

## Резюмета на рецензираните публикации на

гл.ас. д-р Любен Димитров Михайлов

на български език и на един от езиците, които традиционно се ползват  
в съответната научна област (английски език)

**1. “Selective dissolution of amorphous Zr–Cu–Ni–Al alloys”** *L. Mihaylov, L. Lyubenova, Ts. Gerdjikov, D. Nihitjanova, T. Spassov, Corrosion Science, 2015, 94: 350-358, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.02.031>*

Amorphous Zr–Ni–Cu–Al ribbons were dealloyed by electrochemical selective dissolution. As a result three-dimensional microporous structures were obtained at different conditions (electrochemical potential, temperature, dissolution time). The smallest porous were obtained at low temperatures and potentials. To study the effect of precursor microstructure on the porous structure the as-cast alloys were annealed at two different temperatures – above  $T_g$  to cause structural relaxation of the amorphous material and at temperature above  $T_x$  to produce crystalline alloy. It is shown that only the entirely amorphous (as-cast and low-temperature annealed) alloys form homogeneous microporous structures as a result of the selective dissolution.

Аморфните Zr–Ni–Cu–Al ленти се разплавяват, чрез електрохимично селективно разтваряне. В резултат се получават триизмерни микропорести структури при различни условия (електрохимичен потенциал, температура, време на разтваряне). Най-малките пори се получават при ниски температури и потенциали. За да се изследва ефектът на прекурсорната микроструктура върху порестата структура, готовите сплави се отгряват при две различни температури - над  $T_g$ , за да се предизвика структурна релаксация на аморфния материал и при температура над  $T_x$ , за да се получи кристална сплав. Показано е, че само напълно

аморфните (отлети и отгряти при ниска температура) сплави образуват хомогенни микропорести структури в резултат на селективното разтваряне.

**2. “The mechanism of generating nanoporous Au by de – alloying amorphous alloys”** *E.M. Paschalidou, F. Celegato, F. Scaglione, P. Rizzi, L. Battezzati, A. Gebert, S. Oswald, U. Wolff, L. Mihaylov, T. Spassov, Acta Materialia, 2016, 119: 177-183, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.025>*

De-alloying, i.e. selective dissolution of alloys, is currently studied to produce nanoporous gold items suited for use in catalysis, electrochemical applications, sensors and actuators. Both crystalline and amorphous alloys can be selectively etched. In the former, less noble atoms are removed from surface terraces of grains layer by layer, while noble ones form mounds. These evolve by undercutting and electrolyte percolation to form a ligament network. The mechanism of ligament development by dealloying amorphous alloys is unknown. Here we show that for de-alloying a Au-based glass, in this case  $\text{Au}_{40}\text{Cu}_{28}\text{Ag}_7\text{Pd}_5\text{Si}_{20}$ , percolation of the electrolyte through cracks of the native surface oxide initiates the formation of protuberances which are soon undercut. An interlayer develops, where Au crystals germinate, grow to nanometer size by diffusion and impinge. This is how ligaments start to coarsen. The interlayer is found at all stages between coarsened ligaments and amorphous phase. The ligaments are defective polycrystals, as opposed to single crystals obtained from crystalline alloys.

Разсплавяването, т.е. селективното разтваряне на сплави, понастоящем се изучава за получаването на нанопорести златни материали, подходящи за използване в катализа, електрохимични приложения, сензори и т.н.. Както кристалните, така и аморфните сплави могат да бъдат избирателно ецвани. При първите, по – малко благородните атоми се отстраняват от повърхността слой по слой, докато благородните образуват свързващи звена (лигаменти). Това е свързано с просмукване на електролита в дълбочина и образуването на лигаментната мрежа. Механизмът на развитие на лигаментите, чрез разтваряне на

аморфни сплави е неизвестен. Това изследване показва, че разплавяването на аморфната  $\text{Au}_{40}\text{Cu}_{28}\text{Ag}_7\text{Pd}_5\text{Si}_{20}$  сплав, става чрез просмукването на електролита през дефекти на естествения повърхностен оксид, което инициира образуването на издатини, които скоро след началото процеса изтъняват в основата си. Развива се междинен слой, където чрез дифузия Au – те кристали се зараждат и израстват до размер от порядъка на няколко нанометра. Междинният слой се намира на всички етапи между лигаментите и аморфната фаза. Лигаментите получени от аморфни сплави са дефектни поликристали, за разлика от монокристалите, получени при селективното разтваряне на кристални сплави.

**3. “Nanoporous metallic structures by de-alloying bulk glass forming Zr-based alloys”** *L. Mihaylov, A. Inoue, L. Lyubanova, D. Nihtianova, T. Spassov, Intermetallics, 2018, 98: 148-153, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.05.002>*

Nanoporous structures have been produced by selective chemical dissolution of two multicomponent bulk glass – forming alloys with a supposed proper content of the more noble metals -  $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{30}\text{Pd}_5$  and  $\text{Zr}_{55}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}\text{Pd}_5$ . The Al – containing alloy reveals open three – dimensional pores, while the selective dissolution of the Al – free ternary alloy results in larger surface pores and a number of disconnected ligaments. The average width of the ligaments, composed of 3–5 nm nanocrystals, is about 50 nm and the mean pore size for the de-alloyed quaternary alloy is 90 nm. The effect of Al on the ligament morphology and pore size is analyzed.

Нанопорести структури са получени, чрез селективно химично разтваряне на две многокомпонентни аморфни сплави с предполагаемо подходящо съдържание на по-благородните метали -  $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{30}\text{Pd}_5$  и  $\text{Zr}_{55}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}\text{Pd}_5$ . Сплавта, съдържаща Al, показва отворени триизмерни пори, докато селективното разтваряне на тройната сплав без Al води до по-големи повърхностни пори и редица несвързани лигаменти. Средната ширина на лигаментите, съставени от 3–5 nm нанокристали, е около 50 nm, а средният размер на порите за разтворената

четворна сплав е 90 nm. Анализирани са ефектите на Al върху морфологията на лигаментите и размера на порите.

