

## РЕЗЮМЕТА

на английски и на български език на статиите на доц. д-р Виолета Колева, представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор” по професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия) за нуждите на Лаборатория „Интерметалиди и интеркалационни материали” при ИОНХ-БАН

1. V. Koleva, V. Stefov, A. Cahil, M. Najdoski, B. Šoptrajanov, B. Engelen and H.D. Lutz, "Infrared and Raman studies of manganese dihydrogen phosphate dihydrate,  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . I. Region of the vibrations of the phosphate ions and external modes of the water molecules", Journal of Molecular Structure **917**, 2009, 117-124.

**Abstract:** Infrared and Raman spectra of  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  and of series of deuterated analogues recorded at room temperature (RT) and the boiling temperature of liquid nitrogen (LNT) have been presented and analyzed in detail in respect to the internal vibrations of the  $H_2PO_4^-$  ions and the external modes of the water molecules. Some vibrational couplings of the stretching and bending  $PO_4$  modes have been discussed. The stretching  $PO_4$  modes appear to be coupled with the in-plane  $\delta(OH)$  and out-of-plane  $\gamma(OH)$  bending POH vibrations, while the bending  $PO_4$  modes are coupled with the water librations. The mutual exclusion rule is obeyed for all vibrations under consideration. The large frequency separation between the  $\gamma(OH)$  modes of the two POH groups evidences for the considerable difference in the strength of the hydrogen bonds which they form. The observed A–B and g–u splittings for the  $\gamma(OH)$  vibrations show that both intra-chain and inter-chain interactions of the  $H_2PO_4^-$  ions are significant. Three bands of water librations are found in the IR and Raman spectra of  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  and the observed g–u correlation splittings are smaller than  $10\text{ cm}^{-1}$ . Strong interactions of  $\nu_4$  and  $\nu_2$  modes of  $PO_4$  with the librations of  $H_2O$  and  $D_2O$  molecules have been found.

"Изследване чрез ИЧ и Раман спектроскопия на манганов дихидрогенфосфат дихидрат,  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . I. Област на вибрациите на фосфатните йони и на външните вибрации на видните молекули"

**Резюме:** ИЧ и Раман спектрите на  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и на серия от деутерирани аналози са представени при стайна и ниска температура и са анализирани по отношение на нормалните вибрации на  $H_2PO_4^-$  йоните и външните вибрации на водните молекули. Дискутирани са вибрационните куплирания на валентните и деформационни трептения на  $PO_4$  групата. Правилото за алтернативната забрана се спазва за всички вибрации. Голямата честотна разлика между  $\gamma(OH)$  модите на двете POH групи свидетелства за значителна разлика в здравината на водородните връзки образувани от тях. Наблюдаваното A–B и g–u разцепване на  $\gamma(OH)$  вибрациите показва, че взаимодействията както вътре във веригите, така и между отделните вериги са значителни. Три ивици на водните либрации са намерени в ИЧ и Раман спектрите като g–u корелационните разцепвания са по-малки от  $10\text{ cm}^{-1}$ . Установени са силни взаимодействия на  $\nu_4$  и  $\nu_2$  модите на  $PO_4$  групите с либрациите на  $H_2O$  и  $D_2O$  молекулите.

2. V. Koleva, V. Stefov, A. Cahil, M. Najdoski, B. Šoptrajanov, B. Engelen and H.D. Lutz, "Infrared and Raman studies of manganese dihydrogen phosphate dihydrate,  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . Part II. Region of the internal OH group vibrations", Journal of Molecular Structure **919**, 2009, 164-169.

**Abstract:** Infrared and Raman spectra of  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  and of series of deuterated analogues recorded at room temperature (RT) and at the boiling temperature of liquid nitrogen (LNT) have been presented and analyzed with respect to the OH vibrations. In the OH stretching mode region ABC bands behaviour is observed in accordance with the structural data for presence of a short hydrogen bond (2.609 Å). It is presumed that the A band of the ABC trio most probably originates from the stretching OH vibrations of strongly hydrogen bonded POH(1) group, but the contribution of the second POH(2) group and the water

molecule should be also considered. The strength of the four hydrogen bonds as deduced from the infrared wavenumbers of the isotopically isolated OD groups has been discussed in terms of the respective O...O distances, the hydrogen bond acceptor capability of the oxygen atoms, the hydrogen bond donor strength of the  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ions and water molecules and the hydrogen bond acceptor angles. The influence of the cooperative effect has been also analyzed.

*”Изследване чрез ИЧ и Раман спектри на манганов дихидрогенфосфат дихидрат,  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . II. Област на нормални вибрации на ОН групите”*

**Резюме:** ИЧ и Раман спектрите на  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и на серия от деутерирани аналози са представени при стайна и ниска температура и са анализирани по отношение на ОН вибрациите. В областта на ОН валентните вибрации се наблюдава характеристичното ABC трио в съгласие със структурните данни за наличие на къса водородна връзка (2.609 Å). Предполагано е, че A-ивницата от ABC триото се генерира най-вероятно от валентните ОН вибрации на по-здраво свързаната РОН(1) група като може да се допусне и принос от втората РОН(2) група и водните молекули. Здравината на водородните връзки изразена чрез вълновите числа на изотопно изолираните OD групи е дискутирана по отношение на O...O дължините, акцепторната способност на кислородните атоми, донорната сила на  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  йоните и водните молекули и ъглите на водородните връзки. Анализирано е и влиянието на кооперативния ефект.

**3. V. Koleva, E. Zhecheva, R. Stoyanova, “A new phosphate-formate precursor method for the preparation of carbon coated nano-crystalline  $\text{LiFePO}_4$ ”, *Journal of Alloys and Compounds* 476, 2009, 950-957.**

**Abstract:** Mixed phosphate-formate precursors,  $\text{LiFePO}_4\text{H}_x(\text{HCOO})_y \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $x \sim 1$ ,  $1 < y < 1.3$  and  $x < y$ ), were prepared by freeze-drying of solutions containing  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{HCOO}^-$  in a ratio of 1:1:1:2.  $\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was used as an iron source. The concentration of the freeze-dried solutions allows affecting the morphology of phosphate-formate precursors. Powder XRD, IR spectroscopy, DTA, BET measurements, SEM and XPS analyses were used for the characterization of the precursors and  $\text{LiFePO}_4$ . IR spectroscopic study of the precursors shows that the deprotonated phosphate and formate ions are coordinated around the metal ions. The thermal heating of the lithium-iron-phosphate-formate precursors at 350 °C for a short period yields stoichiometric defectless  $\text{LiFePO}_4$  having a high specific surface area of about 35 m<sup>2</sup>/g, a mesoporous structure and containing up to 1.5 mass % carbon. By variation of the solutions concentration subjected to freeze-drying, the morphology of  $\text{LiFePO}_4$  and the carbon content are changed. The morphology of target  $\text{LiFePO}_4$  comprises micrometric aggregates, which are composed of nanometric particles with close particle size distribution in the range of 60 to 140 nm. The nanometric particles are interconnected in a way to form mesoporous network. This method is suitable for the preparation of  $\text{LiFePO}_4$  as cathode material for lithium-ion batteries since it allows affecting both the particle dimensions and carbon content.

*”Нов фосфатно-формиатен прекурсорен метод за получаване на покрит с въглерод нано-кристален  $\text{LiFePO}_4$ ”*

**Резюме:** Смесени фосфатно-формиатни прекурсори,  $\text{LiFePO}_4\text{H}_x(\text{HCOO})_y \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $x \sim 1$ ,  $1 < y < 1.3$  и  $x < y$ ), бяха получени чрез лиофилизиране на разтвори, съдържащи  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{HCOO}^-$  в отношение 1:1:1:2.  $\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  беше използван като източник на желязо. Концентрацията на лиофилизираните разтвори позволява да се влияе върху морфологията на фосфатно-формиатните прекурсори. Прахова рентгенова дифракция, ИЧ спектроскопия, ДТА, BET измервания, СЕМ и РФС анализи бяха използвани за охарактеризиране на прекурсорите и  $\text{LiFePO}_4$ . ИЧ спектроскопското изследване показва, че депротонирани фосфатни и формиатни йони са координирани към металните катиони. Термичното нагряване на прекурсорите при 350 °C за кратко време дава стехиометричен бездефектен  $\text{LiFePO}_4$  с висока специфична повърхност около 35 m<sup>2</sup>/g, с мезопорозна структура и съдържание на С до 1.5 мас %. Установено, че морфологията и въглеродното съдържание се променят в зависимост от концентрацията на разтворите. Морфологията на  $\text{LiFePO}_4$  представлява микрометрични агрегати, изградени от нано-частици с близко разпределение по размери в областта 60-140 nm. Наночастиците са свързани формирайки мезопорозна структура. Този метод е подходящ за синтез на  $\text{LiFePO}_4$  като електроден материал за литиево-йонни батерии, тъй като позволява да се влияе както върху размера на частиците, така и на съдържанието на въглерод.

4. V. Stefov, A. Cahil, B. Šoptrajanov, M. Najdoski, F. Spirovski, B. Engelen, H.D. Lutz and V. Koleva, "Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. VII. Spectra of protiated and partially deuterated hexagonal magnesium caesium phosphate hexahydrate", *Journal of Molecular Structure* 924-925, 2009, 100-106.

**Abstract:** The Fourier transform infrared and Raman spectra of the struvite analogue, hexagonal magnesium caesium phosphate hexahydrate,  $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*hP50*) and of its partially deuterated analogues were recorded from room temperature (RT) down to the boiling temperature of liquid nitrogen (LNT). The existence of strong hydrogen bonds between water molecules and  $\text{PO}_4^{3-}$  ions is supported by the appearance of a broad band from 3600 to 2200  $\text{cm}^{-1}$  in the O–H stretching region of the vibrational spectra. In the region of the OD stretching vibrations of isotopically isolated HDO molecules of the analogue with a small deuterium content ( $\approx 5\%$  D), at least two bands (from the expected three) are observed in the difference LNT infrared spectrum. In the region of  $\nu_3(\text{PO}_4)$  modes of the infrared spectra, a broad and asymmetric band (at around 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) is found, while in the region of the  $\nu_4(\text{PO}_4)$  bending vibration and of the external modes of the water molecules, several bands can be seen. The intense band at 945  $\text{cm}^{-1}$  in the Raman spectra can with certainty be attributed to the  $\nu_1(\text{PO}_4)$  mode. On the basis of a careful analysis of the RT and LNT spectra of the protiated compound, as well as those of its partially deuterated analogues, the asymmetric band at around 550  $\text{cm}^{-1}$  could be assigned to the components of the  $\nu_4(\text{PO}_4)$  mode, the bands between 470 and 430  $\text{cm}^{-1}$  to the  $\nu_2(\text{PO}_4)$  vibrations and the remaining ones as due to pure or coupled librational and translational modes of the water molecules. The external modes of the phosphate ions and those of the water molecules are mixed.

*“Инфрачервени и Раман спектри на магнезиево-амониев фосфат хексахидрат (струвит) и на негови изоморфни аналози. VII. Спектри на протониран и частично деутериран хексагонал магниево-цезиев фосфат хексахидрат”*

**Резюме:** При стайна и ниска температура (на течен азот) са снети фурие трансформирани инфрачервени и Раман спектри на хексагонал магниево-цезиев фосфат хексахидрат,  $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*hP50*) и на частично деутерирания му аналог. Съществуването на здрави водородни връзки между водните молекули и  $\text{PO}_4^{3-}$  йоните се потвърждава от наблюдаването на широката ивица от 3600 до 2200  $\text{cm}^{-1}$  в областта на О–Н валентните вибрации. В областта на OD валентни вибрации на изотопно изолираните HDO молекули ( $\approx 5\%$  D) най-малко две от очакваните три ивици се наблюдават. В ИЧ спектрите в областта на  $\nu_3(\text{PO}_4)$  модите се наблюдава една широка асиметрична ивица около 1000  $\text{cm}^{-1}$ , докато седем ивици се разграничават в областта на  $\nu_4(\text{PO}_4)$  деформационни моди и на водните либрации. В Раман спектрите интензивната ивица при 945  $\text{cm}^{-1}$  със сигурност се отнася към  $\nu_1(\text{PO}_4)$  вибрацията. На базата на внимателен анализ на спектрите при стайна и ниска температура асиметричната ивица при 550  $\text{cm}^{-1}$  е отнесена към  $\nu_4(\text{PO}_4)$ , тези при 470 и 430  $\text{cm}^{-1}$  – към  $\nu_2(\text{PO}_4)$ , докато останалите ивици – към чисти или куплирани вибрации на либрации и трансляции на водните молекули. Външните вибрации на фосфатните йони и на водните молекули са смесени.

5. V. Koleva, R. Stoyanova, E. Zhecheva "Formation of Metastable  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Type  $\text{LiNiPO}_4$  From a Phosphate-Formate Precursor", *European Journal of Inorganic Chemistry* 2010 (1), 2010, 127-131

**Abstract:** High-pressure modification of  $\text{LiNiPO}_4$  with a  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -type structure was obtained at ambient pressure and low temperature from a mixed LiNi-phosphate-formate precursor,  $\text{LiNiPO}_4\text{H}_x(\text{HCOO})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $x \sim 1.2$  and  $y \sim 2.5$ ). The structural and thermal characterization of the precursor and the  $\text{LiNiPO}_4$  compositions were carried out by powder XRD analysis, IR spectroscopy and DSC analysis. Thermal treatment of  $\text{LiNiPO}_4\text{H}_x(\text{HCOO})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$  precursors between 450 and 650 °C yields a mixture of the two structural modifications of  $\text{LiNiPO}_4$ : the  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -type and the olivine type. It is established that the obtained  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -type  $\text{LiNiPO}_4$  is a metastable phase, which completely transforms at 700 °C into the olivine-type phase. The enthalpy of the phase transition is  $\Delta H = -43.40$  kJ/mol. The mechanism of formation of the two forms of  $\text{LiNiPO}_4$  from the LiNi-phosphate-formate precursor is discussed.

*“Образуване на метастабилен LiNiPO<sub>4</sub> тип Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> от фосфатно-формиатен прекурсор”*

**Резюме:** Високо температурна модификация на LiNiPO<sub>4</sub> със структура тип Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> бе получена при нормално налягане и ниска температура от фосфатно-формиатни прекурсори със състав, LiNiPO<sub>4</sub>H<sub>x</sub>(HCOO)<sub>x</sub>·yH<sub>2</sub>O ( $x \sim 1.2$  and  $y \sim 2.5$ ). Структурното и термично охарактеризиране на прекурсора и на LiNiPO<sub>4</sub> съставите беше проведено чрез прахов рентгенов анализ, ИЧ спектроскопия и ДСК анализи. Термичното третиране на прекурсори LiNiPO<sub>4</sub>H<sub>x</sub>(HCOO)<sub>x</sub>·yH<sub>2</sub>O при температури между 450 и 650 °C дава смес от двете структурни модификации на LiNiPO<sub>4</sub>: една със структура тип Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и втора със структура тип оливин. Установено е, че Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-тип LiNiPO<sub>4</sub> е метастабилна фаза, която напълно се трансформира в оливиновата фаза при 700 °C. Енталпията на фазовия преход е  $\Delta H = -43.40$  kJ/mol. Дискутиран е механизъмът на образуване на двете форми на LiNiPO<sub>4</sub> от фосфатно-формиатните прекурсори.

