

**АВТОРСКА СПРАВКА**  
**ЗА ПРИНОСНИЯ ХАРАКТЕР НА ТРУДОВЕТЕ НА**  
**ГЛ. АС. Д-Р ЙОАНА ЦВЕТАНОВА ЗАХАРИЕВА**

Кандидатката в конкурса е съавтор на 27 научни статии и 25 съобщения на научни форуми, публикувани само в резюме.

За участие в конкурса са представени 23 публикации в пълен текст и резюмета на 21 съобщения на научни форуми, от които:

- една глава от книга, издадена от чуждестранно издателство и реферирана в Web of Science™ Core Collection (WSCI), 20 статии в списания, реферирани и индексирани в Web of Knowledge и 2 статии в българско списание; на английски език са написани 22 работи,

- 13 доклада на международни и 8 на национални научни прояви, в т.ч. 6 устни доклада,

- хабилитационен труд, основан на изследванията, публикувани в [Б1, Б2, Б5, Б6, Б8, Б7, Б10, Б13, Б14, Б18, Б19, Б21, Б22, Б23].

*(В Справката се следва номерацията на работите съгласно Списъка на всички публикации на кандидатката.)*

Представените в конкурса публикации не са включени в дисертацията за получаване на образователната и научна степен „доктор”.

Общият **импакт-фактор** на списанията, в които са публикувани всички трудове на кандидатката (по данни за 2016 г.) е 37.164, а само на публикациите, представени за участие в конкурса – 29.908. Броят на забелязаните **цитати** на всички трудове е 69, а само на тези, представени за участие в конкурса – 58.

**Научноизследователската работа на кандидатката** е в областта на неорганичната химия, вкл. финия неорганичен синтез; получаването, модифицирането, охарактеризирането и приложението на вещества, микрокомпозити и тънки филми с флуоресцентни, фотокаталитични и магнитни свойства.

По-конкретно са проведени изследвания в следните **направления**:

1. Синтез, структура и свойства на координационни съединения.
2. Синтез на имобилизационни матрици, получаване на тънки филми, имобилизация на комплекси с оптични свойства - кислородни сензори.
3. Магнитни и/или фотокаталитични свойства на ферити и TiO<sub>2</sub>.
4. Корозия на алуминий под действие на водно-етиленгликолови разтвори.

**1. Синтез, молекулна и кристална структура и флуоресцентни свойства на редкоземни комплекси [Б4, Б11, Б12, Б15, Б24, В13, В15, В16, В17, В21]**

Комплексите на Eu(III) привличат вниманието поради техните луминесцентни свойства (висок квантов добив, относително дълги времена на живот на възбудените състояния и тясна емисионна ивица, резултат на електронен преход между 4f-поднива). Органичните лигади са ефективен абсорбент на фотони и играят ролята на „антена”, прехвърляйки енергия от дългоживущото <sup>5</sup>D<sub>0</sub> състояние към металния йон.

Комплексите на лантаноидите с  $\beta$ -дикетони и теноилтрифлуорацетон (ТТА) намират приложение в LED-светлинни източници, лазерни материали, маркери в ЯМР-спектроскопията и в биомедицински изследвания, в оптични сензори, в устройства за оптичен запис на информация. Особен интерес представляват комплексите  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{Q}$  (Q - 1,10-фенантролин, phen или 4,7-дифенил-1,10-фенантролин, dpp) поради тяхната по-голяма стабилност и по-висок интензитет на луминесценция.  $\text{Eu}(\text{TТА})_3$  и адуктите на негова база са подходящи като температурни сензори, тъй като флуоресценцията им зависи от температурата и не зависи от съдържанието на  $\text{O}_2$ .

Изследвания върху комплексите на Eu с дибензоилметан (DBM) са проведени в рамките на дисертационната работа на кандидатката и продължени след защитата.

### *1.1. Механохимичен синтез на комплекс на Eu с теноилтрифлуорацетон [Б15]*

Литературните данни върху механохимичния синтез на лантаноидни комплекси са ограничени до 5 работи на една изследователска група. Опит за механохимичен синтез на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{phen}$  бе направен в дисертационната работа на Й. Захариева, но бяха получени фазово-нехомогенни продукти.

**Механохимичен синтез на  $\text{Eu}(\text{TТА})_3 \cdot \text{phen}$**  от  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и НТТА в присъствие на NaOH бе осъществен в планетарна мелница Pulverisette7 в циркониев трибореактор. Време на активация 30 min е достатъчно за достигане на добив 76 % след пречистване чрез прекристализация на крайния продукт. Добивът, стехиометрията, фазовият състав, рентгено-дифрактографската картина, флуоресцентните свойства (спектри на възбуждане и емисия) са напълно съпоставими с тези на продукт, получен по класически „мокър” метод.

