-р Пламен Чуков, в сътрудничество с проф. д-р Анела Иванова и д-р Стоян Илиев от Факултет по химия и фармация, СУ)

2.3. Идеята на това проучване е да се сравни адсорбцията на различни електролити върху монослоеве от ПАВ с противоположен по посока диполен момент, но еднаква хидрофилна глава. В тази насока са измерени разтичащото налягане на алифатен додеканол ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$) и перфлуороалкилиран додеканол ($\text{C}_{12}\text{F}_{22}\text{O}$) върху различни електролитни разтвори (NaCl, KCl, NaBr). Резултатите показват, че повърхностният излишък на електролит (дефиниран спрямо еквимолекулярната повърхност на разтворителя) е по-нисък върху флуороалкохола, което е в качествено съгласие с линеаризирано взаимодействие между повърхностния диполен момент и йоните.

Част от резултатите по темата, изработени съвместно с колектива от БАН влизат в дисертационния труд на Боян Пейчев, „*Intrinsic surface dipole moment and surface dipole-ion interactions on fluid interfaces*“, с научен ръководител д-р Радомир Славчов, защитен на 09/Август/2024, в Queen Mary University of London.

Взаимодействието на диполния момент на повърхността и йоните далеч не е единствената причина за тяхната адсорбция или десорбция от повърхността. Тук отново има

цяла редица от ефекти, които обуславят афинитета на йони към повърхности. При това в зависимост от структурата на йоните и на повърхността различни взаимодействия играят роля. На вода/въздух, за големи органични йони (т.е. повърхностно активни йони), хидрофобните сили доминират всички останали взаимодействия. От друга страна, повърхностно неактивното поведение на малки неорганични йони, при не твърде високи концентрации, се определя от комбинация от сили на изображението, сили на хидратация (или дехидратация) и електростатика. На по-сложни повърхности (например монослоеви), както и за междинни по свойства и размер йони (sticky ions) или много високи концентрации, има редица допълнителни ефекти, които влияят върху повърхностната концентрация на йоните.

Всичко това е в обзора на една от основните тематики на разширената група на д-р Славчов. Вече над десетилетие се работи по тази задача и са публикувани редица статии по темата, част от които са изработени в сътрудничество с нашия колектив от БАН. Съответно бяхме поканени от Langmuir да подготвим „Feature Articles“ обобщаваща резултатите на групата по темата (R. Slavchov, B. Peychev, & I. Minkov. Langmuir 2024 40 (33), 17170-17189).

За определянето на повърхностния излишък на йони върху монослоеви е нужно да се знае разтичащото налягане на ПАВ като функция на електролитната концентрация. Съответно, в рамките на продължаващия труд с додеканолните монослоеви и вече публикувания през 2023 труд за адсорбция на NaCl върху DPPC, основната експериментална задача беше определянето на разтичащо налягане на ПАВ.

В типичния експеримент, ПАВ се нанася на повърхността в излишък (в нашия случай под формата на кристали) и се мери повърхностното напрежение/налягане. Алифатният додеканол се различа моментално, но твърде голямата му разтворимост във вода води до завишена несигурност в измерването. За да избегнем ефекти свързани с разтварянето на алкохола от повърхността към обема и да повишим точността на измерването сме наситили подложката с додеканол предварително. От друга страна флуороалкохола се различа по повърхността много бавно (от порядъка на дни). Това е проблематично за текущата установка тъй като влажността и чистотата на въздуха не се контролират. Анализът на кинетичните криви показва, че повърхностното налягане минава през бърза фаза (1-2 часа) която отговаря на почти целият спад на повърхностното напрежение и бавна фаза (релаксация до равновесие) в която повърхностното налягане може или да спада или да се покачва. Това ни позволява, за това ПАВ, да не чакаме достигане на равновесие, а да мерим до влизане в бавната фаза и да усредним повърхностното налягане на съответните плато. По този начин елиминираме множество грешки, които следват от твърде дългите времена на експеримента. DPPC се държи по трети изцяло различен начин и въобще не се различа при стайна температура. Установихме, че накапването на малки количества хлороформ на повърхността спомага на фосфолипида да се разтече. Всички тези тънкости на трите специфични случая, заедно с дискусия на протичащите процеси и анализ на грешките, ги описахме и публикувахме в *Molecules* (B. Peychev, D. Arabadzhieva, I. Minkov, I. Dimitrova, E. Mileva, S. Smoukov, & R. Slavchov. *Molecules* 2024 29 (17), 4004.). (д-р Боян Пейчев, гл. ас. д-р Димиринка Арабаджиева, д-р Иван Минков, д-р Иглика Максимова, изследванията са в сътрудничество с колегите д-р Радомир Славчов и д-р Стоян Смуков от *Queen Mary University of London, School of Engineering and Materials Science, London*).

2.4. Хидрофобността на флуорирани ПАВ в системите вода/масло е особено чувствителна към един ключов термодинамичен параметър: свободната енергия на пренос на перфлуорометиленова група от маслото към водата. Стойностите на енергията на пренос

за $-CF_2-$ остатък, посочени в литературата, варират с повече от $\pm 25\%$. Поради експоненциалната зависимост между тази енергия и константите на адсорбция или коефициентите на разпределение, подобна вариация в стойностите може да доведе до грешки от цял порядък при предсказаното разпределение на флуорираните молекули. Ние предлагаме решение на този проблем, чрез експериментално определяне на хидрофобния ефект на $-CF_2-$ група с по-голяма точност от наличните понастоящем данни. Енергията на преноса се определя чрез измерване на междуфазовото напрежение на вода|хексан за водни разтвори на късоверижни флуоротеломерни алкохоли. Получени са стойности за свободната енергия на пренасяне на $-CF_2-$ група от маслото към водата при три различни температури 288,15 K, 293,15 K и 303,15 K. (*д-р Боян Пейчев, гл. ас. д-р Димитринка Арабаджиева, д-р Иван Минков, изследванията са в сътрудничество с колегите д-р Радомир Славчов и д-р Стоян Смуков от Queen Mary University of London, School of Engineering and Materials Science, London*)

3. Публикации (пълно библиографско описание; да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата, но не се отчитат по други задачи от Плана)

1. Slavchov, Radomir Iliev, Boyan Peychev, and Ivan Minkov. "Electrolytes at Uncharged Liquid Interfaces: Adsorption, Potentials, Surface Tension, and the Role of the Surfactant Monolayer." *Langmuir* 40(33) (2024): 17170-17189. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c01388>; Q1.
2. Peychev, Boyan, Dimitrinka Arabadzhieva, Ivan L. Minkov, Iglia M. Dimitrova, Elena Mileva, Stoyan K. Smoukov, and Radomir I. Slavchov. 2024. "Measuring the Equilibrium Spreading Pressure — A Tale of Three Amphiphiles." *Molecules* 29(17) (2024): 4004. <https://doi.org/10.3390/molecules29174004>; Q1
3. Peychev, Boyan, Dimitrinka Arabadzhieva, Ivan L. Minkov, Elena Mileva, and Radomir I. Slavchov, Quantifying the Hydrophobic Effect per CF_2 Moiety from Adsorption of Fluorinated Alcohols at the Water/Oil Interface, *Molecules* 29(7) (2024): 1421. <https://doi.org/10.3390/molecules29071421>; Q1
4. G. Georgiev, I. Minkov, K. Balashev, The Langmuir Monolayer as a Model Membrane System for Studying the Interactions of Poly(Butyl Cyanoacrylate) Nanoparticles with Phospholipids at the Air/Water Interface, *Membranes* 14(12) (2024): 254. <https://doi.org/10.3390/membranes14120254>; Q2.

4. Изпълнявани проекти (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

5. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклада – устен или постерен (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. „Теоретично изследване на самоорганизацията на двуантенен олигоглицин в обемна водна фаза“, Едуарда Енчева, Стоян Илиев, Анела Иванова, Елена Милева, XXII Национална конференция по химия за студенти и докторанти, Софийски университет „Св. Климент Охридски“, Факултет по химия и фармация, 15 – 17 май 2024, София, устен доклад

2. „Молекулно-динамично изследване на обемна самоорганизация на двуантенен олигоглицин във водна среда“ Едуарда Енчева, защита на дипломна работа за присъждане на ОКС „Магистър“, с научни ръководители - проф. д-р Анела Иванова и проф. д-р Елена Милева, и научен консултант – д-р Стоян Илиев, Софийски университет „Св. Климент Охридски“, Факултет по химия и фармация, 5 юли 2024, София, устен доклад
3. „Молекулно моделиране на обемна самоорганизация на двуантенен олигоглицин във водна среда“, Едуарда Енчева, Стоян Илиев, Анела Иванова, Пламен Чуков, Седма научна конференция за студенти, докторанти и млади учени „Предизвикателства в Химията“, Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“, Ректорат, 18 – 19 октомври 2024, Пловдив, устен доклад
4. „Self-Assembly of Antennary Oligoglycines: From Concept to Application“, Eduarda Encheva, Dimitrinka Arabadzhieva, Ivan Minkov, Plamen Tchoukov, Седма научна конференция за студенти, докторанти и млади учени „Предизвикателства в Химията“, Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“, октомври 18 - 19, 2024, Пловдив, постерен доклад
5. „Adsorption of two-antennary oligoglycine at hexane/water and air/water interfaces“, Eduarda Encheva, Dimitrinka, Arabadzhieva, Ivan Minkov, Plamen Tchoukov, научна сесия „Климентови дни“, Софийски университет „Св. Климент Охридски“, Факултет по химия и фармация, 21 ноември 2024г., постерен доклад
6. Investigation of the interaction of the hydrophobic drug indomethacin with bulk aggregates of biantennary oligoglycine as a model drug delivery system”, I. Minkov, E. Encheva, D. Arabadzhieva, V. Petrov, E. Mileva, Първа годишна конференция по проект SUMMIT (Sofia University Marking Momentum for Innovation and Technological Transfer) на Софийския университет, 23-25 април 2024 г. устен доклад

6. Работещи по задачата през 2024 г.

