

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 ($100\text{--}200\text{ нм}$) характеризуються зразки LaMnO_3 , синтезовані при нейтральному рівні рН 7, а частинки отримані у кислому (рН 2) та лужному (рН 9) середовищах мають розміри $40\text{--}60\text{ нм}$ 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 $15\text{--}25\text{ нм}$. 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 ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) 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°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 $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ та вуглецевих матеріалів. Встановлено залежність між зміною pH 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 (pH 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 комірі 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 активований вуглець/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-променевий 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 $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ 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 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ 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].