Основните **научни приноси** на изследването в направление 1.1. са:

- Потвърдена е възможността за механохимичен синтез на координационни съединения; показано е, че възможностите на метода са ограничени до съединения с достатъчна термична устйчивост, които няма да претърпят разпадане при локалното повишаване на температурата при механоактивацията.

- Предложен е метод за механохимичен синтез на  $\text{Eu}(\text{TТА})_3 \cdot \text{phen}$ .

Кандидатката има водеща роля в провеждане на изследването.

### *1.2. Молекулна и кристална структура на европиеви дибензоилметанати [Б12, Б4]*

Регистрирана е **рентгеновата дифрактограма на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$**  и е съпоставена с единствените публикувани дифрактограми (но без стойности на междуплоскостните разстояния) на аналогичните комплекси на La и Tb. Показано е, че смесенолигандният  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{dpp}$  е рентгено-аморфен, което е обяснимо с присъствието на обемисти лиганди [Б12].

Установена е **кристалната структура** на тетрабутиламониев(1+)[тетрааксис-(дибензоилметанато)европат(III)]-диметилсулфоксид (1/1). Комплексът е получен при изотермична кристализация из разтвор на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  в тетрабутил-амониев( $\text{TBA}^+$ ) хексафлуорофосфат и DMSO. Кристалната единица на получените игловидни бледожълти кристали  $\text{TBA}^+[\text{Eu}(\text{DBM})_4]^-$  се състои от два кристалографски независими комплекса  $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]^-$ , два  $\text{TBA}^+$ -противойона и две молекули DMSO. DBM-лигандите

се проявяват като бидентатни. Представена е пълна кристалографска характеристика на комплекса [B4].

Детайлната интерпретация на  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрите на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{dpp}$  и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{rphen}$  показва, че те могат да бъдат използвани като средство за оценка на: (i) стехиометрията на комплексите (показано е много добро съвпадение между теоретично очаквания брой Н-атоми и експериментално намерения в  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{dpp}$ ), (ii) синтетичните условия (условия на сушене) за регулиране на съдържанието на вода и (iii) пълнотата на реакцията на получаването им [B12].

Основните **научни приноси** в изследванията в направление 1.2. са:

- За пръв път е регистрирана рентгеновата дифрактограма на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  и е установена кристалната структура на тетрабутиламониев(1+)[тетракис(добензоилметанато)европат(III)].

- Показано е, че  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопия дава възможност да се прецизират условията на синтез на европиеви  $\beta$ -дикетонати.

Кандидатката в конкурса има водеща роля в провеждане на изследването по приложение на рентгенова дифрактометрия и ЯМР-спектроскопия и участие в интерпретирането на данните за структурата на европиевия комплекс.

### *1.3. Характеризиране на Tb-комплекси с производни на кумарин [B15, B21]*

Синтезирани са комплекси на  $\text{Ln}(\text{III})$ , където  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}$  и  $\text{Tb}$ , с 3,3'-(4-bromophenylmethylene)bis-(4-hydroxy-2H-1-benzopyrane-2-one) в молно отношение метал/лиганд = 1. Резултатите от ИЧ, ЯМР, УВ и флуоресцентна спектроскопия (ФС) дават възможност да се направят някои изводи за типа на координация.

Кандидатката в конкурса е провела УВ- и ФС- спектрални изследвания.

Обобщение на част от резултатите от изследванията върху синтеза, термичните и оптични свойства на комплексите на лантаноидите с  $\beta$ -дикетони и кумарини е представено в [B11, B13].

Към това направление може да се отнесе изследването върху модифицирането (чрез създаване на комплекси от типа "host-gest") на антитуморната активност на  $\text{Pt}(\text{II})$ - и  $\text{Pd}(\text{II})$ -съдържащи надмолекулни координационни капсули [B24, B23, B24]. Проведените с участието на кандидатката флуоресцентно-микроскопски изследвания предоставят допълнителна информация за корелацията между цитотоксичността и стабилността на комплексите и дават принос за изясняване на механизма на биологичната им активност.

