

УДК 546.3+621.355

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФАЗИ



В. Кордан*, О. Заремба, П. Демченко, В. Павлюк

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: vasyk.kordan@lnu.edu.ua

Методами рентгенівської дифракції порошку, скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної та рентгенфлуоресцентної рентгенівських спектроскопій вивчено склад та властивості катодного матеріалу на основі $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$ (структурний тип GdFeO_3 , просторова група $Pnma$). Фазу-включення на основі ромбічного перовскіту $\text{Li}_x\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$ ($x = 0,088$) синтезовано електрохімічним методом. Унаслідок включення літію у вільний простір структури зростає розмір елементарної комірки: $a = 5,4054(10) \rightarrow 5,4050(5) \text{ \AA}$, $b = 7,5477(16) \rightarrow 7,5520(8) \text{ \AA}$, $c = 5,3552(10) \rightarrow 5,3567(5) \text{ \AA}$, $V = 218,48(7) \rightarrow 218,65(4) \text{ \AA}^3$. Розмір сфероподібних мікрочастин у вихідному зразку сягає від 0,3 до 2,5 мкм. Поверхня електрода активно адсорбує компоненти електроліту, внаслідок чого утворюються блокоподібні агрегати розміром 2–4 мкм. Розмір частинок у агрегатах є в інтервалі 100–300 нм. Загальний склад електрода (згідно з рентгенівськими спектральними методами) до та після електрохімічних процесів практично не змінюється і становить $\text{Ca}_{9,8}\text{Sm}_{9,5}\text{Mn}_{21,3}\text{O}_{59,4}$ та $\text{Ca}_{9,5}\text{Sm}_{9,3}\text{Mn}_{21,1}\text{O}_{60,1}$, відповідно.

Ключові слова: складні оксиди, структура ромбічного перовскіту, катодний матеріал, літій-іонні акумулятори.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.143>

1. Вступ

Структурний тип CaTiO_3 , який ще називають “ідеальним або недеформованим” перовскітом, є одним із найбільш поширених серед неорганічних сполук. Елементарна комірка є кубічною та містить усього п’ять атомів, що мають фіксовані координати (символ Пірсона $cP5$, просторова група $Pm-3m$) [1]. Толерантність цієї структури є надзвичайно великою. Однак повне або часткове заміщення атомів металічних елементів часто призводить до деформації “ідеальної” кубічної структури та супроводжується пониженням симетрії до гексагональної, тетрагональної, ромбічної тощо [2]. Остання трапляється найчастіше, а структуру типу GdFeO_3 , головню називають “деформованим або ромбічним” перовскітом (символ Пірсона $oP20$, просторова група $Pnma$). Сполуки родини перовскіту активно вивчають уже довше як півстоліття, оскільки спектр їхнього практичного застосування є надзвичайно широким: від матеріалів з колосальним магнетоопором до сонячних батарей [3–9]. Зокрема перспективним є вивчення перовскітів, що містять у своєму складі лужно-, рідкісноземельні та перехідні метали, з точки зору електрохімічних властивостей та розробки на їхній основі електродних матеріалів для джерел енергії. Наприклад, у [10–11] наведено характеристики та параметри

перовскітів як електродів для літій-іонних батарей. Цікаві та перспективні характеристики демонструють високоентропійні системи, наприклад, $[(\text{Bi}, \text{Na})_{1/5}(\text{La}, \text{Li})_{1/5}(\text{Ce}, \text{K})_{1/5}\text{Ca}_{1/5}\text{Sr}_{1/5}]\text{TiO}_3$ [12]. Такі об'єкти зазвичай містять декілька елементів, що можуть перебувати у змішаних ступенях окиснення для стабілізації структури. У нашій роботі ми також маємо окисно-відновну систему $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$, що має впливати на дифузію літію в об'ємі твердої фази. На електрохімічні процеси інтеркаляції/деінтеркаляції впливає багато факторів, найбільш важливі із них фізико-хімічні характеристики та структурні особливості електродів. Мета нашої статті – синтез та дослідження електрохімічних властивостей фази $\text{Li}_x\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$.

