

Авторска справка

**за приносния характер на трудовете на гл. асистент д-р Христо Колев,
за участие в конкурс за „доцент“ в професионалното направление 4.2.**

„Химически науки“

(ДВ бр. 68 от 02.08.2013 г.)

Изследванията ми са в областта на материалознанието и са свързани най-вече с анализ на повърхности. Голяма част от тях се отнасят за нано материали. Терминът „нано“ се наложи през последните десетилетия. С намаляване на размерите се проявяват нови ефекти и свойства на материята, различни от наблюдаваните в обема. Тези ефекти могат да се използват за създаване на нови материали с малки размери и нови характеристики. С развитието на нанотехнологиите се наблюдава значителен напредък в развитието на микроелектрониката, биотехнологиите, медицината, катализа и други области на науката и техниката. Разбира се във връзка с тези приложения, възниква въпросът за охарактеризиране на наноструктурите. Вече съществуват разработени множество микроскопски и спектроскопски методи, които могат да се използват за охарактеризиране както на обемни материали, така и на наноструктури. От особена важност е охарактеризирането повърхността на материалите, тъй като чрез повърхността си те осъществяват взаимодействието с други съединения. Например в катализа, повърхността на катализаторите е в контакт с реагиращите съединения.

Една от най-надеждните и широко приложима електронно спектроскопска техника за анализ на повърхности е Рентгеновата Фотоелектронна Спектроскопия (РФС). Тя е повърхностно чувствителен неразрушаващ метод, който осигурява количествена информация за химическото състояние на всички елементи с изключение на водорода и хелия. РФС дава информация за състава на най-горните 10 атомни слоя от повърхността на анализирания образец. Освен това, разлики в окислителното състояние, молекулното обкръжение и координационното число водят до различни химични отмествания. Информацията за химическото състояние на анализирания елементи се базира на изменението на свързващата енергия, формата на линията и ширината на половината височина на пика. За случаи в катализа, в който катализатор представлява слоеве от носител с равномерно разпределена, нанесена активна фаза върху тях (един от най-честите случаи в хетерогенния катализа) се прилага метода на Керхов-Мулин (К-М), при който е възможно също и оценяване на средния ефективен размер на наночастиците (нанесената активна фаза).

За да може да се осъществи измерване на фотоелектронен спектър е необходимо наличието на сложна свръх-високо вакуумна апаратура. В лабораторията, в която работя се използва оборудване, представляващо електронен спектрометър ESCALB MkII на английската фирма Вакуум Дженерейтърс (сега в състава на Термо Електрон Корпорейшън), закупен през 1986 година, с основни методи за анализ РФС, известна още като ЕСХА (Електронна Спектроскопия за Химически Анализ) и Оже Електронна Спектроскопия (ОЕС). За правилното функциониране на апаратурата и за получаването на надеждни резултати е необходимо създаване и поддържане на

свръх-висок вакуум от порядъка на 10^{-8} – 10^{-10} mbar, което предполага познаването и работата с необходимите вакуумни помпи. Освен вакуумната част, спектрометърът е съставен и от множество други части, необходими за работата му: източник на рентгенови лъчи, електронна оптика и анализатор, с управляваща електроника към тях. Необходимо е наличието и на система за събиране на данните с подходящ софтуер, за да може получените спектри да бъдат обработвани и анализирани. Не по-малко важна е и подготовка на образците за внасянето им във вакуумната система за анализ. Както беше споменато по-горе, РФС дава информация от последните 10 атомни слоя. Това, разбира се, изисква и внимание, тъй като изследваната повърхност може лесно да се замърси, което може да доведе до нежелани резултати и/или грешна интерпретация на данните. За да бъде едно изследване на повърхността успешно осъществено, освен получаването на РФС спектрите, е необходимо изследователят да се запознае с наличната информация в научната литература за изследваната система или поне със съставните и елементи, т.е. да направи литературна справка, след което да изготви методология, начин, за провеждане на измерването. В много от случаите е необходимо да се изследва и разпределението на елементите (концентрационния профил) и степента на окислението им в обема на пробата. Това налага и прилагането на различни техники, с които да се отнема материал от повърхността на пробата, за да може да се изследва новоразкритата повърхност. Прилагат се методи на търкане с неметални абразиви (кече, шкурка или диамантна пила) във вакуума, както и методи за бомбардиране на повърхността с йони и др. Изборът на метод за отнемане на материал от повърхността зависи от състоянието и свойствата на изследвания образец.

