

«Energy source»

**Лантанвмісні перовскитні матеріали
у приладах генерації та накопичення електричної енергії**

ЗМІСТ

ВСТУП	2
РОЗДІЛ I. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРОВСКІТІВ	3
1.1. Кристалічна структура перовскитів	3
1.2. Властивості нанорозмірних порошків зі структурою перовскиту та їх використання	4
1.3. Методи синтезу нанорозмірних порошків перовскитів. Золь-гель метод ...	6
РОЗДІЛ II. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	8
2.1. Методи дослідження кристалічної структури та морфології матеріалів .	8
2.2. Методи дослідження електричних та електрохімічних властивостей матеріалів	9
РОЗДІЛ III. СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛАНТАНВМІСНИХ ПЕРОВСКІТНИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ La-Cr-Fe-O	11
3.1. Синтез лантанвмісних перовскитів золь-гель методом за участі автогоріння	11
3.2. Кристалічна структура перовскитних матеріалів синтезованих золь-гель методом	13
3.3. Використання лантанвмісних перовскитних матеріалів у приладах генерації та накопичення електричної енергії.	16
3.3.1. Електродний матеріал для електрохімічних суперконденсаторів.....	16
3.3.2. Катодний матеріал для літєвих джерел струму	21
3.3.3. Електродний матеріал сонячних елементів	24
ВИСНОВКИ.....	29
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	30

ВСТУП

Матеріали структурного типу перовскиту з загальною формулою ABO_3 є одними з найпоширеніших неорганічних речовин на Землі. Кількість сполук із перовскитоподібною структурою значно розширюється внаслідок можливості ізо- чи гетероморфного заміщення іонів, що веде до утворення широкого класу речовин, так званих подвійних перовскитів. Особливістю перовскитної структури є її здатність до можливих комбінацій із фрагментами інших структур, в результаті чого можуть виникати нові каркасні або шаруваті композитні структури.

Останнім часом значний інтерес представляє отримання та дослідження нанопорошків системи $La-Cr-Fe-O$ з перовскитоподібною структурою, які мають ряд властивостей, важливих для їх практичного застосування, а саме: як матеріал для твердотільних оксидних паливних елементів завдяки своїй високій провідності, великій теплопровідності та хорошій фазовій стабільності під дією агресивного середовища; як функціональні матеріали електронної техніки завдяки підвищенню електричної провідності при використанні домішок; як лазерні матеріали, сенсори та каталізатори. Застосування перовскитів у сонячних елементах, особливо у комбінації з уже існуючими системами для покращення ККД, зробило прорив у даній галузі. Тому актуальним є встановлення закономірностей в структурі та властивостях нанорозмірних порошків перовскитів, а також розгляд можливості їх використання в системах генерації та накопичення електричної енергії.

Метою даної роботи був синтез золь-гель методом за участю автогоріння нанорозмірних порошків системи $LaCr_xFe_{1-x}O_3$, встановлення закономірностей в їх структурі та властивостях, та розгляд можливості їх використання як електродного матеріалу для електрохімічних суперконденсаторів, катодного матеріалу для літєвих джерел струму та як електродного матеріалу сонячних елементів.

РОЗДІЛ І. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРОВСКІТІВ

1.1. Кристалічна структура перовскитів

Матеріали зі структурою перовскіту ABX_3 характеризуються великою кількістю унікальних фізичних властивостей та можуть мати всі типи симетрії кристалічної ґратки [1, 2]. Оксидні перовскіти типу ABO_3 можуть бути провідниками, надпровідниками, діелектриками, сегнетоелектриками чи магнетиками в залежності від типу катіонів А і В [3, 4].

Важливою характеристикою перовскитів є їх здатність до численних ізоморфних заміщень, як в А так у В-позиціях. У структурі перовскіту можливе заміщення великою кількістю елементів з різною валентністю, тому в даний час на ринку з'являються все нові матеріали з перовскитоподібною структурою [5].

В даній роботі представлені результати синтезу і дослідження матеріалів зі структурою перовскіту на основі лантану $LaCrO_3$, $LaFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ та $LaFeO_3$.

В ідеальній, неспотвореній структурі перовскіту розмір катіонів типу А має бути рівним розміру аніона O^{2-} , що відповідає симетрії кристала кубічної сингонії з просторовою групою $Rm-3m$ (рис. 1.1). Така структура характерна для $LaCrO_3$, де катіони La є однаковими за розмірами з аніонами О і мають більші розміри, ніж катіони типу Cr.

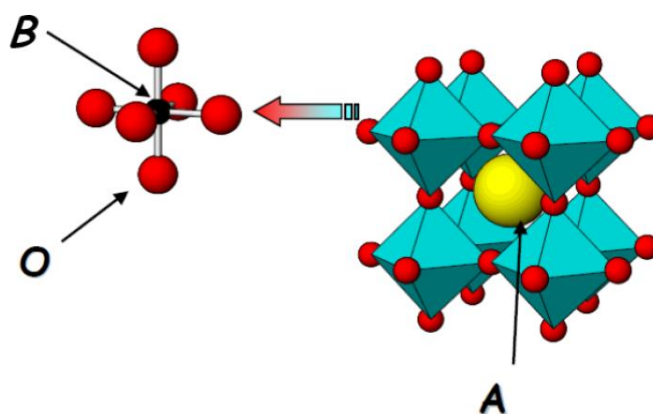


Рис. 1.1. Неспотворена структура перовскіту

В структурі $LaCrO_3$ катіони типу La оточені 12-ма аніонами в кубооктаедричній координації, а катіони типу Cr оточені 6-ма аніонами в

екваторіальній площині і в аксіальних вершинах відповідно. Аніони О оточені двома катіонами Cr і чотирма катіонами типу La. Зазвичай в структурі перовскиту катіон типу А має менші розміри ніж аніон O^{2-} , і кристалічна структура спотворюється (рис. 1.2). Зокрема, структура перовскиту $LaFeO_3$ має елементарну комірку тетрагональної сингонії з просторовою групою $Pnma$.

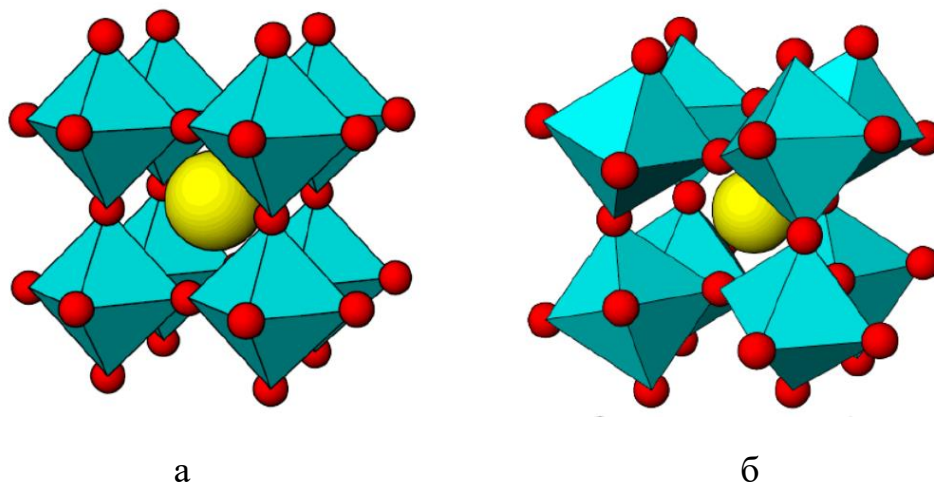


Рис. 1.2. Приклад неспотвореної (а) та спотвореної (б) структури перовскиту

1.2. Властивості нанорозмірних порошків зі структурою перовскиту та їх використання

В ідеальному кубічному перовскиті кожен іон кисню межує з двома іонами типу В, утворюючи кут В-О-В в 180° . Така конфігурація сприятлива для обмінної взаємодії між магнітними B^{3+} іонами. Ця взаємодія зазвичай призводить до утворення антипаралельної орієнтації сусідніх магнітних моментів. Перовскити типу $LnFeO_3$ (де Ln - лантаніди) застосовуються в техніці як магнітні матеріали. Ці речовини володіють слабким спонтанним магнітним моментом, який з'являється через зміну взаємної орієнтації магнітних моментів іонів заліза, які зазвичай розташовуються антипаралельно. Дані магнітні моменти розташовуються таким чином, що слабка намагніченість в кристалі була спрямована вздовж осі *a* або *c* ромбічної комірки.

Перовскити володіють рядом електричних властивостей, що знаходять застосування в техніці. Деякі речовини використовуються як діелектрики, в той час як інші мають електронну провідність, проте велика частина перовскитів є

напівпровідниками [6]. Як і для інших типів сполук, електричні властивості перовскитів залежать від зовнішніх електронів їх іонів, які можуть бути локалізовані в окремих атомних позиціях. Існування сильної кореляції між електричними і магнітними властивостями перовскитів здійснюється локалізованими електронами, які володіють спонтанним магнітним моментом. Перовскити, що поєднують у своєму складі рідкоземельні іони, а також іони перехідних металів, характеризуються великою різноманітністю електричних властивостей. У серії сполук LnCrO_3 (де Ln - лантаніди) LaCrO_3 є напівпровідником [6]. Для важких хромітів характерна наявність двох зон провідності. Такий тип провідності виникає завдяки високій рухливості іонів Cr^{4+} , що приводить до провідності р-типу. Зменшення провідності у важких перовскитах може бути пов'язана з пониженням ковалентності зв'язку Cr-O і підвищенням ковалентності зв'язку Ln-O [7].

Нанорозмірні порошки LaCrO_3 зі структурою перовскиту ABO_3 володіють високою температурою плавлення $\sim 2500^\circ\text{C}$, електропровідністю та хімічною стійкістю. Речовини на основі хроміту лантану, леговані добавками металів (Ca, Sr, Al, Mg, Cu, Ni, Co) в підградці лантану (позиція A) і в підградці хрому (позиція B) застосовуються для виготовлення твердооксидних паливних елементів, резистивних матеріалів, каталізаторів і елементів магнітогідродинамічних генераторів. Перспективною областю застосування хроміту лантану (LaCrO_3) з добавками легуючих компонентів є його використання в якості резистивного матеріалу для камер високого тиску, які застосовуються при дослідженні і отриманні речовин при високих температурах (до 2500°C) і тисках (до 25-27 ГПа) [8].

