

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Колковська Галина Миколаївна

УДК: 549.641:54-188:549.21-022.532(043)

ДИСЕРТАЦІЯ
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
НАНОЧАСТИНОК $(La,Sr)MnO_3$ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСЬКІТУ

105 Прикладна фізика та наноматеріали

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Г.М. Колковська

Науковий керівник
доктор фізико-математичних наук,
професор Яремій Іван Петрович

Івано-Франківськ - 2025

АНОТАЦІЯ

Колковська Г.М. Синтез, структура та електрохімічні властивості наночастинок $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ зі структурою перовськіту. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали. – Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 2025.

Основою дисертації є результати дослідження структурно-морфологічних змін перовськітних матеріалів $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, в залежності від значень рН середовища, методів отримання, заміщення та їх вплив на механізми накопичення заряду електрохімічних конденсаторів та значення питомих ємнісних параметрів даних систем.

У вступі розкривається обґрунтування актуальності теми дисертації, формулюється мета, визначаються основні завдання, а також підкреслюється наукова новизна та практична значущість проведеної роботи.

У першому розділі дисертації проаналізовано огляд літературних джерел, які стосуються особливостей структури перовськітних матеріалів, їх властивостей та найбільш перспективних галузей їхнього застосування. Основна увага приділяється розробці єдиної системи критеріїв, що необхідні для ефективного використання перовськітних матеріалів в якості електродів електрохімічних конденсаторів. Також розглянуто види вуглецевих матеріалів та їх особливості при сумісному використанні з оксидними матеріалами у гібридних електрохімічних конденсаторах. Описано різні методи отримання матеріалів зі структурою перовськіту та проаналізовано основні їхні переваги та недоліки.

У другому розділі представлено особливості золь-гель методу за участю автогоріння та його модифікації (методу Печіні) для отримання матеріалів $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ зі структурою перовськіту. Також у цьому розділі міститься опис експериментальних методів дослідження отриманих матеріалів, а саме: X-

променевий структурний аналіз, за допомогою якого визначали фазовий склад, основні структурні параметри та розміри областей когерентного розсіювання (ОКР); метод скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) для дослідження морфології поверхні та розмірів частинок; метод адсорбційної порометрії, за допомогою якого досліджено поверхневі ефекти, встановлено тип пор і визначено розподіл пор за розмірами та значення питомої площі поверхні досліджуваних матеріалів. Детально проаналізовано процеси, які відбуваються на межі розділу фаз електрод/електроліт в триелектродній комірці з електродами на основі оксидних матеріалів. Також досліджено особливості сумісного застосування оксидних і вуглецевих матеріалів для електродів асиметричних гібридних електрохімічних конденсаторів.

У третьому розділі представлено основні результати експериментальних досліджень структури, морфології та поверхні отриманих перовськітних та вуглецевих матеріалів. Здійснено детальний опис методів синтезу золь-гель та модифікованого методу Печіні отриманих в роботі зразків складу LaMnO_3 та $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$. Для отримання однофазних зразків проводили відпал при $600\text{ }^\circ\text{C}$ та $800\text{ }^\circ\text{C}$. Після відпалу при $800\text{ }^\circ\text{C}$ було встановлено, що всі зразки $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ є однофазними та характеризуються перовськітною структурою тригональної сингонії просторової групи $R3m$. Золь-гель методом проведено синтез зразків LaMnO_3 з різними значеннями рН. Детально описано результати дослідження морфології поверхні зразків (аналіз отриманих СЕМ зображень поверхні), звідки встановлено, що найбільшим розміром частинок (100-200 нм) характеризуються зразки LaMnO_3 , синтезовані при нейтральному рівні рН 7, а частинки отримані у кислому (рН 2) та лужному (рН 9) середовищах мають розміри 40-60 нм та утворюють більш розвинуті, порівняно з рН 7, коралоподібні агломерати. При рН 9 в синтезованому матеріалі LaMnO_3 (SG) також є сильно агломеровані частинки розміром 15-25 нм. Аналіз результатів адсорбційної порометрії азоту показав, що максимальною питомою площею поверхні ($60\text{ м}^2/\text{г}$) володіють зразки LaMnO_3 , отримані методом Печіні. Також проаналізовано вплив заміщення йонів La^{3+} йонами Sr^{2+} у А позиції на структурні властивості

матеріалів типу ABO_3 зі структурою перовськіту. Представлено детальний опис синтезу Sr-заміщеного $LaMnO_3$ ($La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$) золь-гель методом автогоріння та методом Печіні і встановлено структуру отриманих зразків та визначено їхні основні структурні та морфологічні параметри.

У цьому ж розділі здійснено опис методики отримання нанопористих вуглецевих матеріалів та представлено результати впливу температури активації матеріалу на пористість структури та значення питомої площі поверхні. Встановлено, що вуглецеві матеріали після активації при $900\text{ }^\circ\text{C}$ володіють високорозвиненою поверхнею ($1236\text{ м}^2/\text{г}$) та характеризуються мікро- і мезопористою структурою, яка є оптимальною для застосування в якості електродів для електрохімічних конденсаторів.

Четвертий розділ дисертації присвячений аналізу електрохімічних досліджень отриманих перовськітних матеріалів та асиметричних гібридних електрохімічних конденсаторів на основі $(La,Sr)MnO_3$ та вуглецевих матеріалів. Встановлено залежність між зміною рН середовища отримання матеріалів $LaMnO_3$ (SG) та їх значеннями питомої ємності. Показано, що максимальною питомою ємністю (53 Ф/г) володіють зразки $LaMnO_3$ (SG), отримані золь-гель методом у лужному середовищі (рН 9). Також проаналізовано результати дослідження отриманих питомих електрохімічних характеристик зразків $LaMnO_3$ в залежності від методу синтезу. Встановлено, що зразки $LaMnO_3$, отримані методом Печіні, володіють більшими значеннями питомої ємності порівняно із зразками $LaMnO_3$, отриманими золь-гель методом. Задля визначення впливу типу електроліту в електрохімічній комірці на питомі ємнісні параметри отриманих матеріалів $LaMnO_3$ було проведено електрохімічні дослідження з використанням лужного (KOH) та нейтрального (Li_2SO_4) електролітів. Встановлено, що використання лужного електроліту зумовлює дещо вищі значення питомої ємності матеріалу $LaMnO_3$ (PC) (85 Ф/г) у порівнянні цього самого зразка з використанням нейтрального електроліту (61 Ф/г). Задля підвищення ефективності та сумісної функціональності електрохімічних систем було сформовано асиметричну гібридну електрохімічну

комірку з електродами на основі вуглецевого та перовськітного LaMnO_3 матеріалів. Результати електрохімічних досліджень ГЕК показали, що комбінація електродів на основі активованого вуглецевого (в якості катоду) та перовськітного (в якості аноду) матеріалів забезпечує високу питому ємність, покращену циклічну стабільність і підвищену потужність у порівнянні з традиційними системами. Використання лужного електроліту у ГЕК сприяє оптимальному переносу іонів і оптимізації активності перовськітного матеріалу LaMnO_3 , тоді як вуглецевий електрод забезпечує ефективний транспорт зарядів та зниження внутрішнього опору комірки. Гібридна комірка на основі активованого вуглецю/електроліт/ LaMnO_3 демонструє стабільну роботу навіть після великої кількості циклів зарядки/розрядки, що свідчить про її перспективність для використання в системах зберігання енергії.

Також у цьому розділі представлено результати електрохімічних досліджень частково заміщених матеріалів $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, отриманих золь-гель та Печіні методами. З аналізу отриманих електрохімічних параметрів встановлено, що заміщені перовськітні матеріали $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (SG) та $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (PC) володіють дещо вищими значеннями питомої ємності, а саме 98 Ф/г та 118 Ф/г відповідно, ніж матеріали LaMnO_3 (SG) і LaMnO_3 (PC) (53 Ф/г та 85 Ф/г). Задля підвищення параметрів ГЕК було сформовано електрохімічну систему на основі активованого вуглецю та частково заміщених зразків $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (SG) і $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (PC). Визначено, що максимальні значення питомої ємності характерні для ГЕК на основі вуглецевого матеріалу та перовськітних матеріалів $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (SG) та $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (PC) становлять 131 Ф/г та 165 Ф/г відповідно, що є вищими у порівнянні з використанням в якості аноду ГЕК не заміщених зразків LaMnO_3 (SG) та LaMnO_3 (PS).

Ключові слова: перовськіт, X-променеви́й структурний аналіз, активований вуглецевий матеріал, пориста структура, питома площа поверхні, морфологія, електрохімічна комірка, електроліт, редокс-реакції, гальваностатичний аналіз, циклічна вольтамперометрія, імпедансна спектроскопія, гібридний електрохімічний конденсатор, питома ємність.

SUMMARY

Kolkovska H.M. Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of (La,Sr)MnO₃ Nanoparticles with a Perovskite Structure. – A qualification thesis submitted in manuscript form.

Dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy in the field of Knowledge 10 – Natural Sciences, Specialty 105 – Applied Physics and Nanomaterials. – Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2025.

The dissertation is based on the results of a study of structural and morphological changes in (La,Sr)MnO₃ perovskite materials, depending on the pH of the medium, synthesis methods, and substitution. The influence of these factors on the charge storage mechanisms of electrochemical capacitors and the specific capacitance parameters of the systems is also analyzed. The introduction provides a rationale for the relevance of the dissertation topic, outlines the research aim, defines the main objectives, and highlights the scientific novelty and practical significance of the study.

The first section of the dissertation presents a literature review focused on the structural features of perovskite materials, their properties, and the most promising areas of application. Particular attention is given to the development of a unified system of criteria required for the effective use of perovskite materials as electrodes in electrochemical capacitors. The section also examines various types of carbon materials and their characteristics when used in combination with oxide materials in hybrid electrochemical capacitors. In addition, different synthesis methods for obtaining perovskite-structured materials are described, along with an analysis of their main advantages and disadvantages.

The second section describes the sol-gel method with autocombustion and its modification (the Pechini method) for synthesizing (La,Sr)MnO₃ materials with a perovskite structure. It also outlines the experimental techniques used to study the obtained materials, including:

X-ray diffraction (XRD) – for determining the phase composition, main structural parameters, and the sizes of coherent scattering regions (CSR);

Scanning electron microscopy (SEM) – for investigating surface morphology and particle sizes;

Adsorption porometry – for analyzing surface effects, identifying pore types, determining pore size distribution, and evaluating the specific surface area of the materials.

This section also provides a detailed analysis of processes occurring at the electrode/electrolyte interface in a three-electrode cell with electrodes based on oxide materials. Furthermore, the features of the combined use of oxide and carbon materials in electrodes for asymmetric hybrid electrochemical capacitors are explored.

The third section presents the main results of experimental studies on the structure, morphology, and surface characteristics of the obtained perovskite and carbon materials. A detailed description is provided of the sol-gel and modified Pechini methods used to synthesize LaMnO_3 and $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ samples.

To obtain single-phase materials, annealing was performed at 600 °C and 800 °C. After annealing at 800 °C, all (La,Sr) MnO_3 samples were found to be single-phase and characterized by a perovskite structure with trigonal symmetry, space group R3m. The sol-gel method was employed to synthesize LaMnO_3 samples at different pH levels.

SEM analysis of the surface morphology revealed that LaMnO_3 samples synthesized at neutral pH (7) had the largest particle size (100–200 nm). In contrast, samples synthesized in acidic (pH 2) and alkaline (pH 9) environments exhibited smaller particle sizes (40–60 nm) and formed more developed, coral-like agglomerates. Additionally, LaMnO_3 (SG) synthesized at pH 9 contained highly agglomerated particles with sizes ranging from 15 to 25 nm.

Nitrogen adsorption porometry showed that the maximum specific surface area (60 m²/g) was observed in LaMnO_3 samples obtained by the Pechini method.

The influence of substituting La^{3+} ions with Sr^{2+} ions in the A-site of ABO_3 -type perovskite structures was also analyzed. Detailed synthesis procedures for Sr-substituted LaMnO_3 ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) via sol-gel autocombustion and Pechini methods

are presented, along with characterization of their structural and morphological parameters.

This section also includes a description of the synthesis method for nanoporous carbon materials and presents the results of studying the effect of activation temperature on their porosity and specific surface area. It was found that carbon materials activated at 900 °C exhibit a highly developed surface area (1236 m²/g) and possess a micro- and mesoporous structure, which is considered optimal for application as electrode materials in electrochemical capacitors.

The fourth section of the dissertation is devoted to the analysis of electrochemical studies of the synthesized perovskite materials and asymmetric hybrid electrochemical capacitors (HECs) based on (La,Sr)MnO₃ and carbon materials.

A correlation was established between the pH of the synthesis medium for LaMnO₃ (SG) materials and their specific capacitance. It was shown that the maximum specific capacitance (53 F/g) was achieved for LaMnO₃ (SG) samples synthesized by the sol-gel method in an alkaline medium (pH 9).

The electrochemical performance of LaMnO₃ samples synthesized by different methods was also analyzed. Samples obtained via the Pechini method demonstrated higher specific capacitance values compared to those synthesized using the sol-gel approach.

To evaluate the influence of electrolyte type on the electrochemical performance of LaMnO₃, experiments were conducted using both alkaline (KOH) and neutral (Li₂SO₄) electrolytes. The results revealed that alkaline electrolyte slightly enhanced the specific capacitance of LaMnO₃ (PC) (85 F/g), compared to the same sample tested in neutral electrolyte (61 F/g).

An asymmetric hybrid electrochemical cell was constructed using electrodes based on activated carbon and LaMnO₃ to improve system efficiency and compatibility. Electrochemical studies of the HEC showed that the combination of an activated carbon cathode and a perovskite anode provides high specific capacitance, enhanced cyclic stability, and increased power density compared to conventional systems.

The use of alkaline electrolyte in the HEC promotes optimal ion transport and enhances the activity of the LaMnO_3 electrode, while the carbon electrode facilitates efficient charge transfer and reduces internal resistance. The hybrid cell based on activated carbon/electrolyte/ LaMnO_3 demonstrated stable operation over extended charge/discharge cycling, indicating its potential for energy storage applications.

This section presents the results of electrochemical studies on partially substituted $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ materials synthesized via sol-gel and Pechini methods. Analysis of the obtained electrochemical parameters revealed that the substituted perovskite materials $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (SG) and $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (PC) exhibit slightly higher specific capacitance values – 98 F/g and 118 F/g, respectively – compared to the unsubstituted LaMnO_3 (SG) and LaMnO_3 (PC), which demonstrate 53 F/g and 85 F/g, respectively.

To enhance the performance of the HEC, an electrochemical system was developed using activated carbon combined with the partially substituted $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (SG) and $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (PC) samples. It was determined that the maximum specific capacitance values for these HECs are 131 F/g and 165 F/g, respectively, which are higher than those achieved with HECs incorporating the unsubstituted LaMnO_3 (SG) and LaMnO_3 (PC) as the anode material.

Keywords: perovskite, X-ray structural analysis, activated carbon material, porous structure, specific surface area, morphology, electrochemical cell, impedance spectroscopy, electrolyte, redox reactions, galvanostatic analysis, cyclic voltammetry, hybrid electrochemical capacitor, specific capacitance.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації, що індексується в міжнародних наукометричних базах:

1. Ostafiychuk, B.K., Kolkovska, H.M., Yaremiy, I.P., Rachiy, B.I., Kolkovskyi, P.I., Ivanichok, N.Y., Yaremiy, S.I. (2020). Synthesis and Electrochemical Properties of LaMnO₃ Perovskite Nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State* 21 (2), 219-226.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.219-226>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85090687539&origin=resultslist>

ISSN: 17294428

2. Kolkovska, H.M., Rachiy, B.I., Kolkovskyi, P.I., Yaremiy, I.P., Ivanichok, N.Ya., Lisovskiy, R.P., Ilnytskyi, N.R. (2021). Mechanisms of charge accumulation of the electrochemical system LaMnO₃ / AC. *Physics and Chemistry of Solid State* 22 (4), 644-654.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.644-654>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85122070384&origin=resultslist>

ISSN: 17294428

3. Kolkovskyi, P., Rachiy, B., Ostafiychuk, B., Kolkovska, H., Lisovskiy, R., Vyshnevskiy, O. (2022). Synthesis and Electrochemical Properties of α and β Modifications of MnO₂ for Supercapacitors Application. *Journal of Nano Research* 71, 111-120.

DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.71.111>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85124566502&origin=resultslist>

ISSN: 16625250

4. Kolkovska, H. M., Yaremiy, I. P., Kolkovskyi, P. I., Sklepova, S. V., Rachiy, B. I., Belous, A. G., Halushchak, M. O. (2022). Electrochemical Properties of Hybrid Supercapacitors Formed Based on Carbon and ABO₃-Type Perovskite Materials. *Journal of Nano-and Electronic Physics* 14 (1), 01020-1 - 01020-6.

DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(1\).01020](https://doi.org/10.21272/jnep.14(1).01020)

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85126606245&origin=resultslist>

ISSN: 20776772

Публікації в збірках наукових конференцій:

5. Ostafiychuk, B.K., Kolkovskyi, P.I., Kolkovskyi, M.I., Kuzushyn, G.M., Kolkovska, H.M., Kachmar, A.I. (7-8 June 2018). *Synthesis and electrochemical properties nanostructured α -MnO₂/C*. XIII Rzeszowskiej Konferencji Młodych Fizyków. Rzeszów, Poland. [E-book]

6. Kolkovska, H.M., Mokhnatskyi, M.L., Yaremiy, I.P., Kolkovskyi, P.I. (20-25 May 2019). *Perovskite-Type Material of LaFeO₃ for Solar Cells Applications*. XVII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Ivano-Frankivsk, Ukraine.

https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference_17/zbirn_%202019_internet.pdf

7. Kolkovskyi, P.I., Rachiy, B.I., Kolkovska, H.M., Ostafiychuk, B.K. (5-7 April 2021). *Controllable synthesis of MnO₂ nanostructures for hybrid capacitors applications*. Онлайн конференція з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання-2021”.

<https://drive.google.com/file/d/13RO-UyYff7GKl-Rk6puz3kngzYEkUDF2/view>.

8. Kolkovska, H.M., Yaremiy, I.P., Kolkovskyi, P.I., Rachiy, B.I. (25-27 August 2021). *Synthesis, structure and electrochemical properties of perovskite LaMnO₃*. IX International Conference “Nanotechnologies and Nanomaterials” (NANO-2021). [E-book].

9. Kolkovskyi, P.I., Rachiy, B.I., Kolkovska, H.M., Yaremiy, I.P., Kolkovskyi, M.I. (11-16 October 2021). *Controllable hydrothermal synthesis of α and β modification MnO₂ nanostructures for hybrid capacitors application*. XVIII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Ivano-Frankivsk, Ukraine.

https://kfhtt.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2021/11/Abstract_Book_-2021.pdf.

10. Kolkovska, H.M., Cherkach, K.P., Burdiak, V.R., Yaremiy, S.I. (11-16 October 2021). *The crystalline structure of lanthanum-containing perovskite materials synthesized by sol-gel method*. XVIII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Ivano-Frankivsk, Ukraine. https://kfhtt.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2021/11/Abstract_Book_-2021.pdf.

11. Kolkovskyi, P.I., Rachiy, B.I., Kolkovska, H.M. (24-25 November 2021). *Synthesis, properties and applications of lanthanum manganite perovskites nanostructures*. Conference of Young Scientists IGIC-2021 V.I.Vernadsky IGIC of NAS of Ukraine. Kyiv, Ukraine. [E-book].

12. Колковська, Г.М., Яремій, І.П., Колковський, П.І., Бойчук, Т.Я. (1-3 грудня 2021). *Вплив значення рН на структуру та електрохімічні властивості нанорозмірного манганіту лантану*. XV Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів “Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених”. Харків, Україна. <http://e.ieu.edu.ua/bitstream/123456789/408/1/TPRYS2021.pdf>.

13. Kolkovskyi, P.I., Rachiy, B.I., Kolkovska, H.M., Ivanichok, N.Ya., Yaremiy, I.P. (1 July 2022). *Controllable synthesis of Strontium Manganite Perovskites nanostructures for electrochemical capacitors*. XV Rzeszowskiej Konferencji Młodych Fizyków. Rzeszów, Poland. [E-book].

14. Kolkovskyi, P.I., Rachiy, B.I., Kolkovska, H.M., Ivanichok, O.M., Bushkova, V.S. (9-14 October 2023). *Electrophysical Properties of Manganese Dioxide Various Modifications and Composites based on α - MnO_2/C and β - MnO_2/C* . XIX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Ivano-Frankivsk, Ukraine. https://kfhtt.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2023/10/abstract-book_2023.pdf.

15. Kolkovska, H., Kolkovskyi, P., Soltys, A., Yaremiy, I., Rachiy, B., Ivanichok, N. (14-16 May 2024). *Obtaining modified $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ for cathodes of*

fuel cells. International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA-2024. Lviv, Ukraine.

<https://physics.lnu.edu.ua/conferences/heureka2024/files/Heureka2024.pdf>.

16. Kolkovska, H.M., Kolkovskyi, P.I., Kotsyubynsky, V.O., Yaremiy, I.P., Rachiy, B.I., Ivanichok, N.Ya. (27-31 May 2024). *Obtaining modified $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ for cathodes of fuel cells*. XI-th International Conference “Topical Problems of Semiconductors Physics”. Prykarpattya, Drohobych, Ukraine. [E-book].

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРИ, ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА МЕТОДІВ СИНТЕЗУ ПЕРОВСЬКІТНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	25
1.1. Особливості структури перовськітних матеріалів та їх властивості.....	25
1.2. Властивості та області застосування матеріалів зі структурою перовськіту.....	29
1.3. Перспективність застосування сполук зі структурою перовськіту в якості електродних матеріалів електрохімічних конденсаторів.....	35
1.4. Види вуглецевих матеріалів та їх особливості при використанні у гібридних суперконденсаторах.....	44
1.5. Залежність електрохімічних властивостей електродних матеріалів від типу електроліту.....	46
1.6. Основні методи отримання перовськітних матеріалів.....	48
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ОТРИМАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРОВСЬКІТНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	56
2.1. Особливості золь-гель методу за участю автогоріння для отримання матеріалів зі структурою перовськіту.....	56
2.2. X-променевий структурний аналіз для дослідження фазового складу та структури отриманих матеріалів зі структурою перовськіту.....	64
2.3. Дослідження морфології перовськітних матеріалів за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії.....	70
2.4. Дослідження поверхневих ефектів методом адсорбційної порометрії.....	73
2.5. Процеси, які відбуваються на межі розділу фаз електрод/електроліт.....	81
2.6. Дослідження електрохімічних властивостей перовськітних матеріалів та формування електродів для гібридних електрохімічних конденсаторів.....	91

РОЗДІЛ 3. МАТЕРІАЛИ МАНГАНІТУ ЛАНТАНУ І СТРОНЦЮ, ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСЬКІТУ ТА АКТИВОВАНИЙ ВУГЛЕЦЬ: ОТРИМАННЯ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ.....	95
3.1. Отримання, кристалічна структура та морфологія наночастинок LaMnO_3 ...	95
3.1.1. Синтез та структура LaMnO_3 , отриманих золь-гель методом за участі автогоріння.....	96
3.1.2. Вплив рН середовища гелю на розмір частинок LaMnO_3 та їх агломерацію.....	99
3.1.3. Отримання LaMnO_3 методом Печіні та його структурно-морфологічні відмінності.....	109
3.2. Отримання, кристалічна структура та морфологія манганіту лантану заміщеного стронцієм зі структурою перовськіту	113
3.2.1. $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ отриманий золь-гель методом за участі автогоріння	113
3.2.2. $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ отриманий методом Печіні.....	123
3.3. Отримання нанопористого вуглецевого матеріалу.....	127
РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕК З ЕЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВІ МАНГАНІТІВ ЛАНТАНУ І СТРОНЦЮ ТА АКТИВОВАНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ.....	136
4.1. Електрохімічні властивості LaMnO_3	136
4.1.1. Електрохімічні властивості LaMnO_3 , отриманих методом золь-гель автогоріння при різних значеннях рН.....	137
4.1.2. Електрохімічні властивості LaMnO_3 , отриманих золь-гель та Печіні методами.....	140
4.1.3. Вплив електроліту на питомі ємнісні характеристики комірок сформованих на основі LaMnO_3 , отриманих методом Печіні.....	149
4.2. Електрохімічні властивості системи на основі активованих вуглецевих матеріалів.....	153
4.3. Дослідження електрохімічних параметрів ГЕК сформованих на основі LaMnO_3 зі структурою перовськіту та вуглецевих матеріалів.....	155

4.4. Електрохімічні властивості манганіту лантану заміщеного стронцієм (La,Sr)MnO ₃ та сформованих на їх основі ГЕК.....	160
ВИСНОВКИ.....	168
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	171
ДОДАТКИ.....	195

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЕК – електрохімічний конденсатор

ГЕК – гібридний електрохімічний конденсатор

ПЕШ – подвійний електричний шар

АС – ацетиленова сажа

АВ – активований вуглець

ОКР – область когерентного розсіювання

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

IUPAC – Міжнародний союз чистої та прикладної хімії (International Union of Pure and Applied Chemistry)

ВЕТ – Brunauer-Emmett-Teller (метод Брунауера-Еммета-Теллера)

ВЖН – Barrett-Joyner-Halenda (метод Баррета-Джойнера-Халенда)

DFT – Теорія функціонала густини

ЦВА – циклічна вольтамперометрія

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасні тенденції в області матеріалознавства сприяють розробці нових функціональних матеріалів, які можуть мати широкий спектр застосувань у високотехнологічних пристроях, таких як електрохімічні елементи, акумулятори, паливні елементи та гібридні електрохімічні конденсатори (ГЕК). Одним із таких видів матеріалів є перовськіти із загальною формулою ABO_3 . Їх широке застосування обумовлено екологічною безпечністю, економічною доцільністю та високими електрохімічними характеристиками, що забезпечують їх конкурентоспроможність у сучасних енергетичних технологіях. Перовськітні матеріали мають особливу кристалічну структуру, яка дозволяє змінювати у широких межах електронні властивості залежно від складу і методу синтезу. У своїй ідеальній формі структура перовськіту має кубічну симетрію, але часто спостерігається викривлення ґратки через різницю йонних радіусів або заміщення частини йонів у А чи/та В позиціях, що призводить до орторомбічної, ромбоедричної, тетрагональної груп симетрії. Особливе місце серед матеріалів зі структурою перовськіту посідають манганіти лантану ($LaMnO_3$) та частково заміщені манганіти ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$). Завдяки своїй кристалічній структурі типу перовськіту, ці матеріали характеризуються високою електропровідністю, яка зумовлена наявністю переносу заряду через ковалентні зв'язки між йонами металів і кисню. Крім того, каталітична активність перовськітних матеріалів обумовлена можливістю зміни ступенів окиснення перехідних металів і наявністю кисневих вакансій, що сприяє активації окисно-відновних реакцій. Це сприяє швидкому переносу заряду і підвищує загальну ефективність електрохімічних систем на основі матеріалів зі структурою перовськіту.

Загалом, центральним елементом для забезпечення необхідних електрохімічних властивостей $LaMnO_3$ як матеріалу ЕК є марганець. В умовах високих температур і електрохімічних навантажень у структурі $LaMnO_3$ можуть виникати дефекти, пов'язані зі зміною ступенів окиснення марганцю. Рівновага між Mn^{3+} і Mn^{4+} визначає рівень провідності матеріалу. Часткове заміщення йонів La^{3+} йонами Sr^{2+} у структурі $LaMnO_3$ створює нестачу електронів, що спричиняє

часткову зміну валентного стану марганцю з Mn^{3+} на Mn^{4+} . Також введення Sr^{2+} змінює розміри кристалічної ґратки $LaMnO_3$ через різницю в йонних радіусах La^{3+} і Sr^{2+} та зменшує викривлення MnO_6 -октаєдрів, що впливає на кути $Mn-O-Mn$ зв'язків. Таким чином, додавання стронцію Sr^{2+} у А-позицію $LaMnO_3$ значно впливає на його структурні і морфологічні властивості та підвищує електропровідність матеріалу через поєднання механізмів подвійного обміну ($Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$) та появу рухливих електронів.

Перовськітні матеріали мають високу хімічну стабільність і стійкість до деградації при значних циклах використання. Це важливо для електродних матеріалів, які повинні витримувати тисячі циклів зарядки / розрядки без суттєвої втрати ємності. Багато перовськітних матеріалів, таких як $LaMnO_3$ та інші подібні оксиди, можуть бути синтезовані з відносно дешевих і доступних матеріалів. Це робить їх привабливими з точки зору масового виробництва для пристроїв накопичення та зберігання енергії, таких як ЕК. У порівнянні з традиційними матеріалами для електродів ЕК, такими як активоване вугілля, перовськітні сполуки мають переваги у плані регульованих фізико-хімічних властивостей, що дозволяє оптимізувати роботу ЕК. Перспектива використання оксидів рідкісноземельних елементів, таких як La та Sr у структурі перовськіту, полягає в тому, що вони є менш токсичними у порівнянні з іншими матеріалами для пристроїв накопичення та зберігання енергії, що відповідає сучасним екологічним вимогам.

Перспективним напрямком дослідження є також сумісне функціонування матеріалів зі структурою перовськіту та вуглецевих матеріалів в якості електродів ГЕК завдяки їх взаємодоповнюючим властивостям: вуглецеві матеріали забезпечують високу питому поверхню та електропровідність, що дозволяє зберігати великий об'єм заряду, а перовськітні матеріали, з іншого боку, сприяють покращенню псевдоконденсаторних властивостей, збільшуючи загальну ємність систем. По-друге, вуглецеві матеріали мають високу електропровідність, що компенсує недостатню електропровідність деяких перовськітів. У поєднанні з перовськітами це покращує загальну швидкість

зарядки / розрядки конденсаторів. Вуглецеві матеріали також надають механічну стабільність електродам, що дозволяє уникнути деградації перовськітної структури під час циклів зарядки та розрядки. Це збільшує тривалість роботи гібридних конденсаторів. Багато перовськітних матеріалів і вуглецевих компонентів є доступними та екологічно безпечними, що робить їх привабливими для масового застосування у виробництві накопичувачів енергії.

Таким чином, дослідження структурно-морфологічних характеристик матеріалів $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ зі структурою перовськіту та встановлення їх взаємозв'язків з електрохімічними властивостями є актуальною науковою проблемою. Окрім того, дослідження сумісної функціональності перовськітних та вуглецевих матеріалів в якості електродів ГЕК та з'ясування особливостей перебігу електрохімічних процесів в таких системах є важливим науковим завданням, що і визначає актуальність дисертації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертація виконана у наукових лабораторіях кафедри прикладної фізики і матеріалознавства Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Метою дисертації є встановлення взаємозв'язків між методами отримання і структурно-морфологічними характеристиками матеріалів $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ перовськітної структури, та питомими ємнісними параметрами електрохімічних конденсаторів сформованих на їх основі; з'ясування особливостей перебігу електрохімічних процесів в конденсаторах, сформованих на основі матеріалів зі структурою перовськіту та вуглецевих матеріалів.

Згідно поставленої мети було сформульовано наступні наукові **завдання** дослідження:

1. Відпрацювати методику отримання манганіту лантану (LaMnO_3) золь-гель методом у середовищах з різними значеннями рН та встановити вплив середовища отримання гелю на морфологію, агломерацію та розмір отриманих наночастинок.

2. Порівняти структурні та морфологічні характеристики наночастинок $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, синтезованих золь-гель (SG) та методом Печіні (PC).
3. Оцінити вплив йонного заміщення La^{3+} на Sr^{2+} на структуру, розмір кристалітів, ступінь агломерації та питому поверхню перовськітних наночастинок.
4. Дослідити генезис і параметри пористої структури вуглецевих матеріалів, що використовуються як катоди у складі гібридних електрохімічних конденсаторів, у залежності від умов термохімічної активації.
5. Встановити зв'язок між структурно-морфологічними характеристиками та процесами накопичення заряду в електрохімічних системах у водних електролітах (KOH та Li_2SO_4) з електродами на основі матеріалів LaMnO_3 та $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, отриманими методами золь-гель та Печіні.
6. Сформувати гібридний електрохімічний конденсатор асиметричного типу на основі вуглецевий матеріал/електроліт/перовськітний матеріал, визначити їх питомі ємнісні характеристики та вивчити механізми накопичення заряду в даних системах.

Об'єкт дослідження – процеси структуроформування в перовськітних матеріалах $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ при їх отриманні методами хімічного синтезу із розчинів та процеси накопичення заряду в електрохімічних системах, сформованих на їх основі.

Предмет дослідження – структурно-морфологічні та електрохімічні властивості наночастинок LaMnO_3 та $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, отриманих золь-гель методом та методом Печіні, а також вплив умов синтезу та заміщення на функціональні характеристики гібридних електрохімічних конденсаторів, сформованих на їх основі.

Методи дослідження: X-променева дифрактометрія, скануюча електронна мікроскопія, адсорбційна порометрія, імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, гальваностатичний заряд/розряд, засоби візуалізації та математичної обробки експериментальних даних.

Наукова новизна одержаних результатів:

Вперше встановлено вплив рН середовища на формування морфології наночастинок LaMnO_3 , отриманих золь-гель методом, зокрема виявлено, що синтез у лужному середовищі (рН 9) призводить до утворення коралоподібної структури з частинками розміром 40-60 нм та дрібніших агломерованих частинок (15-25 нм) з підвищеною питомою поверхнею, що позитивно впливає на їхні електрохімічні властивості.

Експериментально доведено, що метод Печіні забезпечує утворення наноструктурованих матеріалів $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ зі структурою перовськіту з кращими морфологічними та електрохімічними характеристиками, порівняно з матеріалами, отриманими золь-гель методом. Зокрема, зразки, синтезовані методом Печіні, мають менші розміри частинок, вищу питому поверхню та нижчу ступінь агломерації.

Вперше досліджено електрохімічні характеристики наночастинок LaMnO_3 та $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, синтезованих різними методами, в електролітах на основі KOH та Li_2SO_4 . Встановлено, що зразки, отримані методом Печіні, мають підвищену питому ємність (до 85 Ф/г для LaMnO_3 і до 118 Ф/г для $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ в KOH електроліті) завдяки їхній морфології та змішаному валентному стану $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

Вперше реалізовано створення гібридних електрохімічних конденсаторів на основі наночастинок $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ як анодного компонента та пористого вуглецевого матеріалу як катода. Досягнуто максимального значення питомої ємності 165 Ф/г при використанні $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (PC), що свідчить про ефективність таких матеріалів для застосувань у пристроях накопичення енергії.

Встановлено вплив йонного заміщення La^{3+} на Sr^{2+} у кристалічній ґратці LaMnO_3 на електрофізичні властивості наноматеріалів. Показано, що така заміна сприяє утворенню змішаного валентного стану $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ і покращує електропровідність за рахунок механізму подвійного обміну, що суттєво підвищує електрохімічну ємність композитів.

Практичне значення:

Результати дисертації можуть бути основою для подальших наукових досліджень та розробки нових електродних матеріалів на основі заміщених перовськітних матеріалів, задля збільшення електрохімічних показників пристроїв накопичення та зберігання енергії. Результати дисертації можуть мати важливий внесок у розвиток нових енергоефективних технологій, знизити вартість та підвищити ефективність пристроїв накопичення та зберігання енергії. Представлені в роботі підходи та методи можуть бути використані (і вже частково використовуються) при навчанні студентів природничих та технічних спеціальностей.

Особистий внесок здобувача полягає у встановленні закономірностей між структурно-морфологічними та електрохімічними властивостями досліджуваних перовськітних матеріалів $(La, Sr)MnO_3$; виборі методів синтезу [165, 178, 179]; проведенні синтезу перовськітних та вуглецевих матеріалів [165, 178, 179]; дослідженні впливу заміщення на структуру та питомі ємнісні параметри перовськітних матеріалів [165]; проведенні електрохімічних досліджень отриманих перовськітних та вуглецевих матеріалів, та визначенні характеристик ГЕК сформованих на їх основі [53, 165, 179]; опрацюванні отриманих результатів та їх аналізі [53, 165, 178, 179].

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації було оприлюднено на XIII Rzeszowskiej Konferencji Młodych Fizyków (7-8 June 2018), XVII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (20-25 May 2019), Онлайн конференції з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання-2021” (5-7 April 2021), IX International Conference “Nanotechnologies and Nanomaterials” (NANO-2021) (25-27 August 2021), XVIII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (11-16 October 2021), Conference of Young Scientists IGIC-2021 V.I.Vernadsky IGIC of NAS of Ukraine (24-25 November 2021), XV Міжнародній науково-практичній конференції магістрантів та аспірантів “Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених” (1-3 грудня 2021), XV Rzeszowskiej

Konferencji Młodych Fizyków (1 July 2022), XIX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (9-14 October 2023), International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA-2024 (14-16 May 2024), XI-th International Conference “Topical Problems of Semiconductors Physics” (27-31 May 2024).

Публікації. Матеріали дисертації викладені в 16 наукових публікаціях, зокрема в 4 статтях у фахових наукових журналах, які індексуються наукометричною базою Scopus, та 12 тезах міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається із анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатку. Загальний обсяг дисертації складає 198 сторінок, містить 103 рисунки, 44 формули, 10 таблиць та 199 бібліографічних посилань.

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРИ, ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА МЕТОДІВ СИНТЕЗУ ПЕРОВСЬКІТНИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1. Особливості структури перовськітних матеріалів та їх властивості

Структурний тип перовськіту походить від назви мінералу CaTiO_3 , який вперше було описано в 1839 році німецьким мінерологом і геологом Густавом Розі. Рядом авторів [1] в 1957 році було встановлено структуру синтетичного CaTiO_3 і виявлено, що кристал належить до ромбічної сингонії просторової групи $Pbnm$.

Перовськіти з загальною формулою ABO_3 привертають значний інтерес через унікальні структурні властивості. Ідеальна структура перовськіту ABO_3 має просторову групу симетрії $Rm\bar{3}m$ кубічної елементарної комірки. Катіон А типу розташований в центрі куба і оточений 12-ма аніонами O^{2-} , утворюючи кубооктаедр (рис.1.1, а). Катіон В типу оточений 6-ма аніонами O^{2-} , утворюючи октаедр (рис.1.1, б).

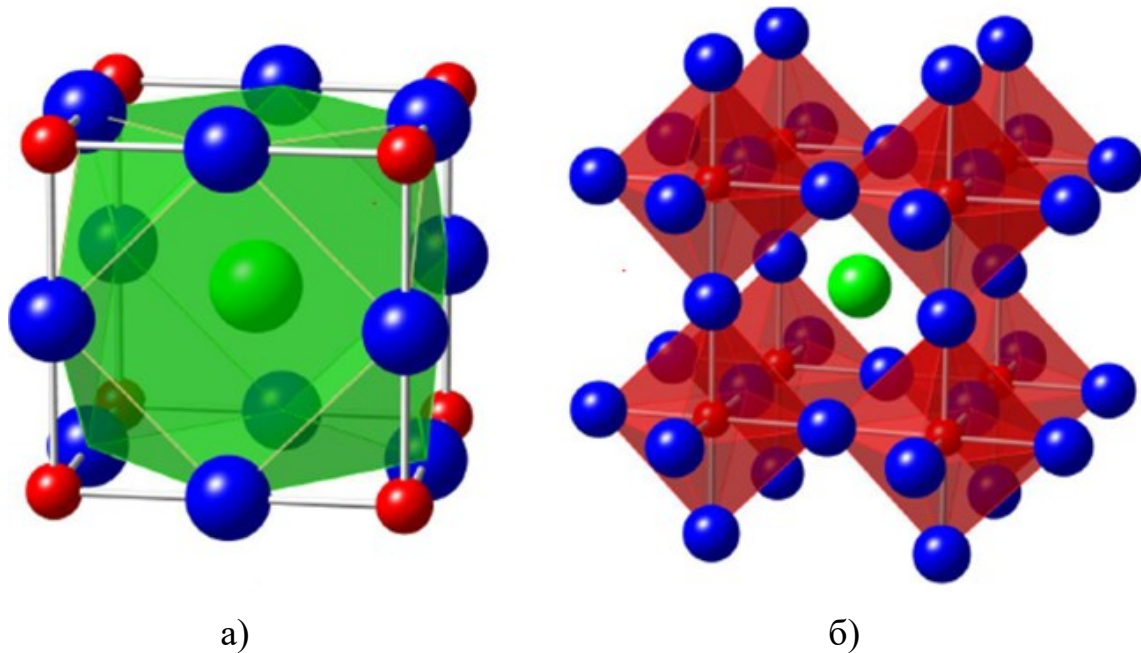


Рис. 1.1. Кубооктаедрична координація катіона А (а) та октаедрична координація катіона В у ідеальній структурі перовськіту (б) [2]

Невідповідність розмірів катіонів А і В типу [3], присутність точкових дефектів чи ян-теллерівське спотворення можуть бути причиною викривлення кристалічної ґратки структури перовськіту [4].

Стійкість чи спотворення кристалічної структури перовськітів можна визначити за допомогою фактору толерантності Гольдшмідта [5]:

$$t = \frac{r_{A+}r_{O^{2-}}}{\sqrt{2}(r_{B+}r_{O^{2-}})} \quad (1.1)$$

де r_A, r_B, r_O – йонні радіуси катіонів А і В типу та аніона O^{2-} .

Якщо фактор толерантності лежить в межах $0,8 \leq t \leq 1,05$ то сполуки мають структуру перовськіту [6]. Для невикривленої кубічної ґратки $t=1$. При значеннях фактору толерантності, що знаходиться за межами інтервалу ($0,8 \leq t \leq 1,05$) структура перовськіту порушується і може набувати ромбоедричного (рис.1.2, б), тетрагонального (рис.1.2,в) чи орторомбічного (рис.1.2, г) викривлення [7, 8].

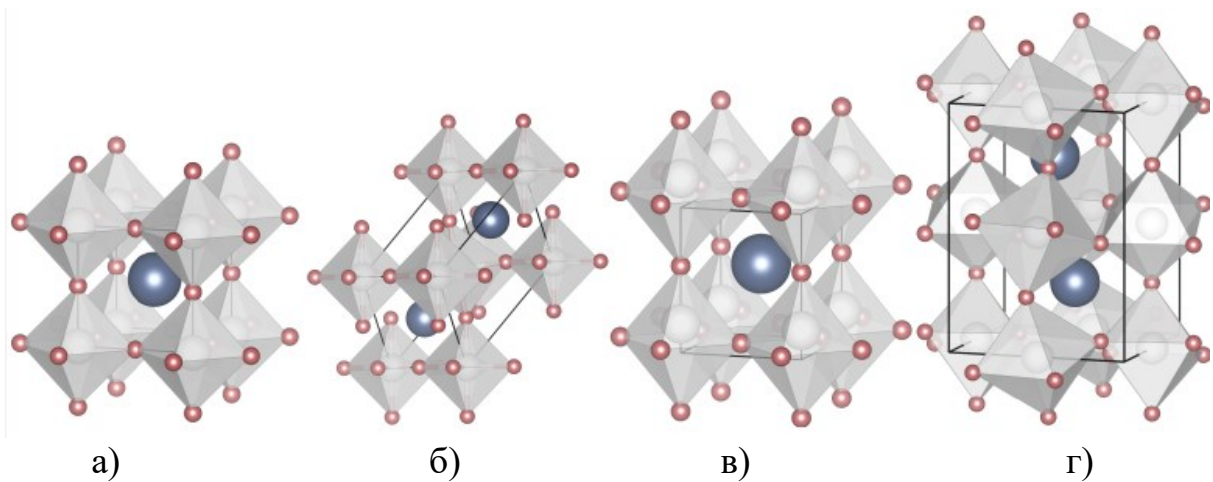


Рис. 1.2. Види спотворення у структурі перовськіту: ідеальна кубічна структура ($Pm\bar{3}m$) (а), ромбоедричне ($R\bar{3}c$) (б), тетрагональне ($P4mm$) (в) та орторомбічне ($Pnma$) (г) викривлення. Сині атоми – це каніони А-позиції, білі – катіони В позиції, які вбудовані в октаедри кисню (червоні) [8]

Серед матеріалів зі структурою перовськіту особливу увагу викликають манганіти рідкісноземельних елементів $AMnO_3$, де позицію А займає рідкісноземельний йон, наприклад La, Sr, Nd та ін. [5]. Характерною особливістю для матеріалів, що мають структуру перовськіту, є наявність структурних деформацій, що спричинені ефектом Яна-Теллера чи точковими дефектами вакансійного типу [9]. У вільному просторі енергія 3d-орбіталей йона марганцю Mn^{3+} вироджується. Коли йон марганцю оточують шість йонів кисню, то створюється енергетичне поле, під дією якого п'ятикратно вироджені 3d-орбіталі розщеплюються на t_{2g} і e_g рівні. t_{2g} -рівень складається з трьох d-орбіталей (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), для яких характерне низьке перекриття з 2p-орбіталлю кисню та e_g -рівень, який складається з двох d-орбіталей ($d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-y^2}$), що характеризуються більшою енергією в порівнянні з t_{2g} орбіталлю, яка обумовлена більшим перекриттям з 2p-орбіталлю кисню (рис.1.3) [10].

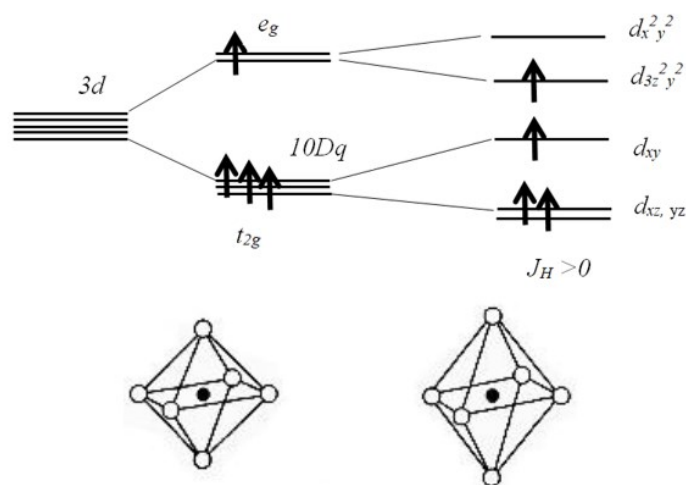


Рис. 1.3. Схематичне зображення розщеплення енергетичних рівнів йона марганцю в октаедричному оточенні

Кристалічне поле виникає внаслідок октаедричного оточення йона марганцю лігандами кисню MnO_6 . Для мінімізації енергії відбувається викривлення октаедра (рис.1.3), що в свою чергу призводить до розщеплення як t_{2g} -рівня так і e_g -рівня. Величина розщеплення між нижнім t_{2g} -рівнем та верхнім e_g - рівнем становить $10Dq \sim 1,5$ еВ [2]. В залежності від кристалічного поля $10Dq$ та

хундівського обміну J_H для йона Mn^{3+} , згідно з правилом Хунда, характерні як високоспінові так і низькоспінові стани [11].

Змінюючи розмір катіону в А-позиції або хімічним легуванням зразків можна змінювати ступені викривлення Яна-Теллера. Якщо А-позицію займають двовалентні катіони (Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), тоді валентність йона марганцю Mn^{3+} і Mn^{4+} . Внутрішньо атомна кореляція для йонів Mn^{3+} і Mn^{4+} призводить до паралельного розташування електронних спінів. Йони Mn^{3+} і Mn^{4+} мають електронну конфігурацію та спін $3d^4(t_{2g}^3 e_g^1)$ ($S=2$) і $3d^3(t_{2g}^3)$ ($S=3/2$) відповідно, а магнітні моменти дорівнюють $4\mu_B$ та $3\mu_B$ [9]. Як наслідок, енергія Mn^{3+} зменшується, а Mn^{4+} залишається незмінною, тому Mn^{3+} значно сильніше деформують кисневий октаедр в порівнянні з Mn^{4+} .

Дослідження властивостей перовськітних матеріалів розпочалося ще в 1950-х роках, завдяки вивченню взаємозв'язку металічної провідності та феромагнітного впорядкування даних сполук і створення теорії подвійного обміну [12]. Між локалізованим спіном (t_{2g}) та нелокалізованим електроном (e_g) (рис.1.3) виникає сильний внутрішньоатомний обмін, внаслідок чого спін електрона стає паралельно спіну йона. В такому випадку, коли всі спіни йонів розташовуються в одному напрямку, електрон може вільно переміщуватися від вузла до вузла ґратки, зменшуючи таким чином повну енергію системи [13]. Феромагнітне впорядкування

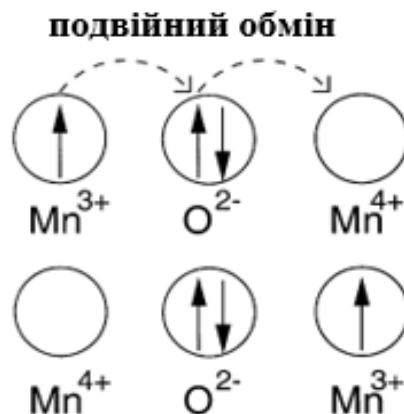


Рис. 1.4. Схематичне зображення процесу подвійного обміну між різновалентними йонами марганцю [14]

між двома сусідніми спінами йонів марганцю виникає внаслідок подвійного переходу електрона через йон кисню (рис. 1.4).

За допомогою теорії подвійного обміну можна кількісно пояснити деяку частину взаємозв'язку між електропровідністю, феромагнетизмом і рівнем легування в сполуках зі змішаною валентністю.

На початку 1990-х років великий спектр дослідження матеріалів зі структурою перовськіту був зумовлений наявністю в цих сполуках ефекту гігантського магнітоопору, який є наслідком зміни електричного опору під дією зовнішнього магнітного поля [15]. Завдяки ефекту гігантського магнітоопору сполуки зі структурою перовськіту розглядають як перспективні матеріали для розробки нового покоління магнітних сенсорів і пристроїв зчитування магнітної інформації [16].

1.2. Властивості та області застосування матеріалів зі структурою перовськіту

Матеріали зі структурою перовськіту характеризуються широким спектром фізичних та хімічних властивостей, що зумовлює їх різноманітне застосування. Особливий інтерес для дослідження, завдяки своїм електричним та магнітним властивостям, викликають манганіти лужноземельних і рідкісноземельних металів.

Магнітні властивості

Для перовськітних манганітів – матеріалів на основі RMnO_3 , де R – рідкісноземельний елемент, за певних умов реалізуються переходи від парамагнітного ізолюючого чи слабопровідного стану до стану феромагнетика [17]. Магнітні властивості манганітів спричинені обмінною взаємодією між йонами Mn. Перенесення заряду в ланцюзі Mn-O-Mn залежить від взаємної орієнтації магнітних моментів йонів марганцю. Часткове заміщення рідкісноземельних елементів R^{3+} елементами меншої валентності чи створення

кисневих вакансій є основною умовою для досягнення високих значень магнітного опору. У таких матеріалах електрони 3d-оболонки марганцю, окрім магнітного обміну, беруть участь і в процесах перенесення заряду, тому електрична провідність є залежною від магнітного стану матеріалів. Зміна температури є причиною переходу парамагнітного стану у феромагнітний, який є сумісним з переходом від напівпровідного стану до металічного [18]. У феромагнітному стані спостерігається розщеплення хундівської енергії між станами йонів з різними повними спінами, яка є більшою за енергію Фермі металу. Тому електрони, що відповідають за провідність, набувають спінової поляризації, а магнітний опір сягає високих значень. Цю властивість називають гігантським магнітним опором. Пояснення явища гігантського магнітного опору в манганітах дає теорія подвійного обміну. На відміну від LaMnO_3 та SrMnO_3 , які проявляють антиферомагнітні властивості [19], стронцій-заміщені манганіти лантану проявляють феромагнітні властивості, а їх намагніченість та температура Кюрі залежать від концентрації Sr^{2+} [20]. Тому перовськітні матеріали на основі марганцю, які володіють гігантським магнітним опором, що дозволяє їм змінювати свій електричний опір у присутності магнітного поля, є широко дослідженими [21].

Завдяки гігантському магнітному опором наночастинки манганітів мають широке використання в електроніці та медицині. Широкого застосування заміщені манганіти лантану $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ набули в якості перспективних матеріалів для розроблення нового покоління магнітних пристроїв зчитування, як елементи чутливих сенсорів для магнітного запису та інших різноманітних застосувань у пристроях спінтроники [22, 23].

Здатність магнітних наночастинок нагріватися під дією змінного зовнішнього магнітного поля застосовується в одному з методів лікування онкологічних захворювань – магнітній гіпертермії [24]. Дослідники [25] показали, що наночастинки заміщених манганітів $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ є перспективними для використання у гіпертермії, адже дозволяють мінімізувати шкідливий вплив

підвищеної температури на ті тканини організму, які межують із враженими онкологічним захворюванням.

Фотокаталітичні властивості

Фотокаталітичні технології очищення води і повітря знаходять широке практичне використання. Їх перспективність зумовлена простотою, економічністю, можливістю використання сонячного світла, яке є вкрай важливим для майбутнього, коли енергозберігаючі технології матимуть важливу перевагу.

Фотокаталізатори на основі перовськіту представляють значний інтерес у галузі фотокаталізу. Наночастинки заміщеного манганіту $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ на основі оптичних досліджень, включаючи обчислення енергії забороненої зони ($\sim 2,4$ eV), використовуються як каталізатор фотокаталітичної активності, тому вважаються перспективним кандидатом для фотокаталітичних процесів [26]. $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ є одним із матеріалів, які мають сильну властивість фотопоглинання в ультрафіолетовій та видимій частинах сонячного світла [27].

Орторомбічні рідкісноземельні манганіти LnMnO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ і Dy), які використовуються як фотокаталізатори для окиснення води, володіють досить хорошими фотокаталітичними властивостями [28]. Важливим фактором для фотокаталізу в орторомбічних манганітах є наявність Mn^{3+} йонів у спотвореному октаедричному середовищі.

Манганіти мають різноманітні фізичні властивості, пов'язані з двообмінною взаємодією пар $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ і сильною електрон-фононою взаємодією, відомою як ефект Яна-Теллера [30]. Процес заміщення впливає на кількість електронів у $3d$ -зоні, міжатомні відстані та кути зв'язку. Заміщення частини йонів La^{3+} (заміщення А-позиції) йонами Sr^{2+} у LaMnO_3 індукує рухливі дірки в e_g -зоні поблизу рівня Фермі, що впливає на електронну провідність та процес подвійного обміну [13]. Структура перовськіту може зазнавати деформацій при заміщенні стронцієм, що впливає на кристалічні параметри і симетрію ґратки. Ці структурні зміни можуть також впливати на магнітні та електронні властивості матеріалу.

Автори [29] досліджували вплив заміщення сполуки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ стронцієм Sr^{2+} у межах $0,0 < x < 0,5$ на фотокаталітичну поведінку та спостерігали, що фотокаталітичне виробництво кисню збільшується зі збільшенням заміщення до 0,3 %, а потім зменшується. Ця тенденція добре поєднується зі значеннями питомого опору системи. Проте, виявлено, що між провідністю та наявністю дірок у системі існує сильна кореляція. Вдосконалення можна досягнути при введенні в систему оксиду графену, який діє як поглинач електронів, ефективно розділяючи електрони та дірки в системі та покращує

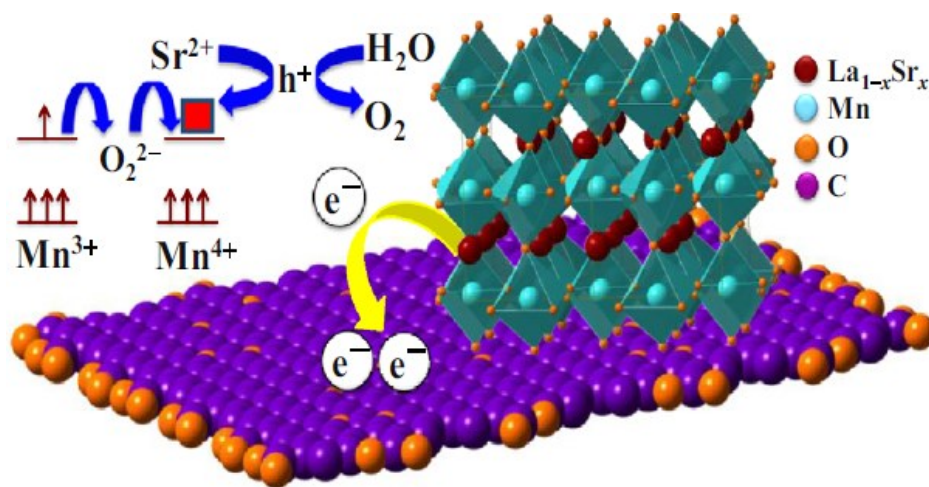


Рис. 1.5. Схема ефекту легування стронцієм і подальшого поділу зарядів за рахунок електронно-акцепторної здатності оксиду графену [29]

фотокаталітичні властивості. Схема такого ефекту заміщення стронцієм і подальшого поділу зарядів за рахунок електронно-акцепторної здатності оксиду графену показана на рис.1.5.

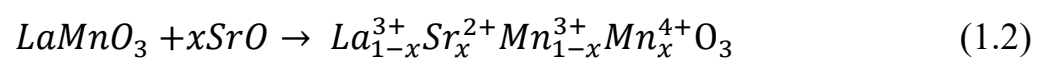
Електродні матеріали на основі перовськітів для паливних елементів та батарей

Порівняно з традиційними тепловими електростанціями, твердооксидні паливні елементи (SOFC) є найефективнішою та екологічно чистою технологією перетворення енергії на електроенергію з таких видів палива, як водень і природний газ. Ефективність роботи твердооксидного паливного елемента залежить від електропровідності, хімічної та термічної стабільності,

електрохімічних характеристик компонентів комірки. Тому актуальним є дослідження нових матеріалів електродів з високою продуктивністю та стабільністю для ефективної роботи твердооксидних паливних елементів. Серед різноманітних катодних матеріалів найбільш дослідженими є заміщені перовськіти лантану-стронцію (LSMO) [31]. Ефективність поляризації та електрохімічна активність катодів на основі LSMO залежать від складу, мікроструктури, взаємодії системи електрод/електроліт і ефекту активації. Важливою функцією катода для твердооксидного паливного елемента є забезпечення активних центрів для поглинання кисню та дифузії до трифазної межі, де може відбуватися електрохімічне відновлення кисню. У цьому процесі Mn може регулювати свою валентність відповідно до середнього хімічного складу, стехіометрії кисню та співвідношення (La, Sr) до Mn [32].

Реакційний процес відновлення кисню залежить від провідності матеріалу електрода та електроліту. Якщо матеріал електрода має змішану провідність (електронну та йонну), то кисень може транспортуватися через основну частину електрода, а зона реакції розширюється за межі розділу електрод/електроліт.

Електропровідність та каталітична активність манганіту лантану LaMnO_3 значно підвищуються коли La^{3+} частково заміщують Sr^{2+} , Ca^{2+} та іншими елементами, внаслідок чого збільшується концентрація Mn^{4+} у структурі. Серед лужноземельних легуючих домішок найкращим для застосувань у твердопаливних елементах є Sr^{2+} , тому що отримана перовськітна структура утворює стійкі сполуки з високою провідністю в окиснювальній атмосфері, що знаходиться на катоді [33]. Коли La^{3+} у А-позиції заміщується Sr^{2+} , то у В-позиції утворюється електронна дірка, а підтримка електронейтральності такої сполуки призводить до збільшення електропровідності [31]:



Аналізуючи дослідження щодо застосування матеріалів для покращення ефективності роботи твердооксидних паливних елементів, можна стверджувати, що катодні матеріали на основі манганітів посідають важливе місце [34 – 36].

Також матеріали зі структурою перовськіту широко застосовуються як електродні матеріали для твердотільних повітряно-цинкових [37], літій-повітряних [38], алюміній-повітряних [39] та інших [40] метал-повітряних батарей, а також для літій йонних батарей [41].

Сонячні елементи на основі перовськітних матеріалів

Сонячна енергетика сьогодні активно використовується, оскільки попит на електроенергію та її вартість у мережі постійно підвищуються. Для перетворення сонячної енергії в електроенергію використовують сонячні батареї (елементи), основним елементом яких є фотоелектричний модуль. Основним напівпровідниковим матеріалом, який використовується в сонячних панелях є кремній, проте сам процес очищення кремнію є дуже енергозатратним та супроводжується великими викидами вуглекислого газу в атмосферу. Як альтернативу для створення напівпровідників, які за властивостями подібні до кремнію, вчені почали використовувати перовськітні матеріали [42-45], оскільки гнучкість їх складу можна змінювати так, щоб ідеально відповідати сонячному спектру.

Автори [46] представили новий клас перетворювачів енергії на основі гексагональних рідкісноземельних тонких плівок манганіту $h\text{-RMnO}_3$, де $R = \text{Lu}, \text{Y}$ (рис.1.6). Було встановлено, що такі матеріали демонструють майже ідеальну заборонену зону $\sim 1,55$ eV. Сонячні елементи з гетеропереходом ІТО/ $h\text{-LuMnO}_3/\text{Pt}$ (де ІТО позначає прозорий верхній електродний шар оксиду індію та олова) демонструє оптимальну ефективну потужність 0,11%, коли товщина сегнетоелектричного шару $h\text{-LuMnO}_3$ становить 150 нм.

Досліджуючи ефективність стронцій-заміщеного манганіту $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$, як матеріалу для сонячного елемента, отриманого цитратним методом (методом Печіні), автори [47] встановили, що на продуктивність роботи такого пристрою впливають морфологія поверхні, пористість та розмір частинок.