**4. “Synthesis and catalytic properties of nanoporous Pd-based alloys: chemical vs. electrochemical dealloying of Pd-Ni-Si glasses”** Mihaylov, L., Vassileva, E., Lyubenova, L., Inoue, A., Spassov, T., *International Conference on Quantum, Nonlinear, and Nanophotonics 2019 (ICQNN 2019). SPIE, 2019. p. 36-44.*

In the course of our studies on the synthesis of porous metals by de-alloying of amorphous precursors the present work was devoted to the influence of alloy composition and conditions of selective dissolution of palladium based glasses on the microstructure of the final porous material. More pronounced three-dimensional ligament structure was found at the chemically de-alloyed glasses compared to those treated electrochemically. Noticeable difference in the size of the pores and ligaments between chemically and electrochemically partially dissolved Pd<sub>30</sub>Ni<sub>50</sub>Si<sub>20</sub> glasses compared to Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>Si<sub>20</sub> was also observed. Superior catalytic activity towards oxidation of ethanol of the porous metal prepared by de-alloying Pd<sub>30</sub>Ni<sub>50</sub>Si<sub>20</sub> compared to that of the de-alloyed Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>Si<sub>20</sub> was established.

В хода на нашите изследвания върху синтеза на порести метали, чрез разтваряне на аморфни прекурсори, настоящата работа е посветена на влиянието на състава на сплавта и условията на селективно разтваряне на аморфни сплави на основата на паладий върху микроструктурата на крайния порест материал. Поизразена триизмерна лигаментна структура беше получена при химично разтворените стъкла в сравнение с тези, третираны електрохимично. Наблюдава се също забележима разлика в размера на порите и връзките между химично и електрохимично частично разтворена Pd<sub>30</sub>Ni<sub>50</sub>Si<sub>20</sub> аморфна сплав в сравнение с Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>Si<sub>20</sub>. Установена е много добра каталитична активност при окисление на етанол за Pd<sub>30</sub>Ni<sub>50</sub>Si<sub>20</sub> сплав в сравнение с тази на Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>Si<sub>20</sub>.

**5. “LiMnPO<sub>4</sub> – olivine deposited on a nanoporous alloy as an additive-free electrode for lithium ion batteries”** *L. Mihaylov, T. Boyadzhieva, R. Tomov, V. Kumar, V. Koleva, R. Stoyanova and T. Spassov, Dalton Transactions, 2019, 48.45: 17037-17044, DOI: 10.1039/c9dt02879*

A new strategy for the fabrication of binder - and carbon – free electrodes for lithium ion batteries is demonstrated. The strategy is based on the employment of a nanoporous metallic structure as a mechanically stable and conductive scaffold inside of which an active material is directly grown. The porous metallic structures with the pore size on the nanometric scale were obtained by de-alloying microcrystalline Cu<sub>60</sub>Ag<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>, applying the method of selective dissolution of the less noble metals from the alloy. The active material of choice is LiMnPO<sub>4</sub> – olivine, which displays higher energy density in comparison with the well-known LiFePO<sub>4</sub> (701 W h kg<sup>-1</sup> versus 586 W h kg<sup>-1</sup>). The improved electrode capacity can be explained by the enhanced diffusion of Li<sup>+</sup> into LiMnPO<sub>4</sub>, achieved by decreasing the size of the phospho – olivine particles, incorporated inside the pores of the metallic structure. This approach enables to us perform the precise engineering of the particle size, which in turn contributes to the improvement of the electrochemical properties of phospho – olivines.

Представен е нов метод за получаване на електроди без свързващо вещество и въглерод за литиево – йонни батерии. Стратегията се основава на използването на нанопореста метална структура като механично стабилна и проводима подложка, вътре в която директно се отлага активен материал. Нанопорестите метални структури са получени, чрез селективно електрохимично разтваряне на микрокристална Cu<sub>60</sub>Ag<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> сплав. Избраният активен материал за отлагане е LiMnPO<sub>4</sub> – оливин, който показва по – висока енергийна плътност в сравнение с добре познатия LiFePO<sub>4</sub> (701 W h kg<sup>-1</sup> срещу 586 W h kg<sup>-1</sup>). Подобреният капацитет на електрода може да се обясни с повишената дифузия на Li<sup>+</sup> в LiMnPO<sub>4</sub>, постигната чрез намаляване на размера на частиците фосфо-оливин, включени в порите на металната структура. Този подход позволява да се

извърши прецизно контролиране на размера на частиците, което от своя страна допринася за подобряване на електрохимичните свойства на фосфо – оливините.

**6. “On the performance of a hierarchically porous Ag<sub>2</sub>S – Cu<sub>x</sub>S electrode in Li-ion batteries” R. I. Tomov, L. Mihaylov, L. R. Bird, Ev. Vassileva, R. V. Kumar, M. Chhowalla and T. Spassov, *Dalton Transactions*, 2022, 51.47: 18045-18053, DOI: 10.1039/d2dt02880h**

A new binder- and carbon – free electrode for lithium – ion batteries was prepared using a hierarchically porous Ag – based current collector. The latter was produced by applying the method of selective dissolution of the less noble metals from the Cu<sub>60</sub>Ag<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> master alloy tape. The current collector was reaction – coated with an electrochemically active Ag<sub>2</sub>S – Cu<sub>x</sub>S coating. The metallic structure provided a mechanically stable conductive scaffold on the walls of which the Ag<sub>2</sub>S – Cu<sub>x</sub>S skin material was directly deposited. The ordered porosity – hierarchical and directional – provided easy penetration of the liquid electrolyte as well as short Li<sup>+</sup> ion diffusion paths. The as – prepared electrodes were tested in a half-cell configuration vs. Li/Li<sup>+</sup> at various current rates to study the cycling and rate performances of the electrode. The first cycling capacity of ~1250 mA h g<sup>-1</sup> was measured at 0.4 A g<sup>-1</sup> current rate. After a rapid decrease, a stable reversible capacity of ~230 mA h g<sup>-1</sup> was established at a current rate of 0.4 A g<sup>-1</sup> (calculated vs. the weight of the incorporated sulphur). Excellent charge/discharge cycling and rate properties were observed for over 1000 cycles at higher rates of 1.0 and 2.0 A g<sup>-1</sup>, in the potential window of 0.15–2.8 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. The observed cycling stability was ascribed to the mechanism of a “displacement” reaction with Li ions. Additional capacity is also available from alloying – dealloying with Ag (and Cu to some extent) and S redox reactions. These results open up a new opportunity for using a Cu – Ag alloy as the precursor for making electrodes for thin Li-ion and Li–S batteries with high cycling stability at relatively high current rates.

