

РЕЗЮМЕТА НА ОСНОВНИТЕ РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИТЕ ПРИНОСИ

на научните трудове и докладите на
доц. д-р инж. Мария Стефанова Мачкова

По-долу представените резюмета и основни научни приноси на трудовете на доц. д-р инж. М. Мачкова обхваща период 2001 - 2013 год. Научните трудове (индекс А-) и докладите в сборници с издател и редактор (индекс Б-) са обединени тематично в следните направления: **(I) Анодни оксидни филми върху алуминий, (II) Защита на метали и сплави от корозия, (III) Физикохимично изследване на материали и експлоатационни характеристики на твърдооксидни горивни клетки (ТОГК) и стекове за производство на електрическа енергия и (IV) Наноматериали и тънки слоеве с иновативно приложение.**

В значителна степен това разделение по направления се предопределя от темите на научноизследователските договори, в които активно е участвала авторът.

I направление: АНОДНИ ОКСИДНИ ФИЛМИ ВЪРХУ АЛУМИНИЙ .

➤ Статии: А-2 и А-4

Известно е, че анодните оксидни филми формирани в електролити, които разтварят Al_2O_3 имат двуслойна структура. На границата Al/Al_2O_3 се формира т.нар. бариерен подслой. Над него нараства значително по-дебел порест слой, с пори разположени нормално на електродната повърхност. Чрез повторно анодиране (ре-анодиране) в електролит, неразтварящ оксидния филм, порите на филма могат да бъдат запълнени при което се получават т.нар. „комплексни” филми. В резултата на запълването дебелината на бариерния подслой нараства. При реанодиране в галваностатичен режим могат да се разграничат два случая:

1. При запълване на филми с плитки пори процесът протича в два етапа:

а) В началото реанодирането протича само в порите, като реалната токова плътност е по-висока от апаратурно зададената. Наблюдава се висока скорост (dU_f/dt) на нарастване на напрежението (U_f) с времето за реанодиране (t), респективно с протеклото количество електричество (Q_f).

б) В даден момент порестият слой изцяло се включва в структурата на комплексния филм и реанодирането вече се осъществява върху цялата електродна повърхност. От този момент скоростта на нарастване на U_f е сравнително по-ниска. Стойността на

напрежението в кинетичната $U_f(t)$ - крива, в която се променя скоростта на нарастване на U_f , съответства на цялостното запълване на порестия филм.

2. При запълване на порести филми със сравнително дълбоки пори, те остават частично запълнени поради настъпването на електрични пробиви. В този случай реанодирането се осъществява само в порите. Ето защо, в галваностатичен режим реалната плътност на тока е по-висока от апаратурно зададената. Формиращото напрежение (U_f) нараства с по-висока скорост, в сравнение с тази при директното бариерно анодиране при същите условия.

От кинетичните зависимости и закона на *Faraday* е изчислена силата на електричното поле (E) по време на ре-анидирането [A-4]. Това открива възможност да се оцени приложимостта на известните в литературата зависимости на йонния ток (J_i) от силата на полето (E): уравнения на *Gunterschultze-Betz*, *Tafel-Frenkel* и *Young*. Получените при това високи стойности на тока са обяснени със сравнително тесните граници на изменение на електричното поле в процеса на ре-анодиране. Експерименталните резултати показват, че чрез вариране на дебелината Al_2O_3 -матрица, нейната пористост, както и електролита на реанодиране е възможно да бъдат формирани комплексни филми с контролирани характеристики.

Установено е, че комплексните филми показват повишени защитни, антикорозионни и изолационни свойства, което се дължи на по-голямата дебелина на бариерния подслоя. В този смисъл изучаването на процеса на запълване на порестите Al_2O_3 -матрици и формирането на функционални покрития е от определен практически интерес.

II направление: ЗАЩИТА НА МЕТАЛИ И СПЛАВИ ОТ КОРОЗИЯ.