2. Матеріали та методика експерименту

Для синтезу складного оксиду номінального складу $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$ застосували двостадійний метод твердофазної реакції. Вихідними компонентами для виготовлення полікристалічного зразка були високодисперсні порошки CaCO_3 , Sm_2O_3 та Mn_2O_3 . На першій стадії, яку проводили з метою розкладу карбонату, відповідні кількості реагентів змішували, вручну перегирали впродовж 5 хв та нагрівали у муфельній печі за температури 1 000 °C впродовж 24 год. На другій стадії синтезу порошкову суміш знову перемішали, спресували у формі таблетки, маса якої становила півграма, та спікали у трубчастій печі за температури 1 200 °C впродовж 8 год.

Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи проводили до та після літіювання на основі дифрактограм, знятих на порошковому дифрактометрі STOE STADI P (проміння $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$, $5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, монохроматор $\text{Ge}(111)$, кімнатна температура). Li-вмісний зразок перед рентгеновським дослідженням змішали з індиферентною олією, щоб уникнути можливого окиснення на повітрі. Для уточнення кристалічної структури досліджуваних фаз застосовували програму FULLPROF (метод Рітвельда) [13].

Електрохімічний синтез проводили у моделі хімічного джерела електричної енергії (ХДЕЕ) "Swagelok-cell". Як катодний матеріал використали подрібнений порошок синтезованої фази $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$, змочений електролітом, 1 М розчином літій гексафлюорофосфатом ($\text{Li}[\text{PF}_6]$) у суміші 1:1 етиленкарбонату та диметилкарбонату. Як анод використали пластинку металічного літію, площею 1 cm^2 та товщиною 2 мм. Процес заряду складеного прототипу акумулятора проводили за струмів $0,2 \text{ mA/cm}^2$. Електрохімічний синтез проводили з використанням двоканального гальваностату MTech G410-2 [14].

Склад електродів до та після електрохімічного процесу контролювали, використовуючи рентгенофлуоресцентну (ElvaX Pro спектрометр) та енергодисперсійну рентгеновську спектроскопію. Морфологію поверхні порошкових зразків досліджували методом скануючої електронної спектроскопії (SEM), використовуючи електронний мікроскоп Tescan Vega3 LMU, оснащений SE- (топографічний контраст поверхні) та BSE-детекторами (контраст за кількістю електронів у фазах). Отримані SEM-зображення містять інформацію з обох детекторів (зліва – SE, справа – BSE).

Реакції, що характеризують процеси на електродах: інтеркаляція літію у структуру фази $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$ під час розрядження, деінтеркаляція під час зарядження.

Рух іонів Li^+ з металічного анода до катода відбувається під час розряду:



3. Результати досліджень та їх обговорення

Під час систематичного дослідження електрохімічної поведінки електродів на основі оксидів зі структурою ромбічного перовскіту (структурний тип GdFeO_3 , просторова група $Pnma$, Символ Пірсона $oP20$, $Z = 4$) $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$. Простежено, що під час збільшення вмісту рідкісноземельного елемента зростає ємність катодного матеріалу, але водночас зменшується номінальна напруга розряду [15, 16]. У таблиці подано інформацію про зміну параметрів елементарної комірки дослідженої кераміки до електрохімічного та після електрохімічного включення літію. Включення літію спричиняє анізотропне зростання комірки, головню, у напрямку [010]; вздовж параметра a простежуємо невелике зменшення. Відносне збільшення об'єму комірки становить: $\Delta V/V = 0,08\%$. На рис. 1 наведено профілі дифракційних масивів вихідного зразка та після електрохімічного включення літію (після розрядження). Загальною тенденцією для Li -вмісних зразків, синтезованих електрохімічним методом, є поява аморфного гало в області малих кутів. Аморфної природи проміжні фази утворюються на поверхні зерен за участю компонентів електроліту.