Порошок LaFeO_3 з ABO_3 -типом перовскитоподібної структури привертає велику увагу дослідників завдяки його широкому спектру застосування в різних передових технологіях, таких як твердооксидні паливні елементи [9], каталізатори [10], хімічні сенсори [11], фотокаталіз [12] та біосенсори [13]. Матеріали LaFeO_3 характеризуються високою стійкістю при високих та низьких температурах порівняно з іншими перовскитними матеріалами. Завдяки цим

властивостям LaFeO_3 є перспективним матеріалом для використання у високотемпературних пристроях [14].

На даний час перовскитоподібні матеріали широко використовуються для фотоперетворювачів третього покоління, так званих сонячних елементів, за рахунок можливості зниження витрат на виробництво та високу ефективність. Перовскити володіють кристалічною структурою, яка дозволяє їм ефективно поглинати світло. Крім того, їх можна змішувати з рідиною і наносити на різні поверхні – від скла до пластику – у вигляді спрею.

Сенсибілізовані перовскитні сонячні елементи викликають підвищену увагу дослідників. Змішані органо-неорганічні перовскитні сполуки характеризуються прямими міжзонними переходами, оптимальною для перетворення сонячної енергії шириною забороненої зони ($E_g = 1,5$ eV), високим коефіцієнтом поглинання, високою рухливістю носіїв струму, завдяки чому розглядаються як перспективні матеріали для створення нового класу сенсибілізованих сонячних перетворювачів [15, 16].

1.3.Методи синтезу нанорозмірних порошків перовскитів. Золь-гель метод

Поширеним методом отримання нанорозмірних матеріалів зі структурою перовскиту є золь-гель метод, що є хімічним конденсаційним методом синтезу в рідкій фазі. Золь-гель технологія передбачає отримання матеріалів з заданими хімічними і фізичними властивостями, що включає отримання золю і його перетворення в гель. Золь-гель процес дозволяє проводити синтез в оптимальних умовах з точки зору ефективності управління властивостями кінцевого продукту, який отримують у вигляді високодисперсного колоїдного розчину – золя.

Синтез нанодисперсних часток в рідкому середовищі базується на змішуванні розчинів вихідних солей (що володіють високою розчинністю) і малорозчинних сполук в ході хімічної реакції (обміну, відновлення, окислення, гідролізу). В основі синтезу наночастинок оксидів лежить процес гідролітичної поліконденсації іонів, 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. Зміна умов осадження (температура, рН, співвідношення компонентів, їх концентрація) дозволяє розширити межі регулювання фазового складу, розмірів і форми наночастинок [17].

Розглянемо етапи золь-гель методу: етап гідролізу та конденсації; етап утворення золю; етап формування гелю; етап старіння гелю; етап термообробки.

На першій стадії золь-гель процесу гідрокомплекси в залежності від їх кислотно-основних властивостей вступають в кислому чи лужному середовищі в реакцію конденсації. Формується хімічний склад продукту (співвідношення компонентів), який отримують у вигляді високодисперсного колоїдного розчину – золя. 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).

Перехід золю в гель відбувається при формуванні тривимірної сітки по всьому об'єму гелю, причому хімічна реакція поліконденсації продовжує протікати. Реакція гідролізу і конденсації є оборотними, тому термодинамічно вигідними стають процеси розриву полімерних ланцюгів з наступним їх перегрупуванням (оствальдівське визрівання гелю). 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. Старіння гелю і оствальдівське визрівання робить полімерний кістяк жорсткішим і механічно стійкішим.

Завершальною стадією синтезу матеріалу за золь-гель технологією є сушіння гелю. Метод сушіння гелів часто настільки визначає будову і властивості одержаних матеріалів, що остаточний продукт називається за типом сушіння: кріагелі, аерогелі, ксерогелі.

РОЗДІЛ II. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Методи дослідження кристалічної структури та морфології матеріалів

Х-променевий структурний аналіз – метод дослідження структури речовини, в основі якого лежить явище дифракції Х-променів на тривимірних кристалічних ґратках [18]. Кожна кристалографічна фаза дає індивідуальну дифракційну картину із заданими положеннями ліній та інтенсивністю. Дифрактограма суміші декількох фаз є результатом накладання кожної з них. Тому визначення фази чи суміші декількох фаз може бути здійснене при порівнянні досліджуваних дифрактограм з уже відомими.

При переході досліджуваних матеріалів до нанорозмірних масштабів в методі Х-променевого структурного аналізу виникають певні особливості. При зменшенні розмірів кристалітів виникає уширення дифракційної лінії та зменшення її інтенсивності. По уширенню ліній можна визначити розміри області когерентного розсіяння (ОКР), які, в деяких випадках, відповідають середньому розміру кристалітів (наночастинок), та величину мікронапруг.

Х-прменеві дифрактограми отримувалися на дифрактометрі ДРОН-3 у геометрії Бреґа-Брентано з використанням $Cu_{K\alpha}$ – випромінювання. Пучок Х-променів колімувався системою щілин Соллера, а також горизонтальними та вертикальними щілинами. Також використовувався β -фільтр. Як детектор використовувався сцинтиляційний лічильник. Реєстрація дифрактограми проводилася автоматично на ПК з кроком $2\theta = 0,05^\circ$, час експозиції точки – 6 с.

Аналітична обробка дифрактограм проводилася шляхом повнопрофільного аналізу методом Рітвельда за допомогою програми FullProf. Метод Рітвельда використовує метод найменших квадратів для уточнення і наближення теоретичної лінії всієї дифрактограми до експериментальної дифрактограми. При цьому отримуються такі дані як кількість та співвідношення фаз, параметри ґратки, розміри ОКР та мікронапруг, та ін.

Мікроструктура зразків досліджували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ).

Визначення питомої площі поверхні синтезованих матеріалів проводилося за допомогою методу адсорбції азоту при температурі 77 К на сорбометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед початком вимірювань зразки дегазувались у вакуумі при температурі 373К протягом 24 годин. Питома площа поверхні обчислювалась за допомогою методу БЕТ (теорія Брунауера, Еммета, Теллера).

Якщо тверде тіло поміщають у замкнутий простір, заповнений газом або парою при певному тиску, воно починає адсорбувати газ і маса його зростає, а тиск газу зменшується. Через деякий час тиск стає постійним P і маса тіла перестає збільшуватися. Виходячи із зниження тиску, можна розрахувати кількість адсорбованого газу.

Кількість поглиненого твердим тілом газу пропорційна масі m зразка і залежить також від температури T , тиску газу P і природи як твердого тіла, так і газу. Для даного газу, адсорбованого на певному твердому тілі при фіксованій температурі, будується ізотерма адсорбції, яка виражає співвідношення між кількістю адсорбата і тиском при постійній температурі [19]. З вигляду ізотерми адсорбції роблять висновок про площу поверхні, пористість адсорбуючого тіла і характер взаємодії між адсорбентом і адсорбатом.

2.2. Методи дослідження електричних та електрохімічних властивостей матеріалів

Імпедансний метод дає можливість досліджувати властивості фізичних і електрохімічних систем шляхом спостереження за поведінкою системи, що перебуває під дією зовнішнього впливу.

Вимірювання імпедансу здійснюється у двох режимах – потенціостатичному і гальваностатичному. У першому випадку збурюючим параметром є потенціал, а у другому – струм. Загалом для однорідного стаціонарного об'єкта імпеданс, виміряний у потенціостатичному режимі, повинен співпадати з імпедансом гальваностатичного режиму.

Електрохімічний імпеданс у загальному випадку можна представити у вигляді послідовного з'єднання омичного опору $R(\omega)$ і ємності $C(\omega)$:

$$Z = R(\omega) + \frac{1}{j\omega C(\omega)} = \operatorname{Re} Z - j \operatorname{Im} Z.$$

Графічно електрохімічний імпеданс у комплексній площині ($\operatorname{Re} Z$, $-\operatorname{Im} Z$) представляє собою частотний годограф – траєкторія, яка описується кінцем вектора $(\operatorname{Re} Z, -\operatorname{Im} Z)$ при зміні частоти ω в діапазоні окіл нуля – нескінченність [20, 21].

Імпедансна діаграма, яка відображає залежність $\operatorname{Im}(Z)(\operatorname{Re}(Z))$ у декартових координатах називається діаграмою Найквіста. Прийнято на горизонтальну вісь наносити дані для $\operatorname{Re}(Z)$, а на вісь ординат $-\operatorname{Im}(Z)$ з від'ємним знаком. Така діаграма визнана основною загальноприйнятою для електрохімічного імпедансу.

Залежності провідності матеріалу від частоти були отримані за допомогою методу спектроскопії електронного імпедансу на приладі *Autolab PGSTAT/FRA2* в інтервалі частот 10^5 - 10^{-2} Гц. Рівень сигналів, з якими працювали, знаходиться у діапазоні $5 \div 10$ мВ. Обробка отриманих залежностей проводилась за наближенням до еквівалентної електричної схеми в програмі «*ZView2*».

Метод циклічної вольтамперометрії полягає в накладенні на електрохімічну комірку трикутної розгортки постійної напруги і вимірюванні постійного струму, як функції прикладеної напруги. Метод дозволяє вивчати як пряму, так і зворотну стадію окислювально-відновної реакції [22]. Даний метод дозволяє досліджувати кінетику електрохімічних реакцій на поверхні робочого електроду. Результуюча крива – циклічна вольтамперограма, є залежністю величини струму, який протікає на електроді, від потенціалу, і дає інформацію про швидкість електродних реакцій.

РОЗДІЛ III. СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛАНТАНВМІСНИХ ПЕРОВСКІТНИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ La-Cr-Fe-O

3.1. Синтез лантанвмісних перовскитів золь-гель методом за участі автогоріння

Оксидні сполуки LaCrO_3 , $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ та LaFeO_3 були отримані за допомогою золь-гель методу за участі автогоріння. Для синтезу матеріалів використовувалися реагенти: нітрати металів $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а також лимонна кислота. Кожний з нітратів та лимонну кислоту було розчинено в дистильованій воді, молярне співвідношення яких 1:1. На рис. 3.1 схематично показано утворення досліджуваного матеріалу LaFeO_3 .