доц. д-р Пламен Чуков, гл. ас. д-р Димитринка Арабаджиева, гл. ас. д-р Анна Гюрова, докторант Едуарда Енчева, д-р Иван Минков, д-р Иглика Максимова, д-р Боян Пейчев, доц. Виктория Милкова, проф. д-р Анела Иванова и д-р Стоян Илиев от Факултет по химия и фармация, СУ и д-р Радомир Славчов и д-р Стоян Смуков от Queen Mary University of London, School of Engineering and Materials Science, London.

Ръководител на задача: гл. ас. д-р Димитринка Арабаджиева

Задача 3.3. СИНТЕЗ, СТАБИЛНОСТ И ЕЛЕКТРИЧНИ СВОЙСТВА НА КОЛОИД-ПОЛИМЕРНИ СИСТЕМИ С ПРИЛОЖЕНИЕ В ИНДУСТРИЯТА, ЕКОЛОГИЯТА И МЕДИЦИНАТА

1. Научен проблем/същност на изследването (1-2 изречения)

1.1. Анतिकоронавирусна активност на стабилизирани с хитозан липозомни наноносители, натоварени с природни екстракти от българската флора.

1.2. Капсулиране на кофеин в комплекси (хидрогелове) от биополимери с рН-зависим заряд за контролирано освобождаване на кофеина като инхибитор на корозия в защитно цинково покритие върху стомана. Целта е да се използват материали и процедура за капсулиране на кофеина, които не замърсяват околната среда.

1.3. Получаване на полимерни наноконтейнери, съдържащи наночастици от цинков оксид със и без добавен корозионен инхибитор кофеин, които могат да се вграждат чрез електро-отлагане в цинково покритие за осъществяване на комбинирана защита от корозия на стомана в неутрална хлор съдържаща среда.

1.4. Синтез на композитни частици от два биополимера - хитозан (полизахарид) и желатин (полипептид) с „ядро“ от цинков оксид, за получаване на био-съвместими и корозионно устойчиви покрития на стомани с приложения в индустрията и медицината.

1.5. Изследване на кинетиката на амилоидна агрегация чрез проследяване на промяната в полидисперсността на смесена суспензия на А β пептид и нанолипозоми съдържащи хомотаурин (анти-амилоиден агент).

2. Описание на основните резултати

2.1. С цел разработване на нови антивирусни медикаменти с висока ефективност и минимални странични ефекти, многокомпонентни растителни (билкови) екстракти са енкапсулирани в липозоми, които на свой ред са стабилизирани с хитозан. Екстрактите от черен бъз, очибелец, чесън, конски кестен и женско биле са избрани въз основа на тяхната висока антикоронавирусна активност, установена в предишно изследване. Наред с предимствата на растителните екстракти и в частност на полифенолите и флавоноидите, които са важни активни съставки, те имат редица недостатъци, като: ниска стабилност срещу външни условия (окисление, температурни промени, йонна сила, рН и др.), ниска биодостъпност (слаба чревна адсорбция), ограничена водоразтворимост и др. За да се преодолеят недостатъците и да се запазят активните компоненти до доставянето им, са изследвани различни варианти на липозомни наночастици като потенциални носители, стабилизирани с три вида хитозани. Липозомите с екстракти са охарактеризирани физикохимично чрез DLS и електрокинетика, като получените размери са сравними с тези на празни липозоми (~200-260 nm), а ζ -потенциалът е по-нисък, което показва, че част от активните съставки са адсорбирани на повърхността или са инкорпорирани в хидрофилната част на липидния бислой. След стабилизиране на частиците с хитозан е установено, че оптималната концентрация хитозан за целта е 0.1 mg/mL. Не е открита корелация между молекулната маса на хитозана и размера на обвитите липозоми. Количеството енкапсулиран екстракт е оценен на база общо съдържание на флавоноид и на полифенол по колориметрични методи, и е изчислена ~100% ефективност на енкапсулиране, която се дължи на афинитета на полифенолите към липидни структури. Количеството на освободен

от липозомите керсетин (полифенол) във физиологичен разтвор при 37 °C за 24 часа е оценено на ~42%. Цитотоксичността на капсулираните екстракти е много по-ниска в сравнение с некапсулираните екстракти. Установено е, че антикоронавирусната активност на стабилизирани липозоми с растителни екстракти се увеличава няколко пъти в сравнение с тази на чистия екстракт, като ефектът е най-голям при липозоми с екстракт от конски кестен. Резултатът се дължи на успешното запазване на екстрактите от външните условия до доставянето им, благодарение на обвивката им. Антикоронавирусното действие е наблюдавано през вътреклетъчните етапи на вирусна репликация, а не при външна адсорбция на вирионите върху клетките, което е доказателство, че липозомите функционират само като носители на активните съставки. (гл. ас. д-р Анна Гюрова, доц. д-р Виктория Милкова, д-р Иван Илиев от Институт по експериментална морфология, патология и антропология с музей, доц. д-р Нели Вилхелмова-Илиева, д-р Н. Лазарова-Здравкова, доктрант Виктор Рашев, д-р Л. Симеонова от Институт по микробиология, БАН)

2.2. Капсулите са получени чрез образуване на комплекси между два противоположно заредени полизахарида - хитозан и натриев алгинат, в присъствието на нетоксичен свързващ агент натриев полифосфат и кофеин. Определени са размерите и заряда на получените наноконтейнери с кофеин във водна суспензия и в сулфатен цинков електролит, и е показано, че те могат да се отлагат съвместно с цинк върху стоманен електрод. Измерено е количеството на захванатия в капсулите кофеин, както и това на освободен кофеин в слабо кисела (при рН 4 и рН 5) и в неутрална (при рН 7) корозионна среда (3.5% NaCl). Чрез електро-отлагане е получено хибридно цинково покритие с вградени наноконтейнери с кофеин и антикорозионните му характеристики са сравнени с тези на чисто цинково покритие върху стомана и на покритие с вградени комплекси от двата биополимера без кофеин. Показано е, че наличието на кофеин в покритието повишава около 2 пъти корозионното му съпротивление в сравнение с останалите две покрития след 40-дневен престой в хлор съдържаща корозионна среда. (дхн Цецка Радева, доц. д-р Камелия Камбурова, доц. д-р Нели Божкова, проф. д-р Николай Божков)

2.3. Стабилни суспензии от положително заредени наноконтейнери, съдържащи наночастици от цинков оксид и кофеин, са получени при спонтанно комплексообразуване на противоположно заредени полизахариди в слабо кисела водна среда (рН 4.5) в присъствието на свързващ агент натриев полифосфат. Определени са количествата на кофеин в наноконтейнерите, както и тези на освободения кофеин в зависимост от рН на моделна корозионна среда (3.5% NaCl). Получените наноконтейнери са вградени в матрицата на стандартно цинково покритие чрез електро-отлагане от слабо кисел сулфатен цинков електролит. Анализирани са морфологията на повърхността и елементния състав на получените хибридни покрития преди и след третирането им в корозионната среда, както и тъгълът на омокряне на повърхността на покритията с добавен и без добавен кофеин. Установено е, че повърхността на покритието е по-гладка и по-хидрофобна при наличие на кофеин в сравнение с покритието с вградени наноконтейнери без кофеин. Корозионната защита на стоманата с хибридни покрития е по-добра след 40-дневен престой в корозионна среда в сравнение с чисто цинково покритие, като тя е по-висока с около 30% и 47%, съответно, в отсъствие и присъствие кофеин. (дхн Цецка Радева, доц. д-р Камелия Камбурова, доц. д-р Нели Божкова, проф. д-р Николай Божков)

2.4. Наночастици от цинков оксид са капсулирани в полимерни комплекси от хитозан и желатин, получени по описана в литературата процедура с малки изменения. Проведени са измервания за определяне на влиянието на концентрациите на двата биополимера върху размерите и заряда на композитните частици, получени в слабо кисела водна среда (pH 4.5), съдържаща 1% оцетна киселина и 79% етилов алкохол. Предварителните резултати показват, че при съотношение 1:2 между тегловните концентрации на хитозан и желатин се формират стабилни суспензии от положително заредени композитни частици с размери под 300 nm и зета-потенциал ~ 40 mV, подходящи за електрофоретично отлагане върху повърхността на стомана. Направен е опит за отлагане на получените нанокompозити върху стомана. Работата е в ход. (д-р Цеца Радева, доц. д-р Камелия Камбурова, доц. д-р Нели Божкова, проф. д-р Николай Божков)