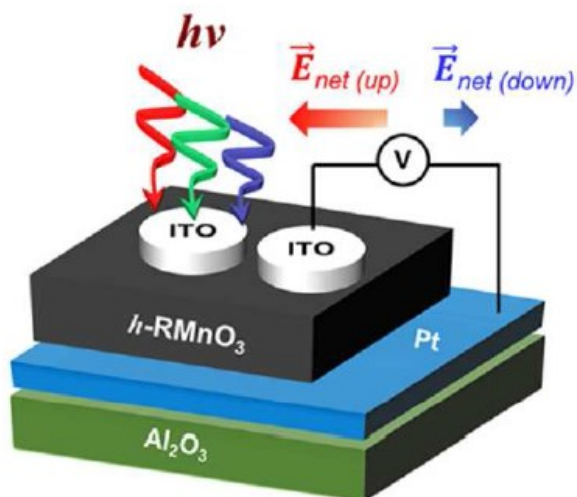


Рис. 1.6. Схематичне зображення гетероперехідного ITO/*h*-RMO/Pt сонячного елемента [46]

У роботі [48] автори досліджують манганіт $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ в якості протиелектроду для сенсibiliзованих барвником сонячних елементів. Перевагою використання перовськітних матеріалів в порівнянні з платиновими електродами вбачають у його низькій вартості, простоті отримання золь-гель методом та електрокаталітичній активності, яка обумовлена стабільністю гібридних йонів $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$.

Порівняно недавно почалися активні дослідження перовськітних структур в якості матеріалів термохімічних накопичувачів енергії для виробництва та зберігання електроенергії, зокрема $\text{CaAl}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ [49].

Таким чином, пошук нових оксидних матеріалів на основі перовськітів є перспективним для застосування у вискоефективних сонячних та термохімічних елементах.

1.3. Перспективність застосування сполук зі структурою перовськіту в якості електродних матеріалів електрохімічних конденсаторів

Електрохімічні конденсатори є одними з перспективних накопичувачів електричної енергії і працюють за принципом заряду/розряду подвійного електричного шару (ПЕШ). Електричний двошаровий конденсатор (рис.1.7, а)

використовує подвійний шар, утворений на межі електрод/електроліт, де електричні заряди накопичуються на поверхнях електродів, а йони протилежного заряду розташовуються зі сторони електроліту [50]. Для високого накопичення заряду електродні матеріали таких конденсаторів повинні мати велику площу поверхні та відповідну структуру пор для змочування електроліту і швидкого руху йонів. На даний час в якості електродних матеріалів для електрохімічних двошарових конденсаторів широко використовують вуглець. Вуглецеві матеріали демонструють відносно високу питому енергію та потужність, а також здатність працювати при значній кількості циклів заряду/розряду [51, 52]. Хоча вуглеці володіють великою площею поверхні, їхнє застосування у двошарових конденсаторах залишається обмеженим через розмір пор.

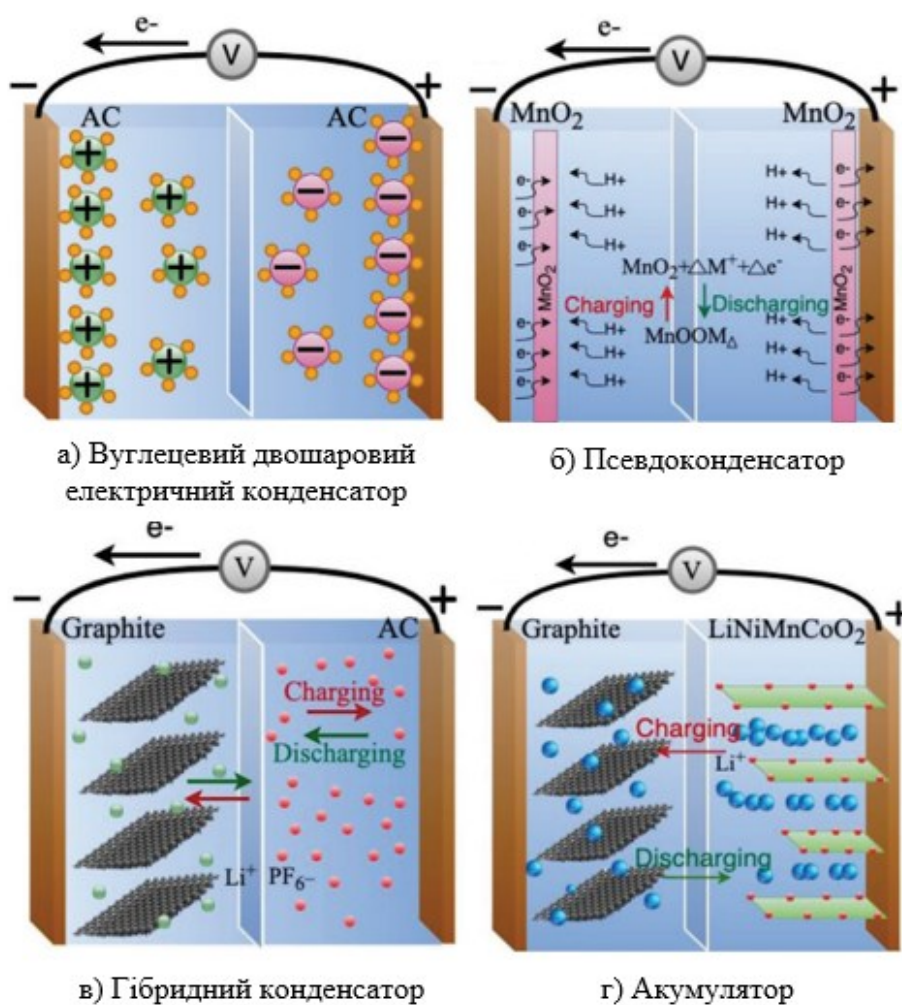


Рис. 1.7. Схематичне зображення електрохімічних систем

Ще одним типом суперконденсаторів є псевдоконденсатори, які теж складаються з двох електродів розділених електролітом (рис.1.7, б). Псевдоємність досягається фарадеївським переносом заряду електрона за допомогою окисно-відновних реакцій, інтеркаляції або електросорбції. Найчастіше для псевдоконденсаторів використовуються електроди з оксидів перехідних металів [53, 54] або провідні полімерні електроди [55] з високою електрохімічною ємністю. Проте існують певні обмеження щодо збільшення питомої енергії таких накопичувачів енергії через циклічність процесів заряду/розряду [56].

Останнім часом електрохімічні технології зберігання енергії значно вдосконалилися завдяки розробці нових електродних матеріалів і високотехнологічного дизайну пристроїв на основі фарадеївського перенесення заряду за допомогою окисно-відновних реакцій. Це стало основним поштовхом для реалізації нестандартних рішень щодо вирішення проблеми відносно невеликої кількості циклів заряду/розряду, недостатньо високої питомої потужності та питомої енергії акумуляторних батарей. Одним з таких нестандартних рішень є концепція гібридного електрохімічного конденсатора (ГЕК) (рис.1.7, в), що являє собою змішану батарейно-конденсаторну електрохімічну систему. ГЕК демонструють значний потенціал, оскільки складаються з двох електродів, виготовлених із різних матеріалів. Для ГЕК характерні два механізми накопичення заряду: фарадеївський процес та подвійний електричний шар (ПЕШ). Перший механізм здійснюється за рахунок окисно-відновної реакції на поверхні електрода за допомогою йонного процесу інтеркаляції/деінтеркаляції [58]. Другий механізм характеризується утворенням подвійного електричного шару на межі розділу електродного матеріалу та електроліту [59]. Завдяки таким двом різним механізмам накопичення заряду ГЕК можуть досягати значно вищої густини енергії та потужності, ніж подвійні вуглецеві конденсатори, без зниження циклічної стабільності, як у псевдоконденсаторах.

В залежності від конфігурації електродів гібридні конденсатори поділяють на три типи [60]:

- асиметричні гібридні конденсатори;
- композитні гібридні конденсатори;
- гібридні конденсатори батарейного типу.

В асиметричних ГЕК для негативного електроду використовують матеріал на основі вуглецю, а для позитивного – полімерні матеріали, оксиди металів та інші псевдоємнісні матеріали [61].

В композитних гібридних конденсаторах для електродних матеріалів використовують композити на основі вуглецю та електропровідних полімерних або металооксидних матеріалів. Тобто в одному електроді можуть відбуватися як фізичні, так і хімічні механізми накопичення заряду [50].

Гібридні конденсатори батарейного типу теж складаються з двох різних електродів: електроду суперконденсатора та електроду батареї. Завдяки поєднанню енергетичних характеристик акумулятора із потужністю, терміном служби та часом зарядки суперконденсатора, збільшується ємність таких систем [60]. ГЕК батарейного типу можуть зайняти важливе місце між суперконденсаторами та батареями, але оскільки експериментальних даних по таких пристроях мало, то для вивчення їх повного потенціалу потрібні додаткові дослідження [62].

Протягом останніх десятиліть широкого спектру досліджень набуло застосування перовськітів у якості електродних матеріалів суперконденсаторів [63-65], оскільки вони є екологічно й економічно доступними та володіють достатньо високими електрохімічними показниками [66]. Однак, задля вирішення проблеми циклічної здатності, збільшення значень питомої ємності та густини енергії ЕК, виникає потреба в отриманні та дослідженні нових електродних матеріалів для ЕК з наперед заданими властивостями. Потреба збільшення ємності та стабільності заряд/розрядного циклу є основними причинами для пошуку нових електродних матеріалів. Останнім часом, як електродному матеріалу для електрохімічних конденсаторів, велику увагу приділяють матеріалам зі структурою перовськіту. Близько 90 % елементів періодичної системи можуть бути катіонами в оксидах перовськіту типу ABO_3

[67] (рис. 1.8). Роль елемента в А-позиції полягає у підвищенні термодинамічної стабільності, а в позиції В – у регулюванні електрохімічних реакцій. Для застосування перовськітів в якості електродів суперконденсаторів основними катіонами в А-позиції є лужноземельні (такі як Sr і Ba) і рідкісноземельні метали (такі як La і Sm), а катіоном у В-позиції зазвичай є перехідні метали (такі як Mn, Co та Ni) [68].

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn								
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

використання елемента в А-позиції
 використання елемента в В-позиції
 використання елемента в А- та В-позиціях

Рис. 1.8. Елементи в оксидах перовськіту типу ABO_3 [68]

Унікальна структура перовськітних матеріалів дозволяє покращувати ємність матеріалу через наявність вакансій в катіонній і аніонній підгратках. Ємність таких матеріалів можна генерувати завдяки зміні ступенів окиснення перехідного металу. Наприклад, сполука $LaMnO_3$ стехіометричного складу містить тільки катіони Mn^{3+} , а порушення стехіометрії призводить до зміни валентності у деякої частини катіонів марганцю [69]. Перетворення Mn^{3+} в Mn^{4+} можна досягти присутністю нестехіометричного кисню δ в нелегованих манганітах $LaMnO_{3+\delta}$. У нестехіометричній сполуці $LaMnO_{3+\delta}$ марганець перебуває у трьох станах Mn^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} . Кисневий індекс для манганітів лежить в межах від 2,5 до 3,29 [70]. Надлишок кисню ($\delta > 0$) в сполуці призводить до збільшення вмісту йонів Mn^{4+} , а при дефіциті кисню ($\delta < 0$) утворюються

аніонні вакансії, і частина йонів Mn^{4+} відновлюється до Mn^{3+} . Вакансії кисню є важливою характеристикою структури перовськітного матеріалу, яка значно впливає на показники питомої ємності наночастинок $LaMnO_3$ [71]. Автори роботи [72] повідомляють, що електрохімічні характеристики матеріалу $LaMnO_3$ можна покращити завдяки пористості структури, яка залежить від методу синтезу матеріалу. Мезопори та мікропори у високопористому $LaMnO_3$ створюють канали для дифузії електролітів. Відповідно швидка кінетика передачі заряду призводить до збільшення електрохімічної ємності.

Перовськіти зі змішаною валентністю, що містять йони тривалентних лантаноїдів в А-позиції, такі як $LaMnO_3$ [73], $LaCoO_3$ [74], $LaFeO_3$ [75] тощо, широко використовуються як електродні матеріали для суперконденсаторів.

Також в якості електродних матеріалів суперконденсаторів активно досліджуються перовськіти з двовалентними йонами Sr в А-позиції $SrBO_3$ (де B = Mn, Co, Fe, Ru тощо) [76, 77]. Оксиди перовськіту на основі стронцію привернули значну увагу дослідників як електродні матеріали для суперконденсаторів через їх природну поширеність, високу йонну та електронну провідність, а також стійкість до циклів окиснення-відновлення [78]. Перовськіти на основі стронцію, такі як $SrCoO_{2.5}$, $SrMnO_3$ і $SrTiO_3$ демонструють високий потенціал як електродні матеріали для суперконденсаторів. Автори роботи [79] методом твердофазного синтезу отримали $SrCoO_{2.5}$ орторомбічної структури та досліджували його електрохімічні властивості як електродного матеріалу для суперконденсаторів, продемонструвавши питому ємність 168,5 Ф/г. Геордж та інші [80] за допомогою золь-гель електроспінінгу з подальшим відпалом при 600°C, 700°C, 800°C отримали нановолокна $SrMnO_3$. Ними було виявлено, що нановолокна $SrMnO_3$ відпалені при 700°C складаються з найдрібніших частинок та мають пористу структуру, що спостерігається із представлених СЕМ зображень (рис.1.9).

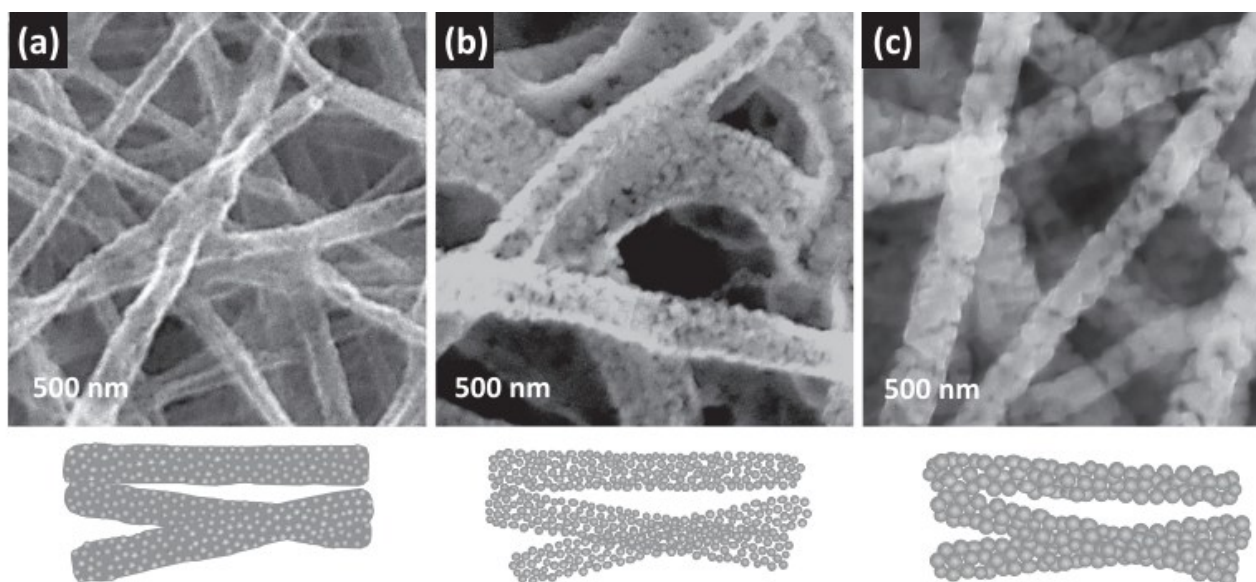


Рис. 1.9. СЕМ зображення та схематичні ілюстрації текстури нановолокон SrMnO_3 , отриманих при 600 °C (а), 700 °C (б) і 800 °C (в) [80]

Автори зазначають, що найвищу питому ємність має зразок $\text{SrMnO}_3/700$, що видно із представлених даних циклічної вольтамперометрії та кривих заряду/розряду для нановолокон SrMnO_3 (рис. 1.10).

Ймовірно, високі значення ємності зразка $\text{SrMnO}_3/700$ (321,7 $\Phi/\text{г}$) в порівнянні з $\text{SrMnO}_3/600$ (235,6 $\Phi/\text{г}$) та $\text{SrMnO}_3/800$ (272,7 $\Phi/\text{г}$) пов'язані з кращими морфологічними і структурними параметрами, такими як площа поверхні, розмір пор і розмір кристалітів. Висока пористість і площа поверхні

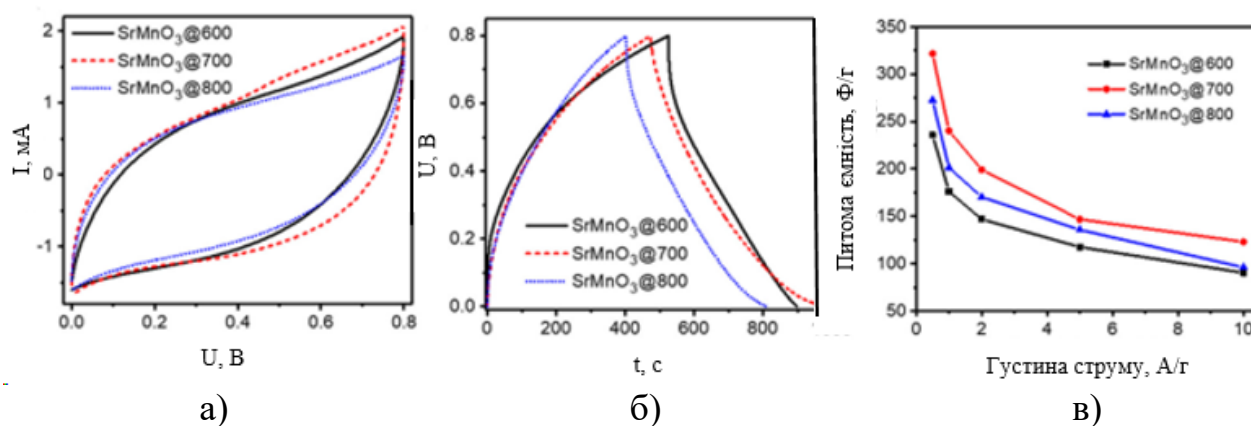


Рис. 1.10. Криві циклічної вольтамперометрії при швидкості сканування 10 мВ/с (а), заряд-розрядні криві при густині струму 0,5 А/г (б) та питома ємність (в) нановолокон SrMnO_3 , отриманих при різних температурах [80]

покращують ємність подвійного шару за рахунок більшої дифузії йонів і адсорбції в процесі заряду/розряду. Крім того, при високій пористості спостерігається наявність достатньої кількості електрохімічно активних центрів, які можуть утримувати достатньо йонів електроліту [81].

Важливою та ефективною стратегією збільшення ємності перовськітних матеріалів є збільшення кількості кисневих вакансій. Для перовськітних матеріалів кількість кисневих вакансій залежить від їх структури та складу. Збільшення концентрації кисневих вакансій у матеріалах зі структурою перовськіту можна досягти трьома способами:

- модулюванням стехіометрії аніонів чи катіонів;
- легуванням А-позиції;
- легуванням В-позиції.

Явище нестехіометрії у перовськітах виникає внаслідок дефіциту ($ABO_{3-\delta}$) або надлишку ($ABO_{3+\delta}$) аніона, або дефіциту катіона в А/В – позиціях [5]. Модулювання стехіометрії аніона або катіона має важливе значення для підвищення електрохімічних характеристик матеріалів, завдяки генеруванню кисневих вакансій [82]. Ельсідіг та інші [71] отримали серію $LaMn_{1\pm x}O_3$ зразків контролюючи молярні співвідношення La/Mn (0,90, 0,95, 1, 1,05 і 1,1) та досліджували їхні електрохімічні параметри. Порівнюючи нестехіометричні зразки зі стехіометричним $LaMnO_3$, автори встановили, що у зразках спостерігаються значні відмінності в кількості йонів Mn^{4+} та кисневих вакансій, які покращують провідність і створюють додаткові місця для прийому більшої кількості йонів з електроліту і, отже, покращують електрохімічні характеристики. Зокрема, найкращу питому ємність (202,1 $mA \cdot год/г$ при 1 А/г) показав зразок $LaMn_{1,1}O_3$.

Продуктивність електрохімічних конденсаторів на основі перовськітів тісно пов'язана з елементом В-позиції перехідного металу. Елементи А-позиції (лантанноїди або лужноземельні елементи) є інертними для окисно-відновних реакцій, проте значно впливають на електронну структуру матеріалів. Легування лантановмісних перовськітів в А-позиції низьковалентними катіонами (Sr^{2+} ,

Ca^{2+}), наприклад $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ [83], $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ [84], $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ [85] створює додаткові кисневі вакансії та зміщує значну частину йонів у В-позиції перехідних металів до нестабільних ступенів окиснення і, відповідно, посилює продуктивність суперконденсатора.

Ванг та інші у роботі [84] за допомогою методів циклічної вольтамперометрії, гальваностатичного заряду/розряду та спектроскопії електрохімічного імпедансу в 1 М КОН електроліті досліджували і порівнювали електрохімічні параметри LaMnO_3 та $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$. З представлених результатів (рис.1.11) можна побачити, що допування Sr в А-позиції призводить до збільшення

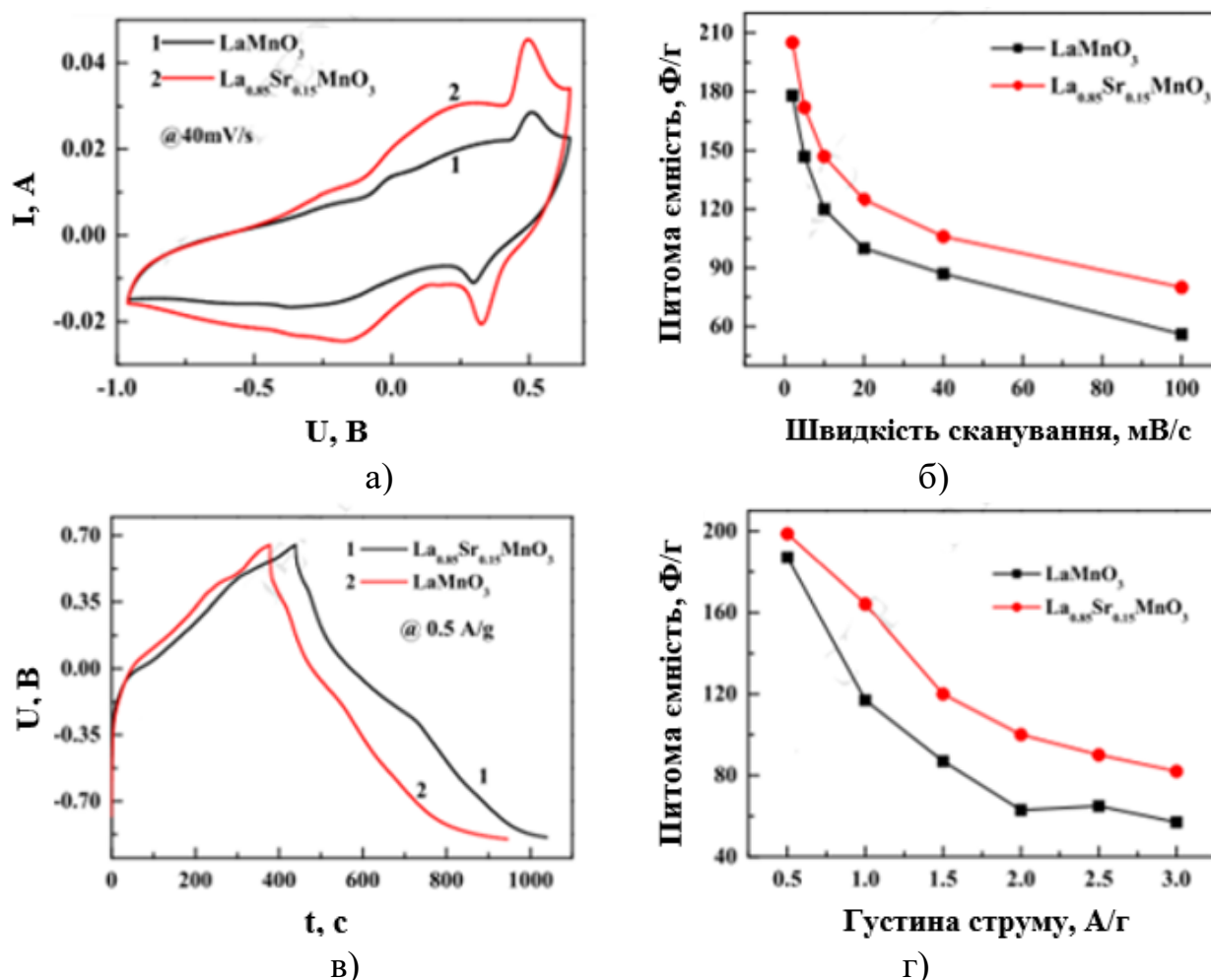


Рис. 1.11. Порівняння зразків LaMnO_3 та $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$: криві циклічної вольтамперометрії при швидкості сканування 20 мВ/с (а), значення питомої ємності при різних швидкостях сканування (б), криві заряду/розряду при густині струму 0,5 А/г (в) та питома ємність при різних густинах струму (г) [84]

питомої ємності матеріалу $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (198 Ф/г), в порівнянні з чистим LaMnO_3 (187 Ф/г), отриманими золь-гель методом.

Останнім часом широкого спектру дослідження в якості електродних матеріалів набули перовськітно-вуглецеві композити, такі як LaMnO_3 / вуглець [86], легований LaNiO_3 / N- вуглець [87], $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ / графен [88], RGO/ LaAlO_3 [89], $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ @Ag/AB [90], CaTiO_3 /AB [91] тощо. Автори роботи [92] повідомляють, що електрохімічні характеристики LaMnO_3 , як електродного матеріалу суперконденсатора, можна покращити використовуючи при його отриманні вуглецеві сфери. Цей метод зменшує агломерацію перовськіту LaMnO_3 та збільшує питому поверхню матеріалу, внаслідок чого можна підвищити питому ємність стільникового перовськіту LaMnO_3 . Експериментальні результати показали, що продуктивність стільникових перовськітів LaMnO_3 є кращою, а питома ємність (535 Ф/г) вища, ніж у LaMnO_3 , отриманого золь-гель методом без додавання вуглецевих сфер (247 Ф/г).

Завдяки унікальній структурі перовськітні матеріали мають високий потенціал у їх застосуванні як електродів у високоефективних електрохімічних конденсаторах.

1.4. Види вуглецевих матеріалів та їх особливості при використанні у гібридних суперконденсаторах

Вибір матеріалів дуже важливий для гібридних суперконденсаторів. Конфігурації гібридних електродів демонструють значний потенціал, оскільки складаються з двох різних електродів (анод і катод), виготовлених із різних матеріалів. Комбінація матеріалів електродів та типу електроліту визначає функціональність, теплові та електричні характеристики конденсаторів. Найчастіше в якості матеріалу для негативного електроду використовувався активований вуглець (AB) різних модифікацій, оскільки для нього характерні велика площа поверхні (близько 1000-2000 м²/г), пориста структура, висока провідність, доступність та відносно низька вартість [93, 94]. Вугільні електроди

можуть бути виготовлені у вигляді кількох форм одновимірної та тривимірної структури, таких як піни, волокна та нанотрубки. АВ отримують із насичених вуглецем органічних прекурсорів (кокосова шкаралупа, деревна смола, вугілля або полімери) шляхом термічної обробки в інертній атмосфері з подальшим окисненням у CO_2 , водяній парі або КОН для збільшення площі питомої поверхні та об'єму пор. Наприклад, в [95] мережа мікропор (< 2 нм), мезопор (2–50 нм) і макропор (< 50 нм) була створена в об'ємі вуглецевих зерен шляхом активації. Широкий розподіл розмірів пор характерний для пористої структури вуглецю. Збільшення розміру пор можна добитися збільшивши температуру та час активації.

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) використовувалися як електродні матеріали суперконденсаторів, показавши питому ємність 115,7 Ф/г в 1М H_2SO_4 і хорошу електрохімічну стабільність [96].

Ще однією модифікацією вуглецю є графен – моношар графіту товщиною атомного масштабу. Завдяки своїм механічним та хімічним властивостям, а саме високим значенням площі поверхні (2630 $\text{m}^2/\text{г}$) [97], теплопровідності, рухливості електронів графен має широкий спектр застосувань як матеріал електродів електрохімічних конденсаторів [98].

Оксид графену (GO) є складною хімічною сполукою, що складається з листів графену, на поверхні яких локалізовані ковалентно зв'язані оксигеновмісні групи. Авторами [99] досліджено, що для оксиду графену максимальна питома ємність в КОН електроліті становить 199 Ф/г.

Відновлений оксид графену отримують переважно за допомогою термічного відпалу з метою видалення оксигеновмісних функціональних груп з площин оксиду графіту [100]. Відновлений оксид графену з низькою агломерацією частинок досяг максимальної питомої ємності 205 Ф/г у водному електроліті та густини енергії 28,5 Вт/год [101].

Таким чином, ємнісні характеристики наноматеріалів на основі вуглецю є обнадійливими, оскільки їхня конфігурація поверхні та велика кількість мезопор значно підвищують густину енергії та покращують потужність електродів.

1.5. Залежність електрохімічних властивостей електродних матеріалів від типу електроліту

Ще одним важливим компонентом електрохімічних суперконденсаторів є електроліт, який відіграє роль йонного провідника. Електроліти, які використовують у гібридних суперконденсаторах, повинні володіти хімічною стійкістю та електрохімічною стабільністю. Електроліт в електрохімічному суперконденсаторі відіграє важливу роль в окисно-відновному процесі при накопиченні заряду й відповідно визначає його продуктивність. Ключовим у розробці електрохімічних суперконденсаторів є взаємодія між матеріалами електродів та електролітом. Протягом останніх років широко досліджуються та використовуються у електрохімічних конденсаторах водні, органічні, йонні рідини, окисно-відновні, тверді або напівтверді електроліти [102, 103]. Водні електроліти можна розділити на кислотні, лужні та нейтральні розчини, серед них найчастіше використовуваними є H_2SO_4 , KOH , LiOH та Na_2SO_4 . Порівнюючи питому ємність анодних електродів на основі перовськітів у різних електролітах (табл.1.1), можна побачити, що найвищою питомою ємністю володіє суперконденсатор з 3М LiOH електролітом [75].

Таблиця 1.1

Питома ємність перовськітів у різних електролітах [75]

№	Анодний матеріал	Питома ємність в різних електролітах (Ф/г)		
		3 М KCl	1 М LiOH	3 М LiOH
1	LaMnO_3	38,81	55,90	56,78
2	LaFeO_3	17,15	16,93	16,43
3	LaCrO_3	20,58	23,50	24,40
4	LaNiO_3	42,67	77,63	106,58

Ймовірно, це пов'язано з наявністю кисневих вакансій, яка посилює посередництво окисно-відновних реакцій, а не електросорбцію (подвійний електричний шар). Крім того, більш висока концентрація йонів OH^- збільшує

кількість кисневих вакансій та опосередковану окисно-відновну реакцію для підтримки найкращих електрохімічних характеристик електрода [73, 104]. Водний електроліт Na_2SO_4 забезпечує високу потужність, широку робочу температуру та широке потенційне вікно порівняно з неводними електролітами [105, 106].

Крім того електроліт Na_2SO_4 характеризується природною поширеністю, низькою вартістю та забезпечує кращу йонну провідність і низьку в'язкість порівняно з йонними рідкими електролітами [106]. Дхас та інші [107] досліджуючи електрохімічні параметри мезопористого NiMnO_3 в якості електродного матеріалу суперконденсатора, встановили, що найкраща продуктивність спостерігається в 1М KOH електроліті, в порівнянні з електролітами NaOH та Na_2SO_4 (рис.1.12). Отримані результати свідчать про те, що швидкість накопичення заряду на межі електрод-електроліт регулюється аніонними та катіонними радіусами йонів з електроліту, що й визначає ефективність електродного матеріалу суперконденсатора.

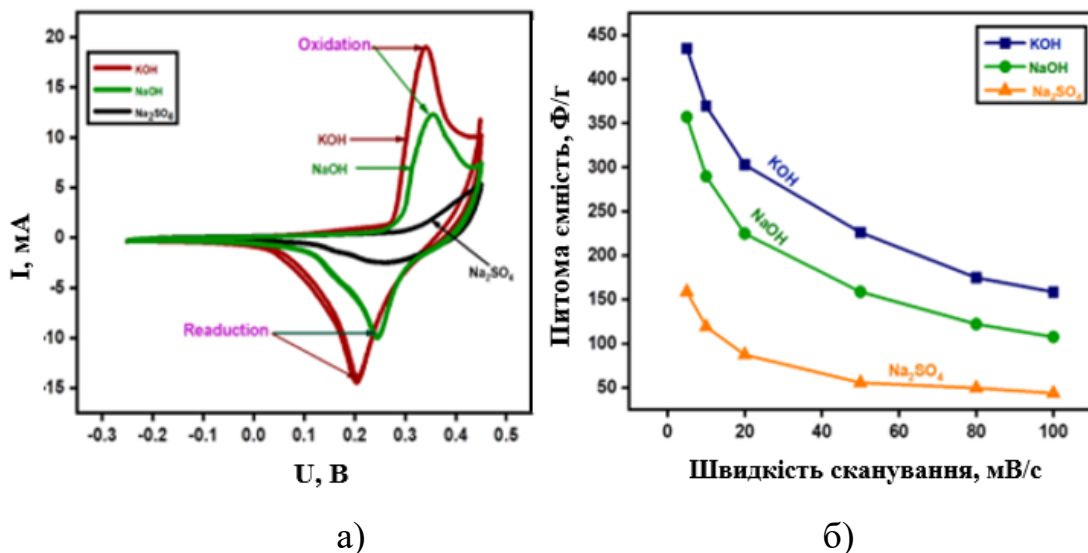
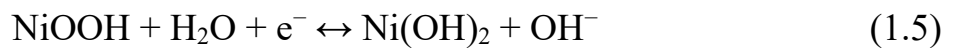


Рис. 1.12. Графіки циклічної вольтамперометрії NiMnO_3 при швидкості сканування 5 мВ/с (а) та залежності питомої ємності від швидкості сканування (б) в електролітах 1 М KOH, 1 М NaOH та 1 М Na_2SO_4 [107]

Механізм зберігання заряду для електродів NiMnO_3 в нейтральному електроліті Na_2SO_4 залежить від інтеркаляції/деінтеркаляції іонів Na^+ і може бути заданий наступним рівнянням [108]:



У лужних електролітах, таких як KOH і NaOH , ймовірні електрохімічні окисно-відновні реакції для електродів NiMnO_3 , які можна представити рівняннями (1.4) і (1.5):



Для лужних електролітів, використаних у роботі [107], гідратований йонний радіус K^+ (3,31 Å) менший, ніж Na^+ (3,58 Å), що призводить до кращої дифузії іонів K^+ через межу електроліт/електрод. У випадку лужних електролітів і нейтрального електроліту, такого як Na_2SO_4 , гідратований йонний радіус іонів SO_4^{2-} (3,79 Å) більший, ніж іонів OH^- (3 Å). Великі гідратовані радіуси іонів електроліту зменшують рухливість іонів і обмежують швидкість обміну заряду на межі електрод/електроліт [109, 110]. У порівнянні з великим гідратованим йонним радіусом іонів електроліту, малий гідратований йонний радіус призводить до швидкої інтеркаляції/деінтеркаляції іонів електроліту, що підвищує швидкість окисно-відновних реакцій і покращує швидкість заряду/розряду [111].

Таким чином, при формуванні гібридних електрохімічних конденсаторів важливо враховувати як властивості матеріалів для електродів й електроліту, так і сумісність їх функціонування в електрохімічній системі.

1.6. Основні методи отримання перовськітних матеріалів

Широкий спектр використання перовськітних матеріалів визначається їх фізико-хімічними властивостями, що в свою чергу залежить від методу синтезу. Існує достатньо методів синтезу перовськітних матеріалів, найбільш поширеними є твердофазний синтез, метод сумісного осадження, гідро-термальний метод, золь-гель метод та інші [69].

Твердофазний синтез є поширеним методом синтезу керамічних сполук з метою забезпечення заданих механічних та фізико-хімічних властивостей. При спіканні насипаний порошок перетворюється в міцне керамічне тіло. Тому саме процес спікання визначає кінцеві властивості порошкових матеріалів, які залежать від температури спікання, швидкості нагріву та середовища [112]. При спіканні змінюються розміри, структура та властивості вихідних порошкових матеріалів, протікають процеси поверхневої, граничної і об'ємної само- і гетеродифузії, різноманітні дислокаційні явища, здійснюються перенесення речовини через газову фазу, хімічні реакції, релаксація мікро- і макронапружень, рекристалізація частинок тощо [70]. Для дослідження термодинамічних властивостей нестехіометричних нелегованих і легованих стронцієм перовськітів LaMnO_3 автори [113] використали саме твердофазний синтез.

Важливе значення для пристроїв зберігання та перетворення енергії займає розробка високостабільного та недорогого біфункціонального електрокаталізатора. Основними матеріалами для таких пристроїв є оксиди перехідних металів шпінелі та перовськіту, які досліджувались як ефективні біфункціональні електрокаталізатори для паливних елементів і металевих-повітряних батарей. Автори роботи [114] розробили біфункціональний каталізатор для відновлення кисню та дослідження кисневої реакції з використанням механохімічного з'єднання нано/мікросфер оксиду кобальту та частинок сажі, що містять перовськіт лантану $\text{LaMnO}_3@C-\text{Co}_3\text{O}_4$. Композит $\text{LaMnO}_3@C-\text{Co}_3\text{O}_4$ був синтезований за допомогою процесу кульового подрібнення в твердому стані, який показано на рис.1.13.

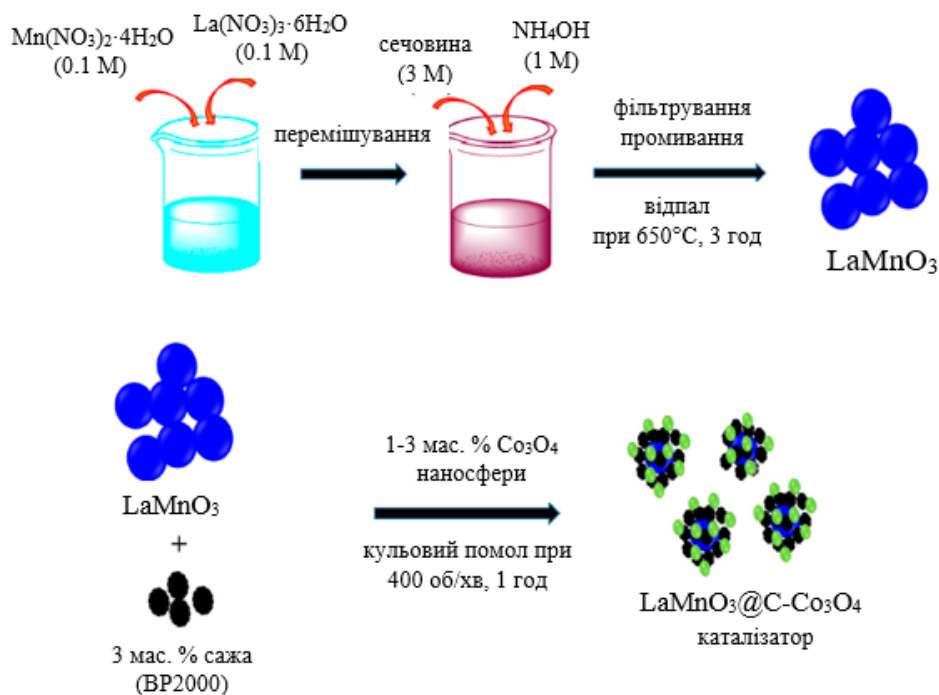


Рис. 1.13. Схематичне отримання композиту $\text{LaMnO}_3@C\text{-Co}_3\text{O}_4$ методом твердофазного синтезу [114]

Проте, метод твердофазного синтезу вимагає високих температур термообробки та тривалого часу відпалу, що не дозволяє отримувати частинки нанорозмірних розмірів бажаної структури та однорідного складу.

Метод сумісного осадження. Загальним результатом методу спільного осадження є отримання перовськітних матеріалів з хорошою однорідністю та чистотою. Для досягнення бажаних фізичних властивостей (морфології та розподілу частинок за розміром) необхідно контролювати важливі параметри хімічної реакції спільного осадження, такі як температура, значення рН та концентрація [69]. Загальна схема цього методу показана на рис. 1.14. Авторами [115] було отримано перовськітний матеріал $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, де в якості прекурсорів використовували розчинені у воді гідрати металів, а в якості осаджувача – гідроксид калію.

Для отримання оксидів перовськітного типу LaMnO_3 в якості прекурсорів використовували нітрати металів $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Потім нітрати металів змішували та додавали певну кількість дистильованої води, щоб отримати водний розчин, що містить суміш нітратів, який назвали розчином А.



Рис. 1.14. Схема отримання перовськітних матеріалів методом спільного осадження [116]

В якості осаджувача використовували водний розчин $[\text{NaOH}]/[\text{Na}_2\text{CO}_3]$, який додавали по краплях до розчину А при магнітному перемішуванні до досягнення значення $\text{pH}=10$. Отриману суспензію фільтрували та ретельно промивали дистильованою водою. Для отримання перовськітного матеріалу зразок піддавали термічній обробці до $750\text{ }^\circ\text{C}$ [117]. Проте, цьому методу отримання перовськітних матеріалів бракує загальної оптимізації [118], що, можливо, є необхідністю контролю під час етапу промивання.

Велика кількість науковців для отримання матеріалів перовськітного типу використовують **гідротермальний метод** синтезу [119]. За допомогою цього методу можна отримувати кристалічні структури з бажаною морфологією частинок [120, 121]. Гідротермальний метод заснований на розчині, який включає процедуру зародження – росту в процесах кристалізації з контрольованим складом, заміщенням і морфологією функціональних твердих речовин [122]. Автори [123] розробили поетапний шлях гідротермального синтезу для отримання серії матеріалів $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ зі структурою перовськіту при дещо

зниженій температурі та тиску в автоклаві. Для застосування перовськітних матеріалів в цинково-повітряних акумуляторах автори [124] отримали наночастинки LaNiO_3 за допомогою гідротермального методу синтезу, схема якого наведена на рис. 1.15.

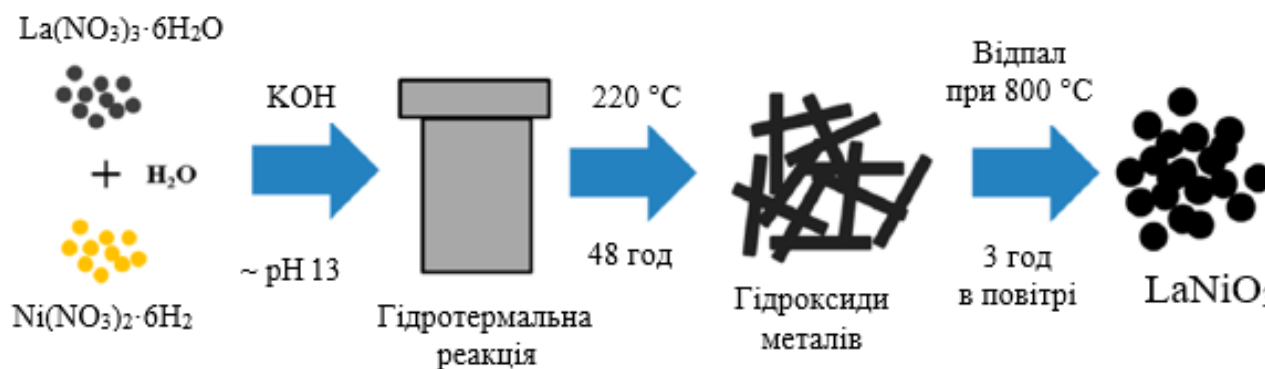


Рис. 1.15. Схематична ілюстрація гідротермального синтезу перовськіту LaNiO_3 [124]

Таким чином, важливо вдосконалити менш енергоємні та трудомісткі методики для зниження ціни виготовлення перовськітних матеріалів для різних застосувань із покращенням однорідності та властивостей матеріалу.

Одним з методів синтезу перовськітних матеріалів, який відповідає цим вимогам є **золь-гель метод**, який є достатньо простим, екологічно й економічно вигідним. Цей метод часто використовують для отримання матеріалів зі структурою перовськіту та їх дослідження у якості електродних матеріалів для електрохімічних конденсаторів [64, 71, 125]. На відміну від твердофазного синтезу, золь-гель технологія дозволяє отримувати однофазні кристалічні наночастинки, що мають значно вужчий розподіл по розмірах [126]. Використовуючи золь-гель метод синтезу наночастинок можна регулювати різні фізико-хімічні характеристики матеріалів шляхом коригування фазового складу матеріалу на стадії приготування гелю. Основні етапи цього методу синтезу наведені на рис.1.16.



Рис. 1.16. Основні етапи золь-гель методу

На першій стадії золь-гель процесу формується хімічний склад продукту (співвідношення компонентів), який одержують у вигляді високодисперсного колоїдного розчину – золю. Внаслідок реакції поліконденсації золю утворюються колоїдні частинки, що складають просторову сітку зв'язків, тобто із полімерного золю утворюється гель. При сушінні гелю в звичайних умовах відбувається деформація сітки гелю і видалення рідини з пор. Такий висушений гель називають ксерогелем. Коли отриманий гель піддають сушінню в надкритичних умовах (високому тиску і більш низькій температурі) або промивають у розчинах, то утворюється аерогель (ксерогель в якому збережений скелет мокрого гелю, а пори замість видаленої рідкої фази заповнені повітрям) [127]. Вихідний матеріал формується внаслідок відпалу висушених ксерогелів чи аерогелів, під час якого відбувається ряд складних фізико-хімічних перетворень, пов'язаних з деструкцією органічних фрагментів, видаленням розчинів, “вилітаючих” продуктів деструкції та хімічно зв'язаної води [127]. Перебудова структури неорганічного полімера є наслідком спікання, а в ряді випадків і кристалізації вихідних матеріалів.

Автори робіт [128, 129] отримували матеріал LaMnO_3 за допомогою золь-гель методу, схематичне зображення якого показано на рис.1.17.

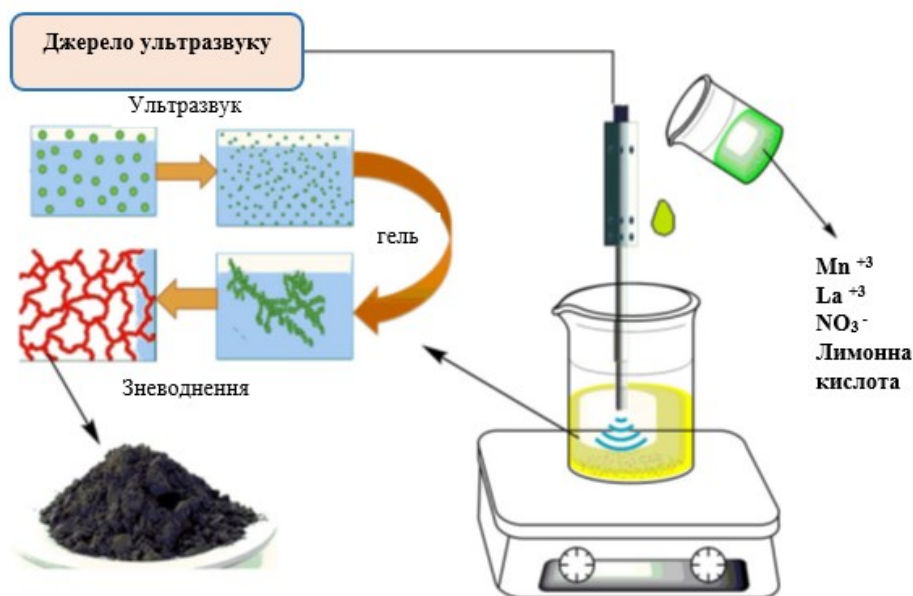
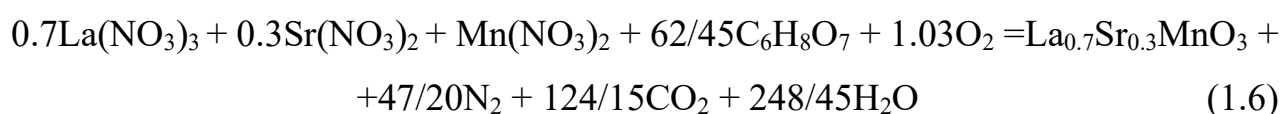


Рис. 1.17. Схема отримання манганіту лантану золь-гель методом [128]

У роботі [92] автори досліджували стільниковий матеріал LaMnO_3 для суперконденсаторів, який отримують золь-гель методом із використанням вуглецевих сфер. Результати експерименту показали, що при температурі відпалу сухого гелю 600°C продуктивність стільникових перовськітів LaMnO_3 краща, а питома ємність стільникових перовськітів LaMnO_3 вища, ніж у LaMnO_3 , отриманого золь-гель методом без додавання вуглецевих сфер. За допомогою золь-гель методу з новою технікою спалювання гелю автори [130] повідомляють про отримання нанорозмірного порошку $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ та встановили вплив важливих факторів, включаючи значення рН та вміст лимонної кислоти, на утворення фази, розмір частинок та електричні властивості. Синтез золь-гель технології за допомогою горіння $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ заснований на принципі окиснення і відновлення та може бути виражений рівнянням реакції (1.6) [130]:



Таким чином, кожен з вище розглянутих методів синтезу перовськітних структур дозволяє отримувати матеріали з різними властивостями, зокрема частинки з різними розмірами, кристалічністю, агломерацією та площею поверхні.

Проте, всі згадані вище методи не дають можливості отримати саме однодоменні частинки з відносно низькою агломерації, що в подальшому впливатиме на електрохімічні властивості. Тому важливим завданням є вибір оптимального методу синтезу для отримання перовськітних матеріалів. Реалізація підходів щодо вдосконалення золь-гель методу є важливим завданням, оскільки дозволяє більш точно контролювати розмір і форму частинок, що є критичним для отримання однодоменних наночастинок із заданими електрохімічними властивостями. У випадку перовськітних матеріалів, морфологія і однорідність розмірів частинок безпосередньо впливають на їх провідність, стабільність і загальну ефективність в електрохімічних застосуваннях. Золь-гель метод має перевагу перед іншими методами завдяки здатності до точного налаштування умов синтезу: він може проходити при нижчих температурах, ніж традиційний твердофазний синтез, і не потребує високого тиску або дорогого обладнання, як гідротермальний метод. Крім того, золь-гель процес забезпечує більш рівномірний розподіл компонентів, що сприяє формуванню стабільної структури перовськіту.

Таким чином, вдосконалення золь-гель методу дозволить отримати наночастинок з оптимальними характеристиками для використання в сучасних технологіях, де важливі електрохімічні властивості.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ОТРИМАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРОВСЬКІТНИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1. Особливості золь-гель методу за участю автогоріння для отримання матеріалів зі структурою перовськіту

Одним із найпоширеніших методів отримання матеріалів зі структурою перовськіту є золь-гель технологія, яка включає в себе ряд стадій, які представлені на рис. 2.1. На першому етапі золь-гель технології відбувається формування хімічного складу продукту (співвідношення компонентів), який отримують у вигляді високодисперсного колоїдного розчину – золя. В основі золь-гель синтезу лежить процес гідролітичної поліконденсації йонів, що приводить до утворення багатоядерних гідрокомплексів, агрегація яких, в свою чергу, веде до формування зародків (центрів конденсації) і появи первинних частинок малих розмірів з аморфною метастабільною структурою.

Колоїдні частинки можуть об'єднуватись як за рахунок утворення ковалентних зв'язків між ними (реакція конденсації), так і за рахунок міжмолекулярної взаємодії, утворюючи тривимірну сітку (кістяк). Збільшення концентрації дисперсної фази призводить до появи коагуляції контактів між частинками і початку структуризації – гелеутворення (третя стадія золь-гель методу). Реакції гідролізу і конденсації є оборотними, тому термодинамічно вигідними стають процеси розриву полімерних ланцюгів з наступним їх

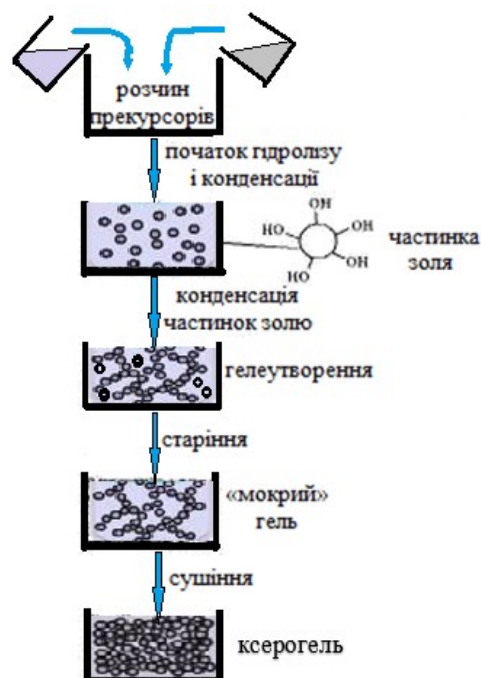


Рис. 2.1. Схематичне зображення золь-гель методу

перегрупуванням (оствальдівське визрівання гелю) [131]. Ймовірність такої перебудови максимальна в областях структурної неоднорідності матеріалу – пори, тріщини, вузькі горловини в частинках. В результаті відбувається заповнення полімерної сітки, з розчину зникають малі частинки і пори малого радіусу забудовуються. Завершальною стадією синтезу матеріалу за золь-гель технологією є процес видалення розчинника з гелю (старіння) [132]. Старіння гелю і оствальдівське визрівання робить полімерний кістяк жорсткішим і механічно стійкішим. Метод сушіння гелів часто настільки визначає будову і властивості одержаних матеріалів, що остаточний продукт називається за типом сушіння: кріагелі, аерогелі, ксерогелі [131].

Таким чином, золь-гель метод дозволяє отримувати продукти синтезу високого ступеня чистоти, а зміна умов осадження (температура, рН, співвідношення компонентів, їх концентрація, комплексоутворювач) – розширити межі регулювання фазового складу, розмірів і форми наночастинок та чинить істотний вплив на кінцеву структуру продукту та його властивості на різних стадіях синтезу [127].

Найпопулярнішими методами на основі методу золь-гель, які використовуються в синтезі перовськітів, є алкоксидний, алкоксидно-сольовий та метод Печіні [133]. Часто для отримання наночастинок перехідних металів використовують саме метод Печіні, який являє собою модифіковану методику золь-гель синтезу [134]. Широко популярним цей метод став завдяки дослідженням Андерсона, який використав його для отримання понад 100 різних оксидних сполук, зокрема манганіту лантану та титанату барію [135]. Метод Печіні, який базується на хелатній поліетерифікації, став широко використовуваним завдяки своїй універсальності при виготовленні перовськітних мембран, осадженні діелектричних плівок для виробництва конденсаторів і багатокомпонентних оксидних матеріалів [116]. Перевагами даного методу є простота та низька температура обробки прекурсорів, що дозволяє отримати нанопорошки з високою чистотою і однорідністю, а також забезпечує точний контроль складу кінцевого матеріалу. Метод Печіні часто

використовують для синтезу різних змішаних оксидів завдяки його здатності поєднувати хімічні речовини (такі як гліколева, лимонна та EDTA кислоти) [136]. Важливо встановити оптимальне співвідношення металів у суміші прекурсорів для отримання бажаного складу перовськіту. Вихідними речовинами для синтезу складних оксидів є нітрати металів, водні розчини яких змішують в стехіометричних кількостях, із додаванням в отриманий розчин органічних речовин. Цей процес передбачає утворення хелатних комплексів між катіонами металів та гідроксикарбоною кислотою, серед яких найбільш часто використовується лимонна кислота [137], та сприяє одержанню однорідних розчинів прекурсорів, забезпечує контрольований процес гелювання, що важливо для отримання матеріалів з потрібними фізико-хімічними властивостями. В результаті різних взаємодій між йонами металів в розчині може виникати часткова сегрегація металів в отриманій сполуці, тому саме для її запобігання використовують хелатоутворювачі. Також використання хелатоутворювачів дозволяє підвищити стабільність розчинів та запобігти утворенню неочікуваних та несприятливих реакцій під час синтезу матеріалів. Хелати мають вільні гідроксильні групи, за рахунок яких відбувається поліетерифікація хелатів з багатоатомним спиртом (наприклад етиленгліколем).

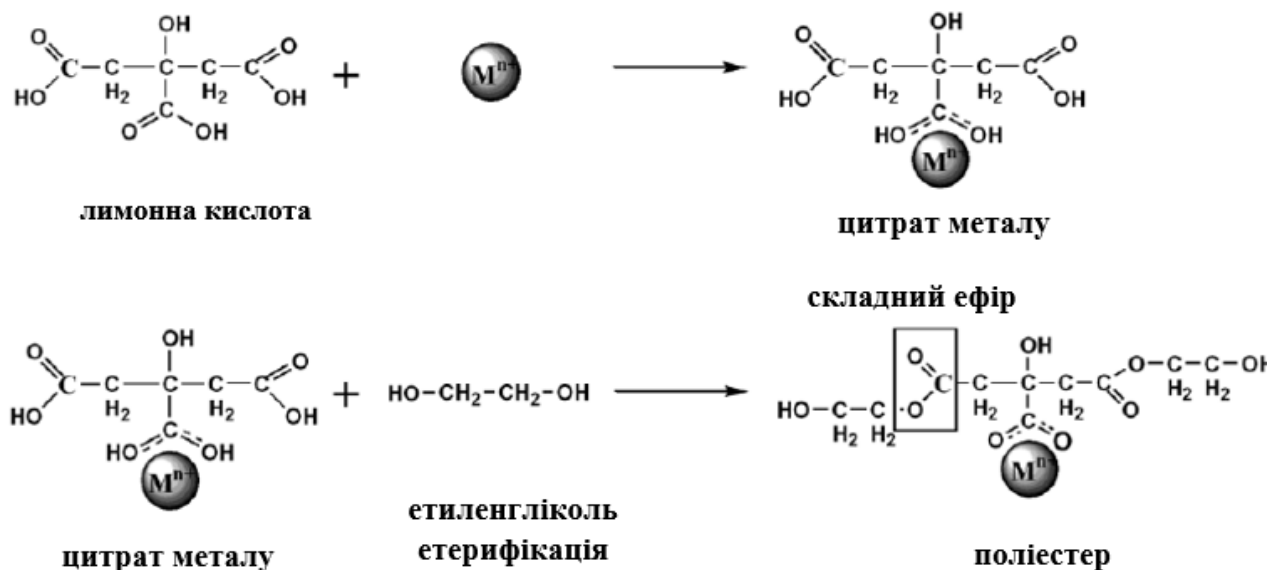


Рис. 2.2. Схема реакцій методу Печіні [137]

Поліетерифікація хелатів веде до утворення зшитого ланцюга атомів металів, з'єднаних з органічними радикалами (рис.2.2) [136]. Коли два хелатоутворювачі (лимонна кислота і етиленгліколь) працюють разом, утворюючи комплекс усіх йонів металу, утворюється розчин-попередник, у якому всі йони металу повністю зв'язані, таким чином формується гель.

Для формування структури перовськіту важливо контролювати термодинамічні умови синтезу, забезпечуючи достатню енергію для реакції та стабільність утворених фаз. У результаті утворюється більш стабільна хелатна комплексна система, а полімеризації сприяє наступне додавання етиленгліколю, що покращує однорідність.

Після висушування гель нагрівають, при цьому досягається рівномірний розподіл йонів різних металів в прекурсорі (піроліз), в результаті чого формується високодисперсний складнооксидний продукт.

Основна перевага методу Печіні полягає в утворенні міцних комплексів хелатуючих агентів з металами в широкому спектрі значень рН, що дозволяє значно змінювати умови синтезу. Вибір комплексоутворюючих агентів, пояснюється тим, що за рахунок наявності необхідних функціональних груп добре проходить реакція етерифікації.

Вплив молярних співвідношень нітратів металів до лимонної кислоти (НМ/ЛК) та лимонної кислоти до етиленгліколю (ЛК/ЕГ) на швидкість спікання та морфологію частинок

Важливий вплив на морфологію висушених гелів має молярне співвідношення нітратів металів (НМ) до лимонної кислоти (ЛК) [138]. Автори [139] повідомляють, що при синтезі LaMnO_3 для гелів з молярним відношенням $\text{НМ/ЛК}=1$ спостерігається пухка та пориста структура, що видно із отриманих СЕМ зображень висушених гелів (рис.2.3.а). Утворення пористої структури може бути спричинене виділенням NH_3 та H_2O під час сушіння гелю при 130°C . Для гелів з відношенням $\text{НМ/ЛК} = 3$ характерною є щільна мікроструктура з невеликою кількістю пор (рис.2.3.б), що ймовірно є наслідком склеювання і

надлишку лимонної кислоти. Таким чином, пориста структура зразка НМ/ЛК=1 є кращою для горіння (видалення молекул розчинника) в порівнянні зі зразком НМ/ЛМ = 3 [139].