Авторската справка обхваща резултати от анализа на повърхности на различни материали използвани в катализа, строителството и материалознанието като цяло. Обикновено, изследваните материали са оксидни системи. За извършването на анализ на повърхности са използвани измервания, реализирани най-вече с РФС. Независимо от това, трудовете могат условно да бъдат класифицирани в следните групи :

1. Охарактеризиране на повърхността на образци, използвани в различни каталитични реакции. Търсена е най-вече промяната в степента на окисление на катализатори, нанесени върху различни подложки преди и след реакция.
2. Охарактеризиране на повърхността на образци, приложими в строителството, стареенето и корозионните продукти.
3. Охарактеризиране на начина и степента на кристализация на компонентите на морска сол, получена чрез изпарение при различни термодинамични условия (T, RH).

Охарактеризиране на повърхността на образци, използвани в различни каталитични реакции. Търсена е най-вече промяната в степента на окисление на катализатори, нанесени върху различни подложки преди и след реакция.

Първата част обхваща трудове с номера 3 - 10, 12, 14 - 16, 18 и 21, съгласно приложения списък на научни работи, участващи в конкурса. Някои от изследванията са направени в рамките на няколко научно-изследователски проекта, други са резултат от съвместна работа, най-вече с колеги от ИК БАН. Общото между тези трудове е, че в тях е направен анализ на повърхности на различни типове каталитични системи с помощта на РФС.

В научна работа три е показано нискотемпературно окисление на СО с помощта на Au катализатор, фино разпределен върху подложка от смесени метални оксиди ($\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$). Количественият анализ и химичното състояние на елементите на повърхността на катализаторите бяха определени с помощта на РФС. Измерена беше по-ниска свързваща енергия на Au4f пика, което показва, че на повърхността има равномерно разпределено наноразмерно злато, силно свързано с подложката.

В статии 4 и 8 вниманието е насочено към пълното окисление на отпадъчните газове при производството на формалдехид със смесени Cu-Cr-O катализатори, нанесен върху Al_2O_3 . Основното съдържание на отпадъчните газове е СО, диметиллов етер и метанол. В тези статии високата активност на катализаторите беше обяснена чрез наличието на смесена степен на окисление, както на Cu, така и на Cr, което беше доказано чрез РФС. Също така, беше показано и наличието на взаимодействие (синергичен ефект) между йоните на Cu и Cr. Образуваните Cu-Cr оксиди на повърхността на катализаторите обяснение за каталитичната активност на образците в реакцията на пълно окисление на СО, диметиллов етер и метанол.

Индустриални желязо-молибденови катализатори за окисление на метанол до формалдехид са разгледани в статия 5. С помощта на РФС беше определено количественото съотношение между елементите представени на повърхността и на-вече съотношението Fe:Mo за „свеж“ (не работил) катализатор и за катализатор след неговото използване. Чрез стриване на образеца беше определено съотношението Fe:Mo и за обема на катализатора. След анализ на фотоелектронните спектри беше доказано наличието на Fe^{2+} и Fe^{3+} йони и определено тяхното съотношение, както за повърхността, така и за обема за различните образци чрез използването на РФС. Също така, катализаторите бяха изследвани и с Рентгенова дифракция и Мьосбауерова спектроскопия. Получената информация от използваните експериментални методи позволи да се заключи, че вероятната причина за наблюдаваното деактивиране на катализатора е загубата на молибден от неговата повърхност в

зоната "гореща точка". Това най-вероятно се дължи на сублимацията MoO_3 от зоната "горещата точка" и отлагането му в зоната "20 см след гореща точка".