2.5. Изследвана е за първи път агрегацията на амилоидни пептиди в присъствие на композитни липозоми натоварени с анти-амилоиден агент. Появата на първите агрегати и еволюцията в агрегационния процес на A β е проследена индиректно чрез промяна на стандартните персентили (D10, D50 и D90) получени при анализ на разпределението на частиците по размер. Нанолипозомите са формирани от 1,2-dioleoyl-sn-glicero-3-phosphocholine (DOPC) и допълнително са стабилизирани чрез електростатична адсорбция на κ -карагенан. Размерът и заряда на получените структури, както и тяхната стабилност са определени с динамично светоразсейване. Количеството хомотаурин вградено в липозомите и ефикасността му на капсулиране са определени с UV-vis спектрофотометрия. Според проведените кинетични експерименти първите агрегати могат да бъдат регистрирани около 30 мин. след смесването на липозомите и пептидния разтвор. В случай, че в липозомите е капсулиран хомотаурин, фракцията на по-големите частици (или агрегати) се запазва почти постоянна в хода на експеримента (5 часа), докато в присъствие на „празни“ липозоми размера на близо 90 % от частиците продължава да нараства. (доц. д-р Камелия Камбурова, доц. д-р Ивайло Димитров, гл. ас. д-р Фейзим Ходжаоглу, доц. д-р Виктория Милкова)

3. Публикации (пълно библиографско описание; да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата, но не се отчитат по други задачи от Плана)

1. Gyurova, A., Milkova, V., Iliev, I., Lazarova-Zdravkova, N., Rashev, V., Simeonova, L., Vilhelmova-Ilieva, N., Anti-Coronavirus Activity of Chitosan-Stabilized Liposomal Nanocarriers Loaded with Natural Extracts from Bulgarian Flora, *Life*, 2024, 14, 1180, Q2.
2. Kamburova K., Boshkova N., Radeva Ts., Shipochka M., Boshkov N., Chitosan–Alginate Nanocontainers with Caffeine as Green Corrosion Inhibitors for Protection of Galvanized Steel, *Crystals*, 2024, 14, 660-676. <https://doi.org/10.3390/cryst14070660>, Q2.
3. Kamburova K., Dimitrov I.L., Hodzhaoglu F., Milkova V., Investigation of the Aggregation of A β Peptide (1-40) in the Presence of κ -Carrageenan-Stabilised Liposomes Loaded with Homotaurine, *Molecules*, 2024, 29, 3460-3474. <https://doi.org/10.3390/molecules29153460>. Q1
4. Milkova, V.; Boshkova, N.; Grancharov, G.; Stoilova, O.; Boshkov, N. Corrosion Behavior of Hybrid Zinc Coatings Based on Chitosan and Corrosion Inhibitor BTA: Effect of the Molecular Weight and ζ -Potential. *Coatings* 2024, 14, 495. doi: [10.3390/coatings14040495](https://doi.org/10.3390/coatings14040495), Q2

5. Viktoria Milkova, Petar Martinov, Neli Vilhelmova-Ilieva, Ivan Iliev, Antiviral activity, cytotoxicity and phototoxicity of curcumin-loaded carriers and their potential application in the therapy of glaucoma, *Polysaccharides* (submitted, under review)

6. V. Milkova, Experimental study of the interaction of silica nanoparticles with a phospholipid membrane, *Sci.* (submitted, under review)

4. Изпълнявани проекти (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. „Дизайн на “сини” функционални структури с потенциално приложение в терапията срещу Болестта на Алцхаймер“ договор с ФНИ № КП-06-КОСТ/8 при изпълнението на COST Action CA18238 “European transdisciplinary networking platform for marine biotechnology” (Ocean4Biotech), 2019-2024. Ръководител В. Милкова (участници К. Камбурова, И. Димитров, Ф. Ходжаоглу)

2. Договор Д01-322/30.11.2023 МОН на тема: 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)) (2023-2025), ръководител В. Цакова (участници К. Камбурова и др.)

5. Участие в конференции – наименование на конференцията, време и място на провеждане, заглавие на доклада, автори (подчертан презентиращ автор), вид на доклада – устен или постерен (да се напишат и отбележат и тези, които не са по задачата)

1. IX International Science Conference Summer Session INDUSTRY 4.0, 26-29.06.2024, Varna, Bulgaria; “Biosynthesis of ZnO Nanoparticles as Potential Corrosion Inhibitors”, D. Stoyanova, I. Stambolova, M. Shipochka, O. Dimitrov, P. Markov, K. Kamburova, Ts. Radeva - постер

2. BELCHEM 2024: Electrochemistry for environmental protection, life quality improvement and sustainable energy, 25-28.09.2024, Haskovo, Bulgaria; “Polysaccharide-based nanocarriers for entrapment of corrosion inhibitors”, Kamelia Kamburova, Tsetska Radeva, Nelly Boshkova, Nikolai Boshkov – устен доклад

3. 4th International Conference on Nanomaterials Applied to Life Sciences 2024 (NALS 2024), 14-16.02.2024, Granada, Spain; “Controlled aggregation of amyloid β peptide in the presence of homotaurine-loaded nanoliposomes”, Viktoria Milkova, Kamelia Kamburova, Ivaylo Dimitrov, Feyzim Hodzhaoglu - устен доклад

4. „Получаване на моделни oil-core полимерни носители подходящи за капсулиране на куркумин с потенциално приложение при лечението на глаукома“, П. Мартинов, В. Милкова, Седма научна конференция за студенти, докторанти и млади учени „Предизвикателства в Химията“, Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“, Ректорат, 18 – 19 октомври 2024, Пловдив, устен доклад

5. КОЛОКВИУМ "Акад. Р. КАИШЕВ" на Институт по физикохимия, БАН, 09.07.2024, „Агрегация на А β пептид (1-40) в присъствие на нанолипозоми съдържащи хомотаурин“, К. Камбурова, И. Димитров, Ф. Ходжаоглу, В. Милкова - устен доклад

6. Работещи по задачата през 2024 г.

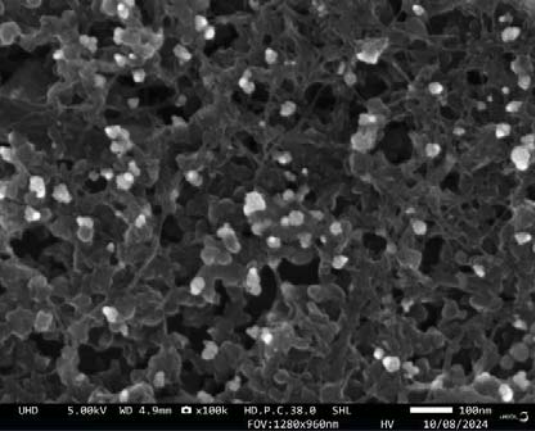
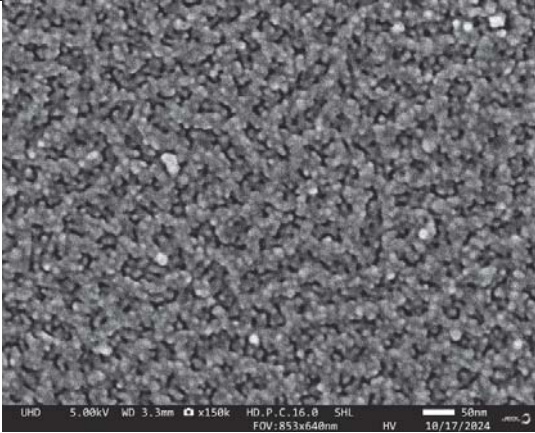
доц. д-р Виктория Милкова, доц. д-р Камелия Камбурова, дхн Цецка Радева, студент Петър Мартинов, доц. д-р Ивайло Димитров, гл. ас. д-р Анна Гюрова, гл.ас. д-р Фейзим Ходжаоглу, доц. д-р Нели Божкова, проф. д-р Николай Божков, д-р Иван Илиев от Институт по експериментална морфология, патология и антропология с музей, доц. д-р Нели Вилхелмова-Илиева, д-р Н. Лазарова-Здравкова, доктрант Виктор Рашев, д-р Л. Симеонова от Институт по микробиология, БАН)

