

## Авторска справка

за приносния характер на трудовете на доц. д-р Пламен Стефанов представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор”, по професионално направление 4.2 „Химически науки” и научна специалност „Химия на твърдо тяло”, обявен в ДВ бр. 89 от 11.11.2011 г.

В настоящата справка резюметата на научните трудове са групирани в няколко основни направления и са представени съгласно номерацията им в приложения списък.

### 1. Тънки филми

Съществена част от представените за участие в конкурса работи са посветени на получаване и характеризиране на тънки филми с дефинирани свойства във връзка с потенциалното им приложение в каталитични системи за почистване на вредни емисии в атмосферата. Проведените изследвания са продължение на тематиката развита в проекта “ Поръзни неорганични каталитични филми и мембрани за отстраняването на замърсявания в атмосферата.” по програма Environment and Climate – ENVA - СТ 97-0633 на ЕК през периода 1998-2001 .

Поредица от работи са посветени на формирането и характеризирането на филми от  $Al_2O_3$  върху подложки от неръждаема стомана за приложението им като каталитични носители.

**№ 6. P. Stefanov, G. Atanasova, D. Stoychev, and Ts. Marinova, “Electrochemical deposition of  $CeO_2$  on  $ZrO_2$  and  $Al_2O_3$  thin films formed on stainless steel”, Surface and Coatings Technology **180-181** (2004) pp. 446-449.**

**№ 8. P. Stefanov, D. Stoychev, A. Aleksandrova, D. Nicolova, G. Atanasova, Ts. Marinova, “Compositional and structural characterization of alumina coatings deposited electrochemically on stainless steel”, Applied Surface Science **235** (2004) pp. 80-85.**

Изследвано е влиянието на условията на получаване върху морфологията и химическото състояние на повърхността на електрохимично отложени филми от  $Al_2O_3$ . Получените резултати позволяват да се разграничат две области на формиращо напрежение ( $1 < U < 10$  V и  $10 < U < 45$  V) при отлагане на  $Al_2O_3$  слоеве, за които структурата на филмите силно се различава. Филмите отложени при  $1 < U < 15$  V показват единичен фотоелектронен Al 2p пик, характерен за  $Al^{3+}$  окислително състояние, докато отложените при 15 – 45V показват структура от два пика, чието разцепване нараства с увеличаването на напрежението. Двойната структура на фотоелектронните Al 2p, O 1s и C 1s пикове се запазва в спектрите на филмите и след термична обработка при 750 °C. Получените резултати са обяснени на базата на двуслоен модел, който отчита условията на редукция на Al-оксокомплекси. По-дебелите оксидни филми са с високо съпротивление и се формират върху повърхността на стоманата в два стадия - отлагане върху стоманената подложка и последващо електроотлагане върху собствен слой от  $Al_2O_3$ . Установено е, че оптималното формиращо напрежение за катодно електроотлагане на  $Al_2O_3$  филми върху неръждаема стомана е 5 – 10 V. При тези напрежения се получава дебел, хомогенен и фино дисперсен филм, с добра адхезия към подложката. При по-

големи напрежения ( $U > 10 \text{ V}$ ) отложените слоеве стават нехомогенни и се формира мрежа от свързани повърхностни пукнатини.

№ 21. T. Novaković, N. Radić, B. Grbić, D. Stoychev, P. Stefanov, Ts. Marinova, "Preparation of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Thin-films on Stainless Steel by Spray Pyrolysis" *Mat. Sci. Forum* **55** (2007) pp.321-326.

№ 31. T. Novakovic, N. Radic, B. Grbic, V. Dondur, M. Mitric, D. Randjelovic, D. Stoychev, P. Stefanov, "The thermal stability of porous alumina/stainless steel catalyst support obtained by spray pyrolysis", *Applied Surface Science* **255** (2008) pp.3049–3055

№ 45. N. Radić, B. Grbić, L. Rožić, T. Novaković, S. Petrović, D. Stoychev, P. Stefanov, "Effects of organic additives on alumina coatings on stainless steel obtained by spray pyrolysis" *J. of Non-Crystalline Solids* **357** (21) (2011) pp. 3592-3597

В работи [21,31,45] са изследвани слоеве от  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , отложени чрез спрей-пиролиза върху неръждаема стомана. Обект на изследователски интерес е термичната стабилност на получените слоеве с оглед на тяхното приложение като каталитични носители. С оглед на подобряване на термичната стабилност изходните съединения са модифицирани с добавки от полиетилен гликол (ПЕГ), поливинил алкохол (ПВА) и лантан. Получените слоеве са с добре развита специфична повърхност и добра адхезия към подложката. На базата на рентгеноструктурни и фотоелектронни данни са проследени структурните промени в филмите при нагряване от стайна температура до  $1000^\circ\text{C}$ , изразяващи се в преминаване от аморфно състояние в няколко полиморфни форми ( $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ ) на алуминиевия оксид. Установено е, че дотирането на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с  $\text{La}^{3+}$  води до повишаване с около  $200^\circ\text{C}$  на температурата на фазовия преход  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , т.е. увеличава се значително термичната стабилност на слоевете. За разлика от слоевете  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получени с ПВА, тези получени с използване на ПЕГ са по-устойчиви на загуба на специфична повърхност и запазват своята морфология и след нагряване при  $1000^\circ\text{C}$ .

№ 39. G. Atanasova, D. Guergova, D. Stoychev, N. Radic, B. Grbic, P. Stefanov, "Preparation and Characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Thin Films for Catalytic Activity Studies" *Solid State Phenomena*, **159** (2010) pp 91-96.

С оглед на приложението на слоевете от алуминиевия оксид за каталитични носители е важно да се познава повърхностната химия на отложените електрохимично и чрез спрей-пиролиза оксидни филми. За тази цел в работа [39] е използван систематичен подход, като са анализирани спектрите на валентната зона, на вътрешните  $\text{Al}2p$  и  $\text{O}1s$  нива и Оже  $\text{O KLL}$  и  $\text{Al KLL}$  преходите на различните филми. За изследване на промените в химичното обкръжение на  $\text{Al}$  и  $\text{O}$  йони в оксидните филми преди и след термично третиране са използвани модифицираните Оже параметри –  $\alpha_{\text{Al}}$  и  $\alpha_{\text{O}}$ , както и разликите в кинетичната енергия на Оже преходите  $\text{O KL}_{23}\text{L}_{23}$  и  $\text{O KL}_1\text{L}_{23}$ . При увеличаване на заряда на кислородните атоми в повърхностните слоеве се намалява разликата между енергиите на преходите  $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$  и  $\text{KL}_1\text{L}_{23}$  и се увеличава интензивността на  $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$  в сравнение с  $\text{KL}_1\text{L}_{23}$ . На базата на тези резултати е направен извода, че повърхността на оксидните филми, получени чрез спрей пиролиза е с по-висока степен на йонност в сравнение с електрохимично отложените филми. На тази основа може да се очаква известна разлика в реактивоспособността на каталитичните носители, получени чрез различни методи.