Приложение на РФС за количествено изучаване на наноструктури е разгледано подробно в статия 9, където е представен числен метод за определяне на средния ефективен размер на наночастиците на катализатор за случая, в който катализатора представлява слоеве от носител с равномерно разпределена, нанесена активна фаза върху тях. Численият метод се базира на опростения К-М модел, публикуван от Леон. Този числен метод беше приложен в два случая, единият напълно покриваше изискванията на опростения модел на К-М, докато при другия не бяха изпълнени всички изисквания. Резултатите от двата случая са описани в статии 6 и 7, където са разгледани фотокатализатори Au/TiO_2 за фотоокисление на органични съединения. Златото беше нанесено върху различни подложки от TiO_2 на фирмите Миркат и Дегуса с различно съотношение между фазите рутил и анатаз. Посредством РФС беше определено съотношението между фазите рутил и анатаз на повърхността на образците. Резултатите потвърждават получените от рентгеновата дифракция. В зависимост от отложеното количество злато на повърхността на образците е показано в кои случаи се получава наноразмерно злато със свойства различни от тези на металното. По-високата свързваща енергия на $\text{Au}4f$ пика, в някои от случаите показва, че наноразмерното злато е равномерно разпределено на повърхността и притежава фотокаталитични свойства. Приложен беше също и моделът на К-М за определяне на средния ефективен размер на наночастиците от злато. Показани са преимуществата и недостатъците на модела в сравнение с определяне на размера на частиците, чрез рентгенова дифракция. Вижда се, че в случаите на равномерно разпределено наноразмерно злато, с размери на частиците по-малки от 5 нм, РФС дава по-добри резултати от рентгеновата дифракция. Спектрите от рентгеновата дифракция нямат ясно изразени пикове, от които да се определи размера на частиците. От друга страна, в случаите когато златните наночастици са „погребани“ в подложката от TiO_2 , резултатите от РФС бяха много далеч от истината. По този начин се вижда, че К-М модела трябва много внимателно да се прилага при определянето на средния ефективен размера на наночастиците. Винаги трябва да се спазват изискванията за прилагане на модела, дори и при най-малкото отклонение от тези изисквания, получените резултати ще бъдат изключително ненадеждни.

Пълно окисление на n-хексан с Mn-Co катализатори е темата на научна работа 10. За охарактеризиране на степента на окисление и различните валентности на активните компоненти Mn и Co на серия катализатори, приготвени по различни начини беше използвана РФС. В тази работа е доказана ниската кристалност на оксидните фази на Mn и Co и тяхното равномерно разпределение по повърхността, водещо до увеличаване на активните центрове на катализатора. Един интересен резултат, получен след анализ на РФС данните, беше обогатяването на повърхността на катализатора с

кобалт. Охарактеризирането на повърхността на катализаторите помогна много за изясняване на наблюдаваната каталитична активност. Например: увеличаването на температурата на редукция на Co_3O_4 и частично покриване на кобалтов оксид от магнезиев оксид са основните фактори, отговорни за ниска активност на двукомпонентната пробата; лекото повишение на каталитичната активност за калцинирана 15Mn пробата, с добавян Co към нея, е резултат от намаляване на размера MnO_2 частиците; значително увеличаване на активността е установено за всички проби, получени от смесен разтвор, независимо от съотношението Co/Mn. Много ниската степен на кристалност, частичното обогатяване на повърхността с кобалт и равномерно разпределение на оксиди върху подложката водят до увеличаване на концентрацията на активните центрове в тези проби. Едно разширение на по-горе описаната научна работа е публикувана в работа 14, която изследва ефекта на Co и Se върху работата на манганови катализатори, нанесени върху мезопорест силиций в реакцията на пълно окисление на n-хексан и етил ацетат. Механизъм на пълно окисление на n-хексан върху Mn-Co катализатор нанесен върху силициев диоксид е описан в научна работа 16. В двете работи беше установено, че кристалния кобалтов оксид частично покрива мангановия оксид в Co+Mn катализатори, докато в пробите, образувани от смесени разтвори (CoMn-MS), на повърхността на пробата се образуват оксиди от MnO_2 и Mn_2O_3 , Co_3O_4 . Тези изводи бяха направени на базата на измерените и в следствие разложени и анализирани фотоелектронни спектри. Изследваните катализатори показват висока каталитична активност, която се дължи на комбинацията между манган и кобалт, което позволява по-голяма мобилност на решетъчния кислород. С помощта на РФС беше доказано едновременното съществуване на Mn в III и IV валентност, което спомага за намаляване силата на връзката между Co и O, което от своя страна обяснява преобладаването на кобалт от втора степен на окисление и обогатена на кислород повърхност на катализатора. Потенциални кандидати за катализатори за окисление на етил ацетат са желязо-съдържащи перовскитни материали, чиито резултати са публикувани в научна работа 12. Данните от РФС бяха използвани за определяне на химическия състав на повърхността на материала, както и степента на окисление на представените елементи и най-вече на желязото. Изводите, направени от РФС анализа потвърдиха Мьосбауеровите данни за наличие на две степени на окисление на Fe, а именно Fe^{3+} и Fe^{4+} . За нуждите на охарактеризиране на елементите на повърхността беше определено и количественото съотношение между тях.