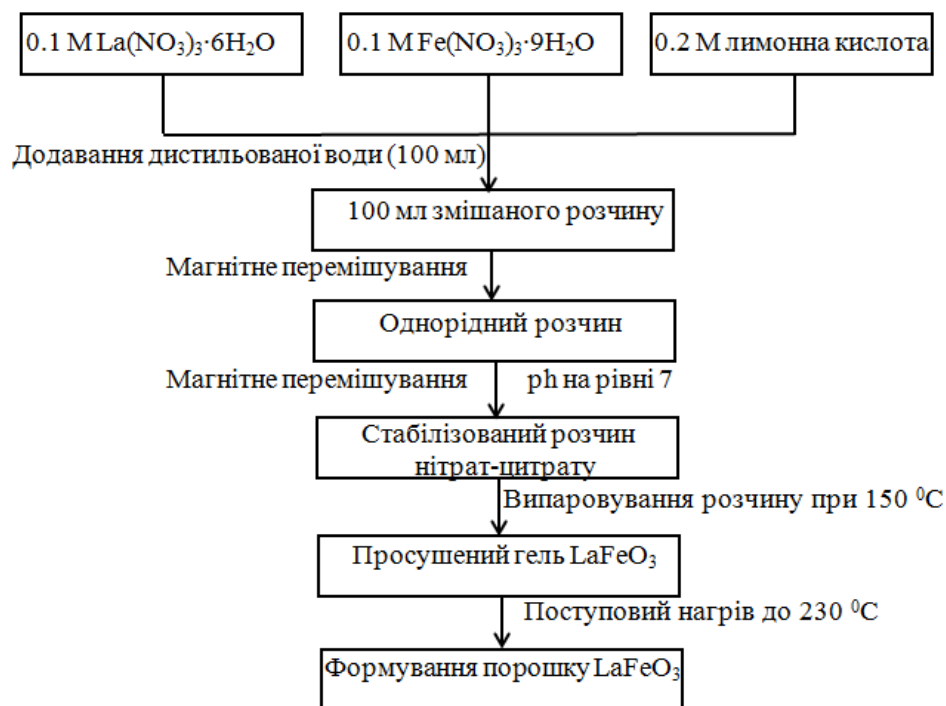
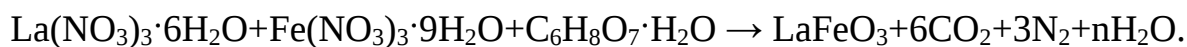
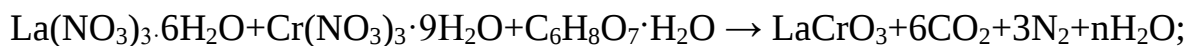


Рис.3.1. Схематичне зображення утворення порошку LaFeO_3

Сполуки LaCrO_3 та LaFeO_3 утворюються внаслідок проходження хімічних реакцій:



Для регулювання рівня рН в отримані розчини додавали 10%-й водний розчин аміаку до встановлення $\text{pH} = 7$. Отримані розчини випаровувалися при температурах 140°C (LaCrO_3) та 150°C (LaFeO_3) протягом 24 годин до повного

висихання. При подальшому нагріванні, утворених золів до 230 °С, відбувся процес автогоріння ксерогелів у результаті чого було отримано нанорозмірні порошки (рис. 3.2).



а.



б.

Рис. 3.2. Отримані нанорозмірні порошки LaCrO_3 (а) та LaFeO_3 (б).

У процесі синтезу матеріалів виявлено формування продукту горіння в центрі, а також залишки спікання частинок ксерогелю по краях посудини, як це добре видно з рис. 3.2 а для LaCrO_3 .



а.



б.

Рис. 3.3. Нанорозмірні порошки LaCrO_3 (а) та LaFeO_3 (б) після помолу.

Синтезовані матеріали мають губчасту лишайниковидібну форму. На рис. 3.3 представлено порошки LaCrO_3 (а) та LaFeO_3 (б) після помолу.

3.2. Кристалічна структура перовскитних матеріалів синтезованих золь-гель методом

Для контролю кристалічної структури на всіх етапах синтезу (коли матеріал був у твердому стані) було проведено X-променеві структурні дослідження. Експериментальні X-променеві дифрактограми висушеного ксерогелю для всіх зразків мали практично однаковий вигляд, аналогічний до представлено на рис. 3.4. Також на даному рисунку (як і на рис. 3.5) наведено результати наближення методом Рітвельда експериментальних дифрактограм теоретичними, розрахованими за допомогою програми FullProf. Дифрактограми показують відсутність фази перовскиту та наявність однієї фази нітрату амонію (IV), це демонструє те, що утворення перовскитної структури відбувається під час самозаймання даного ксерогелю.

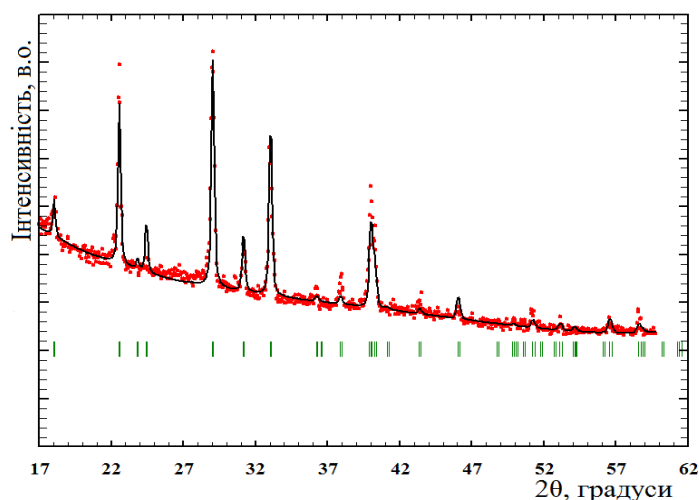


Рис. 3.4. Дифрактограма висушеного ксерогелю $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

Дифрактограми отриманого матеріалу після проведення автогоріння представлена на рис. 3.5. Аналіз дифрактограм показав, що зразки LaCrO_3 та $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ мають структуру перовскиту просторової групи симетрії Pm-3m (кубічна сингонія), а LaFeO_3 мають структуру перовскиту просторової групи симетрії Pnma (ромбічна сингонія). Всі рефлекси, що присутні дифрактограмах, є ідентифікованими, неідентифікованих піків немає, тому можна стверджувати, що синтезований матеріал є однофазним.

Нижче приведено параметри кристалічної структури по кожному з матеріалів окремо.

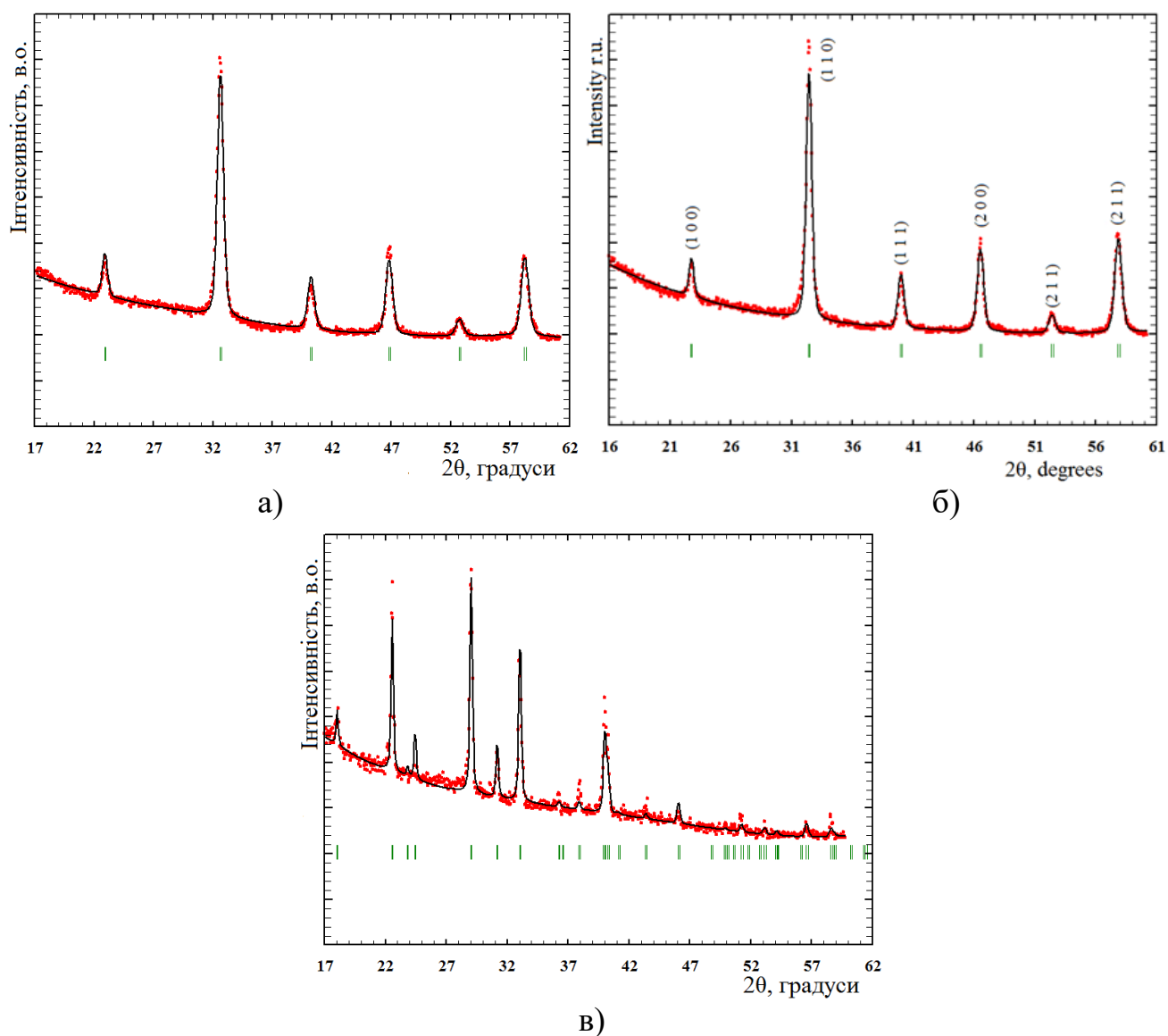


Рис. 3.5. Дифрактограма синтезованого порошку
 LaCrO_3 (а), $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (б) та LaFeO_3 (в).