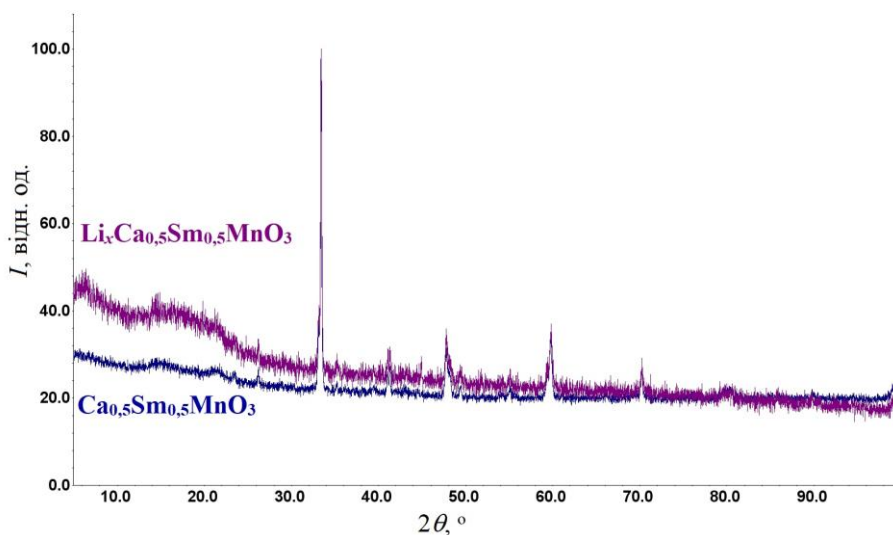


Рис. 1. Профілі порошкових дифрактограм вихідного зразка $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$ (нижній) та зразка після інтеркаляції літію $\text{Li}_x\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$ (верхній)
 Fig. 1. XRD powder patterns of initial sample $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$ (bottom) and sample after intercalation of Li $\text{Li}_x\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$ (top)

На рис. 2 зображено морфологію полікристалічного зразка $\text{Ca}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{MnO}_3$, синтезованого за твердофазною реакцією. Зразок є однорідний по всій поверхні. Розміри мікрокристалітів сягають від 300 до 2 500 нм. Форма частинок є сферичною. Через розвинуту поверхню зерен, а також здатність до адсорбції компонентів електроліту Li-вмісний зразок набагато гірше проводить електричний струм, що потребує пониження напруги електронної гармати з 25 до 15 кВ, а також інтенсивності електронного променя. Рис. 3, в отримували за модифікованих умов, оскільки окремі фрагменти, що були наближені до SE-детектора, накопичували статичний заряд.

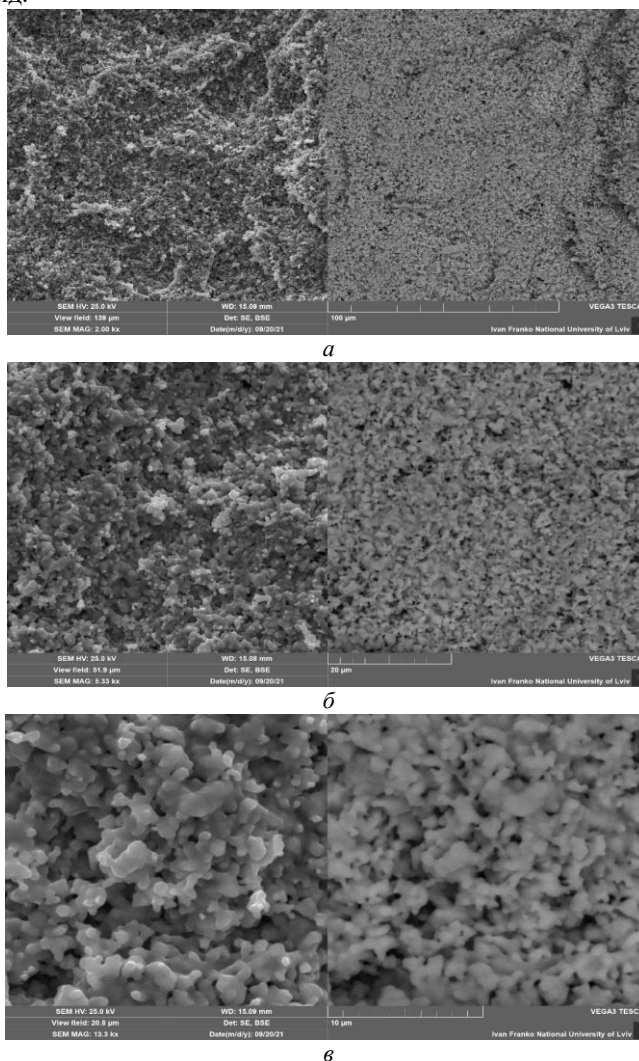
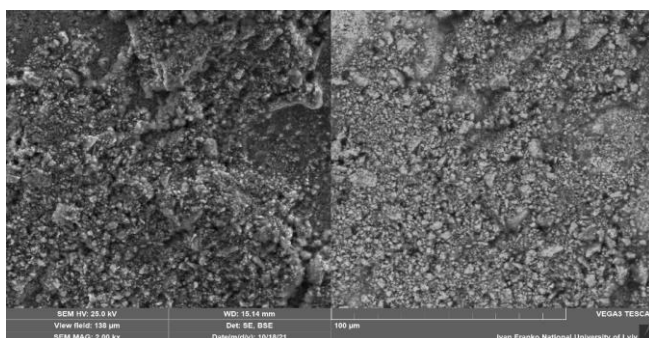