- **Статии:** A-9, A-13, A-15, A-16, A-17, A-18, A-19, A-21, A-26
- **Доклади в сборници:** Б-14, Б-23, Б-24,

Алуминиевите сплави притежават оптимално съчетание от добри механични, физични и химични свойства при ниско относително тегло и високи якостни показатели на ниска цена. Модифицирането на свойствата им се постига чрез добавка на различни сплавяващи елементи. Едни от най-широко използваните сплави са на база Al-Cu и в частност AA2024. От друга страна «сплавяването» води до формиране на микрохетерогенна структура на материала съчетана с повишена податливост към локална корозия в агресивни среди, в сравнение с чистия алуминий. Този нежелан ефект се дължи главно на две причини: образуването на микрогалванични елементи в областите на различните металургични фази на сплавите или на дефекти (пукнатини) в естествения оксиден филм на повърхността. Ето защо успешното приложение на тези материали изисква и адекватна корозионна защита.

Всички алуминиеви сплави преди защитата им корозия, чрез инхибитори или нанасяне на конверсионни слоеве се подлагат на предварителна подготовка, с която се цели отстраняването на естествения оксиден филм от повърхността на сплавта, който влошава адхезията на защитните слоеве. В литературата има описани различни методи за предварителна подготовка без авторите да се мотивират защо са избрали един или друг метод. Въпросът за най-подходящия вид повърхностна обработка на сплавта

AA2024 трябваше да бъде решен. За целта беше извършена серия от измервания за влиянието на четири вида повърхностна обработка: само обезмасляване, механично полиране, ецване в силно алкални среди и ецване в слабо алкални среди върху възпроизводимостта на параметрите, които характеризират корозионния процес и върху тяхното развитие при престояване на образците в корозионна среда от 3.5% разтвор на NaCl. В публикация [А-17 и Б-23] чрез прилагане на методите на малката статистика върху 5 идентично обработени електрода, е показано, че с най-голяма възпроизводимост се характеризира потенциалът на питингообразуването E_{pit} , а най-лоша е възпроизводимостта на поляризационното съпротивление R_p . В труд [А-13] е проследено изменението на тези параметри при престояване на образците в корозионната среда и е демонстрирано силното влияние на предварителната подготовка върху процеса по който протича корозията. По един категоричен начин е доказано, че за алуминиевата сплав AA2024 най-подходяща предварителна обработка е механичното полиране. То осигурява не само най-висока възпроизводимост на експерименталните резултати, но и най-добра повърхностна топология поради равномерно протичане на корозионния процес. Резултатът е дискутиран детайлно в трудовете [А-13, Б-23].

Въпреки, че идеята за инхибиране на корозията на алуминиевите сплави с редкоземни елементи е възникнала преди около 30 години все още няма действаща технология, която да замени токсичните съединения на Cr(VI). Правеждани са изследвания с различни редкоземни елементи и с алуминиеви сплави. От данните в литературата беше известно, че за сплавта AA2024 най-добър инхибитор са цериевите йони, но нямаше яснота за влиянието на степента на окисление на тези йони и за влиянието на анионната съставна част на цериевите соли върху инхибиторната ефективност. В публикации [А-17, А-21] са представени оригинални резултати от системни сравнителни изследвания за инхибиторната ефективност на две цериеви соли: $(NH_4)_2Ce(NO_3)_5$ и $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ – в които церият е съответно от трета и четвърта валентност и е включен като комплексен йон в анионната съставна част на солта. Използвани са две корозионни среди: силно агресивна (3.5% разтвор на NaCl) и слабо агресивна (0.01 M разтвор на NaCl). Чрез прилагане на методите на оптичната микроскопия (OM), SEM, EDX, XPS и електрохимични тестове са получени редица нови факти:

- и двете цериеви соли не са безусловни инхибитори на корозията на сплавта AA2024. Инхибиторното им действие зависи от концентрацията на солта. При високи концентрации и девет соли действат като ускорители на корозионния процес – ефект който се дължи на способността на двете соли да се хидрилизират и да образуват кисели разтвори;

- при промяна на рН (респективно концентрацията на солта) се променя и характерът на корозията. Забележително е, че при $pH < 3,5$ корозията на сплавта протича като обща и не се наблюдава защитен ефект от страна на двете соли. При високи стойности на рН корозията става вече локална (питингова и междукристалитна) и двете соли започват да проявяват инхибиторно действие, като това на Ce(III) е много по-силно;

- изяснена е по голямата ефективност на Ce(III) йоните чрез методите на импедансното моделиране. Тя се дължи на по-високото съпротивление на оксидните

филми, които се формират в разтворите от $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$ и на по-малкия капацитет на тези филми;

- беше доказано, че цериевите хидроксиди и оксиди, които се отлагат върху повърхността на сплавта и забавят корозионния процес не покриват равномерно цялата повърхност. Те се отлагат под формата на малки островчета на местата на които протича спрегната катодна реакция на редукция на кислорода. Хидроксидите които се отлагат от разтворите на $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$ са смес от хидрооксидите на двата йона $\text{Ce}(\text{III})$ и $\text{Ce}(\text{IV})$, докато оксидите и хидроокисите, които се получават от разтворите на $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ се състоят само от хидрооксиди на $\text{Ce}(\text{III})$ йона, независимо, че източникът са тетравалентни цериеви йони.

В специализираната литература липсваше отговор, на един друг кардинален за корозията на алуминиевите сплави въпрос, доколко анионната съставна част на солта оказва влияние върху нейната способност да инхибира питинговата корозия. В труд [A-21] са публикувани резултатите от извършени системни изследвания върху инхибиторната ефективност на различните $\text{Ce}(\text{III})$ соли- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, CeCl_3 . Установени са нови факти, които в значителна степен допълват нашите познания в областта.

- Доказа се [A-21], че при ниски концентрации на изследваните цериеви соли механизмът на защитно действие е еднакъв за всички соли и се свежда до отлагане на цериеви хидрооксиди и оксиди върху катодните участъци от повърхността на сплавта. При тези условия всички цериеви соли се отнасят като катодни инхибитори на корозионния процес. При високи концентрации обаче, механизмът на защитно действие става различен за съответните соли. Коренно се променя механизмът на защитно действие на солите, съдържащи нитро- групи $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$. Те престават да се държат като катодни инхибитори. Нещо повече, те дори ускоряват катодната реакция на редукция на кислорода, а забавят анодната реакция на разтваряне на сплавта, като се превръщат в инхибитори от пасивиращ тип. Механизмът на това превръщане беше изяснен с откриването на повърхността на сплавта на два вида питинги. Единият вид се проявява върху интерметалните частици, а другият вид върху дефектите на оксидния филм. С голямата разлика в общата повърхност на двата вида питинги е обяснено наблюдаваното ускоряване на катодната парциална реакция и блокирането на анодната. При продължително престояване на образците в корозионната среда от 0.01 М разтвор на NaCl (до 600ч.) инхибиторната ефективност на разтворите, съдържащи $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$ и CeCl_3 нараства, а тази на разтворите, съдържащи $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ минава през максимум. Установи се, че по своята инхибиторна ефективност по отношение на корозията на AA2024 цериевите соли на $\text{Ce}(\text{III})$ йон се подреждат в следната последователност: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 > (\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5 > \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{CeCl}_3$

Проведените системни сравнителни изследвания върху инхибиторното действие на цериевите соли спрямо корозията на AA2024 показват, че на различните цериеви соли не трябва да се гледа като на равностоеен източник на Ce йони. По много параметри- инхибиторна ефективност, механизъм на инхибиране, устойчивост на инхибиторното действие- цериевите соли се различават помежду си. Доказа се, че с най- високи показатели по отношение на защитното действие спрямо корозията на сплавта се отличава $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