В работи 15 и 18, РФС беше използвана за определяне на химическото състояние на активните елементи на повърхността в мезопорест SBA-15 модифициран с Pt и Ti, в реакциите на пълно окисление на метан, n-хексан и CO. Обикновено, такъв тип катализатори се използват в реакциите на пълно окисление на CO и VOC, PROX, DeNOx. За двата вида катализатори, приготвени

чрез директен синтез и чрез импрегниране, бяха охарактеризирани степените на окисление на Pt и Ti. Анализът на РФС резултати показва наличието на Pt⁺ и Pt⁰ на повърхността на образците, приготвени чрез директен синтез. За пробите, приготвени чрез импрегниране беше наблюдавано силното взаимодействие между Pt⁰ и Ti. От спектрите на Ti2p беше направен извода, че титана съществува в две кристални форми - рутил и анатаз за образците, приготвени чрез директен синтез. След последователното нанасяне на платина върху този вид проби се формира фино разпределени Pt метал и Pt₂O. При образците, приготвени чрез импрегниране, беше регистрирано образуването на фин TiO₂ върху подложката. Нанасяне на платина отгоре води до образуването наночастици от метална Pt със среден диаметър от 40 nm.

Последната за този раздел, 21 научна работа от приложения списък, се занимава с охарактеризирането на модифициран активен въглен, получен от продукти на биомаса и въглища, използван като катализатор за разлагане на метанол. В този случай, РФС беше използвана за получаване на концентрацията на елементите, представени на повърхността на изследваните проби. На базата на анализа на измерените спектри на кобалт и сравняването им със спектри на кобалта, измерен в стандартни проби от CoO (Co²⁺) и Co₃O₄ (Co³⁺), беше получено съотношението между Co²⁺ и Co³⁺ на повърхността, което обясни високата каталитична активност на съдържащите Co изследвани проби в реакцията на разлагане на метанол на CO и водород.

Охарактеризиране на повърхността на образци, приложими в строителството, стареенето и корозионните продукти

Втората част обхваща трудове с номера 1, 2, 11, 13, 17, 22 и 23, съгласно приложения списък на научни работи, участващи в конкурса. Повечето трудове обхващат международно сътрудничество с Университета в Делфт, Холандия и засягат изследвания на повърхности на материали за строителството и корозионните им продукти, както и възможностите има да се „самолекуват“. Малка част от тези трудове са осъществени в съавторство с колеги от ИК БАН и представляват физико-химични изследвания на повърхности на материали, получени чрез физикохимични методи.

Изследване на началния етап на механохимична трансформация в пирит е процес, който е изследван и описан в работи 1 и 1a. Един от най-разпространените минерали в земната кора е пирита (FeS₂). Много често съдържа примеси като мед, кобалт, сребро, злато, цинк и никел. При излагането му в кислородна среда се окислява, което е важна част от геохимичните и биохимичните процеси. С помощта на РФС бяха определени концентрациите на елементите представени на повърхността на пирита. Чрез сравняване на спектрите на S2p и Si2p беше доказано механохимичното

активиране на пирита, като в допълнение е представено и изменението на концентрациите на елементите на повърхността на необработен и активиран пирит. В резултат бяха направени следните изводи: окислението на пиритът се осъществява чрез окисление на сярата; енергията, въведена чрез механохимична активация изглежда достатъчна, за да започне процес не само на повърхността, но и в обема на образуване на железен сулфат.