№ 3. D. Stoychev, I. Valov, **P. Stefanov**, G. Atanasova, M. Stoycheva, Ts. Marinova, “*Electrochemical growth of thin La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on oxide and metal surfaces*” Materials Science and Engineering C **23** (2003) pp.123-128.

В работа [3] са проведени изследвания по отлагане на слоеве от La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> върху неръждаема стомана и ZrO<sub>2</sub> с цел използването му като каталитичен носител или стабилизатор на термичната устойчивост на ZrO<sub>2</sub>. Посредством редукцията на лантанов оксокомплекс в неводен електролит и върху двата вида подложки са получени La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> филми с идентична повърхностна нишковидна структура, състояща се от микроагрегати с размери (0.1 – 0.3 μm) и макроагрегати (~ 20 - 30 μm). Макроагрегатите се състоят от хаотични кристалитни фибри с диаметър 0.2 - 0.5 μm и дължина стотици микрони. Предложена е хипотеза за образуване на макроагрегатите, основаваща се на обстоятелството, че редкоземните оксиди от типа A-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имат хексагонална структура, която може да се представи като безкраен полимерен комплекс, съставен от OM<sub>4</sub> тетраедри с общи ръбове и три- или двумерно пространствено опаковане на слоевете, които са свързани чрез кислородни аниони между слоевете. Тези O<sup>2-</sup> аниони могат лесно да се заместят от други аниони от типа OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> или NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Подобен процес вероятно става в електрохимично отложените слоеве от лантанов оксид след процеса на електролиза, което обяснява регистрирането на такива групи в РФС спектрите..

№ 7. **P. Stefanov**, G. Atanasova, D. Stoychev, and Ts. Marinova, “*Electrochemical deposition of CeO<sub>2</sub> on ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films formed on stainless steel*”, Surface and Coatings Technology **180-181** (2004) pp. 446-449.

№ 12. Avramova, **P. Stefanov**, D. Nicolova, D. Stoychev and Ts. Marinova, “*Characterization of nanocomposite CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings electrodeposited on stainless steel*”, Composites Science and Technology **65** (2005) pp. 1663-1667.

Работи [7,12] третираат въпроса за приложението на електрохимично отложен CeO<sub>2</sub> като каталитичен носител, и като структурен и електронен промотор в смесени CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксиди. На базата на сметите Ce3d и O1s фотоелектронни спектри на слоя формиран електрохимично върху неръждаема стомана в деаерирана среда (аргонова атмосфера), и този в естествено аериран разтвор (въздушна среда) е установено, че в първия случай преобладава тетравалентен церий, а във втория - тривалентен церий. След прогряване при 450 °C, слоевете получени в различни условия се трансформират в стехиометричен CeO<sub>2</sub>.

Взаимодействието между CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> представлява интерес от гледна точка на приложението на смесения оксид в трипътните катализатори. Смесеният оксид е получен чрез прогряване при 450 °C на последователно нанесени слоеве CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SS и е изследван с РФС. Наблюдаваното увеличаване на интензитета на Zr3d пика, съпътствано с отместване с 0.3 ÷ 0.4 eV към по-ниска свързваща енергия се отдава на смесването на отложените слоеве от цериев оксид с тези от циркониев оксид и формирането на твърд разтвор. В резултат на това става отместване на кислородните йони на по-голямо разстояние от циркониевите, поради внедряване на цериеви йони с по-голям йонен радиус в елементарната клетка на циркониевия оксид. Това води до намаляване на свързващата енергия на Zr3d, която съвпада по стойност с измерената свързваща енергия на Zr3d нивото за смесени CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> оксиди.

Проведените изследвания на последователно нанесени Ce и Al оксидни слоеве показват че след прогряване при 450 °C на интерфейса Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> става формиране на

фаза, подобна на  $\text{CeAlO}_3$ . Тази фаза се явява прекурсор на обемен  $\text{CeAlO}_3$ , който може да се получи само при високи температури. Подобна фаза се образува и при съвместно електрохимично отлагане на цериеви и алуминиеви оксидни слоеве. Възможна хипотеза за начина на формиране на тази фаза е чрез внедряване на  $\text{Ce}^{3+}$  йони във вакантните октаедрични места на решетката на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Вследствие на това се блокира възможността за преминаване на  $\text{Al}^{3+}$  йони от тетраедрични в октаедрични позиции и така се стабилизира решетката на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при нагряване до високи температури.

**№ 5.** P. Peshev, I. Stambolova, S. Vassilev, **P. Stefanov**, V. Blaskov, K. Starbova, N. Srarbov, “*Spray pyrolysis deposition of nanostructured zirconia thin films*”, Materials Science and Engineering B **97** (2003) pp. 106-110.

С рентгеноструктурен анализ, РФС и СЕМ е направено комплексно изследване на наноструктурирани  $\text{ZrO}_2$  филми, отложени чрез зол-гел метод върху силициева подложка. Получените филми са аморфни и процес на кристализация и формиране на кубична фаза в тях започва след нагряване при температури над  $500^\circ\text{C}$ . В интервала  $700 - 1000^\circ\text{C}$  две фази от циркониев оксид - кубична и моноклинна присъстват във филмите. С РФС е установено проникване на силиций от подложката към филма, като количеството му нараства значително след нагряване при  $1100^\circ\text{C}$  и вследствие на това се формира фаза от  $\text{ZrSiO}_4$ .

В серия от работи [2,4,11,13,14,26,43] са представени практически приложения на тънките порьозни каталитични филми в реакции за селективна каталитична редукция (SCR), за трипътен катализ (TWC), за дълбоко окисление на летливи органични съединения (VOC)

**№ 2.** **P. Stefanov**, G. Atanasova, K. Robinson, A. Julbe, C. Guizard, P. O’Hara and Ts. Marinova, “*Characterization of thin Co/ZrO<sub>2</sub> catalytic films by XPS, SEM and SAM*” Surface Interface Analysis **34** (2002) pp.84-87.