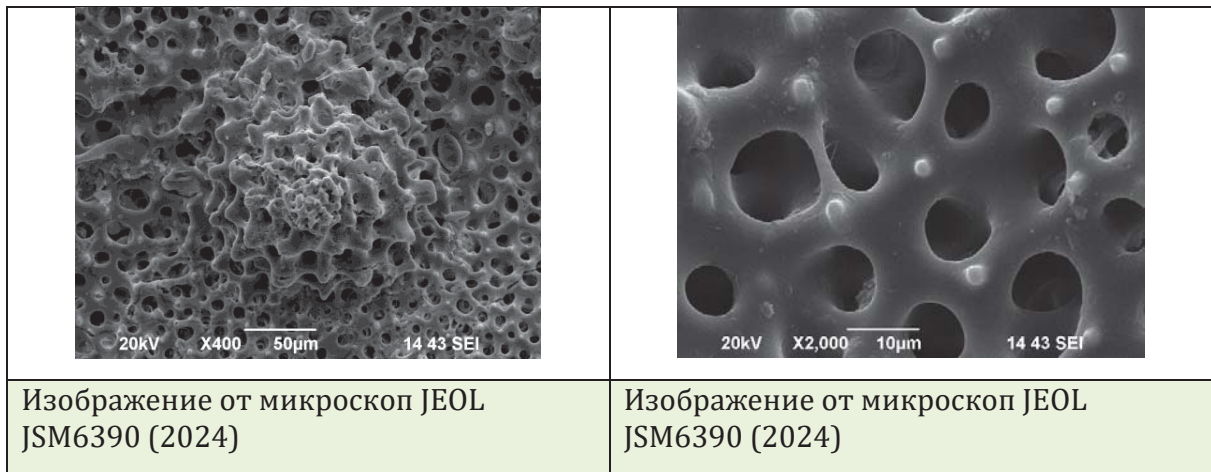
Ръководител на задача: доц. д-р Виктория Милкова

Лаборатория „Електронна микроскопия и микроанализ“

1. Състояние на апаратурата

През 2024 година успешно и пълноценно започна използването на придобитото през 2023 година ново оборудване, а именно модернизацията към електронен микроскоп JEOL JSM 6390 – нов енергийнодисперсивен спектрометър, който работи без течен азот (с финансовата помощ и подкрепа на проект BG05M2OP001-1.002-0019: „Чисти технологии за устойчива околна среда – води, отпадъци, енергия за кръгова икономика“). Успешно и пълноценно започна използването и на последно поколение сканиращ електронен микроскоп с полева емисия на електрони JEOL IT800SHL (пуснат в работа в блок 29 на НК1, БАН), закупен с финансовата подкрепа на проект BG05M2OP001-1.001-0008: „Национален център по мехатроника и чисти технологии“. Към момента всички налични електронни микроскопи (JSM 6390 и IT800SHL), както и всички оптични (Stemi 305, Axioscope 5 и LSM 900) работят нормално. Трябва да се отбележи, че лазерната конфокална система LSM 900 не е използвана пълноценно поради обслужването на останалите микроскопи – нещо, което задължително трябва да бъде променено през 2025 г., тъй като не липсва интерес към възможностите на LSM 900. Предвижда се в началото на 2025 г. да бъде проведено второ обучение за работа с тази система.

	
Изображение от микроскоп JEOL IT800SHL (увеличение x 100 000, образец от В. Цакова, ИФХ) (2024)	Изображение от микроскоп JEOL IT800SHL (увеличение x 150 000, образец от Б. Цанева, ТУ) (2024)



2. Сервизна дейност на лабораторията.

В лабораторията се обслужват повечето от научните задачи на ИФХ - текущи и такива по договори с ФНИ и ОП (около 300 часа за годината), както и работа с външни клиенти (около 100 часа за годината). През 2024 година основни клиенти на лабораторията извън системата на БАН бяха: Софийски университет „Св. Климент Охридски“, Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“, Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, Химикотехнологичен и металургичен университет - София. Услуги от лабораторията са използвани и от следните фирми: Интегрейд, Мед Индъстри, Техкерамик, Софарма, Алред, Бул Био и др. Извършени са изследвания и за следните институти на БАН: 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 електрохимия и енергийни системи, Институт по електроника и Институт по минералогия и кристалография.

3. Публикации (без тези, отчетени вече по научните задачи на ИФХ)

1. Dolashka, P., Marinova, K., Petrov, P., Petrova, V., [Ranguelov, B.](#), [Atanasova-Vladimirova, S.](#), Kaynarov, D., Stoycheva, I., Pisareva, E., Tomova, A., Kosateva, A., Velkova, L., Dolashki, A. Development of CuO Nanoparticles from the Mucus of Garden Snail Cornu aspersum as New Antimicrobial Agents. *Pharmaceuticals* 17, 4, 506, 2024

Слузта на градинския охлюв *Cornu aspersum* съдържа голямо разнообразие от биологично активни съединения с доказано приложение при лечение на различни заболявания като рак, язви, рани и др. Някои от тези биологично активни съединения участват в зеления синтез на медни, сребърни и златни наночастици. Изследването представя успешен метод за прилагане на слуз от *Cornu aspersum* като биоредуциращ агент на меден сулфат и като биостабилизатор на получени наночастици от меден оксид.

2. Marinova, V., Minev, N., Napoleonov, B., Karashanova, D., Rafailov, P., Kovacheva, D., Strijkova, V., [Ranguelov, B.](#), Mussi, V., Fuscaldo, W., Zografopoulos, D.C., Dimitrov, D. PdSe₂ single crystals synthesized by the self-flux method. *Journal of Crystal Growth* 643, 127812, 2024

Изследван е синтезът на кристали от паладиев диселенид с двумерна слоеста структура, които притежават отлични електрон-транспортни свойства и потенциал за използването им в интегрирани оптични и електрооптични приложения, полеви транзистори и широколентови поляризационно-чувствителни фотодетектори и сензори.

3. Napoleonov, B., Petrova, D., Minev, N., Rafailov, P., Videva, V., Karashanova, D., [Ranguelov, B.](#), [Atanasova-Vladimirova, S.](#), Strijkova, V., Dimov, D., Dimitrov, D., Marinova, V. Growth of monolayer MoS₂ flakes via close proximity reevaporation. *Nanomaterials* 14, 1213, 2024

Изследван е двустъпален синтез на тънки слоеве от молибденов дисулфид и потенциалното им приложение в електроника, фотоника и катализ.

4. Rafailov, Peter, Mehandzhiev, Vladimir, Sveshtarov, Peter, Blagoev, Blagoy, Terziyska, Penka, Avramova, Ivalina, Kirilov, Kiril, [Ranguelov, Bogdan](#), [Avdeev, Georgi](#), Petrov, Stefan, Lin, Shiuan Huei. Atomic Layer Deposition Growth and Characterization of Al₂O₃ Layers on Cu-Supported CVD Graphene. *Coatings* 14, 6, 662, 2024

Изследвани са свойствата на хетероструктурата двуалуминиев триоксид/графен, комбинираща изолационни и проводящи свойства, с потенциално приложение в областта на наноелектрониката, сензорите и оптоелектрониката.

5. Stamboliyska, B., Tapanov, S., Velcheva, E., [Atanasova-Vladimirova, S.](#), [Ranguelov, B.](#), Guncheva, M., Stoyanov, S., Yancheva, D.. Materials and Techniques of the Mural Paintings in the Church-Ossuary of the Rila Monastery, Bulgaria. *Minerals* 14, 1115, 2024

Изследвани са стенописите в църквата костница „Въведение Богородично“, част от най-значимия рилски манастирски комплекс в България, рисувани от художници от Атон през 1795 г. Показано е, че цветовата палитра на картините е съставена от пигменти, традиционни за стенописите на православните църкви, като естествени пигменти, включително жълта охра, червена охра, зелена пръст и калцит, както и други исторически пигменти със синтетичен произход, включително червено олово, цинобър и т. нар. вердигрис.

6. Boshkova, N., Grancharov, G., Shipochka, M., Avdeev, G., Atanasova-Vladimirova, S., Stoilova, O., Boshkov, N., Hybrid Zinc Coatings with Improved Corrosion Resistance Based on Chitosan Oligosaccharides. *Metals* 14, 636, 2024

Изследвани са хибридни покрития на основата на ZnO във водоразтворими хитозанови олигозахариди като дисперсна среда. Този смесен слой осигурява „бариерен“ ефект срещу агресивните хлорни йони.

7. Titorenkova, R., Dimitrov, T., Antonov, D., Tzvetanova, Y., Tsvetanova, L., Piroeva, I. Augite-based ceramics obtained by solid-state sintering of loess. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 59, 6, 1443–1450, 2024

Изследван е лъс от Дунавската равнина като суровина за твърдотелен синтез на керамика. Керамиката е получена при три стойности на температурата: 1000 °C, 1100 °C и 1200 °C. Когато към лъса се добавят магнезий и натрий, получената след синтероване жълтеникаво-бежова керамика е пореста и с преобладаващ пироксен авгит в състава.

8. Yaneva, B., Shentov, P., Bogoev, D., Mutafchieva, M., Atanasova-Vladimirova, S., Dimitrov, K., Vladova, D. Gingival Margin Damage During Supragingival Dental Polishing by Inexperienced Operator. *J. Funct. Biomater.* 15, 12, 374, 2024

Супрагингивалното полиране е част от нехирургичната пародонтална терапия. Въздействието е изследвано чрез хистологични изследвания и сканираща електронна микроскопия. Резултатите от проучването показват, че полирането е безопасно за зъбите на пациента.