Рис. 2. SEM-зображення полікристалічного зразка на основі $\text{Ca}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{MnO}_3$ до включення літію (*a* – збільшення 2 000 разів; *b* – збільшення 5 330 разів; *c* – збільшення 13 300 разів)

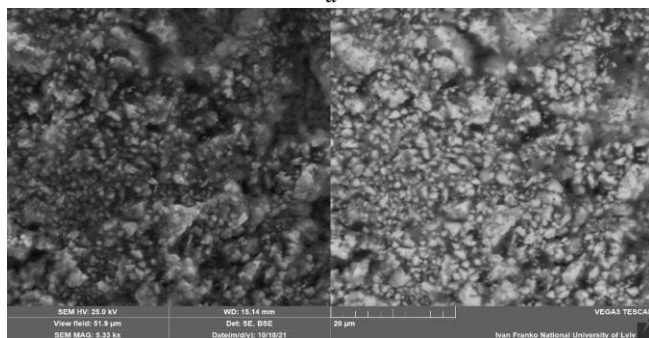
Fig. 2. SEM-images of polycrystalline sample before Li intercalation (*a* – magnification of 2 000 times; *b* – magnification of 5 330 times; *c* – magnification of 13 300 times)

Параметри комірки сполуки $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$ до включення літію та після
 Unit cell parameters of the $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$ compound before and after Li-insertion

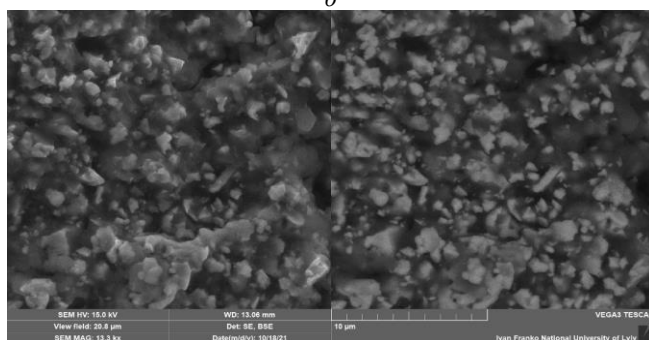
До включення літію $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$	Після включення літію $\text{Li}_x\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$
$a = 5,4054(10) \text{ \AA}, b = 7,5477(16) \text{ \AA}$ $c = 5,3552(10), V = 218,48(7) \text{ \AA}^3$	$a = 5,4050(5) \text{ \AA}, b = 7,5520(8) \text{ \AA}$ $c = 5,3567(5) \text{ \AA}, V = 218,65(4) \text{ \AA}^3$



a



b



c

Рис. 3. SEM-зображення полікристалічного зразка на основі $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$ після електрохімічного включення літію (*a* – збільшення 2 000 разів; *b* – збільшення 5 330 разів; *c* – збільшення 13 300 разів)

Fig. 3. SEM-images of polycrystalline sample after Li intercalation (*a* – magnification of 2 000 times; *b* – magnification of 5 330 times; *c* – magnification of 13 300 times)

Блокоподібні агрегати утворюються на поверхні зерен керамічної фази, а навколо агрегатів утворюється адсорбційна фаза (показано на СЕМ-зображенні рис. 3 у вигляді темних фрагментів) з великим вмістом С та F, що наочно зображено в елементному розподілі (рис. 5, б).