Нов електрод без свързващи вещества и въглерод за литиево-йонни батерии е получен с помощта на йерархично порест токоприемник (колектор) на основата

на Ag. Последният е получен, чрез селективно разтваряне на по-малко благородните метали от лентата на  $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$  сплав. Токоприемникът е реакционно покрит с електрохимично активно покритие на  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Cu}_x\text{S}$ . Металната структура осигурява механично стабилно проводима пореста подложка, върху чиито стени директно се отлага  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Cu}_x\text{S}$ . Подходящата порьозност – йерархична и насочена – осигурява лесно проникване на течния електролит и по този начин се скъсяват дифузионните пътища на  $\text{Li}^+$  йони. Подготвените електроди бяха тествани в конфигурация с „половин“ клетка спрямо  $\text{Li}/\text{Li}^+$  при различни скорости на тока, за да се проучи цикличността и скоростта, с която се зарежда и разрежда електрода. Първият капацитет на заряд и разряд от  $\sim 1250 \text{ mA h g}^{-1}$  беше измерен при плътност на тока  $0,4 \text{ A g}^{-1}$ . При следващите цикли беше установен стабилен обратим капацитет от  $\sim 230 \text{ mA h g}^{-1}$  при същата плътност на тока (изчислена спрямо теглото на включената сяр). Отлични цикли на заряд и разряд са наблюдавани за над 1000 цикъла при високи плътности на тока от  $1,0$  и  $2,0 \text{ A g}^{-1}$ , и потенциали между  $0,15$ – $2,8 \text{ V}$  спрямо  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Наблюдаваната циклична стабилност се дължи на реакция на "заместване" с  $\text{Li}$  йони. Допълнителен капацитет е наличен и от сплавяване и разсплавяване със  $\text{Ag}$  (и  $\text{Cu}$  до известна степен), както и от редукционни реакции на  $\text{S}$ . Тези резултати откриват нова възможност за използване на  $\text{Cu} - \text{Ag}$  сплав като прекурсор за направата на електроди за плоски  $\text{Li} - \text{ion}$  и  $\text{Li} - \text{S}$  батерии с висока циклична стабилност при относително високи плътности на тока.

**7. "P3-Type Layered Sodium-Deficient Nickel–Manganese Oxides: A Flexible Structural Matrix for Reversible Sodium and Lithium Intercalation"**  
*Maria Kalapsazova, Gregorio F. Ortiz, Jose L. Tirado, Oleksandr Dolotko, Ekaterina Zhecheva, Diana Nihtianova, Lyuben Mihaylov, and Radostina Stoyanova, ChemPlusChem, 2015, 80.11: 1642-1656, DOI: 10.1002/cplu.201500215*

Sodium – deficient nickel – manganese oxides exhibit a layered structure, which is flexible enough to acquire different layer stacking. The effect of layer stacking on the intercalation properties of  $\text{P3-Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  ( $x=0.50, 0.67$ ) and  $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{-Mn}_{2/3}\text{O}_2$ , for use as cathodes in sodium - and lithium – ion batteries, is examined. For

$\text{P3-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  , a large trigonal superstructure with  $2\sqrt{3}a * 2\sqrt{3}a * 2c$  is observed, whereas for  $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  there is a superstructure with reduced lattice parameters. In sodium cells, P3 and P2 phases intercalate sodium reversibly at a well-expressed voltage plateau. Preservation of the P3-type structure during sodium intercalation determines improving cycling stability of the P3 phase within an extended potential range, in comparison with that for the P2 phase, for which a P2 – O2 phase transformation has been found. Between 2.0 and 4.0 V, P3 and P2 phases display an excellent rate capability. In lithium cells, the P3 phase intercalates lithium, accompanied by a P3 – O3 structural transformation. The in situ generated O3 phase, containing lithium and sodium simultaneously, determines the specific voltage profile of  $\text{P3-Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  . The P2 phase does not display any reversible lithium intercalation. The P3 phase demonstrates a higher capacity at lower rates in lithium cells, whereas in sodium cells  $\text{P3-Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  operates better at higher rates. These findings reveal the unique ability of sodium-deficient nickel – manganese oxides with a P3-type structure for application as low-cost electrode materials in both sodium- and lithium – ion batteries.

Никело – мангановите оксиди с дефицит на натрий притежават слоеста структура, която е достатъчно гъвкава, за да придобие различно подреждане на слоевете. Изследвано е влиянието им върху интеркалационните свойства на  $\text{P3-Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  ( $x=0.50, 0.67$ ) и  $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ , за използване като катоди в натриево- и литиево – йонни батерии. За  $\text{P3-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  се наблюдава голяма тригонална суперструктура с параметри  $2\sqrt{3}a*2\sqrt{3}a*2c$ , докато за  $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  има суперструктура с намалени параметри на кристалната решетка. В P3 и P2 фазите натрия интеркалира обратимо при добре изразено плато на напрежението. Запазването на структурата от P3 тип по време на интеркалиране на натрий показва подобряване на цикличната стабилност на фазата в голям диапазон от потенциали, в сравнение с тази за P2 фазата, за която е установена фазовата трансформация P2 – O2. Между 2,0 и 4,0 V фазите P3 и P2 показват отлична скорост на циклиране. В P3 фазата на литиевите клетки



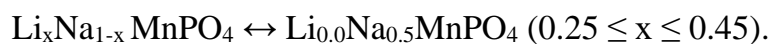
интеркалира литий, придружен от P3 – O3 структурна трансформация. Генерираната *in situ* O3 фаза, съдържаща литий и натрий едновременно, определя специфичния профил на напрежение на P3-Na<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. Фазата P2 не показва никаква обратима литиева интеркалация. В литиевите клетки за P3 фазата се наблюдава по-висок капацитет при по-ниски скорости на интеркалация, докато в натриевите клетки P3-Na<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> работи по-добре при по-високи скорости. Тези резултати разкриват уникалната способност на никело – мангановите оксиди с дефицит на натрий със структура тип P3 за приложение като евтини електродни материали както в натриево-, така и в литиево – йонни батерии.