---

**6. V. Koleva, R. Stoyanova, E. Zhecheva** *“Nano-crystalline LiMnPO<sub>4</sub> prepared by a new phosphate-formate precursor method”*, Materials Chemistry and Physics **121**, 2010, 370-377.

**Abstract:** The preparation of homogeneous phosphate-formate precursors by freeze-drying of solutions containing lithium, Mn(II), phosphate and formate ions ensures production of stoichiometric, well crystallized, defectless and nano-sized LiMnPO<sub>4</sub> powders at temperatures above 400 °C. A systematic study of the influence of the synthesis conditions on the structure and morphology of LiMnPO<sub>4</sub> is performed. It is established that the concentration of the solutions subjected to freeze-drying and the annealing temperature strongly affect the structure, particle dimensions and morphology of LiMnPO<sub>4</sub>. LiMnPO<sub>4</sub> with low extent of Li-to-Mn disorder (below 1%) are formed between 500 and 600 °C. Uniform and regular particles with close sizes distribution in the 60–120 nm range are prepared from diluted freeze-dried solutions and at relatively low annealing temperature.

*“Нано-кристален LiMnPO<sub>4</sub> получен чрез нов фосфатно-формиатен прекурсорен метод”*

**Резюме:** Образуването на хомогенен фосфатно-формиатен прекурсор чрез лиофилизиране на разтвори, съдържащи литий, Mn(II), фосфатни и формиатни йони осигурява получаването на стехиометричен, добре кристален и бездефектен нано-размерен LiMnPO<sub>4</sub> при температури над 400 °C. Проведено е систематично изследване на влиянието на синтезните условия върху структурата и морфологията на LiMnPO<sub>4</sub>. Установено е, че концентрацията на разтворите подложени на лиофилизация силно влияят върху структурата, размера на частиците и морфологията на LiMnPO<sub>4</sub>. Прахообразни LiMnPO<sub>4</sub> с ниска степен на Li/Mn безпорядък (под 1%) се образуват между 500 и 600 °C. Еднородни частици с близко разпределение по размери в областта 60–120 nm се получават при използване на разреждени разтвори и ниска температура.

---

**7. E. Zhecheva, Ml. Mladenov, P. Zlatilova, V. Koleva, R. Stoyanova**, *“Particle Size Distribution and Electrochemical Properties of LiFePO<sub>4</sub> Prepared by a Freeze-drying Method”*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **71**, 2010, 848-853.

**Abstract:** The electrochemical performance of carbon coated nanocrystalline LiFePO<sub>4</sub> prepared by a freeze-drying method is examined. This method is based on the thermal decomposition of homogeneous phosphate-formate precursors. Structural and morphological characterization of LiFePO<sub>4</sub> is carried out by powder XRD, BET measurements, SEM and XPS analyses. The electrochemical behaviour is tested in model lithium cells using galvanostatic mode. By changing the solution concentration, the freeze-drying method allows preparing LiFePO<sub>4</sub> with mean particle sizes between 60 and 100 nm and different particle size distributions. The content of carbon appearing mainly on the particle surface, depends on both the solution concentration and the annealing temperature. The effect of particle size distribution on the voltage profile of LiFePO<sub>4</sub> is also demonstrated. The specific capacity is mainly determined by the amount of carbon deposited on the particle surfaces.

*“Разпределение на частиците и електрохимични свойства на LiFePO<sub>4</sub> получен чрез лиофилизация”*

**Резюме:** Изучени са електрохимичните свойства на покрит с въглерод нанокристален LiFePO<sub>4</sub> получен чрез лиофилизация. Методът се основава на термично разлагане на хомогенен фосфатно-формиатен прекурсор. Структурното и морфологично охарактеризиране на LiFePO<sub>4</sub> беше проведено

чрез прахов рентгенов анализ, БЕТ, СЕМ и РФС анализи. Електрохимичното поведение бе тествано в моделна литиева клетка при галваностатичен режим. Чрез промяна на концентрацията на разтворите този метод позволява да се получи  $\text{LiFePO}_4$  със среден размер на частиците между 60 и 100 нм и различно разпределение на частиците по размери. Установено е, че количеството на въглерода, който е депозиран основно на повърхността на частиците, зависи както от концентрацията на разтворите, така и от температурата на наляване. Демонстриран е ефектът на разпределение на частиците по размер върху профила на електрохимичните криви заряд-разряд. Специфичният капацитет на  $\text{LiFePO}_4$  се определя основно от количеството на въглерода нанесен върху повърхността на частиците.

---

**8. V. Koleva, E. Zhecheva, R. Stoyanova, “Ordered Olivine-Type Lithium-Cobalt and Lithium-Nickel Phosphates Prepared by a New Precursor Method”, European Journal of Inorganic Chemistry 2010 (26), 2010, 4091-4099.**

**Abstract:** Single phases of olivine-type  $\text{LiCoPO}_4$  and  $\text{LiNiPO}_4$  are synthesized by thermal treatment of homogeneous lithium-metal-phosphate-formate precursors obtained by freeze-drying of aqueous solutions of the corresponding metal formates and  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ . The structure, thermal behaviour and morphology of the precursors have been studied by IR spectroscopy, DTA and SEM. Cobalt and nickel phosphate-formate precursors have a composition  $\text{LiM}_x(\text{PO}_4)(\text{HCOO})_{x-y}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , where the formate and phosphate groups are mainly deprotonated. For the Co-precursor the formate and phosphates ions are randomly coordinated to both Co and Li cations, while for the Ni-precursor there is a preferential coordination of the formate and phosphate ions around  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Li}^+$ , respectively. Thermal treatment of the precursors yields single phases of olivine-type  $\text{LiCoPO}_4$  at 450 °C and  $\text{LiNiPO}_4$  at 700 °C. Structural analysis evidences that both  $\text{LiCoPO}_4$  and  $\text{LiNiPO}_4$  have an ordered olivine-type structure without any Li/M disorder between the metal positions and lithium deficiency. The effect of the freeze-dried solution concentration and annealing temperature on the structure, crystallite size and morphology of  $\text{LiCoPO}_4$  and  $\text{LiNiPO}_4$  has been discussed. The morphology of the cobalt and nickel phospho-olivines comprises isometric particles with mean sizes of 190 and 380 nm, respectively.

*“Подредени оливинов тип литиево-кобалтов и литиево-никелов фосфати получени чрез нов прекурсорен метод”*

**Резюме:** Монофазни оливинов тип  $\text{LiCoPO}_4$  и  $\text{LiNiPO}_4$  са синтезирани чрез термична обработка на хомогенни литиево-метални-фосфатно-формиатни прекурсори, получени чрез лиофилизиране на водни разтвори на съответните метални формиати  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ . Структурата, термичното поведение е морфологията на прекурсорите са изучени чрез ИЧ спектроскопия, ДТА и СЕМ анализи. Фосфатно-формиатните прекурсори са с общ състав  $\text{LiM}_x(\text{PO}_4)(\text{HCOO})_{x-y}\cdot\text{H}_2\text{O}$  като фосфатните и формиатните групи са основно депротонирани. При кобалтовия прекурсор формиатните и фосфатни йони са статистически координирани към Co и Li катионите, докато при никеловия прекурсор е установена предпочитана координация на формиатните йони към  $\text{Ni}^{2+}$ , съответно на фосфатните йони към  $\text{Li}^+$  йоните. Термичното нагряване на прекурсорите дава монофазни оливинов тип  $\text{LiCoPO}_4$  и  $\text{LiNiPO}_4$  съответно при 450 °C и 700 °C. Структурният анализ свидетелства, че  $\text{LiCoPO}_4$  и  $\text{LiNiPO}_4$  са с подредена оливинова структура, отсъствие на смесена заселеност на Li/M йоните по металните позиции и дефицит на литий. Дискутиран е ефектът на концентрацията на лиофилизираните разтвори и на температурата върху структурата, кристалитния размер и морфологията на  $\text{LiCoPO}_4$  и  $\text{LiNiPO}_4$ . Морфологията на фосфатите представлява изометрични частици със среден размер 190 и 380 нм съответно при кобалтовия и никелов фосфат.

---

**9. M. Yoncheva, V. Koleva, M. Mladenov, M. Sendova-Vassileva, M. Nikolaeva-Dimitrova, R. Stoyanova, E. Zhecheva, “Carbon coated nano-sized  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$  solid solutions ( $0 \leq x \leq 1$ ) obtained from phosphate-formate precursors”, Journal of Materials Science 46, 2011, 7082-7089.**

**Abstract:**  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$  solid solutions in the whole concentration range ( $0 \leq x \leq 1$ ) are obtained at 500 °C by a phosphate-formate precursor method. The method is based on the formation of homogeneous lithium-iron-manganese phosphate-formate precursors by freeze-drying of aqueous solutions containing Li(I), Fe(II), Mn(II), phosphate and formate ions. Thermal treatment of the phosphate-formate precursors at temperatures at 500 °C yields nano-sized  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$  coated with carbon. The structure and the morphology of the

LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> compositions are studied by XRD, IR spectroscopy and SEM analysis. The *in-situ* formed carbon is analysed by Raman spectroscopy. The electrochemical performance of LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> is tested in model lithium cells using a galvanostatic mode. All LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> compositions are characterized with an ordered olivine-type structure with a homogeneous Fe<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> distribution in the 4c olivine sites. The morphology of LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> consists of plate-like aggregates which are covered by *in-situ* formed carbon. Inside the aggregates nano-sized isometric particles with close particles size distribution (between 60 and 100 nm) are visible. The structure of the deposited carbon presents a considerable disordered graphitic phase and does not depend on the Fe-to-Mn ratio. The solid solutions LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> deliver a good reversible capacity due to the Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> redox-couples at 3.5 and 4.1 V, respectively.

“Покрити с въглерод наноразмерни твърди разтвори LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1) получени от фосфатно-формиатни прекурсори”

**Резюме:** Твърди разтвори LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1) в цялата концентрационна са получени при 500 °C чрез фосфатно-формиатен метод. Методът се основава на образуване на хомогенни литиево-желязо-манганови фосфатно-формиатни прекурсори, получени чрез лиофилизиране на водни разтвори съдържащи Li(I), Fe(II), Mn(II), фосфатни и формиатни йони. Термичното нагряване на фосфатно-формиатните прекурсори при 500 °C дава наноразмерни LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> покрити с въглерод. Структурата и морфологията на LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> са изучени чрез прахова рентгенова дифракция, ИЧ спектроскопия и СЕМ. Формираният *in-situ* въглерод е анализиран чрез Раман спектроскопия. Електрохимичните свойства на LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> са тествани в моделни литиеви клетки при галваностатичен режим. Всички състави от серията LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> се характеризират с подредена оливинова структура и с хомогенно разпределение на Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> йоните по кристалографските 4c позиции. Морфологията на LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> се изразява в плочковидни агрегати покрити равномерно с *in-situ* формират въглерод. Вътре агрегатите са изградени от наноразмерни изометрични частици с близко разпределение по размери (между 60 и 100 nm). Структурата на отложения въглерод включва графитизирана и неподредена въглеродна фаза, като съотношението между тях зависи от количеството на формиата в прекурсора. Твърдите разтвори показват добър капацитет свързан с редокс двойките Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> и Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> при 3.5 and 4.1 V, съответно.

10. V. Koleva, E. Zhecheva, R. Stoyanova, “Facile synthesis of LiMnPO<sub>4</sub> olivines with plate-like morphology from Dittmarite-type KMnPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O precursor”, *Dalton Transactions* **40**, 2011, 7385-7394.

**Abstract:** Dittmarite-type KMnPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O compound is used as a new precursor for the synthesis of nanostructured LiMnPO<sub>4</sub> phospho-olivines with plate-like morphology at low temperature (at about 200 °C) and short reaction time (between 90 and 180 min). The dehydration of KMnPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O is studied by DTA and TG analysis. Structural and morphological characterization of both KMnPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O and LiMnPO<sub>4</sub> are performed by powder XRD, SEM and TEM analyses. The formation of nanostructured LiMnPO<sub>4</sub> is examined by electron paramagnetic resonance spectroscopy and TEM. It is found that the reaction between KMnPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O with LiCl-LiNO<sub>3</sub> mixture includes fast ionic exchange of K<sup>+</sup> with Li<sup>+</sup> in the framework of the dittmarite structure, followed by H<sub>2</sub>O release and formation of the olivine-type structure. The morphology and texture of the dittmarite-type precursor impose a plate-like morphology of LiMnPO<sub>4</sub> with preferred orientation along the [100] direction. The plate-like morphology of LiMnPO<sub>4</sub> is stable after annealing at 500 °C. The plates are composed of nano-crystallites with sizes varying between 10 and 20 nm. The EPR signal of LiMnPO<sub>4</sub> is due to the exchange coupled Mn<sup>2+</sup> ions. It is demonstrated that the EPR line width correlates with the Scherrer crystallite size

“Лесен синтез на оливинов тип LiMnPO<sub>4</sub> с плочковидна морфология от дитмаритен тип прекурсор KMnPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O”

**Резюме:** Дитмаритен тип KMnPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O е използван като нов прекурсор за синтез на наноструктуриран LiMnPO<sub>4</sub> фосфо-оливин с плочковидна морфология при ниска температура (около 200 °C) и кратко реакционно време (между 90 и 180 мин). Дехидратацията на KMnPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O е изучена чрез ДТА-ТГ анализи. Структурното и морфологично охарактеризиране на прекурсора KMnPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O и на LiMnPO<sub>4</sub> е проведено чрез прахова рентгенова дифракция, СЕМ и ТЕМ. Формирането на наноструктурираният LiMnPO<sub>4</sub> е изучено чрез електронен парамагнитен резонанс и ТЕМ. Намерено е, че реакцията между KMnPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O и евтектичната смес LiCl-LiNO<sub>3</sub> включва бърз йонен обмен на K<sup>+</sup> с Li<sup>+</sup> в рамките на дитмаритната структура, последвано от отделянето на вода и формиране на

оливиновата структура. Морфологията и текстурата на дитмаритния прекурсор предопределят плочковидната морфология на  $\text{LiMnPO}_4$  с предпочитана ориентация на кристалитите по [100] направлението. Плочковидната морфология на  $\text{LiMnPO}_4$  остава стабилна и след отгряването при 500 °C. Плочките са изградени от нано-кристалити с размери между 10 и 20 нм. ЕПР сигналът на  $\text{LiMnPO}_4$  се дължи на  $\text{Mn}^{2+}$  йоните. Демонстрирано е, че ширината на ЕПР линията корелира с кристалитния размер по Шерер.