**№ 4.** **P. Stefanov**, G. Atanasova, Ts. Marinova, J. Gomez-Garcia, J. M. Sanz, A. Caballero, J. J. Morales, A. M. Cordon, A. R. Gonzalez-Elipse, “*Characterization of Co/ZrO<sub>2</sub> de-NO<sub>x</sub> Thin Film Catalysts Prepared by Magnetron Sputtering*” Catalysis Letters **90** (3-4) (2003) pp. 195-203

Направен е първи опит за получаване на тънкослоен  $\text{Co/ZrO}_2$ , катализатор за селективна каталитична редукция на  $\text{NO}$  с въглеродороди. Отложените електрохимично  $\text{Co/ZrO}_2$  филми са характеризирани чрез СЕМ, РФС и САМ (сканираща Оже микроскопия). Изследвани са степента на окисление и дисперсността и размера на кобалтовите кълстери, отложени върху чист и сулфатизиран филм от циркониев оксид. Кобалтът присъства главно като  $\text{Co}^{2+}$  фаза, подобна на  $\text{CoO}$ . Установено е, че кобалтовите частици, които са отложени върху сулфатизирания  $\text{ZrO}_2$ , са с по-хомогенно разпределение и имат по-малък размер, в сравнение с тези върху чист от циркониев оксид. В работа [4] циркониевите оксидни филми са формирани с магнетронно разпръскване, а  $\text{Co}$  е отложен електрохимично и чрез импрегниране върху чист  $\text{ZrO}_2$  и сулфатизиран  $\text{S-ZrO}_2$ . Чрез РФС изследване е показано, че на повърхността на  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{S-ZrO}_2$  се отлага кобалт под форма на  $\text{Co}^{2+}$ . Свързващата енергия на  $\text{Co}2p$  пика е близка до тази за изолирани  $\text{Co}^{2+}$  йони, заемащи тетраедрични места в кобалтов алуминат. Това показва, че кобалтът е под формата на  $\text{Co}^{2+}$  йони, които са свързани директно към решетъчните кислородни атоми на

циркониевата повърхност. Изглежда, че това енергетически предпочитано взаимодействие води до по-добра дисперсност на металната фаза и до стабилизация на кобалта като изолирани йони.

**№ 11. P. Stefanov**, I. Avramova, D. Stoichev, N. Radic, B. Grbic, Ts. Marinova, “*Characterization and catalytic activity of Cu–Co spinel thin films catalysts*” Applied Surface Science **245** (2005) pp.65-72.

Проведено е систематично изследване на тънкослойни Cu–Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SS катализатори за приложение в трипътния катализ. ZrO<sub>2</sub> е нанесен електрохимично върху неръждаема стомана, като върху него също електрохимично е отлаган около 2ат.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с цел получаване на стехиометрична Cu–Co шпинелна структура след потапяне в разтвор, съдържащ Cu и Co нитрати. Направените тестове за приложение в трипътния катализ показаха недобра активност. Като основна причина за това е изтъкната липсата на добра стехиометрия на повърхността на шпинелната фаза. За добра каталитична активност при медните кобалти е от ключова важност наличието на повърхността на значителен брой Cu<sup>2+</sup> йони в октаедрични позиции. Проведеното с РФС изследване показва, че това изискване не се изпълнява, тъй като е установено обогатяване на повърхността с мед и образуване на две фази – CuO и Cu–Co шпинел. Образуването на CuO на повърхността се отдава на релаксация на напреженията в решетката на шпинела при термично третиране. Такива напрежения възникват в случай, че има недобро съответствие между решетката на подложката и отложения отгоре филм. В случая подложката е аморфен ZrO<sub>2</sub> върху който не може да се формира Cu–Co шпинел с добра кристална структура и това се отразява на броя на Cu<sup>2+</sup> йони, заемащи октаедрични позиции.

**№ 13. P. Stefanov**, A. Mihaylova, D. Stoychev, B. Grbić, N. Radić, Ts. Marinova “*Application of electrochemically deposited alumina films as catalyst support*” Доклади на БАН **58** (10) (2005) pp. 1183-1186

**№ 14.** A. Mihaylova, A. Tsanev, **P. Stefanov**, D. Stoychev, Ts. Marinova, “*Characterization and Reactivity of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SS thin film catalysts*” React. Kinet. Catal. Lett. **84** (1) (2005) pp.121-127

Синтезирани и изследвани са серия тънкослойни Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатори за приложение в трипътния катализ за редукция на вредни емисии от автомобили. РФС спектрите показаха, че нанесените чрез потапяне в K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> разтвор платинови частици са метални, с леко окислена повърхност. При проведените каталитични тестове в стехиометрична смес е получена най-висока степен на конверсия на CO - 97 %, а за NO<sub>x</sub> - 99 % за 2.2Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установено е, че модифицирането на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с CeO<sub>2</sub> не само повишава активността, но и понижава т.н. light-off температура при конверсия на NO<sub>x</sub>.

**№ 26.** T. Novakovic, N. Radic, B. Grbic, Ts. Marinova, **P. Stefanov**, D. Stoychev, “*Oxidation of n-hexane over Pt and Cu–Co oxide catalysts supported on a thin-film zirconia/stainless steel carrier*” Catalysis Communications **9** (2008) pp.1111–1118.

Работа [26] е посветена на подборане на активен катализатор за пълно окисление на n-hexane, като за целта са сравнени каталитичните свойства на няколко тънкослойни системи - SS/ZrO<sub>2</sub>/Pt, SS/ZrO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuCo и SS/ZrO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuCo/Pt, получени електрохимично или чрез спрей-пиролиза. Наблюдаваната по-висока активност на

каталитичните филми, съдържащи Pt е обяснена в рамките на модела на Mars-Van-Krevelen, според който силата на взаимодействие на адсорбирания кислород с активната фаза е определяща за кинетиката на окисление на въглеводородите. В това отношение, адсорбираният върху платинените кластери кислород е по-активен отколкото по-здраво свързания кислород в Cu-Co шпинел в реакцията на пълно окисление на въглеводороди.

**№ 43.** G. Atanasova, D. Guergova, D. Stoychev, A. Naydenov, **P. Stefanov**,  
“*Preparation and characterization of catalytic thin films for exhaust emission control*”, Reac Kinet Mech Cat **101** (2010) pp. 397–406

Проведено е сравнително изследване на активността на електрохимично отложени  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SS}$  и  $\text{ZrO}_2/\text{SS}$  филми с нанесено върху тях сребро в реакцията на селективна каталитична редукция с въглеводороди. Установено е, че при електрохимично отлагане на сребро и върху двата субстрата се формират изолирани сребърни частици с размер няколко  $\mu\text{m}$ . РФС резултатите за химическото състояние на среброто (чрез използване на модифициран Оже параметър), свидетелстват, че тези частици са имат метален характер. На базата на детайлен РФС анализ на Ag 3d и Ag MNN нивата е изказана хипотеза за дифузия на Ag в порите на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при нагряването в процеса на каталитичните тестове. С тази дифузия на активната фаза се обяснява по-ниската активност на  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SS}$  в сравнение с  $\text{ZrO}_2/\text{SS}$ .