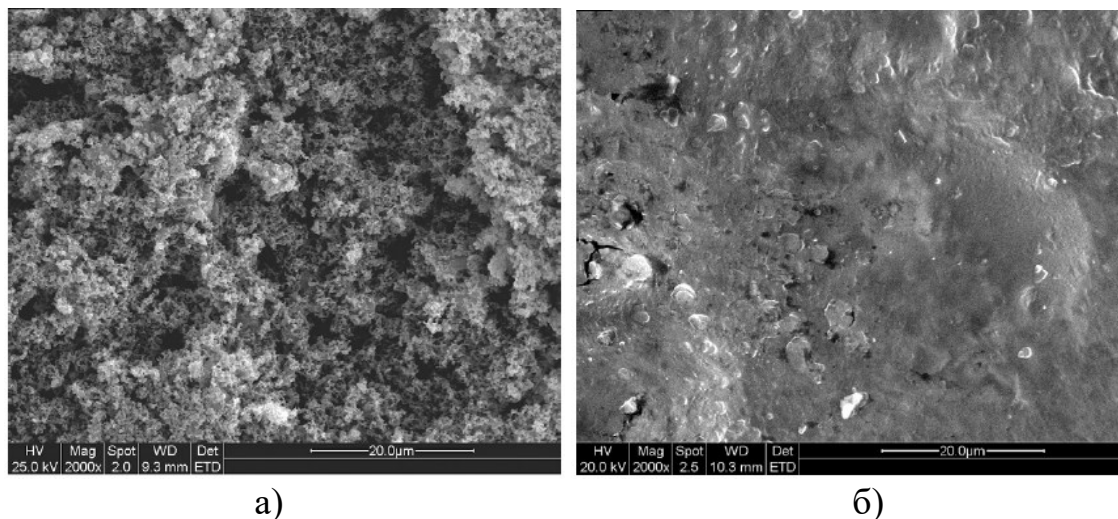


Рис. 2.3. СЕМ зображення висушеного гелю LaMnO_3 з відношенням НМ/ЛК=1 (а) та НМ/ЛК= 3 (б) [139]

Вибір лимонної кислоти та етиленгліколю як гель-формуючих агентів у методі Печіні пояснюється кількома аспектами. По-перше, більшість катіонів металів, за винятком двовалентних, утворюють стабільні хелатні комплекси з лимонною кислотою. По-друге, такі комплекси стабілізуються етиленгліколем, який має дві гідроксильні групи з високою спроможністю до комплексоутворення. Крім того, між лимонною кислотою та етиленгліколем відбувається реакція естерифікації завдяки наявності необхідних функціональних груп. Одним із факторів, що впливає на морфологію та властивості синтезованих частинок, є співвідношення лимонної кислоти до етиленгліколю (ЛК/ЕГ). В методі Печіні використовується співвідношення ЛК/ЕГ = 1/4. Однак часто етиленгліколь беруть у надлишку. В такому випадку надлишковий вміст етиленгліколю відіграє роль розчинника для підвищення розчинності металевих солей на початкових етапах процесу, а при подальшому синтезі його випаровують для утворення гелю.

Вплив рН середовища на розмір частинок та їх агломерованість

Важливе значення на розмір та агломерацію частинок має значення рН середовища одержання полімерного гелю [140]. Аналізуючи літературні джерела, можна помітити, що матеріали зі структурою перовськіту отримувалися та досліджувалися в широкому спектрі значень рН полімерного гелю [138, 141]. Значення рН може впливати на швидкість гідролізу та полімеризації прекурсорів в процесі гелювання. Зміна рН може регулювати розмір частинок LaMnO_3 , оскільки різні реакційні умови можуть призводити до різного ступеня нуклеації та росту частинок. Вищий рН може сприяти формуванню більших частинок, тоді як низький рН може призвести до утворення менших частинок. Значення рН також може впливати на ступінь агломерації частинок LaMnO_3 , а саме: високий рН може сприяти утворенню сильних зарядів на поверхні частинок, що сприяє їх агломерації через електростатичну взаємодію, а низький – зменшити агломерацію, знижуючи електричний заряд на поверхні частинок.

Розмір частинок та ступінь їх агломерації можуть впливати на електрохімічні властивості матеріалу. Наприклад, більші частинки або агломерати можуть мати меншу активну поверхню для електрокаталітичних

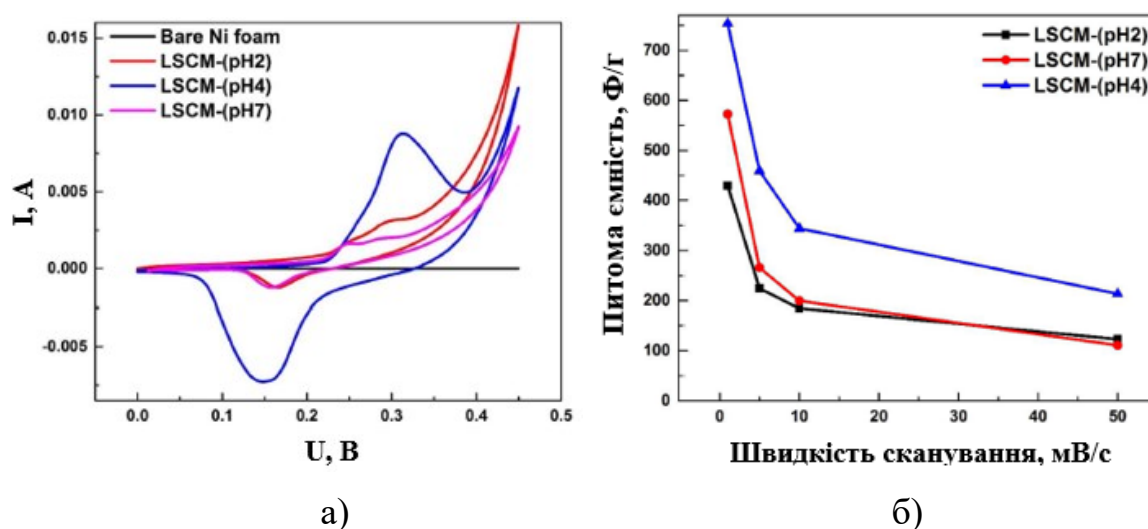


Рис. 2.4. Вольтамперограми (а) та значення питомої ємності (б) для $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ при різних значеннях рН [142]

процесів. Однак, більші частинки можуть мати кращу провідність, що може підвищити швидкість реакцій на поверхні матеріалу.

Таким чином, для отриманих при різних значеннях рН матеріалів будуть характерні й різні фізичні властивості та області їх практичного застосування. Автори [142], досліджуючи наночастинки $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ в якості матеріалу для суперконденсаторів, показали залежність електрохімічних параметрів, зокрема питомої ємності матеріалу, від значень рН середовища, в якому вони отримувалися. Зокрема, найвищу питому ємність (751 Ф/г) показали наночастинки $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, отримані в кислому середовищі з рН 4 (рис.2.4).

Причиною такої залежності автори вважають різницю розміру отриманих частинок при різних рН значеннях. Найдрібніші частинки були отримані в середовищі з рН 4, що видно із представлених авторами ТЕМ зображень (рис.2.5).

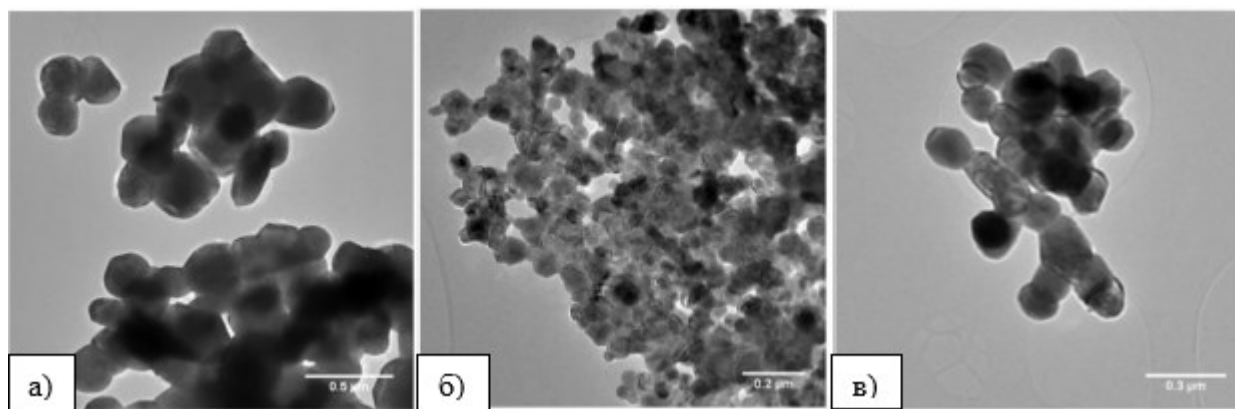


Рис. 2.5. ТЕМ зображення $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, отриманого при рН 2 (а), рН 4 (б), рН 7 (в) [142]

В переважній більшості, при золь-гель синтезі перовськітних матеріалів та дослідженні їх електрохімічних властивостей, частинки отримують в лужному середовищі гелю $7 < \text{pH} < 9$ [143, 144]. Лужне середовище сприяє формуванню стабільної перовськітної фази матеріалу, що є важливим для забезпечення

потрібних електрохімічних властивостей $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в якості електродного матеріалу суперконденсаторів.

Отже, регулювання рН середовища гелю є важливим фактором для оптимізації розміру частинок, ступеня їх агломерації та електрохімічних властивостей матеріалу $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ з метою його застосування у різних електрохімічних пристроях. Тому виникає потреба у комплексному дослідженні параметрів синтезу, зокрема, значення рН реакційного середовища, концентрації та хімічного складу реагентів, часу та температури синтезу, що в свою чергу дозволить контролювати розміри частинок, ступінь їхньої агломерації та електрохімічні властивості матеріалу.

У роботі досліджували матеріали $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,3$) були отримані золь-гель методом та його модифікованою формою - методом Печіні. Метод Печіні не потребує складного чи дороговартісного обладнання та відбуваються при відносно низьких температурах синтезу. Для обидвох методів вихідними реагентами для синтезу слугували водні розчини нітратів металів $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Для синтезу, розраховані молярні кількості реагентів розчиняли в дистильованій воді, додаючи до отриманих розчинів лимонну кислоту. Молярне співвідношення нітратів металів до лимонної кислоти становило 1:1 (для золь-гель синтезу) та 1:4 (для методу Печіні). У методі Печіні в якості хелатуючих агентів окрім лимонної кислоти використовували етиленгліколь.

Додавання до утворених гелів 25-ти % водного розчину аміаку приводить до зміни рН середовища. Для LaMnO_3 при значенні рН 7 розчин став молочно-рожевого кольору (рис.2.6, а).

Внаслідок додавання різної кількості водного розчину аміаку було отримано полімерний гель у кислому (рН 2), нейтральному (рН 7) та лужному (рН 9) середовищах. Після безперервного перемішування розчину протягом 4 годин, отримали розчин темно бордового кольору (фіолетового) (рис.2.6, б).

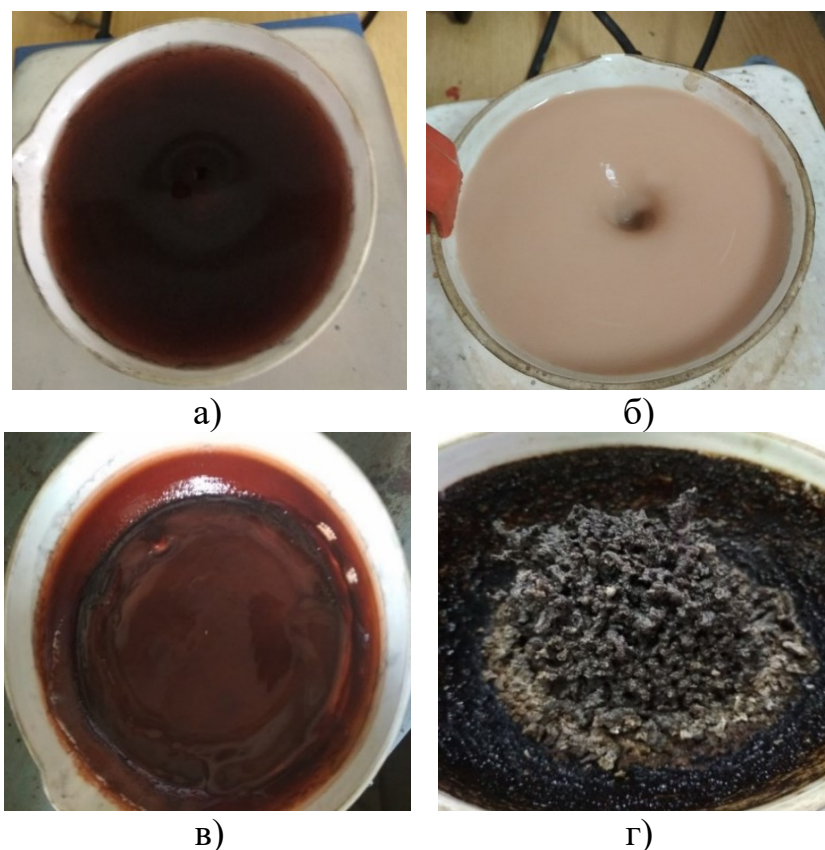


Рис. 2.6. Етапи отримання LaMnO_3 зі структурою перовськіту золь-гель методом

Отримані гелі поміщали в піч та витримували при $120\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 10 - 12 годин до повного висихання. Під час процесу зневоднення між хелатуючими агентами та нітратами металів відбувається реакція поліконденсації з утворенням гелю (рис.2.6, в). В подальшому реакційні суміші нагрівали до температури близько $250\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ та одержували аморфний матеріал. При досягненні зазначеної температури відбувався процес автогоріння ксерогелю (реакція піролізу), в результаті чого було отримано порошкоподібний аморфний матеріал LaMnO_3 (рис.2.6, г). Для отримання однофазних кристалічних наночастинок матеріали спікали при температурах $300\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ та $800\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 год.

2.2. X-променевий структурний аналіз для дослідження фазового складу та структури отриманих матеріалів зі структурою перовськіту

Для дослідження кристалічної структури отриманих матеріалів використовують X-променевий структурний аналіз, в основі якого лежить явище дифракції X-променів на тривимірних кристалічних ґратках [145]. X-променевий структурний аналіз є прямим і характеризується високою достовірністю та експресністю, а також не потребує великої кількості речовини.

Кожна фаза, що має власну кристалічну структуру, характеризується певним набором міжплощинних відстаней d/n . Умовою максимуму при дифракції на кристалі від площин із міжплощинною відстанню d є виконання рівняння Вульфа-Брегга:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

де d – міжплощинні відстані в кристалічній ґратці; θ – кут між падаючими на кристал X-променями і відповідною системою атомних площин (кут ковзання), $n = 1, 2, 3, \dots$ – порядок відбивання; λ – довжиною хвилі падаючого

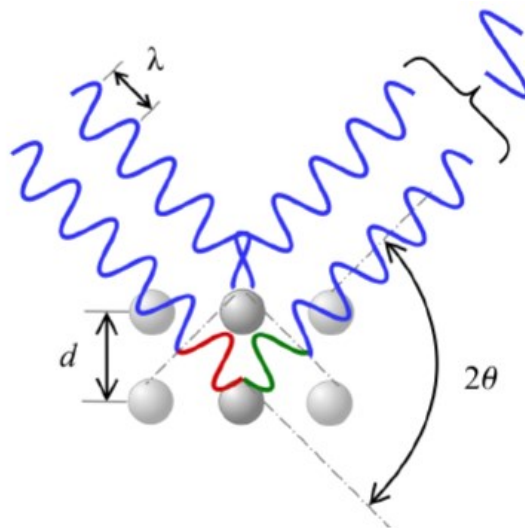


Рис. 2.7. Схема виникнення дифракції X-променів при потраплянні на кристалічне тіло. Червоним і зеленим кольором хвилястої лінії виділено різницю ходу X-променів [146]

випромінювання. Схема виникнення дифракції X-променів певної довжини хвилі λ при потраплянні на кристалічне тіло представлена на рис.2.7.

Як впливає з рівняння Вульфа-Брегга, кожному значенню міжплощинної відстані відповідає лінія на дифрактограмі полікристалічного зразка під певним кутом θ (за заданого значення довжини хвилі λ). Таким чином, певному набору міжплощинних відстаней для кожної фази на дифрактограмі відповідатиме певна система ліній (дифракційних максимумів). Відносна інтенсивність цих ліній на рентгенограмі залежить насамперед від структури фази.

Визначивши положення ліній на дифрактограмі (це кут θ) і знаючи довжину хвилі випромінювання, на якому була знята дифрактограма, можна визначити значення міжплощинних відстаней d/n , а за положеннями і співвідношеннями інтенсивностей ліній – структуру фази [147].

Оскільки умова Вульфа-Брегга може одночасно виконуватися для кількох сімейств кристалографічних паралельних атомних площин, то лінії можуть накладатися. Також можуть накладатися лінії від різних фаз, що може суттєво ускладнити отримання інформації при аналізі дифрактограми.

При дослідженні структури полікристалічних чи порошкових матеріалів, що складаються з дрібних кристалітів з довільною орієнтацією, використовують метод Дебая-Шерера. Суть методу полягає в тому, що випромінювання розсіюється тільки тими кристалітами, які орієнтовані в просторі так, що для них при даній довжині хвилі випромінювання виконується умова Вульфа-Брегга.

Для того, щоби усі кристаліти послідовно вивести у відбиваюче положення, зразок рівномірно обертають навколо осі, перпендикулярної напрямку первинного пучка.

Кожна кристалічна структура має свої сімейства кристалографічних площин, за якими визначають тип кристалічної структури, зокрема, сингонію. Будь-яке сімейство площин може бути описано трьома числами, які називаються індексами Міллера (hkl). Міжплощинна відстань d_{hkl} залежить від двох факторів: по-перше, від властивостей цих площин, які визначаються сингонією кристалічної структури, і, по-друге, від параметрів самої кристалічної комірки.

Таким чином, кожен кристалічний матеріал має свою власну кристалічну структуру з унікальними параметрами, такими як довжина сторін (a, b, c) та кути між ними (α, β, γ), які визначають параметри його елементарної комірки. Елементарна комірка містить в певному порядку розміщені атоми та має відповідні елементи симетрії. Для кожного матеріалу можна визначити важливі характеристики, які описують структуру даних матеріалів, зокрема:

- елементи симетрії визначають тип сингонії матеріалу, що в свою чергу визначає можливі кристалографічні площини з індексами (hkl).
- параметри кристалічної ґратки визначають відстань між цими площинами d_{hkl} , яка визначає кути падіння та відбиття θ дифракції.
- симетрія та природа атомів впливають на інтенсивність дифракційних максимумів.

Фазовий склад отриманих матеріалів манганіту лантану досліджували на дифрактометрах ДРОН-3 та Shimadzu XRD-7000, використовуючи $\text{Cu(K}\alpha\text{)}$ -випромінювання ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$). Дифрактограми знімали при анодній напрузі рентгенівської трубки 35 кВ та струмі 10 мА в діапазоні кутів сканування $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ з кроком $0,05^\circ$ на установці ДРОН-3 та $0,02^\circ$ на установці Shimadzu XRD-7000. Інтенсивності дифракційних максимумів реєструвалися сцинтиляційним лічильником, виводилася на екрані персонального комп'ютера та записувалися у відповідний файл.

Аналіз отриманих експериментальних дифрактограм проводився за допомогою програми FullProf. Повнопрофільний аналіз дифрактограм здійснювали методом Рітвельда [148], який використовують для уточнення кристалічної структури наближенням теоретичної дифрактограми до експериментальної. Критерієм достовірності є найкраще співпадіння теоретичної та експериментальної дифрактограм після уточнення заданих параметрів. В першу чергу вхідними даними для розрахунку теоретичної дифрактограми слугують періоди ґраток та координати атомів в конкретній просторовій групі симетрії для всіх фазових складових. Також в якості загальних вхідних даних для уточнення задаються параметри фону (поліном або заданий

вручну), загальний тепловий фактор, величина зсуву зразка з осі гоніометра та нульове положення детектора. Як константи при розрахунках задаються параметри експерименту – довжина хвилі випромінювання, наявність в спектрі $K\alpha$ -дублету, співвідношення інтенсивностей ліній дублету та геометрія зйомки [149].

Аналіз дифрактограм методом Рітвельда дозволяє одержувати кількісний фазовий склад зразка, не використовуючи еталонних проб. Однак важливо врахувати, що внаслідок ефекту мікропоглинання, ці дані будуть коректними тільки у випадку близькості значень лінійного коефіцієнту поглинання рентгенівських променів в наявних фазових складових та геометричної співрозмірності частинок різних фаз. З аналізу кутових положень дифракційних максимумів було встановлено просторову симетрію та параметри елементарної комірки досліджуваних матеріалів.

Метод Рітвельда є широко використовуваним для оцінки мікронапружень та розмірів кристалітів, проте для наближеної оцінки існують і більш прості методи. Присутність мікронапружень та невеликих розмірів кристалітів призводить до розширення піків у дифракційному спектрі. Наприклад, ширину дифракційних піків на половині їх висоти (FWHM) (рис.2.8) можна використовувати для оцінки розміру кристалітів τ за допомогою формули Шеррера [146]:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.2)$$

де $K = 0,89$ – параметр форми часток (стала Шеррера); λ – довжина хвилі X-променів, β – ширина на половині висоти дифракційних піків (FWHM), θ – кут дифракції (брегівський кут).

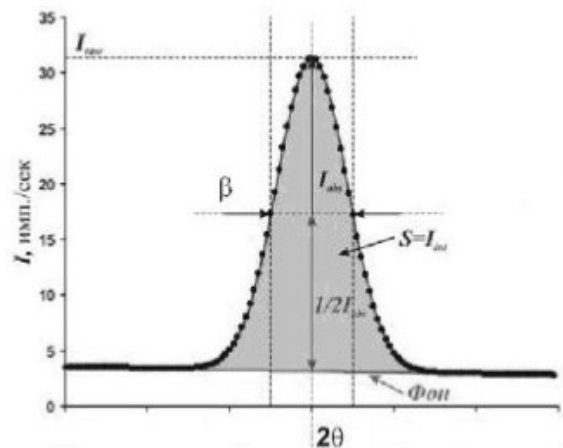


Рис. 2.8. Фізичне уширення X-променевої лінії

Розмір кристалітів може бути оцінений в інтервалі від 10 до 100 нм, за умови, що відсутній інструментальний внесок та вплив мікронапружень на розширення піків [146].

В даній роботі впливом мікронапружень нехтувалося, оскільки досліджувані зразки, для яких проводили аналіз уширення дифракційних максимумів, були відпалені при 800°C. Вплив інструментального уширення (апаратна функція) визначався із дифрактограми еталонного зразка LaB₆.

Математично вплив інструментального уширення на вигляд дифракційної лінії, ширина якої обумовлена фізичним станом досліджуваного зразка, описується згорткою двох функцій [150]:

$$h(x) = f(x) \oplus g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y)g(x - y)dy, \quad (2.3)$$

де $h(x)$ – функція розподілу інтенсивності розсіяного випромінювання у межах дифракційного максимуму для досліджуваного зразка (експериментальний розподіл), $g(x)$ - функція розподілу інтенсивності для еталонного (стандартного) зразка, позбавленого фізичних факторів розмиття ліній (інструментальний розподіл); $f(x)$ – функція істинного розширення дифракційної лінії, зумовленого фізичним станом полікристалічного матеріалу; змінні x та y у виразі (2.3) мають розмірність дифракційного кута 2θ .

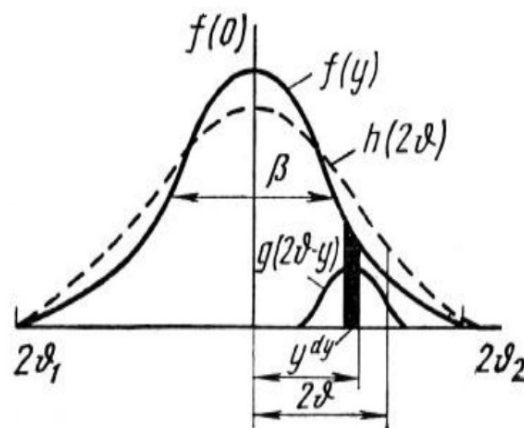


Рис. 2.9. Графічна ілюстрація формування результуючої кривої $h(x)$ при розмитті функції фізичного розширення $f(x)$ під дією інструментальної функції $g(x)$ [150]

Схематично дія згортки показана на рис.2.9. Вважаємо, що функція апаратного уширення та функція фізичного уширення (в даному випадку за рахунок розмірів кристалітів) описуються функціями Лоренца. Для функції Лоренца інтегральна ширина лінії (відношення площі під лінією поділене на максимальну висоту лінії) рівна ширині лінії на половині висоти (FWHM). Тоді із формули (2.3) випливає, що загальне уширення дифракційної лінії (FWHM) рівне сумі уширень, спричинених інструментальними та фізичними факторами. Таким чином, врахування інструментального впливу здійснювалося шляхом віднімання апаратного уширення від уширення експериментально отриманих дифракційних ліній.

Розміри кристалітів визначалися як за допомогою можливостей програми FullProf, так і за допомогою формули Шеррера. Отримані результати були близькими і в межах точності методів співпадали.

2.3. Дослідження морфології перовськітних матеріалів за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії

Фізико-хімічні властивості матеріалів залежать від структури матеріалів, яка визначається електронною будовою, методом отримання та хімічним складом. Для аналізу морфології досліджуваних матеріалів, розміру та форми частинок, хімічного складу та розподілу елементів у зразку використовують метод скануючої електронної мікроскопії (SEM) [151].

Принципова схема SEM-мікроскопа представлена на рис.2.10. Основними його елементами є електронна гармата, що являє собою джерело електронів та прискорювальний анод. Електронна гармата прискорює електрони за рахунок прискорювальної напруги (1-30 кВ), яка виникає між катодом та анодом.

Електронний пучок, проходячи через систему конденсорних лінз, в якій фокусується, потрапляє на досліджуваний зразок і розгортається у растр (зонд) на поверхні.

Розмір електронного пучка більшості СЕМ менше 10 нм, а проникають вони у глибину зразка до 1 мкм і генерують сигнали для створення зображення [152]. Результатом взаємодії між падаючими електронами і зразком є утворення сигналів, причому кожен такий сигнал може дати нам інформацію про зразок. Точка на сканованій поверхні зразка відображається точкою на екрані монітора, а величина сигналу, яка реєструється детектором, модулює яскравість світіння. Таким чином, контролюючи інтенсивність та

яскравість сигналу можна отримати досить чітке зображення зразка. Випромінювання від зразка, яке вдається зареєструвати, можна використовувати для створення зображення і забезпечення його контрасту. Серед основних сигналів, які використовують у СЕМ, є вторинні електрони (SE), зворотно розсіяні електрони (BSE) та оже-електрони (AE). Вторинні та зворотно розсіяні електрони формують зображення топографічного контрасту, а для виявлення фазового складу зразка використовують зображення у зворотно розсіяних електронах [153].

Під час непружної взаємодії електронного пучка зі зразком, електрони пучка “вибивають” електрони з їх орбіталей і передають їм при цьому частину енергії (рис.2.11). Такі електрони називають вторинними (SE). Вони характеризуються низькою енергією (< 50 eV), тому залишити зразок можуть лиш ті електрони, які згенеровані близько до поверхні, і, відповідно, тільки вони будуть фіксуватися детектором. Від кількості вторинних електронів, що фіксую-

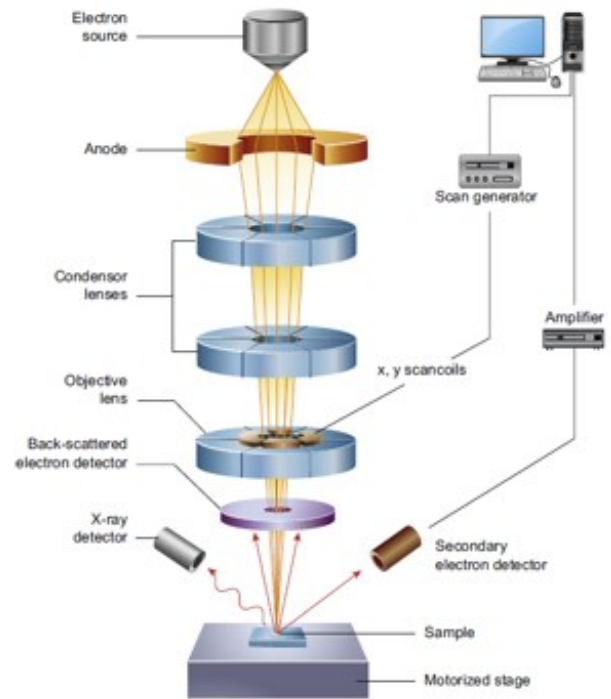


Рис. 2.10. Схематичне зображення основних елементів СЕМ-мікроскопа [151]

ться детектором, залежить інтенсивність сигналу. Рівні проникнення електронів у зразку показано на рис. 2.11, а.

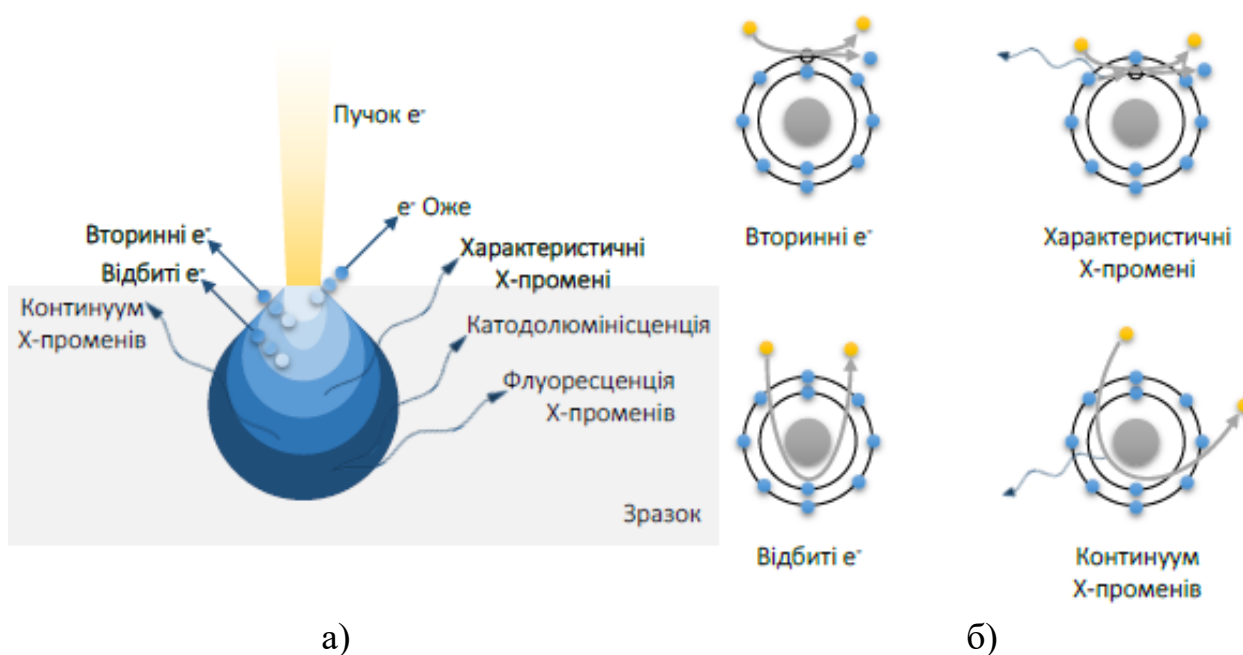


Рис. 2.11. Електрони та Х-промені, що виникають при взаємодії пучка електронів зі зразком (а), кольори від світло-голубого до синього використані для позначення об'єму зразка, в якому виникають відповідні електрони чи Х-промені. Схема взаємодії електронів з атомами зразка та виникнення вторинних та відбитих електронів, характеристичних Х-променів та континууму Х-променів (б): жовтим позначено електрони пучка, синім – електрони зразка [146]

Електрони, що взаємодіють зі зразком пружно та мають вищу енергію (> 50 eV), відомі як відбиті електрони (BSE). Завдяки своїй вищій енергії, вони можуть проникати глибше в матеріал зразка, порівняно з вторинними електронами. Отже, вони несуть інформацію не лише про поверхневі шари, а й про більш глибокі шари зразка.

Таким чином, в залежності від величини прискорювальної напруги можна отримувати різну інформацію про досліджуваний матеріал, зокрема, якщо значення прискорюваної напруги менше 5 кВ, то можна отримати дані про

поверхню зразка, якщо прискорювальна напруга має високі значення (15-30 кВ) – відбиті сигнали дають інформацію про внутрішню частину зразка [154].

Важливе значення для отримання чіткого зображення мають форма, розміри та текстура поверхні досліджуваного зразка та його кут нахилу.

Морфологію, середній розмір частинок та мікроструктуру поверхні отриманих матеріалів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) за допомогою автоемісійного скануючого електронного мікроскопа JSM-6700F в ІГМОФ НАН України (м. Київ). Зображення вторинних електронів (СЕ) отримано на зразках із вуглецевим покриттям за робочих умов прискорювальної напруги 10 кВ і струму пучка 0,75 нА.

Порівнюючи SEM зображення матеріалів, отриманих при різних значеннях рН, з різним вмістом заміщення та температур відпалу, можна простежити відмінності у розмірі частинок та їх агломерації.

2.4. Дослідження поверхневих ефектів методом адсорбційної порометрії

На межі поділу фаз відбуваються різні процеси та явища, які мають широке практичне застосування у житті, техніці та медицині. Поверхневі явища обумовлені поверхневою енергією та властивостями дисперсних систем. Властивості поверхневих шарів речовин відрізняються від властивостей внутрішніх шарів. На поверхні розподілу фаз енергія молекул відрізняється від енергії молекул, які розташовані всередині фази. Це призводить до специфічного поглинання компонентів однієї фази іншою. Серед таких поглинань важливе місце має адсорбція - самодовільне концентрування речовини на твердій або рідкій поверхні розподілу фаз з меншим поверхневим натягом. Адсорбція є суто поверхневим процесом, який полягає у взаємодії молекул або йонів адсорбату (газу чи розчиненої речовини) із поверхнею адсорбенту (рис.2.12) за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, йонних зв'язків та електростатичних сил [155, 156]. Поряд з адсорбцією має місце і зворотній процес – перехід компонента з поверхні в об'єм

фази, який має назву десорбція. При умові коли швидкість протікання цих двох процесів однакова, має місце адсорбційна рівновага [157].

Вимірюючи адсорбцію газів можна отримати інформації про питому площу поверхні, об'єм пор та їх розподіл за розміром.

Відношення кількості адсорбованої речовини n (моль) до одиниці маси m (кг) чи площі поверхні адсорбента S (m^2) характеризує величину адсорбції A (моль/кг, моль/ m^2):

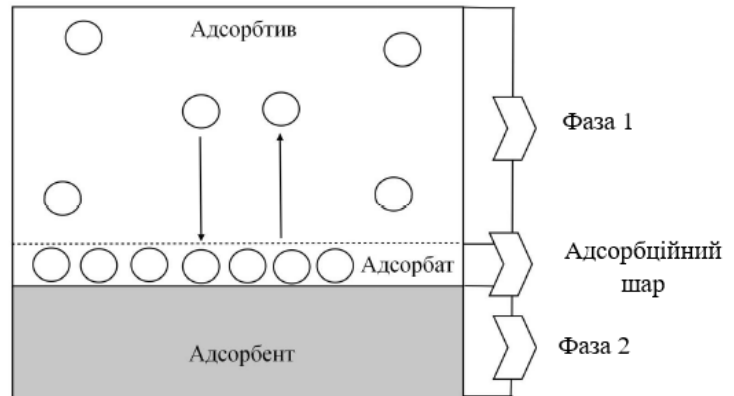


Рис. 2.12. Схематичне зображення адсорбції із газової фази на твердому адсорбенті [157]

$$A = \frac{n}{m} \quad (2.4)$$

$$A = \frac{n}{S} \quad (2.5)$$

Рівновагу адсорбційної системи описує термічне рівняння адсорбції [158]:

$$A = f(p, T) \quad (2.6)$$

з якого випливає, що кількість адсорбованої речовини залежить від тиску p та температури T .

Для даного газу, адсорбованого на твердому тілі при сталій величині тиску, рівняння (2.6) матиме вигляд:

$$A = f(T)_p \quad (2.7)$$

Важливою адсорбційною залежністю є ізотерми адсорбції – залежність величини адсорбції від тиску при сталій температурі. В цьому випадку рівняння (2.6) запишеться так:

$$A = f(p)_T \quad (2.8)$$

В переважній більшості тиск виражають у відносних одиницях, як відношення до тиску насиченої пари адсорбата p_s , і називають відносним тиском p/p_s .

Аналіз отриманих ізотерм адсорбції дозволяє вивчати адсорбційну взаємодію між молекулами адсорбата з поверхнею адсорбента, а також такі характеристики твердого тіла як питома поверхня, об'єм пор та їх розподіл за розмірами.

Брунауер, Деммінг, Деммінг і Теллер (БДДТ) класифікують декілька типів ізотерм адсорбції газів на твердих адсорбентах (рис. 2.13).

Ізотерма I типу (рис.2.13, I) описується теорією осадження моношару і рівнянням Ленгмюра та характеризується призупиненням росту величини адсорбції при малих і середніх значеннях відносного тиску. При наявності мікропор у адсорбенті ізотерма матиме різкий підйом в області малих значень відносного тиску ($\frac{p}{p_s} < 0.1$), який зумовлений високим адсорбційним потенціалом.

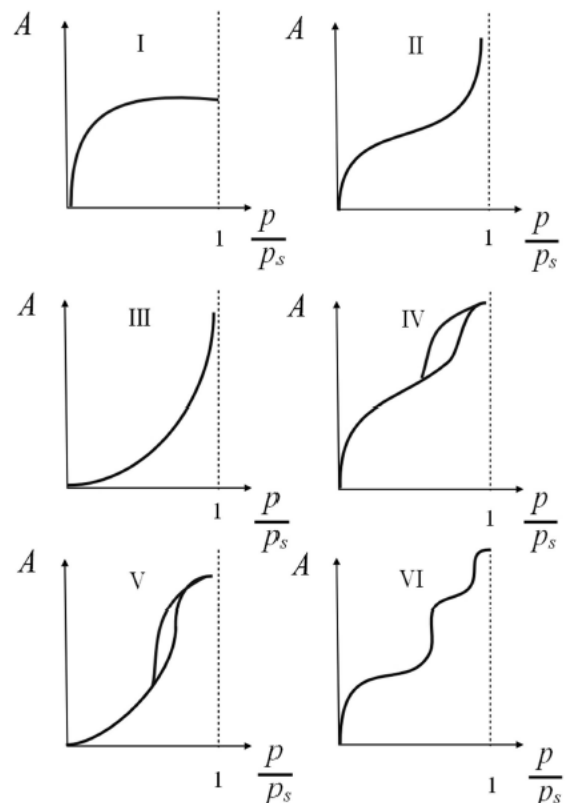


Рис. 2.13. Класифікація ізотерм адсорбції по Брунауеру [158]

Форма ізотерми II типу (рис.2.13, II) характерна для дисперсних непористих або макропористих матеріалів і відповідає процесу полімолекулярної адсорбції.

Адсорбцію речовин зі слабкою взаємодією адсорбат-адсорбент на непористих матеріалах описують ізотермою III типу (рис.2.13, III). На початковій ділянці ізотерми спостерігається незначна адсорбція, яка зумовлена слабкою взаємодією адсорбат-адсорбент. В подальшому адсорбція зростає внаслідок заповнення поверхні адсорбованими молекулами, оскільки молекули адсорбата взаємодіють між собою сильніше, ніж з поверхнею адсорбента.

Ізотерми IV і V типів (рис.2.13, IV, V) характеризується двома ділянками: на початковій ділянці, подібно до II і III типів відповідно, відбувається полімолекулярна адсорбція, а наступна ділянка вказує на наявність капілярної конденсації в мезопорах.

Ізотерма адсорбції VI типу (ступінчаста ізотерма) (рис.2.13, VI) характеризує адсорбцію інертних газів при 77 К на поверхні графітизованих саж чи монокристалів. Даний тип ізотерм відповідає протіканню полімолекулярної адсорбції адсорбата зі слабкою міжмолекулярною взаємодією на однорідній поверхні непористих матеріалів [157].

Для вивчення пористої структури досліджуваних матеріалів потрібно експериментально отримати ізотерму адсорбції, ідентифікувати її за типом, підібрати відповідні теорії та рівняння для визначення основних характеристик матеріалу. Одними з найбільш поширених методів при дослідженні пористої структури матеріалів є метод Брунауера-Еммета-Теллера для визначення питомої площі поверхні [159, 160] та метод Барретта, Джойнера й Галенди (ВЖН) для отримання розподілу мезопор за розмірами [161].

В основі теорії полімолекулярної адсорбції Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) лежить поширення узагальнених уявлень локалізованого осадження моношару на полішарову адсорбцію. Основною передумовою теорії БЕТ є можливість формування на поверхні адсорбента декількох шарів адсорбата, при цьому мають місце декілька основних положень:

1. Поверхня адсорбента містить деяку кількість енергетично еквівалентних адсорбційних центрів.
2. Молекули кожного попереднього адсорбційного шару слугують адсорбційним центром для утворення наступних шарів (рис.2.14).
3. Силами міжмолекулярної взаємодії в кожному адсорбційному шарі можна знехтувати.

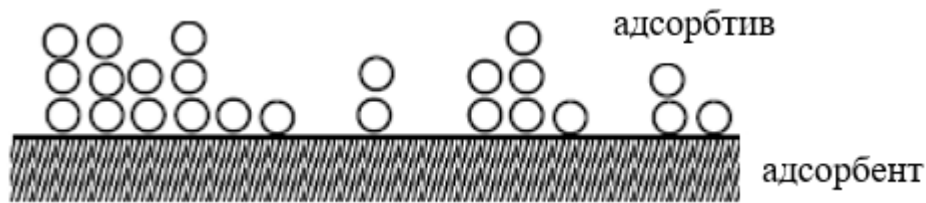


Рис. 2.14. Полімолекулярна адсорбція

Для визначення питомої площі поверхні речовин використовують аналіз ізотерм та рівняння полімолекулярної адсорбції БЕТ, яке у загальній формі має вигляд:

$$\frac{1}{W \left(\frac{p}{p_s} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{p}{p_s} \right) \quad (2.9)$$

де W – маса адсорбованого газу, p/p_s – відносний тиск, W_m – маса адсорбату, що покриває поверхню, утворюючи моношар, C – константа БЕТ, яка характеризує енергію взаємодії першого шару молекул адсорбату з поверхнею адсорбенту, а її значення залежить від величини взаємодії адсорбент-адсорбат. При аналізі використовують апроксимацію залежності $1/W[(p/p_s)-1]$ від (p/p_s) .

Для обчислення питомої площі поверхні $S_{\text{пит}}$ використовують рівняння:

$$S_t = W_m \cdot \omega \cdot N_A \quad (2.10)$$

де N_A - стала Авогадро, ω - площа перерізу молекули адсорбату. Найбільш поширеним адсорбатом є азот, для нього при температурі 77 К $\omega = 0,162 \text{ нм}^2$.

Припускаючи, що молекули мають форму кулі та є щільно упаковані, площу, яку займає одна молекула адсорбату в адсорбційному шарі обчислюють зі співвідношення:

$$\omega = 4 \cdot 0,866 \left(\frac{M}{4\sqrt{2} \cdot \rho \cdot N_A} \right) \quad (2.11)$$

де M – молярна маса адсорбата, ρ – густина адсорбата.

Також, знаючи величину площі питомої поверхні, можна обчислити розмір частинок матеріалу d (коли частинки однакові і мають сферичну форму):

$$d = \frac{6}{S_{\text{пит}} \cdot \rho} \quad (2.12)$$

Існують різні типи пористих систем, причому пори можуть відрізнятися як за формою так і за розмірами. За класифікацією, прийнятою Міжнародним союзом з теоретичної та прикладної хімії (IUPAC), всі пори поділяють на три класи: макропори ($>50 \text{ нм}$), мезопори ($2-50 \text{ нм}$) і мікропори ($<2 \text{ нм}$) [162]. Для кожного класу пор характерний свій механізм адсорбції.

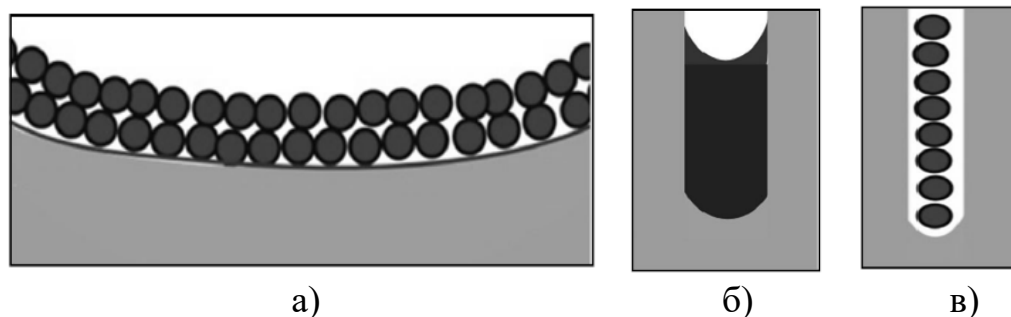


Рис. 2.15. Схематичне зображення макро- (а), мезо- (б) та мікропор (в)

Питома поверхня макропористих матеріалів лежить в межах $0,5 - 2 \text{ м}^2/\text{г}$, а поверхню стінок пор можна розглядати як плоску (рис.2.15, а).

Для мезопористих матеріалів питома поверхня становить $10 - 500 \text{ м}^2/\text{г}$, а утворення полімолекулярної плівки на стінках пор закінчується капілярною конденсацією (рис.2.15, б). Для аналізу процесу адсорбції у мезопорах використовують теорію капілярної конденсації.

Мікропористі матеріали характеризуються питомою поверхнею, яка може досягати $1000 - 2000 \text{ м}^2/\text{г}$. Через малі розміри пор під час адсорбції спостерігається сильна взаємодія між молекулами адсорбату та поверхнею адсорбенту. У випадку мікропор, адсорбція відбувається не тільки на поверхні пор, але й по всьому об'єму мікропор (рис.2.15, в).

Для визначення об'єму мезопор та їх розподілу за розмірами використовують метод Барретта, Джойнера й Галенди (ВЖН). На початковому етапі утворення мезопор, внаслідок полімолекулярної адсорбції, спостерігається утворення шару молекул адсорбату. Геометрія пор може викликати викривлення поверхні. Для обчислення розміру мезопор використовують рівняння Кельвіна:

$$r_m = - \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \frac{p}{p_s}} \quad (2.13)$$

де σ – поверхневий натяг рідкого адсорбату, V_m – молярний об'єм адсорбату, T – температура кипіння азоту, p/p_s – відносний тиск, r_m – кельвінівський радіус пор.

Для азоту $\sigma = 8,85 \cdot 10^7 \text{ Дж}/\text{см}^3$, $T = 77 \text{ К}$, $V_m = 34,7 \text{ см}^3/\text{моль}$ [163]. Рівняння (2.13) справедливе тільки для менісків сферичної форми. Крім того, передбачається, що рідкий адсорбат повністю змочує поверхню адсорбенту. Капілярна конденсація буде відбуватися тоді, коли меніск в капілярах, що утворився при адсорбції і формуванні полімолекулярних шарів на першій стадії процесу, буде увігнутим.

Коли молекули адсорбату накопичуються на стінках пор, утворюючи

багат шарову структуру, частина простору всередині пори залишається незаповненою — це є кора.

Кора являє собою простір пори, яка обмежена поверхнею адсорбційної плівки (рис.2.16). Розміри кори залежать від товщини адсорбційної плівки та розміру пори. Радіус кори r_k можна обчислити, знаючи товщину адсорбційної плівки t та радіус пори r_p :

$$r_k = r_p - t \quad (2.14)$$

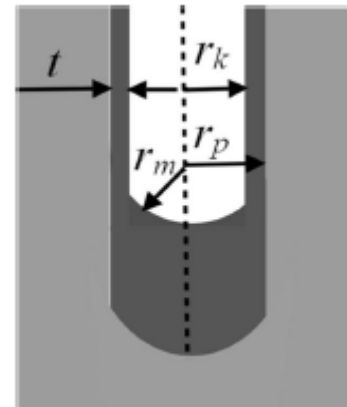


Рис. 2.16. Схематичне зображення параметрів, що визначають розмір мезопори (r_m – радіус кривизни мениска рідини)

Методи вимірювання адсорбції

Існує два статичні методи визначення адсорбції: об'ємний (волюмометричний) і ваговий (гравіметричний). Здійснення вимірювання відбувається у вакуумних установках при тисках порядку 10^{-3} - 10^{-4} мм.рт.ст. Об'ємний метод полягає у вимірюванні втрат адсорбату із газової фази. Точність вимірювань величин адсорбції об'ємним методом визначається точністю вимірювання об'єму адсорбованого газу та рівноважного тиску. Ваговий метод ґрунтується на вимірюванні маси адсорбенту в процесі адсорбції. Для вимірювання використовують високочутливі мікроваги. Процес вимірювання адсорбції полягає у періодичній зміні тиску адсорбату при кожній подачі порції адсорбату, а після встановлення рівноваги фіксують масу зразка. Виміри повторюють декілька разів та отримують ізотерму адсорбції. У ваговому методі точність вимірювань величини адсорбції визначається точністю вимірювання маси та тиску. Сучасні мікроваги мають досить високу чутливість (порядку 10^{-7} г), однак виміри обмежені з боку максимально допустимої величини наважки (частки грама) [157].

Для дослідження морфології отриманих матеріалів використовували метод сорбції азоту, аналізуючи ізотерми, отримані на сорбометрі NOVA Quantachrome 2200e. Перед початком зйомки досліджувані зразки піддавали дегазації. Для зйомки зразків використовували спеціальні комірки та затискачі, які перешкоджають надходженню газів ззовні. Для здійснення вимірювань, в якості адсорбату, використовували азот. Виведення даних параметрів зйомки фіксували на персональному комп'ютері, який підключений до приладу.

2.5. Процеси, які відбуваються на межі розділу фаз електрод/електроліт

Особливістю електрохімічних процесів є просторове розділення процесів окиснення і відновлення. У вузлах кристалічної ґратки металу містяться тільки позитивно заряджені йони. Завдяки їх взаємодії з полярними молекулами розчинника, вони відриваються від кристала і переходять в розчин. Внаслідок переходу заряджених частинок з однієї фази в іншу порушується баланс зарядів кожної фази. Внаслідок цього утворюється подвійний електричний шар (ПЕШ) (рис. 2.17), який складається з просторово розділених електричних зарядів із протилежними знаками, що певною мірою нагадує конденсатор.

ПЕШ може утворюватися також внаслідок кислотно-основної дисоціації функціональних груп, які знаходяться на поверхні. Потенціал визначаючими йонами і протийонами можуть виступати йони H^+ та OH^- . Протийони розміщені у двох положеннях: одні утворюють адсорбційний шар, а інші розташовані у дифузному шарі (рис.2.17), при цьому вони незакріплені.

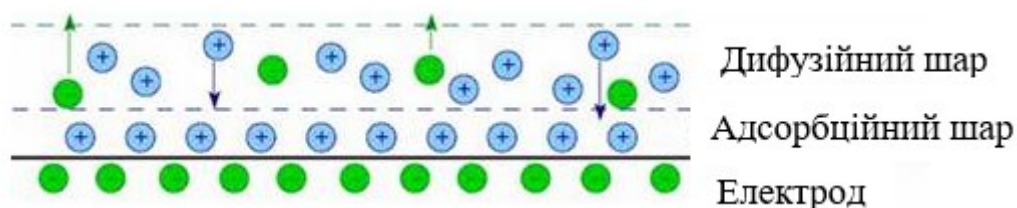


Рис. 2.17. Подвійний електричний шар

Утворення ПЕШ відбувається самовільно внаслідок прагнення системи до зменшення енергії Гіббса поверхневого шару. В результаті на межі поділу фаз виникає розподіл йонів та/або електронів і певна орієнтація полярних молекул. Внаслідок цього межуючі фази набувають електричних зарядів, однакових за величиною, але протилежних за знаком. Разом з цим спостерігається збільшення сили відштовхування між однойменними зарядами, які сконцентровані на поверхні кожної фази. Це веде до зменшення сили стягування в поверхневому шарі, тобто зменшується поверхневий натяг. Таким чином, утворення ПЕШ зменшує роботу утворення поверхні поділу фаз.

На межі поділу фаз між електродом і розчином виникає стрибок потенціалу, який називається електродним потенціалом і є одним з основних електрохімічних параметрів, що пов'язаний з реакціями на електродах.

Процеси, які відбуваються на електродах відрізняються між собою швидкістю перенесення заряду на межі електрод-електроліт та швидкістю встановлення рівноважного електродного потенціалу $\Delta\varphi$. Рівноважний електродний потенціал, який виникає в приелектродному шарі, можна визначити використовуючи рівняння Нернста [164]:

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{п}}}{a_{\text{р}}} \quad (2.15)$$

де R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура, К; z – заряд катіона; F – постійна Фарадея, що дорівнює 96500 Кл/моль; $a_{\text{п}}$, $a_{\text{р}}$ – активності йона на поверхні і в розчині відповідно.

Ємність ПЕШ можна визначити як ємність будь-якого конденсатора зі співвідношення:

$$C = \frac{dq}{d\varphi} \quad (2.16)$$

де q - заряд поверхні, а φ - електричний потенціал ПЕШ.

Значення ємності значно залежить від площі поверхні електрода. В цьому випадку в якості електродів використовують пористі матеріали, зокрема вуглець, який характеризується достатньо високою площею поверхні. Проте, ємність системи з електродами на основі пористих матеріалів є відносно невеликою, оскільки збереження заряду спостерігається тільки на поверхні таких матеріалів, а рух йонів електроліту до всього об'єму пористої структури є обмежений.

Генерація поверхневого заряду може відбуватися внаслідок протікання декількох процесів: поверхневої дисоціації електроліту, адсорбцію йонів електроліту в порах та на дефектах кристалічної ґратки електрода.

Збільшення ємності електрохімічних систем можна досягти, використовуючи в якості електродів певні електрохімічно активні речовини, які забезпечують значно вищу ємність в порівнянні з ємністю ПЕШ. Таку ємність називають псевдоємністю. Псевдоємнісне накопичення заряду зумовлене адсорбцією йонів з електроліту на дефектах кристалічної ґратки матеріалу електрода. Внаслідок цього на поверхні електрода виникає нестача або надлишок заряду, а для збереження електронейтральності вступають в дію йони з протилежним знаком, які охоплюють межу розділу електрод/електроліт. Механізм накопичення псевдоємності зумовлений фарадеївським перенесенням заряду в електродному шарі внаслідок протікання електрохімічної реакції відновлення-окиснення [59, 165]. Зміна кількості заряду dq , яка виникає внаслідок окисно-відновної реакції, залежить від зміни потенціалу електрода dU , а відношення dq/dU називається псевдоємністю. Для ефективного процесу заряду/розряду окисно-відновна реакція, що протікає на електроді, має бути оборотною або квазіоборотною.

Якщо в електродному шарі частинки електрохімічно активного матеріалу розподілені рівномірно, а окисник (Ox) та відновник (Red) є нерозчинними в електроліті, то редокс-реакція може бути представлена як:



де n – кількість електронів, які беруть участь в електродній реакції. З електрохімічної кінетики відомо, що рівноважний електродний потенціал залежить від співвідношення активностей компонентів окисно-відновної системи в приелектродному шарі й описується рівнянням Нернста [164]:

$$E_{\text{рівн}} = E_{\text{окис/відн}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окис}}}{C_{\text{відн}}} \quad (2.18)$$

де E^0 – стандартний потенціал редокс-системи, В; $C_{\text{окис}}$, $C_{\text{відн}}$ – концентрації окисника та відновника редокс-системи, відповідно.

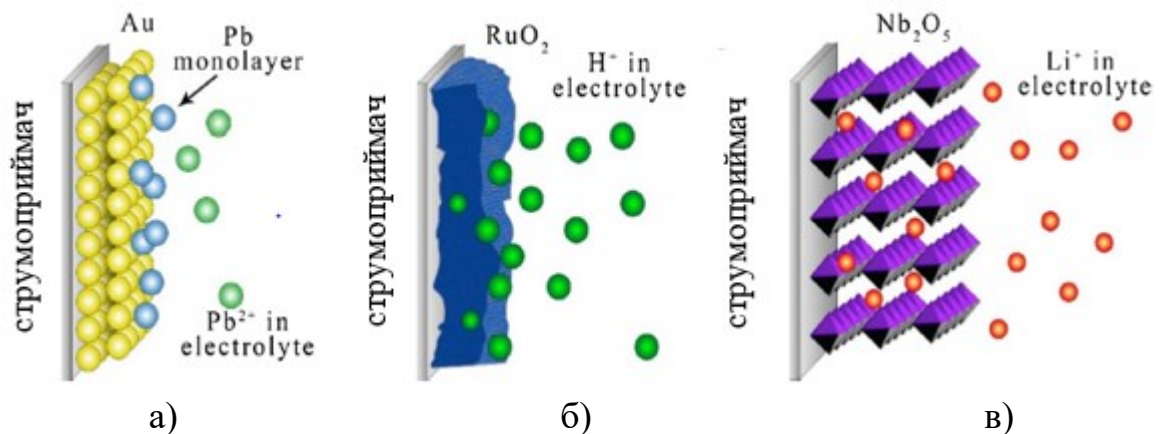


Рис. 2.18. Різні типи редокс-механізмів, які генерують псевдоємність: низькопотенціальне осадження (а), окисно-відновна псевдоємність (б) і інтеркаляційна псевдоємність (в) [166]

Існують різні типи редокс-механізмів, які можуть генерувати псевдоємність, основні з них: адсорбція йонів електроліту з утворенням моношару на поверхні електродного матеріалу, відоме як низькопотенціальне осадження (рис.2.18, а), швидка оборотна окисно-відновна реакція (рис.2.18, б)

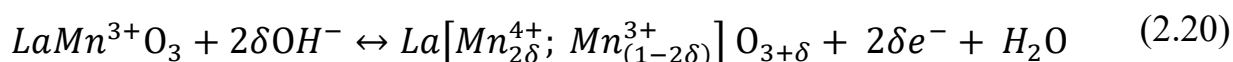
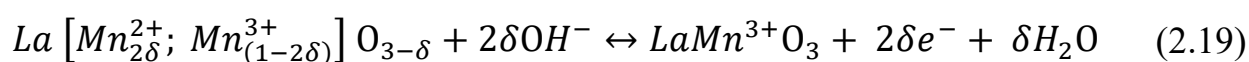
та інтеркаляція/деінтеркаляція йонів електроліту в об'єм електродного матеріалу (рис.2.18, в) [166].

Окисно-відновна псевдоємність зумовлена перенесенням заряду між електродом і електролітом та відбувається за допомогою редокс-реакцій, що мають фарадеївську природу. Реакції окиснення та відновлення призводять до зміни ступеня окиснення певних електрохімічно активних елементів. Відновлення відбувається коли електрони приймаються, при цьому ступінь окиснення знижується. Окиснення вказує на втрату електронів і, відповідно, підвищення ступеня окиснення.

При дослідженні матеріалів зі структурою перовськіту було встановлено, що генерування ємності таких електродних матеріалів зумовлено більшою мірою протіканням окисно-відновних реакцій внаслідок наявності у структурі матеріалу кисневих вакансій чи заміщення деякої частини катіонів в позиції А або/і В катіонами меншої валентності. Крім того, перовськіти типу ABO_3 з лантанідами або лужноземельними елементами в позиції А і перехідними металами в В-позиції мають власні кисневі вакансії, які дозволяють їх використовувати як електродний матеріал для суперконденсаторів через фарадеївську окисно-відновну реакцію [65].

Механізм реакції кисневих вакансій перовськіту $LaMnO_3$ в лужному електроліті показано на рис.2.19 [73]. Спочатку кисневі вакансії заповнюються шляхом інтеркаляції йона кисню електроліту та дифузії O^{2-} вздовж октаедричних країв через кристал, що супроводжується окисненням двох центрів Mn^{2+} до двох Mn^{3+} . На наступному етапі реакції надлишок кисню проникає на поверхню через дифузцію марганцю до поверхні та окиснення двох центрів Mn^{3+} до двох Mn^{4+} .