9. Yanakieva, D., Encheva, S., Stanchev, H., Tzvetkov, P., Atanasova-Vladimirova, S., Gospodinov, N., Nesheva, L. Natural arsenic bronze from the Varten Kamak copper occurrence, SW Bulgaria. *Review of the bulgarian geological society*, 85, 2, 132–135, 2024

Проби от природен арсенов бронз са изследвани с XRD и сканираща електронна микроскопия (SEM-EDS). Резултатите показват, че анализираното вещество е еднофазен твърд разтвор на Cu и As със съдържание на As до 3.77%, който според приетата номенклатура на археометалурзите се нарича арсенов бронз.

4. Изпълнявани проекти

ИНФРАМАТ, координатор - Весела Цакова, участници - Богдан Рангелов, Стела Атанасова.

5. 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. IV^{-ти} национален конгрес по физически науки, 07 – 09.10.2024 г., София: „**Зелен синтез на антимикробни CuONPs от слуз от градински охлюв *Cornu aspersum* и аскорбинова киселина**“, Мария Годорова, Ангелина Косатева, Венцислава Петрова, Богдан Рангелов, Стела Атанасова-Владимирова, Георги Авдеев, Иванка Стойчева, Емилия Писарева, Анна Томова, Людмила Велкова, Александър Долашки и [Павлина Долашка](#). (устен доклад)

2. 13th International Conference on Heterogeneous Catalysis, 01.09.2024 - 05.09.2024 г., Бурач: **“SEM investigation of spent automotive catalysts for further PGM reuse”**, [Piroeva, I.](#), Rangelov, B., Atanasova-Vladimirova, S., Paneva, D., Hodzhauglu, F., Yakoumis, I., Cherkezova - Zheleva, Z. (постер)
3. 11th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, 19.06.2024 - 22.06.2024 г., Rhodes, Greece: **“Particularities of the structure and properties of building bricks and ceramic tiles, obtained using high amount of incinerator bottom ash”**, [E. Karamanova](#), S. Atanasova, I. Piroeva, A. Karamanov (постер)
4. International Conference on Non-Destructive Testing, NDT-Days 2024, 10.06.2024 - 14.06.2024 г. – Созопол: **“Benefits of microwave assisted heat-treatment on sintered diopside glass-ceramic”**, [A. Karamanov](#), D. Ferante, I. Georgiev, C. Leonelli, E. Karamanova, S. Atanasova, P. Veronesi, E. Colombini (поканен доклад)
5. Interactions-Transmission-Transformation, 31.10.2024 - 03.11.2024 г., Пожаревац, Сърбия: **“New discoveries about the ritual use of cinnabar in the Early Bronze Age Balkans”**, S. Alexandrov, [R. Manova](#), P. Wlodarczak, B. Rangelov, S. Atanasova-Vladimirova, P. Penkova (доклад)
6. [Б. Рангелов](#) – участие на конференция BELCHEM Хасково, 25-28.09.2024: **“Microscopy with Electrons: A Century of Innovations in Science and Technology”** (устен доклад)

6. Работен колектив за 2024 г.

проф. д-р Богдан Рангелов
 гл. ас. д-р Стела Атанасова
 техник Искра Пироева
 студент Параскева Пенкова (ФзФ, СУ, от месец октомври)

Ръководител на лаборатория: проф. д-р Богдан Рангелов

Лаборатория за рентгенови дифракционни методи и компютърна томография

1. Състояние на апаратурата

Двата дифрактометра в лабораторията са в работещо състояние и се ползват ежедневно. Лабораторията изпълнява множество заявки както от вътрешни, така и от външни лица. Използват се и двете програми за визуализация и търсене, с които разполага ИФХ - програмата "Match!", работеща с най-новата версия на кристалографската свободна база данни (Crystallography Open Database), и HighScorePlus 4.05. Дифрактометрите са с обновени рентгенови тръби, нови кювети с нисък фон и флуоресцентен екран.

Благодарение на финансиране от Центъра по компетентност "Clean & Circle" и от проект ИНФРАМАТ, томографът е с обновени рентгенова тръба и детектор. Уменията за работа с апаратурата за „Оптична емисионна спектроскопия в тлеещ разряд“ се усвояват успешно. Тази апаратура позволява получаване на данни за елементен състав на обемни материали, метални и сплавни покрития. Може да работи в режим на послойно определяне на състава. Възможностите за изследване включват:

- определяне на елементен състав на метали и сплави;
- определяне на състав и дебелина на едно- и многослойни покрития и тънки филми в микроелектрониката - фотоволтаици, LED устройства, твърди дискове, UV-защитни и енергийноефективни покрития, положени върху плоски стъкла, и др.;
- послойно изучаване на корозионни продукти и причините за корозия;
- количествено определяне на леки елементи в метали, като фосфор в производството на твърди дискове, елементи в литиево-йонни батерии, сярна в метали и др.;
- определяне на чистота в благородни метали като злато, платина, сребро и др.;
- определяне на елементен състав и дебелина на покрития върху непроводящи подложки като стъкла за сгради и автомобили.

Тази апаратура вече има както вътрешни, така и външни клиенти. За нуждите на Института са разработени нови програми за определяне на елементен състав и дебелина на цинкови, медни, никелови и кобалтови покрития върху неметални подложки.

От външните клиенти могат да бъдат отбелязани основно две фирми - „Ремотерм“ ЕООД и „Йонитех“ ООД. В първия случай е извършено прецизно определяне на състава на неръждаема хром-никелова стомана, а във втория са определени състав и дебелина на покрития, получени чрез плазмено (йонно) азотиране.

2. Обучение

Заедно с други колеги от Институт по физикохимия участвахме в обучението на магистри от специалност ИАОКХЦ към УНИБИТ. Проведохме лекции и упражнения по „Физикохимични изследвания на културни и художествени ценности“, част I и II.

През 2024 година стартира курс „Основи на технологичната експертиза“, който е част от специалност „Управление и оценка на културни и художествени ценности“ към Център за следдипломна квалификация на УНСС.

Благодарение на подкрепата на проект ИНФРАМАТ е защитена 1 дипломна работа. Във връзка с това трябва да отбележим ценната помощ на колегите д-р Иван Захариев, д-р Фейзим Ходжаоглу, д-р Рени Андреева и инж. Веселина Чакърва.

3. Научни задачи, свързани с дейността на лабораторията

3.1. Инструментално охарактеризиране на културни и художествени ценности за получаване на ново знание относно технологиите, използвани за изработката им

С помощта на инструментално охарактеризиране на културни и художествени ценности (КХЦ) може да бъде получена допълнителна информация за технологията на тяхната изработка и използваните материали. Инструменталните изследвания са задължителен етап преди реставрация и консервация. Областта на изследване включва множество обекти, като най-важните от тях са: пигменти, мазилки, керамики и метални материали. Институтът разполага с голям набор от инструменти, които могат да бъдат използвани за изследването на тези обекти.

3.1.1. Основни резултати

През 2024 година бяха публикувани три статии, свързани с охарактеризиране на КХЦ.

Първата е свързана с изследване на антично стъкло, открито в Созопол. Направените изследвания помогнаха с датирането и произхода на предмета, като според установения състав той може да бъде отнесен към VI-IV век пр.н.е. и най-вероятно е изработен на територията на днешна Словения. Освен това бяха направени пояснения, свързани с техниката на изработка на находката. От пастообразната вискозна маса се изтеглят дебели нишки, които се навиват по спирала, подреждат се отделните елементи и след това се притискат към две гладки повърхности. Съавтори в този труд сме с [проф. Рангелов, д-р Росица Манова \(НАИМ\)](#) и [Павлета Девлова \(НИМ\)](#), [публикация 3 \(виж по-долу\)](#).

Втората публикация е изработена във връзка с реставрация на амфора, датирана около I в. до втората половина на II в. Тя е открита в подводен археологически обект „Ропотамо“. Подобен вид съдове се срещат често в регионите на Черно море, Долнодунавски регион, Горна Мизия, Панония и Дакия, като свидетелство за търговията през Егейско море и Черно море. Най-често са използвани за транспортиране на зехтин и по-рядко на други течности (вино). Направените изследвания показаха, че амфората е изработена на колело, като следите от изработването са все още видими от вътрешната страна на съда. Първоначално амфората е изпечена до образуване на основните керамични фази. Глазурата на керамиката е нанесена под формата на ангоба преди втория етап на изпичане. Глазурата е много специфична и се състои от смес на нефелин $\text{KNa}_3(\text{AlSiO}_4)_4$ и хематит. Това изследване е съвместно с [д-р Виолета Кара依лиева \(НХА\)](#) и [д-р Рени Андреева \(ИФХ\)](#), [публикация 2 \(виж по-долу\)](#).

Третата публикация представя изследване на пигменти и мазилки от Александровска гробница. Тя е датирана към IV век пр.н.е. и най-вероятно е принадлежала на тракийски цар или знатен аристократ. Гробницата е ограбена, но притежава уникални стенописи. В момента тя е запечатана и във връзка с това беше много важно да бъде направено проучване на пигментите и мазилките, които са останали във фонда на НАИМ. Изследването на фазовия състав на пигментите дава представа за техния минерален състав: бял – каолин; черен – графит; червен - хематит; тъмносив – смес от каолинит с черен пигмент. В последния случай XRD анализът показва наличие на апатит, което обикновено е свързано с

използването на черен костен пигмент. Съавтори в изследването са Георги Авдеев (ИФХ), Росица Кукева (ИОНХ), Валентин Михайлов (ИФТТ), Вани Танкова (ИФТТ), Деница Янчева (ИОХЦФ), Момчил Димитров (ИОХЦФ), Георги Нехризов (НАИМ), Радостина Стоянова (ИОНХ), Бистра Стамболийска (ИОХЦФ), **публикация 13** (виж по-долу).