Серия от статии бяха публикувани в сътрудничество с университета в Делфт, Холандия, които засягат корозионното поведение на армировъчна стомана в бетон. В труд 2 е представено изследване на корозионното поведение на армировъчна стомана, както в условията на корозия, така и при прилагане на два режима на катодна защита (конвенционален и пулс). Целта на това изследване беше да се определят свойствата на слоевете корозионни продукти, получени върху повърхността на стоманата. Изследването, направено с РФС показва наличие на Fe и O (като метални оксиди/хидроксида), както и на Ca и Si, включени от циментова замазка, като заместители на корозионните продукти на слоеве. Бяха регистрирани също и Na и Cl, присъстващи като „следи“ от циментовата среда. Наличието на Cl за образците, показващи корозия на повърхността е от особена важност. След сравнителният анализ на фотоелектронните спектри беше доказано, че повърхностите на филмите, образувани в условията на импулсен режим на катодна защита са по-хомогенни и резистивни, в сравнение с пригответните чрез конвенционалния режим на катодна защита. За защита на армировачната стомана беше решено да се използват полимерни наноагрегати (мицели). Резултатите от това изследване, на поведението на корозията на въглеродна стомана в модела на алкална среда, в присъствието на много ниска концентрация на полимерни наноагрегати [0.0024 wt% полиетиленов оксид (PEO)₁₁₃-b-PS₇₀ мицели] е представено в научен труд 13. Наличието на мицели променя състава на повърхностните слоеве, с помощта на различни електрохимични техники. С използването на РФС беше доказано, че мицелите наистина се абсорбират на повърхността на стоманата, което увеличава устойчивостта на корозия на повърхността. Слоевете, съдържащи мицели са по-хомогенен и компактни. След анализ на фотоелектронните спектри на различни образци се стигна до извода, че слоевете, съдържащи мицели имат повърхност изградена от Fe₂O₃ и/или Fe₃O₄, докато при останалите беше регистрирано наличието главно на FeOOH, FeO и FeCO₃, които са податливи на атака на хлориди. Тези резултати водят до извода, че присъствието на мицели увеличава "бариерния ефект", променя състава на слоя, както и морфологията на повърхността, което увеличава устойчивостта на корозия на стомана в хлорид съдържаща алкална среда.

Както става ясно от по-горе изложеното, нанотехнологиите имат приложение в строителството, чрез създаване на нови материали с по-добри параметри на корозо- и износоустойчивост, както и с възможности да се „самолекуват“. Статии 22 и 23 от приложения списък третира въпроса за

прилагането на полимерни наночастици за контрол на корозията и/или „самоллекуване“ от корозия на стомана в симулирана алкална среда и подсилени хоросан. Тези статии представляват нов подход в контрола на корозията в стоманобетон с прилагането на полимерни наночастици, в същото време те са продължение на работата, публикувана в статия 13 от приложения списък. С помощта на РФС беше изследвана повърхността на образци от стомана, защитена от корозия чрез „празни“ и Са съдържащи везикули PEO113-b-PS780, поставена в циментов екстракт и стоманобетонен хоросан. Нещо повече, чрез механично отнемане на част от материала на повърхността, беше възможно и изследването на разкритата „нова“ повърхност, т.е. обема на получените слоеве. За образците без везикули бяха регистрирани FeOOH и $\text{Fe}^{3+}\text{OOHCl}$ корозионни продукти, които са преобладаващи в слоеве с ръжда (особено за хлориди съдържаща среда). В пробите, съдържащи „празни“ везикули, са отчетени незначителни натрупвания на корозионни продукти, а за тези съдържащи Са, не са регистрирани никакви корозионни продукти. Слоевете на повърхността на стоманата с везикули, съдържащи Са, се състоят от стабилните Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . Получените резултати показват, че присъствието на Са-съдържащи везикули подобрява защитните свойства на слоя от стоманената повърхност и преустановява първоначално започнат процеса на корозия.

РФС може да се използва също и за следене на чистотата на получени материали, този случай е изследван и представен в научна работа 11 от представения списък на включени в конкурса научни работи. В тази работа се изследват чрез физикохимични методи наноразмерни прахове от Al_2O_3 , SiO_2 и итриево стабилизиран цирконий. Изследването на повърхността на получените чрез директен синтез по новосъздадения метод на електродъгова, ниско-температурна плазма образци е чиста и съдържа наноразмерни прахове от Al_2O_3 , SiO_2 и $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с високо качество.

В работа 17 е разгледано влиянието на диамантени наночастици върху структурообразуването на електрохимично хромиран слой. Използвани бяха нанодиаманти, получени чрез детонационен синтез, със размери в диапазона от 1-100 нанометъра. Целта на използваните нанодиаманти в хромния слой беше получаването на хромирана стомана с красив и бляскав външен вид, с повишена твърдост и износо- и корозионноустойчивост. Чрез РФС анализа на образците беше доказано за първи път участието на нанодиаманти в дълбочина на хромирания слой. Също така, беше установено и наличието на карбидна фаза, отговаряща на хромен карбид от вида- Cr_7C_3 , локализирана близо до границата на основния слой със стоманената подложка. За да бъдат изследвани слоевете в дълбочина, беше приложено механично отнемане на материал от повърхността във вакуум (*in situ*), като всяка новополучена повърхност беше отново изследвана с РФС. Сравнението на получените резултати за всички повърхности ни даде възможност да докажем наличието на нанодиаманти в слоя по три признака. С отнемане на материал от повърхността слоя, в