---

11. B. Šoptrajanov, A. Cahil, M. Najdoski, V. Koleva and V. Stefov, “*Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. VIII. Spectra of protiated and partially deuterated magnesium rubidium phosphate hexahydrate and magnesium thallium phosphate hexahydrate*”, *Acta Chimica Slovenica* **58**, 2011, 478-484.

**Abstract:** The infrared and Raman spectra of Magnesium rubidium phosphate hexahydrate  $\text{MgRbPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and magnesium thallium phosphate hexahydrate,  $\text{MgTlPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were recorded at room temperature (RT) and the boiling temperature of liquid nitrogen (LNT). To facilitate their analysis, also recorded were the spectra of partially deuterated analogues with varying content of deuterium. The effects of deuteration and that of lowering the temperature were the basis of the conclusions drawn regarding the origin of the observed bands which were assigned to vibrations predominantly localized in the water molecules (four crystallographically different types of such molecules exist in the structures) and those with  $\text{PO}_4^{3-}$  character. It was concluded that in some cases coupling of phosphate and water vibrations is likely to take place. The appearance of the infrared spectra in the O–H stretching regions of the infrared spectra is explained as being the result of an extensive overlap of bands due to components of the fundamental stretching modes of the  $\text{H}_2\text{O}$  units with a possible participation of bands due to second-order transitions. A broad band reminiscent of the B band of the well-known ABC trio characteristic of spectra of substances containing strong hydrogen bonds in their structure was found around  $2400\text{ cm}^{-1}$  in the infrared spectra of the two studied compounds.

“*Инфрачервени и Раман спектри на магнезиево-амониев фосфат хексахидрат (струвит) и на негови изоморфни аналози. VIII. Спектри на протонирани и частично деутерирани магнезиево-рубидиев фосфат хексахидрат и магнезиево-талиев фосфат хексахидрат*”

**Резюме:** ИЧ и Раман спектрите на магнезиево-рубидиев фосфат хексахидрат,  $\text{MgRbPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , и магнезиево-талиев фосфат хексахидрат  $\text{MgTlPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  бяха снети при стайна и ниска температура (на течен азот). За да се улесни анализа бяха снети и спектри на образци, съдържащи различно количество деутерий. На базата на ефектите на деутерирането и на понижената температура бе направено отнасянето на ивиците към специфичните вибрации на водните молекули (четири кристалографски различни типа водни молекули има в структурата) и на  $\text{PO}_4^{3-}$  йоните. Предположено е куплиране на вибрациите на фосфатните йони и на водните молекули. Наблюдаването в инфрачервените спектри на широка ивица в областта на O–H валентни вибрации е обяснена като резултат на препокриване на ивици на фундаментални валентни моди на  $\text{H}_2\text{O}$  молекули с ивици, дължащи се на преходи от втори порядък. В ИЧ спектрите и на двете съединения около  $2400\text{ cm}^{-1}$  се наблюдава широка ивица, наподобяваща B ивицата от известното ABC трио, характеристично за системи със много здрави водородни връзки.

---

12. V. Koleva, V. Petkova, “*IR spectroscopic study of high energy activated Tunisian phosphorite*”, *Vibrational Spectroscopy* **58**, 2012, 125-132.

**Abstract:** The IR spectra of natural Tunisian phosphorite before and after high energy milling recorded at ambient and liquid nitrogen temperatures are presented and thoroughly interpreted in respect to the vibrations of the main entities: phosphate and carbonate ions, OH groups and water molecules. The detailed interpretation of the IR spectra gives valuable information on the structural changes accompanying the milling process, which are responsible in a large degree for the increased almost three times solubility of the as-activated samples. It is established that the most significant structural changes are caused by the very fast inclusion in the apatite structure of additional carbonate species from air. The distribution of  $\text{CO}_3^{2-}$  between B and A sites is analysed on the basis of Gaussian fitted spectra in the region of carbonate  $\nu_3$  and  $\nu_2$  bands. The carbonate ions are primary distributed over the two B and A sites with slight preference for the A sites, but the prolonged milling leads to a subsequent migration of the carbonate ions from the B sites to the A

sites. The relative part of the A carbonates increases progressively with the prolonged milling, which contribute to the increased solubility of the milled samples.

*“ИЧ спектроскопско изследване на високоенергийно активиран Туниски фосфорит”*

**Резюме:** ИЧ спектрите снети при стайна и ниска температура на природен Туниски фосфорит преди и след високоенергийно смилане са представени и интерпретирани по отношение на вибрациите на основните единици: фосфатни и карбонатни йони, ОН групи и водни молекули. Детайлната интерпретация на ИЧ спектрите дава ценна информация върху структурните промени по време на смилането, които са отговорни в голяма степен за почти трикратно повишената разтворимост на активираните образци. Установено е, че най-значителните структурни промени са причинени от бързото включване в апатитната структура на допълнителни карбонатни йони от въздуха. Разпределението на  $\text{CO}_3^{2-}$  йони между В и А местата в апатитната структура е анализирано на базата на деконволюция на спектрите чрез Гаусова функция в областта на  $\nu_3$  и  $\nu_2$  вибрациите на карбонатните йони. Установено е, че първоначално карбонатните йони са разпределени върху В и А местата със слаба преференция върху А местата, но смилането води до последваща миграция на карбонатни йони от В към А местата. Относителната част на А карбонатните видове нараства прогресивно с продължителността на смилането, което допринася за нарастване на разтворимостта на обработените образци.

13. M. Najdoski, V. Koleva, S. Demiri, *“Chemical Bath Deposition and Characterization of Electrochromic Thin Films of Sodium Vanadium Bronzes”*, Materials Research Bulletin 47, 2012, 737-743.

**Abstract:** Thin yellow-orange films of sodium vanadium oxide bronzes have been prepared from a sodium-vanadium solution (1:1) at 75 °C and pH = 3. The composition, structure and morphology of the films have been studied by XRD, IR spectroscopy, TG and SEM-EDX analyses. It has been established that the prepared films are a phase mixture of hydrated  $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$  (predominant component) and  $\text{Na}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$  with total water content of 10.58 %. The sodium vanadium bronze thin films exhibit two-step electrochromism followed by color change from yellow-orange to green, and then from green to blue. The cyclic voltammetry measurements on the as-deposited and annealed vanadium bronze films reveal the existence of different oxidation/reduction vanadium sites which make these films suitable for electrochromic devices. The annealing of the films at 400 °C changes the composition, optical and electrochemical properties.

*“Отлагане от химична баня и охарактеризиране на електрохромни тънки филми от натриево-ванадиеви бронзове”*

**Резюме:** Жълто-оранжеви тънки филми от натриево-ванадиеви оксидни бронзове са получени от натриево-ванадиев разтвор (1:1) при 75 °C и pH = 3. Съставът, структурата и морфологията на филмите са изучени чрез прахова рентгенова дифракция, ИЧ спектроскопия, ТГ и СЕМ анализи. Установено е, че получените филми са смес от две фази: хидратирани  $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$  (преобладаващ компонент) и  $\text{Na}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$  с общо водно съдържание 10.58 %. Тънките филми показват двустепенен електрохромизъм с промяна на цвета от жълто-оранжево до зелено и след това от зелено до синьо. Измерванията чрез циклична волтаметрия на така-отложените филми и на накалените образци свидетелстват за съществуване на различни окислително/редукционни ванадиеви места, което прави тези филми подходящи за електрохромни устройства. Отгряването на филмите при 400 °C променя както състава им, така и оптичните и електрохромните им свойства.

14. V. Koleva, V. Stefov, M. Najdoski, A. Cahil, *“Vibrational spectra of cobalt dihydrogen phosphate dihydrate,  $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”*, Vibrational Spectroscopy 62, 2012, 229-23.

**Abstract:** The infrared and Raman spectra of protiated and deuterated to a different degree  $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  crystals are presented and discussed with respect to the internal vibrations of the  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ions, OH stretching vibrations and water librations. A detailed interpretation of the vibrational spectra is proposed on the basis of the isotopic and temperature shifts of the vibrational bands. The mutual exclusion rule is obeyed for all vibrations under consideration. Strong vibrational couplings are established between the  $\text{PO}_4$  stretching modes and POH bending modes as well as between the  $\text{PO}_4$  bending modes and water librations. The values of A–B and g–u splittings for the  $\gamma(\text{OH})$  vibrations evidence for significant *intra*- and

*inter-chain interactions between the  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ions. The four  $\text{O}\cdots\text{O}$  hydrogen bonds are discussed with respect to their strengths and the multi band behaviour of the OH stretching modes of the respective POH groups.*

*“Вибрационни спектри на кобалтов дихидрогенфосфат дихидрат,  $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”*

**Резюме:** Инфрачервените и Раман спектрите на протониран и деутериран в различна степен кристали от  $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  са представени и дискутирани по отношение на нормалните вибрации на  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  йоните, OH валентните вибрации и на водните либрации. На базата на изотопното и температурното отместване на ивиците е предложена детайлна интерпретация на вибрационните спектри. Правилото за алтернативната забрана се спазва за всички вибрации. Установено е силно куплиране между  $\text{PO}_4$  валентните моди и POH деформационните моди, а така също и между  $\text{PO}_4$  деформационните моди и водните либрации. Стойностите на *A-B* и *g-u* разцепванията за  $\gamma(\text{OH})$  вибрациите свидетелстват за силни взаимодействия между  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  йоните както вътре във веригите, така и между веригите в структурата. Дискутирана е здравината на четирите  $\text{O}\cdots\text{O}$  водородни връзки, както и комплексното поведение в областта на OH валентните моди на съответните POH групи.

---

**15. M. Najdoski, V. Koleva, S. Demiri, S. Stojkovikj, “A Simple Chemical Method for Deposition of Electrochromic Potassium Manganese Oxide Hydrate Thin Films”, Materials Research Bulletin 47, 2012, 2239-2244..**

**Abstract:** A new chemical method for fast deposition of electrochromically active thin films of birnessite-type potassium manganese oxide ( $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) has been developed. The chemical deposition has been performed at room temperature by a reaction of aqueous solutions of potassium permanganate and manganese(II) chloride. The prepared thin films have thickness from 50 to 250 nm depending on the number of the deposition cycles. The composition and the structure of the K-birnessite films are studied by XRD, IR spectroscopy and TGA analyses. Electrochemical studies using four different electrolytes like aqueous  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  and  $\text{LiClO}_4$  in PC have been performed. The electrochromic activity has been explored by cyclic voltammetry and VIS spectrometry. The best electrochromic properties are obtained using aqueous  $\text{KNO}_3$ , where the difference in the transmittance at 400 nm between the bleached and colored state is 40 % for both as-deposited and annealed films. The obtained data allow the prepared K-birnessite thin films in aqueous  $\text{KNO}_3$  electrolyte to be proposed as a promising system for electrochromic applications.

*“Прост химичен метод за отлагане на електрохромни тънки филми от калиево-манганов оксид”*

**Резюме:** Разработен е нов химичен метод за бързо отлагане на електрохромни тънки филми от бирнеситен тип калиево-манганов оксид ( $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Химичното отлагане е проведено при стайна температура чрез реакция между водни разтвори на калиев перманганат и манганов(II) хлорид. Филмите са с дебелина между 50 и 250 nm в зависимост от броя на отлаганията. Съставът и структурата на K-бирнеситните филми са изучени чрез прахова рентгенова дифракция, ИЧ спектроскопия и ТГ анализи. Проведени са електрохимични изследвания при използване на четири различни електролити като водни  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  и  $\text{LiClO}_4$  в полипропилен карбонат. Електрохимичната активност е изучена чрез циклична волтаметрия и абсорбционна спектроскопия във видимата област. Най-добри електрохромни свойства са установени във воден  $\text{KNO}_3$ , където разликата в оптичната пропускливост при 400 nm между оцветеното и неочветено състояние е 40 % за така-отложените и накалени филми. Получените данни показват, че отложените филми във воден  $\text{KNO}_3$  електролит са обещаващи системи за електрохромно приложение.

---

**16. V. Koleva, V. Stefov, “Phosphate ion vibrations in dihydrogen phosphate salts of the type  $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ): Spectra–structure correlations”, Vibrational Spectroscopy 64, 2013, 89-100.**

**Abstract:** The infrared, far-infrared and Raman spectra of acid phosphate salts of the type  $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) in both protiated and deuterated forms have been recorded at ambient and liquid nitrogen temperature. The vibrational spectra have been interpreted with respect to the vibrations of the  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ions. Strong vibrational couplings are established between the  $\text{PO}_4$  stretching modes and POH bending modes as well as between the  $\text{PO}_4$  bending modes and the water librations. The magnitude of the correlation field splittings *A-B* and *g-u* of the vibrational modes has been estimated. The influence of the

metal ions on the frequencies of the stretching vibrations of the P–O bonds has been discussed and some trends regarding the frequency variation within the  $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  series have been found. It has been established that the extent of the energetic distortions of  $H_2PO_4^-$  with respect to the P–O bond lengths revealed by the spectroscopic data correlates with the extent of the geometric distortion shown by the structural data.

*”Вибрации на фосфатните йони при дихидрогенфосфатни соли от типа  $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd$ ): Корелации спектри – структура”*

**Резюме:** Инфрачервените, включително в далечната област, и Раман спектрите на киселите фосфатни соли от типа  $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $M=Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd$ ) в протонирана и деутерирана форма са снети при стайна и ниска температура (течен азот). Вибрационните спектри са интерпретирани по отношение на вибрациите на  $H_2PO_4^-$  йоните. Силно вибрационно куплиране е установено между  $PO_4$  валентните и  $POH$  деформационни моди, както и между  $PO_4$  деформационните моди и водни либрации. Оценено е корелационното разцепване *A-B* и *g-u* на вибрационните моди. Дискутирано е влиянието на металните йони върху честотите на валентните вибрации на P–O връзките и са намерени някои тенденции в изменението на тези честоти в серията  $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . Установено е, че степента на енергетична деформация на  $H_2PO_4^-$  йоните по отношение на P–O връзките, извлечена от спектроскопските данни, корелира със степента на геометрична деформация показана от структурните данни.

---

17. S. Stojkovicj, M. Najdoski, V. Koleva, S. Demiri, *“Preparation of electrochromic thin films by transformation of manganese (II) carbonate”*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **74**, 2013, 1433-1438

**Abstract:** A new chemical bath method for deposition of manganese(II) carbonate thin film on electroconductive FTO glass substrates is designed. The homogeneous thin films with thickness in the range of 70 to 500 nm are deposited at about 98 °C from aqueous solution containing urea and  $MnCl_2$ . The chemical process is based on a low temperature hydrolysis of the manganese complexes with urea. Three types of films are under consideration: as-deposited, annealed and electrochemically transformed thin films. The structure of the films is studied by XRD, IR and Raman spectroscopy. Electrochemical and optical properties are examined in eight different electrolytes (neutral and alkaline) and the best results are achieved in two component aqueous solution of 0.1 M  $KNO_3$  and 0.01 M KOH. It is established that the as-deposited  $MnCO_3$  film undergoes electrochemically transformation into birnessite-type manganese(IV) oxide films, which exhibit electrochromic color changes (from bright brown to pale yellow and vice versa) with 30 % difference in the transmittance of the colored and bleached state at 400 nm.