LaCrO_3 : Визначена з експериментальної дифрактограми стала ґратки синтезованого матеріалу рівна $a = 3,888 \text{ \AA}$, об'єм елементарної комірки $V = 58,41 \text{ \AA}^3$, просторова група симетрії Pm-3m (кубічна сингонія). Х-променева густина матеріалу $\rho = 7,361 \text{ г/см}^3$. Визначений за уширенням дифракційних ліній середній діаметр областей когерентного розсіяння матеріалу LaCrO_3 становить 18 нм.

$\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$: Синтезований матеріал має просторову групу Pm-3m з розміром сталої ґратки $a = 3,904 \text{ \AA}$ та об'ємом комірки $V = 59,5 \text{ \AA}^3$, Х-променева густина матеріалу $\rho = 6,724 \text{ г/см}^3$. Середній розмір областей когерентного розсіяння становить 17 нм.

LaFeO₃: Для порошку LaFeO₃ визначена з X-променевих даних просторова група симетрії *Pnma* (ромбічна сингонія). Стала ґратки синтезованого матеріалу $a = 5,531 \text{ \AA}$, $b = 7,821 \text{ \AA}$, $c = 5,553 \text{ \AA}$, розрахований об'єм $V = 240,2 \text{ \AA}^3$, визначена густина матеріалу $\rho = 6,709 \text{ г/см}^3$. Середній розмір областей когерентного розсіювання становить 15 нм.

За допомогою методу адсорбції азоту при температурі його кипіння було визначено питому площу поверхні синтезованих порошків, яка становить 17,7 м²/г для LaCrO₃ та 9,5 м²/г для LaFeO₃. Якщо вважати, що частинки утвореної фази мають сферичну форму, то середній діаметр частинок d_c і питома площа поверхні S_n пов'язані співвідношенням: $d_c = \frac{6}{\rho S_n}$, де ρ – густина матеріалу. З отриманої X-променевої густини синтезованого матеріалу та вимірюваної площі поверхні встановлено, що середній розмір частинок мав би становити близько 46 нм для LaCrO₃ та 94 нм для LaFeO₃. Таким чином, можна вважати, що частинки, в середньому, складаються з багатьох областей когерентного розсіювання.

Підтвердженням вище сказаному є отримані за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ) зображення, синтезованого порошку LaFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃ (рис. 3.6) Середній розмір частинок становить близько 40-60 нм.

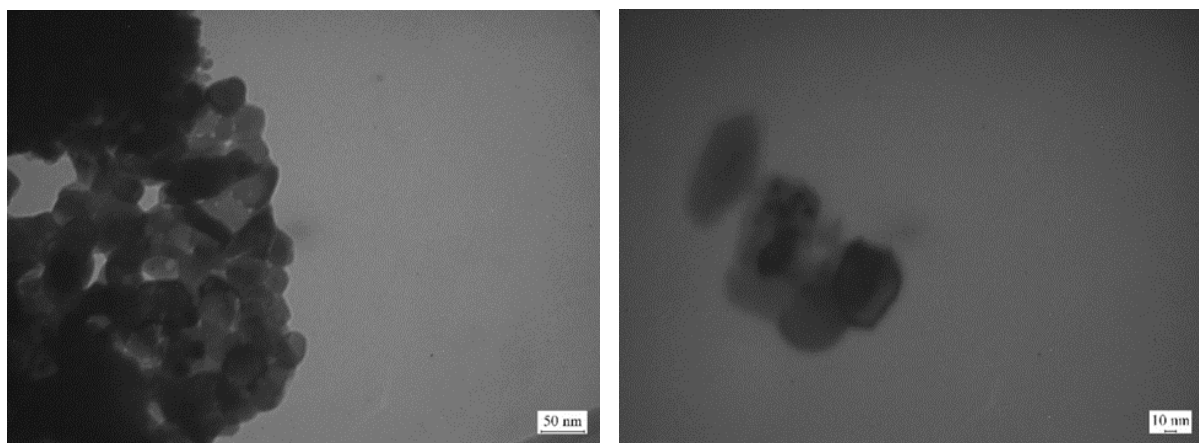


Рис. 3.6. ТЕМ-зображення синтезованого порошку LaFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃.

Як підсумок можна сказати, що синтезовані за допомогою золь-гель методу за участі автогоріння зразки мають структуру перовскиту, є однофазними, з розмірами областей когерентного розсіювання 15-20 нм та розмірами частинок 40-60 нм.

3.3. Використання лантанвмісних перовскитних матеріалів у приладах генерації та накопичення електричної енергії.

Отримані в роботі матеріали було апробовано в якості катодного матеріалу для літєвих джерел струму, електродного матеріалу для електрохімічних суперконденсаторів та сонячних елементів. У даній роботі приводимо результати дослідження тих матеріалів, який проявили себе найкраще в тому чи іншому застосуванні.

3.3.1. Електродний матеріал для електрохімічних суперконденсаторів

Результати даного параграфу опубліковані в статті [23] в журналі, що входить в б.д. Scopus та Web of Science.

Електрохімічне дослідження отриманого матеріалу здійснювали використовуючи триелектродну комірку з 6М електролітом КОН. Триелектродна комірка складалася з робочого електрода (складається з композиту досліджуваного матеріалу в нікелевій сітці (площа 1 cm^2)), електрода порівняння (Ag / AgCl), та протоелектрода (платиновий дріт) (рис. 3.7). Композит досліджуваного матеріалу складався з 85% активного матеріалу, 10% ацетиленової сажі та 5% фториду полівінілідену, змішаного з п-метилпіроліденом, та висушеного при 300 K протягом 3 годин. Електрохімічне дослідження проводили на спектрометрі Autolab PGSTAT / FRA-2 в гальваностатичному та потенціодинамічному режимах.



Рис. 3.7. Триелектродна комірка

Типові асиметричні криві циклічних вольтамперограм для електрода $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ в електроліті 6М КОН у діапазоні потенціалів від 0,0 до 0,5 В при швидкості сканування від 0,5 до 16 мВ/с показані на рис. 3.8. Криві циклічних вольтамперограм демонструють відхилення від класичної електрохімічної поведінки подвійного шару, а окислювально-відновлювальні піки при $\approx 0,28$ В підтверджують псевдоконденсаторні характеристики. Видно зростання пікових густин струму при лінійному збільшенні швидкості сканування, що демонструє достатню швидкість іонного та електронного транспортування під час окисно-відновної реакції в електроліті. В діапазоні швидкостей сканування від 0,5 до 16 мВ/с не спостерігалось зсуву піків, які відповідають окисно-відновним реакціям, що означає хорошу стабільність матеріалу і низький внутрішній опір [24, 25]. Піки поблизу 0,35 В на окислювальній гілці відповідають окисленню Fe^{2+} до Fe^{3+} за рахунок інтеркаляції іонів кисню у вакансії кисню [24].

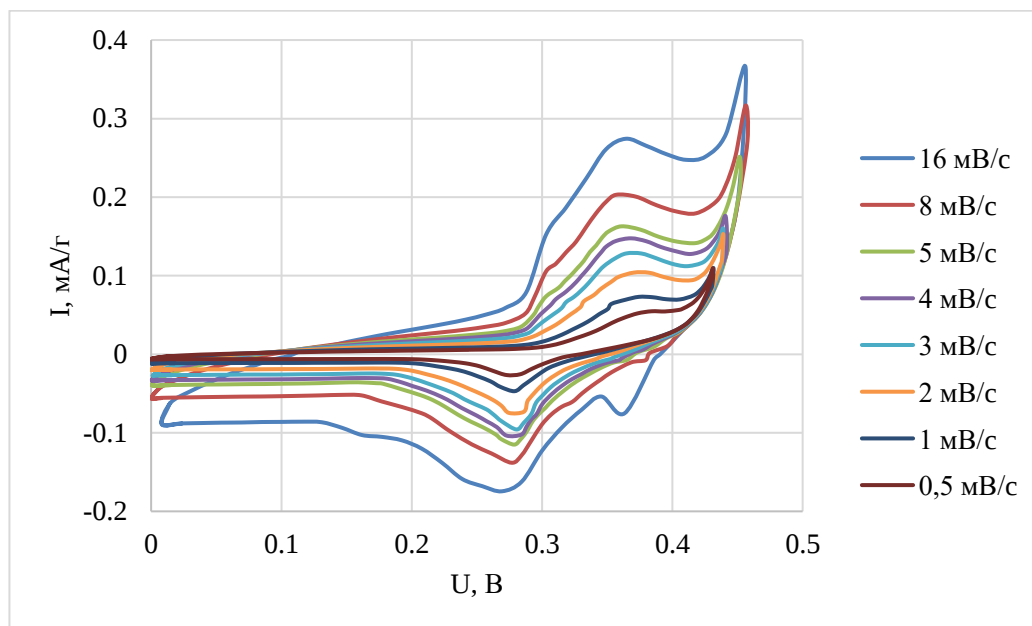


Рис. 3.8. Циклічні вольтамперограми системи $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3/\text{KOH}$ для швидкості сканування від 0,5 до 16 мВ/с.

На рис. 3.9 показана залежність питомої ємності від швидкості сканування досліджуваного матеріалу $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Як бачимо, спостерігається нелінійне зменшення питомої ємності зі збільшенням швидкості сканування. Максимальна питома ємність становить 16,3 Ф/г при швидкості сканування 0,5 мВ/с. Питома

ємність (C) складається з двох частин, перша частина – це ємність подвійного електричного шару (C_{DEL}), а друга – ємність окисно-відновних реакцій (C_F) [25]. З поданих кривих на рис. 3.8 можна зробити висновок, що основна частина ємності $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ обумовлена проходженням окисно-відновних реакцій.