## 2. Модифициране на метални повърхности

Повърхността на технологично важни метали и метални сплави често се защитава допълнително чрез различни видове повърхностно третиране. Изследванията по отлагане на защитни покрития спомагат за подобряване устойчивостта на сплавите срещу корозия в агресивни среди.

**№ 1.** D. Stoychev, P. Stefanov, D. Nicolova, I. Valov and Ts. Marinova, “*Chemical Composition and Corrosion Resistance of Passive Chromate Films Formed on Stainless Steels 316 L and 1.4301*” Materials Chemistry and Physics **73** (2002) pp. 252-258.

Проведени са експерименти по третиране на неръждаема стомана от тип 1.4301 и 316 L в разтвори съдържащи хром, като са получени обогатени на  $\text{Cr}^{3+}$  оксидни филми, отличаващи се по състав, цвят и корозионна устойчивост от естествените пасивни филми върху двете стомани. Наблюдаваното с РФС обогатяване с  $\text{Cr}^{3+}$  от една страна, и понижената корозионна устойчивост от друга, са обяснени в рамките на двуслоен модел, според който долния слой (на интерфейса със стоманата) представлява еднороден пасивен филм, а горният слой с увеличено съдържание на Cr е порест. Горният слой има острово-подобна структура, което позволява директна атака (разтваряне) на  $\text{Fe}^{3+}$  оксидите в долния модифициран пасивен филм, което води до ускорена корозия на стоманата.

**№ 17.** D. Nicolova, E. Stoyanova, D. Stoychev, **P. Stefanov**, Ts. Marinova,  
“*Anodic behaviour of stainless steel covered with an electrochemically deposited  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$  film*” Surface and Coatings Technology **201** (2006) pp. 1559-1567.

**№ 18.** E. Stoyanova, D. Nicolova, D. Stoychev, **P. Stefanov**, Ts. Marinova,  
“*Effect of Al and Ce Oxide Layers on OC4004 Stainless Steel on its Corrosion Characteristics in Acid Media*” Corr. Sci. **48** (2006) pp. 4037-4052.

В работи [17,18] е изследвано влиянието, на електроотложени върху подложки от неръждаема стомана тънки слоеве от  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , върху корозионното поведение на стоманата в 0.1N  $\text{HNO}_3$  киселина. Изучаваните системи са подлагани и на термична обработка при  $450^\circ\text{C}$ , след което е изследвано влиянието на отгряването върху измененията в корозионната им устойчивост. Изучен е повърхностния състав на оксидните слоеве, обуславящи пасивното състояние на стоманата, с помощта на РФС анализ. Установена е корелация между обогатяването на повърхността с хром в различни окислителни състояния ( $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ) и пасивните свойства на стоманата. Определен е съставът и химическото състояние на повърхността на  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SS}$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{SS}$  филми непосредствено след тяхното получаване; след термообработка, както и след корозионно (анодно) третиране. От корозионните и спектроскопски данни е установено, че катодната реакция на деполяризация протича в слоя от цериев оксид и се характеризира с по-висок редуциционен потенциал, вследствие на двойката  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ , отколкото при чистата стомана. Това е причина за значително по-високия положителен корозионен потенциал на системата  $\text{CeO}_2$ /неръждаема стомана, което увеличава силно устойчивостта на стоманата спрямо корозионни токове достигащи до  $10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$ . За разлика от  $\text{CeO}_2$ , слоевете  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не подобряват съществено корозионната устойчивост на стоманата в кисела среда.

**№ 32.** D. Guergova, E. Stoyanova, D. Stoychev, G. Atanasova, I. Avramova, **P. Stefanov**,  
“*Influence of calcination of stainless steel OC4004 covered with alumina or ceria carrier layers on their passive state in different acid media*”  
Bulgarian Chemical Communications **40** (3) (2008) pp. 227–238.

**№ 33.** D. Nickolova, E. Stoyanova, D. Stoychev, I. Avramova and **P. Stefanov**,  
“*Protective effect in sulfuric acid media of alumina and ceria oxide layers electrodeposited on stainless steel*”  
Surface and Coatings Technology **202** (9) (2008) pp.1876-1888.

Проведени са изследвания на корозионната устойчивост на неръждаема стомана OC4004, върху която са отложени електрохимично  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$  филми. След корозионни тестове в 0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  киселина са проведени електронно-спектроскопски изследвания на повърхността на филмите от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$ . От корозионните и спектроскопски данни е установен стабилизиращ ефект на  $\text{CeO}_2$  върху пасивното състояние на стоманата и увеличаване на нейната корозионна устойчивост преди и след термично третиране. Слоевете от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имат съществено влияние върху корозионната устойчивост на стоманата само преди термично третиране. Последователното отлагане на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$  слоеве върху неръждаема стомана оказва значителен ефект върху корозионната устойчивост на стоманата. РФС изследванията установиха, че този ефект е резултат от нарастване на концентрацията на хромови оксиди в повърхностния пасивен филм, вследствие присъствието на двойката  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  в него. Последните действат като ефективен катод по отношение на реакцията на деполяризация, което води до отместване на редуциционния потенциал в положителна посока в сравнение с чистата стомана.

**№ 41.** E. Stoyanova, D. Guergova, D. Stoychev, I. Avramova, **P. Stefanov**,  
“*Passivity of OC404 steel modified electrochemically with  $\text{CeO}_2$ – $\text{Ce}_2\text{O}_3$  layers in sulfuric acid media*” Electrochimica Acta **55** (2010) pp.1725–1732.

Проведени са изследвания за изясняване механизма на действие на цериеви оксидни филми върху корозионното поведение на неръждаема стомана OC404 в среда от 0.1N

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Чрез изследване с рентгенова фотоелектронна спектроскопия е установено, че под въздействието на корозионната среда концентрацията на церий във филмите намалява от 45.1 до 11.7 at.%, което е съпроводено и с появата на Ce<sup>3+</sup> под формата на Ce(OH)<sub>3</sub> и Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На основата на тези изследвания е показано, че повърхностният пасивен филм се състои най-вероятно от CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce(OH)<sub>4</sub>, CeO(OH)<sub>2</sub> и Ce(OH)<sub>3</sub>.

В няколко работи са проведени изследвания на ефекта от лазерна аблация с късоимпулсен CuBr лазер (511nm) върху структурата и химическото състояние на метални повърхности. Окислението на метални повърхности чрез лазерно третиране във въздух позволява получаване на оксидни филми с пореста структура и голяма активна повърхност.

**№ 19. P. Stefanov**, N. Minkovski, I. Balchev, I. Avramova, N. Sabotinov, Ts. Marinova, „*XPS studies of short pulse laser interaction with copper*” Applied Surface Science **253** (2006) pp.1046–1050.