*“Получаване на електрохромни филми чрез трансформация на манганов (II) карбонат”*

**Резюме:** Дизайниран е нов химичен метод за отлагане на тънки филми от манганов (II) карбонат върху електропроводящи FTO стъклени подложки. Хомогенните тънки филми с дебелина между 70 и 500 nm са отложени при 98 °C от водни разтвори на уреа и  $MnCl_2$ . Химичният процес е основан на нискотемпературна хидролиза на манганови комплекси с уреата. Изучени са три вида филми: така-отложени, накалени и електрохимично трансформирани. Структурата на филмите е изследвана чрез прахова рентгенова дифракция, ИЧ и Раман спектроскопия. Електрохимичните и оптични свойства са изучени в осем различни електролита (неутрални и алкални) и най-добри резултати са постигнати в дву-компонентен електролит, съдържащ воден разтвор на 0.1 M  $KNO_3$  и 0.01 M KOH. Установено е, че така-отложения  $MnCO_3$  филм претърпява електрохимична трансформация в бирнеситен тип манган(IV) оксид, който показва електрохромни промени на цвета (от светло кафяво до бледо жълто) с 30 % разлика в оптичната пропускливост на оцветеното и неочветено състояние при 400 nm.

---

18. V. Stefov, Z. Abdija, M. Najdoski, V. Koleva, V.M. Petruševski, T. Runčevski, R.E. Dinnebier, B. Šoptrajanov, *“Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. IX. Spectra of protiated and partially deuterated cubic magnesium caesium phosphate hexahydrate”*, *Vibrational Spectroscopy* **68**, 2013, 122-128.

**Abstract:** Infrared and Raman spectra of *cubic* magnesium caesium phosphate hexahydrate,  $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*cF100*), and its partially deuterated analogues were analyzed and compared to the previously studied spectra of the *hexagonal* analogue,  $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*hP50*). The vibrational spectra of the *cubic* and *hexagonal* dimorphic analogues are similar, especially in the region of the stretching and bending HOH vibrations. In the difference IR spectrum of the slightly deuterated analogue (< 5 % D), one distinctive band appears at  $2260 \text{ cm}^{-1}$  with a small shoulder at around  $2170 \text{ cm}^{-1}$ , but only one band is expected in the region of the OD stretchings of isotopically isolated HDO molecules. This small weak band could possibly result from second-order transitions (a combination of HDO bending and some libration of the same specie) rather than the statistical disorder of the water molecules. By comparing the IR spectra in the region of external vibrations of water molecules of the protiated compound recorded at RT (room temperature) and at LNT (liquid nitrogen temperature) and those in the series of the partially deuterated analogues, it can be stated with certainty that the bands at  $924$  and  $817 \text{ cm}^{-1}$  result from librations of water molecules, rocking and wagging respectively. And the band at  $429 \text{ cm}^{-1}$  can be safely attributed to a stretching  $\text{Mg}-\text{O}_w$  mode. In the  $\nu_3(\text{PO}_4)$  and  $\nu_4(\text{PO}_4)$  region in the infrared spectra, one band in each is observed, at  $995$  and  $559 \text{ cm}^{-1}$ , respectively. In the region of the  $\nu_1$  modes, in the Raman spectrum of the protiated compound, one very intense band was observed at  $930 \text{ cm}^{-1}$  which is only insignificantly shifted to  $929 \text{ cm}^{-1}$  in the spectrum of the perdeuterated compound. The band at  $379 \text{ cm}^{-1}$  in the Raman spectrum could be assigned to the  $\nu_2(\text{PO}_4)$  modes. With respect to the phosphate ion vibrations, the comparison between the two polymorphic forms of  $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and their deuterated compounds shows that  $\nu_1(\text{PO}_4)$  and  $\nu_3(\text{PO}_4)$  appear at lower wavenumbers in the cubic phase than in the hexagonal phase. These data are in full agreement with the lower repulsion potential at the cubic lattice sites compared with that for the hexagonal lattice sites.

*“Инфрачервени и Раман спектри на магнезиево-амониев фосфат хексахидрат (струвит) и на неговите изоморфни аналози. IX. Спектри на протониран и частично деутериран кубичен магнезиево-цезиев фосфат хексахидрат”*

**Резюме:** Инфрачервените и Раман спектрите на *кубичен* магнезиево-цезиев фосфат хексахидрат,  $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*cF100*), и на частично деутерираните аналози бяха анализирани и сравнени с предишно изучени спектри на *хексагоналния* аналог,  $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*hP50*). Вибрационните спектри на двете полиморфни форми са подобни, особено в областта на валентните и деформационни HOH вибрации. В ИЧ спектъра на изотопно разреден образец (< 5 % D), една ясна ивица при  $2260 \text{ cm}^{-1}$  и едно рамо към  $2170 \text{ cm}^{-1}$  се разграничават, но само една ивица се очаква в областта на OD валентни вибрации на изотопно изолирани HDO молекули. Слабата ивица е най-вероятно свързана с преход от втори порядък (комбинация на HDO деформационна вибрация и либрация от същия тип), отколкото да се дължи на статистически безпорядък на водната молекула. Чрез сравняване на ИЧ спектрите снети при стайна и ниска температура в областта на външните вибрации на водните молекули е показано, че ивиците при  $924$  и  $817 \text{ cm}^{-1}$  със сигурност се дължат съответно на махалното и ветрилното трептене на водните молекули, а ивицата при  $429 \text{ cm}^{-1}$  – на валентната  $\text{Mg}-\text{O}_w$  мода. В областта на  $\nu_3(\text{PO}_4)$  и  $\nu_4(\text{PO}_4)$ , по една ивица се наблюдава при  $995$  и  $559 \text{ cm}^{-1}$ , съответно. В Раман спектъра в областта на  $\nu_1$  модата една много интензивна ивица при  $930 \text{ cm}^{-1}$  се явява, която е незначително отместена към  $929 \text{ cm}^{-1}$  при деутериране. Ивицата при  $379 \text{ cm}^{-1}$  в Раман спектъра може да се припише на  $\nu_2(\text{PO}_4)$  модата. По отношение на вибрациите на фосфатния йон сравнението между двете полиморфни форми на  $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  показва, че  $\nu_1(\text{PO}_4)$  и  $\nu_3(\text{PO}_4)$  се наблюдават при по-ниски вълнови числа при кубичната форма. Тези данни са в пълно съгласие със структурните данни за по-ниския потенциал на отблъскване на решетката на кубичната форма в сравнение с хексагоналната форма.

---

**19. V. Koleva, T. Boyadzhieva, E. Zhecheva, D. Nihtianova, S. Simova, G. Tyuliev, R. Stoyanova,**  
*“Precursor-based methods for low-temperature synthesis of defectless  $\text{NaMnPO}_4$  with an Olivine- and Maricite-type Structure”, CrystEngComm **15**, 2013, 9080-9089.*

**Abstract:** We report new methods for low-temperature synthesis of two structural modifications of  $\text{NaMnPO}_4$ . The maricite phase is thermodynamically more stable, while the olivine phase is of great interest as a cathode material for lithium and sodium ion batteries. The advantage of synthetic procedures is the formation of defectless  $\text{NaMnPO}_4$  in the temperature range of  $200-400 \text{ }^\circ\text{C}$ . The structural and morphological characterizations of two modifications are performed by powder XRD, SEM and TEM analyses. The oxidation state of the Mn ions in  $\text{NaMnPO}_4$  is determined by X-ray photoelectron spectroscopy. The local environment of Na in both structural modifications is assessed by  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR spectroscopy. The

synthesis methods are based on the formation of proper precursors that are easily transformed to target  $\text{NaMnPO}_4$ . Thermal decomposition of freeze-dried phosphate-formate precursor yields  $\text{NaMnPO}_4$  with a maricite structure at 400 °C.  $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  with a dittmarite-type structure acts as a structure-template precursor for the preparation of  $\text{NaMnPO}_4$  with an olivine structure by ion exchange reaction. Both olivine and maricite  $\text{NaMnPO}_4$  do not accommodate any antisite mixing and Na, Mn deficiency. The morphology of  $\text{NaMnPO}_4$  consists of nano-sized particles (less than 50 nm) that are closely bounded together into aggregates, the shape of aggregates being dependent on the synthesis procedure used.

*“Прекурсорен метод за ниско-температурен синтез на бездефектен  $\text{NaMnPO}_4$  с оливинов и марицитен тип структура”*

**Резюме:** Съобщени са нови методи за ниско-температурен синтез на двете структурни модификации на  $\text{NaMnPO}_4$ . Марицитната фаза е термодинамично стабилната, докато оливиновата фаза представлява интерес като катоден материал за литиеви и натриеви йонни батерии. Предимство на синтетичните процедури е формирането на бездефектни  $\text{NaMnPO}_4$  фази в температурен интервал 200–400 °C. Структурното и морфологично охарактеризиране на двете полиморфни форми е проведено чрез прахова рентгенова дифракция, СЕМ и ТЕМ анализи. Окислителното състояние на Mn йоните в  $\text{NaMnPO}_4$  е определено чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Локалното обкръжение на Na при двете структурни модификации е проследено чрез  $^{23}\text{Na}$  твърдофазен ядрено-магнитен резонанс. Методите на синтез се основават на формиране на подходящи прекурсори, които се трансформират лесно в целевите  $\text{NaMnPO}_4$  форми. Термичното разлагане на лиофилизиран фосфатно-формиатен прекурсор дава  $\text{NaMnPO}_4$  с марицитна структура при 400 °C.  $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с дитмаритен тип структура действа като структурен темплейт за получаване на  $\text{NaMnPO}_4$  с оливинова структура чрез йонно-обменна реакция. Установено е, че и двете полиморфни форми не акомодират структурни дефекти като смесена заселеност на Na и Mn, както и дефицит на Na и Mn. Морфологията на  $\text{NaMnPO}_4$  се изразява в нано-размерни частици (по-малки от 50 nm), които са плътно свързани в агрегати, чиито форми зависят от използваната синтетична процедура.

---

20. T. Boyadzhieva, V. Koleva, R. Stoyanova, *“Comparative study on the formation of lithium and sodium manganese phospho-olivines”*, Bulgarian Chemical Communications **45B**, 2013, 208-212.

**Abstract:** The phase formation in the systems  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -LiCl-LiNO<sub>3</sub> and  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -NaCH<sub>3</sub>COO·3H<sub>2</sub>O is systematically investigated in order to obtain at low-temperature olivine-type LiMnPO<sub>4</sub> and NaMnPO<sub>4</sub> which are of great interest as cathode materials for lithium and sodium ion batteries. The experimental conditions such as molar ratio between reagents, temperature and reaction time are varied to find the more suitable procedure for the low temperature formation of pure phospho-olivines. It is established that the transformation of the dittmarite precursor into sodium manganese phospho-olivine proceeds between 200-250 °C with participation of large excess of the Na-salt more slowly in comparison with the fast ion exchange of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> for Li<sup>+</sup> leading to the formation of LiMnPO<sub>4</sub> for 1.5 h only. Both prepared olivines are well-crystallized and exhibit nano-sized crystallites (50 - 60 nm).

*„Сравнително изследване на образуването на литиево-манганов и натриево-манганов фосфо-оливини”*

**Резюме:** Фазообразуването в системите  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -LiCl-LiNO<sub>3</sub> и  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -NaCH<sub>3</sub>COO·3H<sub>2</sub>O е систематично изучено с цел да се получат при ниска температура оливинов-тип LiMnPO<sub>4</sub> и NaMnPO<sub>4</sub>, които представляват интерес като катодни материали за литиево- и натриево-йонни батерии. Варирани са редица експериментални параметри като молно отношение между реагентите, температура и реакционно време, за да се намерят най-подходящите условия за ниско температурно образуване на чисти фосфо-оливини. Установено е, че трансформирането на дитмаритния прекурсор в натриево-манганов фосфо-оливин протича между 200 и 250 °C в присъствие на голям излишък от натриева сол много по-бавно в сравнение с бързия йонен обмен на NH<sub>4</sub><sup>+</sup> с Li<sup>+</sup> йони, водещ до образуване на LiMnPO<sub>4</sub> само за 90 мин. Получените фосфо-оливини се характеризират с добра кристалност и нано-размерни кристалити (50-60 nm).

---

21. Koleva, R. Stoyanova, E. Zhecheva, D. Nihtianova, *“Dittmarite Precursors for Structure and Morphology Directed Synthesis of Lithium Manganese Phospho-Olivine Nanostructures”*,

**Abstract:** We have demonstrated the capability of the ditmarite-type precursors to act as structure and morphology directed agents for a facile synthesis of electrochemically active lithium manganese phospho-olivine nanostructures which are of interest as positive electrode materials for lithium ion batteries. Two types of compounds from the ditmarite series are considered: potassium and ammonium manganese phosphates monohydrates,  $M'MnPO_4 \cdot H_2O$  ( $M' \equiv K, NH_4$ ). Both  $KMnPO_4 \cdot H_2O$  and  $NH_4MnPO_4 \cdot H_2O$  precursors interact with the eutectic  $LiCl-LiNO_3$  composition before its melting, leading to the formation of the target  $LiMnPO_4$ . The reaction of  $KMnPO_4 \cdot H_2O$  with  $LiCl-LiNO_3$  takes place by a topotactic mechanism including a fast ion exchange of  $K^+$  for  $Li^+$  and  $H_2O$  release, as a result of which nanostructured  $LiMnPO_4$  is formed. The  $NH_4MnPO_4 \cdot H_2O$  precursor reacts with the lithium salts by massive evolution of  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NO$  and  $N_2O$  gasses, resulting in fragmentation of the pristine plate-like aggregates into well-shaped and dispersed particles with nanosizes of about 20-50 nm.

*“Дитмаритни прекурсори за структурно и морфологично насочен синтез на наноструктурирани литиево-манганови фосфо-оливини”*

**Резюме:** Демонстрирана е способността на дитмаритния тип прекурсори да действат като структурно и морфологично насочващи агенти за лесен синтез на електрохимично активни наноструктурирани литиево манганови фосфо-оливини, които представляват интерес като катодни материали за литиево-йонни батерии. Разгледани са две съединения от дитмаритната серия: калиев и амониев манганов фосфат монохидрат,  $M'MnPO_4 \cdot H_2O$  ( $M' \equiv K, NH_4$ ). И двата прекурсора,  $KMnPO_4 \cdot H_2O$  и  $NH_4MnPO_4 \cdot H_2O$ , реагират с евтектичния състав  $LiCl-LiNO_3$  преди стапянето му, което води до образуване на целивия  $LiMnPO_4$ . Реакцията на  $KMnPO_4 \cdot H_2O$  с  $LiCl-LiNO_3$  протича по топотактичен механизъм, включващ бърз йонен обмен на  $K^+$  с  $Li^+$  и отделяне на  $H_2O$ , в резултат на което се формира наноструктуриран  $LiMnPO_4$ . Прекурсорът  $NH_4MnPO_4 \cdot H_2O$  реагира с литиевите соли чрез отделяне на газообразни продукти  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NO$  и  $N_2O$ , което води до фрагментиране на изходните плочковидни агрегати до добре оформени и диспергирани нано-частици с размери около 20-50 нм.