3.2. Структурни изследвания на наноразмерни материали

На функционалните наноструктури се гледа като на следващ етап на минимизация на микроелектрониката. На тях се разчита и за създаване на нови типове електронни устройства. Наноструктурите са с междинен размер между микроскопичните и молекулярните структури. Институтът разполага с нужния набор от инструментални методи за охарактеризирането им, поради което екипът на „Лабораторията за рентгенови дифракционни методи и компютърна томография“ е желан партньор за сътрудничество с разработчици на такъв тип материали. Изследваните материали могат да бъдат класифицирани в следните категории:

- структурномодифицирани повърхности;
- тънки филми;
- обемни материали.

Основни партньори в тези изследвания са ИЕ, ХТМУ-София, ИЕЕС, ИОНХ, ИФТТ, СУ „Св. Климент Охридски“, МУ-Пловдив, ТУ-София.

Резултатите от направените изследвания са представени в **публикации от 1 до 27**.

4. Сервизна дейност на лабораторията

Осъществен е фазов анализ на 750 проби, томографски анализ на 120 проби и GDOES анализ на 10 проби. През 2024 година са правени анализи за „Хроновски БГ“ ЕООД, „Костал България аутомотив“, „Аурубис България“, „Капрони“ АД, „Ремотерм“ ЕООД, „ТРУД“ АД, „ИСЦСМ“ ООД, „Магнит“ АД, „Глобъл Линкс“, „Хювефарма“ ЕООД („Биовет“ АД), „Пролайф Технолоджи“ ЕООД, „Йонитех“ ООД.

5. Привлечени средства

Фазов анализ - 19,000.00 лв.

Томографски анализ - 5,000.00 лв.

6. Публикации

1. Varbeva, M. G., Avdeev, G. V., & Kovacheva, P. G. Impact of sharp weather warming on the exchangeable forms of 137 Cs in soils and its bioaccumulation in orchard grass. *Bulgarian Chemical Communications* 56, Special Issue C, 116–122, 2024.
2. Karailieva, V., Avdeev, G., Andreeva, R. *Restoration and analyses of the engobe layer of an amphora from the underwater excavations in the river Ropotamo. Bulletin of the Burgas museum* 9, 353–369, 2024.
3. Devlova, P., Manova, R., Rangelov, B., Avdeev, G. Interdisciplinary studies of a phallus-shaped jewellery from Apollonia Pontica, Bulgaria. *Acta Musei Tiberiopolitani* 5, 1, 99–109, 2024.

4. Ilcheva, V., Boev, V., Lefterova, E., [Avdeev, G.](#), Dimitrov, O., Bojanova, N., Kolev, H., & Petkova, T. Effect of Gadolinium Doping on the Structure of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ Solid Solutions Prepared by Ionic Gelation Approach. *Emerging Science Journal* 8, 5, 1686–1696, 2024.
5. Gancheva, M., Iordanova, R., Koseva, I., [Avdeev, G.](#), & Ivanov, P. Direct mechanochemical synthesis of $CaMoO_4$ and Dy^{3+} doped $CaMoO_4$ nanoparticles and their photoluminescent properties. *Ceramics International* 50, 15, 26361–26370, 2024.
6. [Boshkova, N.](#), [Stoyanova, D.](#), [Stambolova, I.](#), [Dimitrov, O.](#), [Simeonova, S.](#), [Avdeev, G.](#), [Peshova, M.](#), [Bachvarov, V.](#), [Smrichkova, S.](#), & [Boshkov, N.](#) Corrosion Efficiency of Zn-Ni/ZrO₂ and Zn-Co/ZrO₂ Bi-Layer Systems: Impact of Zn-Alloy Sublayer Thickness. *Coatings* 14, 7, 792, 2024.
7. Harizanova, R., Mihailova, I., Georgieva, M., Tzankov, D., Cherkezova-Zheleva, Z., Paneva, D., Avramova, I., Karashanova, D., [Avdeev, G.](#), Gugov, I., Setzer, A., Esquinazi, P., & Rüssel, C. Magnetite crystallization in a sodium-calcium-silicate glass with high iron oxide concentration—Effect on the magnetic properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* 634, 122986, 2024.
8. [Boshkova, N.](#), [Grancharov, G.](#), [Shipochka, M.](#), [Avdeev, G.](#), [Atanasova-Vladimirova, S.](#), [Stoilova, O.](#), [Boshkov, N.](#), *Hybrid Zinc Coatings with Improved Corrosion Resistance Based on Chitosan Oligosaccharides. Metals* 14, 636, 2024.
9. [Rafailov, Peter](#), [Mehandzhiev, Vladimir](#), [Sveshtarov, Peter](#), [Blagoev, Blagoy](#), [Terziyska, Penka](#), [Avramova, Ivalina](#), [Kirilov, Kiril](#), [Ranguelov, Bogdan](#), [Avdeev, Georgi](#), [Petrov, Stefan](#), [Lin, Shiuan Huei](#). Atomic Layer Deposition Growth and Characterization of Al₂O₃ Layers on Cu-Supported CVD Graphene. *Coatings* 14, 6, 662, 2024
10. Kiradzhyska, D., Batsalova, T., Dzhambazov, B., Milcheva, N., Gavazov, K., Zahariev, N., [Avdeev, G.](#), & Simeonova, S. Synthesis, Characterization, and Cytotoxicity Evaluations of Silver–Zeolite Nanocomposite. *Coatings* 14, 6, 681, 2024.
11. Sayed, M. H., Dilova, T., Atanasova, G., [Avdeev, G.](#), Boshta, M., Dikovska, A. O., & Gomaa, M. M. Enhanced gas sensing performance of sprayed ZnO-ZnWO₄ toward CO gas. *Mater. Adv.* 5, 12, 5140–5147, 2024.
12. Dikovska, A. O., Karashanova, D., Atanasova, G., [Avdeev, G.](#), Atanasov, P., & Nedyalkov, N. N. Fabrication of Nanostructures Consisting of Composite Nanoparticles by Open-Air PLD. *Coatings* 14, 5, 527, 2024.
13. [Avdeev, G.](#), Kukeva, R., Yancheva, D., Mihailov, V., Tankova, V., Dimitrov, M., Nekhrizov, G., Stoyanova, R., & Stamboliyska, B. Multi-Analytical Analysis of Decorative Color Plasters from the Thracian Tomb near Alexandrovo, Bulgaria. *Minerals* 14, 4, 374, 2024.
14. Bojinov, M., Betova, I., Karastoyanov, V., & [Avdeev, G.](#) Corrosion of Stainless Steel in Simulated Nuclear Reactor Primary Coolant—Experiments and Modeling. *Materials* 17, 5, 1148, 2024
15. Filipov, E., Yildiz, R., Dikovska, A., Sotelo, L., Soma, T., [Avdeev, G.](#), Terziyska, P., Christiansen, S., Leriche, A., Fernandes, M. H., & Daskalova, A. Design of Laser Activated Antimicrobial Porous Tricalcium Phosphate-Hydroxyapatite Scaffolds for Orthopedic Applications. *J Funct Biomater.* 15(2):36, 2024.
16. [I. Djobov](#), [E. Karamanova](#), [G. Avdev](#), [A. Karamanov](#). Characterization of clays from “Mines Maritsa Iztok” as raw materials for ceramic industry. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 59, 6, 2024, 1331-1340.