**№ 22. I. Balchev**, N. Minkovski, **P. Stefanov**, M. Shipochka and N. Sabotinov, „*CuBr laser treatment of titanium wafers*” Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 6604, (2007) pp. 66040X1-X5.

В работи [19,22] са проведени експерименти с лазерно облъчване на мишени от мед и титан във въздушна и аргонова среда. При въздействието с лазер се променя значително морфологията на медната и титановата повърхности, изразяващо се в образуване на частици с микронни и наноразмери. Микрочастиците се образуват вследствие на повърхностно разтапяне, последвано от бързо охлаждане сред края на лазерното въздействие. Установено е, че атмосферата в която се извършва процеса на аблация оказва влияние на размера и химическото състояние на металните частици (формирани при образуването на плазмената струя), които се отлагат върху повърхността на мишената. Химическото състояние и съставът на третираната с лазер медна повърхност са определени чрез използване на модифициран Оже параметър и отношението O/Cu на интензивностите на O1s и Cu2p фотоелектронните пикове. При лазерно въздействие във въздушна среда се отлагат медни (50 - 100 nm) наночастици, които реагират с кислород и водни пари от въздуха и формират тънък оксиден филм със състав CuO и Cu(OH)<sub>2</sub>. В аргонова среда се отлагат медни наночастици с по-малки размери, които образуват сравнително хомогенен филм на повърхността на мишената. Този филм се окислява в последствие при излагане на въздух. РФС анализът показва, че при аблация на Ti в аргонова и въздушна среда на повърхността се формира оксиден TiO<sub>2</sub> слой, като механизмът на формиране на оксидната фаза зависи от средата, подобно на този при медта.

### **3. Нови каталитични и композитни материали**

Тези изследвания имат за цел по-добро разбиране на връзката между химичния, фазовия състав, структурата и каталитичните свойства, установяване на измененията в химическото състояние и повърхностния състав на катализаторите в различните фази на тяхното получаване и действие както и причините за тяхното дезактивиране. По-голямата част от проведените изследвания са по-теми от двустранно сътрудничество с изследователски центрове от Сърбия и Финландия.



№ 15. S. Petrovic, Lj. Karanovic, **P. Stefanov**, M. Zdujic and A. Terlecki-Baricevic, “Catalytic combustion of methane over Pd containing perovskite type oxides” Appl. Catal. B: Environmental **58** (2005) pp. 133-141.

Проведено е детайлно изследване на перовскитен тип оксиди с обща формула  $\text{LaTi}_{0.5}\text{Mg}_{0.5-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$  ( $0 < x, 0.1$ ) за приложение в реакцията на пълно окисление на метан. Установено е силно нарастване на активността на катализаторите при температури над  $500^{\circ}\text{C}$ , което се отдава на по-високата дисперсност на активната фаза. За разлика от  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , внедряването на Pd в перовскитната структура води до формиране на по-малки Pd частици. Тези частици се характеризират с по-висока активност, поради по-големия принос от решетъчния кислород и локалната промяна в окислителното състояние на паладия.

№ 30. S. Petrovic, A. Terlecki-Baricevic, Lj. Karanovic, **P. Stefanov**, M. Zdujic, V. Dondur, D. Paneva, I. Mitov, V. Rakic, “ $\text{LaMO}_3$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Fe}$ ) perovskite type oxides: Preparation, characterization and catalytic properties in methane deep oxidation” Applied Catalysis B: Environmental **79** (2008) pp.186–198.

Чрез комплексно изследване с рентгенова дифракция, Мьосбауерова и РФ спектроскопии е изучено влиянието на механохимичното активиране върху състава на перовскитен тип  $\text{LaMO}_3$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Fe}$ ) оксиди. Този метод позволява да се получат оксиди с различно отношение  $\text{Mg}/\text{Fe}$  и  $\text{Ti}/\text{Fe}$  в местата на **B** катионите. Мьосбауеровите спектри идентифицират желязото, инкорпорирано в перовскитната структура като  $\text{Fe}^{3+}$  в октаедрични позиции. РФС данните показват, че на повърхността на оксидите Ti и Fe се намират в две валентни състояния  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Освен това е установено е, че повърхностният състав се различава съществено от обемния състав на катализаторите, което може да се отрази на каталитичната активност. Предположено е, че флукуациите между двете стабилни окислителни състояния  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  могат да играят ключова роля за термичната стабилност на катализаторите, като запазват фазовата стабилност на перовскита.

№ 16. B. Grbic N Radic B. Markovic, **P. Stefanov**, D. Stoychev ,Ts. Marinova. “Influence of manganese oxide on the activity of  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst for CO and n-hexane oxidation” Applied Catalysis B: Environmental **64** (1-2) (2006) pp. 51-56.

Изследван е дотиращия ефект на малки добавки от манганов оксид на повърхността на високодисперсни  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатори в реакцията на окисление на n-хексан. Установена е ролята на взаимодействието Mn–Pt за повишаване активността на катализаторите. Присъствието на Mn води до образуване и стабилизиране на повърхността на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на окислени платинови кластери. Този извод е направен на базата на наблюдаваното в РФС химическо отместване на Pt4d пика в сравнение с немодифицирана с манган повърхност. Предполага се, че окислените Pt частици променят характера на адсорбирания кислород, като го правят по-слабо свързан. Това увеличава неговата реактивоспособност при пълното окисление на въглеродороди.

№ 10. V. Barisic, F. Klingstedt, A. Naydenov, **P. Stefanov**, P. Kilpinen, M. Hupa, “Catalytic activity of bed materials from industrial CFB boilers for the decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$ ” Catalysis Today **100** (2005) pp.337–342

Изследвани са частици, формирани в индустриален котел с циркулиращ кипящ слой, с цел определяне на каталитичните им свойства по отношение на редукцията на

емисии от  $N_2O$ , отделяни при изгаряне на биомаса. На основата на сондов микроанализ и РФС анализ е направена корелация между каталитичната активност и присъствието върху повърхността на частиците на каталитично активни материали ( $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ).

№ 20. H. Birgersson,, M. Boutonnet, F. Klingstedt, D.Yu. Murzin, **P. Stefanov** , A. Naydenov, “An investigation of a new regeneration method of commercial aged three-way catalysts” *App.Catalysis B: Environmental* **65** (2006) pp.93–100.