Инхибирането на корозията на мека стомана в кисела среда е обект на изследване в А-9. Проследена е зависимостта на адсорбционния стадий в общия корозионен процес от структурата на молекулите на следните инхибитори в 1М солна киселина: бензимидазол (BI), 2-аминобензимидазол (NBI) и 2-меркаптобензимидазол (NBI). Чрез полуемпирични квантовохимични методи-AM1 и ПМ3 са изчислени някои параметри на молекулите в газообразно състояние – обща енергия, енергиите на най-високата заета (HOMO) и на най-ниската незаета (LUMO) орбитали, парциален заряд на хетероатомите, диполен момент, площ на адсорбираната молекула. Получените стойности са сравнени с опитно определената степен на защита на инхибиторите, определена гравиметрично и по метода на поляризационните криви.

На базата на получените резултати и сравненията се установи, че:

- По инхибираща способност трите бензимидазоли се подреждат в следния ред $BI < SBI < NBI$, определен от структурните характеристики на катиона на съответния инхибитор;

- С най-добри инхибиращи свойства е NBI-H⁺, който е хемисорбиран в по-голяма степен върху металната повърхност в сравнение с останалите.

Друг ефективен способ за защита на металите от корозия са различните видове хибридни покрития, обект на изследване в [А-14, А-16 и А-19]. За формирането на покритията са използвани различни органични матрици.

За защита на сплав AA2024 от корозия е изследван [А-14, А-16] ефектът на армираща добавка от Al₂O₃ частици с наноразмери и порьозна структура, в която са включени частиците на инхибитора CeCl₃, също наноразмерен. Резултатите от електрохимичните изследвания са сравнени с тези за покрития, в които инхибитора е бил внесен директно в материала на матрицата. Въз основа на получените изследвания се установи, че :

Използването на „наноконтейнерите” от Al₂O₃ повишават не само механичните характеристики на слоевете, но усилват чувствително и ефекта на инхибиране. Основен принос за това дава контролираното освобождаване на инхибитора, като по този начин се намаляват загубите от отмиване на инхибиращото вещество.

- Наличието на Al₂O₃-наночастици в матрицата удължава експлоатационния период на слоевете, но не участва директно в процеса на инхибиране на корозията.

Беше направен опит да се приложи зол-гелният метод за отлагане на органо-титанатно хибридно защитно покритие върху алуминиева сплав AA2024 с добавка на инхибитори – соли на Ce(III) и Ce(IV). Получените резултати от електрохимичните изследвания и AFM и ОММ изображенията не потвърдиха очакванията за повишена инхибиторна способност на слоевете.

III направление: ФИЗИКОХИМИЧНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА МАТЕРИАЛИ И ЕКСПЛОАТАЦИОННИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ТВЪРДООКСИДНИ ГОРИВНИ КЛЕТКИ (ТОГК) И СТЕКОВЕ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА ЕЛЕКТРИЧЕСКА ЕНЕРГИЯ.

- **Статии:** А-3, А-5, А-6, А-7, А-8, А-9, А-11, А-12, А-20, А-25, А-28 Монография
- **Доклади в сборници:** Б-1, Б-3, Б-5, Б-6, Б-9, Б-11, Б-12, Б-13, Б-15, Б-16, Б-17, Б-18, Б-19, Б-21, Б-22

Добре известно е, че през последните 20-25 години е налице подчертан интерес (изследвания, стандартизация, инфраструктура и внедряване) в областта на материалите и технологиите за бъдещата водородна икономика. Горивните клетки (в частност твърдооксидните горивни клетки- ТОГК) са елементи с приоритет в изграждането на системите за конвертиране на химическата енергия в електрическа. Ефектът е добре известен като Нефарадеево Електрохимично Модифициране на Каталитичната Активност (NEMCA ефект), който при ТОГК протича при високи температури. Материалите са ключов елемент за експлоатационните характеристики и к.п.д. на съответните клетки и системи. Като типичен електрохимичен елемент ТОГК се състои от катод, твърд електролит и анод. За подобряване на характеристиките им се използват и функционални слоеве между катод/електролит и електролит/анод.