## **2. Имобилизирание на комплекси на рутений и лантаноиди. Отлагане и охарактеризиране на тънки филми. Оптични кислородни сензори [A1, B1, B2, B5, B10, B11, B13, B14, B17- B23, B3, B5, B6, B8, B17-B19, B25]**

### ***2.1. Имобилизирание на комплекси на рутений и лантаноиди [A1, B2, B10, B11, B13, B17, B19, B20, B22, B23, B17, B19]***

Практическото използване на комплекси със специфични функционални свойства изисква тяхното вграждане в подходящи имобилизационни матрици. Изборът на материал за матрицата се определя от потенциалното ѝ взаимодействие с активния компонент, от средата, в която ще работи устройството (пропускливост към анализа,

корозионно действие) и технологичните особености на процеса на имобилизация. Най-често за целта се използват полимери и SiO<sub>2</sub>. Един нов тип матрица бе предложена при предишни наши изследвания в тази област.

Преглед на основите на методите за отлагане на филми (чрез потапяне, въртене и спрей-пиролиза) и тяхното приложение за имобилизиране на оптически активни комплекси е направен в [A1]. Части от изследванията в направление 2. са обобщени и представени в [A11, B11, B13, B14].

*a) Матрици на основата на поли-(метилметакрилат) (ПММА) [A1, B10, B13, B17, B19, B20, B15, B16, B25]*

ПММА е обещаващ материал за получаване на матрици за вграждане на оптически активни компоненти. Изследванията ни потвърждават предимствата му като имобилизационна матрица: евтино и сравнително лесно получаване, отлагане на плътни, равномерни слоеве и мембрани с хомогенно разпределение на активния компонент, запазване на „чистотата“ на цвета на флуоресценция.

При нашите изследвания са приложени **два подхода за синтез** на този тип матрици: *in situ* полимеризация на мономерния метилметакрилат (ММА) в присъствие на оптически активния комплекс и инициатора на полимеризацията и при използване на разтвор на готов полимер (ПММА), в който се внася комплексът и се отстранява разтворителят [A1, B10, B13, B17, B19].

Осъществено е вграждането на европиеви β-дикетонати [B10, B20], комплекси на Nd и Tb с производни на кумарините 3,3'-[(4-хидроксифенил)метил]бис-(4-хидрокси-2Н-хромен-2-он) и 3,3'-[(4-хлорофенил)метил]бис-(4-хидрокси-2Н-хромен-2-он) [B17, B19, B15, B16, B25] и комплекс Ru(II)-трис(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) дихлорид (Rudpp) [B13].

**Филмите**, отложени от така имобилизираните комплекси, са получени чрез метода на потапяне и изтегляне при скорост 0,4 mm/s, чрез спрей-пиролиза при използване на разтвор на ММА и в отделни случаи [B17] – чрез въртене.

Нашите изследвания показаха **влиятието на следните фактори** върху:

- **Морфологията на получените филми**, изследвана чрез СЕМ, ТЕМ, АСМ и флуоресцентна микроскопия (ФМ):

- *Метод за получаване на матрицата [A1, B10, B13, B17, B19]:* Филмите, получени при полимеризация на мономера и при използване на разтвор на ПММА в хлороформ чрез метода на потапяне и на спрей пиролиза, както и мембраните, получени чрез отливане, са равномерни, плътни, гладки, без пукнатини. Филмите, получени при полимеризация на ММА показват тенденция за формиране на верижна структура, а тези от разтвор на полимера показват остри „пикове“ и пори с диаметър 20–80 nm и морфологични зърна с диаметър около 20 nm [B10]. Използването на разтвор с по-висока концентрация от препоръчаната от нас води до увеличаване на неравността на филмите.

- *Химична природа на лигандите и ко-лигандите [B10]:* Верижната структура, характерна за филмите, съдържащи Eu(DBM)<sub>3</sub> и Eu(DBM)<sub>3</sub>.phen, нанесени чрез изтегляне и дължаща се вероятно на формиране на вериги от ПММА се нарушава в присъствие на обемистите лиганди dpp.

- *Метод на нанасяне на филмите [B10, B17]:* Прилагането на спрей-пиролиза обуславя слаба тенденция към намаляване на грапавостта на филмите, получени от мономер. Това се дължи на ограничената възможност за образуване на дълги полимерни вериги при този начин на отлагане. Успешно е използвано и отлагане чрез въртене [B17]. Гъвкави и прозрачни [B19] мембрани с дебелина до 1,5 mm [B13, B19] са получени чрез отливане.

Морфологията на филмите, съдържащи  $\beta$ -дикетонати, е детайлно анализирана чрез фрактален анализ на АСМ-изображенията. Потвърдена е по-сложната структура на филми, съдържащи смесенолиганден комплекс [B20, B18, B19].

- **Химична устойчивост:**  $\beta$ -Дикетонатите имат по-слаба устойчивост спрямо  $O_2$ , но слабата пропускливост на ПММА спрямо него им осигурява надеждна защита.