**8. “Competitive lithium and sodium intercalation into sodium manganese phospho – olivine NaMnPO<sub>4</sub> covered with carbon black”** *T. Boyadzhieva, V. Koleva, E. Zhecheva, D. Nihtianova, L. Mihaylov and R. Stoyanova, RSC advances, 2015, 5.106: 87694-87705, DOI: 10.1039/c5ra17299c*

In this contribution we provide novel data on the reversible lithium and sodium ion intercalation into a sodium-manganese phospho-olivine NaMnPO<sub>4</sub>, when it is used as a cathode in model lithium-ion cells. The ion-exchange reaction involving the participation of KMnPO<sub>4</sub>\*H<sub>2</sub>O dittmarite as precursor was chosen for the preparation of NaMnPO<sub>4</sub>. The NaMnPO<sub>4</sub> particles were covered with carbonaceous materials to improve the electrical conductivity and electrolyte wetting. The procedure includes ballmilling of NaMnPO<sub>4</sub> with conductive carbon black additives Super C/65, followed by thermal treatment. The mechanically treated samples consist of well crystallized phospho-olivine phase NaMnPO<sub>4</sub> free of any anti-site defects and disordered carbon species with graphite like medium-range order. The composite NaMnPO<sub>4</sub>/C material manifests a reversible capacity between 80 – 85 mA h g<sup>-1</sup> in model lithium cells versus lithium anode. Prior to the electrochemical test, the chemical inertness of NaMnPO<sub>4</sub> in the lithium electrolyte is studied by soaking phospho – olivines in the solution of LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC. The mechanism of the reversible intercalation/deintercalation cycling is investigated using *ex situ* X-ray powder diffraction, TEM and high – angle annular dark field STEM analysis, infrared spectroscopy and electron paramagnetic resonance

spectroscopy (EPR). The study demonstrates, for the first time, that  $\text{NaMnPO}_4$  is able to intercalate reversibly both  $\text{Na}^+$  and  $\text{Li}^+$  ions following the chemical reaction  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{MnPO}_4 \leftrightarrow \text{Li}_{0.0}\text{Na}_{0.5}\text{MnPO}_4$  ( $0.25 \leq x \leq 0.45$ ).

В тази публикация са предоставени нови данни за обратимата интеркалация на литиеви и натриеви йони в натриево – манганов фосфо – оливин  $\text{NaMnPO}_4$ , когато се използва като катод в съвременните литиево – йонни клетки. За получаването на  $\text{NaMnPO}_4$  е използвана йонообменната реакция, включваща  $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  дитмарит като прекурсор. Частиците  $\text{NaMnPO}_4$  са покрити с въглеродни материали за подобряване на електрическата проводимост и омокрянето на електрода от електролита. Процедурата включва смилане на  $\text{NaMnPO}_4$  с проводящи сажди Super C/65, последвано от термична обработка. Механично обработените проби се състоят от добре кристализирала фосфо-оливинова фаза  $\text{NaMnPO}_4$ , свободна от каквито и да е възможни дефекти при нанасянето, и частично кристализирал въглерод от среден порядък с графитоподобна структура. Композитният материал  $\text{NaMnPO}_4/\text{C}$  показва обратим капацитет между 80 – 85  $\text{mA h g}^{-1}$  в литиевите клетки спрямо литиев анод. Преди електрохимичния тест, химическата инертност на  $\text{NaMnPO}_4$  оксид в литиевия електролит се изследва, чрез наkisване на фосфо – оливина в разтвор на  $\text{LiPF}_6$  и EC:DMS. Механизмът на обратимото циклиране (интеркалация/деинтеркалация) се изследва с помощта на *ex situ* рентгенова прахова дифракция, ТЕМ и STEM анализ, инфрачервена спектроскопия и спектроскопия с електронен парамагнитен резонанс (EPR). Проучването за първи път показва, че  $\text{NaMnPO}_4$  е в състояние да интеркалира обратимо  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$  йони, след следната химична реакция:



**9. “Effect of Sodium Content on the Reversible Lithium Intercalation into Sodium-deficient Cobalt-Nickel-Manganese Oxides  $\text{Na}_x\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  ( $0.38 \leq x \leq 0.75$ ) with a P3-type of Structure”** Svetlana Ivanova, Ekaterina Zhecheva, Rositsa Kukeva, Georgi Tyuliev, Diana Nihianova, Lyuben Mihailov, Radostina Stoyanova, *J. Phys. Chem. C*, Publication Date (Web): 01 Feb 2016, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11910

Layered lithium transition metal oxides with optimized nickel – manganese content are, nowadays, of primary interest as electrode materials for lithium ion batteries, since they are able to deliver a high capacity at a low cost. Herein we report a new class of less expensive cathode materials, which comprise sodium deficient cobalt-nickel-manganese oxides  $\text{Na}_x\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  characterized with a layered structure and broad concentration range of sodium solubility.  $\text{Na}_x\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  oxides are obtained by thermal decomposition of mixed acetate-oxalate precursors, followed by thermal annealing between 700 and 800 °C. In the concentration range of  $0.33 < x \leq 0.75$ ,  $\text{Na}_x\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  oxides assume a layered structure with a three layer stacking (i.e. P3-type of structure). Based on electron paramagnetic resonance spectroscopy operating in the X-band (9.4 GHz), it is found that the charge compensation of Na deficiency is achieved by preferential oxidation of  $\text{Ni}^{2+}$  to  $\text{Ni}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{4+}$ , while Co and Mn ions retain their oxidation state of 3+ and 4+ within the whole concentration range. The electrochemical performance of  $\text{Na}_x\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  in model lithium cells is simply controlled by the amount of sodium content in the pristine compositions: a higher reversible capacity is achieved for sodium rich oxides (i.e.  $0.75 \geq x \geq 0.67$ ), while sodium – poor oxides (i.e.  $0.38 \leq x \leq 0.50$ ) display a lower reversible capacity and improved cycling stability. The mechanism of the lithium intercalation into  $\text{Na}_x\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  is discussed on the basis of ex-situ XRD, HRTEM and X-ray photoelectron spectroscopy analyses.