Детайлен анализ относно нивото на разработка на керамичните материали (катод, електролит, анод, интерконектори и свързващи компоненти) за производство на ТОГК и стекове е представен в [А-3,А-7]. Обект на дискусия са структура, термична стабилност, контрол и поведение на състава, методи на производство и експлоатационни характеристики. Проведен е корелационен анализ между фазовите диаграми, транспорта на кислорода, преимуществата и недостатъците на ТОГК. Проследено е иновативното състояние на проблема, чрез подходящ ревю-анализ на патентите от водещи световни фирми. Патентното ниво на проблема е докладвано на световни форуми [Б-3] и е обект на разработки от колектива и текущ анализ [Б-9, Б-21], включително акцентирайки и върху иновационните аспекти. Публикувани са актуализирани ревю-статии [А-7] относно материали за конверсия на енергия, съвременното състояние на керамичните материали за ТОГК [Б-6, Б-15] и [А-20], преценка на иновативните методи за синтез на материалите за приложение при ТОГК. Специален принос има ревю публикацията А-28 Монография, в която се проследяват накратко методите за получаване на водород и приложението на горивните клетки, с акцент върху протон- проводими мембрани и ТОГК елементи.

Публикации [А-5, Б-1, Б-5] представят актуални резултати, относно метода за синтез чрез спрей пиролиза на високодисперсни перовскити. Получените прахове и филми са изследвани с помощта на XRD, SEM, IR- спектроскопия и BET- анализ. Иновативни състави ($\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$), за приложение като електролити при средни температурни (СТ)-ТОГК, са получени чрез иновативния метод на криогенно сушене [Б-18] и по традиционна керамична технология на образци от системата $\text{CeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ [Б-17]. Последната система е изследвана от гледна точка използване за алтернативни аноди. Удачно зол-гелен синтез (Pechini метод) [А-6] е приложен за получаването на лантано-стронциево-кобалто-феритови перовскити с приложение като O^{2-} проводими мембранни материали. Тънки филми и прахове са изследвани чрез ESR на Fe(III) координационно състояние, SEM за повърхностната морфология и XPS относно електронното състояние и разпределение на La-, Sr-, Co-, Fe-, O елементи. Анализите показват липса на агрегация

на 3-d елементи, а по отношение на O1s с принос от стабилен мрежови и температурно чувствителен кислород. Синтезираните перовскити LaSrFeO_4 Ruddlesden-Popper фаза (RP) са прецизно структурно изследвани на суб-нано ниво [A-11, B-12 (експеримент от 9.3K до 298K), B-22] с помощта на Неутронна дифракция (НД), Мьосбауерова спектроскопия (МС) и квантово-механично моделиране. Изчислена и представена е електронната и кристалната структура като са проведени и моделни пресмятания на базата на позициите на La- и Sr- атоми по ос- с на кристалната решетка, което е безспорен научен принос. Други кристални фази $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ [B-13] и $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ [B-16] от RP фази са прецизно структурно изследвани съответно с МС и високотемпературна НД (диапазон от 25°C до 650°C) и термогравиметричен анализ, като е приложен Rietveld-метода за определяне на кислородната нестехиометрия като функция от температурата и състава. Отчетено е влиянието на La- и Sr-атомно разпределение в кристалната структура с тетрагонална (F4/mmm) симетрия. Подбрани състави за катодни слоеве са изследвани и оценени по отношение на ефективното им поведение преди и по време на експлоатация. Например иновативни състави с различно Sr- ниво на дотиране в $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ приложени в ТОГК [A-25] са изследвани с XRD, SEM, термичната зависимост на ASR и поляризационните загуби, както и V/I характеристики на клетката в експлоатационен режим в зависимост от време и температура. Изчислени са параметрите на кристалните фази в клетката като функция от експлоатационните условия. Други никелати и купрати са синтезирани чрез цитрат-нитратния метод, тествани и резултатите докладвани [B-19] с цел потенциалното им приложение като ефективни катода при СТ-ТОГК. Структурни и електрохимични тестове са проведени чрез XRD, SEM и Импедансна спектроскопия. Изследвани са катода на планарна-ТОГК на базата на $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSFC) и $\text{Pr}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (PSFC)- перовскити, вградени в ТОГК. Проведени са изследвания относно стабилността и процеса на стареене на клетката, в зависимост от водното съдържание (от 3-30%) в гориво водород [A-12] при изо-термични условия. ТОГК-диагностиката показва, че материалите на анода и катода са ключови фактори за процеса на стареене и експлоатационните характеристики на клетката/системата в среда на повишено влагосъдържание на горивото.