Реакції описуються наступними рівняннями [73]:



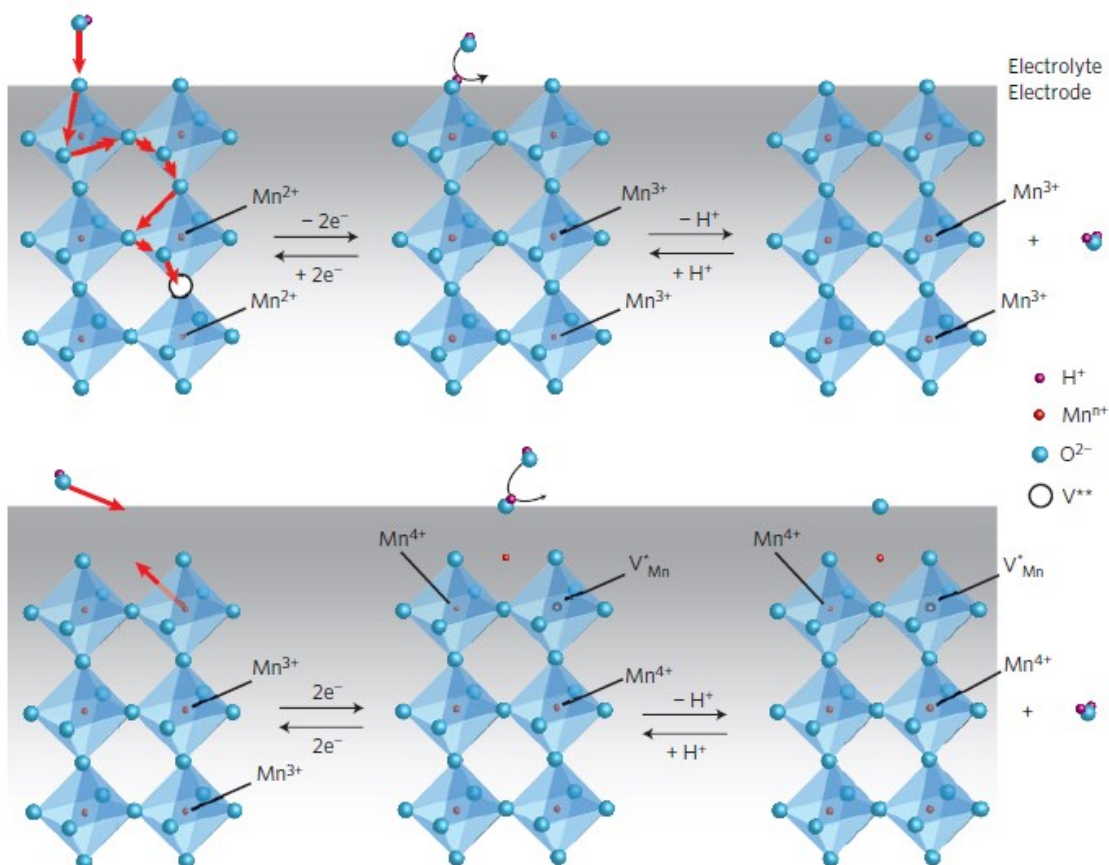
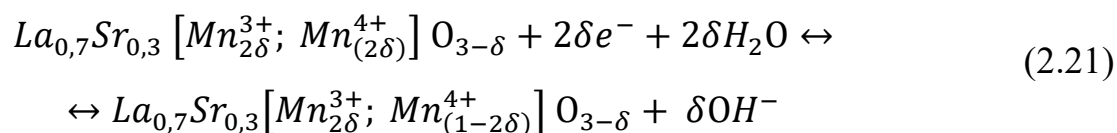


Рис. 2.19. Схема механізму окисно-відновних реакцій перовськітного матеріалу LaMnO_3 у лужному електроліті [73]

Для матеріалу $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ дисбаланс зарядів, що розвивається в ґратці LaMnO_3 внаслідок заміщення йонів La^{3+} йонами Sr^{2+} , компенсується або окисненням йонів Mn^{3+} до Mn^{4+} , або введенням кисневих вакансій. І в лужних, і в нейтральних електролітах основну роль у накопиченні заряду відіграє інтеркаляція йонів з активними центрами. Окисно-відновна реакція, що відбувається в даному випадку, може бути виражена як [167]:



Тому, якщо в структурі утворюється більше кисневих вакансій, буде більше місць для заповнення йонами OH^- . Це призводить до ефективнішого

зберігання заряду. Таким чином, псевдоємнісний механізм відіграє основну роль у накопиченні заряду матеріалів зі структурою перовськіту.

Коли електродний шар складається тільки з оборотного електрохімічно активного матеріалу, то такий електрод буде аналогічний до акумулятора. Якщо приповерхневий шар псевдоємнісного електрода складається з електрохімічно активного (окисно-відновний матеріал) і електрохімічно інертного матеріалів (активоване вугілля), то процес заряду/розряду включатиме в себе два механізми: редокс-реакцію та заряд/розряд ПЕШ.

У процесі міжфазного заряджання при постійному значенні густини струму i та різниці потенціалів ΔV , яка виникає на пластинах ЕК та змінюється з часом за лінійним законом, на межі розділу фаз накопичується заряд:

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta V} \quad (2.22)$$

$$\Delta q = \int i dt \quad (2.23)$$

$$C = \int \frac{i dt}{\Delta V} = \frac{i \Delta t}{\Delta V} \quad (2.24)$$

Остання рівність виконується коли ємність ϵ постійною з потенціалом, проте експериментально ΔV відхиляється від лінійної залежності часу при постійному струмі.

Крім заряду ПЕШ виникає й фарадеївський заряд. Виміряна залежність ΔV від часу при постійному струмі називається кривою заряджання (рис.2.20) [59]. Ділянка ab (область ідеально поляризованої поверхні

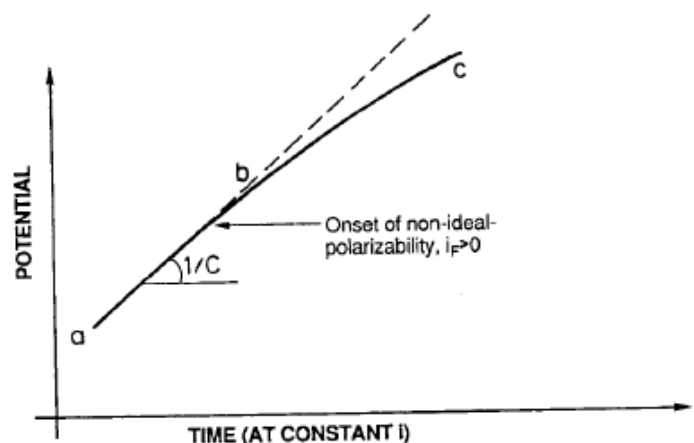


Рис. 2.20. Крива заряду при постійному струмі для електрода з подвійною ємністю [59]

електрода) відповідає накопиченню струму у ПЕШ, а ділянка bc включає зростаючу складову накопичення заряду внаслідок реакції Фарадея. В цьому випадку струм розділяється на дві компоненти:

$$i = C \frac{dV}{dt} + i_{\phi} \quad (2.25)$$

де i_{ϕ} - струм Фарадея, $i_{\text{ПЕШ}} = C \frac{dV}{dt}$ – струм ПЕШ.

Поєднання псевдоємнісного окисно-відновного матеріалу та подвійно-шарового матеріалу для ЕК призводить до значного підвищення значень ємності. Проте, сумісне функціонування таких матеріалів в електроді ЕК має ряд негативних ефектів, зокрема, зменшення кількості циклів заряду/розряду, що є наслідком побічних реакцій, та значне зниження питомих параметрів ЕК, яке спричинене розпадом електроліту внаслідок одночасного протікання окисно-відновної реакції та фізичної адсорбції на електродах.

Більш високі значення ємності та збільшення циклів заряду/розряду ЕК можна досягти, використовуючи асиметричний гібридний електрохімічний конденсатор (ГЕК), який складається з двох електродів різнорідних матеріалів, на одному з яких відбувається окисно-відновна реакція, а на іншому – формування ПЕШ. Використання неполяризованого електрода, на якому відбувається електрохімічна реакція, збільшує робоче вікно напруги, в результаті чого ГЕК володіють більш високими значеннями питомої енергії:

$$W = \frac{1}{2} CU^2 \quad (2.26)$$

Неполяризований електрод накопичує більшу ємність (C_A) в порівнянні з ідеально поляризованим електродом (C_C). Загальна ємність ГЕК (C) визначається як:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_C} \quad (2.27)$$

а оскільки $C_A \gg C_C$, то

$$C = C_A \quad (2.28)$$

В порівнянні з симетричною коміркою такий пристрій дозволяє збільшити питому енергію та знизити абсолютну величину саморозряду комірки.

При виборі електродних матеріалів ГЕК для ефективного функціонування електрохімічної системи потрібно враховувати сумісність їх структури та фізико-хімічних властивостей. Широкого спектру досліджень матеріалів для електродів ГЕК набули вуглецеві (в якості поляризованого (конденсаторного) електрода) та перовськітні матеріали (в якості неполяризованого (батарейного) електрода), оскільки при сумісному використанні вони добре поєднують необхідні властивості, а саме: велику питому поверхню, високу електропровідність та хімічну стійкість. Важливе значення для формування ПЕШ відіграє розмір пор вуглецевого матеріалу, адже проникнення йонів електроліту в пори відповідного розміру активного матеріалу є важливим аспектом для питомої ємності ГЕК [168]. З іншого боку, для протікання оборотної окисно-відновної реакції на неполяризованому електроді важливим є наявність гостьових позицій, яку можна досягти за рахунок кисневих вакансій (LaMnO_3) та/або заміщенням частини йонів в А ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$) чи А і В позиціях йонами меншої валентності. На рисунку 2.21 представлено асиметричний ГЕК, де в якості неполяризованого електрода служив перовськітний матеріал $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, а в якості поляризованого електрода – відновлений оксид графену (rGO) та вуглецеві наносфери (CNO) [169]. Такі системи є сумісними для використання у ГЕК, оскільки малі наночастинки та велика питома поверхня сприяють повному контакту більш активних центрів з електролітом.

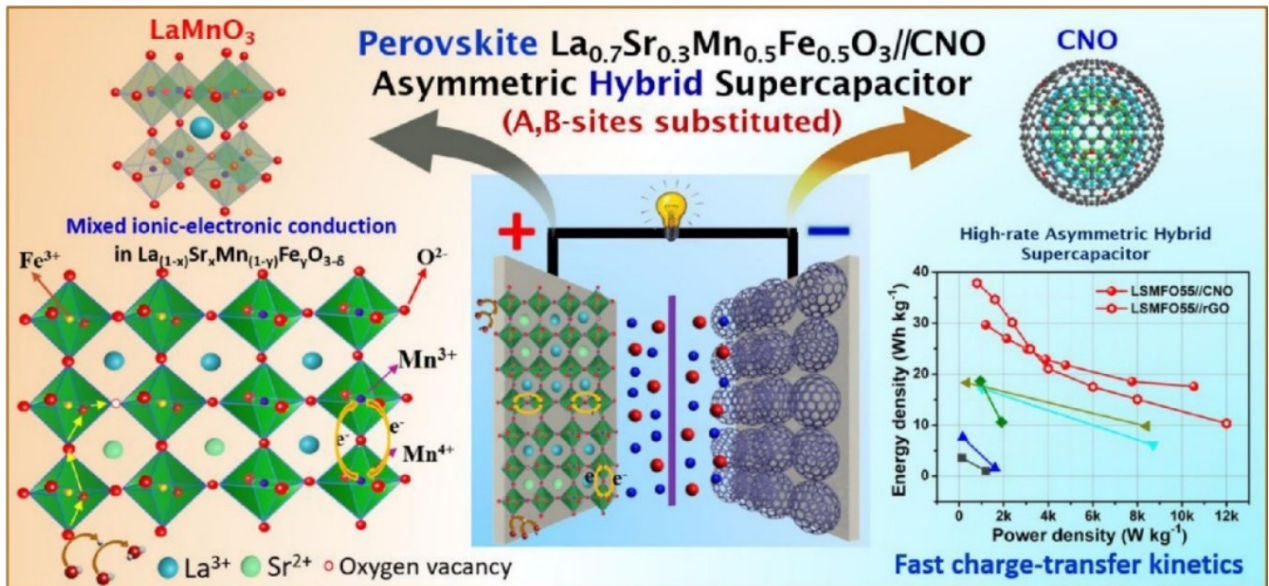


Рис. 2.21. Гібридний електрохімічний конденсатор з різними електродними матеріалами [169]

Кисневі вакансії [73] та заміщення А (В) позицій [84] у структурі перовськіту є важливими чинниками для протікання окисно-відновного процесу і, відповідно, швидкого накопичення енергії електрохімічної системи. Кількість кисневих вакансій сильно залежить від структури та складу матеріалів і має важливе значення для електрохімічних характеристик. Наявність вакансій впливає на стабільність матеріалу під час багаторазових циклів заряду/розряду. В оптимальних умовах кисневі вакансії можуть сприяти зменшенню деградації матеріалу і покращувати його довговічність. Однак надмірна кількість вакансій може призвести до структурних руйнувань, що погіршує стабільність матеріалу.

Таким чином, виготовлення асиметричних пристроїв ГЕК, що поєднують електрод батарейного типу (перовськітний матеріал) з псевдоємнісним електродом (вуглецевий матеріал) дозволяє покращити електрохімічні параметри таких систем, а саме: провідність, енергію, потужність та тривалість циклу.

2.6. Дослідження електрохімічних властивостей перовськітних матеріалів та формування електродів для гібридних електрохімічних конденсаторів

Електрохімічні дослідження отриманих матеріалів проводилися за допомогою трьохелектродної комірки, яка являє собою систему трьох електродів: робочого електрода, допоміжного електрода та електрода порівняння (рис.2.22).

В якості електроліту використовували 3М КОН та Li_2SO_4 . В якості робочого електрода слугував електрод, виготовлений з досліджуваних матеріалів (1), допоміжного – платиновий електрод (2), а електрода порівняння – хлор-срібний електрод

(Ag/AgCl) (3). Матеріалом для робочого електрода слугувала суміш активний перовськітний матеріал / ацетиленова сажа / полівініліденфторид (розчин у етанолі) у масовому співвідношенні 85:10:5 (%) відповідно. Робочу суміш запресували в нікелеву сітку; розмір робочого електрода складав $0,5 \times 0,5 \text{ см}^2$.

Всі три електроди з'єднані з потенціометром, який дозволяє контролювати різницю потенціалів між допоміжним та робочим електродом. Цю різницю потенціалів називають рівноважною і вона дорівнює електрорушійній силі (ЕРС) комірки [171]:

$$\text{ЕРС} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} + E_{\text{диф}} \quad (2.29)$$

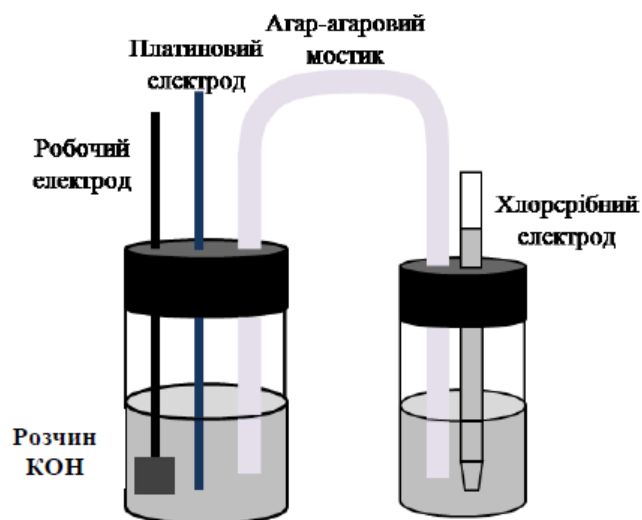


Рис. 2.22. Схема трьохелектродної комірки [170]

де E_k і E_a – електродні потенціали катода й анода, $E_{\text{диф}}$ – дифузійний потенціал, який виникає на межі розділу двох рідких фаз (різних електролітів) та зумовлений відмінністю швидкостей дифузії йонів через цю межу. Зменшення та стабілізацію дифузійного потенціалу можна досягти, використовуючи сольовий місток, який являє собою скляну трубку заповнену насиченим розчином електроліту з майже однаковою рухливістю аніонів та катіонів в агар-агарі. В цьому випадку значення потенціалу рідинного сполучення сольового містка становить декілька мілівольт, тому при визначенні ЕРС елемента ним нехтують.

Електрохімічні дослідження сформованих систем проводились на спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2, використовуючи методи циклічної вольтамперометрії при швидкості зміни потенціалу від 1 до 20 мВ/с та гальваностатичним методом при робочих струмах від 1 до 20 мА.

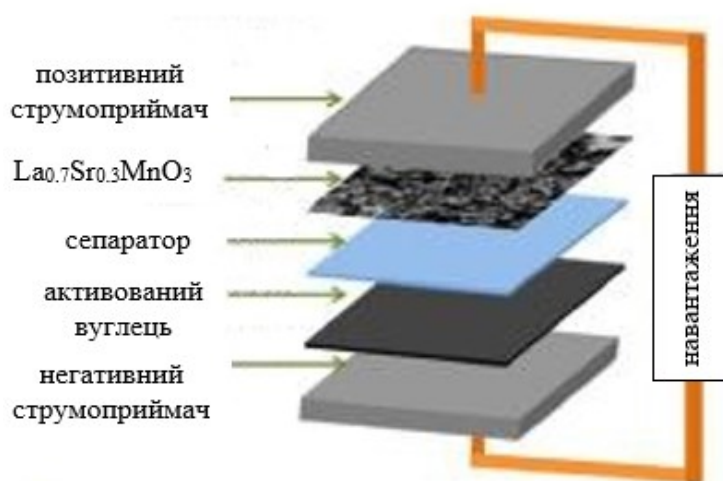


Рис. 2.23. Схема ГЕК комірки.

Для ГЕК формували два робочі електроди: негативним електродом служив електрод на основі вуглецевого матеріалу, а у якості позитивного електроду – матеріали зі структурою перовськіту (LMO, LSMO) (рис. 2.23). Матеріалом для електродів слугувала суміш активний матеріал / ацетиленова сажа / полівініліденфторид (розчин у етанолі) у масовому співвідношенні 85:10:5 (%) відповідно. Маса суміші позитивного електроду на основі перовськіту та негативного електроду на основі вуглецевого матеріалу становила 500 мг. Робочу суміш запресовували в нікелеву сітку, формуючи електроди “гудзикового” типу.

Визначення основних електрохімічних параметрів ГЕК здійснювалися з використанням двохелектродної схеми, за допомогою методу циклічної вольтамперометрії та гальваностатичним методом.

Метод циклічної вольтамперометрії

Метод циклічної вольтамперометрії дозволяє вивчати механізми електрохімічних реакцій, досліджуючи динамічну залежність струму, який протікає на електроді, від потенціалу. Вісь потенціалів одночасно є і віссю часу, оскільки швидкість розгортки потенціалу залишається сталою. Потенціал стаціонарного електрода розгортають спочатку в одному напрямку, а потім у протилежному. Залежність потенціалу

електрода від часу має трикутну форму, а на вольтамперограмі спостерігаються піки як на зарядній так і на розрядній кривій. Цей метод дає змогу вивчати механізми електродних реакцій, зокрема, можна виділити основні з них: перший характеризується зарядом ПЕШ, а інший – протіканням фарадеївських процесів. У випадку накопичення заряду ПЕШ, потенціодинамічні криві характеризуються прямокутною формою, а про наявність фарадеївських процесів можна стверджувати, коли на потенціодинамічних кривих наявні гострі максимуми [172] (рис.2.24).

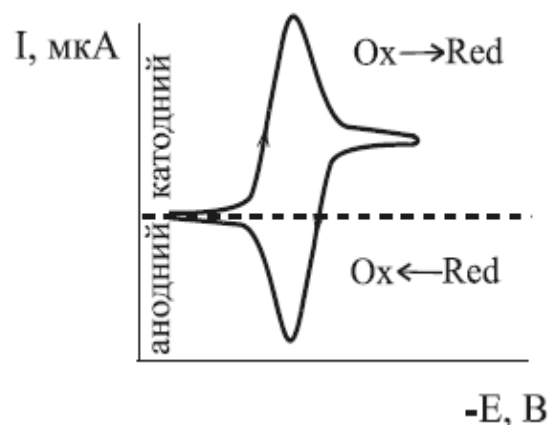


Рис. 2.24 Вольтамперна крива [171]

В даному методі зміну ємності заряду ΔQ зі зміною потенціалу на величину ΔE можна представити як: $\Delta Q = \Delta E \cdot C$, де C – значення ємності, ΔE – зміна різниці потенціалів на обкладках. Оскільки швидкість розгортки визначається як $s = \frac{\Delta E}{\Delta t}$, то отримана рівність для величини струму матиме вигляд:

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{\Delta E \cdot C}{\Delta t} = s \cdot C \quad (2.30)$$

Таким чином, бачимо, що величина струму залежить тільки від напряду та швидкості розгортки потенціалу і значення ємності.

Метод циклічної вольтамперометрії дозволяє вивчати механізми реакцій та визначати основні параметри електрохімічних процесів, такі як ємність заряду/розряду, потенціали, степінь оборотності струмоутворюючих реакцій тощо [173].

Гальваностатичний метод

Гальваностатичний метод ґрунтується на вимірюванні зміни потенціалу з часом при сталому значенні струму. З отриманих кривих заряду/розряду можна визначити кінетичні та енергетичні характеристики електрохімічних систем, а саме: стійкість роботи електродів, значення ємності, енергії та внутрішнього опору.

Визначення значень питомої ємності проводились з аналізу кривих заряду/розряду при постійному струмі від 1 мА до 50 мА. Електрохімічну комірку заряджали до напруги U_{\max} , після цього вимикали джерело енергії і вмикався прилад для розрядки при сталому струмі I .

Метод імпедансної спектроскопії

Для вивчення електрохімічних властивостей отриманих матеріалів використовували електрохімічну імпедансну спектроскопію (EIS). Електрохімічні імпедансні вимірювання виконувалися за допомогою спектрометра AUTOLAB PGSTAT12 (виробник — компанія EcoChemі, Нідерланди), оснащеного модулем FRA2. Дослідження проводилися в частотному діапазоні від 0,01 Гц до 100 кГц. Результати подаються у вигляді діаграми Найквіста, яка являє собою годографи $Z' = f(Z'')$. Ємність визначається за уявною частиною імпедансу за формулою:

$$C = \frac{1}{2\pi f \cdot |Z''(f)|} \quad (2.31)$$

f – частота, Z'' – уявна частина імпедансу на цій частоті.

Отримані залежності дозволяють оцінити ефективність накопичення заряду в системі та проаналізувати дифузійні процеси.

РОЗДІЛ 3. МАТЕРІАЛИ МАНГАНІТУ ЛАНТАНУ І СТРОНЦІЮ, ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСЬКІТУ ТА АКТИВОВАНИЙ ВУГЛЕЦЬ: ОТРИМАННЯ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ.

3.1. Отримання, кристалічна структура та морфологія наночастинок LaMnO_3

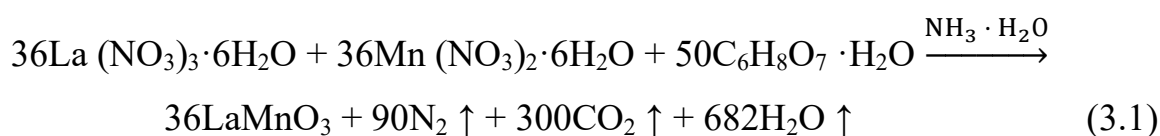
На сьогоднішній день проводяться активні дослідження умов отримання та контролю властивостей наночастинок манганітів лантану зі структурою перовськіту, що зумовлюються широким спектром їх застосування в якості магнітних та транспортних матеріалів наномедицини і енергетики. Зокрема, наночастинки манганіту лантану LaMnO_3 (LMO) та гетерозаміщені манганіти лантану $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (LSMO) зі структурою перовськіту розглядаються зараз як одні з найбільш перспективних функціональних матеріалів. Останнім часом перовськіти широко вивчаються як анодні матеріали для суперконденсаторів [66]. Таким чином, актуальною є проблематика отримання зразків LMO і LSMO з наперед заданими відтворюваними електрохімічними властивостями, контрольованими фазовими та морфологічними характеристиками. Для одержання наночастинок манганіту LMO, LSMO зі структурою перовськіту використовуються різні методи синтезу. Авторами роботи [174] показано, що методом осадження (співосадження) з водних та неводних середовищ можна синтезувати аморфну форму даних матеріалів. Для отримання однофазного кристалічного матеріалу потрібно проводити додатково високотемпературну обробку. Утворення однофазного LSMO простежується тільки при температурі вищій 1100 °C. Окрім того, до недоліків синтезу LSMO даним методом є розміри отриманих частинок, що становлять більше 100 нм. Схожі результати були отриманні авторами роботи [175] із застосуванням методу синтезу в мікроемульсіях. Перевагою гідротермального методу синтезу є одностадійність процесу і відносно низькі робочі температури. Використання гідротермального методу дозволяє зменшити агломерованість частинок, але варто зазначити, що

даний метод синтезу потребує складного обладнання, так як проходить при відносно високих тисках. В роботах [176, 177] показано, що наночастинки синтезовані даним методом мають відносно великі розміри від 100 нм. Одним із поширених методів синтезу наночастинок манганіту LMO і LSMO є золь-гель метод та його модифікація – метод Печіні. Перевагами даного методу є простота виконання, а також відносно низькі значення температури синтезу.

3.1.1. Синтез та структура LaMnO_3 , отриманих золь-гель методом за участі автогоріння

В роботі для отримання наночастинок манганіту LMO використано золь-гель метод за участі автогоріння. Основою даного методу є процес комплексоутворення між катіонами металів та органічними сполуками в розчинах. Окрім того, увесь процес синтезу можна розділити на декілька етапів. Перший етап відповідає за формування золю, який передбачає отримання частинок розміром декілька нанометрів. Наступним етапом є утворення гелю внаслідок протікання реакції поліконденсації. На фінальному етапі отримання відбувається видалення молекул розчинника шляхом нагріву гелю до температур 200 - 250 °C [178].

Манганіт лантану LaMnO_3 утворюється внаслідок проходження хімічної реакції (3.1):



Складний оксид LaMnO_3 був отриманий золь-гель методом за участі автогоріння, процедуру якого детально описано в роботі [179]. На початковому етапі синтезу 0.01 М нітрату лантану ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0.01 М нітрату марганцю ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та 0.02 М лимонної кислоти ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) розчиняли в дистильованій воді і безперервно перемішували за допомогою магнітної

мішалки. Для регулювання рівня рН в отриманий розчин додавали певну кількість 25 %-го водного розчину аміаку, отримуючи при цьому розчини в кислому (рН 2), нейтральному (рН 7) та лужному (рН 9) середовищах.

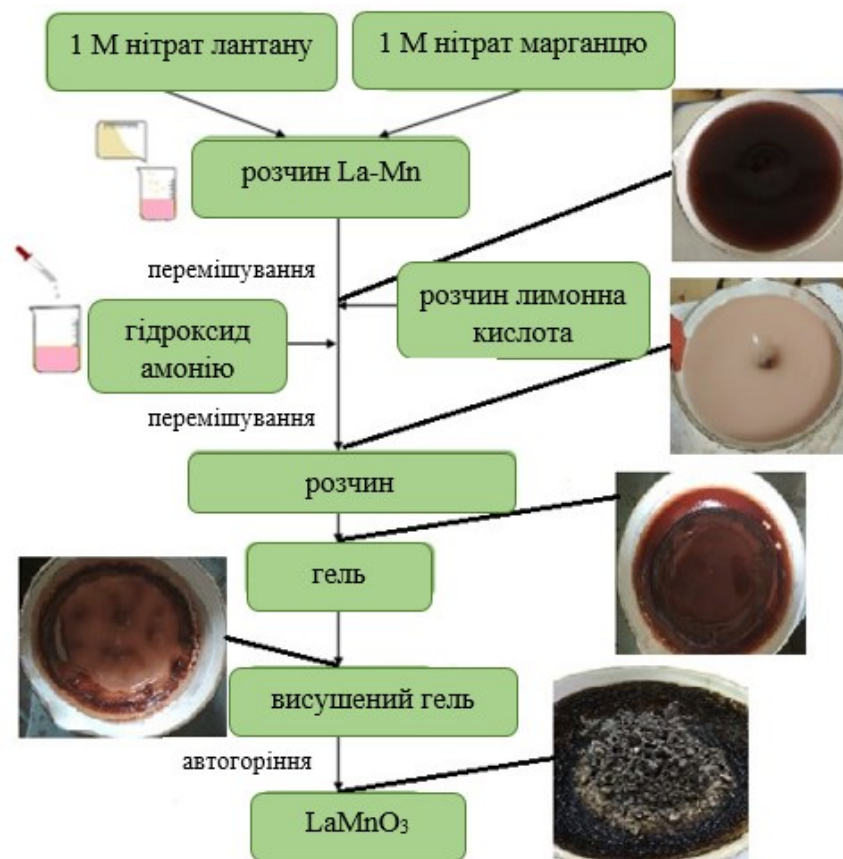


Рис. 3.1. Схема отримання аморфного LaMnO_3 зі структурою перовськіту золь-гель методом за участі автогоріння

Після безперервного перемішування розчину протягом 4 годин, отримали розчин темно бордового кольору (фіолетового). Отриманий золь поміщали в піч при 120°C впродовж 10 - 12 годин до повного висихання. Під час процесу зневоднення між лимонною кислотою та нітратами металів відбувається реакція поліконденсації з утворенням гелю. Отриманий таким чином матеріал поміщали у муфельну піч та нагрівали до $220\text{-}300^\circ\text{C}$. При досягненні зазначеної температури відбувався процес автогоріння ксерогелю, в результаті чого було отримано порошкоподібний аморфний LaMnO_3 .

Дифрактограми синтезованого матеріалу LaMnO_3 із значенням рН 2 після

автогоріння зображено на рис. 3.2, а. За результатами аналізу отриманої дифрактограми можна стверджувати, що для даного матеріалу після автогоріння відбувається процес формування кристалічної структури перовськіту із залишками додаткових фаз.

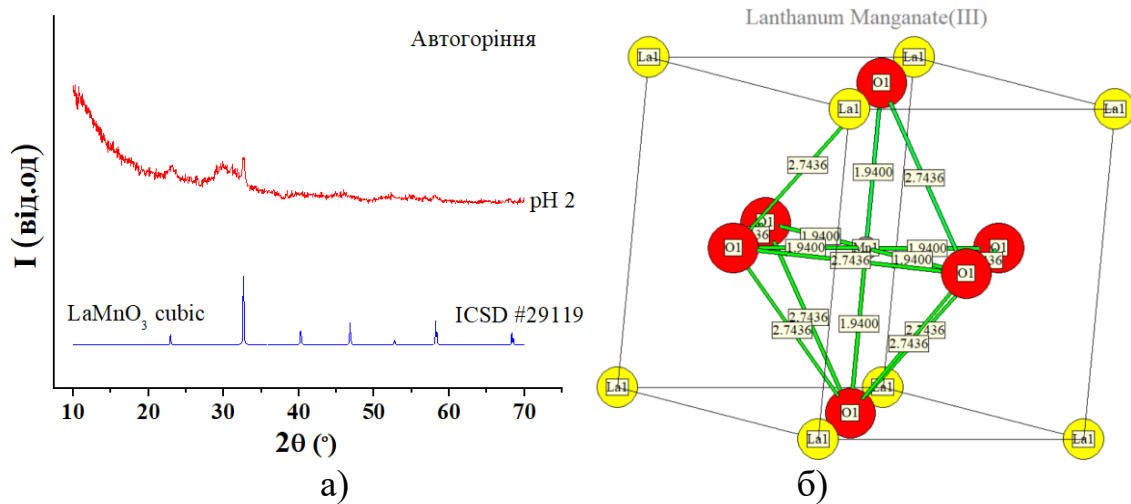


Рис. 3.2. Дифрактограма матеріалу LaMnO_3 із значеннями pH 2 після автогоріння (а) та модель кристалічної структури кубічної фази з просторовою групою Pm-3m (221) (б)

Для матеріалів LaMnO_3 із значеннями pH 7 та pH 9 після автогоріння відстежується процес формування кристалічної структури перовськіту із залишками додаткових фаз. Тому для отримання “однофазних” кристалічних зразків їх піддавали подальшій термообробці при температурах 300°C, 600°C і 800°C.

На рис. 3.2, б зображено модель кристалічної структури синтезованого LaMnO_3 (вигляд вздовж осі с). Координаційний многогранник має форму кубооктаедра. В кубічній фазі LaMnO_3 атоми лантану розташовані в центрах кубічних одиниць, а атоми марганцю утворюють оксидні октаедри, в яких атом марганцю знаходиться на вершинах октаедра з відстанню Mn-O 1,94 Å і відстанями O-O 2,74 Å (рис.3.2,б). Така просторова орієнтація структури забезпечує стабільність і визначає унікальні властивості матеріалу.

Розглянемо процеси, що відбуваються при відпалі синтезованих матеріалів

детальніше. При 300°C відбувається дегідратація та вивільнення органічних розчинників, які використовувалися під час гелювання, а також починають формуватися вихідні оксидні кристали зі структурою перовськіту. Подальший відпал при 600°C свідчить про продовження процесу кристалізації матеріалів, що призводить до збільшення розмірів кристалів та зменшення їх дефектності. Однак, при цьому матеріал крім основної фази перовськіту все ще містить інші фази. При 800°C завершується формування перовськітного матеріалу, інші фази відсутні і кристали LaMnO_3 утворюють стабільну перовськітну структуру з оптимальними фізичними властивостями.

3.1.2. Вплив рН середовища гелю на розмір частинок LaMnO_3 та їх агломерацію

Середовище гелю відіграє важливу роль у формуванні та розмірах частинок LaMnO_3 , а також їх агломерації. Вплив рН може мати значний ефект на процес гелювання, що відбувається перед автогорінням та кристалізацією перовськіту LaMnO_3 . Підвищення рН може сприяти утворенню більших частинок LaMnO_3 . Низький рН може спричинити утворення дрібних частинок, оскільки висока кислотність середовища може забезпечити швидку нейтралізацію прекурсорних реакцій та утворення стабільних гелевих частинок меншого розміру. Водночас рН також може впливати на ступінь агломерації частинок LaMnO_3 . Високий рН може сприяти формуванню сильних електричних зарядів на поверхні частинок, що може призводити до їх агломерації через електростатичні притягування. З іншого боку, низький рН може зменшити електричний заряд на поверхні частинок, зменшуючи їх тенденцію до агломерації. Розмір частинок та ступінь їх агломерації можуть впливати на електрохімічні властивості матеріалу. Наприклад, більші частинки або агломерати можуть мати меншу активну поверхню для електрокаталітичних процесів. Однак, більші частинки можуть мати кращу провідність, що може поліпшити швидкість реакцій на поверхні.

Таким чином, важливим завданням постає вибір рН середовища, який дозволяє отримувати частинки, які характеризуватимуться високими параметрами при дослідженні електрохімічних властивостей даних матеріалів.

З отриманих дифрактограм LaMnO_3 з різними значеннями рН можна стверджувати, що формування кристалічної структури LaMnO_3 починається при 300°C , а повністю кристалічна структура матеріалів формується при 800°C , що на отриманих дифрактограмах підтверджується відсутністю піків додаткових фаз (рис.3.3).

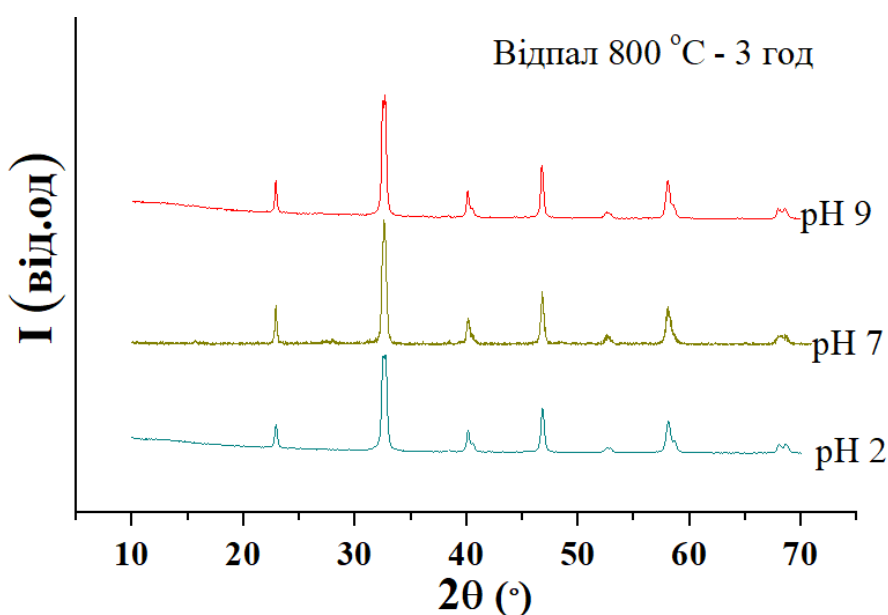


Рис. 3.3. Дифрактограми матеріалу LaMnO_3 з різними значеннями рН після відпалу при 800°C

Дифрактограми для матеріалів LaMnO_3 з різними значеннями рН, отриманих золь-гель методом та відпалених при 800°C (рис. 3.3) добре індексуються з тригональною фазою LaMnO_3 просторової групи $R3m$. Значення, отриманих з X-променевого аналізу, сталих ґратки синтезованих матеріалів, об'єму елементарних комірок та густини матеріалів подані у таблиці 3.1.

Середній розмір ОКР досліджуваних матеріалів LaMnO_3 визначався на основі аналізу X-променевих дифракційних даних методами Шеррера та Рітвельда із врахуванням апаратної функції. Для зразків LaMnO_3 з різними

значеннями рН розміри ОКР знаходяться в межах 30 нм.

Таблиця 3.1

Структурні параметри LaMnO_3 при різних значеннях рН

Матеріал	рН	Параметри комірки		Об'єм комірки, $V, \text{Å}^3$	Густина, $\rho, \text{г/см}^3$
		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$		
LaMnO_3	2	5,506	6,670	175,117	6,880
	7	5,511	6,682	175,725	6,856
	9	5,510	6,681	175,720	6,341

Таким чином, можна стверджувати, що додавання аміаку до реакційних сумішей не веде до утворення нових сполук.

Морфологію отриманого матеріалу досліджували методом автоемісії на скануючому електронному мікроскопі JSM-6700F. Зразки поміщалися на вуглецеву підкладку. Прискорююча напруга становила 10 кВ, а струм пучка 0,75 нА. SEM зображення поверхні синтезованого LaMnO_3 у кислому, нейтральному та лужному середовищах при різних збільшеннях показані на рис. 3.4. Із SEM зображень високої роздільної здатності видно, що значення рН вихідного гелю значно впливає на морфологію, розмір та агломерованість частинок. Найбільшим розміром частинок характеризуються зразки, синтезовані при нейтральному рівні рН 7. Їх розміри, в основному, 100-200 нм, однак є і частинки розміром 40-60 нм. Частинки отримані у кислому (рН 2) та лужному (рН 9) середовищах мають розміри 40-60 нм та утворюють більш розвинуті, порівняно з рН 7, коралоподібні агломерати, між якими є пустоти. Однак, при рН 2 частинки утворюються більш однорідні за розмірами, мають сферичну чи еліпсоподібну форму і утворюють добре розвинені агломерати. При рН 9, крім частинок розміром 40-60 нм, які мають форму ближчу до плоскої, спостерігаються також сильно агломеровані частинки розміром 15-25 нм.

Вказані особливості морфології частинок можна пояснити наступним чином. В кислому середовищі (рН 2) гідроліз металорганічних сполук може бути

повільнішим, що призводить до утворення більших частинок і більшого агломерування. У нейтральному середовищі (рН 7) реакція протікає з помірною швидкістю, що призводить до утворення відносно великих частинок. В лужному середовищі (рН 9) може відбуватися швидкий гідроліз металорганічних сполук, що сприяє утворенню дрібніших частинок. Крім того, вищий рН може допомагати утворювати більш однорідні гелеві структури, що також сприяє утворенню дрібних частинок. Отже, у лужному середовищі найбільш ймовірно отримання найдрібніших частинок у золь-гель синтезі матеріалів зі структурою провськіту.

Із отриманих СЕМ зображень поверхні LaMnO_3 при різних значеннях рН (рис. 3.4) можна ставити твердження про те, що середовище отримання гелю значно впливає на агломерацію частинок в процесі синтезу зразка. Отримані матеріали характеризуються слабкою агломерацією та наявністю місткових зв'язків між частинками.

Утворення таких місткових зв'язків може відбуватися при відносно високих температурах, коли матеріал стає достатньо пластичним або м'яким для того, щоб частинки змогли зчепитися одна з одною. Це призводить до формування більш великих структур, що мають інші властивості порівняно з вихідними зразками. Наприклад, вони можуть мати збільшену міцність або електричну провідність. Важливо враховувати, що такі зміни властивостей матеріалів під час термічної обробки можуть бути як позитивними, так і негативними залежно від конкретних потреб додаткової обробки і застосувань матеріалу. Оскільки наступним етапом дослідження було апробація отриманих зразків у якості електродного матеріалу для гібридних електрохімічних конденсаторів, тому важливим критерієм при виборі матеріалу електродів є величина питомої ємності та стабільності заряду/розряду досліджуваних зразків. З усіх трьох зразків LaMnO_3 з рН 2, рН 7 та рН 9 найвищі показники були отримані для LaMnO_3 у лужному середовищі рН близько 9.

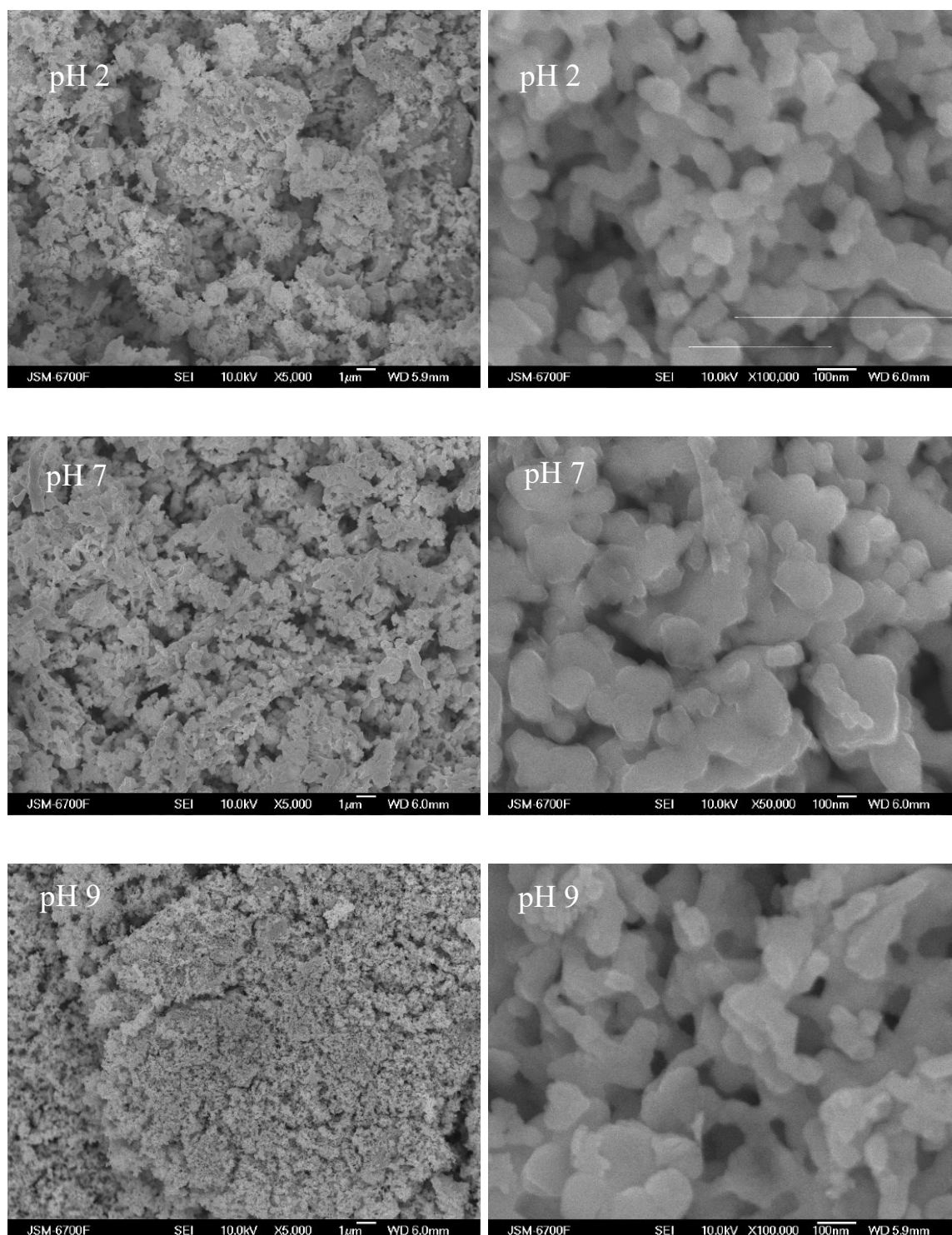


Рис. 3.4. СЕМ зображення поверхні LaMnO_3 отриманого золь-гель методом та відпаленого при 800°C при різних значеннях рН

Причину цього вбачаємо у декількох аспектах, а саме йонізаційному стані функціональних груп у полімерному гелі, кількості редокс-пар, величині заряду на поверхні, змін у структурі полімерного гелю та здатності гелю обмінювати певні йони. Оскільки рН середовище може змінювати йонізаційний стан

функціональних груп у полімерному гелі, це впливає на концентрацію йонів у гелі, що в свою чергу, змінює електропровідність матеріалу. Наприклад, у лужному середовищі карбоксильні групи можуть повністю йонізуватися, що збільшує кількість мобільних йонів і підвищує електропровідність. Також рН середовища може впливати на редокс-пари у полімерному гелі. Багато редокс-пар залежать від рН, і його зміна може змінити їх окисно-відновний потенціал. рН середовища впливає на зарядження поверхні полімерного гелю. При різних значеннях рН заряд на поверхні гелю може змінюватися, що впливає на електростатичну взаємодію з іншими йонами або молекулами в розчині. Це може змінювати ефективність гелю в різних електрохімічних процесах. При зміні рН середовища можуть відбуватися зміни у структурі полімерного гелю, що впливає на його стабільність та довготривалість використання в електрохімічних застосуваннях. Деякі полімери можуть бути стабільнішими в певних рН умовах, що є важливим для їх довготривалого використання. Зміна рН середовища може впливати на здатність гелю обмінювати певні йони. З точки зору електрохімічних досліджень, контроль за здатністю утримувати різні йони при різних значеннях рН дозволяє оптимізувати електродні матеріали для кращої ємності та стабільності під час циклічних процесів зарядки та розрядки. Тому подальші всі електрохімічні дослідження матеріалів зі структурою перовськіту проводились для полімерних гелів отриманих у лужному середовищі.

Електрохімічні властивості частинок LaMnO_3 в певній мірі залежать від їх розміру, питомої площі поверхні, пористої структури та порожнин, що утворюються між частинками.

Для оцінки пористості та питомої площі поверхні використано метод низькотемпературної порометрії. Параметри пористості синтезованого LaMnO_3 при різних рН визначено шляхом аналізу ізотерм сорбції азоту. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту для LaMnO_3 синтезованого при різних рН представлено на рис. 3.5. Всі ізотерми є оборотними і мають ідентичну форму, їх можна віднести до другого типу за класифікацією UIPAC. Відмінним на графіках (рис. 3.5) є величина сорбованого азоту, яка збільшується при зростанні рН

середовища при синтезі матеріалу. Даний тип ізотерм характерний для фізичної сорбції більшості газів, в тому числі азоту на макропористих або непористих адсорбентах. Форма ізотерм характеризує необмежену одношарово-багатшарову адсорбцію азоту на поверхні матеріалу у всьому діапазоні відносних тисків до максимального значення P/P_0 . На ізотермах відсутній перегин при низьких тисках, що відповідає за заповнення моношару, і є ознакою перекриття одношарового заповнення та початку багатшарової адсорбції. Товщина сорбованого азоту збільшується безмежно при прямування відносного тиску до 1. Тому можна припустити, що утворені порожнини мають розміри мезопор.

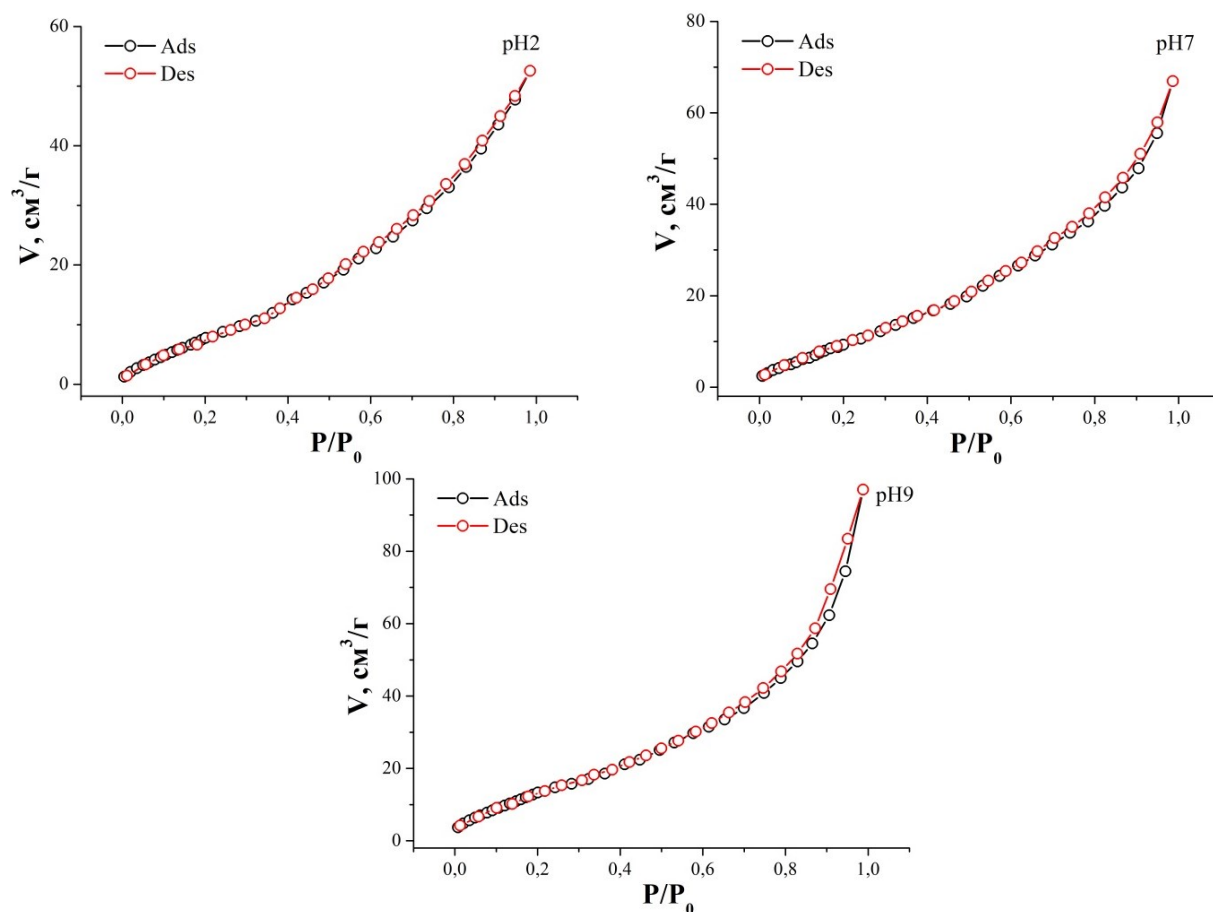


Рис. 3.5. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для LaMnO_3 синтезованого при різних рН

При зростанні рН середовища, на отриманих ізотермах проявляється петля гістерезису, яку можна пов'язати із конденсацією молекул азоту і подальшим

заповненням ними мезопористих каналів під дією капілярної конденсації при низькому тиску. На початковому етапі адсорбції молекули азоту конденсуються на поверхні матеріалу утворюючи адсорбційну плівку на стінках мезопор. Процес десорбції починається з поверхні сферичного меніска, утвореного в мезопорах, що спричиняє появу гістерезису на ізотермах [180].

Розподіл об'єму пор (рис. 3.6) та площі поверхні пор (рис. 3.7) за розміром вивчено методом ВЖН. Згідно методу ВЖН, встановлено, що матеріал є мезопористим з розміром порожнин від 5 до 12 нм. Пори більших розмірів >12 нм становлять незначний відсоток від загального об'єму пор. Матеріал отриманий при рН 2 (рис. 3.6, рН 2) характеризується мезопористою структурою з переважаючим внеском пор радіуса 4 нм та наявністю пор радіусом більше 6 нм. При рН 7 (рис. 3.6, рН 7) спостерігаються пори розміром переважно 4 та 6 нм. Матеріал отриманий при рН 9 (рис. 3.6, рН 9) характеризується наявністю

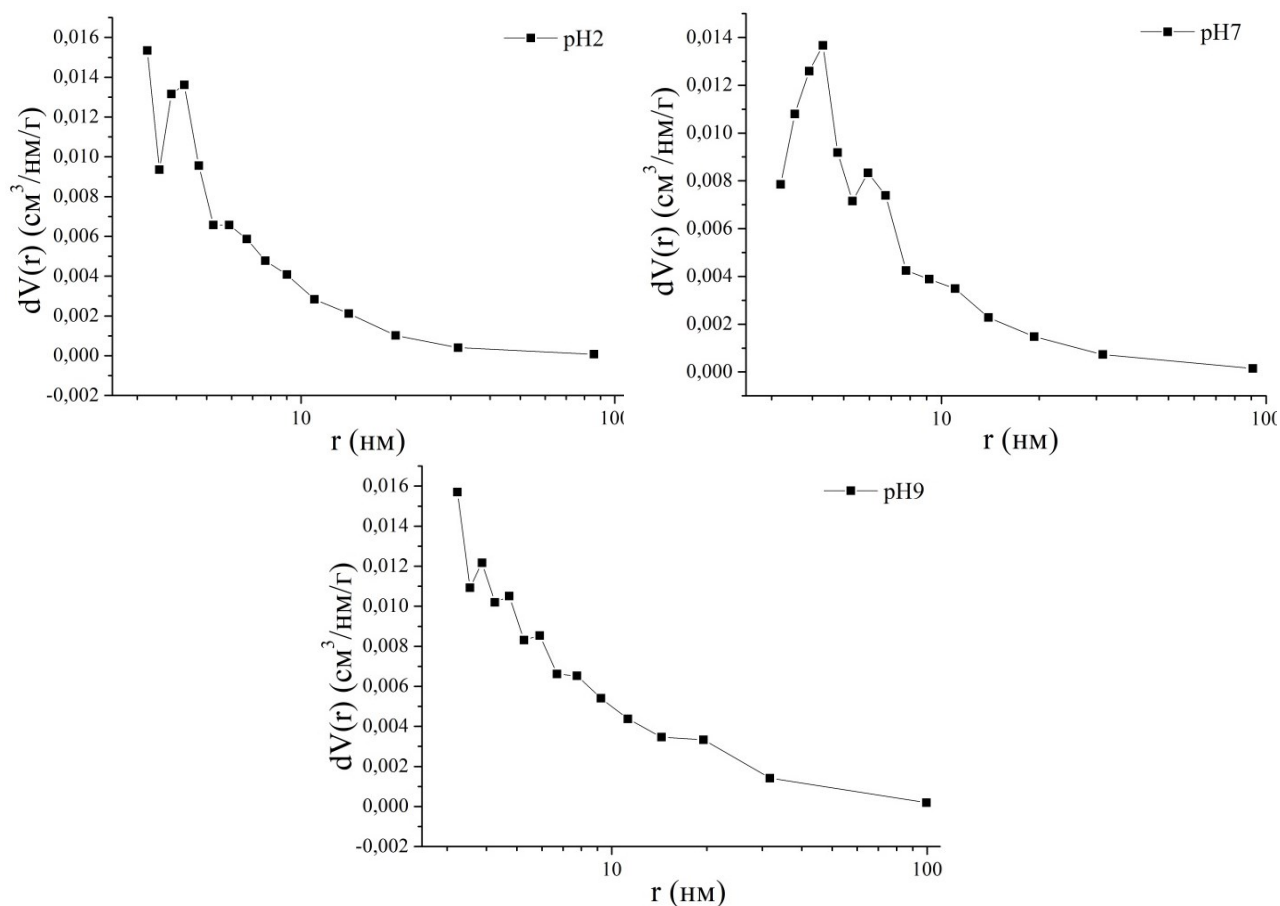


Рис. 3.6. Розподіл об'єму пор за розмірами для LaMnO_3 з різним рН

порожнин радіусом від 4 до 12 нм із переважанням пор малих розмірів, однак без якої небудь чітко вираженої їх величини. Це пов'язано із тим, що частинки LaMnO_3 мають як великі, так і малі розміри, і комбінація їх різних конфігурацій дає неперервний розподіл розмірів пор.

Розподіл величини питомої площі поверхні від розмірів пор представлений на рисунку 3.7. Вказані дані узгоджуються із даними, представленими на рисунку 3.6 та показують, що наявність у зразках синтезованих при рН 9 різного розміру частинок приводить до формування значної кількості дрібних пор розміром до 5 нм. Отримані результати дають можливість очікувати те, що мезопориста структура матеріалу LaMnO_3 сприятлива для дифузії йонів електроліту всередину матеріалу, що забезпечить більшу площу контакту електрод/електроліт і у свою чергу призведе до зростання питомої потужності електрохімічних систем сформованих на основі даного матеріалу.

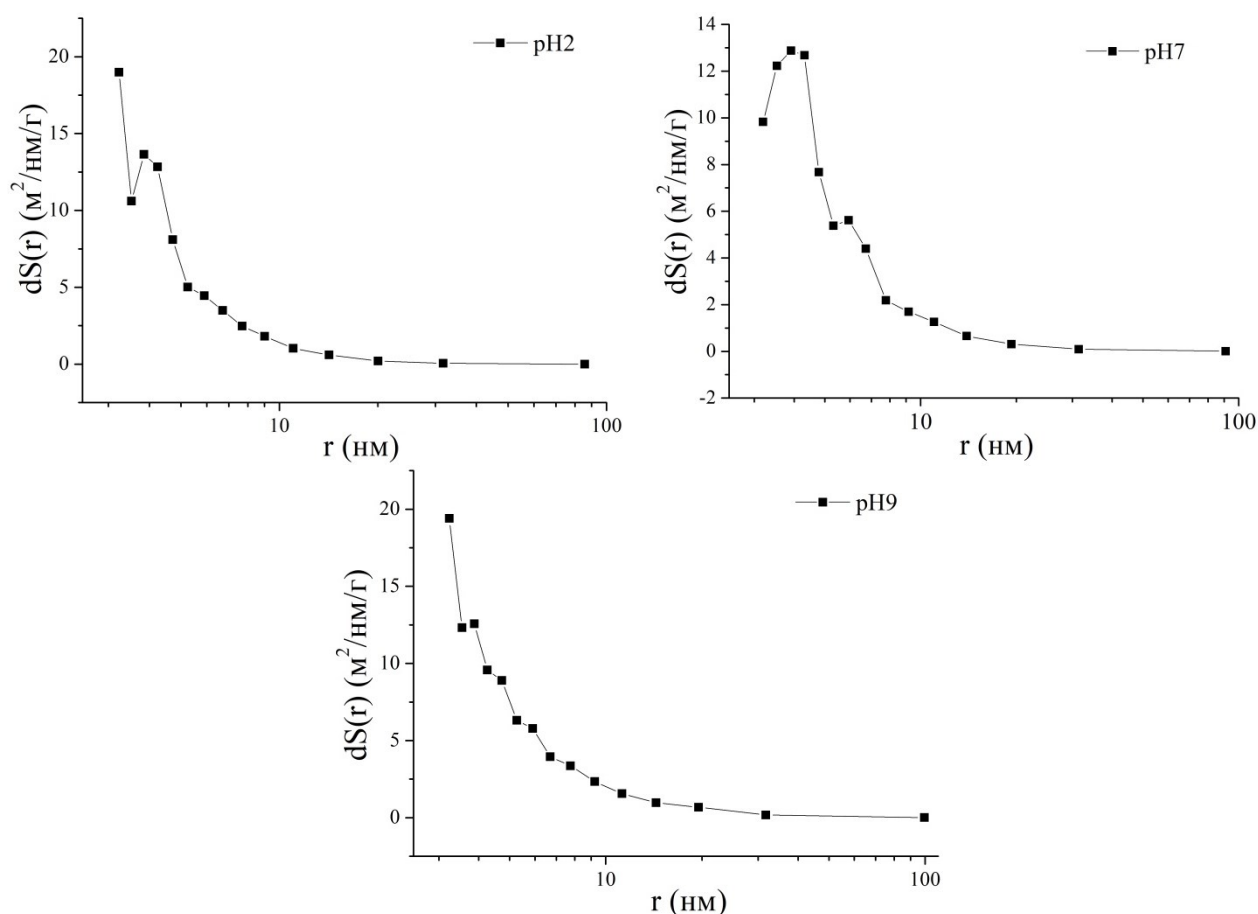


Рис. 3.7. Розподіл площі поверхні пор за розмірами для LaMnO_3 з різним рН

Із (рис. 3.8, а) слідує, що загальний об'єм пор зростає у всьому досліджуваному діапазоні розмірів пор, особливо це характерно для матеріалу отриманого при рН 9. Загальна площа поверхні формується порами радіусом до 20 нм, вклад пор більших розмірів є незначним (рис.3.8, б).