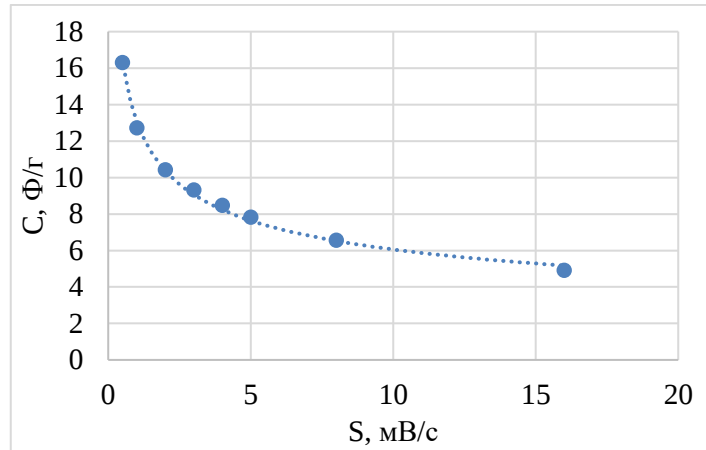


Рис. 3.9. Питома ємність системи $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3/\text{KOH}$ для швидкості сканування від 0,5 до 16 мВ/с.

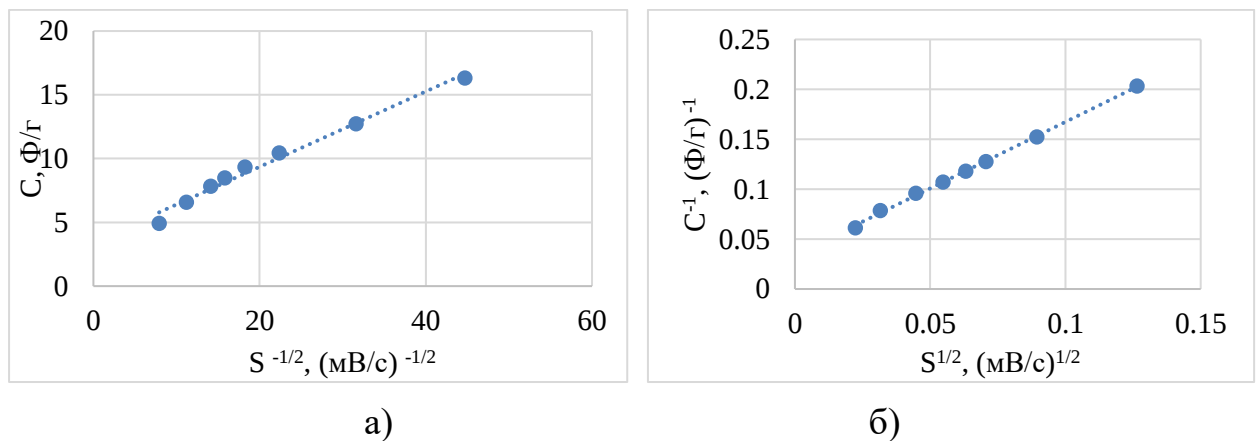


Рис. 3.10. Залежність питомої ємності C від $s^{-1/2}$ (а) та C^{-1} від $s^{1/2}$ (б) для $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

З кінетичної моделі [26], дифузний компонент (C_F) залежить від швидкості сканування, оскільки це функція часу реакції, а швидкість сканування обернена до часу дифузії. У разі лінійної дифузії можна скористатися рівнянням $C = C_{(s=\infty)} + a\sqrt{s}$, де $C_{\text{DEL}} = C_{(s=\infty)}$, a – стала. На рис. 3.10, а показано лінійно залежність питомої ємності (C) від $s^{-1/2}$, звідки можна визначити C_{DEL} екстраполяцією цієї лінії на вісь Y . Таким чином, ємність подвійного електричного шару C_{DEL} становить 3,44 Ф/г. Крім того, можна екстраполювати

залежність питомої ємності від швидкості сканування на іншу сторону s (тобто при прямуванні швидкості сканування до 0), де $1/C$ зменшується лінійно з $s^{1/2}$, тому можна використовувати таке рівняння $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{s=0}} = b\sqrt{s}$, де b – стала [25]. На рис. 3.10, б показана залежність C^{-1} від $s^{1/2}$ для отриманого $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, екстраполяція цієї залежності на вісь Y дозволила отримати максимум питомої ємності C 29.26 Ф/г. Внесок окисно-відновних реакцій у питому ємність становить 88%, що підтверджує наше припущення про основний вклад у ємність саме псевдоємності.

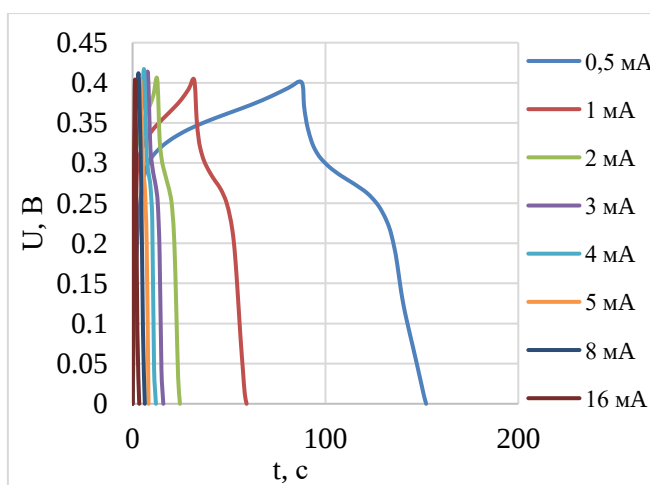


Рис. 3.11. Криві заряду-розряду $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ у вікні потенціалу від 0 до 0,4 В при різних струмах

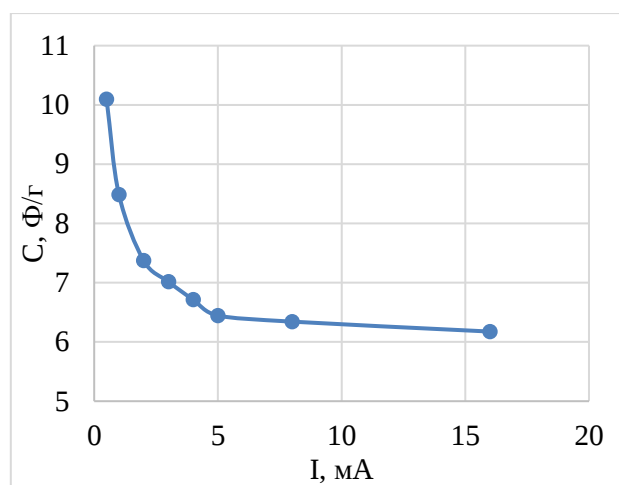


Рис. 3.12. Питома ємність $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, виміряна з розрядної частини кривих розряду заряду.

На рис. 3.11 показані криві заряду-розряду електрохімічної системи на основі електрода $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. Наявність ділянок розрядних кривих з різними кутами нахилу вказують на різні механізми накопичення електричної енергії. Для розрахунку величини питомої ємності (C_m) використовувалася формула: $C_m = \frac{C}{m} = \frac{I\Delta t}{\Delta U m}$, де I (мА) – струм розряду, Δt (с) – час розряду, ΔU (В) – потенціал під час розряду, і m (г) – маса активного матеріалу всередині електрода [25].

Значення питомої ємності (C_m) представлені на рис. 3.12. Як бачимо, ємність зменшується при збільшенні струму розряду. Це можна пояснити тим, що іонам не вистачає часу, щоб повністю досягнути поверхні електрода і взяти

участь у окисно-відновних реакціях. Максимум питомої ємності 10,1 Ф/г отримується при струмі розряду 0,5 мА.

Для вивчення електричних властивостей було проведено електронно-імпедансну спектроскопію в діапазоні частот 10^5 - 10^{-2} Гц. Діаграми Найквіста при різних значеннях потенціалу показані на рис. 3.13. Діаграма Найквіста для електродного потенціалу -1 В складається з малого півкола при високих частот і прямої лінії на низьких частотах. Півколо є результатом споживання енергії для транспортування іонів через перовскитну структуру, а пряма відповідає пропускну здатності подвійного електричного шару.

При зміні потенціалу електрода від -1 В до -0,3 В відбувається випрямлення півкола та збільшення опору. Під час подальшого збільшення потенціалу від -0,3 В до 0,5 В опір зменшується, і ділянки повертаються до вихідного виду з двох частин.

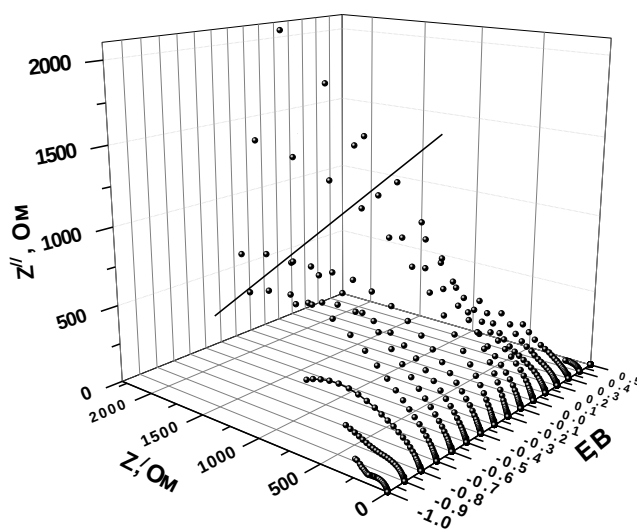


Рис. 3.13. Діаграми Найквіста $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

Для отримання електричних параметрів матеріалу використовувалося рівняння Мотта-Шоткі [27]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 A^2 e N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right),$$

де ε і ε_0 – діелектрична проникність і діелектрична стала, e – заряд електрона, A – площа поверхні визначена методом ВЕТ, N_D – концентрація носіїв заряду, E і

E_{fb} - електродний потенціал і потенціалу плоскої зони, T – абсолютна температура, k_B – стала Больцмана. Лінійне наближення частини з низьким потенціалом дозволяє розрахувати потенціал плоскої зони (E_{fb}), а нахил кривої відповідає типу провідності. Діаграми Мотта-Шоткі представлені на рис. 3.14, їх можна розділити на дві частини з різним типом провідності: від -1 В до -0,3 В та -0,2 В до 0,5 В з тією ж точкою поділу, що і ділянки Найквіста. Перша область відповідає n типу провідності з $E_{fb} = -1$ В, а друга область відповідає p -типу провідності з $E_{fb} = 0,16$ В.