- **Оптични свойства:** Вграждането на комплексите може да предизвика известни промени в спектрите на възбуждане, но не променя значимо емисионните спектри [B10, B13, B17, B19].

Изследването на *времето на живот на възбуденото състояние* показва наличие само на един емисионен център във всички изследвани комплекси и неговата стойност е по-висока в сравнение с тази на чистия комплекс [B10, B19]. Така напр. то нараства от 174  $\mu s$  при свободния Tb-комплекс до над 700  $\mu s$  при вградения [B19]. Този ефект се обуславя от: (i) хомогенното разпределение (осигурено от приложените методи за вграждане) на комплексите в матрицата и липсата на агрегати, които могат да предизвикат концентрационно самогасене на хромофора и (ii) ограничаването на вибрациите на лиганда при вграждане на комплекса в твърдата структура на матрицата.

Получаването на матрицата чрез полимеризация на мономер предизвиква *частично разрушаване на дикетонатите и на Rudpp* и намалява интензитета на флуоресценцията [B10, B13]. При това се наблюдава и известно разширяване на емисионните ивици, предполагащо протичане на взаимодействие между комплекса и матрицата едновременно с полимеризацията на мономера.

Установените качества на композитите на основата на ПММА очертават някои възможни области на приложението им: като активни компоненти на луминесцентни устройства и температурни сензори (дикетонати), оптични устройства (Tb- и Nd-комплекси и по-специално в устройства за близката ИЧ-област).

*б) Матрици на основата на  $SiO_2$  [A1, B1, B2, B11, B22, B23, B17, B19]*

**Имобилизационната матрица на основата на  $SiO_2$**  е получена чрез киселинно-катализирана хидролиза на алкоксисилани, главно тетраетоксисилан (TEOS). Резултатите от детайлното изследване на влиянието на условията на синтез (рН на зола, химичната природа на изходния силан, методът на отлагане на филмите, вкл. сушенето му, концентрацията на вграждания комплекс) върху свойствата на получените филми и мембрани, вкл. морфологията (изследвана чрез СЕМ, ТЕМ, АСМ и ФМ) и оптичните им свойства са обобщени в [B11, B13] и на тази основа са препоръчани оптимални методи за синтез на комплекса и матриците.

Филми от вграден в  $SiO_2$   $Tb(C_{25}H_{15}O_7)_3 \cdot 5H_2O$  с гладка, хомогенна повърхност, без пукнатини и с еднородна микроструктура са получени по метода на потапяне и изтегляне. Анализирани са ИЧ-спектрите на микрокомпозита и микроморфологията на

филма [Б22]. Детайлният анализ на резултатите от АСМ показва, че различното съдържание на комплекса в микрокомпозита (в интервала 2-10 %) обуславя различно разпределение на комплекса във филма и различна микроморфология. При вграждане на комплекса се запазва емисионният спектър, но при значително намален интензитет на ивиците. Поради това определяне на времето на живот на възбуденото състояние при тънки филми се оказва възможно само при относително високо съдържание на комплекса (10 %), при това то е по-малко от времето на живот при свободния комплекс [Б23]. В сравнително дебелия мембрани от същия композит, обаче, установените времена на живот са дори по-високи от тези за чистия комплекс, вероятно поради намаляване на безизлъчвателните гасения [Б22, Б23].

**Влиянието на агресивна среда** върху оптичните свойства на композити със състав  $\text{Rudpp}/\text{SiO}_2$  са изследвани в [Б2]. Резултатите от фракталния анализ на филм от  $\text{Rudpp}$  в *хибридна  $\text{SiO}_2$ /полиестерна матрица* са съобщени в [Б19].

Получаването и изследването на морфологията и флуоресцентните свойства (спектри на възбуждане и емисия) на кумаринови комплекси на  $\text{Tb}(\text{III})$ , **вградени в наносфери от  $\text{SiO}_2$**  са представени в [Б17].

Обобщение на резултатите относно синтеза на  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$  и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{Q}$  и на комплексите на  $\text{Tb}$  и  $\text{Nd}$  с новосинтезирани (от други автори) производни на кумарините, резултатите от елементния и термогравиметричен анализ, спектралните изследвания (ИЧ, УВ, ЯМР, ФС), рентгенофазов и рентгеноструктурен анализ, влиянието на условията на синтез върху състава, стабилността и оптичните свойства на комплексите, имобилизацията им и влиянието на последната върху флуоресцентните им свойства са направени в [Б11]. Най-съществените изводи от изследванията в това направление са представени и в [Б14, Б11].