дълбочина се увеличаваше концентрацията на въглерод за сметка на хрома и кислорода. Източникът на този въглерод може да бъдат само нанодиамантите в слоя. Вторият признак, по който доказахме наличието им в слоя беше наличието на пик с енергия 10-12 eV, характерен за sp^3 хибридизация на въглерода. Третото доказателство беше постигнато с разлагане на пика C1s на съставните му части, използвайки предварително измерени стандартни спектри на нанодиамантите. По този начин също беше доказана sp^3 хибридизация на въглерода, с наличието на съставен пик с енергия 284.6 - 284.7 eV. Нещо повече, беше показано, че нанодиамантите са покрити с въглерод в sp^2 хибридизация, което осигурява повече свободни връзки и така по-активни наночастици.

Охарактеризиране на начина и степента на кристализация на компонентите на морска сол, получена чрез изпарение при различни термодинамични условия (T, RH).

Третата условна група обхваща трудове с номера 19 и 20, съгласно приложения списък на научни работи, участващи в конкурса. Това е ново направление на изследване в лабораторията, в която работя, затова и тези статии са само приети за печат. Въпросните статии бяха изработени в рамките на проект ДО 02/243 с ФНИ, в конкурсна сесия „Стипендии за връщане на български учени, работещи в чужбина“. Темата на проекта е „Разработване на нови и всеобхватни химични термодинамични модели като мощен уред за предвиждане свойствата на периодични системи“. Работата, която трябваше да свърши екипът, в който участвам е да потвърди термодинамични модели за начина, по който кристализира морската сол в зависимост от термодинамичните условия, използвайки РФС.

РФС беше използван за изучаване на сегрегацията на елементи на повърхност по време на кристализацията на морска сол при изпарение на морска вода при относителна влажност на въздуха $RH < 34\%$ (статия 19). На база на получените спектри се установи, че при стайна температура повърхността на кристализиралата сол, получена чрез изпарение на морска вода от Средиземно море в суха атмосфера с $RH \leq 5\%$, е обогатена на Ca^{2+} йони. Съотношението Br/Cl получено при измерване на повърхността на твърдата фаза (кристална сол) при относителна влажност $RH \approx 5\%$ и $RH \approx 34\%$ е около 10 пъти по-високо от съответното отношение, измерено в морската вода. От РФ спектрите, които са измерени от повърхности на морската сол, получена при изпарение на морска вода при ниска ($RH \leq 5\%$) и висока ($RH > 34\%$) относителна влажност, е пресметнато съотношението между Mg^{2+} и Na^{1+} и е получено, че то е съответно 4 и 21. Същото съотношение, но измерено за морска вода е 0.11.

Започнатото изследване в работа 19 от приложения списък, беше разширено от работа 20 чрез изследване на химическия състав на повърхността на кристализирала морска сол при изпарение на морска вода от Черно, Средиземно и Мъртво морета, при естествени условия: влажност на въздуха около 45-55% и температура около 25-30°C. Получените резултати са в пълно съгласие с предвидените от теоретичния модел. Резултатите от анализа на спектрите от РФС показват, че повърхността на кристализиралата солта е обогатени с Mg^{2+} йони, като количеството на Na^{+} йони е, съответно, около 6 и около 20 пъти по-ниско от това на Mg^{2+} йони в пробите от Черно море и Средиземно море. Съгласно теоретичния модел, експерименталните резултати показват, че кристализацията започва с кристали от $NaCl$, последвана от създаването на слой, съдържащ предимно $MgCl_2$ и $MgSO_4$. Този слой съдържа също малки количества от K^{+} , $(HCO_3)^{-}$ и $(CO_3)^{2-}$ групи, като само в случай на сол, получена от мъртво море бяха регистрирани, също така и Ca^{2+} йони. Друга отличителна характеристика на кристализацията на морска сол, открита за всички изследвани проби с РФС, е богато съдържание на Br^{-} йони, в сравнение с концентрация на хлорните йони на повърхността на солта, което предполага локализацията им главно в горния повърхностен слой. Резултати от двете научни работи (19 и 20) потвърждават теоретичното предвиждане, че при ниска влажност на въздуха, повърхността на кристализиралата сол е обогатена на Ca^{2+} йони, докато при висока влажност на въздуха, на повърхността на морската сол преобладават магнезиевите соли.