22. M. Najdoski, V. Koleva, A. Samet, *“Influence of Vanadium Concentration and Temperature on the Preparation of Electrochromic Thin Films of Ammonium Intercalated Vanadium(V) Oxide Xerogel Nanoribbons”*, Dalton Transactions 43, 2014, 12536-12545.

**Abstract:** A new and simple chemical method for deposition of thin films of ammonium intercalated  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  xerogels has been designed. The chemical deposition has been performed in aqueous solutions of ammonium metavanadate and acetic acid at temperatures between 50 and 85 °C. Depending on the vanadium concentration and deposition temperature xerogels with different composition have been prepared. The structure, morphology, electrochemical and electrochromic behaviour of the thin films with a composition of  $(NH_4)_{0.15}V_2O_5 \cdot 1.3H_2O$  have been examined. The film morphology comprises randomly oriented ribbon-like units (100 nm wide and about 500 nm long) which are composed of aggregated primary smaller particles in the nanoscale region of 50-100 nm. Two relatively stable redox pairs are observed in the cyclic voltammograms which correspond to the two-step electrochromism with colour transformations yellow/green and green/blue. The thin film thickness is found to have strong influence on the transmittance variance as deduced by the optical spectra of the reduced and oxidized states. The best result regarding the transmittance variance of 54% at 400 nm is achieved with thin films with thickness of about 200 nm which makes the prepared films very attractive for application in electrochromic devices.

*“Влияние на ванадиевата концентрация и температурата върху получаването на електрохромни тънки филми от интеркалирани с амоний ванадиево-оксидни ксерогелни нанопанделки”*

**Резюме:** Дизайниран е нов прост химичен метод за отлагане на тънки филми от интеркалирани с амоний  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  ксерогели. Химичното отлагане е проведено във водни разтвори на амониев метаванадат и оцетна киселина при температури между 50 и 85 °C. В зависимост от ванадиевата концентрация и температурата на отлагане се получават ксерогели с различен състав. Изучени са структурата, морфологията, електрохимичното и електрохромно поведение на тънки филми със състав  $(NH_4)_{0.15}V_2O_5 \cdot 1.3H_2O$ . Морфологията на филмите се изразява в статистически ориентирани наподобяващи на панделки форми (100 нм широки и около 500 нм дълги), които са изградени от агрегирали първични малки наночастици с размери 50-100 нм. В цикличните волтамограми се

наблюдават две относително стабилни редокс двойки, които отговарят на двустепенен електрохромизъм с промяна на цвета жълто/зелено и зелено/синьо. Установено е, че дебелината на филмите има силно влияние върху разликата в оптичната пропускливост на филмите в редуцирано и окислено състояние. Най-добър резултат по отношение на разликата в пропускливостта (54 % при 400 nm) е постигната при филм с дебелина 200 nm, което определя така отложените тънки филми като атрактивни за приложение в електрохромни устройства.

---

**23. M. Najdoski, V. Koleva, A. Samet, “Effect of Deposition Conditions on the Electrochromic Properties of Nanostructured Thin Films of Ammonium Vanadium Pentoxide Xerogel”, *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 2014, 9636-9646**

**Abstract:** We have examined the influence of the deposition temperature and deposition time on the electrochromic activity of nanostructured  $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$  thin films prepared by newly developed chemical bath deposition method. The film structure is characterized by XRD powder diffraction, IR spectroscopy and TG-DTA techniques. SEM and AFM observations evidence that the common ribbon-like structure is modified by the different deposition conditions mainly in respect to the particle sizes, ribbons orientation and films porosity. The electrochemical and electrochromic properties of two series of thin films prepared at 50 and 85 °C for different deposition time are studied. All films exhibit two-step electrochromism with color changes yellow/green and green/blue, related to the step-wise reduction/oxidation processes between V(V) and V(IV) sites. The electrochromic changes are stable after prolonged film storage and for at least a hundred cycles. The optical properties of  $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$  thin films are found to depend significantly on the deposition conditions as the higher deposition temperature is favorable in providing higher values of the transmittance variance. The best result achieved for the transmittance variance of 55% at 400 and 900 nm clearly demonstrates the potential of ammonium intercalated vanadium oxide xerogel thin films for commercial application in electrochromic devices.

*“Ефект на условията на отлагане върху електрохромните свойства на наноструктурирани тънки филми от амониев ванадиево-оксиден ксерогел”*

**Резюме:** Изучено е влиянието на температурата и продължителността на отлагане върху електрохромната активност на наноструктурирани тънки филми със състав  $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$  получени чрез нов метод на отлагане в химична баня. Структурата на филмите е охарактеризирана чрез прахова рентгенова дифракция, ИЧ спектроскопия и ТГ-ДТА. Наблюденията чрез СЕМ и атомно-силова микроскопия свидетелстват, че общата наподобяваща на „панделка” морфологична структура се модифицира при промяна на условията на отлагане по отношение на размера на частиците, ориентацията на „панделките” и порьозността на филмите. Изучени са електрохимичните и електрохромни свойства на две серии от филми, получени при 50 и 85 °C и различна продължителност на отлагането. Всички филми показват двустепенен електрохромизъм с цветни промени жълто/зелено и зелено/синьо, свързани с последователни окислително-редукционни процеси между V(V) и V(IV) центровете. Електрохромните промени са стабилни както след продължително съхранение на филмите, така и за най-малко сто цикъла. Намерено е, че оптичните свойства на тънките филми  $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$  зависят значително от условията на отлагане като по-високата температура е благоприятна за постигане на по-високи стойности на разликата в оптичната пропускливост. Най-доброто постижение от разлика в пропускливостта 55% при 400 и 900 nm ясно демонстрира потенциала на тънките филми от интеркалирани с амоний ванадиево-оксидни ксерогели за комерсиално приложение при електрохромни устройства.

---

**24. S. Stojkovicj, V. Koleva, M. Najdoski, “Chemical Deposition of Nano-Sized Electrochromic Thin Films of  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Xerogels”, *Nanoscience & Nanotechnology*, **14**, 2014, 65-67.**

**Abstract:** Electrochromic sodium intercalated vanadium(V) oxide xerogels thin films with composition  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  have been deposited on electroconductive FTO glass substrates by a simple chemical bath method. The deposition of the homogenous thin films is performed from an aqueous solution containing sodium metavanadate and diethyl sulfate at 85 °C. The xerogel formation is based on the acidification of the metavanadate solution as a result of the hydrolysis of  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ . Thin films with thickness of about 50 and 110 nm have been prepared for deposition times of 5 and 10 min, respectively. The composition, structure

and morphology of the films are studied by XRD, TG and SEM. The film morphology is characterized by nano-particles with sizes between 80 and 100 nm that tightly stick to each other forming elongated ribbon-like units. The electrochemical and electrochromic properties have been studied in two non-aqueous electrolytes: LiClO<sub>4</sub>/propylene carbonate and LiCl/methanol. The cyclic voltammograms in LiClO<sub>4</sub>/propylene carbonate display two stable redox pairs related to the transitions between V(V) and V(IV) sites which give rise to colour changes: yellow/green/blue. The Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O thin films exhibit high electrochromic activity with transmittance variance of 42 % at 900 nm and this is a promising result for potential application in electrochromic devices.

*“Химично отлагане на нано-размерни електрохромни тънки филми от Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O ксерогели”*

**Резюме:** Електрохромни филми на основата на интеркалирани с натрий ванадиево-оксидни ксерогели със състав Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O са получени върху електропроводящи стъклени FTO подложки чрез прост метод на отлагане в химична баня. Отлагането на хомогенните филми е проведено във водни разтвори, съдържащи натриев метаванадат и диетил сулфат при 85 °С. Формирането на ксерогела е в резултат на подкиселяване на метаванадатния разтвор при хидролизата на (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. За време на отлагане 5 и 10 мин са получени тънки филми с дебелина около 50 и 110 nm. Съставът и структурата на филмите е изучена чрез прахова рентгенова дифракция, ТГ анализ и СЕМ. Филмите са изградени от наночастици с размери 80 и 100 nm, които са плътно прилепнали формирайки удължени наподобяващи на „панделки” форми. Електрохимичното и електрохромно поведение са изследвани в два неводни електролита: LiClO<sub>4</sub>/пропилен карбонат и LiCl/метанол. Цикличните волтамограми в LiClO<sub>4</sub>/пропилен карбонат показват две стабилни редокс двойки свързани с преходи между V(V) и V(IV) центровете, което обуславя промяната в цвета: жълто/зелено/синьо. Филмите Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O се характеризират с висока електрохромна активност с разлика в пропускливостта от 42 % при 900 nm, което е обещаващ резултат за потенциално приложение в електрохромни устройства.

---

25. Z. Abdija, M. Najdoski, V. Koleva, T. Runčevski, R.E. Dinnebier, B. Šoptrajanov, V. Stefov, *“Preparation, Structural, Thermogravimetric and Spectroscopic Study of Magnesium Potassium Arsenate Hexahydrate”*, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **640**, 2014, 3177-3183.

**Abstract:** The crystal structure of magnesium potassium arsenate hexahydrate, MgKAsO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, was refined from powder diffraction data. MgKAsO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O crystallizes in the orthorhombic space group *Pmn*2<sub>1</sub> (*C*<sub>2v</sub><sup>7</sup>) with *Z* = 2, as the biomineral struvite. Complete dehydration of MgKAsO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O proceeds in a single step, with one endothermic peak at 87.9 °C (*T*<sub>onset</sub>). The infrared and Raman spectra of protiated and deuterated polycrystalline samples were recorded at room temperature (RT) and at the boiling temperature of liquid nitrogen (LNT). The assignments of the observed bands are proposed based and spectra – structure correlations are made.

*“Получаване, структурно, термогравиметрично и спектроскопско изучаване на магнезиево калиев арсенат хексахидрат”*

**Резюме:** Кристалната структура на магнезиево калиев арсенат хексахидрат, MgKAsO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, беше определена от прахови дифракционни данни. MgKAsO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O кристализира в орторомбична пространствена група *Pmn*2<sub>1</sub> (*C*<sub>2v</sub><sup>7</sup>) с *Z* = 2 както биоминерала струвит. Пълната дехидратация на MgKAsO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O протича на един етап с ендотермичен пик при 87.9 °C (*T*<sub>onset</sub>). Снети са инфрачервените и Раман спектрите на протонирани и деутерирани поликристални образци при стайна температура и температура на течен азот. Предложено е отнасянето на вибрационните ивици към специфични вибрации и са потърсени корелации от типа спектри - структура.

---

26. V. Petkova, V. Koleva, B. Kostova, S. Sarov, *“Structural and Thermal Transformations on High Energy Milling of Natural Apatite”*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **121**, 2015, 217-225.

**Abstract:** In this work we investigated the isomorphic substitution and thermal decomposition of sedimentary fluor apatite (FAp) (with Ca/P ratio >1.67) from Tunisia after high-energy-milling (HEM) activation at different times from 10 to 600 min. The chemical composition of the material includes: 29.6 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total and 46.5 % CaO (main components) and 3.5 % F; 0.55 % R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R = Al,Fe); 1.1 % SO<sub>3</sub>; 1.9 %

SiO<sub>2</sub> (a low content in a comparison with other natural apatites from North Africa or Asia); 0.35 % MgO; 0.05 % Cl; 6.6 % CO<sub>2</sub> are impurities. HEM is a well-known approach for preparing various solid materials and for increasing their reactivity. The solid-state transformation of the initial and HEM-activated apatite samples was examined by chemical analysis, BET, powder XRD, FTIR spectroscopy, and thermal analysis. The structure of natural apatite allows isomorphous substitutions of carbonate, hydroxyl, and metal ions by PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, and F<sup>-</sup>. The obtained powder XRD data indicate an increased defectiveness of the apatite structure in the course of the HEM. The solid-state transformations of the initial and HEM-activated apatite are examined by TG-DTA analyses. It is found that the thermal stability of the activated samples decreases as compared to the initial sample. This is related to the increased defectivity of the apatite structure during the high-energy milling shown by the XRD data. The thermal analysis allows the differentiation of the structurally bonded A, B, and A-B types carbonate ions from these originating from the calcite and dolomite admixtures. The results obtained demonstrate that the mechanical distortion and the structural changes related to the migration of the carbonate ions from B type to A-type channel positions are the main factors responsible for the enhanced solubility of the high-energy activated Fap.

*“Структурни и термични трансформации при високоенергийно смилане на природен апатит”*

**Резюме:** В тази статия ние изследвахме изоморфното заместване и термичното разлагане на утаечен апатит (Fap) (Ca/P >1.67) от Тунис след високоенергийно активиране (BEA) за различно време от 10 до 600 мин. Химичният състав на материала е: 29.6 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (общо) и 46.5 % CaO като главни компоненти и 3.5 % F; 0.55 % R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R = Al,Fe); 1.1 % SO<sub>3</sub>; 1.9 % SiO<sub>2</sub> (ниско съдържание в сравнение с други природни апатити от Северна Африка или Азия); 0.35 % MgO; 0.05 % Cl; 6.6 % CO<sub>2</sub> като примеси. BEA е известен подход за повишаване на реактивоспособността на твърди вещества. Твърдофазните трансформации на изходния апатит и BEA-активирани образци са изучени чрез химичен анализ, прахова рентгенова дифракция, BET измервания, ИЧ спектроскопия и термичен анализ. Апатитната структура позволява изоморфни замествания на карбонатните, хидроксилните и метални йони чрез PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Ca<sup>2+</sup> и F<sup>-</sup> йони. Рентгенографските данни дават указание за повишена дефектност в апатитната структура в хода на активирането. Твърдофазните трансформации на изходния и активирани образци са проследени чрез ТГ-ДТА анализи. Намерена е понижена термична стабилност на активираните образци в сравнение с изходния апатит, което е свързано с повишената дефектност при активирането. Термичният анализ позволява разграничаване на структурно свързаните карбонатни йони тип А, В и А-В от тези, произлизащи от калцитни и доломитни примеси. Резултатите демонстрират, че механичните деформации и структурните промени, свързани с мигрирането на карбонатните йони от В- към А-тип канални позиции са главните фактори отговорни за повишената разтворимост на високоенергийно активирания апатит.

---

27. M. Najdoski, V. Koleva, S. Stojkovikj, T. Todorovski, *“Electrochromic Thin Films of Sodium Intercalated Vanadium(V) Oxide Xerogels: Chemical Bath Deposition and Characterization”*, *Surface & Coatings Technology* 277, 2015, 308–317.