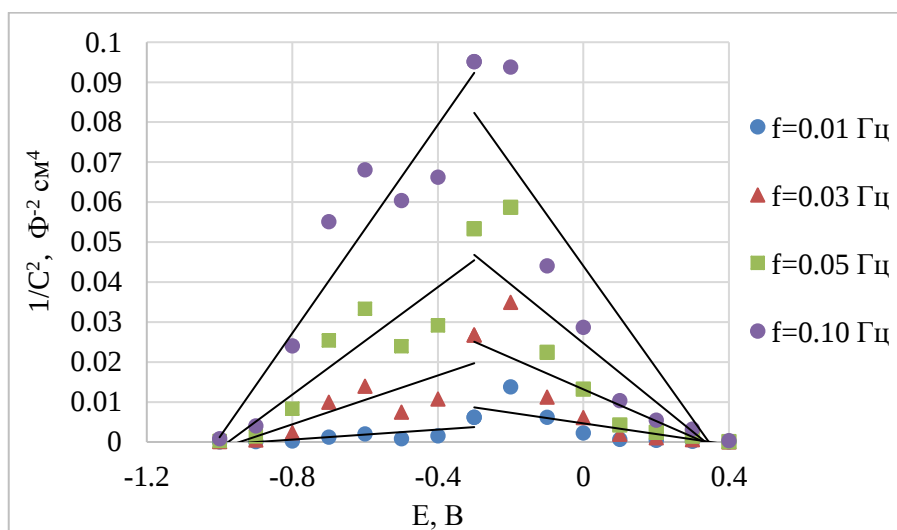


Рис. 3.14. Діаграми Мотта-Шотткі $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

Таким чином, отриманий нанорозмірний матеріал $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ можна використовувати як електродний матеріал, в якому 88% питомої ємності забезпечується окисно-відновними реакціями. Також встановлено, що $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ демонструє різні типи провідності залежно від прикладеного потенціалу.

3.3.2. Катодний матеріал для літєвих джерел струму

Для визначення електричних властивостей матеріалу були приготовлені пресовані таблетки з чистого перовскитного порошку. З таблеток формувались комірки, та проводились вимірювання за кімнатної температури (рис. 3.15).

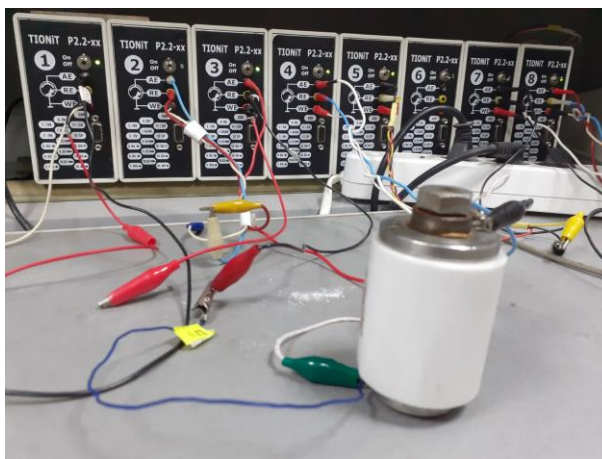


Рис. 3.15. Макет джерела струму.

Методом спектроскопії електронного імпедансу в діапазоні частот 10^5 - 10^{-2} Гц були отримані залежності провідності від частоти струму (рис. 3.16), та крива Найквіста (рис. 3.17).

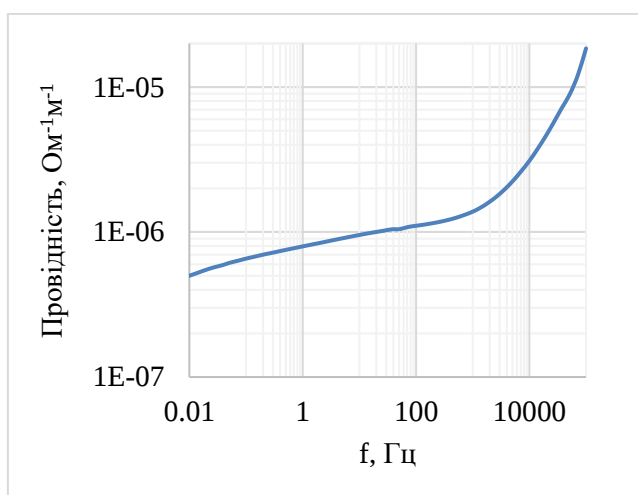


Рис. 3.16. Залежність питомої провідності від частоти струму для LaFeO_3 .

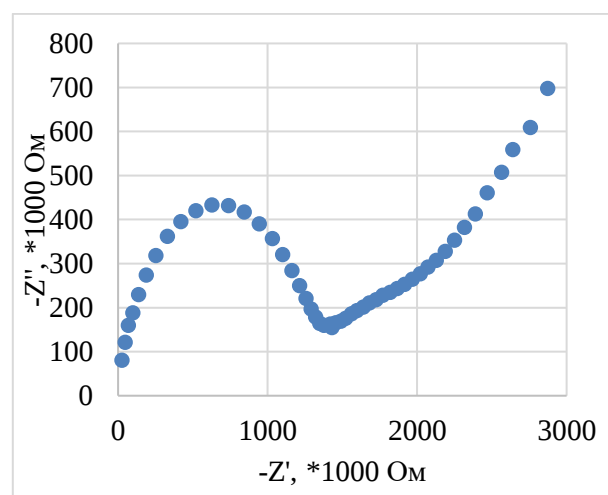


Рис. 3.17. Експериментальна крива Найквіста для LaFeO_3 .

Синтезований матеріал має мозаїчну мікроструктуру, це пояснює збільшення провідності з ростом частоти струму. Частинки матеріалу, формуються кристалітами, провідність яких значно перевищує провідність міжзеренних границь.

Форма кривої Найквіста рис. 3.17 свідчить про подвійний механізм провідності синтезованого матеріалу. Високочастотна ділянка є вираженою дугою півкола, що відповідає електронній провідності матеріалу, а друга частина кривої свідчить про іонний характер провідності даної структури.

З синтезованого матеріалу були виготовлені катоди для макетів літієвих джерел струму. Для збільшення провідності синтезований порошок змішувався з ацетиленовою сажею, а також з ацетиленовою суспензією для зв'язування у пропорції 17:2:1. Далі суміш у вигляді суспензії наносилась на витравлені алюмінієві плівки. Далі катод висушувався протягом доби. З висушених катодів в герметичному осушеному боксі складались макети літієвих джерел струму для досліджень. Електролітом у створених макетах виступав 1 М розчин LiBF_4 в γ -бутир-олактоні. Катодна гальваностатична крива розряду наведена на рис. 3.18.

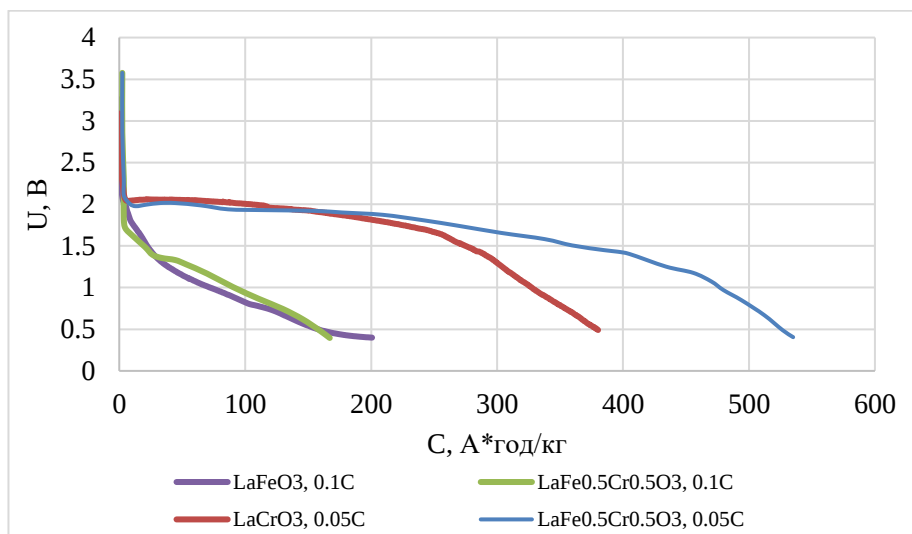


Рис. 3.18. Розрядна крива отримана в гальваностатичному режимі.

Досліджуваний макет показав питому розрядну ємність порядку 157 А·год/кг при спаді напруги до 0,5 В та при струмі в 0,1С, що є хорошим результатом для матеріалу з великою молярною масою та невеликою питомою площею поверхні. Розрядна крива має характерний вигляд: різкий спад потенціалу від початкового значення в 3,1 В до 1,5 В, і наступне повільне зменшення потенціалу до повного розряду. Перша ділянка характеризує процеси зміни заряду подвійного електричного шару і повільного відновлення

електроліту. На другій ділянці відбувається накопичення іонів літію на поверхні матеріалу та інтеркаляції іонів літію в структуру перовскиту.

Дана розрядна крива узгоджується з результатами роботи [28], де приведені розрядні криві для $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ та роботи [29], де приведена розрядна крива LaCrO_3 .

Для порівняння продуктивності різних пристроїв генерації та накопичення енергії використовують діаграму Рагоне (рис. 3.19), яка показує узагальнення сучасного стану ринку електрохімічних джерел струму. Площа під розрядною кривою – це питома енергія, яка для LaFeO_3 рівна $185 \text{ В} \cdot \text{А} \cdot \text{год/кг}$, час розряду близько 17,5 годин. Розраховавши із розрядних кривих питому потужність, на діаграму Рагоне можна позначити область для розглянутих перовскитних матеріалів (червоний еліпс), яка потрапляє в зону літєвих джерел живлення. Це дає підстави сказати, що матеріал є хорошим для подальшого використання в якості катодів для джерел накопичення та генерації електричної енергії.