17. Daskalova, A., Ahlhelm, M., Angelova, L., Filipov, E., Avdeev, G., Tatchev, D., Fernandes, M.-H., Vig, S., & Buchvarov, I. Ultra-short laser processing of 3D bioceramic, porous scaffolds designed by freeze foaming method for orthopedic applications. *Front. Cell Dev. Biol.* 12, 2024.
18. Kaleicheva, J., Lazarova, R., Avdeev, G., Mishev, V., Karagiuozova, Z., & Kirov, K. Investigation on Phase Composition and Microstructure of High Chromium White Cast Irons Alloyed with Boron. *ETR* 3, 123–126, 2024
19. Filipov, E., Delibaltov, D., Stefanov, R., Blagoev, B. S., Avdeev, G., Terziyska, P., Stoykov, R., & Daskalova, A. Surface functionalization of 3D printed poly-ε-caprolactone by ultrashort laser microstructuring and ZnO nanolayer deposition. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2710, 012018, 2024.
20. Harizanova, R., Mihailova, I., Cherkezova-Zheleva, Z., Paneva, D., Georgieva, M., Tzankov, D., Avdeev, G., & Rüssel, C. Glass–crystalline materials with high iron oxide concentration: Phase composition, redox ratio and magnetic properties. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 63, 1, 23–32, 2024
21. N. Jordanov, D. Tatchev, E. Karamanova, A. Karamanov, **Influence of the pressure of compacted glass powders on the final structure of sintered glass-ceramics.** *Heliyon* 10, 20, e39237, 2024.
22. Stamberov, P., Tatchev, D., Use of X-ray Microtomography to Detect Lead-shot Microparticles in Earthworms *Lumbricus terrestris* Linnaeus, 1758 (Clitellata: Lumbricidae). *Acta Zoologica Bulgarica* 76, 2, 207-214, 2024.
23. Petkov, N., Boyadzhiev, M., Bozhilova, N., Dorkov, P., Encheva, E., Ugrinov, A., & Pantcheva, I. N. Cobalt(II) and Manganese(II) Complexes of Sodium Monensinate A Bearing Nitrate Co-Ligands. *Int. J. Mol. Sci.* 25, 22, 12129, 2024.
24. Pantcheva, I., Petkov, N., Encheva, E., Kolev, S., Simova, S., Tsanev, A., Dorkov, P., & Ugrinov, A. Heteronuclear Complexes of Hg(II) and Zn(II) with Sodium Monensinate as a Ligand. *Molecules* 29, 13, 3106, 2024.
25. Elenkova, D. K., Gagashev, D. A., Encheva, E. D., & Tsvetkov, M. P. Effect of different lanthanide ions on the catalytic activation of peroxymonosulfate with lanthanide metal-organic frameworks (Ln-MOFs) with terephthalic acid. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 1305, 012013, 2024
26. Petkov, N., Tadjer, A., Encheva, E., Cherkezova-Zheleva, Z., Paneva, D., Stoyanova, R., Kukeva, R., Dorkov, P., & Pantcheva, I. Experimental and DFT Study of Monensinate and Salinomycininate Complexes Containing {Fe₃(μ₃-O)}⁷⁺ Core. In *Molecules* 29, 2, 364, 2024.
27. Nikov, A., Milakovska, Z., Stavrev, M., Chavdarova, S., Avdeev, G. Mn-Fe mineralizations in Paleogene volcanogenic rocks from the area of Perperek village, Eastern Rhodopes: Geochemical features and formation conditions. *Review of the bulgarian geological society* 85, 2, 171–174, 2024.

7. Изпълнявани проекти

1. Център по компетентност “Clean & Circle”
2. ИНФАРМАТ

3. Изследователски проект с Регионален исторически музей – В. Търново по определяне на количествени съотношения вар-пясък, оптична микроскопия и фазов състав на варови мазилки от различни местоположения в „Никополис ад Иструм“.
4. КП-06-Н48/4 от 26.11.2020, ФНИ
5. КП-06-Н58/2/16.11.2021, ФНИ
6. КП-06-М79/1/2023, ФНИ

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

BELCHEM 2024: Electrochemistry for environmental protection, life quality improvement and sustainable energy, Хасково, 25-28.09.2024, Оптичната емисионна спектроскопия в тлеещ разряд - принципи на метода и приложения, [Георги Авдеев](#), Иван Захариев (устен доклад)

9. Работен колектив за 2024 г.

доц. д-р Георги Авдеев
проф. д-р Драгомир Тачев
гл. ас. д-р Иван Захариев
докторант Елжана Енчева

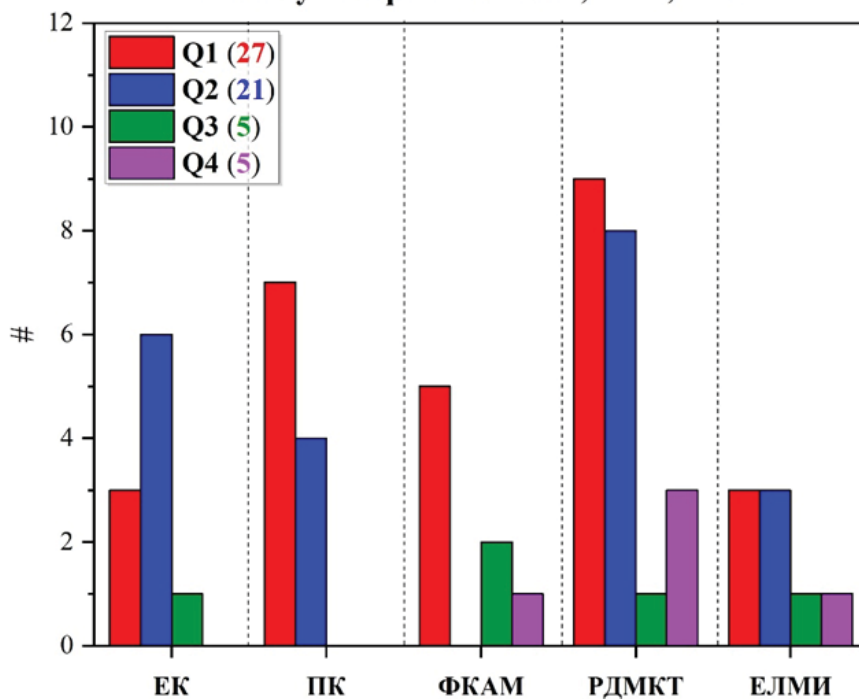
Ръководител на лаборатория: доц. д-р Георги Авдеев

РЕЗУЛТАТИ ОТ НАУЧНАТА ДЕЙНОСТ ПРЕЗ 2024 Г.

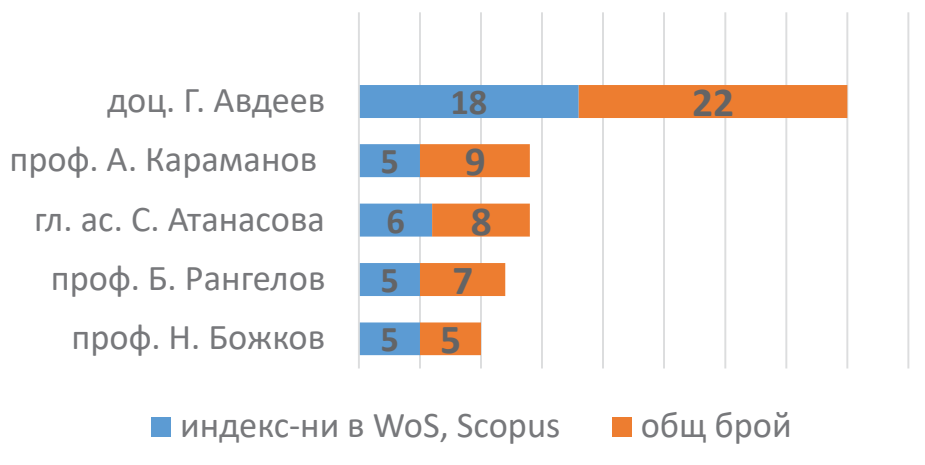


Разпределение на публикациите с квантил по секции

Институт по физикохимия, БАН, 2024



Най-интензивна публикационна дейност

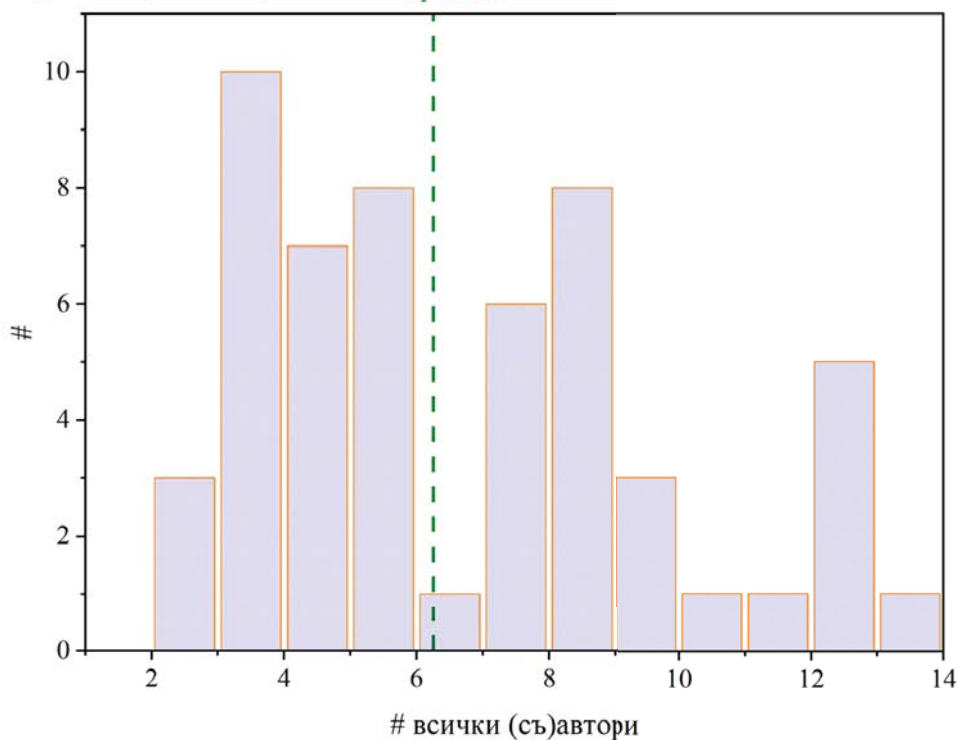


Автори и съавтори в статии с Q1



Публикации по брой на всички (съ)автори

Научни публикации в издания, индексирани в WoS, Scopus, (публикувани през 2024)