**Abstract:** An optimized chemical bath method is applied to obtain well-structured thin films with composition Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O (n = 1 and 1.3). The method is based on a controlled precipitation reaction that takes place in the system of sodium metavanadate and diethyl sulphate at 85 °C. The film structure, morphology and the changes occurring during the prolonged ageing are examined by XRD, IR spectroscopy, TG-DTA, SEM and AFM. The electrochemical and electrochromic properties are studied by cyclic voltammetry and UV-vis spectroscopy. The as-deposited thin films are characterized with high optical transmittance varying between 40 and 70 % at 500 nm visible region in dependence on the film thickness. The Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O thin films exhibit stable electrochemical cycling combined with relatively high electrochromic activity. The reproducibility of the transmittance variance of 55 % after 500 cycles in the electrochromic cell is a promising result for the potential application of Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O thin films in electrochromic devices.

*“Електрохромни тънки филми от натрий-интеркалирани ванадиево-оксидни ксерогели. Отлагане от химична баня и охарактеризиране”*

**Резюме:** Приложен е оптимизиран химичен метод за получаване на добре структурирани тънки филми със състави Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O (n = 1 and 1.3). Методът е основан на контролирано утаяване в системата на натриев метаванадат и диетил сулфат при 85 °C. Структурата, морфологията и

промените по време на продължително съхранение са изучени чрез прахова рентгенова дифракция, ИЧ спектроскопия, ТГ-ДТА, СЕМ и АСМ. Електрохимичните и електрохромни свойства са изследвани чрез циклична волтаметрия и УВ-видима спектроскопия. Отложените филми се характеризират с висока оптична пропускливост варираща между 40 и 70 % при 500 nm в зависимост от дебелината на филмите. Филмите  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  показват добра циклична стабилност комбинирана с онтосително висока електрохромна активност. Въпроизводимостта на разликата в пропускливостта от 55 % след 500цикъла в електрохромната клетка е обещаващ резултат по отношение на потенциално приложение на  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  тънки филми в електрохромни устройства.

-----  
**28. V. Koleva, V. Stefov, M. Najdoski, A. Cahil, "Thermal, Spectral and Microscopic Studies of Water-Rich Hydrate of the Type  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Thermal Transformations", *Thermochimica Acta* **619**, 2015, 20-25.**

**Abstract:** A little known compound of the type  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  which is a rare example of highly-hydrated salt containing  $\text{H}(\text{PO}_4)_2$  symmetric dimers has been studied with a particular focus on its spectroscopic and thermal features. The infrared spectra have been recorded at room and liquid nitrogen temperatures and assignment of the observed vibrational bands has been proposed. The thermal behavior of  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  has been examined by simultaneous TG/DTA/Mass spectrometry technique in a broad temperature interval up to 1000 °C. New insights on the processes of thermal decomposition as well as on the solid state transformations up to 1000 °C have been obtained by combination of the TG/DTA/MS analyses with IR spectroscopic and XRD studies.

*"Термични, спектрални и микроскопски изследвания на воднобогат хидрат от типа  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Термични трансформации"*

**Резюме:** Малко известно съединение от типа  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , който е рядък пример на високо хидратирана сол съдържаща симетрични димери, е изучено с фокус върху неговите спектроскопски и термични особености. Снети са инфрачервените спектри при стайна и ниска температура и е предложено отнасяне на наблюдаваните ивици към специфични вибрации. Термичното поведение е изучено чрез ТГ-ДТА техника комбинирана с маспектрометричен анализ в температурен интервал до 1000 °C. Получена е нова информация върху процесите на термична дехидратация и разлагане, както и върху твърдофазните трансформации до 1000 °C чрез комбиниране на термичния анализ с ИЧ спектроскопия и прахова рентгенова дефракция.

-----  
**29. T. Boyadzhieva, V. Koleva, E. Zhecheva, D. Nihtianova, L. Mihaylov, R. Stoyanova, "Competitive Lithium and Sodium Intercalation into Sodium Manganese Phospho-Olivine  $\text{NaMnPO}_4$  Covered with Carbon Black", *RSC Advances* **5**, 2015, 87694-87705.**

**Abstract:** In this contribution we provide novel data on the reversible lithium and sodium ions intercalation into a sodium-manganese phospho-olivine  $\text{NaMnPO}_4$ , when it is used as a cathode in model lithium-ion cells. The ion-exchange reaction involving the participation of  $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ditmarite as precursor was chosen for the preparation of  $\text{NaMnPO}_4$ . The  $\text{NaMnPO}_4$  particles were covered with carbonaceous materials to improve the electrical conductivity and electrolyte wetting. The procedure includes ball-milling of  $\text{NaMnPO}_4$  with conductive carbon black additives Super C/65, followed by thermal treatment. The mechanically treated samples consist of well crystallized phospho-olivine phase  $\text{NaMnPO}_4$  free of any anti-site defects and disordered carbon species with graphite like medium-range order. The composite  $\text{NaMnPO}_4/\text{C}$  material manifests a reversible capacity between 80-85 mAh/g in model lithium cells versus lithium anode. Prior to the electrochemical test, the chemical inertness of  $\text{NaMnPO}_4$  in the lithium electrolyte is studied by soaking phospho-olivines in the solution of  $\text{LiPF}_6$  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  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{MnPO}_4 \leftrightarrow \text{Li}_{0.0}\text{Na}_{0.5}\text{MnPO}_4$  ( $0.25 \leq x \leq 0.45$ ).

*”Конкурендна интеркалация на литиеви и натриеви йони при натриево-манганов фосфо-оливин покрит с графитизиран въглерод”*

**Резюме:** Представени са нови данни върху обратимата интеркалация на литиеви и натриеви йони при натриево-манганов фосфо-оливин  $\text{NaMnPO}_4$ , използван като катод в моделни литиеви клетки. Йонно-обменна реакция с участието на дитмаритен тип прекурсор  $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  бе подбрана за синтез на  $\text{NaMnPO}_4$ . Частиците на  $\text{NaMnPO}_4$  са покрити с въглероден материал с цел да се повиши електронната проводимост и омокрянето с електролита. Процедурата включва смилане в топкова мелница с проводяща графитизирана добавка Супер С/65, последвано от термично третиране. Обработените образци представляват високо кристална оливинова фаза, свободна от анти-сайт дефекти и съдържаща сравнително подредена графитизирана въглеродна фаза. Композитният материал  $\text{NaMnPO}_4/\text{C}$  показва обратим капацитет от 80-85 mAh/g в моделни литиеви клетки спрямо литиев анод. Преди електрохимичния тест е изучена химичната инертност на  $\text{NaMnPO}_4$  в литиевия електролит чрез наисване на фосфо-оливина в разтвор на  $\text{LiPF}_6$  в ЕС:DMC. Механизмът на обратимата интеркалация/деинтеркалация е изучен чрез *ex-situ* прахова рентгенова дифракция, ТЕМ, тъмнополева сканираща трансмисионна електронна микроскопия (СТЕМ) при високи ъгли, ИЧ спектроскопия и електронен парамагнитен резонанс (ЕПР). Изследването демонстрира за първи път, че  $\text{NaMnPO}_4$  е способен да интеркалира обратимо както натриеви, така и литиеви йони по следната химична реакция  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{MnPO}_4 \leftrightarrow \text{Li}_{0,0}\text{Na}_{0,5}\text{MnPO}_4$  ( $0.25 \leq x \leq 0.45$ ).

30. L. Soserov, T. Boyadzhieva, V. Koleva, A. Stoyanova, R. Stoyanova, “*The capacitive performance of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>-based composites for hybrid supercapacitors*”, *ECS Transactions* **74**, 2016, 213-222.

**Abstract:** This study provides new data on the fabrication of hybrid battery-supercapacitor with an excellent cycling stability based on composites of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and activated carbon (AC). The  $\alpha$ -phase, Ni(OH)<sub>2</sub>·0.3H<sub>2</sub>O, consists of charged Ni(OH)<sub>2-x</sub> layers, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anions being intercalated in the interlayer spaces. The hydroxide has a mesoporous structure and contains nanometric primary particles bounded into micrometric aggregates. The supercapacitor performance of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> mixed with AC is tested by galvanostatic experiments in KOH-LiOH electrolyte. The ratio between  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and AC is varied in a whole concentration range: 0 ≤ x ≤ 100 wt.%. In comparison with the symmetrical supercapacitor, the composite electrodes containing  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> between 6 and 35 wt. % demonstrate higher and more stable discharge capacitance, as well as a higher effectiveness of charge-discharge process.  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> has a better cycling stability in comparison with the  $\beta$ -phase. The supercapacitor performance is discussed in terms of structure and morphology stability of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> in alkaline electrolyte.

*”Капацитивно приложение на композит на основата на  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> за хибриден суперкондензатор”*

**Резюме:** Представени са нови данни върху изработването на хибридна батерия - суперкондензатор с отлична циклична стабилност основана на композит  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> и активен въглен (AC). Фазата  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>·0.3H<sub>2</sub>O е изградена от заредени Ni(OH)<sub>2-x</sub> слоеве и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> аниони, интеркалирани между слоевете. Хидроксидната фаза има мезопорозна текстура и е изградена от нанометрични първични частици, свързани в агрегати. Приложението на  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> смесен с AC като суперкондензатор е тествано чрез галваностатични експерименти в KOH-LiOH електролит. Съотношението между  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> и AC е варирано в цялата концентрационна област: 0 ≤ x ≤ 100 мас. %. В сравнение със симетричния суперкондензатор композитният електрод съдържащ  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> между 6 и 35 мас. % показва по-висок и по-стабилен капацитет при разреждане, а така също и по-висока ефективност на заряд/разряд.  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> демонстрира по-добра циклична стабилност в сравнение с  $\beta$ -фазата. Приложението като суперкондензатор е дискутирано в светлината на структурата, морфологията и стабилността в алкалния електролит на  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

31 V. Koleva, V. Stefov, M. Najdoski, „*Characterization and thermal decomposition of  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$* ”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **127**, 2017, 1911-1919.

**Abstract:** In this work we present first data on the infrared and Raman spectroscopic characteristics, thermal analysis and solid state transformations of  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , which is an unique example of an acid salt containing dimeric units [H(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] in its crystal structure. The infrared and Raman spectra recorded at

ambient conditions have been studied and an assignment of the observed vibrational bands has been proposed considering the crystal structure data. The thermal behavior of  $Mg_2KH(AsO_4)_2 \cdot 15H_2O$  has been investigated by simultaneous TG/DTA/Mass spectrometry experiments in the temperature range up to 1000 °C at different heating rates and new data on the thermal stability and thermal dehydration of  $Mg_2KH(AsO_4)_2 \cdot 15H_2O$  have been obtained. The phase composition after the dehydration processes in the temperature interval of 300-650 °C has been studied by combination of powder XRD and IR spectroscopic analyses. The spectroscopic and thermal properties of  $Mg_2KH(AsO_4)_2 \cdot 15H_2O$  have been compared to those of the isostructural phosphate salt  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ .

„Охарактеризиране и термично разлагане на  $Mg_2KH(AsO_4)_2 \cdot 15H_2O$ ”

**Резюме:** Представени са първи данни за инфрачервени и Раман спектроскопски характеристики, термично поведение и твърдофазни трансформации на  $Mg_2KH(AsO_4)_2 \cdot 15H_2O$ , който е уникален пример за кисела сол съдържаща димерни единици  $[H(AsO_4)_2]$  в кристалната си структура. Снети са инфрачервените и Раман спектри при стайна температура и е предложено отнасяне на наблюдаваните ивици към специфични вибрации на базата на структурните данни. Термичното поведение на  $Mg_2KH(AsO_4)_2 \cdot 15H_2O$  е изучено чрез ТГ-ДТА техника комбинирана с маспектрометричен анализ в температурен интервал до 1000 °C при различни скорости на нагряване и са получени нови данни върху термичната стабилност и дехидратация на  $Mg_2KH(AsO_4)_2 \cdot 15H_2O$ . Фазовите преходи след дехидратацията в температурен интервал 300-650 °C са изследвани чрез комбиниране на прахова рентгенова дифракция с ИЧ спектроскопия. Спектроскопските и термични свойства на  $Mg_2KH(AsO_4)_2 \cdot 15H_2O$  са сравнени с тези на изоструктурната сол  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ .

32. V. Stefov, V. Koleva, M. Najdoski, Z. Abdija, A. Cahil and B. Šoptrajanov, “Vibrational spectra of  $Mg_2KH(XO_4)_2 \cdot 15H_2O$  ( $X = P, As$ ) containing dimer units  $[H(XO_4)_2]$ ”, *Spectrochimica Acta* **183**, 2017, 387-394.

**Abstract:** Infrared and Raman spectra of  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  and  $Mg_2KH(AsO_4)_2 \cdot 15H_2O$  and a series of their partially deuterated analogues were recorded and analyzed. Compounds of the type  $Mg_2KH(XO_4)_2 \cdot 15H_2O$  ( $X = P, As$ ) are little-known and a rare case of phosphate and arsenate salts containing dimer units  $[H(XO_4)_2]$  in the crystal structure. The analysis of their IR spectra (recorded at room and liquid nitrogen temperature) and Raman spectra showed that the spectral characteristics of the  $XO_4$  groups connected in a dimer through a proton are not consistent with the presence of  $X-O-H$  covalent linkage and  $C_1$  crystallographic symmetry of the  $XO_4$  groups. The observation of a singlet Raman band for the  $\nu_1(XO_4)$  mode as well as the absence of substantial splitting of the  $\nu_3(XO_4)$  modes and IR activation of the  $\nu_1(XO_4)$  mode suggest that the dimer units  $[H(XO_4)_2]$  are most probably symmetric rather than non-symmetric ones. It was found that, in the vibrational spectra of  $Mg_2KH(AsO_4)_2 \cdot 15H_2O$ , both  $\nu_1(AsO_4)$  and  $\nu_3(AsO_4)$  modes have practically the same wavenumber around  $830\text{ cm}^{-1}$ . It was also established that the  $\nu_4(PO_4)$  modes in the deuterated hydrogendiphosphate compound are strongly coupled, most probably with HDO and/or  $D_2O$  librations. As a whole, the spectral picture of  $Mg_2KH(XO_4)_2 \cdot 15H_2O$  ( $X = P, As$ ) very much resembles that observed for the struvite type compounds with the formula  $KMgXO_4 \cdot 6H_2O$  ( $X = P, As$ ) which do not contain  $X-OH$  groups. This means that vibrations of the dimers  $[H(XO_4)_2]$  play a relatively small part in the general spectral appearance.