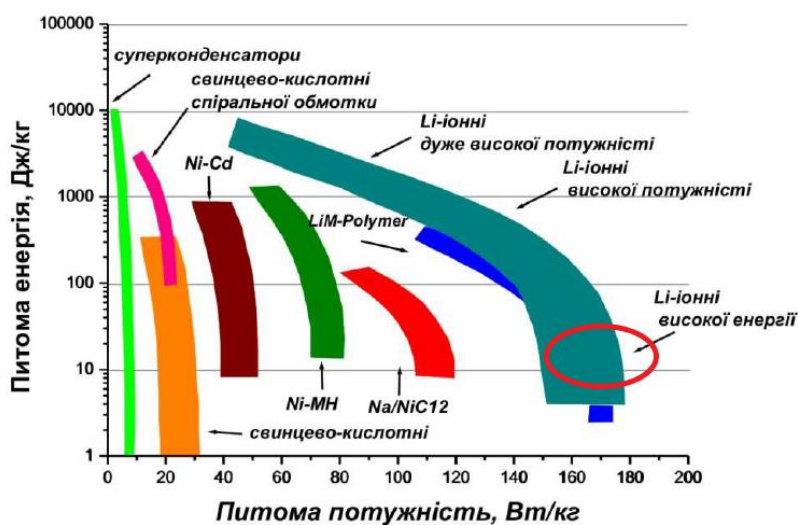


Рис. 3.19. Діаграма Рагоне

3.3.3. Електродний матеріал сонячних елементів

Як електродний матеріал для сонячних елементів найкраще проявив себе зразок LaFeO_3 .

За допомогою спектральних досліджень було визначено ширину забороненої зони напівпровідника за аналізом оптичного спектру поглинання.

Перед використанням перовскитного матеріалу в якості електродного матеріалу для сонячних елементів було проведено його спектральні дослідження.

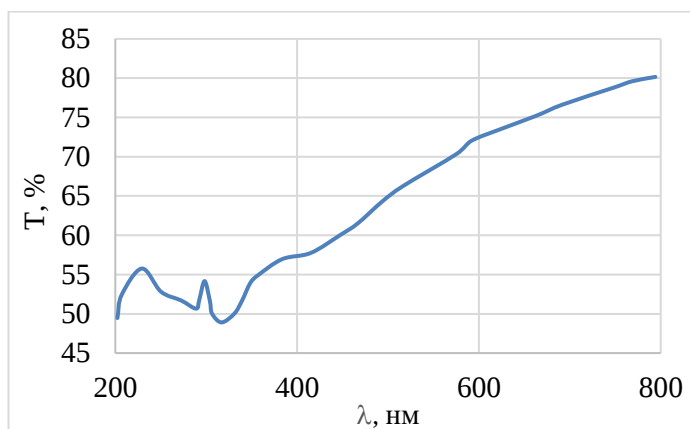


Рис. 3.20. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання $T(\lambda)$ для LaFeO_3 .

Отримавши спектральну залежність коефіцієнта пропускання T від довжини хвилі λ для досліджуваного зразка в діапазоні довжин хвиль 200-800 нм, було побудовано графік залежності $T(\lambda)$ (рис. 3.20), з якого видно, що зміна пропускання є максимальною в області довжин хвиль 600-800 нм.

Оскільки, величина α у напівпровідникових матеріалах змінюється в широких межах (від 10^{-2} до 10^5 см^{-1}), тому при вимірюванні коефіцієнта поглинання підбиралася така товщина зразка, щоб його оптична густина $D = \alpha \cdot d$ була порядку 1. Користуючись виразом $\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T}$, який дає можливість по виміряним значенням френелівського коефіцієнта відбиття R , коефіцієнта пропускання T і товщини шару d визначити коефіцієнт поглинання, і припускаючи, що для досліджуваного матеріалу LaFeO_3 домінуючими є прямі дозволені переходи, було визначено ширину забороненої зони досліджуваного матеріалу LaFeO_3 , що в даному випадку становить 2,34 еВ.

При дослідженні застосування LaFeO_3 , в якості електродного матеріалу сонячних елементів було складено тестову модель фотогальванічного перетворювача. Схема компонування сенсibilізованих барвником сонячних елементів на основі перовскиту LaFeO_3 зображена на рис.3.21. Оксидна плівка LaFeO_3 покрита моношаром органічного барвника, характеризується широкою областю

поглинання (від УФ до ближньої ІЧ областей спектру) і дозволяє захопити 60-80% фотонів сонячного випромінювання.

Поглинаючи фотон, молекула барвника-сенсibilізатора, хемосорбованого на поверхні нанодисперсного широкозонного оксидного напівпровідника (НП), переходить в збуджений стан, що відповідає переносу електрона з найвищої заповненої молекулярної орбіталі на найнижчу незаповнену орбіталь. Релаксація збудженого стану молекули барвника відбувається через інжекцію електрона в зону провідності НП, який виступає в ролі транспортного середовища. З НП електрони переходять на колектор зарядів – фронтальний електрод, яким служить скляна пластинка, покрита провідним прозорим оксидом ($\text{SnO}_2:F$). Склянна пластинка з нанесеним покриттям $\text{SnO}_2:F$ попередньо травилася в розчині соляної кислоти ($\text{pH}=4$) протягом 30-90 хв. В подальшому готувалася колоїдна паста, яка являла суміш $\text{LaFeO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}/$ вода/ ПАВ. Паста наносилася на підкладку скло / $\text{SnO}_2:F$. Після просушування на повітрі осаждена плівка відпалювалася при температурі 200°C протягом 1 години для створення омичного контакту ортофериту лантану / плівка $\text{SnO}_2:F$. В якості протиелектрода застосовувалися пластини $\text{SnO}_2:F$ / скло, на провідній стороні яких механічним методом наносився графітовий порошок. Відстань між електродами контролювалася з допомогою поліпропіленової стрічки товщиною 45-60 мкм. Фотографії типових плівок, отриманих за цією технологією, представлено на рис.3.22. Площа плівки становила 6 см^2 .

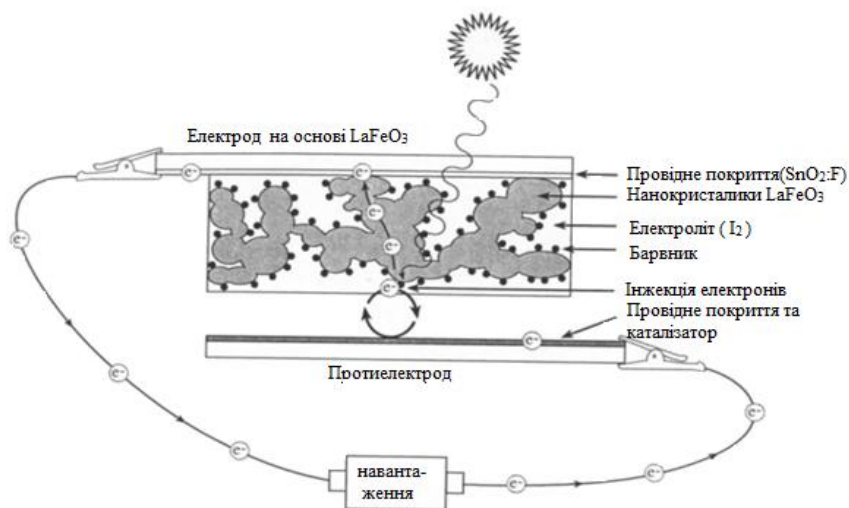
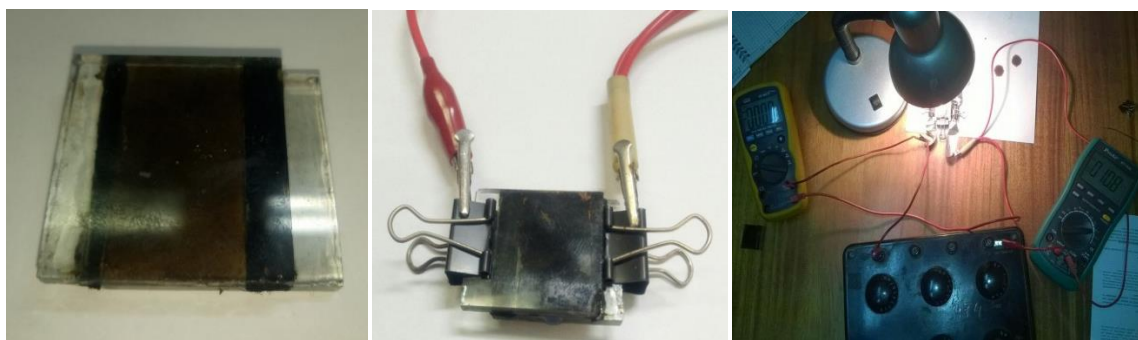


Рис.3.21. Принцип роботи сенсibilізованих барвником сонячних елементів.

Для збільшення спектру поглинання використовувався антоціановий барвник. Фотоіндукований перехід зі збудженого світлом барвника є основним етапом роботи багатьох систем призначених для перетворення світла в енергію. В якості електроліту застосовувався LiBF_4 (0,5:0,05:1 моль/л) в γ -бутирилактоні. Моделювання сонячного випромінювання здійснювалося з допомогою лампи розжарювання (споживана потужність 100 Вт). Потужність падаючого випромінювання на одиницю площі становила 180 Вт/м^2 .