Работата третира възможността за регенериране на комерсиални трипътни катализатори чрез оригинален метод, включващ прогряване до  $500\text{ }^\circ\text{C}$  и третиране в хлорен разтвор. Степента на възстановяване на катализаторите е оценена чрез изследване с РФС и СЕМ. След регенерирането е наблюдавано значително увеличаване на отношението Pd/Al (определено на базата на площите на  $Pd3d_{5/2}$  и  $Al2p$  пиковите) до стойност близка до тази за свеж катализатор. Този факт свидетелства за възстановяване на дисперсността на Pd фаза и повишаване концентрацията на активни центрове на повърхността. Третирането с хлорен разтвор премахва също и част от замърсяващите и отравящи катализатора отлагания от серни и фосфорни съединения. След процеса на регенериране е установена повишена каталитична активност спрямо  $CO$ ,  $NO_x$  и  $HC$  емисии, което доказва реализуемостта на предлаганата концепция.

№ 24. A. Naydenov, P. Konova, P. Nikolov, F. Klingstedt, N. Kumar, D. Kovacheva, **P. Stefanov**, R. Stoyanova, D. Mehandjiev, “Decomposition of ozone on  $Ag/SiO_2$  catalyst for abatement of waste gases emissions” *Catalysis Today* **137** (2008) pp.471–474

Работата третира проблема за каталитично разлагане на озон върху  $Ag/SiO_2$  катализатори при температури от  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  до  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . На базата на детайлно изследване с различни инструментални методи (РСА, РФС, ЕПР и ТПД) е определено окислителното състояние на сребърните наночастици преди и след реакцията на разлагане на озон. В присъствие на озон среброто се окислява силно, като образува смес от нестабилни  $Ag_2O_3$  и  $AgO$  фази.

№ 34. A. Mihaylova, A. Naydenov, D. Kovacheva, E. Ivanova, D.Stoyanova, **P Stefanov**,. “Silver-based storage catalyst for neutralization of nitrogen oxides” *Catalysis Communications* **10** (9) (2009) pp. 1288-1291.

В търсене на алтернатива на конвенционалните  $Pt/BaO/Al_2O_3$  акумулиращо-редукционни катализатори са синтезирани и характеризирани сребърни акумулиращо-редукционни катализатори за неутрализация на азотни оксиди в емисии от автомобили. Каталитичните тестове показаха, че сребърните катализатори имат по-слаба активност от платиновите, но са значително по-устойчиви на отравяне със серни оксиди. С РФС е определено като  $Ag^0$  окислителното състояние на нанесеното сребро. Установено е, че една част ( $\sim 30\%$ ) от сребърните наночастици са локализирани в близост до  $BaO$ , а останалата част са разпределени върху  $Al_2O_3$ . Установено е, че поради по-слабото взаимодействие на среброто с носителя протича процес на дифузия на сребърните наночастици в порите на  $Al_2O_3$  вследствие на нагряването при каталитичните тестове. Частиците имащи контакт с  $BaO$  запазват локализацията си. След отравяне със  $SO_2$  е установено по стойността на модифицирания Оже параметър, че на повърхността на катализаторите се формират сребърни сулфати.

- № 36. D. Klissurski, N. Abadzieva, S. Kassabov, **P. Stefanov**, D. Kovacheva, I. Uzunov, “*Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde on an Iron Vanadate Catalyst*” Доклади на БАН **62** (9) (2009) pp. 1073-1078

Проведено е детайлно изследване на железно-ванадатен катализатор за окисление на метанол до формалдехид. РФС анализът показва, че на повърхността на  $\text{FeVO}_4$  става редукция на част от ванадия от  $\text{V}^{5+}$  до  $\text{V}^{4+}$  окислителното състояние. Също така е установена съществена разлика между повърхностния и обемния състав, изразяваща се в обогатяване на повърхността с V и излишък на кислород. При каталитичните тестове за конверсия на метанол до формалдехид е установена висока селективност на  $\text{FeVO}_4$  в широк температурен интервал.

- № 47. M. Anić, N. Radić, B. Grbić, V. Dondur, L. Damjanović, D. Stoychev, **P. Stefanov** “*Catalytic activity of Pt catalysts promoted by  $\text{MnO}_x$  for n-hexane oxidation*”, Applied Catalysis B: Environmental **107** (3-4) (2011) pp. 327-332.

Използван нов подход за получаване на високо-активни Mn-Pt катализатори за окисление на летливи органични съединения. Направено е сравнително изследване на каталитичните свойства в зависимост от начина на получаване, и в частност от използвания утаяващ реагент - амоняк или диметиламин (ДМА) при декориране на Pt кристали с Mn. Използването на тези реагенти води до формиране на различни оксидни фази на Mn, което съответно се отразява на каталитичната активност. С РФС е определено средното окислителното състояние на мангана в катализаторите, като е използван емпиричен подход, базиращ се на линейна зависимост между формалното окислителното състояние на Mn и разцепването в eV на  $\text{Mn}2p$  пиковите ( $2p_{3/2}-2p_{1/2}$ ). На тази основа е установено, че катализаторите синтезирани с използване на амоняк имат формално окислително състояние близко до това на чист  $\text{MnO}_2$ , докато тези синтезирани с ДМА имат по-ниско окислителното състояние, близко до това на криптомелан. Катализаторът, синтезиран с ДМА показва най-висока активност, която е отдадена на по-голямата мобилност и реактивоспособност на кислорода в Pt-O-Mn места, асоциирани с фазата от криптомелан.

- № 35. M. Gabrovska, D. Nikolova, J. Krstic, M. Stankovic, **P. Stefanov**, R. Edreva-Kardjieva, D. Jovanovic, “*The state of nickel in the silver modified NiMg/SiO<sub>2</sub> vegetable oil hydrogenation catalysts*” Russian J. of Physical Chemistry **83** (9) (2009) pp. 1461-1467.

Изследвано е окислителното състояние на никела в NiMg/SiO<sub>2</sub> каталитични прекурсори за хидрогенизиране на растителни масла, в зависимост от изходния материал за получаване на носителя от силициев диоксид (диатомит или водно стъкло), както и ефекта от модифицирането със сребро. На базата на рентгеноструктурни и електронно-спектроскопски изследвания е показано, че използването на диатомит за получаване на носител от силициев диоксид спомага за по-добра кристализация на  $\text{Ni}^0$  и  $\text{Ag}^0$  фази след редукционно-пасивиращите процедури в сравнение с водното стъкло. Модифицирането с Ag на прекурсорите повишава редукцията на никеловите хидросиликати, повлиява на степента на кристализация и спомага за формиране на сравнително малки метални  $\text{Ni}^0$  частици. Този ефект е по-изразен при използване на водно стъкло, където се формира по-високо дисперсна фаза от  $\text{Ni}^0$  частици с малки размери, които съответно са по-достъпни за окисление.