Основните **научни приноси** в направление 2.1 са:

- Установени са факторите, определящи морфологията на филми, съдържащи комплекси на  $\text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$  и  $\text{Nd}$  с органични лиганди, вградени в матрици от ПММА и  $\text{SiO}_2$  (получен по зол-гел метод).

- Установено е влиянието на имобилизиращата матрица върху оптичните свойства на вградените комплекси. Показано е, че полимеризацията на мономер за получаване на ПММА-матрица може да доведе до частично разрушаване на някои комплекси. Вграждането на комплекса може да доведе до увеличаване на времето на живот на възбуденото състояние [А1, Б2, Б10, Б11, Б17, Б20, Б22, Б23].

- Предложени са методи за получаване на равномерни, плътни, гладки, без пукнатини филми и мембрани, съдържащи оптически активни комплекси на лантаноиди, вградени в матрици от ПММА и  $\text{SiO}_2$ , запазващи флуоресцентните свойства на флуорофорите [А1, Б10, Б11, Б17, Б19].

Кандидатката има водеща роля в изследванията върху синтеза на матрици от ПММА, получаването и охарактеризирането на филми на основата на ПММА и  $\text{SiO}_2$ .

## **2.2. Оптични кислородни сензори [Б1, Б2, Б5, Б13, Б18, В3, В5, В6]**

В обзора [Б1] е представено приложението на кислородните сензори за оценка на качеството на природни води и от там за развитието на водната флора и фауна, при контрола на ферментационни процеси и в медицински изследвания. Направен е

сравнителен анализ на предимствата и недостатъците на електрохимичните (електрод на Clark) и оптичните кислородни сензори и принципа на действие на последните. Разгледани са изискванията към методите за синтез на флуорофора и имобилизиращата матрица и за отлагане на филмите.

Изследванията ни са проведени с флуорофора Rndpp, имобилизиран в три типа матрици: SiO<sub>2</sub> [Б2, Б18], ПММА (получена по споменатите вече методи) [Б2, Б13, Б18] и полиестерна органично-неорганична хибридна матрица [Б18]. Последната бе предложена за пръв път в предишно съобщение на авторите и се получава при взаимодействие на SiO<sub>2</sub>, лимонена киселина и етиленгликол.

Изследванията са насочени към изясняване на **промените на флуоресцентните свойства и отзвук спрямо кислород** на композитите под влиянието на няколко фактора: (i) химична природа на матрицата; (ii) рН и (iii) емисионния спектър на средата при определяне на съдържанието на O<sub>2</sub>, разтворен в течности. Основните критерии за оценка на това влияние са интензитетът на флуоресценцията, линейността на зависимостта на Stern-Volmer и константата на тази зависимост.

Бе показано, че не се наблюдава значимо **взаимодействие на комплекса с матрица от ПММА**, не се регистрира значимо изменение на емисионния спектър на флуорофора, запазва се линейността на зависимостта на Stern-Volmer, съпроводена със сравнително слабо намаление на константата на гасене. Полимеризацията, прилагана при получаване на матрицата от мономер, обаче, води до частично разрушаване на комплекса и, съответно, до намаляване на интензитета на емисията. Поради това композитите на тази база имат по-лоши аналитични характеристики (чувствителност и граница на определяне) [Б13]. Сензорите, базирани на ПММА-матрица, са подходящи за определяне на O<sub>2</sub> в газова фаза, но са неподходящи за дълговременното му измерване във води, поради сравнително лесното извличане на багрилото [Б13].

Композитите, съдържащи същия комплекс, но имобилизиран в зол-гел получена **матрица от SiO<sub>2</sub>**, показват значително по-добра устойчивост спрямо течни неутрални и слабо кисели среди. Тяхното действие не нарушава значимо линейността на зависимостта на Stern-Volmer, но намалява константата с около 9 % и 20 % при съхранение в продължение на 10 денонощия при стайна температура съответно в HCl и HNO<sub>3</sub> (и двете с рН = 2). Както може да се очаква, устойчивостта на този тип композити дори спрямо силно разредени алкални разтвори е много малка [Б2].

Изследвани са възможностите за определяне на **съдържанието на O<sub>2</sub>, разтворен в бели и червени вина** [Б18, В5, В6] при имобилизиране на комплекса в матрици от SiO<sub>2</sub> или ПММА, или в хибридна матрица. Спектралните изследвания показват значимо припокриване на ивицата на хромофора при 612 nm с ивица на продукта. Матрицата от SiO<sub>2</sub> е чувствителна към продължително действие на виното – наблюдава се нарушаване на линейността на зависимостта на Stern-Volmer и намаляване на константата. Показано е, че прилаганият метод позволява определянето в тази среда на O<sub>2</sub>-концентрации в интервала 1-6 ppm (установени около 2 ppm в изследваните проби).