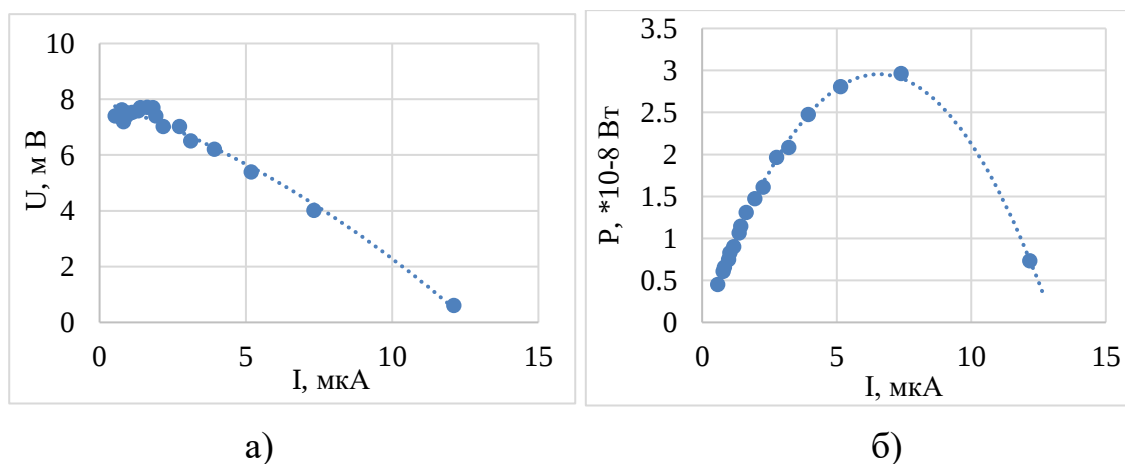
а)

б)

в)

Рис. 3.22. Тестова модель фотогальванічного перетворювача на основі LaFeO_3 сенсibilізованого антоціаніновим барвником (а), при включенні в електричне коло (б) та при навантаженні лампи розжарювання (в).

Вольт-амперна характеристика зразка на основі LaFeO_3 сенсibilізованого барвником сонячного елемента загалом є типовою (рис.3.23, а).



а)

б)

Рис. 3.23. Енергетичні характеристики сонячного елемента на основі LaFeO_3 : вольт-амперна характеристика (а) і залежність потужності від сили струму (б).

Для визначення числових характеристик, сконструйованого пакету сенсibilізованого барвником сонячного елемента, було побудовано залежність потужності від сила струму (рис.3.23, б). Апроксимуючи експериментальні точки параболічною функцією, було отримано значення електрорушійної сили сенсibilізованого барвником сонячного елемента та його внутрішнього опору, які для застосованих умов експерименту становлять: $\varepsilon = 0,010 \pm 0,002$ В, $r = 704 \pm 1$ Ом. Коефіцієнт корисної дії фотовольтаїчного перетворення становив 0,013%.

Хоча отримані значення є досить малі, однак тут показано принципову можливість побудови фотогальванічного перетворювача на основі LaFeO_3 . Одним із шляхів підвищення вище вказаних параметрів є виготовлення багатошарових структур.

ВИСНОВКИ

1. Складні оксиди системи La-Cr-Fe-O з перовскитоподібною структурою були синтезовані золь-гель методом за участі автогоріння. Середній розмір областей когерентного розсіювання складає 15-20 нм. Синтезовані матеріали LaCrO_3 та $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ мають просторову групу симетрії $Pm-3m$, а LaFeO_3 має просторову групу симетрії $Pnma$.
2. Використовуючи метод імпедансної спектроскопії встановлено, що:
 - Отримані матеріали характеризуються різними домінуючими механізмами провідності в різних частотних діапазонах. Збільшення провідності з ростом частоти є наслідком мозаїчної мікроструктури досліджуваного матеріалу.
 - Нанорозмірний матеріал $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ демонструє різні типи провідності залежно від прикладеного потенціалу. Отримані значення потенціалу плоских смуг становлять -1,00 В та 0,16 В для n-типу та p-типу провідності відповідно.
3. Показано можливість використання нанорозмірних лантанвмісних матеріалів зі структурою перовскиту як катодних матеріалів для літєвих джерел струму і електродних матеріалів для електрохімічних суперконденсаторів та сонячних елементів, зокрема:
 - Нанорозмірний матеріал $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ використовувався як електродний матеріал для електрохімічних суперконденсаторів і продемонстрував питому ємність до 16 Ф/г при швидкості сканування розряду 0,5 мВ/с. Встановлено, що розрахований максимум питомої ємності становить 29 Ф/г, де 88% цієї величини – ємність, пов'язана з проходженням окисно-відновних реакцій.
 - Нанорозмірний матеріал LaFeO_3 використовувався як катод літєвого джерела струму і продемонстрував питому розрядну ємність порядку 157 А·год/кг при спаді напруги до 0,5 В та при струмі в 0,1С.
 - Нанорозмірний матеріал LaFeO_3 використовувався як електродний матеріал для побудови пакета сенсibilізованого барвником сонячного елемента. Показано принципову можливість побудови фотогальванічного перетворювача на основі LaFeO_3 .

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Tilley R. J. D. Perovskites: Structure-Property Relationships. UK: John Wiley & Sons, 2016. 328 p.
2. Coey J. M. D., Viret M., von Molnar S. Mixed-valence manganites. *Adv. Phys.* 1999. Vol. 48, № 2. P. 167–293.
3. Opel M. Spintronic oxides grown by laser-MBE. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2012. Vol. 45. P. 033001.
4. Mitchell R. H. Perovskites: Modern and Ancient. *Thunder Bay: Almaz Press Inc.* 2002. V. 3. 249 p.
5. Pena M. A. G., Fierro J. L. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 1981 - 2017.
6. Ishihara T. LaCrO₃-Based Perovskite for SOFC Interconnects Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells. *Fuel Cells and Hydrogen Energy.* 2009. P. 285 - 296.
7. Khattak C. P., Wang F. Y., Gschneider Jr. K. A. et al. In Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths. *North-Holland Publisher: Amsterdam.* 1979. V. 3. P.525.
8. Анохин А. С., Стрельникова С. С., Андрианов Н. Т. и др. Получение золь-гель методом и свойства нанодисперсных порошков легированного хромита лантана. *Неорганические материалы.* 2013. Т. 49, № 9. С. 1003 - 1007.
9. Minh N.Q. Ceramic Fuel Cells. *JACerS.* 1993. V. 76. P. 563 – 588.
10. Arendt E., A. Maione A., Klisinska A. et al. Structuration of LaMnO₃ perovskite catalysts on ceramic and metallic monoliths: Physico-chemical characterisation and catalytic activity in methane combustion. *Appl. Catal. A.* 2008. V. 339. P. 1 - 14.
11. Zhang L., Hu J., Song P. et al. Electrical properties and ethanol-sensing characteristics of perovskite La_{1-x}Pb_xFeO₃. *Sens. Actuat. B.* 2006. V. 114. P. 836 - 840.
12. Su H., Jing L., Shi K. et al. Synthesis of large surface area LaFeO₃ nanoparticles by SBA-16 template method as high active visible photocatalysts. *J. Nanopart. Res.* 2010. V. 12. P. 967 - 974.

-
13. Wang G, Sun J, Zhang W. et al. Simultaneous determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid with LaFeO₃ nanoparticles modified electrode. *Microchim. Acta*. 2009. V. 164. P. 357 - 362.
14. Fossdal A., Einarsrud M. -A., Grande T. J. Mechanical properties of LaFeO₃ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. V. 25. P. 927 – 933.
15. Snaith H. J. Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. V. 4. P. 3623 - 3630.
16. Бересток Т. О., Опанасюк А. С. Перовскітні поглинаючі шари для сенсифілізованих сонячних елементів. *Лашкарівські читання 2014: Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників. (Київ, 2-4 квітня 2014 р.)*. К, 2014. 128 с.
17. Максимов А. И., Мошников В. А., Таиров Ю. М., Шилова О. А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов: монография. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2007. 156 с.
18. Blake A. J., Cole J. M., Evans J. S., Main P., Parsons S., Watkin D. J. Crystal structure analysis: principles and practice. *OUP Oxford*. 2009. V. 13. P. 251 - 263.
19. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
20. Li T., Li L., Yu L., Cao et al. Reversible Three-Electron Redox Behaviors of FeF₃ Nanocrystals as High-Capacity Cathode-Active Materials for Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem.* 2010. V. 114. P. 3190 - 3195.
21. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б. и др. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 336 с.
- 22 Bard A. J., Faulkner L. R. Electrochemical methods. Fundamentals and applications. N.Y.: John Wiley & Sons, 2001. 850 p.
- 23 Yaremiy I.P., Mokhnatskyi M.L., Kolkovskyi P.I., Mokhnatska L.V., Yaremiy S.I., Kachmar A.I., Kh.P. Cherkach Promising Cathode Material for Supercapacitors LaFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃ Perovskite Nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020, V. 21, N4. P.635-639.

-
24. Hussain S., Javed M. S., Ullah N. et al. Unique hierarchical mesoporous LaCrO_3 perovskite oxides for highly efficient electrochemical energy storage applications. *Ceramics International*. 2019. Vol. 45, N12. P. 15164-15170.
25. Ostafiychuk B. K., Kolkovska H. M., Yaremiy I.P., Rachiy B.I., Kolkovskyi P. I., Ivanichok N. Y. and Yaremiy S. I. Synthesis and Electrochemical Properties of LaMnO_3 Perovskite Nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21, N2. P. 219 - 226.
26. Xu M., Kong L., Zhou W. and Li H. Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of $\alpha\text{-MnO}_2$ Hollow Spheres and Hollow Urchins. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007. V. 111(51). P. 19141-19147.
27. Kachmar A.I., Boichuk V.M., Budzulyak I.M., Kotsyubynsky V.O., Rachiy B.I. and Lisovskiy R.P. Effect of synthesis conditions on the morphological and electrochemical properties of nitrogen-doped porous carbon materials. 2019. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. V. 27(9). P. 669 -676.
28. Яремій І. П., Мохнацький М. Л., Мохнацька Л. В., Яремій С. І., Качмар А. І. Перспективний катодний матеріал для літійових джерел струму $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2017. Т. 18, № 4. С. 444-448.
29. Остафійчук Б. К., Мохнацький М. Л., Яремій І. П., Мохнацька Л. В., Бушкова В. С., Луцась А. В. Синтез, структура та електрохімічні властивості нанорозмірного порошку LaCrO_3 . *Науковий вісник Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича. Серія: фізика, електроніка*. 2015. Т. 4, Вип. 1. С. 67-71.