**№ 48.** D. Nikolova, J. Krstić, L. Spasov, D. Simeonov, D. Lončarević, **Pl. Stefanov** and D. Jovanović, “*Surface properties of the Ni-silica gel catalyst precursors for the vegetable oil hydrogenation process: N<sub>2</sub> sorption and XPS studies*”, Russian Journal of Physical Chemistry A **85** (13) (2011) pp. 2380 - 2385

Изследван е ефектът от използването на силикагел с различни текстурни характеристики върху повърхностните свойства на Ni-силикагел каталитични прекурсори за хидрогенизиране на растителни масла. Чрез N<sub>2</sub> сорбция и РФС изследване е установено, че текстурните особености на отделните прекурсори оказват влияние за формирането на повърхностни Ni частици с различна дисперсност и различна сила на взаимодействие с носителя. Така, повърхностните характеристики на прекурсорите влияят на формирането на активна метална фаза от никел, както и на процеса на масов пренос на реактантите и продуктите към и от активните каталитични центрове.

**№ 46** B. Donkova, P. Vasileva, D. Nihtianova, N. Velichkova, **P. Stefanov**, D. Mehandjiev, “*Synthesis, characterization, and catalytic application of Au/ZnO nanocomposites prepared by coprecipitation*”  
J. Materials Science **46** (22) (2011) pp. 7134-7143.

Синтезирани са Au/ZnO нанокomпозити със златно съдържание (0.8, 2.5, и 9%). Чрез комплексно използване на няколко инструментални метода - рентгенова дифракция, СЕМ, ТЕМ и РФС е изследван размерният ефект от големината и формата на нанесените Au частици върху каталитичната активност в реакцията на окисление на СО. С РФС е определено химическото състояние на нанесеното злато. Измерената твърде ниска свързваща енергия на златните Au 4f пикове е обяснена с ефекти на началното състояние, вследствие на пренос на заряд от Au към Zn поради по-голямата му електроотрицателност или вследствие на сферичната форма на златните наночастици. На повърхността на сферичните частици преобладават по-ниско координирани повърхностни атоми, което е причина за понижаване на свързващата енергия при фотоемисия. Определената с РФС повърхностна концентрация на злато е почти една и съща за нанокomпозитите със златно съдържание 2.5, и 9%. Това се отдава на капсулиране на част от златото в обема на ZnO при приготвянето на катализаторите.

**№ 9.** J.-L. Bobet, E. Grigorova, M. Khrussanova, M. Khristov, **P. Stefanov**, P. Peshev, D. Radev, “*Hydrogen sorption properties of graphite-modified magnesium nanocomposites prepared by ball-milling*”  
Journal of Alloys and Compounds **366** (2004) pp.298-302

Синтезирани са Mg<sub>2</sub>Ni нанокomпозити, модифицирани с графит с цел подобряване кинетиката на хидриране. За по-добро смесване на Mg<sub>2</sub>Ni фаза с графита е правена механохимична обработка. След нея е установено значително подобряване на кинетичните параметри на хидриране. Проведено е РФС изследване с цел да се потвърди хипотезата за задържащото въздействие на инкорпорирания графит върху дифузията на кислород от обема към повърхността, и съответно върху формирането на Mg оксиден филм на повърхността на композита. Промяната в отношенията на интензивностите Mg/C (от 0.3 на 0.72) и Mg/O (от 0.94 на 0.70) след смилането свидетелства за по-добро смесване на Mg<sub>2</sub>Ni с графита и съответно за формиране на по-тънък оксиден филм. Намалването на оксидния филм увеличава контактната

повърхност за дисоциативна адсорбция на водород, което директно се отразява на кинетиката на хидриране.

**№ 25.** Ts. Mandzhukova, M. Khrussanova, E. Grigorova, P. Stefanov, M. Khristov, P. Peshev, "Effect of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> additives on the hydriding properties of magnesium" *Journal of Alloys and Compounds* 457 (2008) pp.472–476.

Изследван е каталитичният ефект на добавка от NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> върху абсорбционно-десорбционните свойства на 85 wt% Mg–15 wt% NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и 95 wt% Mg–5 wt% NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> композити, получени чрез механично сплавяване. С РФС са проследени промените в окислителното състояние на никела и кобалта при циклите на хидриране-дехидриране. Преобладаващите валентни състояния на повърхността на първоначално синтезирания композит са Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup> и Co<sup>2+</sup>, но в процеса на циклите на хидриране-дехидриране се регистрират кластери от метален никел и кобалт, както и преобладаващо количество Co<sup>2+</sup>. Тези, частично или напълно редуцирани фази, участват директно в процеса на дисоциативна хемосорбция на водород на повърхността на композита и по този начин значително подобряват неговите адсорбционни характеристики и кинетика на хидриране.

#### 4. Сорбционни слоеве за газови сензори

В серия от работи са изследвани физикохимичните и сензорни свойства на резонаторни структури от сорбционни метални оксидни слоеве отложени върху кварцови пластини. Селективността на газовите сензори на основата на кварцова микровезна се обуславя от селективността на химическия слой, модифициращ повърхността на кварцовите резонатори. Пиезорезонансните кварцови сорбционни сензори се изработват във вид на тънки пластинки, с централно разположени златни електроди от двете противоположни страни. Предмет на изследователски интерес бяха структурата, морфологията, повърхностния състав и химическите свойства на отлагани с различни методи TiO<sub>2</sub>, Ag-TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> и SnNi слоеве, модифициращи повърхността на кварцовите резонатори. Тези изследвания са основа за избора на сорбционен слой с най-високи чувствителност и селективност за регистрация на емисии от NO<sub>x</sub> и NH<sub>3</sub> в атмосферата.

**№ 23.** G. Atanasova, P. Stefanov, Z. Raicheva, E. Manolov, M. Atanasov, V. Lazarova, "XPS Characterization of WO<sub>3</sub> Layers for Gas Sensor Application" *Proceedings of NANOHARD 2007*, edited by R.Kakanakov, L.Kolaklieva, Academic Publishing House "Marin Drinov" 2007 pp.67-70.

В работа [23] са представени изследвания на сорбционен слой от WO<sub>3</sub>, който се счита за един от най-перспективните за приложение в газови сензори за детектиране на въглероден оксид, азотни оксиди, амоняк и др. За добрите сензорни свойства на WO<sub>3</sub> от голямо значение са дефектите в повърхностните слоеве, изразяващи се в образуване на кислородни ваканции и частично редуциране на повърхността на оксидния филм. С РФС е изследвана електронната структура на повърхността на отложените чрез магнетронно разпръскване тънки WO<sub>3</sub> филми. Наблюдавани са промени в сравнение с електронната структура на обемен WO<sub>3</sub>, изразяващи се в появата във външния край на валентната зона на слабоинтензивен пик от локализирани W<sup>5+</sup> състояния, свързани със съществуващи кислородни ваканции. За дефицита на кислородни атоми на повърхността на отложения филм може да се съди

по отношението на интензивностите фотоелектронните  $W4f^{(5+)}/W4f^{(6+)}$  пикове, което е 0.17.