Част от резултатите относно отлагане на филми, съдържащи  $O_2$ -чувствителния комплекс (морфология, термична и химична устойчивост) и приложението им като  $O_2$ -сензори са обобщени в [Б5, В5, В6].

Интересен резултат по отношение на влиянието на  $O_2$  върху флуоресценцията на лантаноидни комплекси бе получен в [10]. Бе потвърдено, че флуоресценцията на  $Eu(TTA)_3$  не се влияе от съдържанието на  $O_2$ . Това го прави подходящ за температурен сензор.

Основните **научни и научно-приложни приноси** в направление 2.2 са:

- Предложени са методи за имобилизация на  $Rudpp$  в матрици от ПММА,  $SiO_2$  и хибридна матрица. Показани са някои предимства и недостатъци на предложените методи и получените микрокомпозиции. Последните показват линейна зависимост на Stern-Volmer и задоволителни стойности на константата на гасене [Б2, Б5, Б13, Б18].

- Проучени са промените в микрокомпозицията и филма под действието на вода, кисели и алкални разтвори и вино [Б2, Б13, Б18].

- Установени са някои ограничения в използването на получените микрокомпозиции като активен елемент на кислородни сензори:

- сензорите, базирани на ПММА-матрица, не са подходящи за дълговременна експлоатация във води [Б13];

- сензорите, базирани на  $SiO_2$ -матрица, могат да се използват за непрекъснат мониторинг (до около 18 месеца) на неутрални водни системи. Не са подходящи за работа в кисели и алкални разтвори, но могат са бъдат подлагани за кратко време на действието на киселини с  $pH > 4$  (каквото се налага при използването им в някои технологични процеси) [Б2];

- при използване за определяне на  $O_2$  във вино следва да се отчита извличането на хромофора в средата и значителното припокриване на спектрални ивици на хромофора и виното; за целта калибрирането на сензора следва да се извършва в същото вино с дефинирано съдържание на  $O_2$  [Б18].

Кандидатката има водеща роля в синтеза на ПММА- и хибридна матрица, имобилизацията на оптически активния компонент и определяне на съдържанието на  $O_2$  във вино.

### ***2.3. Спрей-пиролизно отлагане на тънки феритни филми [Б14, Б21, В8, В18]***

Използването на магнито-оптичните свойства на диметални оксиди от типа  $M^{II}Fe_2O_4$  ( $M = Cu, Fe, Mg$ ) като компоненти на запамятаващи устройства изисква отлагането им като тънки филми. Редкоземните перовскити от типа  $LaFeO_3$  имат много добра термична и химическа устойчивост и са приложими като електроди на горивни клетки. Заедно с  $MFe_2O_4$  ( $M = Cu, Zn$ ) те са перспективен материал и за използване като активен компонент в газови сензори и фотокатализатори.

Предложихме методи за получаването на тънки филми от  $M^{II}Fe_2O_4$  [А14, Б8] и  $LaFeO_3$  [А21] чрез спрей-пиролиза при използване на етиленгликолови разтвори на полиметални цитратни комплекси. Диметалните  $M(II)-Fe(III)-$  ( $M = Cu/Zn/Mg$ ), съответно  $La(III)-Fe(III)-$  цитратни комплекси са получавани при нагряване на



етиленгликолов (EG) разтвор на лимонена киселина (CA), съдържащ нитрати на металите при установени молни отношения на компонентите. Разтворът на комплекса е използван за нанасяне на тънки филми ( $\leq 100-200$  nm за  $M^{II}Fe_2O_4$  и  $40-600$  nm за  $LaFeO_3$ ) чрез спрей-пиролиза, следвана от термична обработка на въздух. За всяка от системите е изследвано взаимно свързаното **влияние на параметрите на процеса** (концентрация на комплексите в разтвора, химична природа и скорост на газа-носител, температура на подложката при нанасянето и на термична обработка след нанасянето, ъгъл, време и брой на пулверизациите) върху качествата на филмите, отложени върху различни подложки (стехиометрия, дебелина, морфология, кристална структура и адхезия). На тази основа са определени **оптимални условия за отлагане на филми** за всяка от системите. СЕМ, АСМ, рентгенов енергийно-дисперсивен микроанализ и измерване на адхезията показваха получаването на равномерни стехиометрични филми с добра кристална структура и адхезия при големина на морфологичните зърна  $25-35$  nm ( $LaFeO_3$ ),  $30$  nm ( $MgFe_2O_4$ ),  $100$  nm ( $CuFe_2O_4$ ) и  $2 \mu m$  ( $ZnFe_2O_4$ ).