Приложна дейност през 2024:

Изобретение (1 бр):

- ✓ “Метод за синтез на графеноподобни фази” (ИЕ-БАН, ИОНХ-БАН, ИФХ-БАН, СУ)

Полезен модел (2 бр):

- ✓ “Състав за синтерован гранитоподобен стъкло-кристален композиционен материал” (ИФХ)
- ✓ “Шихтен състав за синтез на клинкерна керамика с азбестови отпадъци” (ИФХ)

Цитати, публикувани през 2024 г. – 1568

Най-голям брой цитирания в чуждата литература имат работите на:

проф. А. Милчев (213), доц. Г. Авдеев (134), проф. Д. Стойчев (117), доц. Ж. Георгиева (99), проф. Ал. Караманов (89), проф. Н. Божков (85), проф. В. Цакова (72)

чл.кор. Д. Кашчиев (327), проф. С. Армянов (121), проф. Х. Нанев (63)

Изнесени доклади на научни форуми

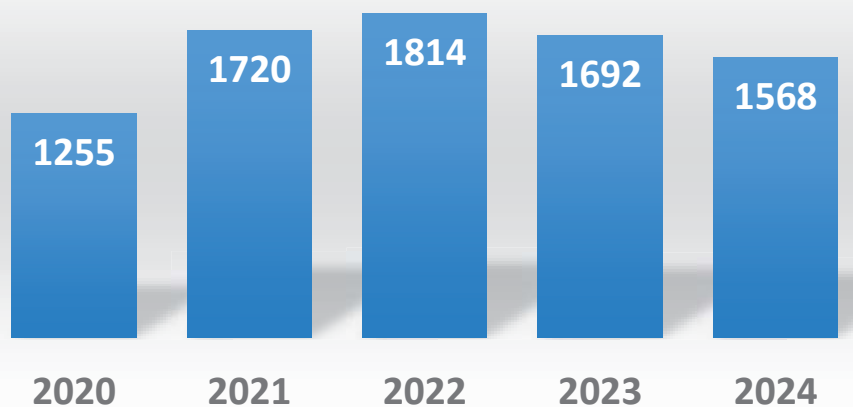
Бр. доклади от звеното: 66, бр. автори от звеното 45, бр. форуми 34

- Участие в международни научни форуми с доклади или съавторство: 26
- ✓ Доклади – 17, брой автори от звеното: 33,
- ✓ Постери – 9, брой автори от звеното: 18
- Участие в национални/чуждестранни научни форуми с доклади или съавторство: 40
- ✓ Доклади – 17, (пленарен – 1 (проф. А. Караманов), бр. автори от звеното: 26
- ✓ Постери – 18, бр. автори от звеното: 23

Публикации 2020-2024 г.



Цитати 2020-2024



Проекти изпълнявани от ИФХ и финансирани от ФНИ

1. КП-6-Н48/4 – проф. Д. Тачев

“Наноразмерни магнитни частици, получени от оксидни стъкла, за приложения в биомедицината”

2. КП-6-Н58/2 – проф. Д. Тачев

"Изследване на възможностите за отлагане на дву- или повече слойни структури от типа графен-буферен слой- монокристална силициева подложка“

3. КП-6-Н67/13 - проф. А. Караманов

“Използване на български мергелови суровини с добавки от други природни и индустриални източници за синтез на висококачествени керамики тип "жълти павета”

4. КП-6-ДО02 - гл.ас. Х. Попова

"Контролирани на атомен мащаб интерфейси от AlGaN за UV-C LED“

5. КП-6-М79 - гл.ас. А. Накова / Р. Андреева

"Печатни въглеродни електроди, модифицирани с метални частици и метал-оксидни островоподобни покрития за електрохимични сензорни приложения“

6. КП-6-Н77/9 - гл.ас. Н. Йорданов

"Нови геополимерни и керамични енергоефективни материали и композити“

7. КП-06-МНФ – проф. В. Цакова

договор за съфинансиране на конференцията BELCHEM 2024, проведена от 25 до 28 септември, 2024 г в гр. Хасково.

8. КП-06-КОСТ/8 - доц. В. Милкова

„Дизайн на “сини” функционални структури с потенциално приложение в терапията срещу Болестта на Алцхаймер“

9. КП-6-Н89 - доц. В. Накова

"Дизайн на функционални наногелове за насочено освобождаване на кверцетин с цел предотвратяване на амилоидозата на транстиретин (AMYLOID)"

Международно сътрудничество в рамките на междуакадемични договори и споразумения

1. МНС Гърция (ЕБР) - доц. Ж. Георгиева

“Модифицирани наноматериали за електро- и фотоелектрокаталитични приложения – синтез и характеризиране”

2. МНС Полша, ICPL/ 08/2024-2025 (Грантова схема) – доц. Л. Николов

"Изследване действието на агрегати от протеини като стабилизатори на "меки" биолоиди"

3. МНС Полша, IC-PL/07/2024-2025 (Грантова схема) - гл.ас. Христина Попова

"Анализ на повърхността на GaN чрез модел на клетъчен автомат”

4. Рамково споразумение между Лаборатория Биодинамика и Биореология, направление „Биомеханика” към Института по механика към БАН (Изх. № 493/15.07.2016 г. – ИМех – БАН) и Секция „Повърхности и колоиди” на ИФХ-БАН (Изх. № 387/12.07.2016 г.- ИФХ – БАН).






Изпълнявани инфраструктурни проекти

2024	Статус	Координатор/Ръководител от страна на ИФХ	Информация
 Проект от НПК за НИ, МОН КООРДИНАТОР ИФХ, БАН	Активен	В. Цакова	Модерна изследователска инфраструктура в подкрепа на науката, културата и технологичното развитие
 ЦК - BG05M2OP001-1.002-0019 С&С КООРДИНАТОР СУ	Подаване на документация за финансиране на етап II	Г. Авдеев	Чисти технологии за устойчива околна среда – води, отпадъци, енергия за кръгова икономика
 ЗАЕДНО СЪЗДАВАМЕ ЦВП - BG05M2OP001-1.001-0008 МЧТ КООРДИНАТОР ИОНХ, БАН	Подписване на договор за финансиране на етап II	Б. Рангелов	Национален център по мехатроника и чисти технологии

Изпълнявани проекти по оперативни програми на структурните фондове и ПВУ

2024	Статус	Координатор/Ръководител от страна на ИФХ	Информация
 Финансирано от Европейския съюз NextGenerationEU  План за възстановяване и устойчивост	Активен	П. Чуков	Изследв. на стр-та, св-та и самоорг. на антенни олигогл. във водна среда и на междуф. гр-ца с цел използването им за почистване на води (BG-RRP-2.012-0005-C01)
 Финансирано от Европейския съюз NextGenerationEU  План за възстановяване и устойчивост	Активен	П. Чуков	Нов интегрален подход за оценка ефективността на зелени сърфактанти и механизмите на стабилизация на пени с приложение в индустрията (BG-RRP-2.015-0009-C01)
 Финансирано от Европейския съюз NextGenerationEU  План за възстановяване и устойчивост	Активен	А. Караманов	Използване на неорганични техногенни отпадъци за получаване на нови строителни материали с подобрени свойства (BG-RRP-2.017-0024-C01)
 Финансирано от Европейския съюз NextGenerationEU  План за възстановяване и устойчивост	Активен	ИОХЦФ – БО (П. Долашка) ИФХ – ПО (Б. Рангелов)	Екологична техн-я за конверсия на отпадна биомаса до инов. продукт с широко приложение (ЕкоТехПродукт) (BG-RRP-2.017-0006)
 Финансирано от Европейския съюз NextGenerationEU  План за възстановяване и устойчивост	Активен	Д. Тачев, Д. Страхилова А. Симеонова, Б. Рангелов	Обновяване на част от инфраструктурата на ИФХ-БАН за по-добри и модерни условия на труд (BG-RRP-2.014-0006-C01)

Участие в COST и други акции

2024	Статус	Координатор / Ръководител от страна на ИФХ	Информация
 cost EUROPEAN COOPERATION IN SCIENCE & TECHNOLOGY	Активен	В. Накова	COST Акция CA21159 "Understanding interaction light – biological surfaces: possibility for new electronic materials and devices" (PhoBioS) (2022-2026)
 cost EUROPEAN COOPERATION IN SCIENCE & TECHNOLOGY	Активен	В. Накова	COST Акция CA21164 "Towards an improvement in diagnostics and treatment strategies for TB control" (ADVANCE-TB) (2022-2026)
 cost EUROPEAN COOPERATION IN SCIENCE & TECHNOLOGY	Активен	В. Накова	COST Акция CA22154 "Data-driven Applications towards the Engineering of functional Materials: an Open Network" (DAEMON) (2023-2027)
 cost EUROPEAN COOPERATION IN SCIENCE & TECHNOLOGY	Активен	Б. Рангелов	COST Акция 20116 „ European Network for Innovative and Advanced Epitaxy“ (OPERA) (2021-2025)
	Активен	Б. Рангелов	Water – a common but anomalous substance that has to be taught and studied (2023-2025)