Слоестите литиеви оксиди на преходни метали с оптимизирано съдържание на никел и манган в днешно време са от първостепенно значение, като електродни материали за литиево – йонни батерии, тъй като те могат да осигурят висок капацитет с ниска себесойност. В тази публикация се изследват нов клас по –

евтини катодни материали, които включват кобалт – никел – манганови оксиди с дефицит на натрий  $\text{Na}_x\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , характеризиращи се със слоеста структура и широк диапазон на разтворимост на натрий.  $\text{Na}_x\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  оксиди се получават, чрез термично разлагане на смесени ацетатно – оксалатни прекурсори, последвано от термично отгряване между 700 и 800 °С. При концентрации между  $0,33 < x \leq 0,75$ ,  $\text{Na}_x\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  оксиди приемат слоеста структура с трислойно подреждане (т.е. P3-тип структура). Въз основа на електронна парамагнитна резонансна спектроскопия, в X-обхвата (9,4 GHz), е установено, че компенсирането на заряда от недостига на Na се постига, чрез преференциално окисление на  $\text{Ni}^{2+}$  до  $\text{Ni}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{4+}$ , докато Co и Mn йони запазват степента си на окисление 3+ и 4+ при различните концентрации. Електрохимичните характеристики на  $\text{Na}_x\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  в литиевите клетки се контролират от количественото съдържание на натрий в първичните състави: постига се по – висок обратим капацитет за богати на натрий оксиди (т.е.  $0,75 \geq x \geq 0,67$ ), докато бедните на натрий оксиди (т.е.  $0,38 \leq x \leq 0,50$ ) показват по-нисък обратим капацитет и подобрена стабилност при циклиране. Механизмът на литиевата интеркалация в  $\text{Na}_x\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  се определя на базата на ex-situ XRD, HRTEM и рентгенова фотоелектронна спектроскопия.

**10. “Layered P3- $\text{Na}_x\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  versus Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as a Positive and a Negative Electrode in a Full Sodium – Lithium Cell”** *Svetlana Ivanova, Ekaterina Zhecheva, Rositsa Kukeva, Diana Nihtianova, Lyuben Mihaylov, Genoveva Atanasova and Radostina Stoyanova, ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 17321–17333, DOI: 10.1021/acsami.6b05075*

The development of lithium and sodium ion batteries without using lithium and sodium metal as anodes gives the impetus for elaboration of low – cost and environmentally friendly energy storage devices. In this contribution we demonstrate the design and construction of a new type of hybrid sodium – lithium ion cell by using unique electrode combination ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel as a negative electrode and layered  $\text{Na}_{3/4}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as a positive electrode) and conventional lithium electrolyte

(LiPF<sub>6</sub> salt dissolved in EC/DMC). The cell operates at an average potential of 2.35 V by delivering a reversible capacity of about 100 mAh/g. The mechanism of the electrochemical reaction in the full sodium – lithium ion cell is studied by means of postmortem analysis, as well as ex situ X-ray diffraction analysis, HR-TEM, and electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR). The changes in the surface composition of electrodes are examined by ex situ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Разработването на литиеви и натриево – йонни батерии без използване на метален литий и натрий като аноди дава посока за разработването на евтини и екологично чисти устройства за съхранение на енергия. В тази публикация се описва дизайна и конструкцията на нов тип хибридна натриево – литиево – йонна клетка, чрез използване на уникална комбинация от електроди (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> шпинел като отрицателен електрод и отложен Na<sub>3/4</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> оксид като положителен електрод) в конвенционален литиев електролит (LiPF<sub>6</sub> сол, разтворена в EC/DMC). Клетката работи при среден потенциал от 2,35 V, като осигурява обратим капацитет от около 100 mAh/g. Механизмът на електрохимичната реакция в пълната натриево – литиево – йонна клетка е изследван с помощта на ex situ рентгенов дифракционен анализ, HR-TEM и електронна парамагнитна резонансна спектроскопия (EPR). Промените в повърхностния състав на електродите се изследват, чрез ex situ рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS).

**11. “Effects of the Particle Size Distribution and of the Electrolyte salt on the Intercalation Properties of P3-Na<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/2</sub>O”** *Maria L. Kalapsazova, Ekaterina N. Zhecheva, Georgi Todorov Tyuliev, Diana D. Nihtianova, Lyuben Mihaylov, and Radostina K. Stoyanova, The Journal of Physical Chemistry, Publication Date (Web): 01 Mar 2017, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12887*

Sodium-deficient nickel - manganese oxides with a layered type of structure are, nowadays, of great interest as electrode materials for both lithium- and sodium – ion batteries, since they are able to intercalate lithium and sodium ions reversibly within a broad concentration range. Herein we report new data on the effects of the particle sizes and of the electrolyte salt on the intercalation properties of  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  with a P3-type of structure. The morphology of layered  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  oxides has been varied by changing the type of the precursor used: from Na – Ni – Mn acetates to Na – Ni – Mn mixed nitrate-acetates. The structure, particle dimensions and particle size distribution of oxides have been determined by means of powder XRD, TEM, dynamic light – scattering measurements and X – ray photoelectron spectroscopy (XPS). The intercalation properties of  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  have been studied in model electrochemical cells versus Li metal as the anode. We used two kinds of the lithium salts dissolved in organic solutions as the electrolytes: 1M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC and 1M  $\text{LiBF}_4$  in EC:DMC. The mechanism of the lithium intercalation into  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  is discussed on the basis of ex-situ XRD, HRTEM and X-ray photoelectron spectroscopy analyses. It has been found out that the lithium salt in the electrolyte salt contributes to the mechanism of the electrochemical reaction, while particle dimensions determine the capacity stability during continuous cycling, as well as the surface reactivity of oxide electrodes.