“Вибрационни спектри на  $Mg_2KH(XO_4)_2 \cdot 15H_2O$  ( $X = P, As$ ) съдържащи димерни единици  $[H(XO_4)_2]$ ”

**Резюме:** Инфрачервените и Раман спектрите на  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  и  $Mg_2KH(AsO_4)_2 \cdot 15H_2O$  както и на серия от частично деутерирани аналози бяха снети и анализирани. Съединенията  $Mg_2KH(XO_4)_2 \cdot 15H_2O$  ( $X = P, As$ ) са малко известни и са рядък случай на фосфатни и арсенатни соли, съдържащи димерни единици  $[H(XO_4)_2]$  в кристалната си структура. Анализът на ИЧ спектрите (снети при стайна и ниска температура) и на Раман спектрите показаха, че спектралните характеристики на  $XO_4$  групите, свързани в димер посредством протон, не съответстват на наличието на  $X-O-H$  ковалентно свързване, както и на  $C_1$  кристалографската симетрия на  $XO_4$  групите. Наблюдаването на синглетна Раман ивица за  $\nu_1(XO_4)$  мода, както и отсъствието на съществено разцепване на  $\nu_3(XO_4)$  модите и ИЧ активиране на  $\nu_1(XO_4)$  мода предполагат, че димерните единици  $[H(XO_4)_2]$  са по-скоро симетрични, отколкото асиметрични. Намерено е, че  $\nu_1(AsO_4)$  и  $\nu_3(AsO_4)$  модите във вибрационните спектри на  $Mg_2KH(AsO_4)_2$  се явяват при едно и също

външно число  $830\text{ cm}^{-1}$ . Установено е също, че  $\nu_4(\text{PO}_4)$  модите при деутерираните съединения са силно купирани, най-вероятно с HDO и/или D<sub>2</sub>O либрации. Като цяло спектралната картина на  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{XO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) силно наподобява тази при струвитен тип съединения с формула  $\text{KMgXO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ), които не съдържат X–OH групи. Това означава, че приносът на вибрациите на димерите  $[\text{H}(\text{XO}_4)_2]$  към общата спектрална не е значителен.

33. T. Boyadzhieva, R. Stoyanova, E. Zhecheva, V. Koleva, “Low temperature preparation of nanosized  $\text{LiFePO}_4$  by molten salt reactions”, Bulgarian Chemical Communications **49F**, 2017, 59-64.

**Abstract:** Molten salt reactions between ditmarite-type  $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and different lithium eutectic compositions are systematically investigated in order to obtain at low temperature olivine-type  $\text{LiFePO}_4$  which is valuable electrode material for lithium-ion batteries. Nanosized  $\text{LiFePO}_4$  powder is successfully prepared by topotactic reactions using  $\text{LiCl-LiOH}$  eutectic compositions at  $277\text{--}325\text{ }^\circ\text{C}$  for short reaction time of  $60\text{--}90$  min. It is well crystallized with a preferred crystallite orientation along  $a$ -crystallographic axis. The prepared  $\text{LiFePO}_4$  is characterized by a plate-like morphology inherited from the iron precursor. The micrometer  $\text{LiFePO}_4$  plates are composed of nanosized spherical particles with dimensions about  $50\text{ nm}$  which is favorable for further electrochemical performance.

“Нискотемпературно получаване на наноразмерен  $\text{LiFePO}_4$  чрез реакции в стопика”

**Резюме:** Реакции в стопилка между дитмаритен-тип  $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и различни литиеви евтектични състави са систематично изследвани с цел нискотемпературно получаване на оливинов-тип  $\text{LiFePO}_4$ , който е ценен електроден материал за литиево-йонни батерии. Наноразмерен  $\text{LiFePO}_4$  е успешно синтезиран чрез топотактични реакции използвайки  $\text{LiCl-LiOH}$  евтектични състави при температури  $277\text{--}325\text{ }^\circ\text{C}$  за много кратко реакционно време  $60\text{--}90$  мин. Фосфо-оливиновата фаза е добре изкристализирала с предпочитана ориентация на кристалитите по  $a$ -кристалографска ос. Прахообразният  $\text{LiFePO}_4$  се характеризира с плочковидна морфология, унаследена от железния прекурсор. Микрометърните плочковидни агрегати на  $\text{LiFePO}_4$  са изградени от наноразмерни сферични частици с размери около  $50\text{ nm}$ , което е благоприятен фактор за по-нататъшно електрохимично приложение.

34. T. Boyadzhieva, V. Koleva, R. Stoyanova, “Crystal chemistry of Mg substitution in  $\text{NaMnPO}_4$  olivine: concentration limit and cation distribution”, Physical Chemistry Chemical Physics **19**, 2017, 12730-12739.

**Abstract:** Metal ions substitution in phospho-olivines is an effective way for improving their performance as electrode materials in lithium ion and alternative sodium ion batteries. In this contribution, we examine in details the crystal structure of Mg-substituted  $\text{NaMnPO}_4$ . The preferential occupancy of the alkaline M1 position by  $\text{Mg}^{2+}$  ions has been found for the first time – a phenomenon which appears to be the opposite to the case of Mg-substituted  $\text{LiMnPO}_4$ , where  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  reside in the M2 position. The Mg solubility in  $\text{NaMnPO}_4$  is limited in the range of  $0.10 < \text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Mn}) < 0.15$  mole part. Mg-substituted  $\text{NaMnPO}_4$  is prepared at  $200\text{ }^\circ\text{C}$  by ionic exchange reactions involving participation of mixed ditmarite salts,  $\text{KMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . The structural aspects of the Mg substitution in  $\text{NaMnPO}_4$  are studied by combination of powder X-ray diffraction using the Rietveld analysis with IR and electron paramagnetic resonance spectroscopy. The morphologies of precursors and target olivines are examined by means of SEM and EDS. In order to understand the crystal chemistry of Mg-substitute  $\text{NaMnPO}_4$ , we used solid solutions between  $\text{LiMnPO}_4$  and  $\text{LiMgPO}_4$  as references. The reference compositions  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$  are prepared by using the same  $\text{KMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  precursors as in the case of Mg-substituted  $\text{NaMnPO}_4$ .

“Кристалохимия на Mg заместването в  $\text{NaMnPO}_4$  оливин: концентрационна граница concentration и катионно заместване”

**Резюме:** Заместването чрез метални йони при фосфо-оливините е ефективен начин да се подобри тяхното приложение като електродни материали за литиево-йонни и алтернативни натриево-йонни батерии. Детайлно е изучена кристалната структура на Mg-заместени  $\text{NaMnPO}_4$ . Предпочитаното заемане от  $\text{Mg}^{2+}$  йоните на алкалните M1 позиции в оливиновата структура е намерено за първи път – явление обратно на Mg-заместени  $\text{LiMnPO}_4$ , където  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  заемат M2 позициите. Разтворимостта на Mg в твърдата фаза  $\text{NaMnPO}_4$  е ограничена в областта  $0.10 < \text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Mn}) < 0.15$

молни части. Mg-заместените  $\text{NaMnPO}_4$  са получени при 200 °C чрез йонно-обменна реакция с участието на дитмаритни прекурсори  $\text{KMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Структурните аспекти на Mg-заместването в  $\text{NaMnPO}_4$  са изучени чрез комбиниране на Ритвелд анализ от прахово-дифракционни данни с ИЧ и ЕПР спектроскопии. Морфологията на прекурсорите и оливините е изследвана чрез СЕМ и ЕДС. За разбиране на кристалохимията на Mg-заместени  $\text{NaMnPO}_4$  са изучени и твърди разтвори между  $\text{LiMnPO}_4$  и  $\text{LiMgPO}_4$  като сравнителни образци. Съставите  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$  са получени чрез йонен обмен от същите прекурсори  $\text{KMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  както и Mg-заместените  $\text{NaMnPO}_4$ .

35. V. Koleva, V. Stefov, M. Najdoski, Z. Ilievski, A. Cahil, “Spectral and Thermal Studies on  $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ”, *Journal of Molecular Structure* **1146**, 2017, 744-749.

**Abstract:** In the present contribution special attention is paid to the spectroscopic and thermal characterization of  $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  which is the stable hydrated form at room temperature. The infrared spectra of  $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and its deuterated analogues recorded at room and liquid nitrogen temperature are presented and interpreted. In the low-temperature difference infrared spectrum of the slightly deuterated analogue ( $\approx 5\%$  D) at least four bands are found out of the expected five (at 2595, 2550, 2538 and 2495  $\text{cm}^{-1}$ ) as a result of the uncoupled O–D oscillators in the isotopically isolated HOD molecules. Multiple bands are observed in the water bending region and only two bands of the HOH librational modes are found. For more precise and deep description of the processes occurring upon heating of  $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  we have applied simultaneous TG/DTA/Mass spectrometry technique identifying the gases evolved during the thermal transformations. We have established that the thermal decomposition of  $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  is a complex process that takes place in two main stages. In the first stage (between 120 and 275 °C) the salt undergoes a partial stepwise dehydration to  $\text{MgI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  followed by a hydrolytic decomposition with formation of magnesium hydroxyiodide  $\text{Mg}(\text{OH})_{1.44}\text{I}_{0.56}$  accompanied with simultaneous release of  $\text{H}_2\text{O}$  and HI. In the second stage  $\text{Mg}(\text{OH})_{1.44}\text{I}_{0.56}$  is completely decomposed to MgO with elimination of gaseous  $\text{H}_2\text{O}$ , HI,  $\text{I}_2$  and  $\text{H}_2$ . Infrared spectra of the annealed samples heated between 190 and 270 °C confirmed the formation of magnesium hydroxyiodide.

“Спектрално и термично изследване на  $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ”

**Резюме:** Изследването е фокусирано върху спектроскопското и термично охарактеризиране на  $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , който е стабилната хидратна форма при стайна температура. Представени са и са интерпретирани инфрачервените спектри на  $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и на деутерирани образци при стайна и ниска температура. В ИЧ спектрите на изотопно изолираните HOD молекули ( $\approx 5\%$  D) при ниска температура се наблюдават четири (при 2595, 2550, 2538 and 2495  $\text{cm}^{-1}$ ) от петте очаквани ивици, дължащи се на некуплирани O–D осцилатори. В областта на водните деформационни моди се наблюдават голям брой ивици, докато само две ивици за водните либрации са идентифицирани. За по-задълбочено изследване на процесите при нагряване на  $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  е използвана ТГ-ДТА техника комбинирана с маспектрометрия на отделените газове. Установено е, че термичното разлагане на  $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  е сложен процес протичащ на два основни етапа. При първия етап (между 120 и 275 °C) солта претърпява частична дехидратация до  $\text{MgI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , последвано от хидролитично разлагане и формиране на магнезиев хидроксийодид  $\text{Mg}(\text{OH})_{1.44}\text{I}_{0.56}$  с отделяне на  $\text{H}_2\text{O}$  и HI. На втория етап образуваният  $\text{Mg}(\text{OH})_{1.44}\text{I}_{0.56}$  се разлага напълно до MgO с елиминиране на газообразни  $\text{H}_2\text{O}$ , HI,  $\text{I}_2$  и  $\text{H}_2$ . Инфрачервените спектри на потвърждават образуването на магнезиев хидроксийодид при температури между 190 и 270 °C.

36. L. Soserov, T. Boyadzhieva, V. Koleva, Ch. Girginov, A. Stoyanova, R. Stoyanova, “Effect of the Electrolyte Alkaline Ions on the Electrochemical Performance of  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{Activated Carbon Composites in the Hybrid Supercapacitor Cell}$ ”, *ChemistrySelect* **2** (2017) 6693- 6698

**Abstract:** Hybrid electrochemical supercapacitors supply a high energy density and reduced cycle stability. Herein, we provide new data on the effect of the  $\text{Li}^+$  and  $\text{K}^+$  ion from the aqueous alkaline electrolyte on the hybrid supercapacitor performance. The electrochemical cell is assembled by two dissimilar electrodes: AC versus  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{AC}$  composite. Two types of alkaline electrolytes are used: individual KOH and mixed LiOH-KOH solutions. The performance of the composite electrodes is tested by galvanostatic and cyclic voltammetry experiments. The  $\text{Li}^+$  ions from the electrolyte display a positive effect on the discharge capacitance and the cycling stability of  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{AC}$ . The improved performance is discussed on the basis

of structure and morphology changes of the composite electrode after electrochemical testing that are probed by *ex-situ* XRD, SEM and AFM. The results show that  $\text{Li}^+$  ions and  $\text{H}_2\text{O}$  from the  $\text{LiOH-KOH}$  electrolyte are intercalated into  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ . The surface of the composite electrode becomes smoother in the mixed electrolyte. As a result, the  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{AC}$  displays an improved performance in the mixed  $\text{LiOH-KOH}$  electrolyte than that in the individual  $\text{KOH}$  electrolyte.

*“Ефект на електролитните алкални йони върху електрохимичното приложение на композит  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{Активен въглен}$  в хибридна суперкондензаторна клетка”*

**Резюме:** Хибридните електрохимични суперкондензатори предоставят висока енергийна плътност и редуцирана циклична стабилност. Съобщени са нови данни за ефекта на  $\text{Li}^+$  и  $\text{K}^+$  йоните от електролита върху работата на хибриден суперкондензатор. Електрохимичната клетка е сглобена от два различни електрода: активен въглен (AC) спрямо композит  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{AC}$ . Използвани са два вида електролит: чист  $\text{KOH}$  и смесен разтвор  $\text{LiOH-KOH}$ . Работата на клетките е тествана чрез галваностатични измервания и циклична волтаметрия. Установено е, че  $\text{Li}^+$  йоните от електролита имат положителен ефект върху капацитета при разреждане и цикличната стабилност  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{AC}$ . Подобрените характеристики са дискутирани на основата на структурните и морфологични промени на композитния електрод след електрохимичното тестване, които са изучени чрез *ex-situ* прахова рентгенова дифракция, SEM и АФМ. Резултатите показват, че  $\text{Li}^+$  йоните и  $\text{H}_2\text{O}$  молекулите от  $\text{LiOH-KOH}$  електролита се интеркалират в структурата на  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ . Повърхността на композитния електрод се заглажда в смесения електролит. В резултат,  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{AC}$  показва подобрени свойства в смесения  $\text{LiOH-KOH}$  електролит в сравнение с чист  $\text{KOH}$  електролит.

37. M. Pecovska-Gjorgjevich, V. Stefov, M. Najdoski, V. Koleva, S. Mentus, G. Petruševski, *“ $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{XO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) containing acidic dimer units: Electrochemical impedance spectroscopy, IR spectroscopy and DSC studies”*, *Journal of Alloys and Compounds* **746**, 2018, 699-709.

**Abstract:** The electrical properties of little known compounds of the type  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{XO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ), their dc and ac conductivity and complex impedances are studied for the first time by Electrochemical Impedance Spectroscopy in narrow temperature interval from room temperature until  $76^\circ\text{C}$ . These compounds present interesting electrical behavior with change of the conductivity mechanism and sharp increase in conductivity to  $\sim 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$  when subjected to thermal treatment without structural changes. The complex impedance plots confirm the contribution of two relaxation mechanisms, through grains and grain boundaries, the later becoming dominant at higher temperatures. The ac conductivity obeys Jonscher's power law and is in good agreement with the correlated barrier hopping model. In order to explain their conductivity behavior, the salts are additionally studied by differential scanning calorimetry (DSC), infrared and attenuated total reflectance spectroscopy at higher temperatures.