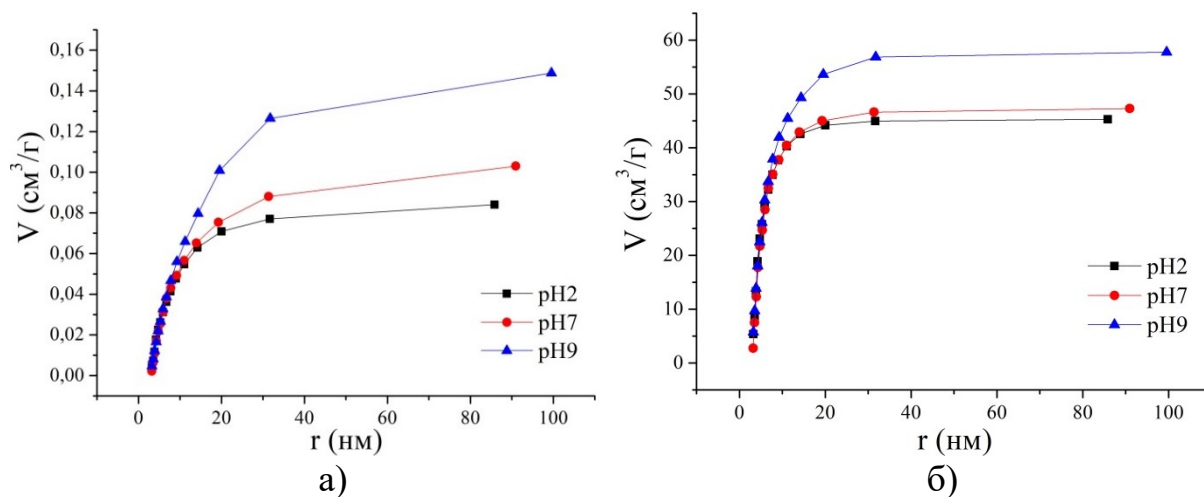


Рис. 3.8. Залежність об'єму (а) та площі поверхні пор (б) від їх радіуса

Сукупністю методів дослідження визначено характеристики пористої структури досліджуваного матеріалу (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Сорбційні характеристики матеріалу LaMnO_3

Зразок	pH	S (BET), m^2/g	S (BЖ ads), m^2/g	S (BЖ des), m^2/g	V (total), cm^3/g	V (BЖ ads), cm^3/g	V (BЖ des), cm^3/g	d_c , нм
LaMnO_3	2	28,3	45,6	45,3	0,085	0,085	0,084	31
	7	29,8	46,2	47,3	0,104	0,103	0,103	29
	9	40,6	57,3	57,8	0,151	0,149	0,149	23

Якщо припустити, що частинки утвореної фази мають сферичну форму, то середній діаметр частинок d_c і питома площа поверхні S_n (BET) пов'язані співвідношенням (3.2):

$$d_c = \frac{6}{\rho S_n} \quad (3.2)$$

де ρ – густина матеріалу.

Із даних таблиці слідує, що зміна рН середовища призводить до зростання питомої площі поверхні матеріалу та загального об'єму пор.

3.1.3. Отримання LaMnO_3 методом Печіні та його структурно-морфологічні відмінності

З метою отримання матеріалів зі структурою перовськіту з меншим розміром частинок, рівномірним розподілом наночастинок за розмірами та слабкою агломерацією було проведено вдосконалення золь-гель технології, використовуючи його модифіковану форму т.з. метод Печіні.

Для синтезу манганіту LaMnO_3 методом Печіні окрім нітратів металів $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та хелатуючого агента (лимонної кислоти (ЛК)) використовували етиленгліколь (ЕГ), для формування зв'язків між утвореними хелатами. Гель-формуючі агенти (ЛК і ЕГ) формують міцні комплекси з великою кількістю металів, а наявність необхідних функціональних груп призводить до проходження реакції поліестерифікації. Попередньо нітрати металів та лимонну кислоту розчиняли в невеликій кількості дистильованої води, постійно перемішуючи отриманий розчин на магнітній мішалці. Молярне відношення нітратів металів до лимонної кислоти 1:10. Після повного розчинення лимонної кислоти в розчин додавали етиленгліколь зі співвідношенням ЛК:ЕГ = 1:4, як запатентовано в методі Печіні. Отриману реакційну суміш нагрівали до температури 80°C при постійному перемішуванні. При цій температурі між ЛК та ЕГ відбувається реакція поліестерифікації. Для створення необхідного рН середовища використовували 25 % водний розчин аміаку. Після цього утворений гель нагрівали до температури 200°C до повного

випаровування води. При температурі 220-260°C відбувається горіння (т. з. реакція піролізу), що призводить до формування аморфного порошку LaMnO_3 .

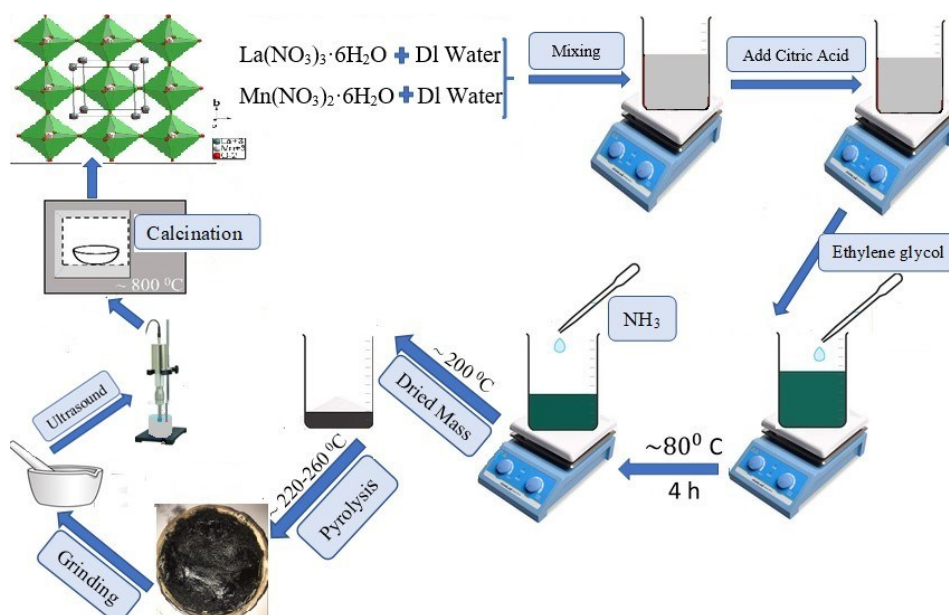


Рис. 3.9. Схематичне зображення синтезу LaMnO_3 методом Печіні

Задля отримання слабоагломерованих частинок манганіту з відносно рівномірним розподілом за розмірами аморфний матеріал розтирали та піддавали дії ультразвуку протягом 3 год. Після цього матеріал піддавали термообробці при 800°C . Схематично процес отримання манганіту LaMnO_3 методом Печіні зображений на рис. 3.9.

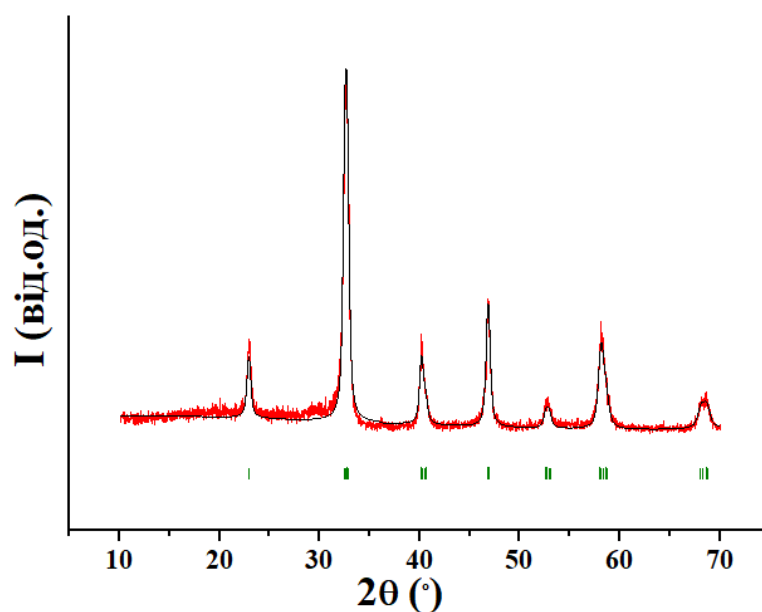


Рис. 3.10. Дифрактограми матеріалу LaMnO_3 після термообробки при 800°C

Дифрактограма отримана від синтезованого методом Печіні та відпаленого при 800°C матеріалу LaMnO_3 (рис. 3.10) добре індексується тригональною ґраткою з просторовою групою $R\bar{3}m$ (160).

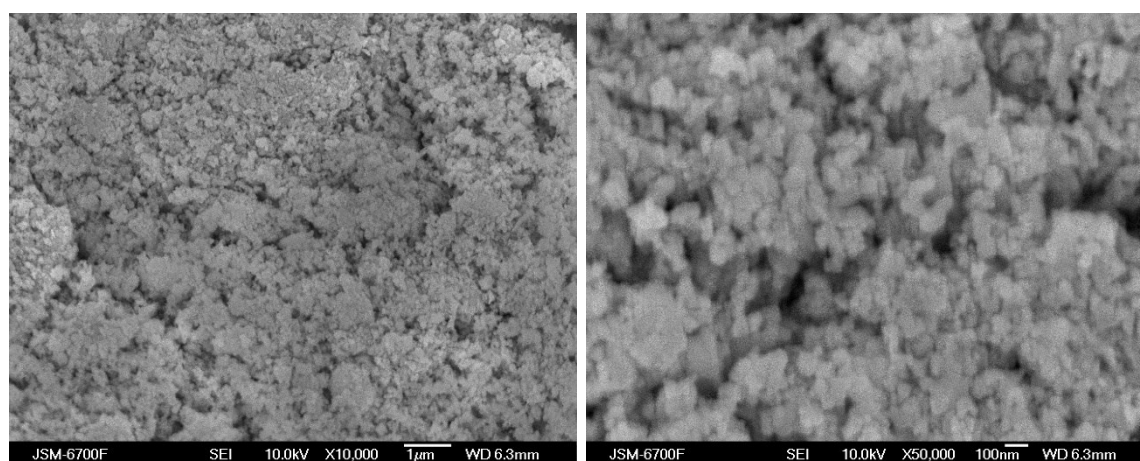
Середній розмір ОКР досліджуваного матеріалу LaMnO_3 рівний 19 нм. Основні структурні параметри LaMnO_3 отриманого золь-гель методом та методом Печіні представлені в табл.3.3.

Таблиця 3.3

Порівняння структурних параметрів LaMnO_3 тригональної ґратки ($R\bar{3}m$) отриманих золь-гель методом та методом Печіні та відпалених при 800°C

Зразок	Метод синтезу	Параметри ґратки		Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	Густина $\rho, \text{г/см}^3$	Z	S (BET), $\text{м}^2/\text{г}$	$d_c, \text{нм}$
		a, Å	c, Å					
LaMnO_3	золь-гель	5,511	6,681	175,72	6,341	3	40,6	23,3
	Печіні	5,504	6,668	174,94	6,887	3	60,0	14,5

СЕМ зображення поверхні LaMnO_3 отриманого методом Печіні після термообробки при 800 °C при різних збільшеннях показано на рис. 3.11.



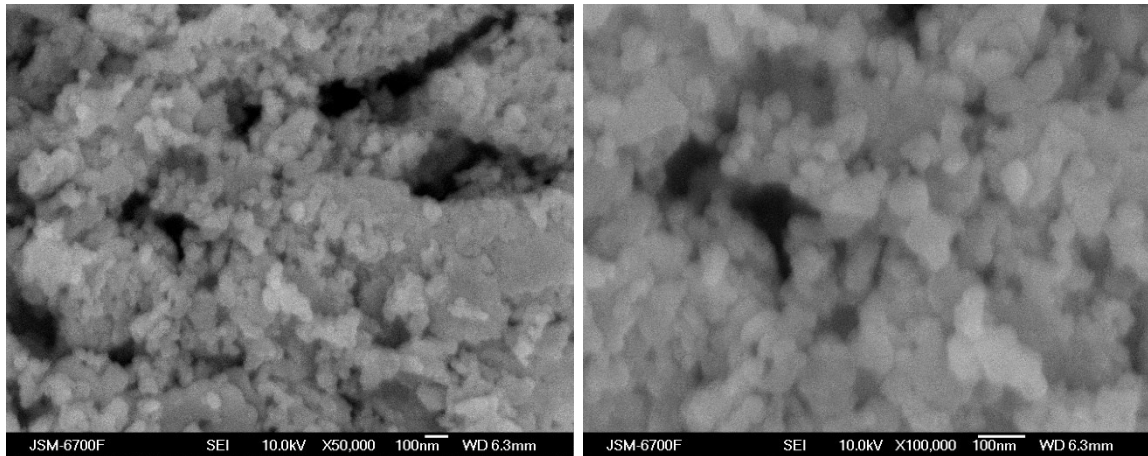


Рис. 3.11. СЕМ зображення поверхні LaMnO_3 отриманого методом Печіні після термообробки при $800\text{ }^\circ\text{C}$

Порівнюючи морфологію поверхні LaMnO_3 отриманого золь-гель методом та методом Печіні із отриманих СЕМ зображень (рис. 3.12) можна відстежити, що частинки матеріалу LaMnO_3 отриманого методом Печіні є значно меншими за розмірами ($d \approx 40\text{-}60\text{ нм}$ (рис.3.12, а) та $d \approx 30\text{-}40\text{ нм}$ (рис.3.12, б)) та характеризуються незначною агломерацією, що ймовірно є наслідком додаткової обробки ультразвуком. Рисунок 3.12 показує різницю в мікроструктурі поверхні LaMnO_3 , отриманого різними методами синтезу. Зображення поверхні LaMnO_3 ,

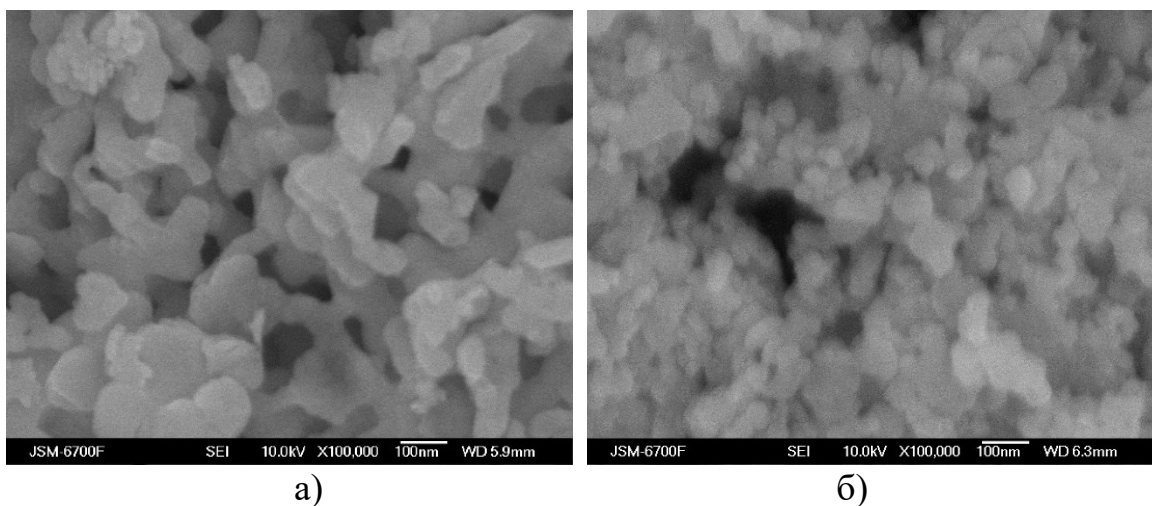


Рис. 3.12. СЕМ зображення поверхні LaMnO_3 отриманого золь-гель методом (а) та методом Печіні (б)

отриманого методом Печіні, демонструють більш однорідну та гладку поверхню в порівнянні із золь-гель методом. Значення розмірів частинок є меншими і більш рівномірно розподіленими, утворюючи щільніші структури з меншою пористістю.

3.2. Отримання, кристалічна структура та морфологія манганіту лантану заміщеного стронцієм зі структурою перовськіту $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

3.2.1. $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ отриманий золь-гель методом за участі автогоріння

Дослідження гетерозаміщених манганітів лантану $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO) привертають велику увагу дослідників завдяки ряду фізико-хімічних властивостей. Таким чином, встановлення взаємозв'язку технології синтезу нанорозмірних частинок зі структурою перовськіту та їх енергоємними характеристиками є актуальною задачею сьогодення.

Важливим критерієм, який в подальшому впливатиме на властивості отриманого матеріалу є вміст Sr у сполучі. LaMnO_3 має власну провідність р - типу, а електропровідність матеріалу можна підвищити шляхом заміщення йонів La^{3+} йонами меншої валентності, наприклад Sr^{2+} , що веде до утворення Mn^{4+} , оскільки у структурі підтримується баланс зарядів [181] (рис.3.13).

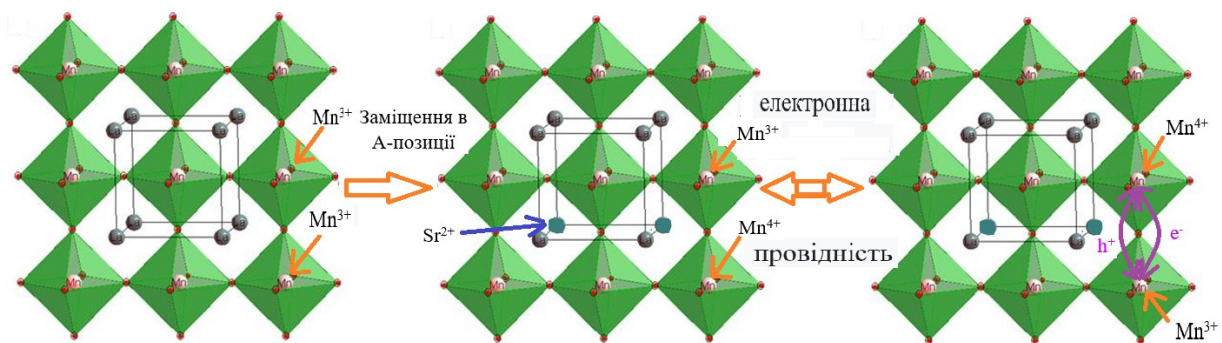


Рис. 3.13. Модель Sr заміщення у кристалічній ґратці LaMnO_3

Аналізуючи літературні дані [65, 144, 167, 182] можна відстежити значний вплив заміщення Sr в А-позиції на електрохімічні властивості матеріалу LaMnO_3 внаслідок появи додаткових кисневих вакансій. Тобто, часткове заміщення La^{3+} на Sr^{2+} значно підвищує окисно-відновні властивості матеріалу за рахунок збільшення ступенів окиснення в В-позиції (Mn^{3+}) [183].

Тому важливим аспектом є визначення найоптимальнішого вмісту Sr^{2+} у структурі $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для покращення електрохімічних властивостей даного матеріалу. Збільшуючи вміст Sr у $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2$; $x=0,3$; $x=0,4$) автори [184] спостерігали збільшення параметра ґратки c , причину якого вважають у величині йонних радіусів для La^{3+} (1,46 Å), а для Sr^{2+} (1,54 Å), та незначне зменшення параметра a , яке пов'язують із виникненням більшої кількості йонів Mn^{4+} , йонний радіус якого ($r_{\text{Mn}^{4+}}=0,53$ Å) є меншим ніж для Mn^{3+} ($r_{\text{Mn}^{3+}}=0,65$ Å). Таким чином, заміна частини йонів лантану йонами стронцію може викликати деформацію цієї ґратки та порушення структури перовськіту. Це може бути наслідком різниці у радіусах йонів лантану та стронцію, що може викликати напруження у кристалічній ґратці. Це напруження може призводити до зміни кристалічної структури перовськіту або до появи додаткових фаз у матеріалі. Автори [185] зазначають, що високий вміст Sr^{2+} ($x=0,7$) у структурі $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ призводить до порушення структури перовськіту та появи додаткових кристалічних фаз, таких як оксидів або змішаних оксидів La і Mn.

Технологія синтезу наночастинок LaMnO_3 та частково заміщених Sr $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, синтезованих золь-гель методом та модифікованим методом Печіні при pH 9 за участі автогоріння проводилася відповідно до протоколу отримання LaMnO_3 (див.п.3.1), при якому на першій стадії відбувається формування золю (колоїдний розчин), з якого в подальшому отримувався гель. Гель висушували і піддавали термічній обробці для отримання наночастинок. Також використання методу Печіні, який включає утворення комплексного полімерного гелю з металевих хелатів, які при нагріванні утворюють оксидний матеріал. Вихідними реагентами виступали нітрати металів лантану ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), стронцію ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) та мангану ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

З експериментальних X-променевих дифрактограм (рис.3.14) встановлено, що піки на дифрактограмах ($2\theta = 23^\circ, 32^\circ, 40^\circ, 46^\circ, 52^\circ, 58^\circ, 68^\circ$) для отриманого матеріалу добре індексується з кубічною фазою перовськіту.

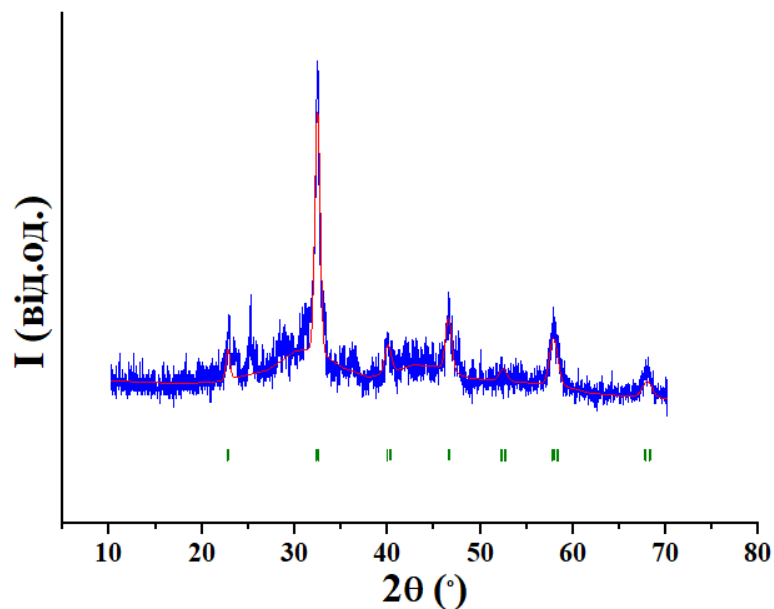


Рис. 3.14. Дифрактограма отриманого при автогорінні $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Однак, отриманий матеріал не є однофазним і містить як очікувану фазу $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, так і інші додаткові фази (рис. 3.14).

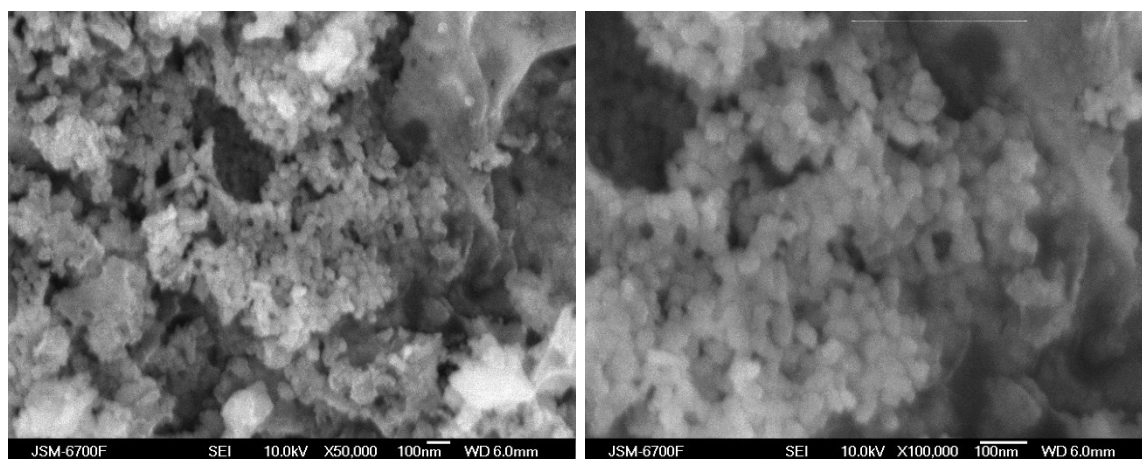


Рис. 3.15. СЕМ зображення поверхні отриманого при автогорінні $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Наявність додаткових фаз свідчить про те, що при автоспалюванні не всі органічні речовини із складових ксерогелю згоріли під час реакції автогоріння. СЕМ зображення поверхні отриманого при автогорінні $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ представлено на рис.3.15. Із отриманих СЕМ зображень спостерігається формування пухкої дрібнозернистої структури матеріалу зі слабкою агломерацією.

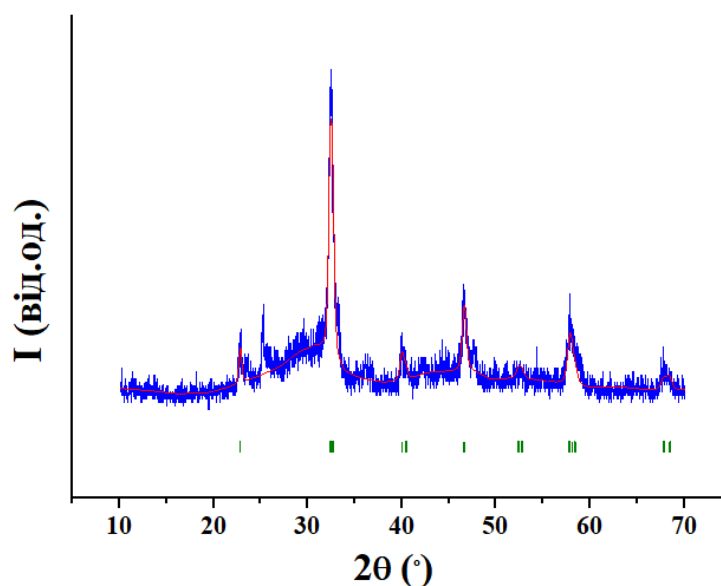


Рис. 3.16. Дифрактограми $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ відпаленого при температурі 600 °С

Для видалення вказаної органічної сполуки використовувався ізотермічний відпал при температурі 600 °С 3 години (рис 3.16).

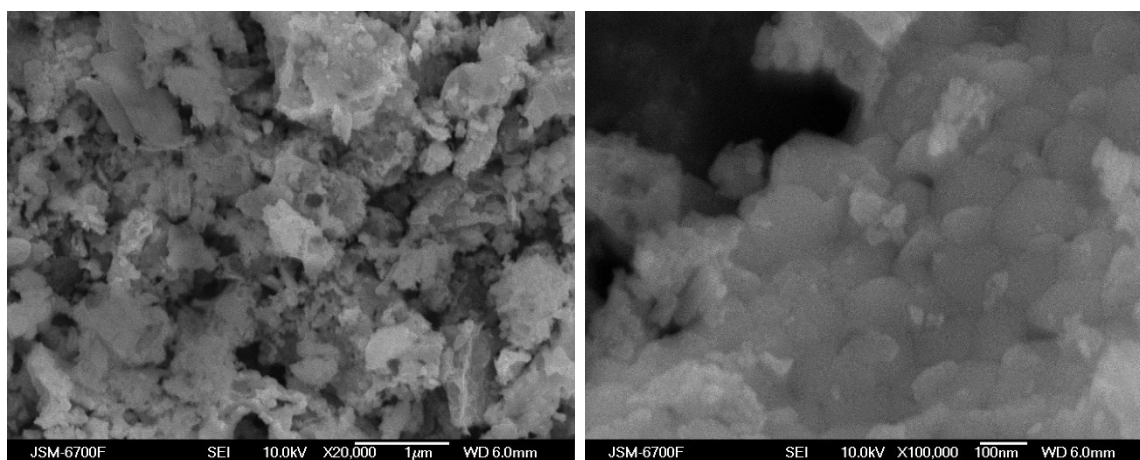


Рис. 3.17. СЕМ зображення поверхні $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ при температурі відпалу 600 °С

X-променевий аналіз зразка після додаткового відпалу при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.16) показав, що кількість органічної сполуки в зразку зменшилася, однак зразок залишився двофазним. СЕМ зображення поверхні $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ при температурі відпалу $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ представлено на рис.3.19. Як видно з рис.3.17 додаткова термообробка $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ призводить до утворення місткових зв'язків між частинками а також збільшення їх розмірів. Збільшення розмірів частинок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ внаслідок додаткової термообробки є типовим і спостерігалось рядом авторів [186, 187].

Щоб отримати однофазну систему було проведено ще один відпал при температурі $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис 3.18, а). В результаті цього відпалу отримано однофазний матеріал $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$. Даний матеріал має структуру перовськіту, яку, в найпростішому випадку, пов'язують із просторовою групою Pm-3m (221) вказує на кубічну симетрію кристалічної структури. Вона має кубічну симетрію, що означає, що кожен атом у кристалі має однакове оточення і просторову орієнтацію відносно інших атомів (рис.3.19). Атоми лантану і стронцію, як і марганцю, розташовані в межах кубічних кристалічних одиниць. Вони можуть утворювати оксидні октаедри відповідно до кристалічної структури перовськіту.

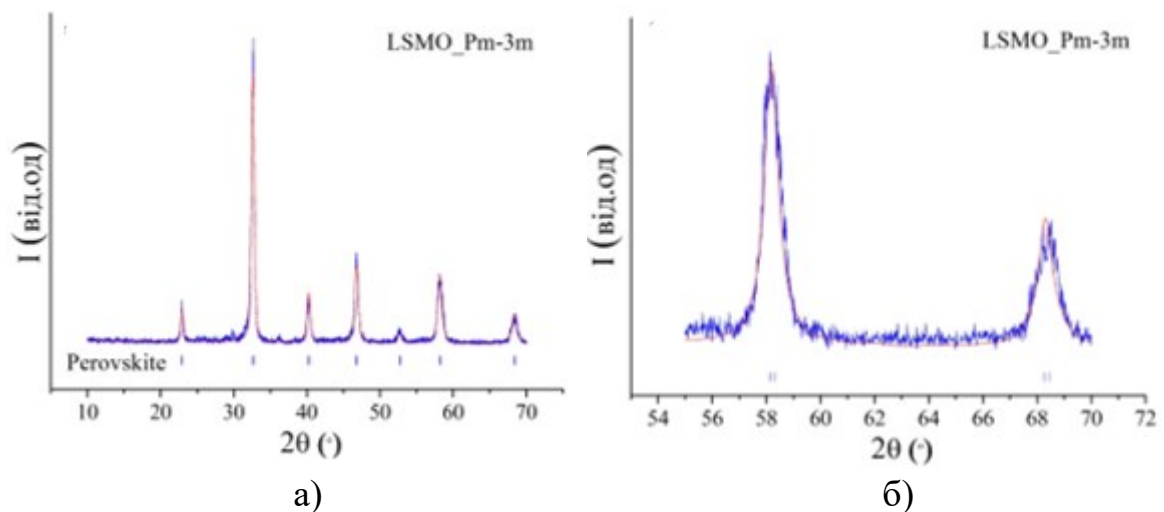


Рис. 3.18. Дифрактограми синтезованого $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ відпаленого за температури $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (модель кубічної ґратки із просторовою групою Pm-3m)

Детальний аналіз X-променевих дифрактограм проводився за допомогою програми FullProf, а для розрахунку теоретичної дифрактограми використовувався метод Рітвельда [188]. В загальному, неспотворена структура перовськіту має кубічну ґратку із просторовою групою $Pm\text{-}3m$.

За рахунок великого йонного радіуса катіонів, що входять у структуру досліджуваного перовськіту, відбувається спотворення кристалічної ґратки, що приводить до пониження симетрії кристалічної структури і на рентгенівських дифрактограмах проявляється в розщепленні піків характерних для кубічної структури та появі нових піків. В нашому випадку появи нових піків не спостерігається, тобто синтезований нами перовськітний матеріал не характеризується можливою для цього типу сполук орторомбічною структурою ($Pnma$). Використання методу Рітвельда дало змогу уточнити структуру синтезованого перовськіту.

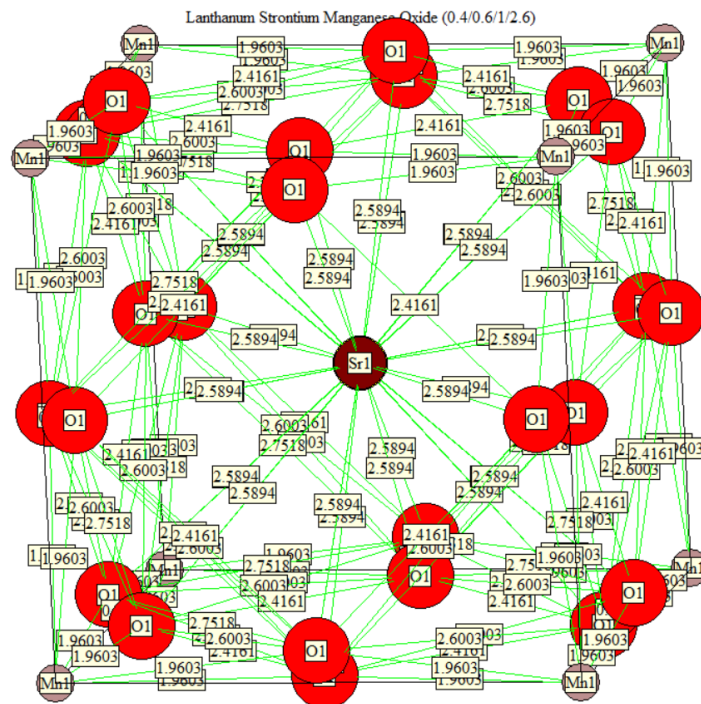


Рис. 3.19. Модель кристалічної структури $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ кубічної сингонії із просторовою групою симетрії $Pm\text{-}3m$ (221)

Згідно уточнених даних, отриманий $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ належить до тригональної сингонії із просторовою групою симетрії $R3m$ (160).

Розгляд кубічної і тригональної структури при розшифруванні дифрактограм підтвердив, що синтезований матеріал має тригональну структуру $R\bar{3}m$, що добре видно з (рис. 3.18, б) та (рис.3.20, б), де розчеплення ліній на великих кутах чітко показує, що кожен експериментальний рефлекс складається із кількох ліній (рис 3.20, а).

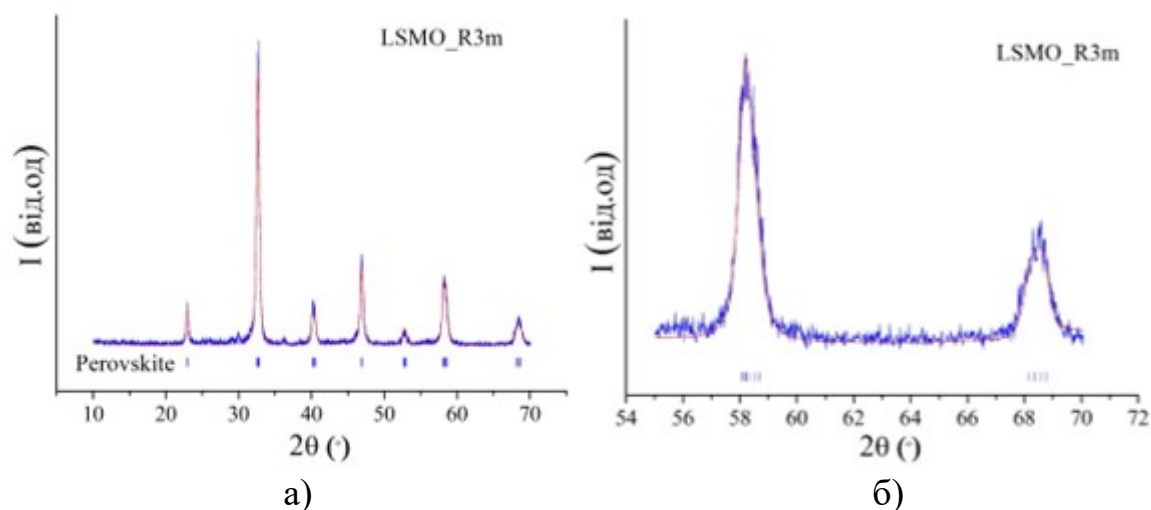


Рис. 3.20. Дифрактограми синтезованого $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ відпаленого за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ (модель тригональної ґратки із просторовою групою $R\bar{3}m$)

Варто зауважити, що незалежно від вибраної моделі не вдалося досягти хорошого співпадання теоретично розрахованих та експериментальних дифрактограм в областях вершин рефлексів, що особливо помітно на найінтенсивнішому з них. Даний факт, очевидно, пов'язаний із відхиленням від очікуваного складу зразка $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, синтезованого золь-гель методом, і може відобразитися на його інших властивостях.

Аналіз зміни параметрів кристалічної ґратки перовськіту у синтезованому матеріалі зручно спочатку провести в моделі кубічної структури, а вже потім – тригональної. Стала ґратки перовськіту (в моделі кубічної ґратки із просторовою групою $R\bar{3}m$) спадає із ростом температури відпалу (рис. 3.21), що пояснюється заліковуванням дефектів кристалічної структури при витримці матеріалу при високих температурах.

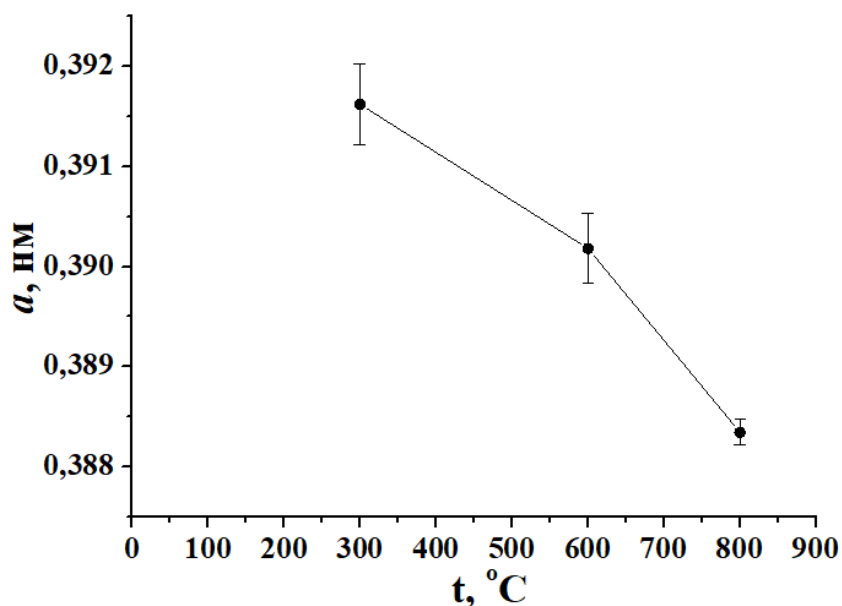


Рис. 3.21. Залежність сталої ґратки перовськіту (модель кубічної ґратки із просторовою групою $Pm-3m$) від температури відпалу

Залежність параметрів ґратки перовськіту в моделі тригональної ґратки із просторовою групою $R3m$ представлена на рис. 3.22. Як бачимо, параметр a в межах точності його визначення при відпалі при 600°C практично не змінюється, а після відпалу при 800°C різко спадає. Параметр c спадає після кожного відпалу,

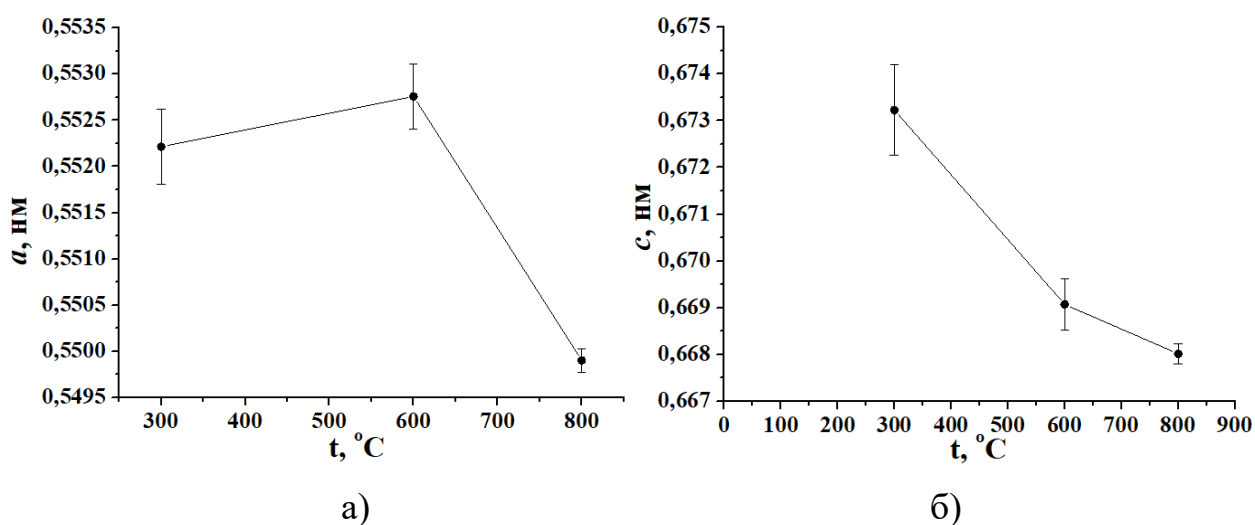


Рис. 3.22. Залежність параметрів ґратки перовськіту (модель тригональної ґратки із просторовою групою $R3m$) від температури відпалу

що свідчить, що відпал найсильніше впливає на деформацію ґратки вздовж осі 3 порядку.

Просторова група $R\bar{3}m$ H (160) вказує на тригональну симетрію кристалічної структури і наявність одиничної осі симетрії третього порядку (рис. 3.23). Атоми лантану і стронцію, а також мангану і кисню, розташовані у відповідності до симетрії просторової групи $R\bar{3}m$. Вони можуть утворювати різні структурні елементи, такі як оксидні октаедри, які можуть бути зігнуті або розтягнуті залежно від умов оточення.

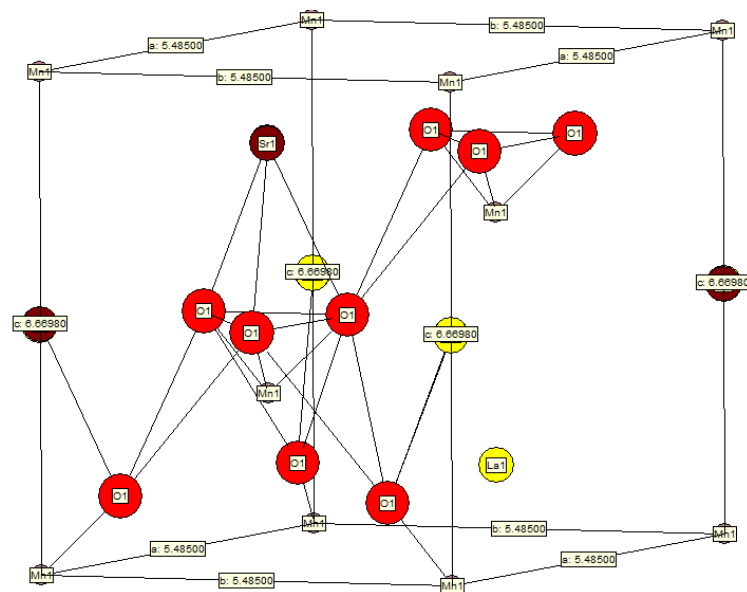


Рис. 3.23. Модель кристалічної структури LSMO тригональної сингонії із просторовою групою симетрії $R\bar{3}m$ (160)

Середні розміри блоків ОКР при відпалі зростають, що пов'язано з процесами рекристалізації, зменшенням дефектів, рухом меж зерен і термодинамічною вигідністю зростання зерен. Ці процеси забезпечують зменшення внутрішньої енергії системи і поліпшення структурних характеристик матеріалу (рис. 3.24). Як і варто було очікувати, на ділянці 600-800°C різко збільшується швидкість росту розмірів ОКР, що пов'язано із активацією дифузійних процесів у цьому температурному діапазоні.

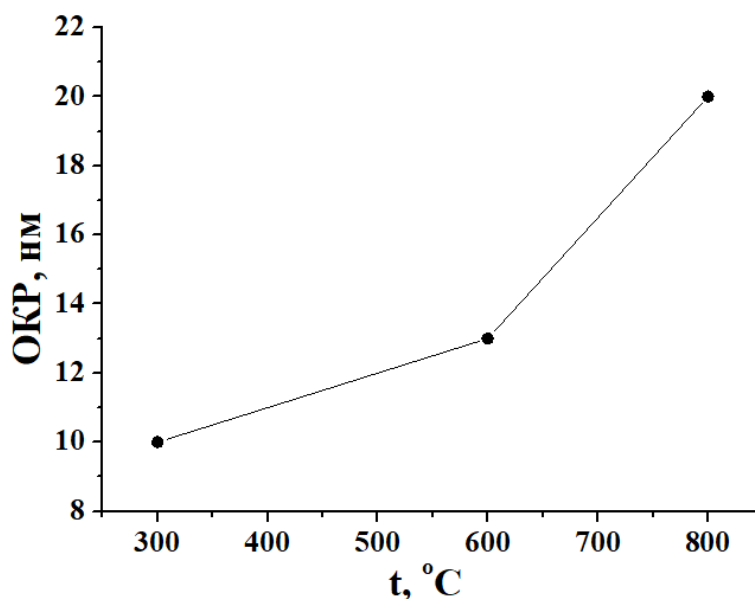


Рис. 3.24. Залежність ОКР від температури відпалу

СЕМ-зображення поверхні $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ після відпалу при $800\text{ }^\circ\text{C}$ представлено на рис.3.25.

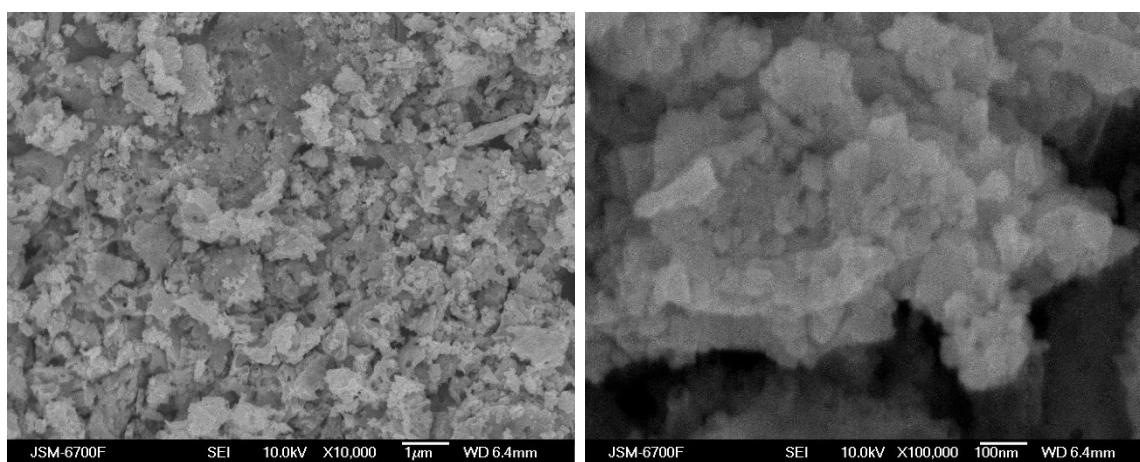


Рис. 3.25. СЕМ-зображення поверхні $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ отриманого золь-гель методом після відпалу при $800\text{ }^\circ\text{C}$

Порівнюючи СЕМ-зображення поверхні $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ отриманого золь-гель методом після автогоріння (рис.3.15), відпалу при $600\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.3.17) та відпалу при $800\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.3.25) простежується те, що додаткова термообробка призводить до збільшення розмірів частинок, сильнішої агломерації та утворення місткових зв'язків між частинками.

3.2.2. $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ отриманий методом Печіні

Методом Печіні було отримано $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, технологію якого описано в п.3.1.3. Однофазний кристалічний зразок $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, отримано при відпалі при 800 °C (рис.3.26). З аналізу даних дифрактограми для $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (рис.3.26) встановлено, що синтезований матеріал $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, як і при синтезі золь-гель методом, характеризується перовськітною тригональною структурою із просторовою групою R3m (160). Середній розмір ОКР досліджуваного матеріалу LaMnO_3 рівний 16 нм.

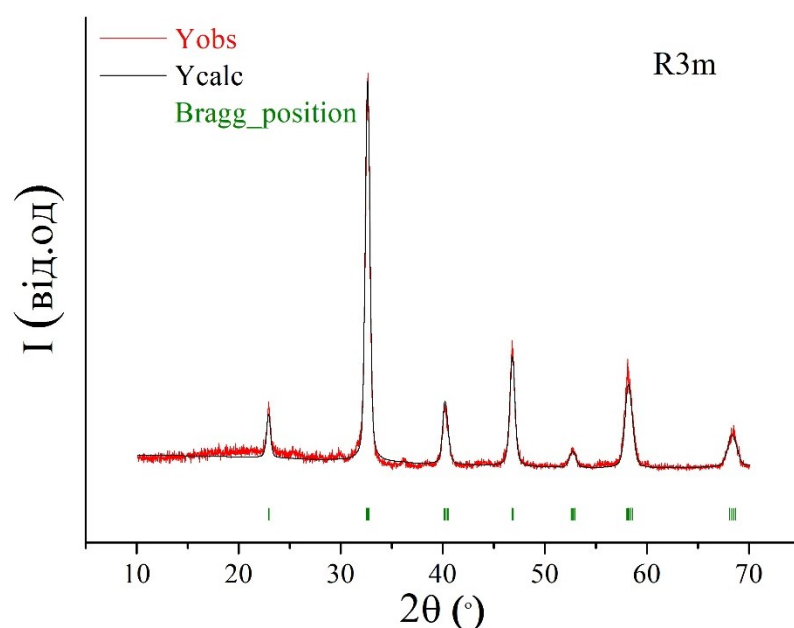


Рис. 3.26 Експериментальна та теоретично розрахована дифрактограми синтезованого методом Печіні і відпаленого за температури 800 °C $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

Детальний аналіз X-променевих дифрактограм проводився за допомогою програми FullProf із використанням методу Рітвельда [188]. Як видно з рис. 3.26, теоретично розрахована дифрактограма у всьому діапазоні кутів добре співпадає із експериментальною і неідентифікованих піків немає, що свідчить про коректність проведеного аналізу і отриманих результатів.

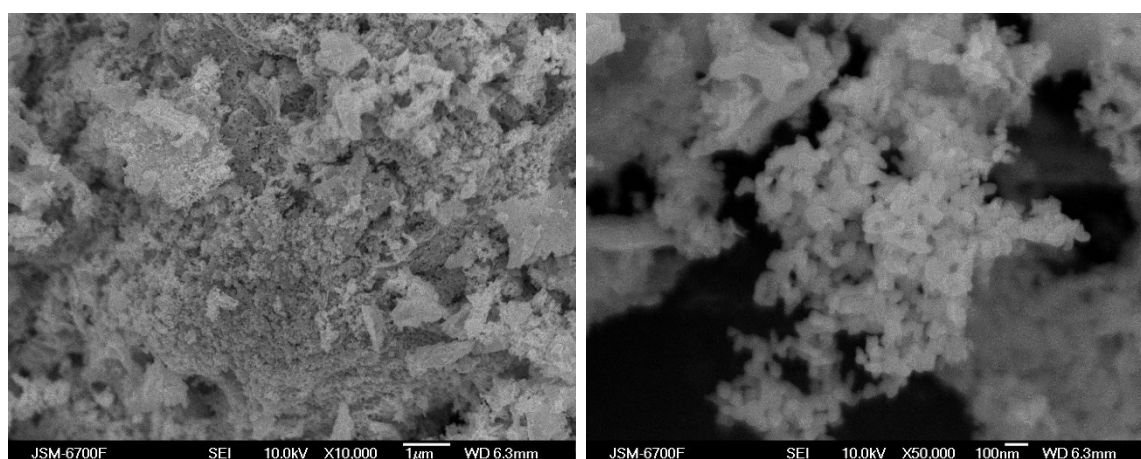
Основні структурні параметри $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ отриманого золь-гель методом та методом Печіні представлені в табл.3.4. Як видно з таблиці, параметри ґратки перовськіта отриманого методом Печіні є більшими, що може бути пов'язано як і з особливостями даного типу синтезу, так і з вказаним у попередньому пункті відхиленням від очікуваного складу зразка, синтезованого золь-гель методом.

Таблиця 3.4

Порівняння структурних параметрів тригонального (R3m) $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ отриманого золь-гель методом та методом Печіні та відпаленого при $800\text{ }^\circ\text{C}$

Зразок	Метод синтезу	Параметри ґратки		Об'єм комірки и $V, \text{ \AA}^3$	Густина $\rho, \text{ г/см}^3$	Z	S (ВЕТ) , $\text{ м}^2/\text{Г}$	d_c , нм
		a, \AA	c, \AA					
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	золь-гель	5,499	6,680	174,93	6,451	3	49	19
	Печіні	5,503	6,690	175,45	6,431	3	75	12

СЕМ-зображення поверхні $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ після відпалу при $800\text{ }^\circ\text{C}$ при різних збільшеннях представлено на рис.3.27. З отриманих СЕМ зображень можна відстежити чітку морфологію наночастинок зі слабкою агломерацією.



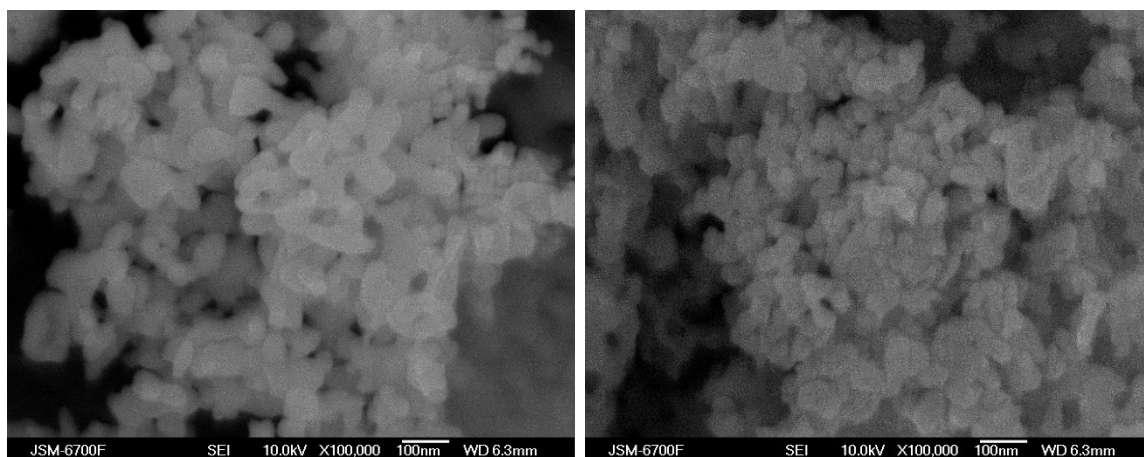


Рис. 3.27. СЕМ-зображення поверхні $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ отриманого методом Печіні після відпалу при $800\text{ }^\circ\text{C}$

Порівнюючи морфологію поверхні $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ отриманого золь-гель методом та методом Печіні із отриманих СЕМ зображень (рис. 3.28) можна відстежити, що частинки матеріалу $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ отриманого методом Печіні є значно меншими за розмірами ($d \approx 50\text{-}60\text{ нм}$ (рис.3.28, а) та $d \approx 40\text{ нм}$ (рис.3.28, б)) та характеризуються незначною агломерацією, що є наслідком додаткової обробки частинок ультразвуком.

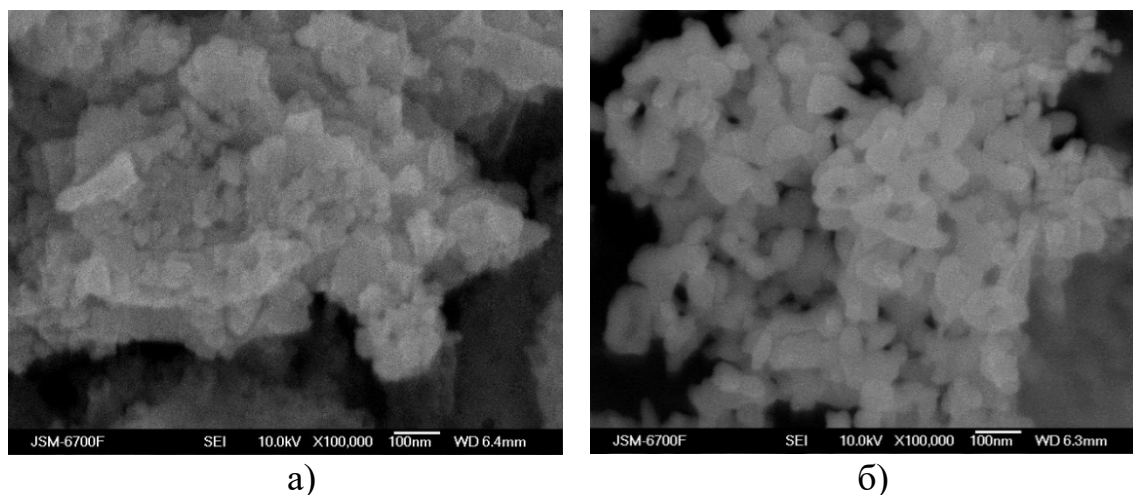


Рис. 3.28. СЕМ зображення поверхні $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ отриманих золь-гель методом (а) та методом Печіні (б)

Аналізуючи вище сказане, можна стверджувати, що метод Печіні має кілька важливих переваг порівняно із золь-гель методом синтезу LaMnO_3 та

$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, навіть якщо в обох випадках отримано однакову тригональну структуру ($R3m$, 160). Основні переваги методу Печіні впливають на мікроструктуру та, відповідно, й на електрохімічні властивості матеріалу. Завдяки високому вмісту лимонної кислоти (1:10) у методі Печіні утворюється стабільний полімерний хелатний комплекс, який рівномірно розподіляє катіони La^{3+} , Sr^{2+} та $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Додавання етиленгліколю сприяє утворенню полімерної сітки, що запобігає агломерації та забезпечує формування нанорозмірних частинок. Високий вміст лимонної кислоти та етиленгліколю забезпечує більш ефективно видалення органічних залишків, що мінімізує кількість структурних дефектів. Завдяки більш рівномірному розподілу Sr^{2+} у $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ метод Печіні сприяє оптимальному відношенню $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, що покращує змішану електронно-іонну провідність. Дещо вища питома поверхня частинок отриманих методом Печіні (через дрібніші частинки), у порівнянні із золь-гель методом, підвищує кількість активних центрів для реакцій, а полімерне хелатування забезпечує структурну стабільність матеріалу під час багаторазових циклів заряду/розряду.

3.3. Отримання нанопористого вуглецевого матеріалу

Розвиток конденсаторобудування потребує електродних вуглецевих матеріалів з контрольованою структурою, морфологією та електрохімічними характеристиками. Актуальним є розробка методики отримання активованих вуглецевих матеріалів з оптимальним розподілом пор, в діапазоні 1-50 нм та розвинутою площею поверхні.

Активовані вуглецеві матеріали (АВМ) є найпоширенішими матеріалами для виготовлення електродів електрохімічних конденсаторів (ЕК). АВМ набули широких меж застосування через низьку вартість, простоту отримання та універсальність існуючих форм (піна, порошки, композити, моноліти, фольга). ЕК на основі АВМ працюють за принципом заряду/розряду подвійного електричного шару (ПЕШ). Саме тому, для ефективного заряджання ПЕШ

потрібні матеріали з великою питомою площею поверхні та розміром пор адаптованих до розміру йонів, що є визначальним для продуктивності ЕК [59, 189]. Пористість АВМ та розподіл пор за розмірами контролювалася залежно від проведеної хімічної чи фізичної активації. Найважливішими параметрами процесу активації є час, температура та тип активуючого агенту [190, 191].

Активовані вуглецеві матеріали отримано із сировини рослинного походження (абрикосові кісточки). Схема синтезу АВМ представлена на рис. 3.29. В якості вихідної сировини було використано абрикосові кісточки, які попередньо були просушені і подрібнені до фракцій 0,25-1 мм.