В днешно време никел – мангановите оксиди с дефицит на натрий със слоест тип структура са от голям интерес като електродни материали, както за литиево-, така и за натриево – йонни батерии, тъй като те са в състояние да интеркалират литиеви и натриеви йони обратимо при различни концентрации. В настоящото изследване са оценени ефектите от размерите на частиците и електролитната сол върху интеркалационните свойства на  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  с P3-тип структура. Морфологията на наслоените  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  оксиди варира, чрез промяна на вида на използвания прекурсор: от Na – Ni – Mn ацетати до Na – Ni – Mn смесени нитрато – ацетати. Структурата на оксидните частици и разпределението им по размер са определени с помощта на прахова XRD, TEM, DLS и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Интеркалационните

свойства на  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  са изследвани в електрохимични клетки срещу Li метал като анод. Като електролити са използвани два вида литиеви соли разтворени в органични разтвори: 1M  $\text{LiPF}_6$  в EC:DMC и 1M  $\text{LiBF}_4$  в EC:DMC. Механизмът на литиевата интеркалация в  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  оксид се определя на базата на ex-situ XRD, HRTEM и рентгенови фотоелектронни спектроскопски анализи. Установено е, че литиевата сол в електролитната сол допринася за механизма на електрохимичната реакция, докато размерите на частиците определят стабилността на капацитета по време на непрекъснатото циклиране, както и повърхностната реактивоспособност на оксидните електроди.

**12. “Layered manganese oxide  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  as a structural matrix for fast lithium and magnesium intercalation”** Z. Zlatanova, D. Marinova, R. Kukeva, L. Mihaylov, D. Nihtianova, R. Stoyanova, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 851, 15 January 2021, 156706, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156706>

Layered  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  is considered as low – cost and high – voltage electrode materials for storing  $\text{Na}^+$  ions in aqueous media. Herein we provide the first report on the intercalation of  $\text{Li}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions into layered  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  in non – aqueous electrolytes. The layered oxide  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  is simply prepared by a thermal decomposition of freshly precipitated  $\gamma\text{-MnOOH}$  at 500  $^\circ\text{C}$  for a short heating time. The morphology of  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  consists of well – crystalized nanoparticles with rod – like shape. The intercalation properties of  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  are examined galvanostatically in half lithium – ion cells. Two type of electrolytes are utilized: lithium and magnesium electrolytes containing 1 M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC and 0.5 M  $\text{MgTFSI}$  in diglyme. Because of the layered structure, specific morphology and mixed oxidation states of manganese ions, layered  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  is able to intercalate reversibly and in high – amount both  $\text{Li}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions in lithium and magnesium electrolytes. In lithium electrolyte,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  exhibits high specific capacity (about 180 mAh/g at C/20), excellent rate capability (about 120 mAh/g at C1) and good cycling stability (the Coulombic efficiency more than 99% at C1). The mechanism of the electrochemical reaction is discussed on the basis of ex – situ HR – TEM and electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR). The storage capability

of  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  will, most probably, be of significance for understanding the electrochemical behavior of layered Mn – based oxides in non – aqueous electrolyte.

Слоестият  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  оксид се счита за електроден материал с ниска себестойност и висок работен потенциал за съхранение на  $\text{Na}^+$  йони в неводна среда. Това е първата публикация докладваща за интеркалацията на  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  йони в отложен  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  оксид и неводни електролити. Слоестият  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  оксид се приготвя, чрез термично разлагане на прясно утаен  $\gamma\text{-MnOOH}$  и нагрят за кратко при температура –  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Морфологията на  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  се състои от добре кристализирани наночастици с пръчковидна форма. Интеркалационните свойства на  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  са изследвани галваностатично в т.н. половин литиево – йонна клетка. Използват се два вида електролити - литиеви и магнезиеви електролити, съдържащи  $1\text{ M LiPF}_6$  в ЕС:DMC и  $0,5\text{ M MgTFSI}$  в диглим. Поради слоестата структура, специфичната морфология и смесените степени на окисление на мангановите йони, слоестият  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  оксид е в състояние да се интеркалира обратимо при висока концентрация на  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{+2}$  йони в литиевите и магнезиевите електролити. В литиевия електролит  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  проявява висок специфичен капацитет (около  $180\text{ mAh/g}$  при  $\text{C}/20$ ), отлична скорост за цикъл (около  $120\text{ mAh/g}$  при  $\text{C}1$ ) и добра циклична стабилност (Кулоновата ефективност повече от  $99\%$  при  $\text{C}1$ ). Механизмът на електрохимичната реакция се изследва, чрез *ex – situ* HR-TEM и спектроскопия с електронен парамагнитен резонанс (EPR). Възможността за съхранение на енергия в  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  оксид вероятно ще бъде от значение за разбирането на електрохимичното поведение на слоестите оксиди на основата на Mn в неводен електролит.

**13. “Characterization of none and yttrium-modified Ni-based catalysts for dry reforming of methane”** *Sonia Damyanova, Iskra Shtereva, Barbara Pawelec, Lyuben Mihaylov, Jose Luis G. Fierro, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 278, 5 December 2020, 119335, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119335>*



Monometallic and bimetallic RhNi catalysts supported on  $\gamma$ -alumina and yttria-modified alumina were developed. The relation between the support kind, the structure and catalytic properties of the catalysts in dry reforming of methane was studied by using different techniques such as:  $N_2$  isotherms, UV – vis DRS, XRD, TPD -  $NH_3$ , TPR -  $H_2$ , XPS and HRTEM. Variation in the electronic environment of the nickel, rhodium and yttrium atoms as a function of the catalyst pretreatment and support kind was observed. It was shown that the couple pairs of  $Ni^0 / Ni^{n+}$  and/or  $Rh^0 / Rh^{n+}$  act as active sites. The difference in the catalytic behaviors of catalysts was connected with the distribution of metal particles. Y – loaded monometallic Ni catalyst showed higher activity and stability than alumina supported Ni due to the proximity of nickel to yttrium oxide species expressed by the increase of metal dispersity. The close contact between Rh and Ni led to better catalytic behavior of bimetallic RhNi/Al catalyst due to the better reducibility of nickel oxide species and homogeneous distribution of the particles with average diameter size of  $\sim 5$  nm.