Интерконекторите са възлови елементи за изграждането на система от ТОГК в стек. При планарните-ТОГК, интерконекторите обикновено са на керамична основа или високотемпературно устойчиви Cr-съдържащи стомани [B-11]. Тяхната корозионна устойчивост следва да бъде висока при сложните окислително/редукционни процеси, протичащи от страната на анода и катода, при високи температури. Интересни са физико-химичните изследвания и процесите на моделиране, проведени по отношение на изпарението на хрома и блокиране на активните центрове на редукция на кислорода в катодното пространство [A-8, A-9]. При моделирането на процесите е използвана база данни-KARAT и приложен, Knudsen-Hertz-Langmuir модел на изпарение. Целта е оценка на скоростта на изпарението на хрома от Cr-съдържащи стомани, определяне на най-вероятните Cr- газови частици при суха и влажна атмосфера, при високо-температурни експлоатационни условия. Предложен е подход за предвиждане и оценяване на деградацията на стекове от ТОГК на база термодинамични изчисления, данни за кинетиката на окисление на стоманата и моделиране. Получените резултати са значими за практиката във връзка с процесите на изпарението на Cr и оттук за процеса на стареене на стековете и предсказване на експлоатационния период на системите.

Обобщавайки, извършени са детайлни физикохимични изследвания на широка гама материали за приложение в ТОГК (катоди, аноди, твърдотелни електролити и интерконектори), предимно на перовскитова основа и са определени важни експлоатационни характеристики на ТОГК и стекове. Подбрани и използвани са удачни методи за синтез (спрей пиролиза, зол-гелна технология, цитрат-нитратен метод, криогенно сушене, традиционен керамичен синтез), съобразно състава, специфичните условия на синтез и отлагане. Определени са важни експлоатационни свойства (термична стабилност и химична съвместимост, електрични свойства и импедансни характеристики) и проведени прецизни структурни изследвания (XPS, XRD, SEM, IR- спектроскопия и BET- анализ, нескотемпературна и високотемпературна Неутронна Дифракция, Мьосбауерова спектроскопия на ^{57}Fe , ESR на Fe(III) предимно по отношение на електронната и кристалната структура на получените високодисперсни прахове и отложените слоеве. Приложени са методи на квантово-химично и локално структурно моделиране предимно по отношение на електронната плътност по определена ос на кристалната решетка и атомното подреждане/дефектиране в основните градивни единици на изследваните перовскитови състави, включително иновативните и комплексни Ruddlesden-Popper фази. Изследванията имат безспорен научно-фундаментален принос и са намерили широк отзвук.

От подбрани състави са изработени предимно планарни-ТОГК и проведени експлоатационни изследвания относно процесите на стареене на клетката, в зависимост от водното съдържание в горивото. Установено е, че материалите на анода и катода са ключови фактори за експлоатационните характеристики и процеса на стареене на клетката.