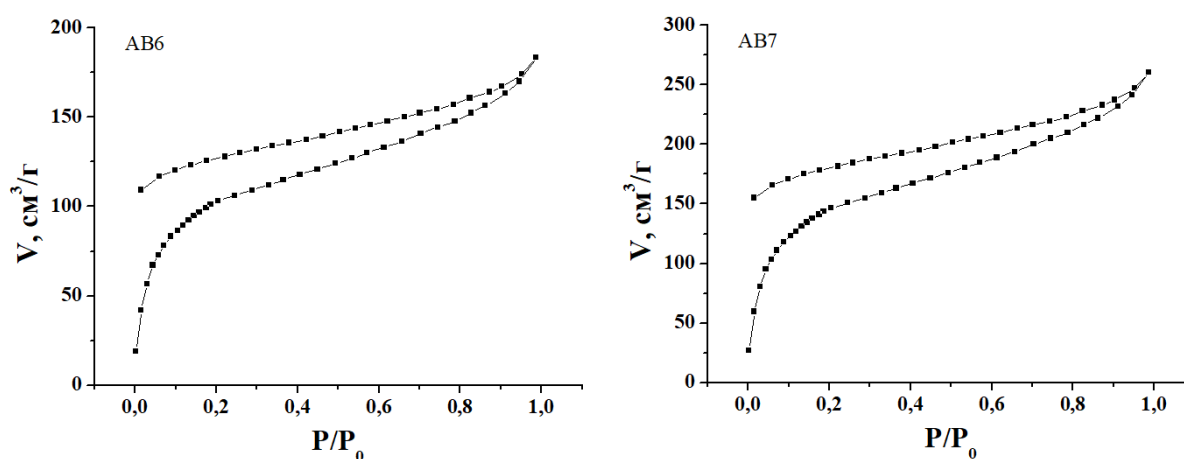
На першому етапі абрикосові кісточки подрібнювали та відділяли тверду оболонку від ядра. Висушені оболонки абрикосових кісточок механічним способом подрібнювали до фракції 0,25-1 мм. Подрібнений матеріал засипали в автоклав, герметизували та поміщали у муфельну піч. Карбонізацію вихідного матеріалу проводили при температурі 330-350 °С, нагрів печі до даної температури відбувався зі швидкістю 10 °С/хв. Карбонізований матеріал (карбонізат) подрібнювали механічно до отримання фракції 200-250 мкм і



Рис. 3.29. Схема синтезу АВМ

змішували з калій гідроксидом і водою. Масове відношення компонентів становило $m(C):m(KOH):m(H_2O)=1:1:2$. Отриману таким чином суміш перемішували протягом двох годин до отримання однорідної консистенції, після чого поміщали у термостат та витримували при температурі 80-90 °С до повного висихання. Сухий матеріал пересипали у автоклав, поміщали у муфельну піч, після чого нагрівали до заданої температури зі швидкістю 10 °С/хв після чого витримували при даній температурі протягом 20 хв. Охолодження вуглецевого матеріалу відбувалося в режимі виключеної печі. Охолоджений вуглецевий матеріал відмивали до нейтрального рН дистильованою водою та водним розчином HCl з концентрацією 5 %, після чого висушували при температурі 80-90 °С до повного висихання [192]. Залежно від температури активації отримано серії вуглецевих матеріалів АВ6-АВ9. Маркування зразків відбувалося відповідно до температури активації АВ6 (600 °С), АВ7 (700 °С), АВ8 (800 °С), АВ9 (900 °С).

Морфологію отриманих активованих вуглецевих матеріалів вивчали методом низькотемпературної сорбції азоту з використанням приладу Quantachrome Autosorb Nova 2200e. Перед вимірюваннями вуглецеві матеріали дегазували при 180 °С протягом 18 год. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для досліджуваних вуглецевих матеріалів представлені на рис. 3.30.



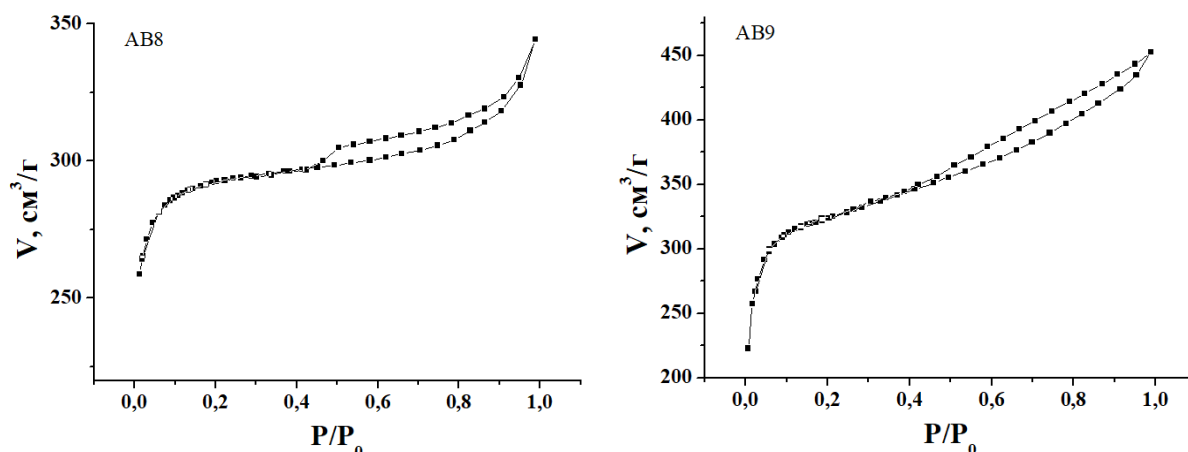


Рис. 3.30. Ізотерми сорбції азоту АВ8 та АВ9

Вуглецеві матеріали отримані при температурах 600-700 °С характеризуються непористою або макропористою структурою, що проявляється у вигляді ізотерм адсорбції/десорбції, які можна віднести до другого типу за класифікацією IUPAC. Питома площа поверхні визначена методом ВЕТ становить $\approx 400 \text{ м}^2/\text{г}$ для АВ6 та $\approx 560 \text{ м}^2/\text{г}$ для АВ7. Характерним для даних вуглецевих матеріалів є відмінність у величині поглинутого азоту при адсорбції та виділеного при десорбції, що проявляється у наявності гістерезису на сорбційних кривих (рис.3.30, АВ6 та АВ7). Дане явище, ймовірно викликано незворотнім утриманням молекул азоту на поверхні вуглецевого матеріалу. Зростання температури термохімічної активації призводить до модифікації поверхні АВ, що найперше проявляється у вигляді ізотерм сорбції (рис. 3.30, АВ8 та АВ9). На даних ізотермах проявляється тільки гістерезис високого тиску, який свідчить про розвиток макропор. Зростання температури активації призводить до збільшення питомої площі поверхні АВ, яка становить $\approx 1110 \text{ м}^2/\text{г}$ для АВ8 та $\approx 1240 \text{ м}^2/\text{г}$ для АВ9.

Для матеріалів АВ8 та АВ9 петлю гістерезису можна віднести до Н4 типу за класифікацією IUPAC [193]. Даний тип ізотерм пов'язують із капілярною конденсацією в мезопорах. Багаторазові процеси випаровування азоту та його конденсації в макро- та мезопорах, призводять до зростання величини сорбованого азоту при збільшенні відносного тиску до 1. Ширина гістерезису

відповідає кількості адсорбату в заблокованих мезо- і макропорах. З величини гістерезису було розраховано об'єм мезопор.

Аналіз ізотерм (рис. 3.30) адсорбції/десорбції азоту дає можливість визначити параметри пористої структури активованих вуглецевих матеріалів, такі як: загальний об'єм пор, площу поверхні матеріалу та розподіл за розміром пор. Розподіл пор за об'ємом визначався за допомогою рівняння Кельвіна для капілярної конденсації:

$$RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-2\gamma V \cos\theta}{r} \quad (3.3)$$

де γ - поверхневий натяг рідини, V - молярний об'єм, θ - крайовий кут змочування і R - універсальна газова стала.

Кількісні параметри пористої структури отриманих вуглецевих матеріалів визначено аналізуючи ізотерми сорбції (рис. 3.30).

Значення питомої площі поверхні визначали за допомогою методу ВЕТ при лінійному графіку залежності $1/[W(p_0/p)-1]$ від p_0/p в діапазоні ізотерми адсорбції для відношення p_0/p в межах від 0,05 до 0,35 [194]. Для більш точного вимірювання даних характеристик використано ряд взаємодоповнюючих методів: ВЈН, метод Ленгмюра [195], DFT [196], t-метод [197], ВЕТ-метод (табл. 3.5), оскільки використання тільки одного методу дослідження може дати хибний результат (наприклад, метод ВЕТ не повністю враховує внесок мікропор [193]).

Залежно від температури отримання активований вуглецевий матеріал містить мезопори, які складають до 15 % від загальної питомої площі поверхні. В цілому даний матеріал є мікропористим. Для більшого вивчення впливу температури активації на мезопористу структуру використано метод ВЈН (рис. 3.31, рис. 3.32).

Сорбційні характеристики активованих вуглецевих матеріалів

Зразок	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	S_L , м ² /г	S_{DFT} , м ² /г	$S_{t\text{-micro}}$, м ² /г	$S_{BJH\text{-meso}}$, м ² /г	V_{total} , см ³ /г	V_{micro} , см ³ /г
AB6	396	759	351	282	43	0,28	0,11
AB7	563	1079	498	401	68	0,41	0,16
AB8	1110	1280	1227	1046	48	0,52	0,41
AB9	1236	1405	1085	1040	160	0,69	0,41

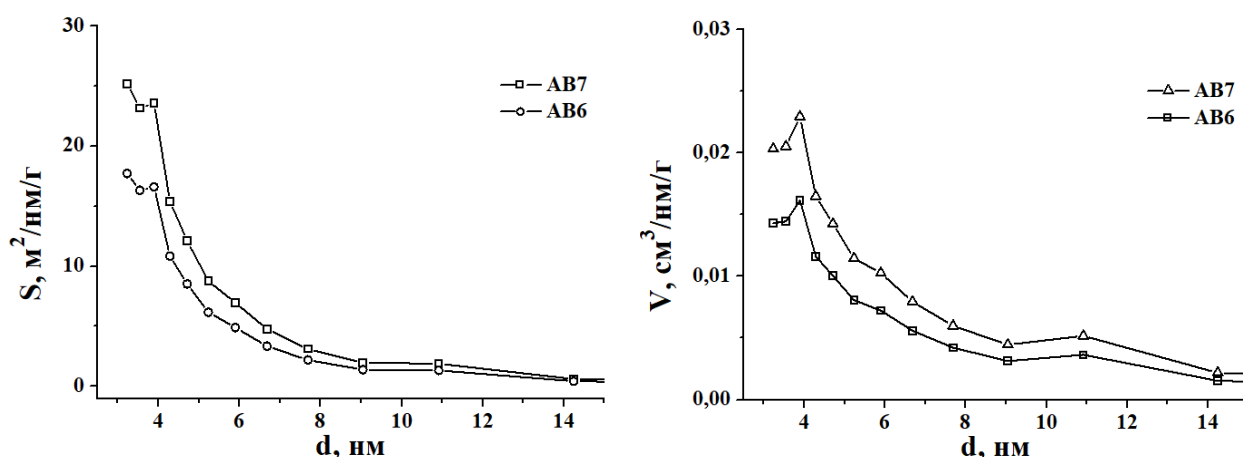


Рис. 3.31. Розподіл площі та об'єму мезо- і макропор за розмірами для вуглецевих матеріалів отриманих при 600 та 700 °С

На рис. 3.31 представлено розподіл площі та об'єму мезо- і макропор за розмірами для всіх матеріалів. Згідно отриманих результатів при температурах активації 600-700 °С переважають мезопори розміром 3,2-4,2 нм, а також у матеріалі наявні пори і більшого розміру 4,2-7,5 нм, проте їх площа і об'єм є меншими (рис. 3.31). Незначний вклад в пористий об'єм вносять пори розміром 11 нм (рис. 3.31).

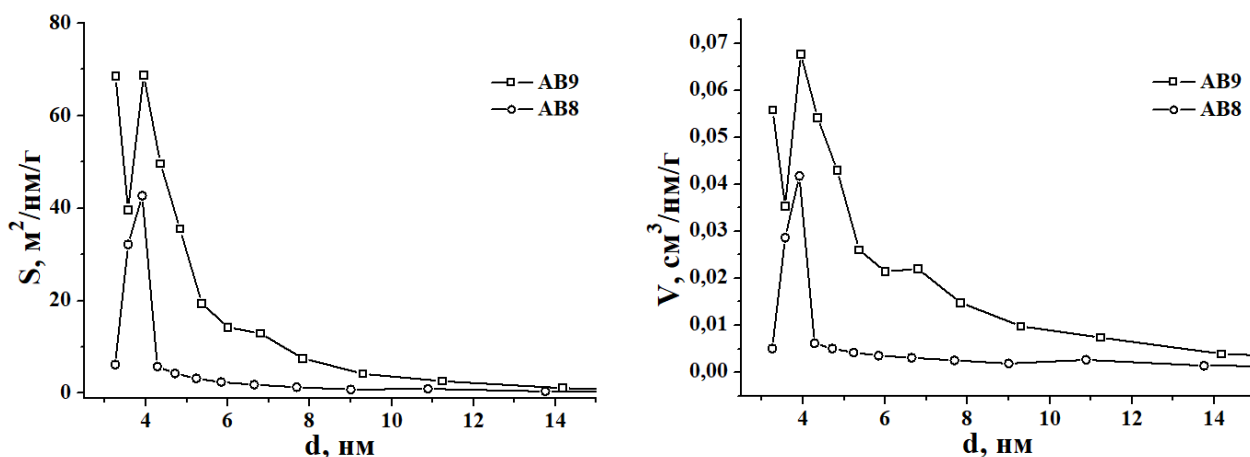


Рис. 3.32. Розподіл площі та об'єму мезо- і макропор за розмірами для вуглецевих матеріалів отриманих при 800 та 900 °С

Матеріали отримані при температурах 800-900 °С (рис. 3.32) володіють більшою площею поверхні, проте мають вужчий розподіл мезопор за розміром. У матеріалі отриманому при 800 °С (AB8) розвинуті пори діапазону 3,8-4,2 нм, пори інших розмірів практично відсутні.

Зростання температури активації до 900 °С (AB9) призводить до збільшення пор розміром 3,8-4,2 нм та додатково утворення мезопор розміром \approx 3 нм. Пори розміром 6,8-7,2 нм становлять третину пористого об'єму, ймовірно утворення даних пор є наслідком злиття менших пор в одну при вигоранні вуглецевого каркасу за даних температур.

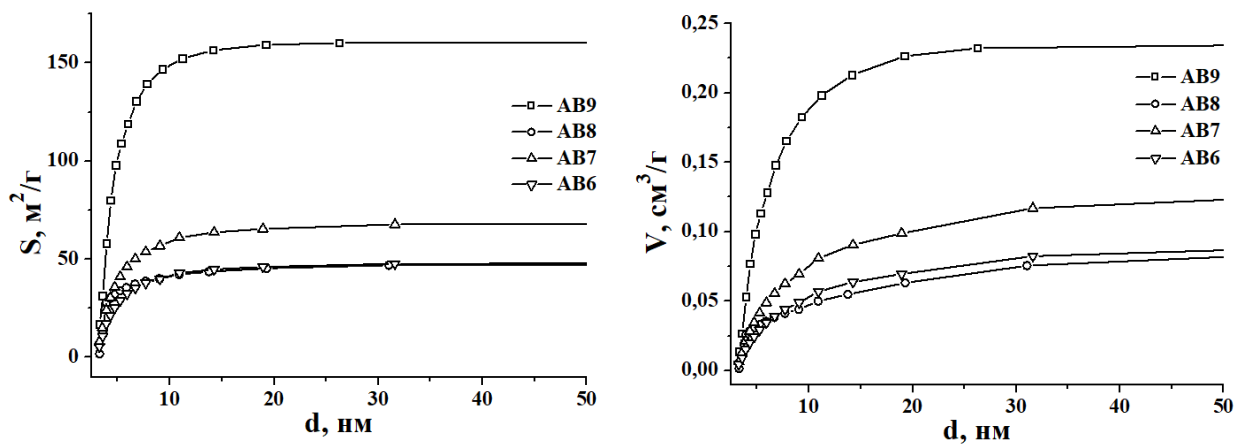


Рис. 3.33. Залежність об'єму та питомої площі поверхні мезопор від їх розміру

Величину питомої площі поверхні мезопор та їх об'єм можливо охарактеризувати із залежності даних величин від розміру пор (рис. 3.33). Характерним для даних матеріалів є те, що практично вся питома площа мезопор та їх об'єм забезпечується порами розміром до 10 нм (рис. 3.33).

Мікропористу структура даних вуглецевих матеріалів доцільно вивчати методом DFT. Моделюючи пористу структуру досліджуваних матеріалів, зроблено припущення, що пори є коренеподібними. Результати моделювання представлено на рис. 3.34.

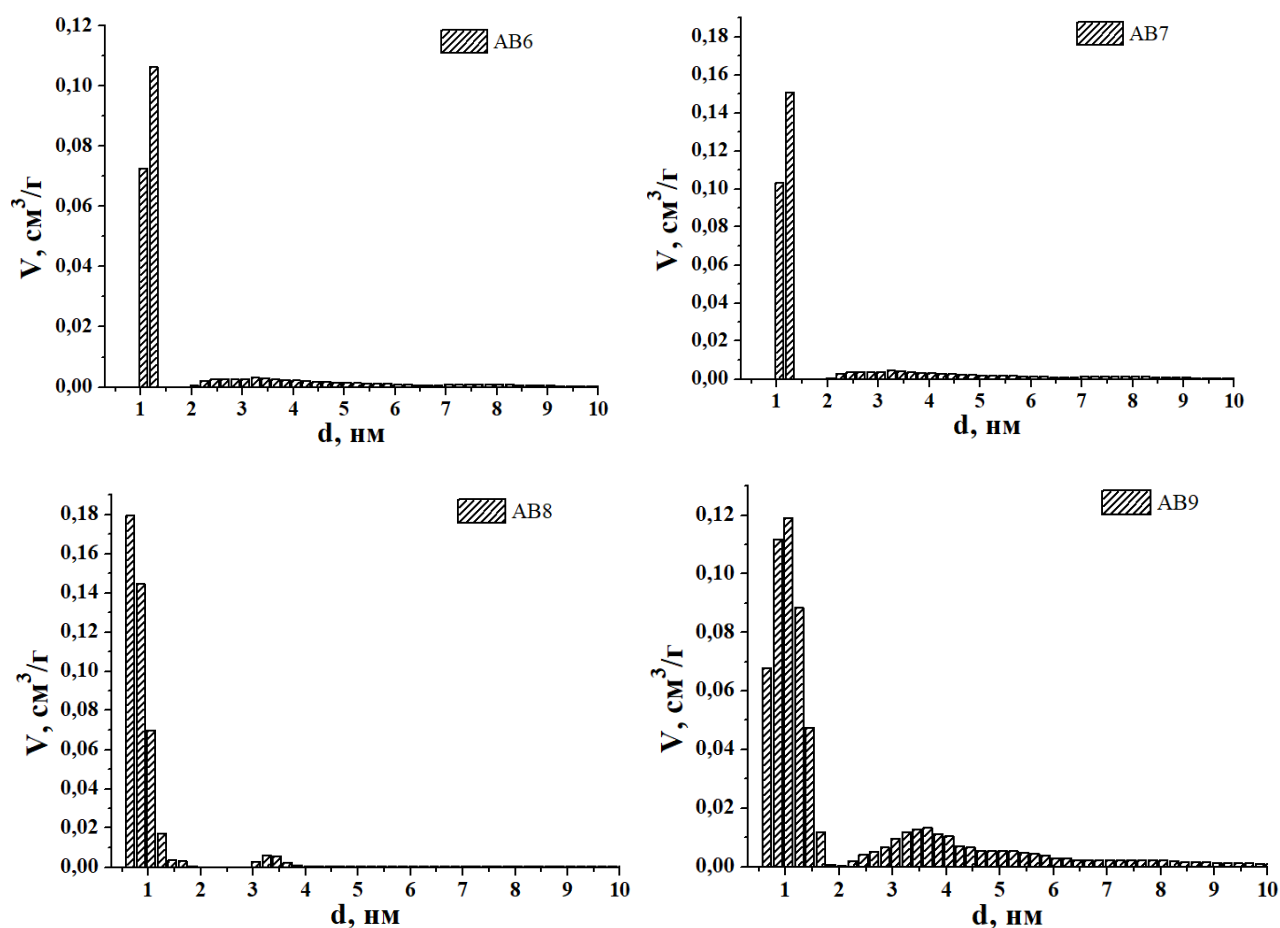


Рис. 3.34. Розподіл об'єму пор за розміром змодельований методом DFT

Як слідує із рис. 3.34 та рис.3.35 площа та об'єм мікропор в декілька раз більші за відповідні величини мезопор, що вказує на мікропористу структуру даних матеріалів. Для вуглецевих матеріалів отриманих при температурах 600-700 °С прослідковується вузький розподіл мікропор за розміром 1,0-1,4 нм

(рис. 3.34 та рис. 3.35: АВ6, АВ7). Зростання температури термохімічної активації до 800 °С призводить до утворення пор розміру меншого за 1 нм, які вносять значний вклад в питому площу поверхні матеріалу (рис. 3.35, АВ8). Наступне зростання температури активації до 900 °С спричиняє перерозподіл площі поверхні та об'єму пор діапазону 0,6-1,4 нм (рис. 3.34 та рис. 3.35, АВ9). Максимально розвинутою мікропористою структурою володіє вуглецевий матеріал отриманий при температурі 900 °С.

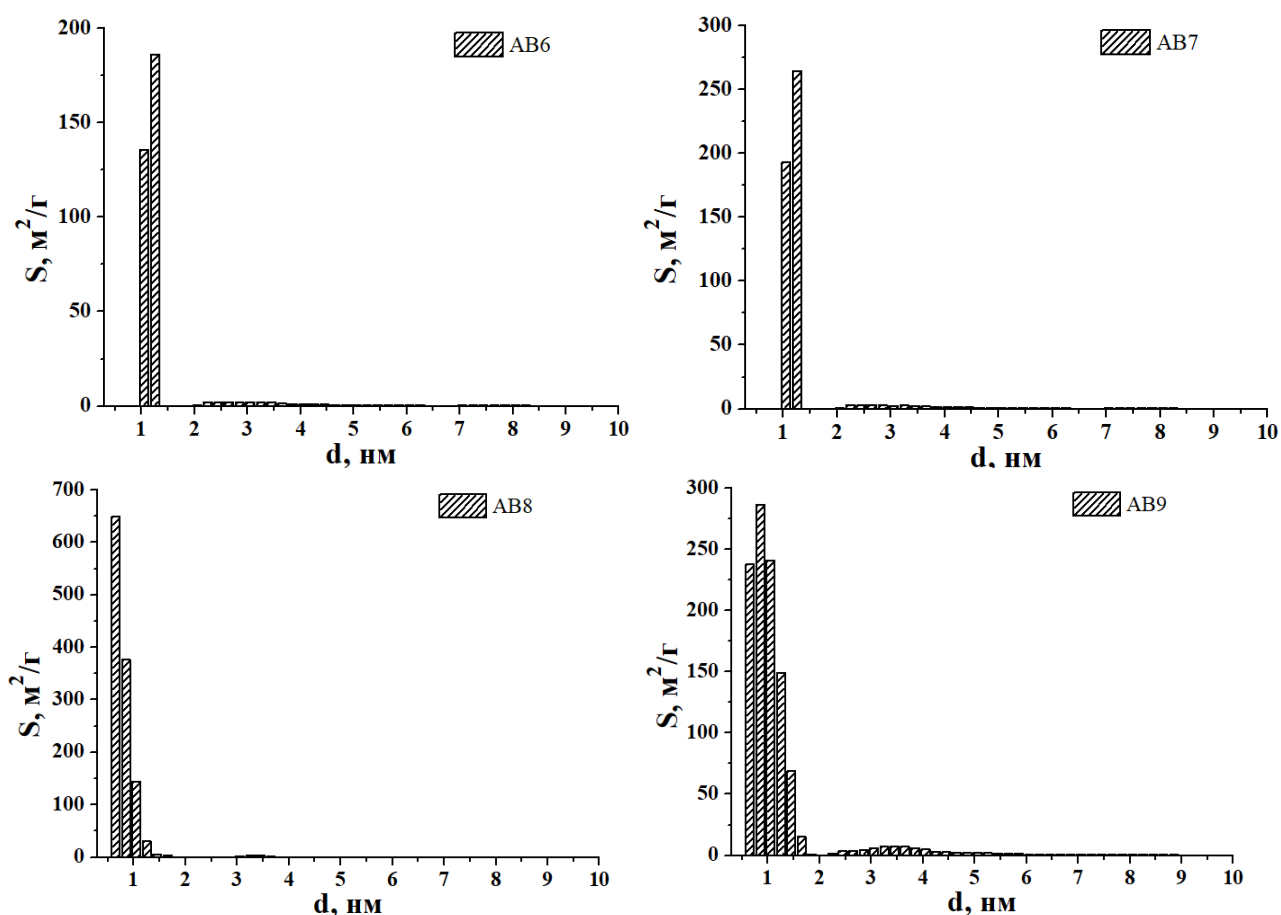


Рис. 3.35. Розподіл площі пор за розміром змодельований методом DFT

Враховуючи характеристики пористої структури отримані різними методами, можна стверджувати, що температура термохімічної активації є ключовою при отриманні вуглецевих матеріалів з контрольованою пористою структурою.

Наявність розвинутою пористої структури в зразках понад 20 нм досліджено методом СЕМ (рис. 3.36). Отримані зображення підтверджують

наявність у матеріалі поверхневих пор розмірів від 0,1 до 1 мкм, які звужуються у напрямку центру частинок, дані пори мають коренеподібну структуру. Розвинута пориста структура досліджуваних зразків відіграє ключову роль транспортних каналів для потрапляння адсорбату чи електроліту в мезо-, а потім і мікропори. Отримані СЕМ зображення досліджуваних зразків, добре корелюють з отриманими даними N_2 порометрії.

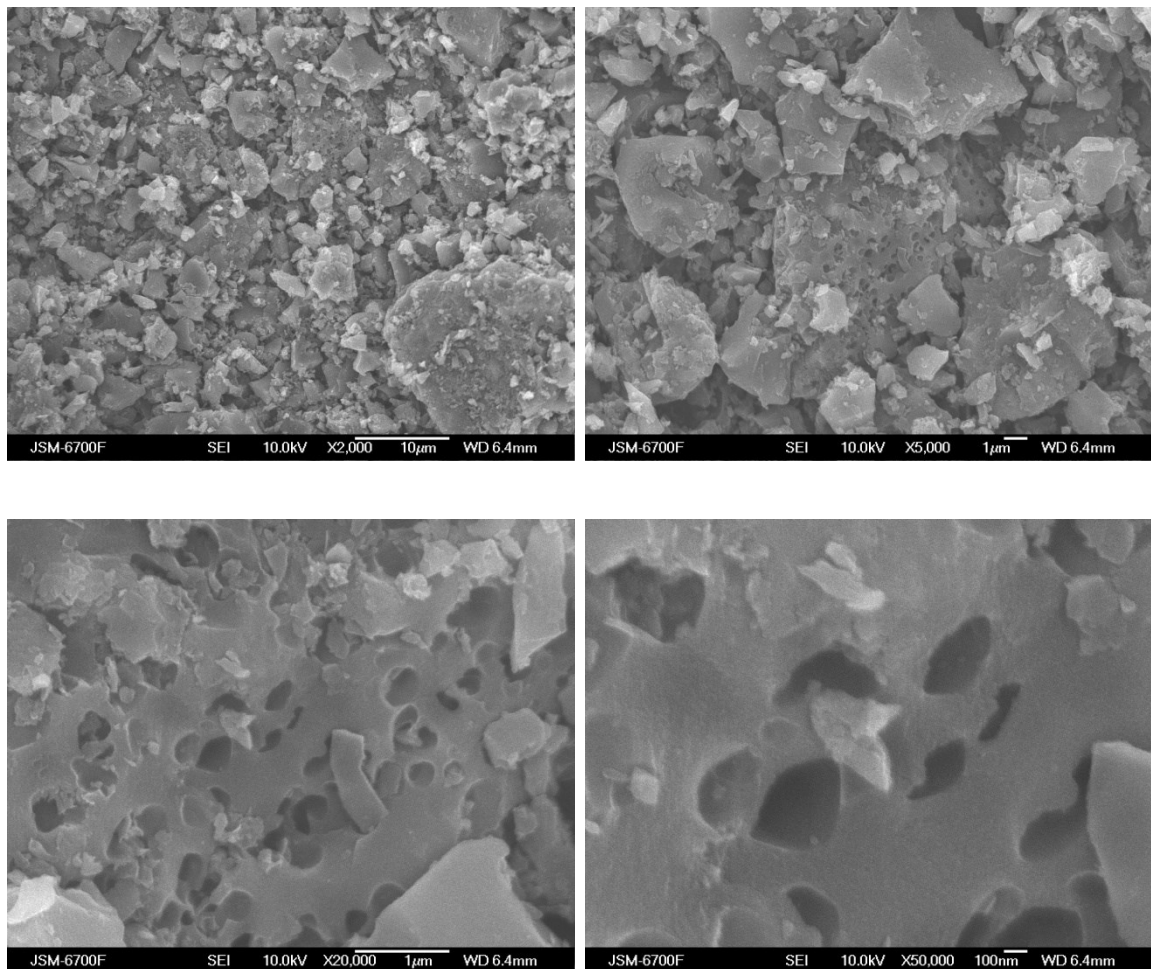


Рис. 3.36. СЕМ зображення поверхні вуглецевого матеріалу АВ9

Таким чином, розглянуті вище досліджувані характеристики отриманого НВМ мають безпосередній вплив на адсорбцію, каталіз і провідність при застосуванні його в якості електродів для електрохімічних конденсаторів.

РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕК З ЕЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВІ МАНГАНІВ ЛАНТАНУ І СТРОНЦЮ ТА АКТИВОВАНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ

4.1. Електрохімічні властивості LaMnO_3

Одним із напрямків використання манганіту лантану зі структурою перовськіту є його застосування в якості електродного матеріалу для гібридних електрохімічних конденсаторів (ГЕК). Проте, важливою умовою ефективного їх застосування в ГЕК є встановлення залежностей електрохімічних властивостей досліджуваних зразків згідно протоколу синтезу і структурно-морфологічних характеристик.

Основним недоліком використання манганітів лантану зі структурою перовськіту в електрохімічних накопичувачах енергії є низьке значення електропровідності матеріалу, а також особливості кристалічної структури, що призводить до зменшення питомих енергетичних параметрів електрохімічної системи.

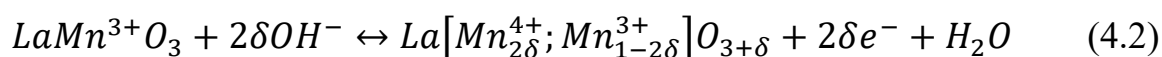
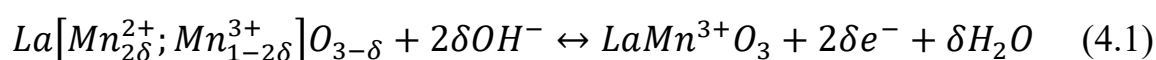
З метою підвищення питомих енергетичних характеристик ГЕК з електродами на основі манганітів лантану є, по-перше, створення композитних матеріалів LaMnO_3 зі струмопровідною добавкою ацетиленової сажі (АС) і, по-друге, контроль властивостей матеріалу за допомогою симетрії або структурної стабільності оксидів перовськіту типу ABO_3 , що значною мірою залежить від розміру катіонів «А» і «В». Часткове заміщення цих катіонів може бути використане для покращення електрохімічних властивостей досліджуваних зразків при застосуванні їх в якості електродів для ГЕК. Йонні розміри та ступені окиснення катіонів в А і В позиціях відіграють важливу роль для покращення електрохімічних властивостей матеріалів зі структурою перовськіту. Таким чином, заміщення La^{3+} на катіон нижчої валентності, зокрема Sr^{2+} з більшим йонним радіусом в позиції А композиту LaMnO_3 , сприяє утворенню деформованої кристалічної ґратки, що призводить до виникнення діркових дефектів,

які компенсуються зміною ступенів окиснення мангану, внаслідок чого відбувається ефективніший йонно-електронний транспорт та підвищення провідності зразків $(La,Sr)MnO_3$.

4.1.1. Електрохімічні властивості $LaMnO_3$, отриманих методом золь-гель автогоріння при різних значеннях рН

З метою дослідження електрохімічних властивостей зразків $LaMnO_3$ тригональної сингонії отриманих золь-гель методом та методом Печіні було сформовано триелектродну комірку, яка являє собою систему трьох електродів: робочого електрода – досліджуваний зразок $LaMnO_3$, допоміжного електрода – платиновий електрод та електрода порівняння – хлор-срібний електрод ($Ag/AgCl$). В якості електроліту було використано 3М водний розчин КОН. Електрохімічні характеристики сформованої триелектродної комірки були досліджені за допомогою методу циклічної вольтамперометрії (ЦВА) при швидкості сканування 1 мВ/с та гальваностатичного заряд/розрядного методу при струмі заряду/розряду 1 мА у потенціальному діапазоні -0,23 – 0,6 В. При циклюванні електрода на основі досліджуваних зразків $LaMnO_3$ з просторовою групою $R3m$ отриманих золь-гель методом при значеннях рН середовища 2, 7, 9, його ємність забезпечується негативними йонами електроліту (ОН-групами) і доступною площею поверхні.

У матеріалах зі структурою перовськіту накопичення та зберігання заряду відбувається завдяки дифузії аніонів. Механізм аніон-дифузії та окисно-відновні реакції для $LaMnO_3$ в процесі заряду/розряду можна представити за допомогою рівнянь реакцій (4.1) і (4.2) та рис. 4.1 [73].



Під час процесу окиснення, на першому етапі киснево-дефіцитний

$La[Mn_{2\delta}^{2+}; Mn_{1-2\delta}^{3+}]O_{3-\delta}$ поглинає ОН групу з електроліту, що утворює O^{2-} і H_2O . В результаті, йони O^{2-} дифундують вздовж октаедричних граней кисню перовськітної ґратки і займають вакансії кисню в об'ємній структурі матеріалу. Таким чином в перовськітній структурі відбувається перехід Mn^{2+} до Mn^{3+} , формуючи остаточно нейтральний $LaMn^{3+}O_3$.

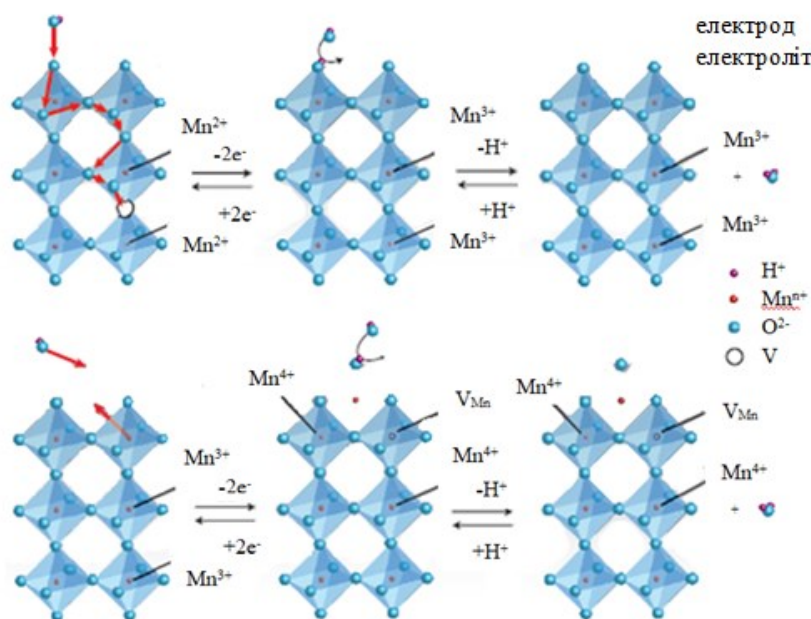


Рис. 4.1. Механізм дифузії ОН груп в $LaMnO_{3\pm\delta}$ [73]

На другому етапі йони мангану відхиляються від центру октаедра кисню, а надлишок кисню дифундує на поверхні, внаслідок чого йони Mn^{3+} окиснюються до Mn^{4+} , утворюючи надлишок кисню $La[Mn_{2\delta}^{4+}; Mn_{1-2\delta}^{3+}]O_{3+\delta}$ [73].

ЦВА криві системи $LaMnO_3(SG)/KOH$ рН 2, 7, 9 (рис.4.2, а) характеризуються піками, які відповідають за протікання фарадеївських процесів, наслідком чого є циклічна зміна ступенів окиснення мангану $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$. Піки, що відповідають процесам окиснення та відновлення, спостерігаються як на зарядні, так і на розрядні гілках відповідно. Пік, що спостерігається на зарядні криві ЦВА при 0,5 В є наслідком інтеркаляції надлишку кисню в структуру, під час якої йони Mn^{3+} окиснюються до Mn^{4+} . На розрядній криві, пік при 0,35 В

відповідає зворотнім процесам, при якому йони Mn^{4+} отримують один електрон і перетворюються на Mn^{3+} . Цей так званий подвійний обмін $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$, сприяє кращому електронному транспорту між сусідніми атомами мангану і підвищує провідність матеріалу.

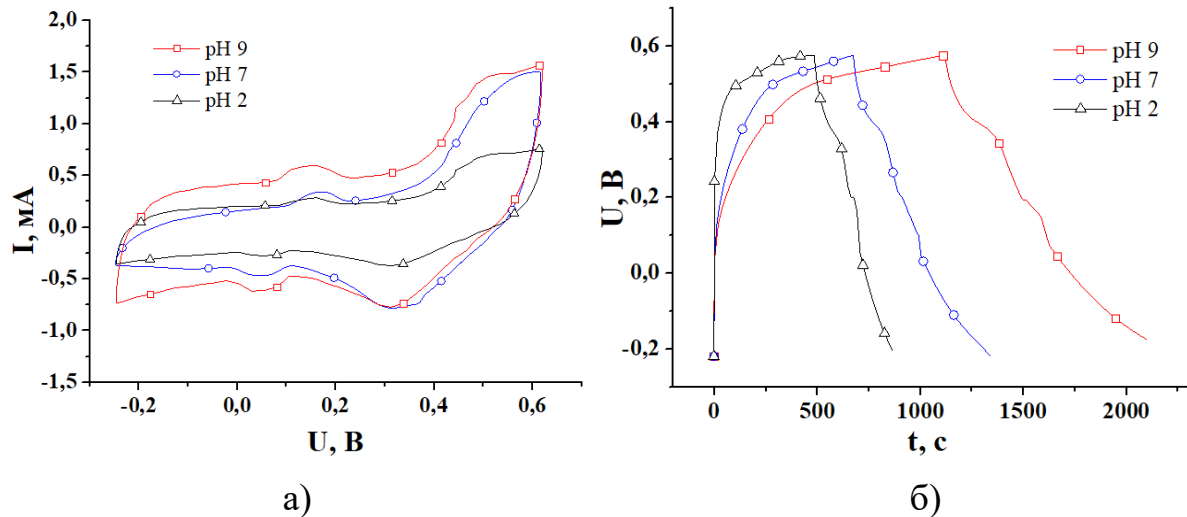


Рис. 4.2. Потенціодинамічні криві для системи $LaMnO_3$ (SG)/KOH pH 2, 7, 9 при $s = 1$ мВ/с (а) та залежність потенціалу комірки від часу при струмі заряду/розряду 1 мА (б)

Таким чином, можна стверджувати, що вклад у ємність досліджуваних матеріалів $LaMnO_3$ забезпечується переважно редокс-реакціями. Також незначний перегин кривих спостерігається для гальваностатичних зарядних/розрядних кривих досліджуваних систем (рис 4.2, б). Визначені значення питомої ємності матеріалів подані у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Значення питомої ємності $LaMnO_3$ в залежності від pH середовища

	Середовище	Структура	Метод отримання	$C_{пит}$ (ЦВА), Ф/г	$C_{пит}$ (заряд/розряд), Ф/г
1	pH 2	R3m	золь-гель	25	22
2	pH 7			40	41
3	pH 9			53	60

4.1.2. Електрохімічні властивості LaMnO_3 , отриманих золь-гель та Печіні методами

Подальші електрохімічні дослідження здійснювалися на основі зразків LaMnO_3 тригональної структури просторової групи $R\bar{3}m$ (160), отриманих при рН 9 золь-гель методом та модифікованим методом Печіні, оскільки зразки отримані у лужному середовищі гелю показали найвищі значення питомої ємності.

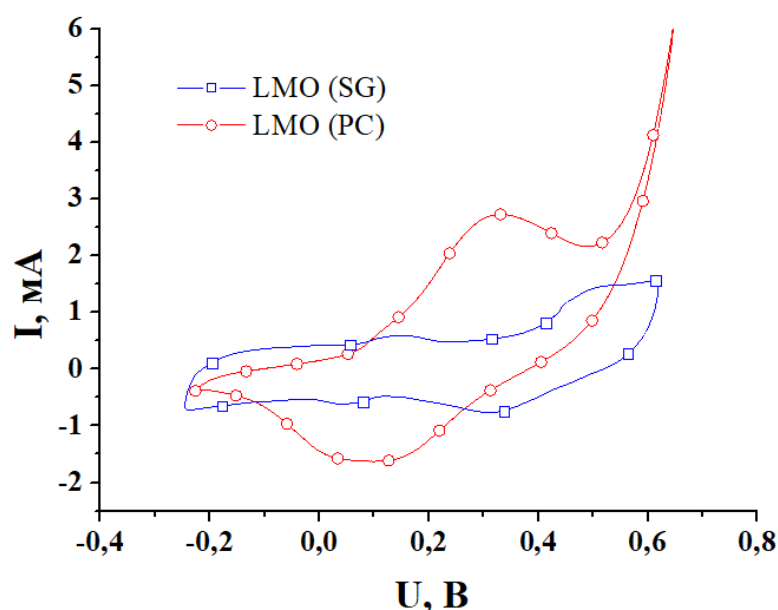


Рис. 4.3. Потенціодинамічні криві системи LMO (SG)/KOH і LMO (PC)/KOH при швидкості сканування 1 мВ/с

На рисунку 4.3 зображено ЦВА криві для матеріалу LaMnO_3 отриманого золь-гель методом та методом Печіні при швидкості сканування 1 мВ/с. На обидвох кривих ЦВА спостерігається наявність піків, які відповідають процесам окиснення та відновлення мангану. Проте на зарядні криві зразка LaMnO_3 (SG) чітко відстежується наявність двох піків при 0,15 В та 0,55 В. Різниця в циклічних вольтамперограмах (ЦВА) між зразками, отриманими золь-гель методом і методом Печіні, може бути пов'язана з відмінностями в їх мікроструктурі, фазовому складі та ступені однорідності. В LaMnO_3 манган

зазвичай має ступінь окиснення +3, але за певних умов може відбуватися редукція Mn^{3+} до Mn^{2+} . Тому ми припускаємо, що пік при 0,15 В на зарядні криві зразка LaMnO_3 (SG) відповідає за окиснення Mn^{2+} до Mn^{3+} , а при вищих потенціалах (0,55 В) – окиснення Mn^{3+} до Mn^{4+} . Відповідно, піки на розрядні криві ЦВА для LaMnO_3 (SG) відповідають процесам відновлення Mn^{4+} до Mn^{3+} в діапазоні потенціалів 0,30 – 0,45 В, оскільки Mn^{4+} є більш окисненим і потребує меншого зусилля для відновлення, а при менших потенціалах (0,1 В) відбувається відновлення Mn^{3+} до Mn^{2+} . Зразок LaMnO_3 (SG) характеризується дещо більшими частинками та неоднорідною пористістю, що створює різні швидкості перенесення заряду у різних ділянках електроду.

З іншого боку, один широкий пік на кривих ЦВА для LaMnO_3 (PC) (рис.4.3, а) свідчить про те, що перехід між різними станами окиснення Mn (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) відбувається в розтягнутому діапазоні потенціалів, і процеси не можуть бути чітко сегментовані. Це пов'язано з менш впорядкованою структурою, що призводить до злиття окисно-відновних процесів у один пік. Метод Печіні забезпечує кращу однорідність розподілу катіонів, що сприяє поступовому протіканню окисно-відновного процесу й призводить до накладання електрохімічних реакцій та утворення одного широкого піка на ЦВА. Метод Печіні дає більш дисперсний матеріал з меншою агломерацією частинок, що забезпечує швидший масоперенос і сприяє плавному проходженню реакцій. LaMnO_3 (PC) більш чистий за фазовим складом і містить мінімум домішкових фаз, тому окисно-відновні переходи відбуваються одночасно, формуючи один широкий пік. LaMnO_3 (PC) має кращу електропровідність, оскільки метод синтезу сприяє меншій кількості дефектів та вищій кристалічності. Це зменшує внутрішні опори і сприяє злиттю електрохімічних процесів в один широкий пік. Оскільки матеріал, отриманий методом Печіні, має рівномірну морфологію та менший розмір частинок, це може забезпечити більш однорідну взаємодію з електролітом, що зменшує енергетичний розкид окисно-відновних процесів.

При збільшенні швидкості сканування від 2 до 16 мВ/с (рис. 4.4, а) на вольтамперограмах зразка LaMnO_3 (SG) піки на зарядні криві зміщуються у

сторону більших потенціалів близько на 0,15 В, зсув піків на розрядні криві є незначним і становить 0,02-0,05 В. При максимальних швидкостях сканування на вольтамперограмах (рис.4.4, б) зберігаються піки, що свідчить про перебіг у системі швидких оборотних фарадеївських окисно-відновних процесів, проте зростає внутрішній електроопір системи, що виникає за рахунок рухливості йонів електроліту.

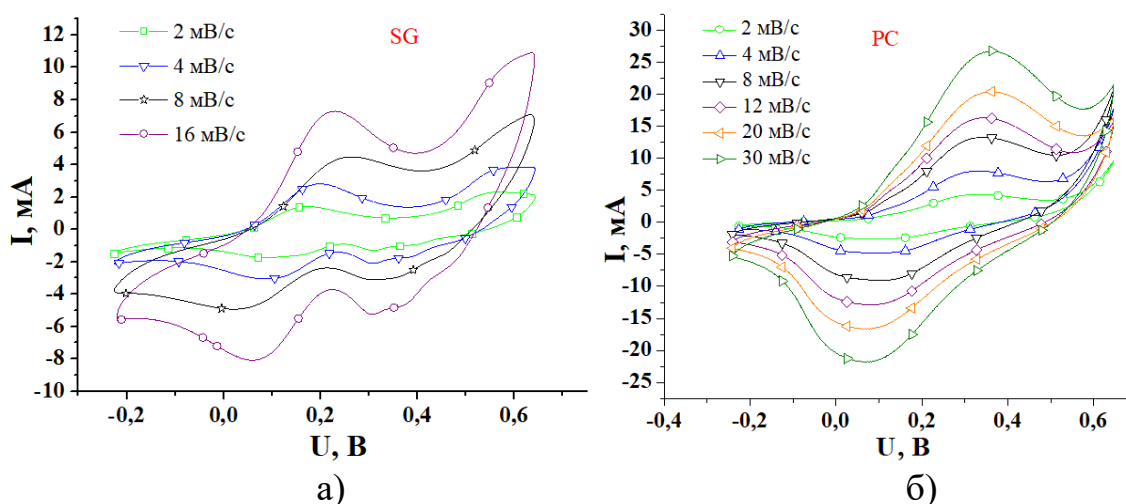


Рис. 4.4. Потенціодинамічні криві систем LMO (SG)/KOH (а) і LMO (PC)/KOH (б) при різних швидкостях сканування

Залежність питомої ємності отриманих зразків LaMnO_3 (SG) та LaMnO_3 (PC) від швидкості сканування наведено на рисунку 4.5. Максимальне значення питомої ємності досліджуваних системи становить 53 Ф/г і 85 Ф/г для LMO (SG)/KOH і LMO (PC)/KOH відповідно при швидкості сканування 1 мВ/с. Вищі значення питомої ємності для зразка LaMnO_3 (PC) ймовірно забезпечуються структурними властивостями і більш розвиненою площею поверхні.

Із рисунка 4.5 видно, що із збільшенням швидкості сканування зменшується значення питомих ємнісних характеристик зразків LMO (SG) і LMO (PC). Водночас відзначаються дещо вищі значення ємності для зразка LMO (PC).

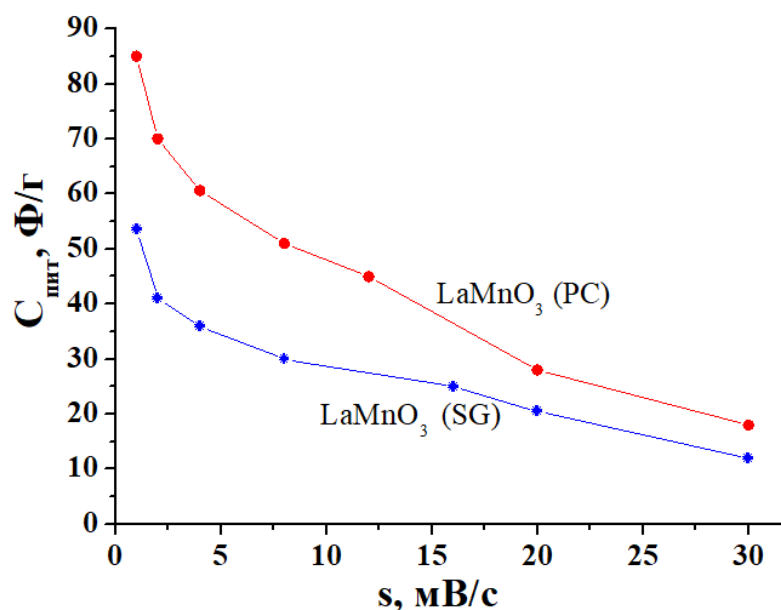


Рис. 4.5. Криві залежності питомих ємностей LaMnO_3 (SG) і LaMnO_3 (PC) при різних швидкостях сканування

Використовуючи отриману залежність $C_{\text{спт}}$ від s , загальну ємність досліджуваного зразка LaMnO_3 (SG) можна розділити на ємність подвійного електричного шару ($C_{\text{ПЕШ}}$) і дифузійно-контрольовану окисно-відновну ємність за рахунок фарадеївських оборотніх редокс-реакцій (C_{Φ}): $C = C_{\text{ПЕШ}} + C_{\Phi}$ [198]. У кінетичній моделі [198], припускається, що швидкість сканування впливає на загальну питому електрохімічну ємність системи, оскільки дифузійна складова ємності (C_{Φ}) є функцією від часу проходження реакції.

Отже, швидкість сканування можна вважати оберненою до часу протікання дифузії. Таким чином, у випадку протікання напівнескінченної лінійної дифузії загальна ємність пов'язана із швидкістю сканування наступним рівнянням: $C = C_{s=\infty} + a \frac{1}{\sqrt{s}}$, де a – стала величина, а $C_{\text{ПЕШ}} = C_{s=\infty}$. Як слідує із рис.4.6, а, питома ємність LaMnO_3 (SG) лінійно залежить від $s^{-1/2}$.

Екстраполяція залежностей C від $s^{-1/2}$ до осі Y (рис. 4.6, а) дала можливість визначити питому ємність ПЕШ досліджуваних матеріалів (табл. 4.2).

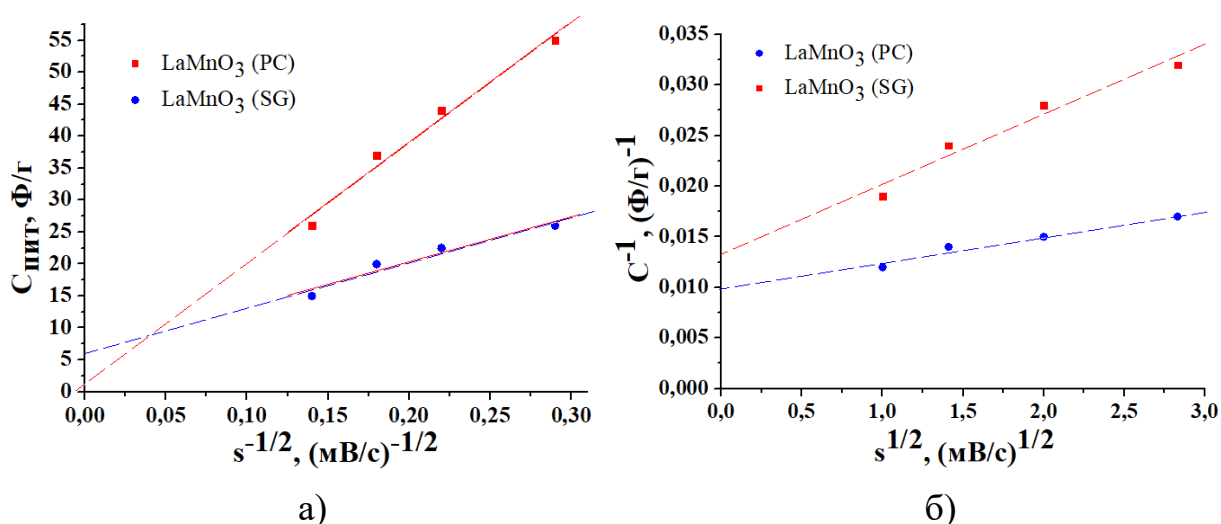


Рис. 4.6 Залежність питомої ємності від $s^{-1/2}$ (а) та залежність C^{-1} від $s^{1/2}$ (б) для LaMnO₃

Таблиця 4.2

Питомі ємнісні характеристики систем LaMnO₃ (SG)/КОН і
LaMnO₃ (PC)/КОН

Питома ємність	LMO (SG)	LMO (PC)
$C_{\text{ПЕШ}}$, Ф/Г	6	2
$1/C$, (Ф/Г) ⁻¹	0,013	0,01
C_{max} , Ф/Г	76,92	100,00
$C_{\text{ПЕШ}}/C_{\text{max}}$, %	7,8	2

Залежність питомої ємності від швидкості сканування також можна екстраполювати в іншу сторону до $s=0$, використовуючи функціональну залежність від s . Оскільки C лінійно зростає з $s^{-1/2}$, тоді $1/C$ повинна лінійно зменшуватися із $s^{1/2}$. Тоді $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{s=0}} + b\sqrt{s}$, де $C_{s=0}$ – максимальна питома ємність яку можна отримати, b – стала величина (рис. 4.6, б).

Як слідує із (рис. 4.6, б) величина обернена до питомої ємності лінійно залежить від $s^{1/2}$. Екстраполяція залежностей C^{-1} від $s^{1/2}$ до осі Y (рис. 4.6, б) дала можливість визначити максимальну питому ємність досліджуваного матеріалу (табл. 4.2).

Комірка з робочим електродом на основі зразка LMO (PC) при рН 9

демонструє вищі значення заряд-розрядних характеристик в процесі циклювання протягом 100 циклів у порівняння з LMO (SG) (рис. 4.7).

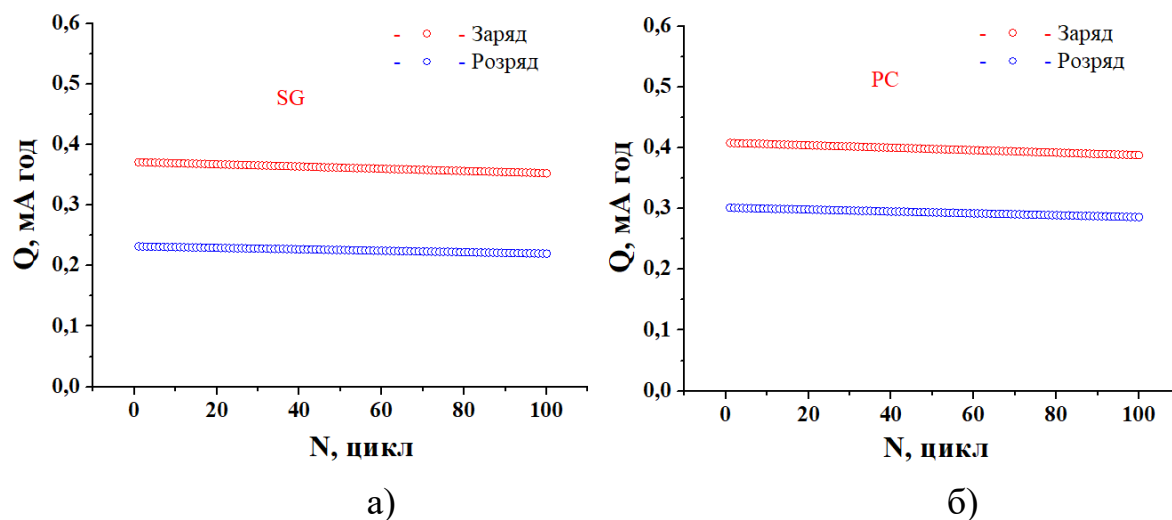


Рис. 4.7. Залежність значень питомої ємності LaMnO₃ (SG) (а) та LaMnO₃ (PC) (б) від кількості зарядних/розрядних циклів

Із вольтамперограм визначено залежність значень ємності досліджуваних зразків від номеру циклу (рис. 4.7). Структура є стабільною, про що свідчить незалежність величини накопиченого заряду протягом довготривалого циклювання.

Зарядні/розрядні криві електрохімічних систем з електродами на основі LMO (SG)/KOH і LMO (PC)/KOH при швидкості станування 1 мВ/с представлені на рис. 4.8. Розрядні криві характеризуються двома лінійними ділянками з різними кутами нахилу. Для належного оцінювання кількості заряду, що зберігається на електроді, використовують питому ємність C_{nut} , яку можна обчислити за формулою 4.3:

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta U \cdot m} \quad (4.3)$$

де $C_m(\text{Ф/г})$ – питома ємність, I (мА) – струм розряду, Δt (с) – час розряду, ΔU (В) – потенціал під час розряду, а m (мг) – маса активного матеріалу всередині електрода.

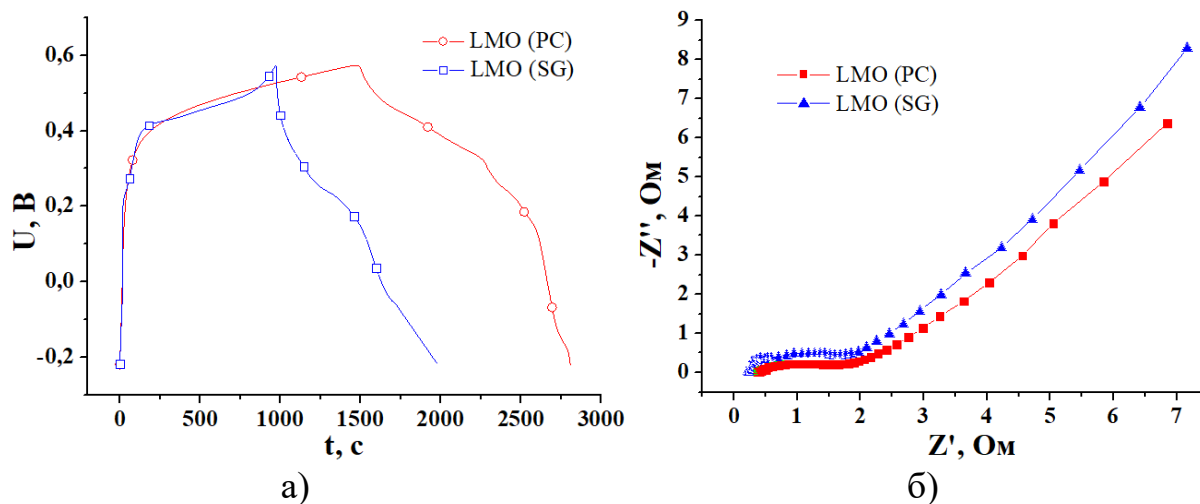


Рис. 4.8. Криві заряду/розряду з вікном потенціалів від -0,2 до 0,6 В при струмі заряду/розряду 1 мА (а) та діаграми Найквіста (б) для зразків LMO (SG) та LMO (PC)

Вплив методу синтезу отриманих матеріалів на електрохімічні параметри ЕК сформованих на основі LMO (SG) та LMO (PC), досліджували також методом електрохімічної імпедансної спектроскопії. Діаграми Найквіста, отримані за напруги відкритого кола, у частотному діапазоні від 0,01 Гц до 100 кГц, представлені на рис. 4.8, б. Представлені діаграми (рис.4.8, б) відображають електрохімічну імпедансну поведінку матеріалів LaMnO_3 , отриманих двома різними методами синтезу. Крива для LMO (SG) розташована вище порівняно з LMO (PC), що свідчить про вищий загальний імпеданс зразка, отриманого зольгель методом. Це може бути пов'язано з меншою електропровідністю або більшою кількістю міжзернових меж у структурі. Обидві криві демонструють поступове зростання дійсної та уявної частин імпедансу зі зниженням частоти. Відсутність чітко виражених півкіл вказує на переважання дифузійних процесів або складну структуру провідності. Зразок LMO(PC) має більш однорідну мікроструктуру, що сприяє кращому переносу заряду. Отримані результати

підтверджують, що метод Печіні забезпечує одержання матеріалів з підвищеними електрохімічними характеристиками, що є перспективним для використання в системах накопичення енергії.