Разработени са монометални и биметални RhNi катализатори, нанесени върху  $\gamma$ -алуминиев оксид и модифициран с итрий алуминиев оксид. Връзката между вида на носителя, структурата и каталитичните свойства на катализаторите при преобразуване на метан е изследвана, чрез използване на различни техники като:  $N_2$  изотерми, UV – vis DRS, XRD, TPD -  $NH_3$ , TPR -  $H_2$ , XPS и HRTEM. Наблюдава се вариация в електронната среда на атомите на никел, родий и итрий като функция на предварителната обработка на катализатора и вида на носителя. Беше показано, че двойките  $Ni^0 / Ni^{n+}$  и/или  $Rh^0 / Rh^{n+}$  действат като активни центрове. Разликата в каталитичните свойства на катализаторите е свързана с разпределението на металните частици. Добавянето на Y към Ni катализатор, показва по – висока активност и стабилност от чистия Ni, нанесен върху алуминиев оксид, поради близостта на никеловите частички до тези на итриевия оксид, изразено чрез увеличаване на дисперсността на метала. Тесният контакт между Rh и Ni довежда до по-добро каталитично поведение на биметалния

RhNi/Al катализатор поради по – доброто редуциране на видовете никелов оксид и хомогенното разпределение на частиците със среден размер на диаметъра около 5 nm.

**14. “Acceleration effect of copper(II) ions on the rate of citrate synthesis of gold nanoparticles”** *Peter Georgiev, Silviya Simeonova, Alexander Chanachev, Lyuben Mihaylov, Diana Nihtianova, Konstantin Balashev, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 494 (2016) 39–48, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.12.031>*

The gold nanoparticles (GNPs) were obtained by modification of the classical Turkevich citrate method by the addition of copper (II) ions in the initial reaction mixture. We studied the kinetics of the nanoparticles growth with or without copper (II) ions, synthesized at two different temperatures. The kinetic curves obtained by means of UV–vis spectroscopy from the plasmon maxima demonstrated the acceleration effects of the copper (II) ions on nucleation and growth of the GNPs. These effects were also confirmed from the Atomic Force Microscope (AFM) imaging data where the AFM was applied as a tool for studying the kinetics of the GNPs’ growth. From the analysis of AFM images in the course of the synthesis process were obtained the sizes (i.e., diameters) of the GNPs and the GNPs’ growth profiles were fitted with the Finke–Watzky (F – W) kinetic model. From the experimental data and the theoretical fits we found that the citrate reduction of the tetrachloroauric acid was accelerated by the addition of copper (II) ions as well as the GNPs’ growth was accelerated following the F – W kinetics model. Using Transmission Electron Microscopy (TEM) we compared the morphology and the size distribution of the nanoparticles synthesized by the citrate method with or without copper (II) ions. The results showed that the addition of copper (II) ions in the initial reaction mixture of the Turkevich citrate synthesis let to acceleration of both the nucleation and the growth processes following the F – W kinetic model.

Златни наночастици (GNP) са получени, чрез модификация на класическия цитратен метод на Туркевич, чрез добавяне на медни (II) йони в първоначалната реакционна смес. Изследвана е кинетиката на растеж на наночастиците със и без медни (II) йони, синтезирани при две различни температури. От максимумите на кинетичните криви, получени чрез UV-vis спектроскопия се наблюдава ускорения ефект на медните (II) йони върху редукцията на златните йони и растежа на GNPs. Ефектът се потвърждава от получените данни и изображения от атомно – силовия микроскоп ( AFM ), където е използван като инструмент за изследване кинетиката на растежа на наночастиците. От AFM анализа и получените изображения направени в началото на синтеза, са определени размерите (т.е. диаметрите) на GNPs, като за определяне на техния растеж е използван кинетичния модел на Finke – Watzky (F – W). Експерименталните данни и теоретичните съвпадения показват, че цитратната редукция на тетрахлорзлатната киселина се ускорява, чрез добавяне на медни (II) йони. Ускорява се и растежът на GNPs следвайки модела на Finke – Watzky. Използвайки трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ), е установена морфологията и разпределението на размера на наночастиците, синтезирани по цитратния метод със и без медни (II) йони. Резултатите показват, че добавянето на медни (II) йони в първоначалната реакционна смес на цитратния синтез (синтез на Туркевич) води до бърза редукцията на златните йони, което ускорява израстването на златните наночастици, следвайки споменатия кинетичен модел.

**15. “Kinetic study of gold nanoparticles synthesized in the presence of chitosan and citric acid”** *Silviya Simeonova, Peter Georgiev, Kai S. Exner, Lyuben Mihaylov, Diana Nihtianova, Kaloian Koynov, Konstantin Balashev, Colloids and Surfaces A, Volume 557, 20 November 2018, Pages 106-115, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.02.045>*

In this work colloidal gold nanoparticles (GNPs) are prepared using a citrate-reduction route, in which citric acid serves as reductive agent for the gold precursor  $\text{HAuCl}_4$ . We demonstrate that a temperature variation on the one hand enables to tune

the reaction rate of GNP formation and on the other hand allows modifying the morphology of the resulting metal nanoparticles. The use of chitosan, a biocompatible and biodegradable polymer with a multitude of functional amino and hydroxyl groups, facilitates the simultaneous synthesis and surface modification of GNPs in one pot. The resulting GNPs, which are stabilized by a network of chitosan and  $\beta$ -ketoglutaric acid units, are characterized by UV – vis spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy (TEM) as well as fluorescence correlation spectroscopy (FCS) and reveal an average diameter of about 10 nm at the end of the synthesis. The kinetics of GNP formation is studied by calculating T activation parameters based on UV – vis and AFM data such as the apparent activation energy, entropy and free energy applying the concept of the Finke – Watzky model and harmonic transition state theory.

Колоидни златни наночастици (GNP) са получени по цитратно – редукиционен път, при който лимонената киселина служи като редуктор за златния прекурсор  $\text{HAuCl}_4$ . Установено, е че промяната на температурата от една страна позволява да се определи скоростта на образуване на GNP и от друга страна позволява модифициране на морфологията на получените метални наночастици. Използването на хитозан, биосъвместим и биоразградим полимер с множество функционални amino и хидроксилни групи, улеснява едновременния синтез и повърхностната модификация на GNP в един и същи съд. Получените GNP, които са стабилизиращи с мрежа от хитозан и  $\beta$ -кетоглутарова киселина, са охарактеризирани с UV-vis спектроскопия, атомно – силова микроскопия (AFM), трансмисионна електронна микроскопия (TEM), както и корелационна флуоресцентна спектроскопия (FCS). Оцененият в края на синтеза среден размер на частиците е от около 10 nm. Кинетиката на образуването на GNP е определена, чрез изчисляване на параметрите от получените данни от UV - vis и AFM, като привидната активационна енергия, ентропията и свободната енергия, като се използва модела на Finke - Watzky и теорията на хармоничното преходно състояние.