Не на последно място, следва да се отбележи, че е проведен детайлен анализ и налице са обзорни доклади на Европейски и световни форуми относно проследяване и актуализиране на иновативното състояние на проблема, чрез подходящ анализ на патентите в областта на състава на материалите, методите на производство и ефективност при експлоатация на клетки и стекове.

IV направление: НАНОМАТЕРИАЛИ И ТЪНКИ СЛОЕВЕ С ИНОВАТИВНО ПРИЛОЖЕНИЕ.

- **Статии:** А-1, А-14, А-16, А-24, А-26, А-27, А-28,
- **Доклади в сборници:** Б-1, Б-4, Б-7, Б-10, Б-14, Б-20, Б-25, Б-26, Б-27

През последните две десетилетия едно от най-бурно развиващо се научно направление в областта на материалознанието са наноматериалите и тяхното приложение. Налице са много инициативи и национални програми за политики относно тенденциите за бъдещи разработки и внедряване. Това налага и един непрекъснат процес на следене и анализ на публикуваните научни съобщения, патенти и научни форуми.

Публикации [А-24] и [Б-10] са високо информативни прегледи относно Световните и Европейските инициативи, състояние и стратегии за развитието на наноматериалите (НМ) и тяхното приложение. Анализът [А-24] обхваща както Европейските, така също и националните инициативи във следните аспекти:

организация и развитие на Европейските рамкови програми, състояние на наноматериалите (НМ) и нанотехнологиите (НТ) в определени Европейски страни, водещи регионални научни центрове и индустриални сектори. В заключение, очаква се възникването на нови индустриални браншове (спинтроника, молектроника, нонабионика, нанороботика и др.), с огромен ефект върху общественото развитие. Това предполага съчетаването на частно и държавно стабилно финансиране в дискутираната област.

Трудове [А-1] и [Б-10] са систематизирани обзори на научни изследвания в областта на материалите и технологиите за очистване на води и газови смеси. Интензивната работа в това направление се налага от непрекъснато повишаващите се изисквания и критерии за опазване и защита на околната среда и ресурсите на планетата от чист въздух и питейна вода. В [А-1] обосновано се прави извода, че използването на TiO_2 / UV процеса за очистване на води от хлор и азот съдържащи органични онечиствания е един от най-ефективните, без странични отрицателни ефекти и с ниска цена методич използвайки слънчева енергия, с повишена ефективност по отношение на детоксикацията на водата. Коментирани и обобщени са факторите за този извод: размерите на частиците на катализатора ≈ 10 nm, вида и количеството на дотиращите елементи, температура, скорост на поток, вида и интензитета на лъчението. От използваните до момента конструкции реактори се дава предимство на този с фиксиран фотокатализатор и изкуствен светлинен източник. В [Б-10] критично се обобщават насоките в развитието на наноматериалите и нанотехнологиите за получаването им, от водещи в областта научни центрове. Особено внимание се отделя на една от областите на приложение – мембрани и мембранни технологии за очистка на газови емисии от органични онечиствания. Подчертано е и значението на използваните методи за получаване върху структурата, експлоатационните характеристики и възможностите за възстановяване на мембраните.

Представен е критичен обзор на метода [Б-7], касаейки подготовка на прекурсорите, етапите на синтез, процеса на атомизиране и синтероване. Отбелязано е, че налице е празнина относно получаването на нано-размерни материали на оновата на оксикариди, оксинитриди с приложение в мембранните технологии и биоматериалите. Едно от най-перспективните приложения на НМ е в екологията.

Публикации [Б-1, Б-2, Б-4, Б-7] дават актуални резултати, относно получаването на прахове във финодисперсно състояние чрез спрей пиролиза. Перовскитови финодисперсни прахове по метода на ултразвуковата спрей пиролиза са получени от La, Sr, Mn, Fe, Co – оксиди. Установени са оптималните условия за получаването на монодисперсни прахове. Получените прахове са изследвани с помощта на XRD, IR-спектроскопия, SEM, и BET- анализ. В изводите като недостатък на метода е отбелязана неговата ниска производителност.