Значення залежностей питомих ємностей матеріалів LMO (SG) та LMO (PC), визначених методами циклічної вольтамперометрії при швидкості сканування 1 мВ/с, гальваностатичного заряду/розряду при струмі 1 мА та методом імпедансної спектроскопії представлено у таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Значення питомої ємності LaMnO_3 в залежності від методу отримання

	Метод отримання	$C_{\text{пит}}$ (ЦВА), Ф/Г	$C_{\text{пит}}$ (заряд/розряд), Ф/Г	$C_{\text{пит}}$ (EIS), Ф/Г
1	золь-гель	53	60	56
2	Печіні	85	78	73

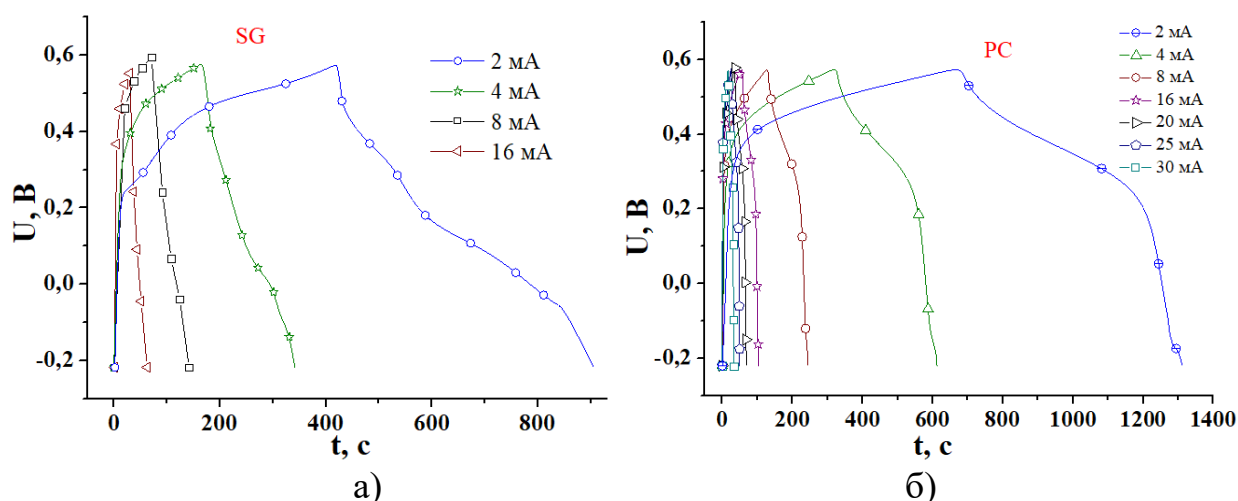


Рис. 4.9. Криві заряду/розряду для зразків LaMnO_3 (SG) (а) та LaMnO_3 (PC) (б) з вікном потенціалів від -0,2 до 0,6 В при різних струмах заряду/розряду

На рисунку 4.9 представлено криві заряду/розряду для зразків LMO (SG) та LMO (PC) у вікні потенціалів від -0,2 до 0,6 В при різних струмах заряду/розряду.

Криві заряду/розряду зразка LaMnO_3 (PC) характеризуються більшим часом розряду та є більш випуклими, що пов'язано з ефективнішим протіканням окисно-відновних процесів у зразку та накопиченням заряду.

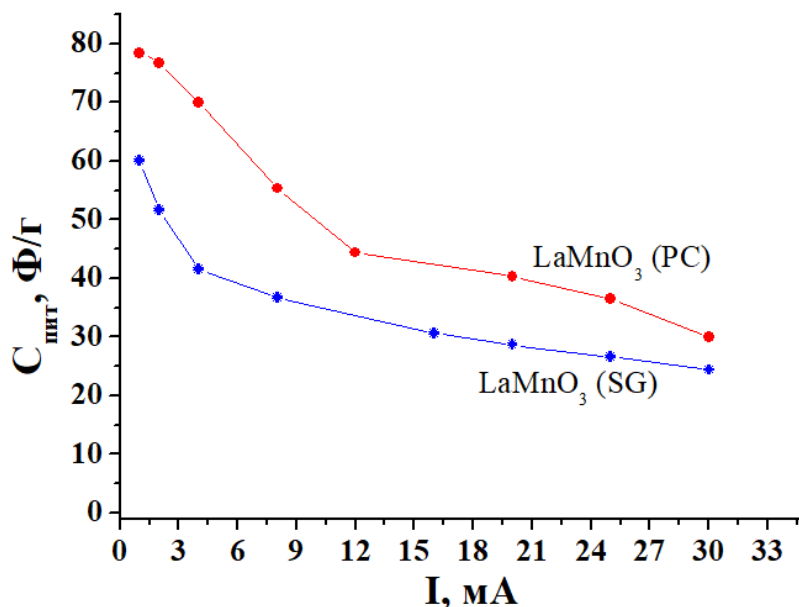


Рис. 4.10. Залежність питомої ємності матеріалу LaMnO_3 , виміряної із зарядних/розрядних кривих від струму розряду

З отриманих даних кривих заряду/розряду зразків LaMnO_3 (SG) та LaMnO_3 (PC) визначено значення питомої ємності матеріалів при різних струмах розряду (рис.4.10). Зі збільшенням струму розряду ємність електродного матеріалу обидвох зразків LaMnO_3 суттєво зменшується, однак для зразка LMO (PC) відзначається дещо вищі значення питомих ємнісних характеристик. Це, можливо, пов'язано з тим, що при великих струмах розряду не вистачає часу для того, щоб йони електроліту повністю проникали всередину електродних матеріалів із наступним займанням вакансії.

Таким чином, октаедри MnO_6 відіграють головну роль в електронній провідності зразків LaMnO_3 . Поляризація кисню сприяє утворенню ковалентного зв'язку між катіоном Mn і аніонами кисню, що сприяє електронній провідності. Також електронна провідність зразків значною мірою покращується за рахунок додавання ацетиленової сажі. В процесі циклювання комірки

електрони і дірки в досліджуваних зразках транспортуються через ланцюги Mn–O–Mn.

4.1.3. Вплив електроліту на питомі ємнісні характеристики комірок сформованих на основі LaMnO₃, отриманих методом Печіні

Електрохімічні властивості LaMnO₃ зі структурою перовськіту значною мірою залежать від природи та складу електроліту, який використовується в електрохімічних комірках. Зокрема вимогами, які ставляться до електролітів є, по-перше, висока йонна провідність для того щоб забезпечити ефективний транспорт йонів між електродами. Це впливає на швидкість електрохімічних реакцій і загальну ефективність системи. По-друге, сумісність з матеріалом електроду: електроліт повинен бути хімічно стабільним, оскільки при тривалому циклічному навантаженні можуть виникати деградаційні процеси, пов'язані з розпадом структури, що веде до зниження продуктивності пристрою. По-третє, електрохімічне вікно: електроліт повинен мати широкий електрохімічний потенціал, щоб уникнути розкладання під час роботи. Це важливо для збереження стабільності електрохімічних властивостей LaMnO₃. А також важливою компонентою є тип йонів: тип йонів у електроліті (наприклад, H⁺, OH⁻, Li⁺, Na⁺, SO₄²⁻) впливає на механізм електрохімічних реакцій на поверхні LaMnO₃. В цьому випадку використання Li₂SO₄ (літій сульфат) в якості електроліту для комірок на основі LaMnO₃ (PC) може бути ефективним підходом для покращення електрохімічних властивостей комірок. Використання Li₂SO₄ може мати кілька переваг і впливів на електрохімічні характеристики цього матеріалу. Електроліт Li₂SO₄ є нейтральним і не спричиняє агресивної корозії або деградації матеріалу електроду. Це сприяє кращій стабільності LaMnO₃ в електрохімічній комірці, особливо при тривалих циклах заряду/розряду, а окисно-відновні реакції, що включають переходи між різними ступенями окиснення мангану (Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺), можуть протікати більш керовано і стабільно. Йони Li⁺ мають менший

йонний радіус у порівнянні з йонами K^+ , що дозволяє їм легше дифундувати через електроліт і брати участь в окисно-відновних процесах.

Для досліджень поведінки електрохімічних систем $LaMnO_3/Li_2SO_4$ використовували трьохелектродну комірку, яка формувалася аналогічно до системи $LaMnO_3/KOH$ (див.п. 4.1.2). В якості електроліту використовувався 3 М Li_2SO_4 .

Електрохімічну поведінку синтезованого матеріалу $LaMnO_3$ (PC) досліджували за допомогою циклічної вольтамперометрії у потенціальному діапазоні 0 – 1 В відносно $Ag/AgCl$ електроду порівняння в діапазоні швидкостей сканування від 1 мВ/с до 20 мВ/с.

ЦВА криві для системи $LaMnO_3$ (PC)/ Li_2SO_4 при різних швидкостях сканування показані на рисунку 4.11, а. ЦВА криві є асиметричними з наявними окисно-відновними піками поблизу 0,7 В на зарядні та 0,5 В на розрядні гілках, які при збільшенні швидкості сканування зсуваються в бік менших потенціалів. Швидкість сканування суттєво впливає на значення питомої ємності електродів. Залежність питомої ємності отриманого матеріалу $LaMnO_3$ (PC) від швидкості сканування наведено на рис. 4.11, б. Максимальне значення питомої ємності системи $LaMnO_3$ (PC)/ Li_2SO_4 становить 61 Ф/г при швидкості сканування в діапазоні 1 - 20 мВ/с.

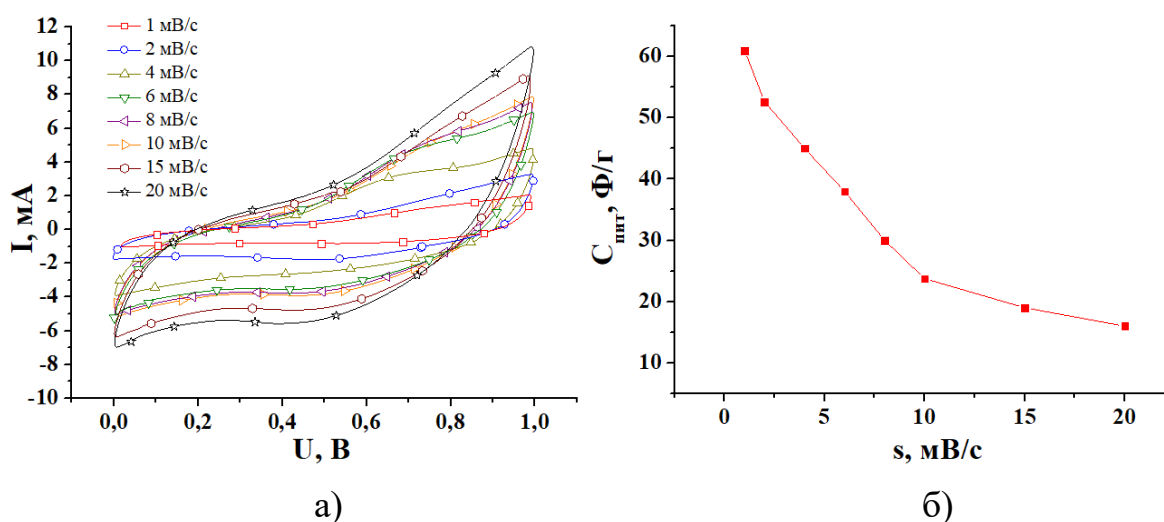


Рис. 4.11. Потенціодинамічні криві отримані для системи $LaMnO_3$ (PC)/ Li_2SO_4 при швидкостях сканування 1 -20 мВ/с (а) та залежність питомої ємності системи від швидкості сканування (б)

Із рисунку 4.11, б видно, що із збільшенням швидкості сканування зменшується ємність матеріалу. Це пояснюється декількома факторами: по-перше, при високих швидкостях сканування електрохімічних процесів йони не встигають повністю проникати в глибокі шари матеріалу LaMnO_3 , електродні реакції можуть відбуватися не так ефективно через кінетичні обмеження переносу заряду. Як результат, реакції обмежуються поверхневим шаром та зменшується їх ефективність, що призводить до зниження загальної ємності. По-друге, для LaMnO_3 характерне протікання окисно-відновних реакцій. При високих швидкостях сканування реакції окиснення і відновлення можуть не завершуватись повністю через недостатній час для переміщення електронів у матеріалі. Це зменшує кількість заряджених частинок, які можуть бути накопичені або передані під час кожного циклу. Також при збільшенні швидкості сканування збільшується опір дифузії йонів у матеріалі, особливо для матеріалів з меншою провідністю. Це може обмежувати доступність активних ділянок на поверхні електроду для реакцій, зменшуючи загальну ємність досліджуваних матеріалів.

Розрядні криві досліджуваної електрохімічної системи LaMnO_3 (PC)/ Li_2SO_4 при різних струмах представлено на рисунку 4.12, а. Розрядні криві характеризуються двома лінійними ділянками з різними кутами нахилу, кожна з них може демонструвати різні електрохімічні властивості досліджуваного матеріалу. Перша ділянка може відповідати більш активній фазі або поверхневим реакціям, тоді як друга — реакціям у глибині матеріалу, де йони рухаються повільніше через збільшений опір. В різних частинах розрядних кривих може змінюватись енергетичний бар'єр для переходу електронів або йонів, що також призводить до зміни нахилу. Умови розряду можуть створювати різні механізми переносу заряду в різних діапазонах напруг.

Із зарядних/розрядних кривих для системи $\text{LaMnO}_3/\text{Li}_2\text{SO}_4$ видно, що час розряду зменшується із збільшенням струму. Це, можливо, пов'язано з тим, що при великих струмах розряду не вистачає часу, щоб йони електроліту повністю проникали всередину електродних матеріалів і входили у вакансії.

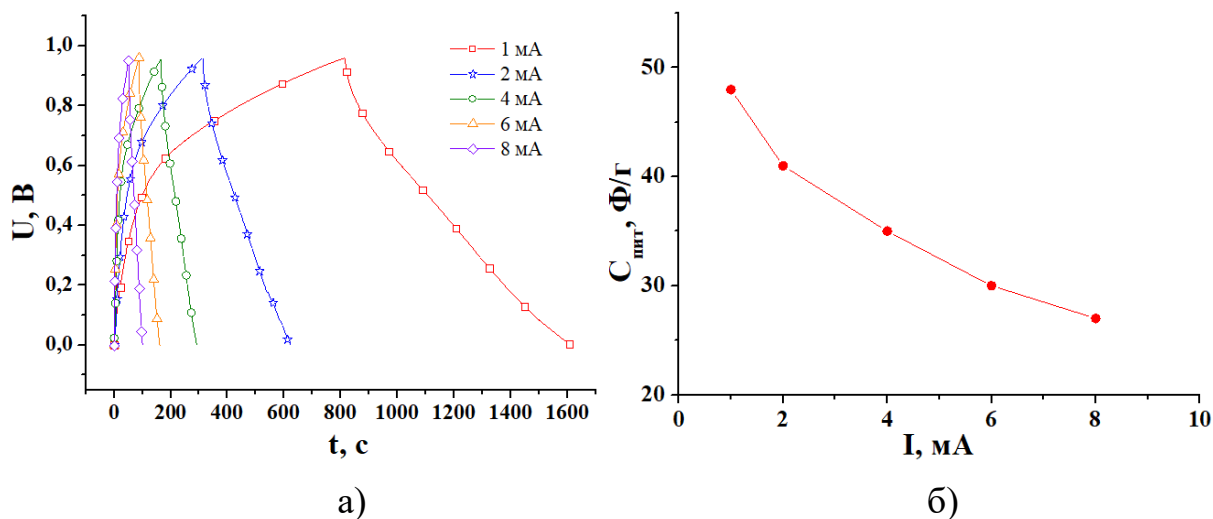


Рис. 4.12. Криві заряду/розряду (а) та значення питомої ємності (б) для системи LaMnO_3 (PC)/ Li_2SO_4 при різних струмах

Аналізуючи результати отриманих значень питомої ємності систем LaMnO_3 (PC)/електроліт (табл.4.4) встановлено, що система LaMnO_3 (PC)/ KOH володіє вищими значеннями питомої ємності в порівнянні з LaMnO_3 (PC)/ Li_2SO_4 .

Таблиця 4.4

Значення питомої ємності LaMnO_3 (PC) в залежності від електроліту

	Електроліт	$C_{\text{пит}}$ (ЦВА), Ф/Г	$C_{\text{пит}}$ (заряд/розряд), Ф/Г
1	KOH	85	78
2	Li_2SO_4	61	48

Ймовірно це пов'язано з тим, що KOH є сильним лугом, який забезпечує вищу йонну провідність в електроліті завдяки високій мобільності йонів K^+ та OH^- , які можуть сприяти швидшому переносу заряду на електродах. У лужному середовищі поверхня LaMnO_3 може бути активнішою, а сам матеріал більш стабільним, що сприяє кращій адсорбції йонів. Це може призводити до підвищеної електрохімічної активності матеріалу, що підвищує ефективність процесів заряду/розряду та сприяє вищій ємності. Сульфат літію (Li_2SO_4) має

меншу йонну провідність через більшу масу сульфат-йона SO_4^{2-} . Вони менш мобільні, що обмежує швидкість йонного транспорту і, відповідно, знижує ємність конденсатора в порівнянні з КОН. Проте варто зазначити, що система LaMnO_3 (PC)/ Li_2SO_4 проявила стабільність роботи у ширшому вікні робочих потенціалів.

4.2. Електрохімічні властивості системи на основі активованих вуглецевих матеріалів

Для досліджень поведінки електрохімічної системи АВ/електроліт використовували трьохелектродну комірку. Вихідною композицією активного матеріалу для робочого електрода служила суміш АВ/ацетиленова сажа/полівініліденфторид (розчин у етанолі) у масовому співвідношенні 85:10:5. Суміш була запресована в нікелеву сітку з розміром робочого електрода $0,5 \times 0,5 \text{ см}^2$. Потім такий зразок просушувався у печі при 80°C протягом 3 годин. Маса активного матеріалу (активованого вуглецю), яка у даному випадку становила 40 мг, визначали зважуванням зразків Ni-сітки до і після покриття робочого електрода. Допоміжним слугував платиновий електрод, а електродом порівняння - хлор-срібний електрод (Ag/AgCl). В якості електроліту використовувався 3 М Li_2SO_4 . Електрохімічну поведінку синтезованого матеріалу LaMnO_3 досліджували за допомогою циклічної вольтамперометрії у потенціальному діапазоні $-1 - -0,2 \text{ В}$ в діапазоні швидкостей сканування від 1 мВ/с до 20 мВ/с.

ЦВА криві системи АВ/електроліт є типовими для ЕК з ПЕШ (рис. 4.13, а). З ростом швидкості сканування від 1 до 10 мВ/с потенціодинамічні криві відхиляються від прямокутної форми, внаслідок зростання внутрішнього опору системи. Форма отриманих ЦВА кривих є типовою для ЕК з вуглецевими електродами у водних електролітах [199]. При низьких швидкостях сканування ЦВА криві мають симетричну наближену до прямокутної форму і, що типове, є відсутніми піки, які відповідають за перебіг окисно-відновних процесів у даній

системі. Максимальне значення величини питомої ємності (рис.4.13, б) вуглецевого електрода у Li_2SO_4 електроліті становить 90 Ф/г . Як видно з рис.4.13, б значення питомої ємності системи АВ/електроліт монотонно зменшується зі збільшенням швидкості сканування.

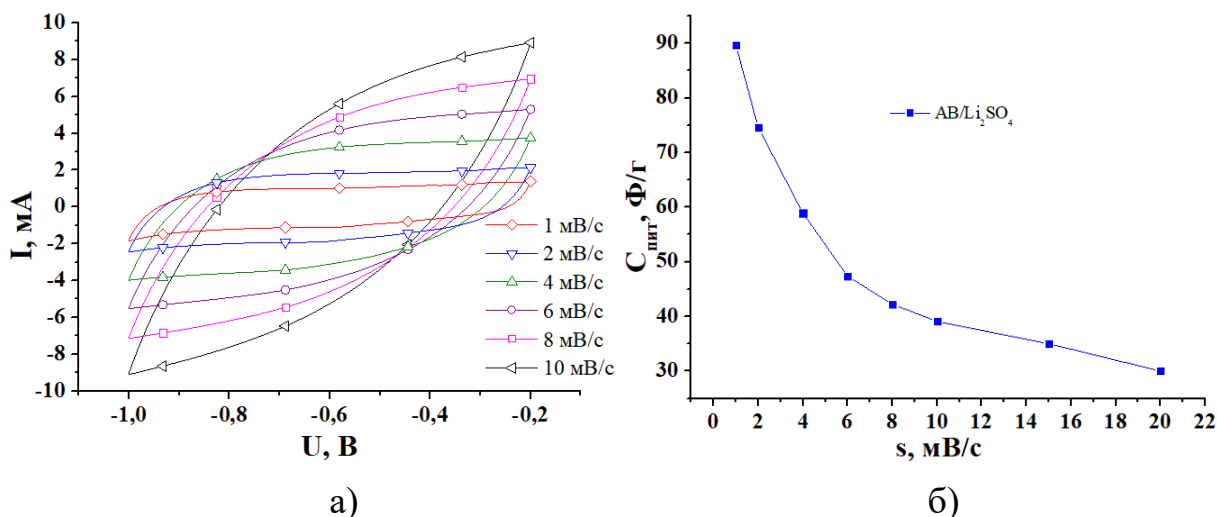


Рис. 4.13. Потенціодинамічні криві отримані для системи АВ/електроліт (а) та залежність питомої ємності системи від швидкості сканування (б)

Для електрохімічної системи АВ/електроліт у від'ємній області потенціалів (рис. 4.14, а) спостерігається лінійна залежність напруги від часу, при сталому струмі, що свідчить про електростатичне накопичення заряду. В цьому процесі не відбуваються хімічні реакції, тобто така система діє як електрохімічний конденсатор або суперконденсатор. В даному випадку має місце основний механізм накопичення енергії — це фізичне накопичення заряду на поверхні електрода через утворення подвійного електричного шару.

Максимальне значення величини питомої ємності (рис.4.14, б) вуглецевого електрода у Li_2SO_4 електроліті становить 88 Ф/г та монотонно зменшується зі збільшенням струму заряду/розряду.

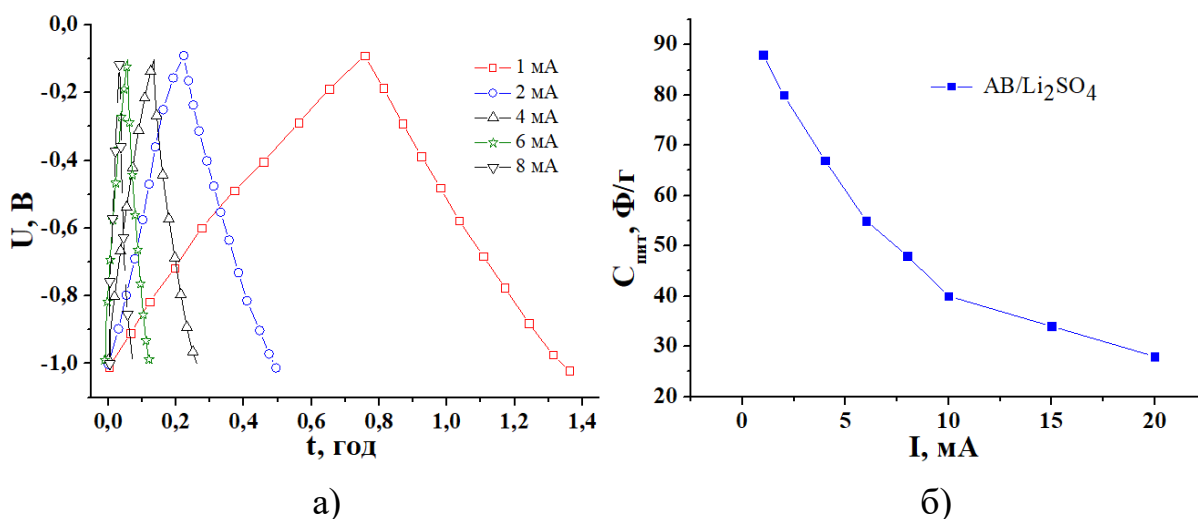


Рис. 4.14. Криві заряду/розряду (а) та залежність питомої ємності від струму розряду (б) для системи АВ/ Li₂SO₄

Таким чином, можна зауважити, що зміна питомих ємностей від швидкості сканування та від струму заряду/розряду для систем LaMnO₃/електроліт та АВ/електроліт є практично однаковою, що є позитивним для роботи даних систем при сумісному функціонуванні.

4.3. Дослідження електрохімічних параметрів ГЕК сформованих на основі LaMnO₃ зі структурою перовськіту та вуглецевих матеріалів

Для дослідження електрохімічної поведінки при сумісному функціонуванні вуглецевого матеріалу в якості катоду та LaMnO₃ в якості аноду, було сформовано гібридні електрохімічні системи типу АВ/КОН/LMO (SG) і АВ/КОН/LMO (PC). Використання в електрохімічній системі матеріалів із різною природою накопичення заряду дозволяє їй функціонувати при вищих напругах, що, відповідно, і підвищує енергетичні характеристики одиначної комірки на основі досліджуваних зразків. Дослідження сумісного функціонування електродних матеріалів у гібридній електрохімічній системі здійснювалося потенціодинамічним (рис.4.15) і гальваностатичним (рис.4.16) методами.

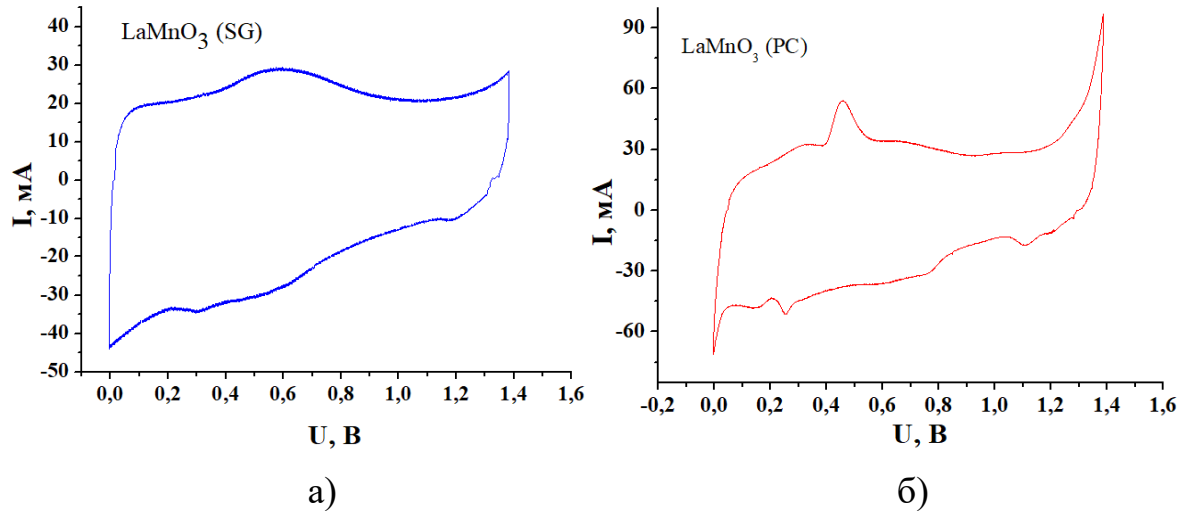


Рис. 4.15. Потенціодинамічні криві ГЕК АВ/КОН/LMO (SG) (а) і АВ/КОН/LMO (PC) (б) при швидкості сканування $s=1\text{ мВ/с}$

З метою визначення оптимальної робочої напруги одиничного елемента потенціодинамічні дослідження проводили в діапазоні напруг 0-1,4 В АВ/КОН/LMO (SG) і АВ/КОН/LMO (PC) відповідно. У всьому діапазоні напруг робота електрохімічної системи є стабільною.

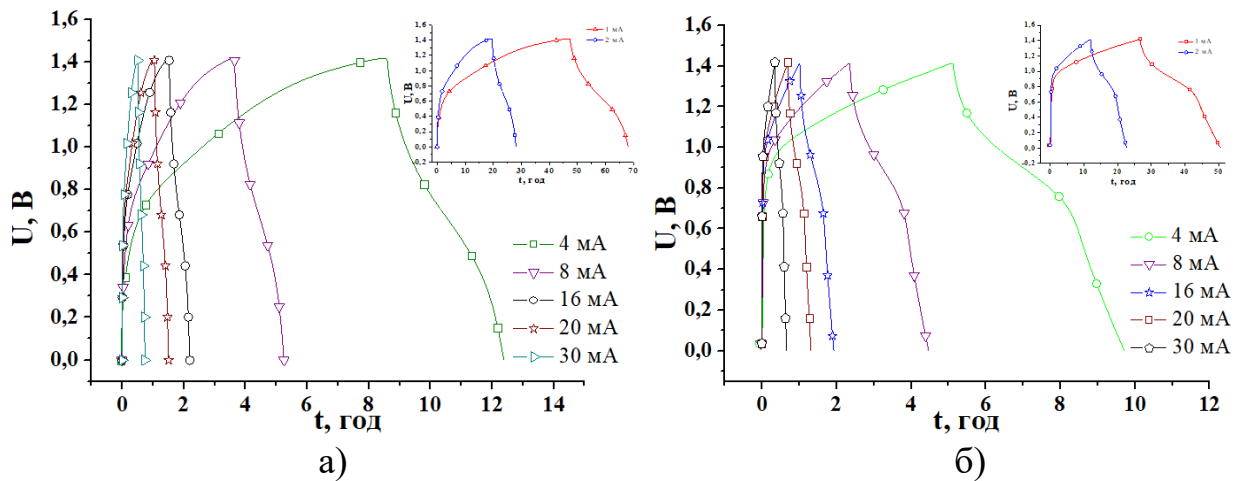


Рис. 4.16. Криві заряду/розряду у вікні потенціалів від 0 до 1,4 В при різних струмах заряд/розряду гібридних систем АВ/КОН/ LMO (SG) (а) і АВ/КОН/ LMO (PC) (б)

Зарядні/розрядні криві гібридної електрохімічної системи АВ/КОН/LMO (SG) і АВ/КОН/LMO (PC) в діапазоні напруг 0-1,4 В при різних струмах заряду/розряду представлені на рис 4.16.

На рис. 4.17 представлено залежність значень питомої ємності від швидкості сканування для системи АВ/КОН/LMO (SG) і АВ/КОН/LMO (PC), з якого видно, що питомі ємнісні характеристики обох систем зменшуються. В залежності від швидкості сканування окисно-відновні реакції, які відповідальні за величину накопичення заряду, повинні бути швидкі і оборотні; в іншому випадку накопичення заряду різко зменшується.

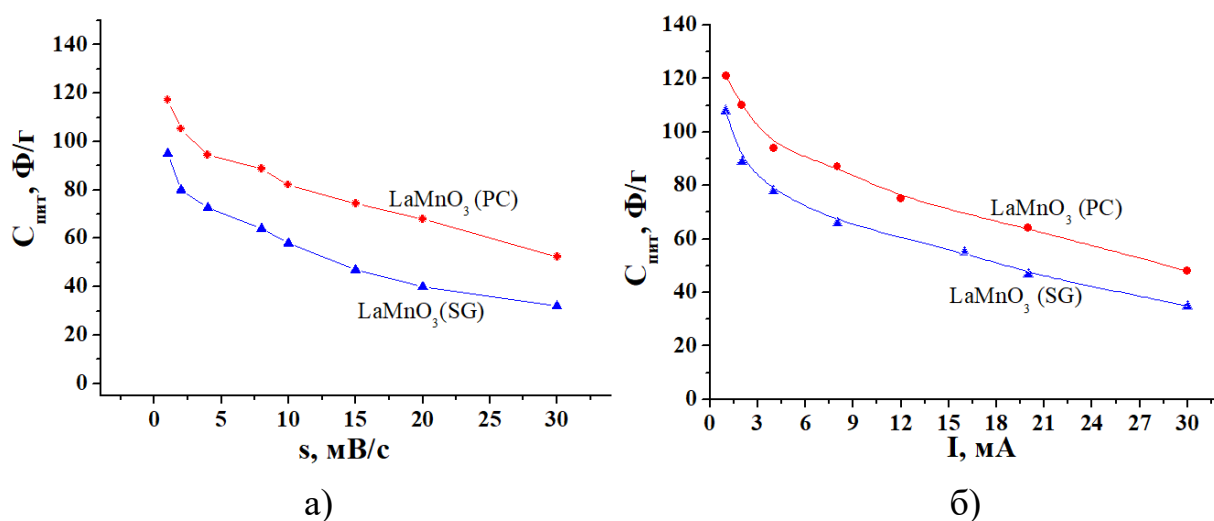


Рис. 4.17. Залежність значень питомої ємності від швидкості сканування а) та струму розряду б) для системи АВ/КОН/LMO (SG) і АВ/КОН/LMO (PC)

Було виявлено, що для системи АВ/КОН/LMO (PC) спостерігаються дещо вищі значення питомих енергетичних характеристик у порівнянні з АВ/КОН/LMO (SG), що імовірно забезпечується саме дефектністю кристалічної ґратки в процесі циклювання і перебігу окисно-відновних реакції $Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{3+}$.

Також, дослідження електрохімічної системи ГЕК типу АВ/електроліт / $LaMnO_3$ (PC) проводилися у нейтральному електроліті Li_2SO_4 . З метою визначення оптимальної робочої напруги одиничного елемента потенціодинамічні дослідження проводили з поступовим збільшенням

максимальної напруги з кроком 0,2 В в діапазоні 0 – 2 В (рис. 4.18). У всьому діапазоні напруг робота електрохімічної системи була стабільною, тому подальші електрохімічні дослідження виконувались у даному потенціальному діапазоні.

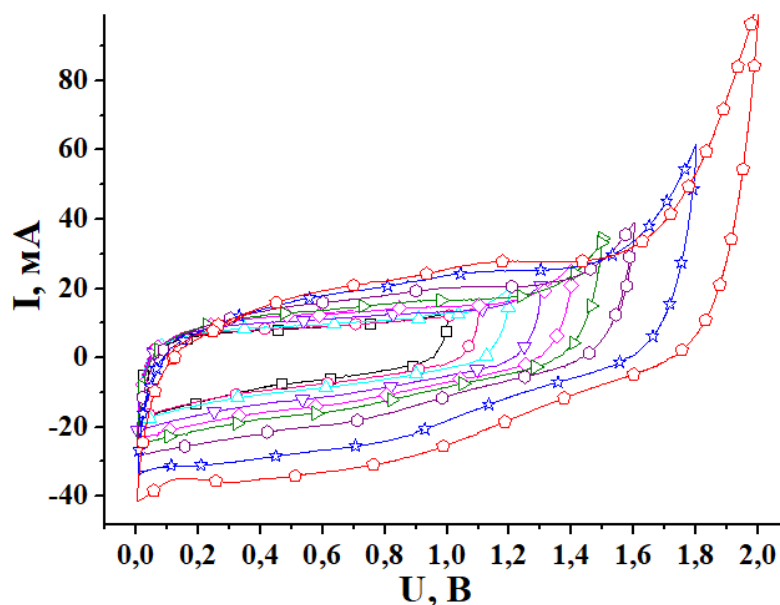


Рис. 4.18. Потенціодинамічні криві системи AB/Li₂SO₄/LaMnO₃ (PC) з різним вікном потенціалів при швидкості сканування 1 мВ/с

Всі ЦВА криві отримані для системи AB/Li₂SO₄/LaMnO₃ (PC) при різних швидкостях сканування (рис. 4.19, а) характеризуються наявністю окисно-відновних піків, які відповідають за проходження редокс-реакцій, в основному, за схемою: $Mn^{3+} \xrightleftharpoons[discharge]{charge} Mn^{4+}$. З експериментально отриманих потенціодинамічних кривих (рис. 4.19, а) визначено залежність питомої ємності ГЕК системи AB/Li₂SO₄/LaMnO₃ (PC) від швидкості сканування (рис. 4.19, б). Максимальне значення питомої ємності становить 102 Ф/г в діапазоні сканування 1 -20 мВ/с. Макет ГЕК проявив стабільність роботи при циклюванні в діапазоні напруг 0 – 2 В.

При низьких робочих струмах на розрядних кривих (рис.4.19, а) практично відсутній спад напруги при розряді, що вказує на мінімальний внутрішній опір

сконструйованої електрохімічної системи. Досліджувана система є електрохімічно стійкою в даному діапазоні напруг, про що свідчить незмінна величина кулонівської ефективності протягом більш ніж 500 робочих циклів.

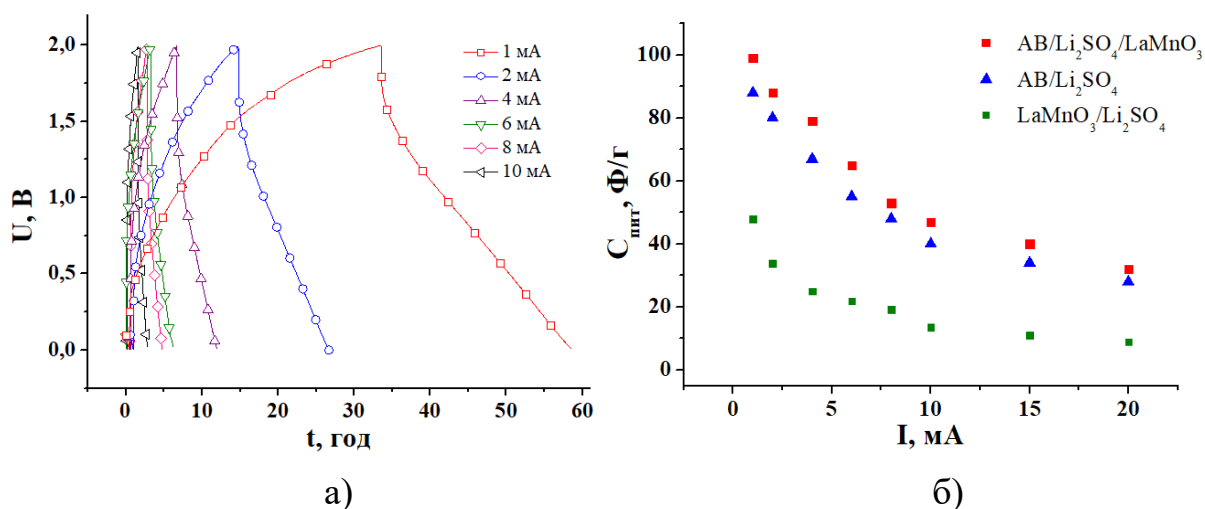


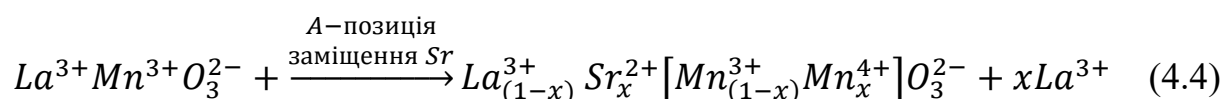
Рис. 4.19. Зарядні/розрядні криві для ГЕК AB/Li₂SO₄/LMO (PC) (а) та залежність питомої ємності від струму розряду систем (б)

З отриманих розрядних кривих (рис.4.19, а) визначено питомі ємнісні характеристики досліджуваної системи AB/Li₂SO₄/LaMnO₃ (PC) (рис.4.19, б), а саме залежності питомої ємності від струму розряду в порівнянні з питомими ємностями матеріалів AB/Li₂SO₄ та LaMnO₃ (PC)/Li₂SO₄.

З наведених вище результатів видно, що гібридний електрохімічний конденсатор з електродами на основі манганіту LaMnO₃ та активованого вуглецю показує досить високі енергоємнісні параметри, а також таке поєднання компонент у Li₂SO₄ забезпечило розширення робочого вікна потенціалу напруг від 0 до 2 В. Завдяки пористості структури вуглецевого матеріалу питома площа поверхні може досягати до 1200 м²/г, а середній розмір пор 2 – 6 нм. З іншого боку, LaMnO₃ (PC) забезпечує швидкий йонний механізми перенесення заряду, а також перебіг окисно-відновної реакції та циклічності процесів, а отже, призводить до зростання питомої ємності електрохімічної системи.

4.4. Електрохімічні властивості манганіту лантану заміщеного стронцієм (La,Sr)MnO₃ та сформованих на їх основі ГЕК

З метою покращення питомих енергетичних характеристик одиничних комірок ГЕК з електродом на основі LaMnO₃ проводили заміщення у А-позиції на катіон нижчої валентності Sr²⁺ у структурі La³⁺Mn³⁺O₂₋₃ в процесі синтезу. Адже катіон в А-позиції відіграє важливу роль зокрема для електрохімічних властивостей комірки завдяки тому, що катіон Sr²⁺ (двовалентний акцептор) частково замінює La³⁺ (тривалентний катіон) і для збереження електронної нейтральності, негативний заряд, індукований заміщенням Sr²⁺ повинен бути збалансований електронною або йонною компенсацією. Зокрема електронна компенсація відбувається за рахунок перетворення тривалентного Mn³⁺ на чотиривалентний Mn⁴⁺, використовуючи додатковий електрон, що залишився у місці після заміщення La³⁺ на Sr²⁺. Таким чином, заміна x моль La³⁺ на Sr²⁺ індукує перетворення x моль Mn³⁺ на Mn⁴⁺. Отже, електронна дірка (h⁺) утворюється у ділянці чотиривалентного Mn⁴⁺ і транспортується через ланцюги Mn–O–Mn за р-типом провідності. Такий механізм заміщення в А-позиції в процесі синтезу описано в рівнянні (4.4):



Електрохімічні дослідження ЕК з електродами на основі (La,Sr)MnO₃ зокрема La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x=0,3) нанорозмірних зразків, отриманих золь-гель та методом Печіні, були проведені в 3 М КОН водному розчині у потенціальному вікні від -0,23 до 0,6 В відносно (Ag/AgCl) електроду при різних швидкостях сканування від 1 до 30 мВ/с. На (рис 4.20, а) представлено порівняльні ЦВА криві ЕК з електродами на основі La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ (SG) та La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ (PC) нанорозмірних зразків при швидкості сканування 1 мВ/с, а також для LSMO (PC) при різних швидкостях сканування від 1 мВ/с до 30 мВ/с (рис. 4.20, б).

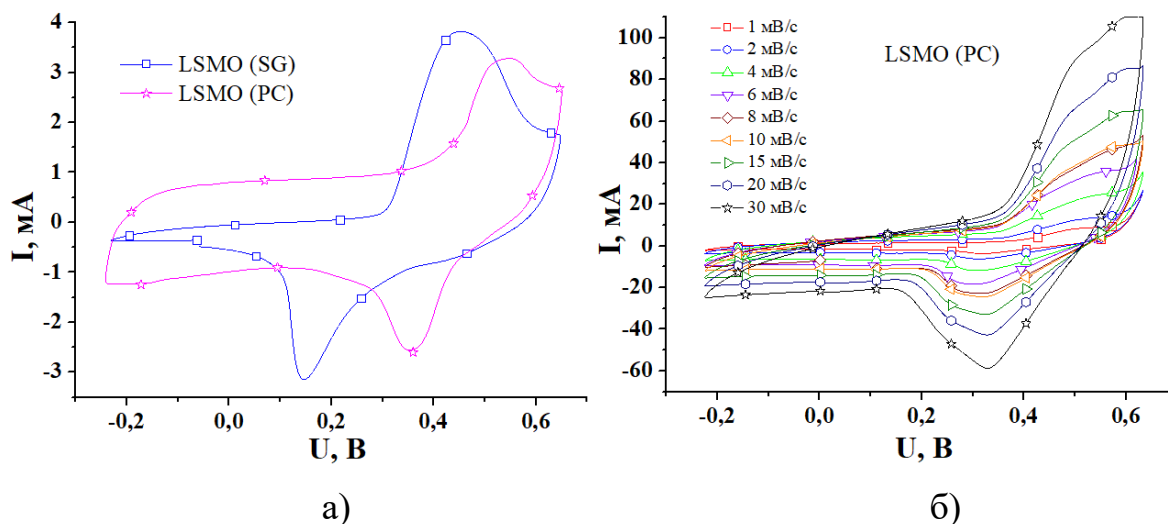


Рис. 4.20. Потенціодинамічні криві для системи LSMO (SG) та LSMO (PC) при $s=1$ мВ/с (а) та при швидкостях сканування від 1 до 30 мВ/с для LSMO (PC) (б)

На всіх ЦВА кривих систем LSMO (SG) та LSMO (PC) при швидкості сканування 1 мВ/с (рис.4.20, а) спостерігається відхилення від прямокутної форми із явно вираженими редокс-піками близько 0,35-0,55 В (проти Ag/AgCl електроду), що свідчить про перебіг окисно-відновної реакції, і дещо зміщеними в сторону вищих потенціалів для LSMO (PC) як на зарядних так і на розрядних гілках відповідно. Вищі швидкості сканування обмежують час, доступний для повного розвитку процесу окисно-відновних реакцій, що призводить до більшого струму, але меншої ефективності переносу заряду.

Із ЦВА кривих для системи LSMO (PC) при швидкостях сканування від 1 до 30 мВ/с (рис.4.20, б) спостерігається незначний зсув піків на кривих заряду/розряду. При збільшенні швидкості сканування піки окиснення зміщуються у бік вищих потенціалів, а піки відновлення — до нижчих. Це пов'язано з кінетичними обмеженнями: за вищих швидкостей сканування електрохімічні реакції відбуваються швидше, але потребують більш високих потенціалів для подолання енергетичних бар'єрів. Для $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ характерні процеси зміни окиснення-відновлення марганцю, які можуть залежати як від поверхневих явищ (поверхнева реакція на електроді), так і від об'ємного

переносу заряду в матеріалі. При нижчих швидкостях сканування більш імовірно спостерігати об'ємний перенос заряду, тоді як при високих швидкостях реакції будуть обмежені поверхневим шаром.

На рисунку 4.21 представлено залежність питомих ємнісних характеристик матеріалів, отриманих із ЦВА кривих для LSMO (SG) та LSMO (PC) при циклюванні їх в межах від 1 до 30 мВ/с. Порівняно вищі значення питомої ємності зафіксовано для системи з електродом на основі LSMO (PC) і становить близько 118 Ф/г при 1 мВ/с. При низьких швидкостях сканування йони електроліту, а саме OH^- гідроксильні групи, отримують достатньо часу для взаємодії і перебігу електрохімічної реакції з електрохімічно активними центрами, що відповідно призводить до збільшення питомої ємності.

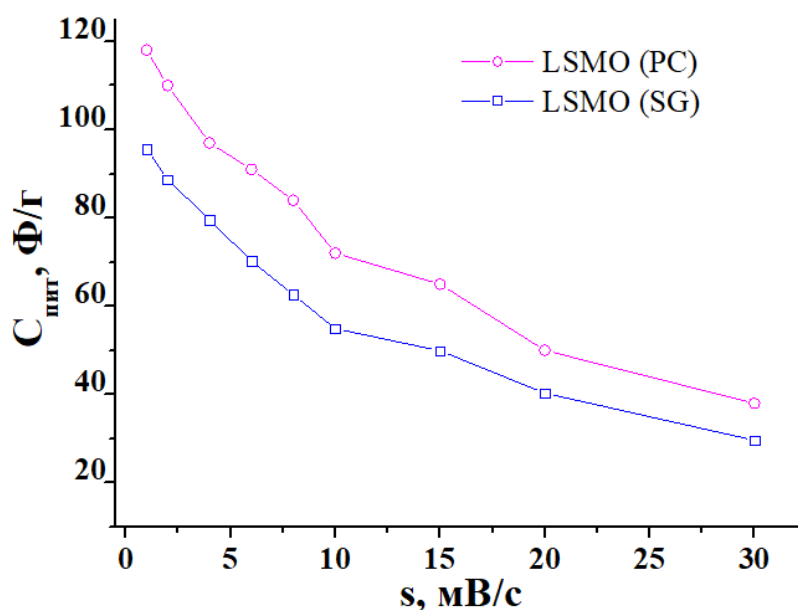


Рис. 4.21. Значення питомої ємності відповідних систем при різних швидкостях сканування

Таким чином, дисбаланс зарядів, що виникає в кристалічних ґратках LSMO внаслідок заміщення йонів La^{3+} йонами Sr^{2+} , компенсується або окисненням йонів Mn^{3+} до Mn^{4+} , або введенням кисневих вакансій. І в лужних, і в нейтральних електролітах головну роль у накопиченні заряду відіграють фарадеївські окисно-відновні процеси.

Наступним етапом роботи було дослідження зразків в якості електродів для гібридних електрохімічних конденсаторів, де в якості катоду і аноду використано вуглецевий матеріал і досліджуваний зразок на основі $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, відповідно.

На (рис. 4.22) представлені ЦВА-криві отримані для системи складу АВ/електроліт/LSMO (SG) при різних робочих потенціалах та швидкості сканування 1 мВ/с.

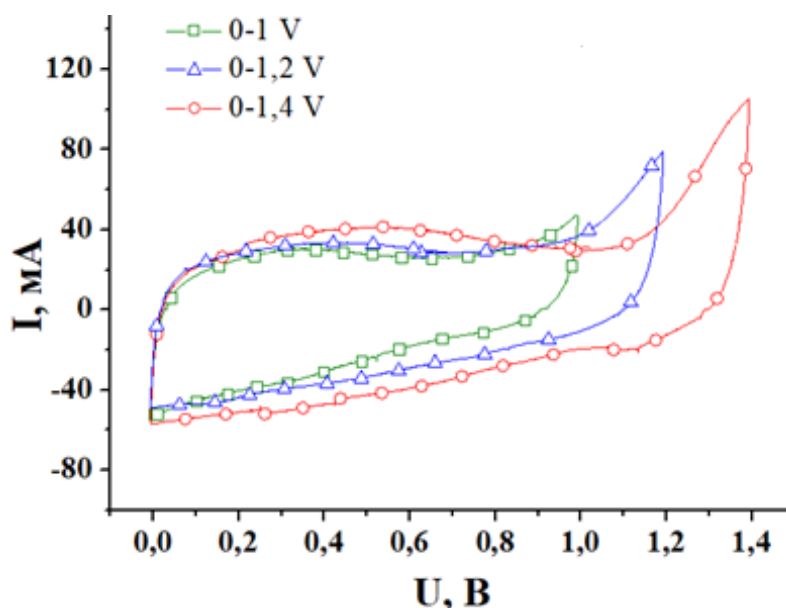


Рис. 4.22. Вольтамперограми для систем складу АВ/електроліт/LSMO (SG) при збільшенні вікна робочих потенціалів

У всьому діапазоні напруг робота електрохімічних систем є стабільною. З експериментально отриманих потенціодинамічних кривих (рис. 4.22) визначено значення питомих ємностей системи АВ/електроліт/LSMO (SG), які становлять: 97,0, 118,3, 140,7 Ф/г, відповідно до значень робочих потенціалів 0–1, 0–1,2, 0–1,4 В. Макет систем АВ/електроліт/LSMO (SG) проявив стабільність роботи в діапазоні напруг 0–1,4 В (рис. 4.22), тому подальші електрохімічні дослідження виконувались у даному потенціальному діапазоні (рис. 4.23).

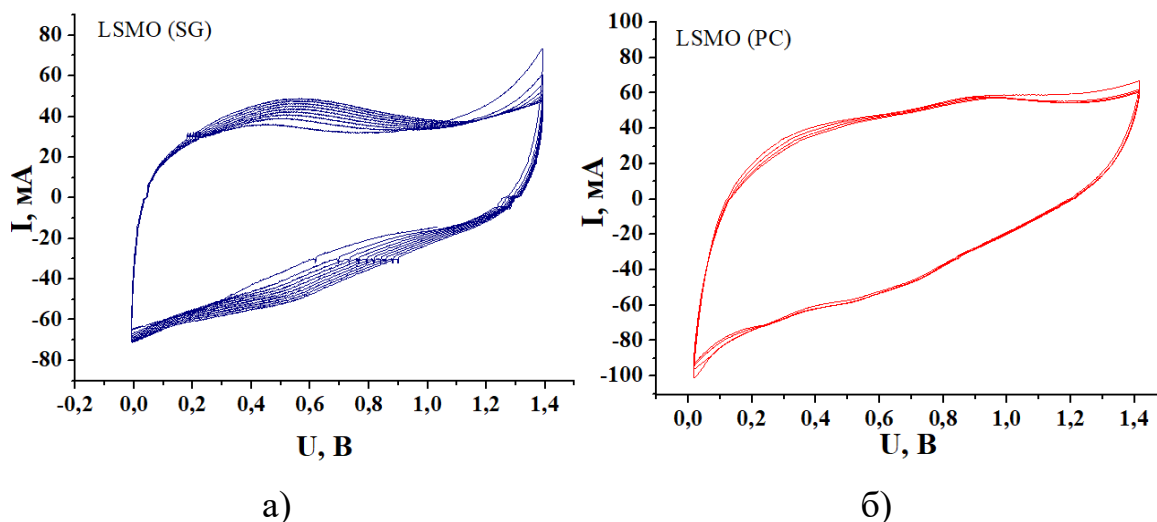


Рис. 4.23. Вольтамперограми для систем складу

AB/електроліт/LSMO (SG) (а) і AB/електроліт/LSMO (PC) (б) при швидкості сканування 1 мВ/с

На рис.4.24 представлено ЦВА криві для систем LSMO (SG)/електроліт/AB та AB/електроліт/LSMO (PC) при збільшенні швидкостей сканування. На кривих ЦВА для системи AB/електроліт/LSMO (PC) спостерігається значний окисно-відновний пік близько 0,9 В (проти AB електроду), що відповідає переходу $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$. Максимальне значення питомої ємності для системи AB/електроліт/LSMO (PC) отримано в діапазоні швидкостей 1-30 мВ/с і

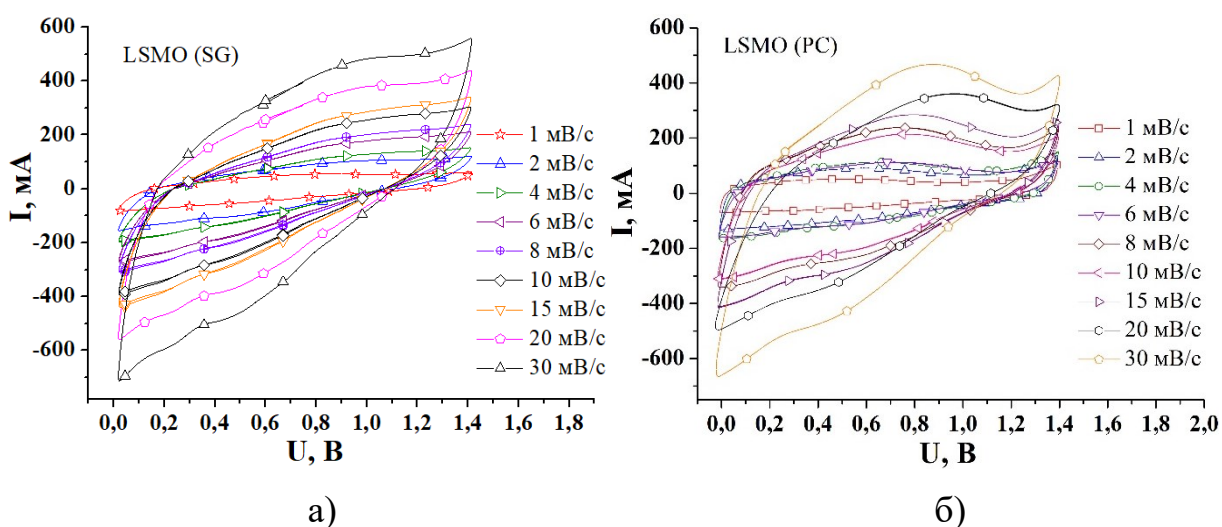


Рис. 4.24. Потенціодинамічні криві AB/електроліт/LSMO (SG) (а) і AB/електроліт/LSMO (PC) (б) при швидкостях сканування 1 – 30 мВ/с

становить близько 165 Ф/г з поступовим зменшенням до 45 Ф/г із збільшенням швидкості сканування (рис 4.24, б).

На (рис. 4.25) представлено зарядні/розрядні криві для систем АВ/електроліт/ LSMO (SG) (рис. 4.25, а) і АВ/електроліт/LSMO (PC) (рис. 4.25, б), отримані гальваностатичним методом від 0 до 1,4 В, які відповідають ємності ПЕШ, що утворюється на межі розділу електрод/електроліт та псевдоємнісним накопиченням заряду.

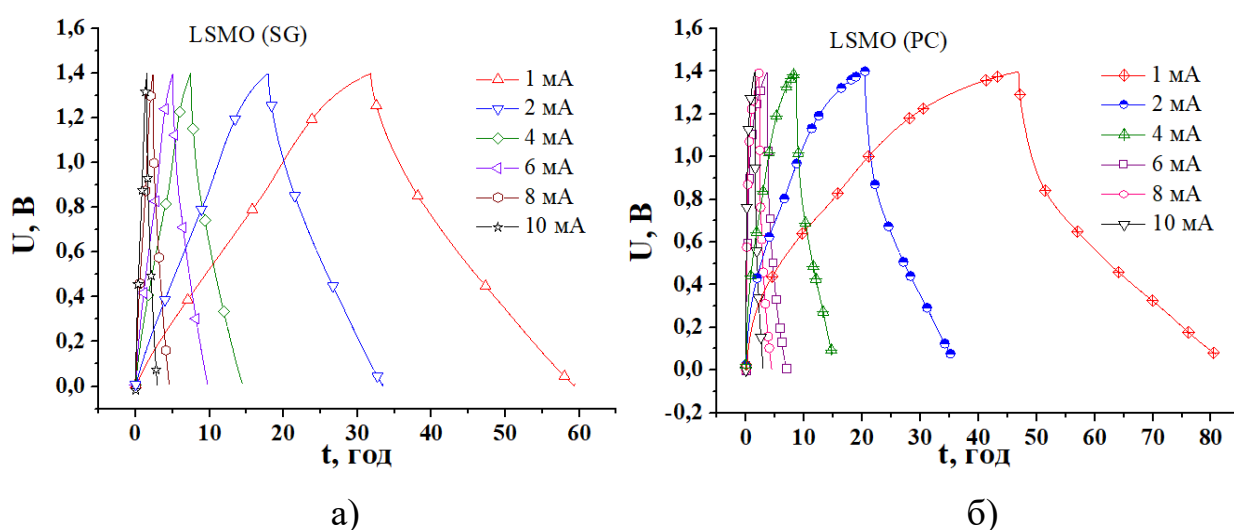


Рис. 4.25. Гальваностатичні криві АВ/електроліт/ LSMO (SG) (а) і АВ/електроліт/LSMO (PC) (б) при різних струмах заряду/розряду (1 – 10 мА)

Використовуючи експериментально отримані криві ЦВА (рис.4.24) для систем АВ/електроліт/LSMO (SG) і АВ/електроліт/LSMO (PC) та розрядні криві (рис. 4.25), обчислено залежність питомої ємності систем від швидкості сканування (рис. 4.26, а) і від величини розрядного струму (рис. 4.26, б). Максимальне значення питомої ємності для системи АВ/електроліт/ LSMO (PC) при струмі розряду 1 мА становить 172 Ф/г і поступово зменшується при зростанні розрядного струму.

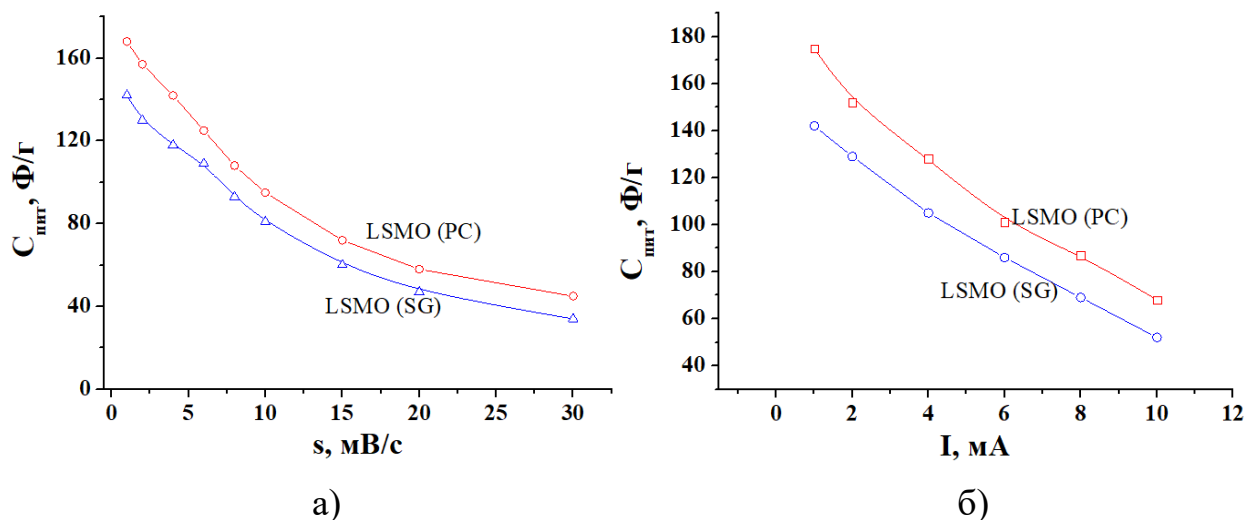


Рис. 4.26. Значення питомої ємності отриманої методом ЦВА (а) та гальваностатичним (б) для систем АВ/електроліт/ LSMO (SG) і АВ/електроліт/ LSMO (PC)

Таким чином Sr-заміщений LaMnO_3 (LSMO) був обраний з двох основних причин. По-перше, двовалентне заміщення катіонів у тривалентному місці А викликає зміну окиснення перехідного металу в позиції В з V^{3+} на V^{4+} , щоб компенсувати дисбаланс заряду. Двовалентне заміщення Sr створює пару $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, яка діє як місце стрибка для дірок у провідності р-типу. По-друге, заміщення La^{3+} катіонами Sr^{2+} підвищує коефіцієнт толерантності та стабільність структури перовськіту. Перехідний метал у В-позиції окиснюється, щоб урівноважити зарядовий дисбаланс із заміщенням А-позиції Sr^{2+} . У результаті утворюються пари $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, що сприяє підвищенню електронної провідності. Крім того, до складу електродної композиції для всіх зразків додавалася струмопровідна добавка (ацетиленова сажа), з метою покращення їх електронної провідності.