**16. “A NEW METHOD FOR STUDYING THE KINETICS OF SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLES IN HEXADECYLANILIN MONOLAYER AT THE AIR/WATER INTERFACE BY MEANS OF ATOMIC FORCE MICROSCOPY”** *Peter Georgiev, Alexander Chanachev, Silviya Simeonova, Lyuben Mihaylov, Diana Nihtianova, Tzvetanka Ivanova, Konstantin Balashev, Comptes rendus de l’Acad’emie bulgare des Sciences, Tome 73, No 2, 2020, DOI:10.7546/CRABS.2020.02.07*

We proposed a novel method for studying the kinetics of synthesis of gold nanoparticles (GNPs) at the air/water interface. In this approach an insoluble monolayer of 4-hexadecylaniline (HDA) served as a reducing agent of tetrachloroauric acid dissolved in the liquid subphase of the monolayer. The GNPs were transferred by means of Langmuir – Blodgett (LB) method on mica or copper grids for Atomic Force Microscopy (AFM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) analysis. The data from the two imaging methods were compared and discussed. We also obtained kinetic data for the evolution of the GNPs’ size in time from the analysis of LB films transferred in the course of GNPs’ synthesis at the air/water interface.

Предложен е нов метод за изследване на кинетиката за синтез на златни наночастици (GNP) на фазовата граница въздух/вода. При този подход неразтворим монослой от 4 – хексадециланилин (HDA), който служи като редуциращ агент на тетрачлорзлатна киселина, разтворена в течната подфаза на монослоя. Златните наночастици са прехвърлени, чрез метода на Langmuir – Blodgett (LB) върху слюда или медни мрежички за анализ с атомно – силова микроскопия (AFM) и трансмисионна електронна микроскопия (TEM). Данните от двата образни метода са сравнени и обсъдени. Получени са кинетични данни за растежа и размера на получените наночастици във времето от анализа на LB - те филми, прехвърлени в хода на синтеза на фазовата граница въздух/вода.

**17. “Enhanced cellular uptake of platinum by a tetracationic Pt(II) nanocapsule and its implications to cancer treatment”** Anife Ahmedova, Rositsa Mihaylova, Silviya Stoykova, Veronika Mihaylova, Tsvetelina Paunova-Krasteva, Lyuben Mihaylov, Stoyanka Stoitsova, Diana Nihtianova, Georgi Momekov, Denitsa Momekova, Michito Yoshizawa, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, Volume 155, 1 December 2020, 105545, <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2020.105545>

Despite the known limitations of cisplatin chemotherapy, the treatment of cancer by platinum – based drugs remains the method of choice for many oncologists. The advancement in drug delivery formulations and protocols of combined treatments provided effective tools to ameliorate the side effects of platinum-based therapies. Another approach to improve the pharmacological profiles of anticancer platinum drugs is to properly modify their structure and composition, which has produced numerous platinum complexes with improved therapeutic effect. Recently, we have demonstrated the strong anticancer potency of supramolecular nanocapsules that form by self-assembly of four bis – anthracene ligands with two metal ions, either Pt(II) or Pd(II). Herein, we focus our study on the Pt(II) nanocapsule and its uptake by two types of cancer cells, suspension cultures of HL – 60 cells and the adherent cancer cells HT-29. Comparison of the platinum uptake by cancer cells treated with the nanocapsule and with cisplatin evidenced superior uptake of platinum caused by the nanocapsule, which in HT – 29 and HL – 60 cells prevails by 21 and 31 times, respectively. Morphological changes in the HL – 60 cells induced by the Pt(II) nanocapsule were studied by transmission electron microscopy (TEM) which provided plausible explanation of the uptake results. These data corroborate also with the known nanocapsule's very high cytotoxicity, better selectivity, and lack of cross – resistance with cisplatin. Additionally, our estimations of the drug – drug interactions in combined treatments established the propensity of the nanocapsule to exert supra-additive cytotoxicity in combination with cisplatin against the bladder cancer T – 24 cells. All these findings define the scope for more detailed pharmacological characterization of the presented Pt(II) nanocapsule.

Въпреки известните ограничения на химиотерапията с цисплатина, лечението на рак с лекарства на основата на платина е избор за много онколози. Напредъкът във формулировките за доставяне на лекарства и протоколите за комбинирано лечение предоставя ефективни инструменти за облекчаване на страничните ефекти от терапиите, базирани на платина. Друг подход за подобряване на фармакологичните профили на противораковите платинови лекарства е правилното модифициране на тяхната структура и състав, което е произвело множество платинови комплекси с подобрен терапевтичен ефект. В наша скорошна публикация е докладван силният противораков ефект на супрамолекулни нанокapsули, които се образуват, чрез самоорганизиране на четири бис – антраценови лиганди с два метални йона, Pt(II) или Pd(II). Тук ние фокусираме нашето изследване върху нанокapsулата Pt(II) и нейното усвояване от два вида ракови клетки, суспензионни култури от HL – 60 клетки и агломерирани ракови клетки HT-29. При сравнението се установи, че усвояването на платина от раковите клетки, третирани с нанокapsулата и цисплатината, показва висока усвояемост на платината от нанокapsулата, при което концентрацията и в клетките HT – 29 и HL – 60 е съответно 21 и 31 пъти. Морфологичните промени в HL-60 клетките, причинени от Pt(II) нанокapsула, са изследвани чрез трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ), което предостави правдоподобно обяснение на резултатите от поглъщането. Тези данни потвърждават и много високата цитотоксичност, по – добрата селективност и липсата на кръстосана резистентност на нанокapsулата заедно с цисплатината. Освен това, от оценките при взаимодействието „лекарство – лекарство,, при комбинирани лечения установиха склонността на нанокapsулата да упражнява супра – адитивна цитотоксичност в комбинация с цисплатина срещу T-24 клетките на рак на пикочния мехур. Всички тези открития спомагат за по – подробна фармакологична характеристика на представената Pt (II) нанокapsула.