**№ 28. P. Stefanov**, G. Atanasova, E. Manolov, Z. Raicheva, V. Lazarova,  
“*Preparation and Characterization of SnO<sub>2</sub> Films for Sensing Applications*”  
Journal of Physics: Conference Series **100** (2008) art. no. 082046.

Сензорите на базата на SnO<sub>2</sub> намират широко приложение, поради високата им стабилност и селективност към различни газове. Отложените чрез магнетронно разпръскване слоеве от SnO<sub>2</sub> са кристални, със структура на рутил и размер на отделните кристали около 200 nm. Проведени са изследвания с цел да се установи, как при частична редукция на SnO<sub>2</sub> се променя електронната структура на повърхността, което може да рефлектира върху сензорните свойства на филма. Частичната редукция на SnO<sub>2</sub> е предизвикана чрез йонна бомбардировка. Установена е поява на заети Sn5s електронни състояния в забранената зона, свързани с появата на Sn(II) поради голямата плътност на образуваните дефекти при йонното разпръскване

**№ 29. P. Stefanov**, M Shipochka, P Stefchev, Z Raicheva, V Lazarova, L Spassov,  
“*XPS characterization of TiO<sub>2</sub> layers deposited on quartz plates*”  
Journal of Physics: Conference Series **100** (2008) art. no.012039.

Получените чрез метода отлагане от течна фаза (LPD) слоеве от TiO<sub>2</sub> са аморфни и след нагряване до 200°C не се наблюдава трансформация в кристална фаза. Морфологията на слоевете е различна в участъците от филма, отложен върху златния електрод и кварца. Слоевете, отложени върху Au електрод, са с по-малки размери на зърната за разлика от тези върху кварца, което води до промяна в порьозността в различните участъци на филма. Рентгеноструктурният анализ не показва формиране на кристална фаза TiO<sub>2</sub>, а РФС спектрите свидетелстват, че слоевете са нестехиометрични и съдържат титан в Ti<sup>4+</sup> и Ti<sup>3+</sup> окислителни състояния, но след нагряване при 200°C слой е изцяло Ti<sup>4+</sup>. Направеният с РФС профил по дълбочина свидетелства за хомогенен състав на филмите, както и че дебелината на непрогнетите филми е различна в участъците на златния електрод и кварца. След нагряване при 200°C дебелината на филмите намалява значително.

**№ 42. V.B. Georgieva**, P.L. Stefchev, P.K. Stefanov, Z.G. Raicheva, M.J. Atanassov,  
Y.V. Lazarov, “*Study of the Ag-doped effect on the LPD-TiO<sub>2</sub> gas sensing properties*” AIP Conference Proceedings 1203 (2010) pp. 1068-1073.

В работа [42] е търсено подобряване на сензорните свойства на TiO<sub>2</sub>, чрез дотиране със сребро. РФС изследванията показаха, че дотирането с Ag не води до промяна в химическото състояние на сорбционния слой от TiO<sub>2</sub>. За да се установи химическото състояние на сребърните включения е използван т.н. модифициран Оже параметър, чиято стойност от 726.5 eV е типична за сребро в метално състояние. Въз основа на направеното изследване е изказана хипотезата, че повишената сорбционна способност на TiO<sub>2</sub> след дотиране с Ag се дължи на генериране върху повърхността на по-голям брой активни центрове за адсорбция на NH<sub>3</sub>

**№ 37. V. Georgieva**, **P. Stefanov**, L. Spassov, Z. Raicheva, M. Atanassov, T. Tincheva,  
E. Manolov, L. Vergov, “*Thin MoO<sub>3</sub> films for sensor applications*”,  
J. Optoelectronics and Advanced Materials **11** (10) (2009) pp. 1363-1366

Сорбционният слой от MoO<sub>3</sub> показва добър отклик спрямо H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, NO и NO<sub>2</sub>. Отложените чрез магнетронно разпръскване слоеве от MoO<sub>3</sub> са аморфни, еднородни и с малък размер на зърната (< 10 nm). РФС спектрите на вътрешните Mo3d нива и

на валентната зона на отложените филми са характерни за Мо в МоО<sub>3</sub>. В спектрите на валентната зона са наблюдавани особености, свързани с образуване на кислородни ваканции в местата на мостово свързан кислород в повърхностните слоеве на МоО<sub>3</sub>. На тази база е направено заключение за наличието на дефекти в повърхностния слой на отложените оксидни филми.

**№ 42.** V. Georgieva, P. Stefchev, **P. Stefanov**, R. Kirilov, C. Dikov, V. Gadjanova M. Atanassov, “*Detection of NH<sub>3</sub> by quartz crystal microbalance with Sn<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> coating*”, *J. Optoelectronics and advanced materials* **12** (2) (2010) pp. 1957–1961.

Сорбционните Sn<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> слоеве са получени чрез катодно електрохимично отлагане във воден електролит върху кварцови пластини. Кристалната структура на филмите представлява смес от Sn<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>, SnNi<sub>3</sub> и Sn фази. Фазата Sn<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub> е нестабилна и при нейното израстване и след термично третиране тя преминава в термодинамично стабилната Sn<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>. Морфологията на отложените слоеве се характеризира с дендритна структура със среден размер на зърната около 1 μm. Стехиометрията на повърхността, определена с РФС се различава съществено от определените чрез РСА фази от SnNi<sub>3</sub> и Sn<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>. Причина за това най-вероятно е обогатяването с калай на повърхностните слоеве на сплавта, поради по-големия му афинитет към кислорода. РФС изследванията показваха, че повърхността на филмите е окислена, като дебелината на окисния слой нараства с увеличаване на съдържанието на калай във филма.

**№. 38.** A. Og Dikovska, G.B Atanasova, N.N Nedyalkov, **P.K Stefanov**, P.A Atanasov, E.I Karakoleva, A.Ts. Andreev, “*Optical sensing of ammonia using ZnO nanostructure grown on a side-polished optical-fiber*” *Sensors and Actuators, B: Chemical* **146** (1) (2010) pp.331-336.

Чрез импулсно лазерно отлагане са получени сорбционни слоеве от ZnO с различна морфология - сравнително гладък, порест и наноструктуриран. Установено е, че най-добра сензорна чувствителност спрямо амоняк показва наноструктурирания слой. Химическото състояние на повърхността на различните слоеве, определено на базата на РФС спектрите е еднакво, независимо от различнага морфология. Единствено при наноструктурирания филм е наблюдавана по-силно изразена компонента на кислородния O1s пик, свързана с присъствието на адсорбирани ОН<sup>-</sup> групи. Това е отдадено на по-високата специфична повърхност на наноструктурирания ZnO слой в сравнение с порестия сорбционен слой.