*“ $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{XO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) съдържащи кисели димерни единици: Електрохимична импедансна спектроскопия, ИЧ спектроскопия и ДСК изследвания”*

**Резюме:** Електрическите свойства на малко изучени съединения от типа  $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{XO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ), *dc* и *ac* проводимостите и комплексни импеданси са изучени за първи път чрез електрохимична импедансна спектроскопия в тесен температурен интервал до  $76^\circ\text{C}$ . Съединенията демонстрират интересно електрично поведение с промяна на механизма на проводимост и силно нарастване на проводимостта до  $\sim 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$  когато са подложени на термично третиране без структурни промени. Резултатите от импедансните измервания потвърждават приноса на два релаксационни механизма, през зърната и на границата на зърната като вторият става доминантен при по-висока температура. *ac* проводимостта следва закона на Jonscher и е в добро съответствие с СВН модела. За обяснение на електричните свойства са проведени допълнителни изследвания чрез диференциална сканираща калориметрия (ДСК), ИЧ спектроскопия и спектроскопия при потиснато пълно вътрешно отражение при високи температури.

38. L. Soserov, A. Stoyanova, T. Boyadzhieva, V. Koleva, M. Kalapsazova, R. Stoyanova, “*Nickel-Manganese Structured and Multiphase Composites as Electrodes for Hybrid Supercapacitors*”, *Electrochimica Acta* **283**, 2018, 1063-1071.

**Abstract:** Hybrid supercapacitors with the composite electrode materials display high energy density at the expense of the reduced cycle stability. Herein, we provide new data on the electrochemical performance of hybrid electrodes based on mixed nickel hydroxides/manganese oxides in the form of structured and multiphase composites. As structured composites, two types of less known structure modifications are examined: interstratified modification of Ni(OH)<sub>2</sub> (i.e.  $\alpha/\beta_{IS}$ -Ni(OH)<sub>2</sub>) and  $\varepsilon$ -modification of MnO<sub>2</sub>. The multiphase hydroxide/oxide composites are prepared by the conventional grinding of  $\alpha/\beta_{IS}$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and  $\varepsilon$ -MnO<sub>2</sub> and by the *in-situ* formation after the reaction of layered Na<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> with mixed LiOH-KOH electrolyte. The structure, morphology and porous texture properties of composites are analyzed by means of powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and low-temperature nitrogen adsorption, respectively. The electrochemical performance of composites electrodes is determined by galvanostatic experiments in concentrated individual KOH and mixed LiOH-KOH electrolytes. The *ex-situ* X-ray diffraction is used to monitor the changes in composite electrodes during electrochemical cell function. It has been found that  $\alpha/\beta_{IS}$ -Ni(OH)<sub>2</sub> participates in electrochemical reaction concomitantly with H<sub>2</sub>O and Li<sup>+</sup> intercalation, while the electrochemical performance of  $\varepsilon$ -MnO<sub>2</sub> is determined by surface adsorption of electrolyte alkaline ions. The best electrochemical performance (in terms of discharge capacity, rate capability and cycling stability) is achieved for  $\alpha/\beta_{IS}$ -Ni(OH)<sub>2</sub> especially when it works in mixed LiOH-KOH electrolyte. In alkaline electrolyte solution, layered Na<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> is transformed into a phase mixture between slightly sodium deficient oxide Na<sub>0.5-x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> and  $\alpha$ -type nickel hydroxide. Thus generated multiphase composite demonstrates the highest areal capacitance and a rate capability comparable with that for  $\alpha/\beta_{IS}$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

“*Ni-Mn структурирани и мултифазни композити като електроди за хибридни суперкондензатори*”

**Резюме:** Хибридните суперкондензатори с композитни електроди се характеризират с висока енергийна плътност за сметка на понижена циклична стабилност. Съобщаваме нови данни върху електрохимичното приложение на хибридни електроди на основата на никелови хидроксиди/манганови оксиди във формата на структурирани мултикомпонентни композити. Като структурирани композити са изследвани две малко изучени структурни модификации: *interstratified* модификация на Ni(OH)<sub>2</sub> ( $\alpha/\beta_{IS}$ -Ni(OH)<sub>2</sub>) и  $\varepsilon$ -модификацията на MnO<sub>2</sub>. Мултикомпонентните композити хидроксид/оксид са получени чрез конвенционално смилане на  $\alpha/\beta_{IS}$ -Ni(OH)<sub>2</sub> и  $\varepsilon$ -MnO<sub>2</sub> и чрез *in-situ* образуване след реакция на слоест Na<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> със смесен LiOH-KOH електролит. Структурата, морфологията и порьозната текстураса са анализирани чрез прахова рентгенова дифракция, СЕМ и ниско-температурна адсорбция на азот. Електрохимичните свойства са изучени чрез галваностатични експерименти в концентрирани чист KOH и смесен LiOH-KOH електролит. Промените в композитния електрод по време на циклирането са проследени чрез *ex-situ* прахова рентгенова дифракция. Установено и, че  $\alpha/\beta_{IS}$ -Ni(OH)<sub>2</sub> участва в електрохимичната реакция заедно с интеркалация на H<sub>2</sub>O и Li<sup>+</sup>, докато работата на  $\varepsilon$ -MnO<sub>2</sub> се определя от повърхностна адсорбция на електролитните алкални йони. Най-добри електрохимични показатели по отношение на капацитет при разреждане, скоростна и циклична стабилност са постигнати при  $\alpha/\beta_{IS}$ -Ni(OH)<sub>2</sub> особено в смесения LiOH-KOH електролит. В алкалния електролитен разтвор слоестият Na<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> се трансформира в смес от натриево-дефицитен оксид Na<sub>0.5-x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> и  $\alpha$ -nickel hydroxide. Така генерираният мултикомпонентен композит демонстрира най-висок капацитет и устойчивост на капацитета при различни скорости сравнени с тези за  $\alpha/\beta_{IS}$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

39. V. Stefov, V. Koleva, M. Najdoski, A. Kahil, Z. Abdija, „*Infrared and Raman Spectra of Cubic Form of Magnesium Caesium Arsenate Hexahydrate*”, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* **37**, 2018, 193-201.

**Abstract:** Fourier transform infrared (FT-IR) spectra recorded at room temperature (RT) and at the boiling temperature of liquid nitrogen (LNT), as well as Raman spectra recorded at room temperature for the cubic polymorph of magnesium caesium arsenate hexahydrate, MgCsAsO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O and its partially deuterated analogues were and interpreted with respect to the normal modes of the water molecules and the arsenate ions and water librations. The spectral characteristics of MgCsAsO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O were compared to those the *cubic*

form of phosphate analogue. A spectral similarity between the two isostructural salts was established, except for the obvious differences due to the nature of the anions ( $\text{AsO}_4^{3-}$  vs  $\text{PO}_4^{3-}$ ). The spectroscopic data for the uncoupled OD stretching mode of the matrix-isolated HDO molecules reveal that the hydrogen bonds formed in the arsenate salt were stronger than those in the phosphate. In the Raman spectrum of the protiated compound only one very intensive band at  $811\text{ cm}^{-1}$  was observed in the region of the stretching vibrations of  $\text{AsO}_4^{3-}$  ion, which was insensitive to deuteration. In accordance with the expectation, one band appeared in the same spectral range in the infrared spectra of the protiated and highly deuterated sample at  $792\text{ cm}^{-1}$  and  $810\text{ cm}^{-1}$ , respectively which can be attributed with certainty to the asymmetric stretching  $\nu_3(\text{AsO}_4)$  modes.

*“Инфрачервени и Раман спектри на кубичната форма на магнезиево-цезиев арсенат хексахидрат”*

**Резюме:** Интерпретирани са фурие трансформирани инфрачервени спектри (FT-IR) снети при стайна температура и температура на течен азот, както и Раман спектри снети при стайна температура на кубичната форма на магнезиево-цезиев арсенат хексахидрат,  $\text{MgCsAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и на деутерирани аналози по отношение на нормалните вибрации на водните молекули и арсенатните йони и на водните либрации. Спектралните характеристики на  $\text{MgCsAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  бяха сравнени с тези на кубичната форма на фосфатния аналог. С изключение на разликите, произтичащи от природата на анионите ( $\text{AsO}_4^{3-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ ) е установено голямо подобие в спектралните картини. Спектроскопските данни за некупираните OD моди на матрично-изолираните HDO молекули, показват, че водородните връзки, формирани при арсенатната сорли са по-здрави от тези при фосфатната. В Раман спектъра на протонираната форма само една интензивна ивица, нечувствителна при деутериране, в областта на валентните вибрации на  $\text{AsO}_4^{3-}$  при  $811\text{ cm}^{-1}$  беше наблюдавана. В съответствие с очакванията една ивица в същата спектрална област се появява в инфрачервените спектри както на протонираната ( $792\text{ cm}^{-1}$ ), така и на деутерираната форма ( $810\text{ cm}^{-1}$ ), която със сигурност е отнесена към асиметричната валентна вибрация  $\nu_3(\text{AsO}_4)$ .

40. R. Stoyanova, V. Koleva, A. Stoyanova, *“Lithium versus Mono/Polyvalent Ion Intercalation: Hybrid Metal Ion Systems for Energy Storage”* (Review), Chemical Record **19**, 2019, 474-501.

**Abstract:** The energy storage by redox intercalation reactions is, nowadays, the most effective rechargeable ion battery. When lithium is used as intercalating agents, the high energy density is achieved at an expense of non-sustainability. The replacement of  $\text{Li}^+$  with cheaper monovalent ions enables to make greener battery alternatives. The utilization of polyvalent ions instead of  $\text{Li}^+$  permits to multiplying the battery capacity. Contrary to  $\text{Li}^+$ , the realization of quick and reversible intercalation of bigger monovalent and of polyvalent ions is a scientific challenge due to kinetic constraints, polarizing ion effects and Coulomb interactions. Herein we provide a vision how to make the intercalation of these ions feasible. The idea is to perform dual intercalation of ions having different charges, radii, preferred coordination and diffusion pathway topology. All these features are demonstrated by the recent knowledge on selective and non-selective intercalation properties of oxides and polyanion compounds with layered and tunnel structures. Based on dual intercalation properties, the fabrication of hybrid metal ion batteries is presented and discussed.

*“Литиева интеркалация срещу интеркалация на моно/поливалентни йони: Хибридни метало-йонни системи за съхранение на енергия”* (Обзор)

**Резюме:** В наши дни най-ефективното съхранение на енергия посредством интеркалационни редокс реакции е чрез презареждаема йонна батерия. При използване на литий като интеркалиращ агент се постига висока енергийна плътност за сметка на неустойчивост. Заместването на  $\text{Li}^+$  с по-евтин моновалентен йон позволява да се разработят „по-зелени“ батерии като алтернатива. Използването на поливалентни йони вместо  $\text{Li}^+$  осигурява умножаване на капацитета на батерията. Обратно на  $\text{Li}^+$ , реализирането на бърза и обратима интеркалация на по-големи моновалентни йони и поливалентни йони е научно предизвикателство поради кинетични затруднения, поляризационни ефекти и Кулонови взаимодействия. Предложена е визия как да се постигне по-лесна интеркалация на тези йони. Идеята е да се осъществява съвместна интеркалация на йони с различни заряди, радиуси, предпочитана координация и топология на дифузионната пътека. Всички тези особености са разгледани на базата на последните научни постижения върху селективна и неселективна интеркалация при оксиди и полианионни съединения със слоеста и тунелна структура. На базата на съвместната интеркалация е дискутирано разработването на хибридни метало-йонни батерии.

41. V. Koleva, T. Boyadzhieva, R. Stoyanova, “Crystal and morphology design of dittmarite-type ammonium iron-manganese phosphates,  $NH_4Mn_{1-x}Fe_xPO_4 \cdot H_2O$ , as precursors for phospho-olivine electrodes”, *Crystal Growth & Design*, 2019, DOI: 10.1021/acs.cgd.9b00094

**Abstract:** This study provides first data on the preparation of ammonium iron-manganese phosphates monohydrates,  $NH_4Mn_{1-x}Fe_xPO_4 \cdot H_2O$ , with a dittmarite-type structure in the whole concentration range. The structure,  $Mn^{2+}/Fe^{2+}$  distribution over  $2a$  crystallographic site and morphology of the mixed dittmarite salts are assessed by means of powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy, electron paramagnetic resonance spectroscopy and scanning electron microscopy. The mixed dittmarite salts participate in reactions of ion exchange with  $Li^+$  and  $Na^+$  ions, as a result of which lithium and sodium phospho-olivines,  $LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$  and  $NaMn_{1-x}Fe_xPO_4$ , are formed at low temperature. The main advantage of this synthesis route is that the homogeneous Mn/Fe distribution in the metal-phosphate layers of the dittmarite structure is transmitted to the target olivine structure without any reorganization, thus providing phospho-olivines largely free of anti-site defects. Despite the use of one and the same precursor the morphology of the lithium and sodium phases differs remarkably. The electrochemical properties of  $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$  and  $NaMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$  phospho-olivines are tested in model two electrode cells versus lithium anode and  $LiPF_6$ -based electrolyte. It has been found that both phospho-olivines are able to intercalate alkali ions reversibly, which determines their potential for application as electrode materials for lithium and sodium ion batteries.

*“Кристален и морфологичен дизайн на дитмаритен тип амониево-желязо-манганови фосфати,  $NH_4Mn_{1-x}Fe_xPO_4 \cdot H_2O$ , като прекурсори за фосфо-оливинови електроди”*

**Резюме:** Съобщени са първи данни върху получаването на амониево-желязо-манганови фосфати монохидрати,  $NH_4Mn_{1-x}Fe_xPO_4 \cdot H_2O$ , с дитмаритен тип структура в цялата концентрационна област. Структурата, разпределението на  $Mn^{2+}/Fe^{2+}$  по  $2a$  кристалографските позиции и морфологията на смесените дитмарити са изучени чрез прахова рентгенова дифракция, инфрачервена спектроскопия, електронен парамагнитен резонанс и сканираща електронна микроскопия. Смесените дитмаритни соли участват в реакции на йонен обмен с  $Li^+$  и  $Na^+$  йони, в резултат на което се формират литиеви и натриеви фосфо-оливини,  $LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$  и  $NaMn_{1-x}Fe_xPO_4$ , при ниска температура. Основното предимство на този синтетичен път е, че хомогенното разпределение на Mn/Fe йоните в метал-фосфатните слоеве на дитмаритната структура се пренася без реорганизации в целевата оливинова структура като по този начин образуваните фосфо-оливини не съдържат анти-сайт дефекти. Независимо от използването на един и същ прекурсор морфологиите на литиевата и натриева фаза се различават. Електрохимичните свойства на  $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$  и  $NaMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$  са тествани в моделни литиеви клетки спрямо литиев анод и  $LiPF_6$ -базиран електролит. Установено е, че и двата фосфо-оливина са способни да интеркалират обратимо алкални йони, което определя и потенциала им за приложение като електродни материали за литиеви и натриеви йонни батерии.