Едно друго перспективно приложение на наноразмерните материали е за защита от корозия и деформационни процеси на повърхността. Това се обуславя от новите свойства (самовъзстановяване, самоасамблиране, самозаздравяване и др.) които НМ придават на традиционно използвани покрития и защитни слоеве. Едно конкретно приложение [А-26, Б-14] е внедряването на Al_2O_3 порьозни наночастички (наноконтейнери), натоварени с цериеви инхибитори, в GMT- органични матрици. От проведените импедансни измервания за три вида образци (само GMT, GMT +

инхибитор и GMT + нано- Al_2O_3 + инхибитор) се установи положителен ефект от използването на наноконтейнерите, намалявайки загубите на инхибитор вследствие на отмиване и определено нарастване на инхибиторната ефективност. Съгласно резултатите от изследванията в [A-26] хибридните покрития с 8% нано- Al_2O_3 и инхибитор 2% CeCl_3 показват висок защитен ефект и забележително корозионно съпротивление във времето на излагане към стандартна моделна корозионна среда (над 4500 ч). Въз основа на данните от позитрон-анихилационната спектроскопия (PAS), се установи, че оптималната концентрация на нано- Al_2O_3 , за въвеждането на инхибитор в зол-гелната матрица, е 15%. Доказано е също, че 80% от позитроните анихилират върху порьозните наночастици от Al_2O_3 и само около 1% върху частиците на CeCl_3 и че с увеличаване концентрацията на инхибитора се намалява размерът на порите в нано- Al_2O_3 . Тези резултати са иновативни и представляват безспорен научен интерес.

Друго иновативно приложение на НМ е за изработката на сензори. В това направление са трудовете [A-27, Б-20, Б-27], които на базата на зол-гелен синтез са отложени TiO_2 и SiO_2 филми, дотирани с различни модифициращи добавки. В работа [Б-20] е изследвано влиянието на вида на добавките: бисмутов ацетат, ванадиев пентадионат и натриев бутоксид върху характеристиките на тънки филми от TiO_2 . Изследвани се свойствата по отношение на чувствителността, откриваемите прагови стойности на влагосъдържание, времето на изчакване и хистерезиса. Установено е, че дотиращите компоненти влияят значително върху чувствителността на сензорите. Стабилно нарастване на чувствителността и разширение на зоната за измерване на влага, се побучава при добавки с ванадиев пентадионат и натриев бутоксид. Последните имат по-бърза реакция при промяна на влажността.

В [A-27, Б-27] е изследвано влиянието на Ce(III) и Ce(IV) дотиращи добавки върху характеристиките на сензори за влага. Тънките филми, съответно от TiO_2 и SiO_2 , са отложени по зол-гелен метод върху корундови подложки и последствие синтеровани. Използвани са методи за охарактеризиране като: SEM, EDX, XRD и електрически измервания. Данните от изследванията показват, че филмите дотирани с Ce(III) -амониев нитрат са с най-добра повърхност и сензорни характеристики. Повишаването на температурата на синтероване води до нарастване на размера на кристалите, което съответно променя електричните характеристики на слоя.

Необходимостта от нови възобновяеми енергийни източници (ВЕИ) стимулира изследванията на нови материали с подходящи свойства. В доклади [Б-25, Б-26] е проведен литературен анализ на приложението на TiO_2 и неговите съединения за нуждите на алтернативни енергийни източници. Подчертано е, че зол-гелният метод е удачен за отлагането на слоеве от TiO_2 и неговите съединения. Показани са широките области на приложение на TiO_2 елементи. Доклад [Б-25] представя кратко описание на използването на TiO_2 слоеве в клетки на Гретцел (DSSC) и електролизьори за получаване на водород (WSE). Отчетени са перспективите за двете екологично приемливи приложения.