Характеристиките на повърхността на филмите от  $M^{II}Fe_2O_4$  са изследвани и чрез фрактален анализ [B18].

Основните **научни приноси** в изследванията в направление 2.3. са:

- Потвърдена е възможността за спрей-пиролизно отлагане на тънки филми при използване на етиленгликолови разтвори на диметални цитратни комплекси.
- Предложени са методи за получаване на равномерни стехиометрични филми с добра кристална структура и адхезия от  $M^{II}Fe_2O_4$  ( $M = Cu, Fe, Mg$ ) и  $LaFeO_3$ .

Кандидатката има участие във всички етапи на работата и интерпретацията на резултатите в изследванията в направление 2.3, вкл. водеща роля в охарактеризирането на филмите.

Части от изследванията в направление 2. са обобщени и представени в [A11, B11, B13, B14].

### **3. Магнитни и фотокаталитични свойства на ферити и $TiO_2$ [B16, B25, B26]**

#### **3.1. Магнитни свойства на ферити [B25]**

Наноразмерни шпинелни ферити  $NiFe_2O_4$  и  $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ , модифицирни с  $Eu^{3+}$ - и  $Tb^{3+}$ -йони (1 и 5 %) са получени по зол-гел метод с използване на пропиленов оксид. Нарастването на съдържанието на  $Ln^{3+}$ -йони води до намаляване на размера на частиците, най-вероятно поради подтискане на нарастването на кристалитите. Показано е, че  $Ln^{3+}$ - йони намаляват магнетизацията на насищане. За пръв път подобен ефект е доказан и по отношение на коерцетивната сила (с изключение на  $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4/ Tb^{3+}$ ). Показано е доминиращото влияние на размера на частиците, като се наблюдава сравнително тясно разпределение с максимуми около  $15-20$  nm за  $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4/ Tb^{3+}$  и  $10-12$  nm за  $NiFe_2O_4/ Eu^{3+}$ . Рентгеновата дифрактометрия, Мьосбауеровата спектроскопия и магнитните измервания не дават доказателства за вграждане на  $Ln^{3+}$ -йони в кристалната решетка на феритите.

#### **3.2. Фотокатализ [B16, B26, B12, B20, B22]**

Фотокаталитичната активност на пробите е изследвана спрямо разрушаването на органични замърсители във вода. Чрез набор от физични методи е извършена физико-химична характеристика на катализаторите, вкл. рентгено-дифрактографска картина, морфология (при прилагане на СЕМ, ТЕМ, АСМ и ФМ), спектрални характеристики (ИЧ, УВ/Vis и ФС). УВ/Vis измерванията са използвани за оценка на ширината на забранената зона [B26], на чувствителността на катализаторите към светлина с по-голяма дължина на вълната [B16] или за повишаването на активността им при УВ-облъчване [B12, B22]. По-голямата част от изследванията са насочени към изясняване на ефекта от модифициране на фотокатализатори с вече доказана фотокаталитична активност. За целта беше изследвана кинетиката на разпадане на замърсителя (малахитово зелено).

*а) Фотокатализатори на основата на  $TiO_2$  [B16, B12, B20]*

Изследването [B16] на фотокаталитичната активност на зол-гел получени **микрокомпозити  $TiO_2$ - $ThF_4$  или  $UO_3$**  (съдържание на добавката 0,5-2 % от масата на  $TiO_2$ ), заедно с предишно изследване (на част от авторите) с микрокомпозит  $TiO_2/ThO_2$  е едно от първите изследвания, целящи да изяснят влиянието на радиоактивни добавки върху фотокаталитичната активност на  $TiO_2$ . Абсорбционните UV/Vis спектри на пробите показват, че изследваните добавки имат минимално влияние върху електронната структура на  $TiO_2$ . Дифузно-отражателните спектри показват увеличена абсорбционна способност на Th-, но не и на U-съдържащите проби в интервала 385-400 nm. Абсорбцията във видимата област от пробите, съдържащи  $ThO_2$  или  $ThF_4$  е практически еднаква, доста по-висока от тази на чистия  $TiO_2$  и показва немонотонна зависимост от относителното съдържание на  $ThF_4$ .

Влиянието на **добавките от Nd или Eu** (5 % от масата на  $TiO_2$ ) върху физикохимичните свойства на  $TiO_2$  и фотокаталитичната му активност е изследвана в [B12]. Добавките повишават активността на  $TiO_2$  при УВ-облъчване. Присъствието на въглеродни нанотръбички (с диаметър 10-30 nm) повишава фотокаталитичната активност на  $TiO_2$ , дотиран едновременно с Ce и Eu.