Отже, використання LSMO як електродного матеріалу ГЕК має кілька суттєвих переваг у порівнянні з LMO. По-перше, часткове заміщення стронцію (Sr) у LSMO сприяє створенню більшої кількості змішаних валентних станів $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, що збільшує електронну провідність матеріалу. Це забезпечує ефективніше передавання зарядів, необхідне для роботи електродів. По-друге,

завдяки присутності Sr у структурі, LSMO має покращену активність у реакціях, що відбуваються в електродах, підвищуючи ємність та стабільність під час циклічного використання. По-третє, LSMO характеризується вищою хімічною і термічною стабільністю у порівнянні з LMO, що зменшує деградацію електродного матеріалу і збільшує термін служби ГЕК. По-четверте, LSMO зазвичай має більш контрольовану морфологію та пористість, що збільшує доступність активних центрів для йонів електроліту, покращуючи процеси заряду/розряду.

Таким чином, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ має більше переваг в порівнянні з LaMnO_3 завдяки своїм вдосконаленим електрохімічним, структурним та функціональним характеристикам, що робить його більш перспективним матеріалом для електродів ГЕК.

ВИСНОВКИ

1. Визначено вплив рН середовища на процес формування і отримання наночастинок LaMnO_3 золь-гель методом. Найбільшим розміром частинок (100-200 нм) характеризуються зразки, синтезовані при нейтральному рівні рН 7, а частинки отримані у кислому (рН 2) та лужному (рН 9) середовищі мають розміри 40-60 нм та утворюють більш розвинуті, порівняно з рН 7, коралоподібні агломерати. При рН 9 в синтезованому матеріалі також є сильно агломеровані частинки розміром 15-25 нм.

2. Показано, що метод синтезу $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ із використанням додаткової термообробки при 800 °С відіграє ключову роль при формуванні кристалічної структури та морфології отриманих матеріалів. Встановлено, що методами синтезу золь-гель (SG) та Печіні (PC) отримується $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ зі структурою перовськіту з тригональною ґраткою (просторова група $R3m$); середній розмір областей когерентного розсіювання знаходиться в межах 15-30 нм. Із ізотерм адсорбції/десорбції азоту методом BET визначено, що питома площа поверхні синтезованих зразків становить 40-75 м²/г.

3. Встановлено, що розміри частинок і ОКР перовськітів LaMnO_3 та $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, отриманих методом Печіні, є значно меншими у порівнянні з матеріалами, отриманими золь-гель методом. Зразки синтезовані методом Печіні характеризуються меншою агломерацією частинок матеріалу, що є наслідком їх ультразвукової обробки в процесі синтезу.

Незалежно від методу синтезу перовськітних матеріалів, зразки $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ в порівнянні з LaMnO_3 , характеризуються меншими розмірами частинок і ОКР, більшою площею поверхні та меншою агломерацією, що є наслідком деформації кристалічної ґратки перовськіту за рахунок зміни середніх йонних радіусів при заміщенні La на Sr та зміні валентності $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, в результаті чого відбувається погіршення умов росту частинок при синтезі.

4. Досліджено генезис пористої структури вуглецевих матеріалів в залежності від температури термохімічної активації. Встановлено, що зміна температури активації значно впливає на пористу структуру отриманих

вуглецевих матеріалів, і дозволяє контролювати загальну площу поверхні матеріалу та розподіл пор за розмірами. Показано, що при температурі активації 900 °С матеріал має максимальну питому площу поверхні (1100-1300 м²/г) та розподіл мікро- та мезопор, які є оптимальними для застосування в якості електродів для електрохімічних конденсаторів.

5. Проведено електрохімічні дослідження композитів на основі зразків LaMnO₃, отриманих у кислому (рН 2), нейтральному (рН 7) та лужному (рН 9) середовищах та встановлено, що максимальним значенням питомої ємності (53 Ф/г) володіє матеріал отриманий при значенні рН 9. Вищі значення питомої ємності матеріалу LaMnO₃ (рН9) пов'язані із структурними та поверхневими особливостями, які формуються під час синтезу. Зокрема, при синтезі в лужному середовищі, отриманий матеріал володіє більшою питомою поверхнею, що в свою чергу збільшує кількість активних центрів для адсорбції іонів, й, відповідно, підвищує електрохімічні властивості.

6. Проведено електрохімічні дослідження зразків LaMnO₃ (SG) та LaMnO₃ (PC) в КОН та Li₂SO₄ електролітах. Встановлено, що зразок отриманий методом Печіні володіє вищими значеннями питомої ємності (85 Ф/г) порівняно зі зразком отриманим золь-гель методом (53 Ф/г) LaMnO₃, що забезпечується їх структурно-морфологічними характеристиками. Показано, що загальна ємність досліджуваних зразків забезпечується протіканням окисно-відновних реакцій в процесі циклювання.

7. Визначено значення питомої ємності сформованих ГЕК на основі анодних зразків LaMnO₃ та катодного вуглецевого матеріалу в КОН електроліті. Максимальна питома ємність ГЕК обчислена згідно даних потенціодинамічного методу при швидкості сканування 1мВ/с для зразків LaMnO₃ (SG) та (PC) становить 116 Ф/г та 122 Ф/г відповідно, що пов'язано з покращенням транспортних властивостей структури, отриманої методом Печіні.

8. Проведено електрохімічні дослідження композитів на основі зразків La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃. Встановлено, що заміщення La³⁺ на Sr²⁺ у структурі LaMnO₃ призводить до зростання ємності матеріалу за рахунок окиснення Mn³⁺ до Mn⁴⁺,

що створює змішаний стан Mn^{3+}/Mn^{4+} і покращує електропровідність за рахунок ефекту подвійного обміну $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$. Максимальні значення питомої ємності зразків $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ (SG) та (PC), визначені методом циклічної вольтамперометрії при швидкості сканування 1 мВ/с, становлять 98 Ф/г та 118 Ф/г відповідно.

9. В $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ наявність йонів Sr покращує активність у реакціях, які відбуваються в електродах та підвищує ємність і стабільність під час циклічного використання, що відображається на параметрах ГЕК. Вищі значення питомої ємності спостерігаються для ГЕК з анодом $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ (PC) в порівнянні з анодом на основі $LaMnO_3$ (PC): 165 Ф/г та 122 Ф/г, відповідно, при швидкості сканування 1 мВ/с.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Buttner, R. H. (1992). Electron difference density and structural parameters in CaTiO_3 . *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 48 (5), 644 - 649. doi: org/10.1107/S0108768192004592
2. Леденьов, М.О. (2018). *Магнітотранспортні та діелектричні властивості нестехіометричних складів вісмут-вміщуючих рідкісноземельних манганітів зі структурою перовскіту*. [Автореф. дис. канд. фіз.-мат.наук, 01.04.07, Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. Веркіна НАН України].
URL: https://ilt.kharkiv.ua/bvi/structure/theses/aref_Liedienov.pdf
3. Coey, J. M. D. (1999). Mixed-valence manganites. *Advances Physics*, 48(2), 167–293. doi: org/10.1080/000187399243455
4. Пащенко, А. В., Пащенко, В. П., Прокопенко, В. К., Турченко, В. А., Ревенко, Ю. Ф., Мазур, А. С., ... & Левченко, Г. Г. (2017). Роль дефектности структуры в формировании магнитотранспортных свойств редкоземельных манганитов со структурой перовскита. *ЖЭТФ*, 151(1), 116–131.
5. Peña, M. A., & Fierro, J. L. (2001). Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical reviews*, 101(7), 1981-2018. doi: org/10.1021/cr980129f
6. Зиман, З. З. (2008). *Zyman ZZ Fundamentals of structural crystallography: texbook.*—Kharkiv: VN Karazin Kharkiv National University, 2008.—212 p.
7. Cao, X., Kim, C. S., & Yoo, H. I. (2001). Effect of substitution of manganese for iron on the structure and electrical properties of yttrium ferrite. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(6), 1265-1272. doi: org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00827.x
8. Emery, A. A., Saal, J. E., Kirklin, S., Hegde, V. I., & Wolverton, C. (2016). High-throughput computational screening of perovskites for thermochemical water splitting applications. *Chemistry of Materials*, 28(16), 5621-5634. doi:org/10.1021/acs.chemmater.6b01182

9. Tokura, Y., & Tomioka, Y. (1999). Colossal magnetoresistive manganites. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 200(1-3), 1-23. doi:org/10.1016/S0304-8853(99)00352-2
10. Chatterji, T. (Ed.). (2004). *Colossal magnetoresistive manganites*. Springer Science & Business Media.
11. Найш, В. Е. (1998). Модели кристаллических структур фаз допированных манганитов лантана. *ФММ.*, 85(6), 5-22.
12. Jonker, G. H., & Van Santen, J. H. (1950). Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *physica*, 16(3), 337-349. doi:org/10.1016/0031-8914(50)90033-4
13. Zener, C. (1951). Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physical Review*, 82(3), 403-405. doi:org/10.1103/PhysRev.82.403
14. Dagotto, E., Hotta, T., & Moreo, A. (2001). Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Physics reports*, 344(1-3), 1-153. doi:org/10.1016/S0370-1573(00)00121-6
15. Jin, S., Tiefel, T. H., McCormack, M., Fastnacht, R. A., Ramesh, R., & Chen, L. H. (1994). Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science*, 264(5157), 413-415. doi: 10.1126/science.264.5157.41
16. Локтев, В. М., & Погорелов, Ю. Г. (2000). Особенности физических свойств и колоссальное магнитосопротивление манганитов. *Физика низких температур*, 26 (3), 231-261. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/129046>
17. Товстолиткін, О. І., Боровий, М. О., Курилюк, В. В., & Куницький, Ю. А. (2014). Фізичні основи спінтроніки. *Вінниця: Нілан-ЛТД*.
18. Губкин, М. К., & Перекалина, Т. М. (1994). О природе гигантского магнитосопротивления в ферромагнитных лантановых манганитах. *Письма в ЖЭТФ*, 10, 727-730.
19. Urushibara, A., Moritomo, Y., Arima, T., Asamitsu, A., Kido, G., & Tokura, Y. (1995). Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in

- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Physical Review B*, 51(20), 14103-14109. doi:org/10.1103/PhysRevB.51.14103
20. Gaudon, M., Laberty-Robert, C., Ansart, F., Stevens, P., & Rousset, A. (2002). Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) powder by sol-gel processing. *Solid State Sciences*, 4(1), 125-133. doi:org/10.1016/S1293-2558(01)01208-0
21. Lu, H. B., Yang, G. Z., Chen, Z. H., Dai, S. Y., Zhou, Y. L., Jin, K. J., ... & Yan, L. (2004). Positive colossal magnetoresistance in a multilayer p-n heterostructure of Sr-doped LaMnO_3 and Nb-doped SrTiO_3 . *Applied physics letters*, 84(24), 5007-5009. doi:org/10.1063/1.1763217
22. Dörr, K. (2006). Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(7), R125. doi:10.1088/0022-3727/39/7/R01
23. Tatay, S., Barraud, C., Galbiati, M., Seneor, P., Mattana, R., Bouzehouane, K., ... & Petroff, F. (2012). Self-assembled monolayer-functionalized half-metallic manganite for molecular spintronics. *ACS nano*, 6(10), 8753-8757. doi:org/10.1021/nn302458z
24. Solopan, S., Belous, A., Yelenich, A., Bubnovskaya, L., Kovelskaya, A., Podoltsev, A., ... & Osinsky, S. (2011). Nanohyperthermia of malignant tumors. I. Lanthanum-strontium manganite magnetic fluid as potential inducer of tumor hyperthermia. *Experimental Oncology*. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/138656>
25. Shlapa, Y., Kulyk, M., Kalita, V., Polek, T., Tovstolytkin, A., Greneche, J. M., ... & Belous, A. (2016). Iron-doped (La, Sr) MnO_3 manganites as promising mediators of self-controlled magnetic nanohyperthermia. *Nanoscale Research Letters*, 11, 1-8. doi:org/10.1186/s11671-015-1223-6
26. Esmaili, S., Ehsani, M. H., & Fazli, M. (2020). Structural, optical and photocatalytic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles prepared by microwave method. *Chemical Physics*, 529, 110576. doi:org/10.1016/j.chemphys.2019.110576

27. Ghiasi, M., & Malekzadeh, A. (2014). Solar photocatalytic degradation of methyl orange over $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano-perovskite. *Separation and Purification Technology*, 134, 12-19. doi: org/10.1016/j.seppur.2014.07.022
28. Naidu, B. S., Gupta, U., Maitra, U., & Rao, C. N. R. (2014). Visible light induced oxidation of water by rare earth manganites, cobaltites and related oxides. *Chemical Physics Letters*, 591, 277-281. doi:org/10.1016/j.cplett.2013.10.089
29. Patra, A. S., Kumar, N. V., Barpuzary, D., De, M., & Qureshi, M. (2014). Strontium doped lanthanum manganites for efficient and robust photocatalytic water oxidation coupled with graphene oxide. *Materials Letters*, 131, 125-127. doi:org/10.1016/j.matlet.2014.05.176
30. Millis, A. J., Littlewood, P. B., & Shraiman, B. I. (1995). Double exchange alone does not explain the resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Physical review letters*, 74(25), 5144. doi:org/10.1103/PhysRevLett.74.5144
31. Jiang, S. P. (2008). Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review. *Journal of Materials Science*, 43(21), 6799-6833. doi:org/10.1007/s10853-008-2966-6
32. Shih, S. J., Sharghi-Moshtaghin, R., De Guire, M. R., Goettler, R., Xing, Z., Liu, Z., & Heuer, A. H. (2011). Mn valence determination for lanthanum strontium manganite solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(10), B1276. doi:10.1149/1.3625279
33. Kuo, J. H., Anderson, H. U., & Sparlin, D. M. (1989). Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO_3 nonstoichiometry and defect structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 83(1), 52-60. doi:org/10.1016/0022-4596(89)90053-4
34. Zhang, L., Zhang, Y., Zhen, Y. D., & Jiang, S. P. (2007). Lanthanum strontium manganite powders synthesized by gel-casting for solid oxide fuel cell cathode materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(5), 1406-1411. doi:org/10.1111/j.1551-2916.2007.01568.x

35. Wang, R., Sun, Z., Lu, Y., Gopalan, S., Basu, S. N., & Pal, U. B. (2020). Comparison of chromium poisoning between lanthanum strontium manganite and lanthanum strontium ferrite composite cathodes in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 476, 228743. doi:org/10.1016/j.jpowsour.2020.228743
36. Laguna-Bercero, M. A., Hanifi, A. R., Etsell, T. H., Sarkar, P., & Orera, V. M. (2015). Microtubular solid oxide fuel cells with lanthanum strontium manganite infiltrated cathodes. *international journal of hydrogen energy*, 40(15), 5469-5474. doi:org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.060
37. Miao, H., Wu, X., Chen, B., Wang, Q., Wang, F., Wang, J., ... & Zhang, Q. (2020). A-site deficient/excessive effects of LaMnO₃ perovskite as bifunctional oxygen catalyst for zinc-air batteries. *Electrochimica Acta*, 333, 135566. doi:org/10.1016/j.electacta.2019.135566
38. Francia, C., Amici, J., Tasarkuyu, E., Çoşkun, A., Gül, Ö. F., & Şener, T. (2016). What do we need for the lithium-air batteries: A promoter or a catalyst?. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(45), 20583-20591. doi:org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.042
39. Xue, Y., Sun, S., Wang, Q., Miao, H., Li, S., & Liu, Z. (2017). La_{0.7}(Sr_{0.3-x}Pd_x)MnO₃ as a highly efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction in aluminum air battery. *Electrochimica Acta*, 230, 418-427. doi:org/10.1016/j.electacta.2017.01.181
40. Mladenova, E., Slavova, M., Mihaylova-Dimitrova, E., Burdin, B., Abrashev, B., Krapchanska, M., ... & Vladikova, D. (2021). Monolithic carbon-free gas diffusion electrodes for secondary metal-air batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 887, 115112. doi:org/10.1016/j.jelechem.2021.115112
41. Shan, Y. J., Chen, L., Inaguma, Y., Itoh, M., & Nakamura, T. (1995). Oxide cathode with perovskite structure for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power sources*, 54(2), 397-402. doi:org/10.1016/0378-7753(94)02110-O
42. Бересток, Т. О., & Опанасюк, А. С. (2014). *Перовскітні поглинаючі шари для сенсibilізованих сонячних елементів* (Doctoral dissertation, Інститут фізики

- напівпровідників ім. ВЄ Лашкарьова НАН України; Національна академія наук України). <http://orcid.org/0000-0002-1888-3935>
43. Huang, X., Paudel, T. R., Dong, S., & Tsymbal, E. Y. (2015). Hexagonal rare-earth manganites as promising photovoltaics and light polarizers. *Physical Review B*, 92(12), 125201. doi:org/10.1103/PhysRevB.92.125201
 44. Ahamad, T., Aldalbahi, A., Alshehri, S. M., Alotaibi, S., Alzahly, S., Wang, Z. B., & Feng, P. X. (2021). Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based Ag₂O doped BiFeO₃ heterostructures. *Solar Energy*, 220, 758-765. doi:org/10.1016/j.solener.2021.03.084
 45. Yang, Q., Yao, J., Zhang, K., Wang, W., Zuo, X., Tang, H., ... & Li, G. (2019). Perovskite-type La_{1-x}Ca_xMnO₃ manganese oxides as effective counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 833, 1-8. doi:org/10.1016/j.jelechem.2018.11.006
 46. Han, H., Song, S., Lee, J. H., Kim, K. J., Kim, G. W., Park, T., & Jang, H. M. (2015). Switchable photovoltaic effects in hexagonal manganite thin films having narrow band gaps. *Chemistry of Materials*, 27(21), 7425-7432. doi:org/10.1021/acs.chemmater.5b03408
 47. Akhil, S., Kusuma, J., Akash, S., & Balakrishna, R. G. (2021). Perovskite-like ceramic hole transport material for quantum dot sensitized solar cells. *Solar Energy*, 224, 355-360. doi:org/10.1016/j.solener.2021.06.017.
 48. Zhong, Y., Chen, P., Yang, B., Zuo, X., Zhou, L., Yang, X., & Li, G. (2015). Low-cost platinum-free counter electrode of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ perovskite for efficient dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 106(26). doi:org/10.1063/1.4926339.
 49. Schrader, A. J., Schieber, G. L., Ambrosini, A., & Loutzenhiser, P. G. (2020). Experimental demonstration of a 5 kWth granular-flow reactor for solar thermochemical energy storage with aluminum-doped calcium manganite particles. *Applied Thermal Engineering*, 173, 115257. doi:org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115257.
 50. Afif, A., Rahman, S. M., Azad, A. T., Zaini, J., Islan, M. A., & Azad, A. K. (2019). Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy

- storage—A review. *Journal of Energy Storage*, 25, 100852. doi:org/10.1016/j.est.2019.100852.
51. Wang, F., Wu, X., Yuan, X., Liu, Z., Zhang, Y., Fu, L., ... & Huang, W. (2017). Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs. *Chemical Society Reviews*, 46(22), 6816-6854. doi:org/10.1039/C7CS00205J.
52. Largeot, C., Portet, C., Chmiola, J., Taberna, P. L., Gogotsi, Y., & Simon, P. (2008). Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, 130(9), 2730-2731. doi:org/10.1021/ja7106178.
53. Kolkovskiy, P., Rachiy, B., Ostafiychuk, B., Kolkovska, H., Lisovskiy, R., Vyshnevskiy, O. (2022). Synthesis and Electrochemical Properties of α and β Modifications of MnO₂ for Supercapacitors Application. *Journal of Nano Research* 71, 111-120. doi:org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.71.111.
54. Augustyn, V., Simon, P., & Dunn, B. (2014). Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*, 7(5), 1597-1614. doi:org/10.1039/C3EE44164D.
55. Bryan, A. M., Santino, L. M., Lu, Y., Acharya, S., & D'Arcy, J. M. (2016). Conducting polymers for pseudocapacitive energy storage. *Chemistry of Materials*, 28(17), 5989-5998. doi:org/10.1021/acs.chemmater.6b01762.
56. Volfkovich, Y. M., Mikhailin, A. A., Bograchev, D. A., Sosenkin, V. E., & Bagotsky, V. S. (2012). Studies of supercapacitor carbon electrodes with high pseudocapacitance. *Recent Trend in Electrochemical Science and Technology*, 159–182.
57. Zhao, J., & Burke, A. F. (2021). Electrochemical capacitors: performance metrics and evaluation by testing and analysis. *Advanced Energy Materials*, 11(1), 2002192. doi:org/10.1002/aenm.202002192.
58. Salanne, M., Rotenberg, B., Naoi, K., Kaneko, K., Taberna, P. L., Grey, C. P., ... & Simon, P. (2016). Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors. *Nature Energy*, 1, 16070. doi: org/10.1038/nenergy.2016.70 .

59. Conway, B. E. (1999). *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York. Kluwer Academic/Plenum Press.
60. Halper, M. S., & Ellenbogen, J. C. (2006). Supercapacitors: A brief overview. *The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA, 1*.
61. Laforgue, A., Simon, P., Fauvarque, J. F., Mastragostino, M., Soavi, F., Sarrau, J. F., ... & Saguatti, S. (2003). Activated carbon/conducting polymer hybrid supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society, 150(5)*, A645–A651. doi: 10.1149/1.1566411.
62. Pell, W. G., & Conway, B. E. (2004). Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes. *Journal of Power Sources, 136(2)*, 334-345. doi:org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.021.
63. Cao, Y., Lin, B., Sun, Y., Yang, H., & Zhang, X. (2015). Structure, morphology and electrochemical properties of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite nanofibers prepared by electrospinning method. *Journal of Alloys and Compounds, 624*, 31-39. doi:org/10.1016/j.jallcom.2014.10.178.
64. Shafi, P. M., Joseph, N., Thirumurugan, A., & Bose, A. C. (2018). Enhanced electrochemical performances of agglomeration-free LaMnO_3 perovskite nanoparticles and achieving high energy and power densities with symmetric supercapacitor design. *Chemical Engineering Journal, 338*, 147-156. doi:org/10.1016/j.cej.2018.01.022.
65. Roy, A., Cancino-Gordillo, F. E., Saha, S., Pal, U., & Das, S. (2021). Performance of asymmetric supercapacitor fabricated with perovskite-type Sr^{2+} -incorporated $\text{LaMnO}_3(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)$ nanostructures in neutral 1M Na_2SO_4 aqueous electrolyte. *International Journal of Energy Research, 45(9)*, 14021-14033. doi:org/10.1002/er.6727.
66. Nan, H. S., Hu, X. Y., & Tian, H. W. (2019). Recent advances in perovskite oxides for anion-intercalation supercapacitor: a review. *Materials Science in Semiconductor Processing, 94*, 35-50. doi:org/10.1016/j.mssp.2019.01.033.

67. Ceravola, R., Oró-Solé, J., Black, A. P., Ritter, C., Orench, I. P., Mata, I., ... & Fuertes, A. (2017). Topochemical synthesis of cation ordered double perovskite oxynitrides. *Dalton Transactions*, 46(16), 5128-5132. doi:org/10.1039/C7DT00800G.
68. Cao, Y., Liang, J., Li, X., Yue, L., Liu, Q., Lu, S., ... & Sun, X. (2021). Recent advances in perovskite oxides as electrode materials for supercapacitors. *Chemical Communications*, 57(19), 2343-2355. doi:10.1039/D0CC07970G.
69. Cousin, P., & Ross, R. A. (1990). Preparation of mixed oxides: a review. *Materials Science and Engineering: A*, 130(1), 119-125. doi:org/10.1016/0921-5093(90)90087-J.
70. Новохацька, А.О. (2018). Вплив надлишкового марганцю на формування структури і магніторезистивних властивостей легованих манганітів. (Дис. канд. фіз.-мат. наук, 01.04.07, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ). http://www.materials.kiev.ua/abstract/45/Diser_Novohatska_A.O.pdf
71. Elsiddig, Z. A., Xu, H., Wang, D., Zhang, W., Guo, X., Zhang, Y., ... & Chen, J. (2017). Modulating Mn⁴⁺ ions and oxygen vacancies in nonstoichiometric LaMnO₃ perovskite by a facile sol-gel method as high-performance supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 253, 422-429. doi:org/10.1016/j.electacta.2017.09.076.
72. Shafi, P. M., Bose, A. C., & Vinu, A. (2018). Electrochemical Material Processing via Continuous Charge-Discharge Cycling: Enhanced Performance upon Cycling for Porous LaMnO₃ Perovskite Supercapacitor Electrodes. *ChemElectroChem*, 5(23), 3723-3730. doi:org/10.1002/celec.201801053.
73. Mefford, J. T., Hardin, W. G., Dai, S., Johnston, K. P., & Stevenson, K. J. (2014). Anion charge storage through oxygen intercalation in LaMnO₃ perovskite pseudocapacitor electrodes. *Nature materials*, 13(7), 726-732. doi:org/10.1038/nmat4000.

74. Guo, Y., Shao, T., You, H., Li, S., Li, C., & Zhang, L. (2017). Polyvinylpyrrolidone-assisted solvothermal synthesis of porous LaCoO₃ nanospheres as supercapacitor electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(8), 7121-7127. doi:org/10.20964/2017.08.47.
75. Arjun, N., Pan, G. T., & Yang, T. C. (2017). The exploration of Lanthanum based perovskites and their complementary electrolytes for the supercapacitor applications. *Results in physics*, 7, 920-926. doi:org/10.1016/j.rinp.2017.02.013.
76. Liu, Y., Dinh, J., Tade, M. O., & Shao, Z. (2016). Design of perovskite oxides as anion-intercalation-type electrodes for supercapacitors: cation leaching effect. *ACS applied materials & interfaces*, 8(36), 23774-23783. doi:org/10.1021/acsami.6b08634.
77. Deganello, F., Liotta, L. F., Leonardi, S. G., & Neri, G. (2016). Electrochemical properties of Ce-doped SrFeO₃ perovskites-modified electrodes towards hydrogen peroxide oxidation. *Electrochimica Acta*, 190, 939-947. doi:org/10.1016/j.electacta.2015.12.101.
78. Patel, N. K., Utter, R. G., Das, D., & Pecht, M. (2019). Surface degradation of strontium-based perovskite electrodes of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 438, 227040. doi:org/10.1016/j.jpowsour.2019.227040.
79. Xiao, F., Zhang, X., Hu, F., & Zhang, J. (2005). Preparation and electrochemical capacitance of brown-millerite SrCoO_{2.5} as electrode materials for supercapacitor. *Materials Chemistry and Physics*, 94(2-3), 221-225. doi:org/10.1016/j.matchemphys.2005.04.030.
80. George, G., Jackson, S. L., Luo, C. Q., Fang, D., Luo, D., Hu, D., ... & Luo, Z. (2018). Effect of doping on the performance of high-crystalline SrMnO₃ perovskite nanofibers as a supercapacitor electrode. *Ceramics International*, 44(17), 21982-21992. doi:org/10.1016/j.ceramint.2018.08.313.
81. Rakhi, R. B., Chen, W., Cha, D., & Alshareef, H. N. (2013). Influence of calcination temperature on the morphology and energy storage properties of cobalt oxide nanostructures directly grown over carbon cloth substrates. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 2, 1-13. doi:org/10.1007/s40243-013-0017-y.

82. Kumar, A., Kumar, A., & Krishnan, V. (2020). Perovskite oxide based materials for energy and environment-oriented photocatalysis. *Acs catalysis*, *10*(17), 10253-10315. doi:org/10.1021/acscatal.0c02947.
83. Cao, Y., Lin, B., Sun, Y., Yang, H., & Zhang, X. (2015). Symmetric/asymmetric supercapacitor based on the perovskite-type lanthanum cobaltate nanofibers with Sr-SUBSTITUTION. *Electrochimica Acta*, *178*, 398-406. doi:org/10.1016/j.electacta.2015.08.033.
84. Wang, X. W., Zhu, Q. Q., Wang, X. E., Zhang, H. C., Zhang, J. J., & Wang, L. F. (2016). Structural and electrochemical properties of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ powder as an electrode material for supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, *675*, 195-200. doi:org/10.1016/j.jallcom.2016.03.048.
85. Mo, H., Nan, H., Lang, X., Liu, S., Qiao, L., Hu, X., & Tian, H. (2018). Influence of calcium doping on performance of LaMnO_3 supercapacitors. *Ceramics International*, *44*(8), 9733-9741. doi:org/10.1016/j.ceramint.2018.02.205.
86. Liu, J., Jin, X., Song, W., Wang, F., Wang, N., & Song, Y. (2014). Facile preparation of modified carbon black- LaMnO_3 hybrids and the effect of covalent coupling on the catalytic activity for oxygen reduction reaction. *Chinese Journal of Catalysis*, *35*(7), 1173-1188. doi:org/10.1016/S1872-2067(14)60066-8.
87. Hardin, W. G., Slanac, D. A., Wang, X., Dai, S., Johnston, K. P., & Stevenson, K. J. (2013). Highly active, nonprecious metal perovskite electrocatalysts for bifunctional metal-air battery electrodes. *The journal of physical chemistry letters*, *4*(8), 1254-1259. doi:org/10.1021/jz400595z.
88. Hu, J., Wang, L., Shi, L., & Huang, H. (2014). Preparation of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ perovskite-graphene composites as oxygen reduction reaction electrocatalyst in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, *269*, 144-151. doi:org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.004.
89. Raj, T. V., Hoskeri, P. A., Muralidhara, H. B., Manjunatha, C. R., Kumar, K. Y., & Raghu, M. S. (2020). Facile synthesis of perovskite lanthanum aluminate and its green reduced graphene oxide composite for high performance

- supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 858, 113830. doi:org/10.1016/j.jelechem.2020.113830.
90. Wei, M., Che, W., Li, H., Wang, Z., Yan, F., Liu, Y., & Liu, J. (2019). Ruddlesden-Popper type $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ oxide coated by Ag nanoparticles as an outstanding anion intercalation cathode for hybrid supercapacitors. *Applied Surface Science*, 484, 551-559. doi:org/10.1016/j.apsusc.2019.04.015.
91. Cao, X. L., Ren, T. Z., Yuan, Z. Y., & Bandosz, T. J. (2018). CaTiO_3 perovskite in the framework of activated carbon and its effect on enhanced electrochemical capacitance. *Electrochimica Acta*, 268, 73-81. doi:org/10.1016/j.electacta.2018.02.069.
92. Zhang, C., Zhang, W., Li, X., Zhu, Z., Wang, Q., Luo, S., & Xie, A. (2021). Honeycomb LaMnO_3 perovskite synthesized by a carbon sphere as a self-sacrificing template for supercapacitors. *Energy & Fuels*, 35(16), 13457-13465. doi:org/10.1021/acs.energyfuels.1c01879.
93. Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., ... & Zhang, L. (2009). Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International journal of hydrogen energy*, 34(11), 4889-4899. doi:org/10.1016/j.ijhydene.2009.04.005.
94. Yang, Z., Tian, J., Yin, Z., Cui, C., Qian, W., & Wei, F. (2019). Carbon nanotube- and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review. *Carbon*, 141, 467-480. doi:org/10.1016/j.carbon.2018.10.010.
95. Fuertes, A. B., Lota, G., Centeno, T. A., & Frackowiak, E. (2005). Templated mesoporous carbons for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 50(14), 2799-2805. doi:org/10.1016/j.electacta.2004.11.027.
96. Chen, J. H., Li, W. Z., Wang, D. Z., Yang, S. X., Wen, J. G., & Ren, Z. F. (2002). Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors. *Carbon*, 40(8), 1193-1197. doi:org/10.1016/S0008-6223(01)00266-4.

97. Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 22(35), 3906-3924. doi:org/10.1002/adma.201001068.
98. Cao, X., Yin, Z., & Zhang, H. (2014). Three-dimensional graphene materials: preparation, structures and application in supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, 7(6), 1850-1865. doi:10.1039/C4EE00050A.
99. Pham, D. T., Lee, T. H., Luong, D. H., Yao, F., Ghosh, A., Le, V. T., ... & Lee, Y. H. (2015). Carbon nanotube-bridged graphene 3D building blocks for ultrafast compact supercapacitors. *ACS nano*, 9(2), 2018-2027. doi:org/10.1021/nn507079x.
100. Schniepp, H. C., Li, J. L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., ... & Aksay, I. A. (2006). Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *The journal of physical chemistry B*, 110(17), 8535-8539. doi:org/10.1021/jp060936f.
101. Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M., & Chen, Y. (2009). Supercapacitor devices based on graphene materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(30), 13103-13107. doi:org/10.1021/jp902214f.
102. Balducci, A., Bardi, U., Caporali, S., Mastragostino, M., & Soavi, F. (2004). Ionic liquids for hybrid supercapacitors. *Electrochemistry communications*, 6(6), 566-570. doi:org/10.1016/j.elecom.2004.04.005.
103. Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., & Zhang, J. (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44(21), 7484-7539. doi:org/10.1039/C5CS00303B.
104. Tsay, K. C., Zhang, L., & Zhang, J. (2012). Effects of electrode layer composition/thickness and electrolyte concentration on both specific capacitance and energy density of supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 60, 428-436. doi:org/10.1016/j.electacta.2011.11.087.
105. Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 797-828. doi:org/10.1039/C1CS15060J.

106. Guo, J., Ma, Y., Zhao, K., Wang, Y., Yang, B., Cui, J., & Yan, X. (2019). High-performance and ultra-stable aqueous supercapacitors based on a green and low-cost water-in-salt electrolyte. *ChemElectroChem*, 6(21), 5433-5438. doi:org/10.1002/celec.201901591.
107. Dhas, S. D., Maldar, P. S., Patil, M. D., Hubali, K. M., Shembade, U. V., Abitkar, S. B., ... & Moholkar, A. V. (2021). Hydrothermal synthesis of mesoporous NiMnO₃ nanostructures for supercapacitor application: Effect of electrolyte. *Journal of Energy Storage*, 35, 102277. doi:org/10.1016/j.est.2021.102277.
108. Ahuja, P., Ujjain, S. K., Sharma, R. K., & Singh, G. (2014). Enhanced supercapacitor performance by incorporating nickel in manganese oxide. *RSC Advances*, 4(100), 57192-57199. doi:org/10.1039/C4RA09027F.
109. Zhang, X., Wang, X., Jiang, L., Wu, H., Wu, C., & Su, J. (2012). Effect of aqueous electrolytes on the electrochemical behaviors of supercapacitors based on hierarchically porous carbons. *Journal of Power Sources*, 216, 290-296. doi:org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.090.
110. Zhu, J., Xu, Y., Wang, J., Lin, J., Sun, X., & Mao, S. (2015). The effect of various electrolyte cations on electrochemical performance of polypyrrole/RGO based supercapacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(43), 28666-28673. doi:org/10.1039/C5CP04080A.
111. Toupin, M., Brousse, T., & Bélanger, D. (2004). Charge storage mechanism of MnO₂ electrode used in aqueous electrochemical capacitor. *Chemistry of Materials*, 16(16), 3184-3190. doi:org/10.1021/cm049649j.
112. Гегузин, Я. Е. (1984). Физика спекания. Изд. 2-е, перераб. и доп.
113. Tanasescu, S., Totir, N. D., & Marchidan, D. I. (1998). Thermodynamic data of the perovskite-type LaMnO_{3±x} and La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3±x} by a solid-state electrochemical technique. *Electrochimica acta*, 43(12-13), 1675-1681. doi:org/10.1016/S0013-4686(97)00311-3.
114. Karupiah, C., Thirumalraj, B., Alagar, S., Piraman, S., Li, Y. J. J., & Yang, C. C. (2021). Solid-state ball-milling of Co₃O₄ nano/microspheres and carbon black

- endorsed LaMnO_3 perovskite catalyst for bifunctional oxygen electrocatalysis. *Catalysts*, *11*(1), 76. doi:org/10.3390/catal11010076.
115. Zeng, Y., Lin, Y. S., & Swartz, S. L. (1998). Perovskite-type ceramic membrane: synthesis, oxygen permeation and membrane reactor performance for oxidative coupling of methane. *Journal of membrane science*, *150*(1), 87-98. doi:org/10.1016/S0376-7388(98)00182-3.
116. Athayde, D. D., Souza, D. F., Silva, A. M., Vasconcelos, D., Nunes, E. H., da Costa, J. C. D., & Vasconcelos, W. L. (2016). Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. *Ceramics International*, *42*(6), 6555-6571. doi:org/10.1016/j.ceramint.2016.01.130.
117. Zhang, C., Guo, Y., Guo, Y., Lu, G., Boreave, A., Retailleau, L., ... & Giroir-Fendler, A. (2014). LaMnO_3 perovskite oxides prepared by different methods for catalytic oxidation of toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, *148*, 490-498. doi:org/10.1016/j.apcatb.2013.11.030.
118. Mostafavi, E., Babaei, A., & Ataie, A. (2015). Synthesis of nano-structured $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ perovskite by co-precipitation method. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, *48*(1), 45-52. doi:10.7508/jufgns.2015.01.007.
119. Wang, S., Wang, X., Yuan, L., Ma, G., Zhang, J., Zhang, Y., ... & Lu, D. (2020). Shape controllable synthesis of Bi-based perovskite superconductor microcrystals via a mild hydrothermal method. *Crystal Growth & Design*, *20*(4), 2123-2128. doi:org/10.1021/acs.cgd.9b01319.
120. Ngida, R. E., Zawrah, M. F., Khattab, R. M., & Heikal, E. (2019). Hydrothermal synthesis, sintering and characterization of nano La-manganite perovskite doped with Ca or Sr. *Ceramics International*, *45*(4), 4894-4901. doi:org/10.1016/j.ceramint.2018.11.188.
121. Saputra, L., Kojima, T., Hara, T., Ichikuni, N., & Shimazu, S. (2018). Recyclable Pd-contained perovskite catalyst synthesized by a low temperature hydrothermal method for aerobic alcohol oxidation. *Molecular Catalysis*, *453*, 132-138. doi:org/10.1016/j.mcat.2018.04.023.

122. Hiley, C. I., & Walton, R. I. (2016). Controlling the crystallisation of oxide materials by solvothermal chemistry: tuning composition, substitution and morphology of functional solids. *CrystEngComm*, 18(40), 7656-7670. doi:org/10.1039/C6CE01655C.
123. Wang, S., Wu, X., Yuan, L., Zhang, C., Cui, X., & Lu, D. (2018). Hydrothermal synthesis, morphology, structure, and magnetic properties of perovskite structure $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.2, \text{ and } 0.3$). *CrystEngComm*, 20(22), 3034-3042. doi:org/10.1039/C8CE00421H.
124. Lee, D. U., Park, H. W., Park, M. G., Ismayilov, V., & Chen, Z. (2015). Synergistic bifunctional catalyst design based on perovskite oxide nanoparticles and intertwined carbon nanotubes for rechargeable zinc–air battery applications. *ACS applied materials & interfaces*, 7(1), 902-910. doi:org/10.1021/am507470f.
125. Elsidig, Z. A., Wang, D., Xu, H., Zhang, W., Zhang, T., Zhang, P., ... & Chen, J. (2018). Three-dimensional nitrogen-doped graphene wrapped LaMnO_3 nanocomposites as high-performance supercapacitor electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 740, 148-155. doi:org/10.1016/j.jallcom.2017.12.368.
126. Прилипко, С.Ю. Патент на "Способ получения нанокристаллических материалов на основе манганитов лантана", Украина, №94832 от 10.06.11.
127. Максимов, А. И., Мошников, В. А., Таиров, Ю. М., & Шилова, О. А. (2008). Основы золь-гель-технологии нанокompозитов.
128. Hosseini, S. A., Mehri, B., Niaei, A., Izadkhah, B., Alvarez-Galvan, C., & Fierro, J. G. L. (2018). Selective catalytic reduction of NO_x by CO over LaMnO_3 nano perovskites prepared by microwave and ultrasound assisted sol–gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 85, 647-656. doi:org/10.1007/s10971-017-4568-8.
129. Çoban Özkan, D., Türk, A., & Celik, E. (2021). Synthesis and characterizations of LaMnO_3 perovskite powders using sol–gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(11), 15544-15562. doi:org/10.1007/s10854-021-06104-0.

130. Guo, R. S., Wei, Q. T., Li, H. L., & Wang, F. H. (2006). Synthesis and properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ cathode by gel combustion. *Materials Letters*, *60*(2), 261-265. doi:org/10.1016/j.matlet.2005.08.027.
131. Толбанова, Л. О. (2010). «Методы получения наноматериалов» в рамках магистерской программы «Методы получения наноматериалов, их структура и свойства»: курс лекций.
132. Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical reviews*, *90*(1), 33-72. doi:org/10.1021/cr00099a003.
133. Navas, D., Fuentes, S., Castro-Alvarez, A., & Chavez-Angel, E. (2021). Review on sol-gel synthesis of perovskite and oxide nanomaterials. *Gels*, *7*(4), 275. doi:org/10.3390/gels7040275.
134. Kakihana, M., & Yoshimura, M. (1999). Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, *72*(7), 1427-1443. doi:org/10.1246/bcsj.72.1427.
135. Dimesso, L. (2016). Pechini processes: an alternate approach of the sol-gel method, preparation, properties, and applications. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, *2*, 1-22.
136. Pechini, M. P. (1967). *U.S. Patent No. 3,330,697*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
137. Lee, H., Hong, M., Bae, S., Lee, H., Park, E., & Kim, K. (2003). A novel approach to preparing nano-size Co_3O_4 -coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. *Journal of Materials Chemistry*, *13*(10), 2626-2632. doi:org/10.1039/B303980C.
138. Onrubia-Calvo, J. A., Pereda-Ayo, B., De-La-Torre, U., & González-Velasco, J. R. (2017). Key factors in Sr-doped LaBO_3 (B= Co or Mn) perovskites for NO oxidation in efficient diesel exhaust purification. *Applied Catalysis B: Environmental*, *213*, 198-210. doi:org/10.1016/j.apcatb.2017.04.068.
139. Li, Y., Xue, L., Fan, L., & Yan, Y. (2009). The effect of citric acid to metal nitrates molar ratio on sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO_3

- powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 478(1-2), 493-497. doi:org/10.1016/j.jallcom.2008.11.068.
140. Klein, L., Aparicio, M., & Jitianu, A. (Eds.). (2018). *Handbook of sol-gel science and technology: Processing, characterization and applications*. Springer Nature.
141. Del Alamo, A. C., Zou, R., Pariente, M. I., Molina, R., Martínez, F., & Zhang, Y. (2021). Catalytic activity of $\text{LaCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite at circumneutral/basic pH conditions in electro-Fenton processes. *Catalysis Today*, 361, 159-164. doi:org/10.1016/j.cattod.2020.03.027.
142. Rehman, Z. U., Raza, M. A., Tariq, A., Chishti, U. N., Maqsood, M. F., Lee, N., ... & Inam, A. (2020). $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite developed for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, 32, 101951. doi:org/10.1016/j.est.2020.101951.
143. Gupta, K., Thakur, O. P., & Kumar, M. (2023). Effect of A-Site Substitution on LaMnO_3 Perovskite via Sr Ions for Energy Applications. *Journal of Electronic Materials*, 52(7), 4279-4288. doi:org/10.1007/s11664-023-10208-0.
144. Ma, P. P., Lu, Q. L., Lei, N., Liu, Y. K., Yu, B., Dai, J. M., ... & Jiang, G. H. (2020). Effect of A-site substitution by Ca or Sr on the structure and electrochemical performance of LaMnO_3 perovskite. *Electrochimica Acta*, 332, 135489. doi:org/10.1016/j.electacta.2019.135489.
145. Солодовников, С. Ф. (2005). Основные термины и понятия структурной кристаллографии и кристаллохимии. *Новосибирск: ИИХ СО РАН*.
146. Весельська, О. Я., & Спасьонова, Л. М. (2023). Сучасні інструментальні методи досліджень в технології кераміки та скла.
147. Иванов, А. Н., Расторгуев, Л. Н., Скаков, Ю. А., & Уманский, Я. С. (1982). Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. *Металлургия*.
148. Rodriguez-Carvajal, J. (1990, July). FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. In *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr* (Vol. 127). Toulouse, France:[sn].
149. Карпець, М.В., Сидоренко, С.І., Бурмак, А.П. (2021). Сучасні експериментальні методи аналізу низькорозмірних структур: лабораторний

- практикум: навч. посіб.: [для студ. Спеціальності 132 «Матеріалознавство»].
Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.
150. Данильченко, С. М., Кузнецов, В. М., & Проценко, І. Ю. (2019). Рентгенодифракційні методи дослідження кристалічних матеріалів.
151. Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods* (pp. 17-43). Woodhead publishing. doi:org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.
152. Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018, November). Scanning electron microscopy (SEM): A review. In *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania* (Vol. 2018, pp. 7-9). <https://fluidas.ro/hervex/proceedings2018/77-85.pdf>.
153. Vernon-Parry, K. D. (2000). Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs review*, 13(4), 40-44. doi:org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X.
154. Zhang, R., & Ulery, B. D. (2018). Synthetic vaccine characterization and design. *Journal of Bionanoscience*, 12(1), 1-11.
155. Костржицький, А.І., Калінков, О.Ю., Тіщенко, В.М., Берегова, О.М. (2008). Ф 50 Фізична та колоїдна хімія. навч. посіб.: [для вищ. навч. закл.]. *Київ: Центр учбової літератури.*
156. Авгуль, Н. Н., Киселев, А. В., & Пошкус, Д. П. (1975). *Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях.*
157. Гаврилова, Н. Н., & Назаров, В. В. (2015). Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных.
158. Грег, С., & Синг, К. (1984). Адсорбция, удельная поверхность, пористость.
159. Fagerlund, G. (1973). Determination of specific surface by the BET method. *Matériaux et Construction*, 6, 239-245. doi:org/10.1007/BF02479039.
160. Naderi, M. (2015). Surface area: brunauer–emmett–teller (BET). In *Progress in filtration and separation* (pp. 585-608). Academic Press. doi:org/10.1016/B978-0-12-384746-1.00014-8.

161. Gelb, L. D., & Gubbins, K. E. (1999). Pore size distributions in porous glasses: a computer simulation study. *Langmuir*, 15(2), 305-308. doi:org/10.1021/la9808418.
162. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Version 2.3.2. 2012-08-19. <http://www.iupac.org/>.
163. Lundquist, E., Parker, G., & Rohm, Jr. (2004). Engineered carbons for ultracapacitor applications. In *Proceedings of the 14-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida (USA)* (Vol. 14, pp. 69-83).
164. Фролов, Ю. Г. (2004). Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы.
165. Kolkovska, H. M., Yaremiy, I. P., Kolkovskyi, P. I., Sklepova, S. V., Rachiy, B. I., Belous, A. G., & Halushchak, M. O. (2022). Electrochemical Properties of Hybrid Supercapacitors Formed Based on Carbon and ABO_3 -Type Perovskite Materials. *Journal of Nano-and Electronic Physics* 14 (1), 01020-1 - 01020-6. doi:org/10.21272/jnep.14(1).01020.
166. Wang, J., Dong, S., Ding, B., Wang, Y., Hao, X., Dou, H., ... & Zhang, X. (2017). Pseudocapacitive materials for electrochemical capacitors: from rational synthesis to capacitance optimization. *National Science Review*, 4(1), 71-90. doi:org/10.1093/nsr/nww072.
167. Alexander, C. T., Mefford, J. T., Saunders, J., Forslund, R. P., Johnston, K. P., & Stevenson, K. J. (2019). Anion-based pseudocapacitance of the perovskite library $La_{1-x}Sr_xBO_{3-\delta}$ (B= Fe, Mn, Co). *ACS applied materials & interfaces*, 11(5), 5084-5094. doi:org/10.1021/acsami.8b19592.
168. Bose, S., Kuila, T., Mishra, A. K., Rajasekar, R., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2012). Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 22(3), 767-784. doi:org/10.1039/C1JM14468E.
169. Shafi, P. M., Mohapatra, D., Reddy, V. P., Dhakal, G., Kumar, D. R., Tuma, D., ... & Shim, J. J. (2022). Sr-and Fe-substituted $LaMnO_3$ Perovskite: Fundamental

- insight and possible use in asymmetric hybrid supercapacitor. *Energy Storage Materials*, 45, 119-129. doi:org/10.1016/j.ensm.2021.11.028.
170. Коцюбинський, В. О., Груб'як, А. Б., Мокляк, В. В., & Мохнацька, Л. В. (2016). Електрохімічні властивості нанодисперсного оксиду заліза у водних електролітах. *Фізика і хімія твердого тіла*, 17(4), 493-497.
171. Зінчук, В. К., Левицька, Г. Д., & Дубенська, Л. О. (2008). Фізико-хімічні методи аналізу: Навчальний посібник. Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка.
172. Горлов, В. А., Нагорбина, Л. А., Шильякова, С. Е., & Федосеев, С. Д. (1990). Применение потенциодинамических кривых для оценки окислительно-восстановительных свойств поверхности углеродных волокнистых адсорбентов. *Изв. АН СССР. Сер. Хим.*, (3), 713-717.
173. Тарасевич, М.Р., Сереженко, Е.Д., Дрибинский, А.В., Шулепов, С.В. (1986). Потенциодинамические исследования на углеродных образцах с разной температурой обработки. *Электрохимия*, 22(2), 188-192.
174. Белоус, А. Г., Пашкова, Е. В., Вьюнов, О. И., Данильченко, К. П., Янчевский, О. З., Товстолыткин, А. И., ... & Дурилин, Д. А. (2005). Влияние способа получения на фазовые превращения, структуру и магниторезистивные свойства манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$. *Украинский химический журнал*. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/183862>.
175. Uskoković, V., & Drogenik, M. (2006). Synthesis of lanthanum–strontium manganites by oxalate-precursor co-precipitation methods in solution and in reverse micellar microemulsion. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 303(1), 214-220. doi:org/10.1016/j.jmmm.2005.06.034.
176. Spooren, J., Walton, R. I., & Millange, F. (2005). A study of the manganites $\text{La}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{MnO}_3$ (M= Ca, Sr, Ba) prepared by hydrothermal synthesis. *Journal of Materials Chemistry*, 15(15), 1542-1551. doi: org/10.1039/B417003B.
177. Anwar, M. S., Kumar, S., Ahmed, F., Kim, G. W., & Koo, B. H. (2012). Microwave assisted hydrothermal synthesis and magnetocaloric properties of

- $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ manganite. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 12(7), 5523-5526. doi: org/10.1166/jnn.2012.6327.
178. Ostafiychuk, B.K., Kolkovska, H.M., Yaremiy, I.P., Rachiy, B.I., Kolkovskyi, P.I., Ivanichok, N.Y., Yaremiy, S.I. (2020). Synthesis and Electrochemical Properties of LaMnO_3 Perovskite Nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State* 21 (2), 219-226. doi: org/10.15330/pcss.21.2.219-226.
179. Kolkovska, H.M., Rachiy, B.I., Kolkovskyi, P.I., Yaremiy, I.P., Ivanichok, N.Ya., Lisovskiy, R.P., Ilnytskyi, N.R. (2021). Mechanisms of charge accumulation of the electrochemical system $\text{LaMnO}_3 / \text{AC}$. *Physics and Chemistry of Solid State* 22 (4), 644-654. doi: org/10.15330/pcss.22.4.644-654.
180. Zhao, H., Zhu, Q., Ye, X., Wang, L., & Dong, S. (2024). Electrochemical Properties of LaMO_3 (M= Cr, Mn, and Co) Perovskite Materials. *Coatings*, 14(1), 147. doi:org/10.3390/coatings14010147.
181. Li, G. J., Sun, Z. R., Zhao, H., Chen, C. H., & Ren, R. M. (2007). Effect of temperature on the porosity, microstructure, and properties of porous $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ cathode materials. *Ceramics International*, 33(8), 1503-1507. doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.04.020.
182. Ye, X., Dong, S., Jin, X., Wei, J., Wang, L., & Zhang, Y. (2022). Enhancement in the electrochemical performance of strontium (Sr)-doped LaMnO_3 as supercapacitor materials. *Coatings*, 12(11), 1739. doiorg/10.3390/coatings12111739.
183. Gálvez, M. E., Jacot, R., Scheffe, J., Cooper, T., Patzke, G., & Steinfeld, A. (2015). Physico-chemical changes in Ca, Sr and Al-doped La–Mn–O perovskites upon thermochemical splitting of CO_2 via redox cycling. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(9), 6629-6634. doi:org/10.1039/C4CP05898D.
184. da Conceicao, L., Ribeiro, N. F., & Souza, M. M. (2011). Synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ powders by polymerizable complex method: Evaluation of structural, morphological and electrical properties. *Ceramics International*, 37(7), 2229-2236. doi:org/10.1016/j.ceramint.2011.03.069.

185. Drosou, C., Nikolaraki, E., Nikolaou, V., Koilia, E., Artemakis, G., Stratakis, A., ... & Yentekakis, I. V. (2023). Activity and Thermal Aging Stability of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x= 0.0, 0.3, 0.5, 0.7$) and $\text{Ir}/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Catalysts for CO Oxidation with Excess O_2 . *Nanomaterials*, *13*(4), 663. doi:org/10.3390/nano13040663.
186. Shlapa, Y., Solopan, S., Bodnaruk, A., Kulyk, M., Kalita, V., Tykhonenko-Polishchuk, Y., ... & Belous, A. (2017). Effect of Synthesis Temperature on Structure and Magnetic Properties of $(\text{La}, \text{Nd})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, *12*, 1-7. doi:org/10.1186/s11671-017-1884-4.
187. Shlapa, Y., Solopan, S., & Belous, A. (2020). Nanoparticles of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.23 \leq x \leq 0.25$) manganite: Features of synthesis and crystallochemical properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *510*, 166902. doi:org/10.1016/j.jmmm.2020.166902.
188. Yaremiy, I., Yaremiy, S., Fedoriv, V., Vlasii, O., & Lucas, A. (2018). Developing and programming the algorithm of refinement of the crystal structure of materials with possible isomorphous substitution. *Journal of Enterprise Technologies*, *5*(5), 61-67. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vejpte_2018_5%285%29_9.
189. Frackowiak, E., & Beguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, *39*(6), 937-950. doi:org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4.
190. Inagaki, M. (Ed.). (2000). *New carbons-control of structure and functions*. Elsevier.
191. Bansal, R. C., Donnet, J. B., & Stoeckli, F. (1988). Active carbons.
192. Zheng, J. P. (2003). The limitations of energy density of battery/double-layer capacitor asymmetric cells. *Journal of the Electrochemical Society*, *150*(4), A484. doi: 10.1149/1.1559067.
193. Карнаухов, А. П. (1999). Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов.

194. Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319. doi:org/10.1021/ja01269a023.
195. Киселев, А. В., & Герасимов, Я. И. (1963). Поверхностные явления и адсорбция. *Курс физической химии/Под ред. ЯИ Герасимова.*—М.: Госхимиздат, 1, 624.
196. NOVA operating manual, «Quantachrome Instruments», 2010.
197. Плаченков, Т. Г., & Колосенцев, С. Д. (1988). *Порометрия*. Химия. Ленингр. отд-ние.
198. Ху, М., Kong, L., Zhou, W., & Li, H. (2007). Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of α -MnO₂ hollow spheres and hollow urchins. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(51), 19141-19147. doi:org/10.1021/jp076730b.
199. Rachiy, B. I., Budzulyak, I. M., Vashchynsky, V. M., Ivanichok, N. Y., & Nykoliuk, M. O. (2016). Electrochemical properties of nanoporous carbon material in aqueous electrolytes. *Nanoscale Research Letters*, 11, 1-6. doi:org/10.1186/s11671-016-1241-z.

ДОДАТКИ

Додаток А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті, що індексується в міжнародних наукометричних базах:

1. Ostafiychuk, B.K., Kolkovska, H.M., Yaremiy, I.P., Rachiy, B.I., Kolkovskyi, P.I., Ivanichok, N.Y., Yaremiy, S.I. (2020). Synthesis and Electrochemical Properties of LaMnO₃ Perovskite Nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State* 21 (2), 219-226.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.219-226>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85090687539&origin=resultslist>

ISSN: 17294428

2. Kolkovska, H.M., Rachiy, B.I., Kolkovskyi, P.I., Yaremiy, I.P., Ivanichok, N.Ya., Lisovskiy, R.P., Ilnytskyi, N.R. (2021). Mechanisms of charge accumulation of the electrochemical system LaMnO₃ / AC. *Physics and Chemistry of Solid State* 22 (4), 644-654.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.644-654>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85122070384&origin=resultslist>

ISSN: 17294428

3. Kolkovskyi, P., Rachiy, B., Ostafiychuk, B., Kolkovska, H., Lisovskiy, R., Vyshnevskiy, O. (2022). Synthesis and Electrochemical Properties of α and β Modifications of MnO₂ for Supercapacitors Application. *Journal of Nano Research* 71, 111-120.

DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.71.111>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85124566502&origin=resultslist>

ISSN: 16625250

4. Kolkovska, H. M., Yaremiy, I. P., Kolkovskyi, P. I., Sklepova, S. V., Rachiy, B. I., Belous, A. G., & Halushchak, M. O. (2022). Electrochemical Properties of Hybrid Supercapacitors Formed Based on Carbon and ABO_3 -Type Perovskite Materials. *Journal of Nano-and Electronic Physics* 14 (1), 01020-1 - 01020-6.

DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(1\).01020](https://doi.org/10.21272/jnep.14(1).01020)

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85126606245&origin=resultslist>

ISSN: 20776772

Публікації в збірках наукових конференцій:

5. Ostafiychuk, B.K., Kolkovskyi, P.I., Kolkovskyi, M.I., Kuzushyn, G.M., Kolkovska, H.M., Kachmar, A.I. (7-8 June 2018). *Synthesis and electrochemical properties nanostructured α - MnO_2/C* . XIII Rzeszowskiej Konferencji Młodych Fizyków. Rzeszów, Poland. [E-book]

6. Kolkovska, H.M., Mokhnatskyi, M.L., Yaremiy, I.P., Kolkovskyi, P.I. (20-25 May 2019). *Perovskite-Type Material of $LaFeO_3$ for Solar Cells Applications*. XVII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Ivano-Frankivsk, Ukraine.

https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference_17/zbirn_%202019_internet.pdf

7. Kolkovskyi, P.I., Rachiy, B.I., Kolkovska, H.M., Ostafiychuk, B.K. (5-7 April 2021). *Controllable synthesis of MnO_2 nanostructures for hybrid capacitors applications*. Онлайн конференція з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання-2021”.

<https://drive.google.com/file/d/13RO-UyYff7GKI-Rk6puz3kngzYEkUDF2/view>.

8. Kolkovska, H.M., Yaremiy, I.P., Kolkovskyi, P.I., Rachiy, B.I. (25-27 August 2021). *Synthesis, structure and electrochemical properties of perovskite $LaMnO_3$* . IX International Conference “Nanotechnologies and Nanomaterials” (NANO-2021). [E-book].

9. Kolkovskyi, P.I., Rachiy, B.I., Kolkovska, H.M., Yaremiy, I.P., Kolkovskyi, M.I. (11-16 October 2021). *Controllable hydrothermal synthesis of α and β*

modification MnO₂ nanostructures for hybrid capacitors application. XVIII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Ivano-Frankivsk, Ukraine.

https://kfhtt.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2021/11/Abstract_Book_-2021.pdf.

10. Kolkovska, H.M., Cherkach, K.P., Burdiak, V.R., Yaremiy, S.I. (11-16 October 2021). *The crystalline structure of lanthanum-containing perovskite materials synthesized by sol-gel method*. XVIII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Ivano-Frankivsk, Ukraine. https://kfhtt.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2021/11/Abstract_Book_-2021.pdf.

11. Kolkovskyi, P.I., Rachiy, B.I., Kolkovska, H.M. (24-25 November 2021). *Synthesis, properties and applications of lanthanum manganite perovskites nanostructures*. Conference of Young Scientists IGIC-2021 V.I.Vernadsky IGIC of NAS of Ukraine. Kyiv, Ukraine. [E-book].

12. Колковська, Г.М., Яремій, І.П., Колковський, П.І., Бойчук, Т.Я. (1-3 грудня 2021). *Вплив значення рН на структуру та електрохімічні властивості нанорозмірного манганіту лантану*. XV Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів “Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених”. Харків, Україна.

<http://e.ieu.edu.ua/bitstream/123456789/408/1/TPRYS2021.pdf>.

13. Kolkovskyi, P.I., Rachiy, B.I., Kolkovska, H.M., Ivanichok, N.Ya., Yaremiy, I.P. (1 July 2022). *Controllable synthesis of Strontium Manganite Perovskites nanostructures for electrochemical capacitors*. XV Rzeszowskiej Konferencji Młodych Fizyków. Rzeszów, Poland. [E-book].

14. Kolkovskyi, P.I., Rachiy, B.I., Kolkovska, H.M., Ivanichok, O.M., Bushkova, V.S. (9-14 October 2023). *Electrophysical Properties of Manganese Dioxide Various Modifications and Composites based on α - MnO₂/C and β - MnO₂/C*. XIX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and

Nanosystems. Ivano-Frankivsk, Ukraine. https://kfhtt.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/48/2023/10/abstract-book_2023.pdf.

15. Kolkovska, H., Kolkovskyi, P., Soltys, A., Yaremiy, I., Rachiy, B., Ivanichok, N. (14-16 May 2024). *Obtaining modified $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ for cathodes of fuel cells*. International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA-2024. Lviv, Ukraine. <https://physics.lnu.edu.ua/conferences/heureka2024/files/Heureka2024.pdf>.

16. Kolkovska, H.M., Kolkovskyi, P.I., Kotsyubynsky, V.O., Yaremiy, I.P., Rachiy, B.I., Ivanichok, N.Ya. (27-31 May 2024). *Obtaining modified $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ for cathodes of fuel cells*. XI-th International Conference “Topical Problems of Semiconductors Physics”. Prykarpattya, Drohobych, Ukraine. [E-book].