Добра фотокаталитична активност показва нанокompозитът от типа „ядро-обвивка”  $CoFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$  [B20]. Феритът е синтезиран по зол-гел метод. За отлагане на слоевете от  $SiO_2$  и  $TiO_2$  са използвани тетраетилортосилан и титанов бутоксид.

*б) Фотокаталитични свойства на ферити [B26, B22]*

Фотокаталитичната активност на смесено-метални еднофазни оксиди от типа  $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  (получени чрез термично и механично третиране на изходните вещества) е изследвана в [B26]. Структурата и морфологията на образците са описани чрез приложението на набор от физични методи. Големината на забранената зона, определена от данните на UV/Vis спектралните измервания, показва възможността за приложение на съединенията като фотокатализатори. Фотокаталитичната активност зависи от съотношението Co/Zn и времето на механоактивация.

Влиянието на модифицирането с Au върху фотокаталитичното действие на ферити е съобщено в [B22]. Наноразмерни феритни прахове  $MFe_2O_4$  ( $M = Mg, Co, Zn$ ) са получени по зол-гел метод и обработени с разтвори с различна концентрация на Au. Получените продукти имат добра фотокаталитична активност при облъчване с УВ

светлина (най-висока при Zn-съдържащото съединение) като скоростната константа нараства с нарастване на съдържанието на Au.

Основните **научни приноси** в изследванията в направление 3.2 са:

- Доказана е промотиращата роля на радиоактивната добавка по отношение на фотокаталитичната активност на  $\text{TiO}_2$  и е показано, че както радиоактивността, така и химичната природа на добавката определят поведението на изследваните микрокомпозиции [B16]. Несъмнен интерес представлява установената каталитична активност на композициите на тъмно.

- Установена е ограничена роля на въглеродните нанотръбички по отношение на фотокаталитичната активност на  $\text{TiO}_2$  [B12].

- Получени са нови данни за влиянието върху фотокаталитичната активност на състава и условията на синтез на  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и на модифицирането със злато на  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}$ ) [B26, B22].

Приносът на кандидатката е в провеждането на UV/Vis спектрални изследвания, АСМ и ФМ, синтеза на нанокоспозитите от типа „ядро-обвивка” и  $\text{Au/MFe}_2\text{O}_4$  и участие в интерпретацията на данните.

#### **4. Корозия на алуминий и алуминиева сплав под действие на водно-етиленгликолови разтвори при условия, симулиращи работата на автомобилни двигатели [B3, B1, B2]**

Изследванията върху корозията на алуминия и неговите сплави придобиха **актуалност** както поради все по-широкото им използване в самолето- и автомобилостроенето, така и поради проблемите, възникващи със стареенето на детайлите и агрегатите, произведени от тях. **Обект на нашето изследване** бе корозията на алуминия и негова сплав под действие на етиленгликолово-водни разтвори, използвани като охладители в автомобилните двигатели и бе *едно от малкото изследвания в областта* (това се посочва и от авторите, които го цитират).

То бе проведено при условия, симулиращи работата на двигателя, с приложение на комплексен подход при използване на атомно-абсорбционен анализ, ИЧ- и ЯМР-спектроскопия, рентгенова дифрактометрия, СЕМ и волтаметрия за определяне на: (i) корозията на компонентите на метала, (ii) химичната характеристика на корозионните продукти, (iii) промените на кородиращата повърхност, (iv) електрохимичното поведение на образците след подлагането им на корозионно-действащия разтвор. Особен интерес представлява изследването на **ефекта на добавки** към симулирания охладител (лимонена, гликолова и себацинова киселина) като потенциални фактори, инхибиращи или интензифициращи корозията. Бе показано, че тяхното корозионно действие намалява с нарастване на дължината на въглеродородните вериги.

Основните **научни приноси** в изследванията са:

- Принос към изясняване на химичната природа на корозионните продукти в системата Al или Al-сплав – EG/ $\text{H}_2\text{O}$ .

- Показана е ролята на гликоловата киселина (продукт от промени на етиленгликола) като един от вероятните фактори, обуславящи корозията в системата и

на себациновата киселина като неин инхибитор поради получаване на протекторен кристален слой върху алуминиевата повърхност, усилващ анодната пасивация.

- Показана е по-голяма склонност към корозия на алуминиевата сплав, вероятно поради образуване на микрогалванични двойки и особености на комплексо-образуването в системата.

Кандидатката има водеща роля в провеждане на изследването.