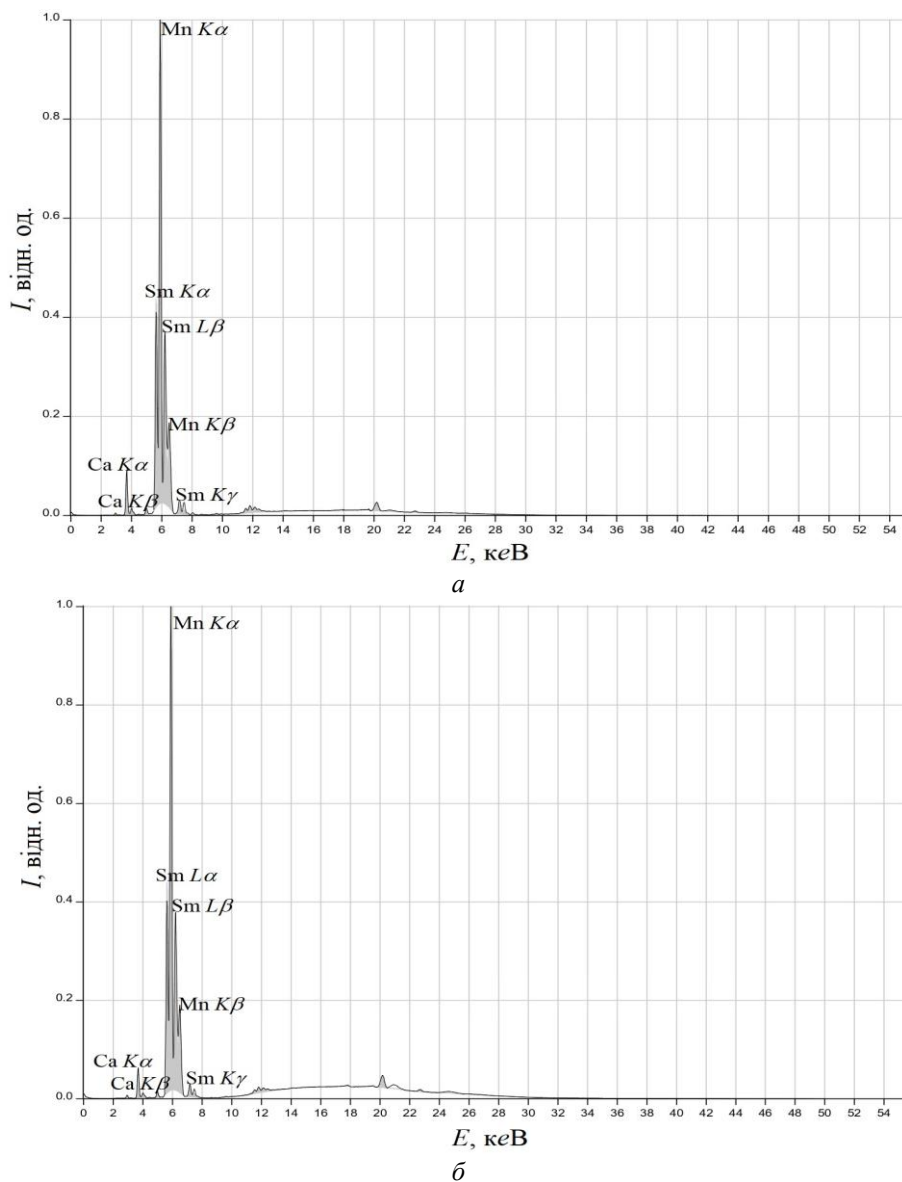


Рис. 4. Рентгенфлуоресцентні спектри зразка на основі $\text{Ca}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{MnO}_3$ до електрохімічного включення літію (а) та після (б)

Fig. 4. X-ray fluorescent spectra of the $\text{Ca}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{MnO}_3$ sample before electrochemical lithiation (a) and after (b)

Агрегати розміром 2–4 мкм складаються із пошарової укладки зерен Li-вмісних зерен з діаметром 100–300 нм. Інтегральний склад синтезованого зразка добре узгоджується із вихідним: мольне співвідношення між катіонами Ca/Sm/Mn згідно з рентгенфлуоресцентним аналізом становить 0,53/0,51/0,99 (рис. 4, *a*); склад поверхні полікристалічного зразка згідно з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією – $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,5}\text{Mn}_{21,3}\text{O}_{59,4}$ (рис. 5, *a*). Після електрохімічних процесів загальний склад зерен практично не змінився: Ca/Sm/Mn згідно з рентгенфлуоресцентним аналізом становить 0,51/0,50/1,03 (рис. 5, *б*); склад згідно з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією – $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,3}\text{Mn}_{21,1}\text{O}_{60,1}$ (C, F, P з розчину електроліту не враховували до результату).

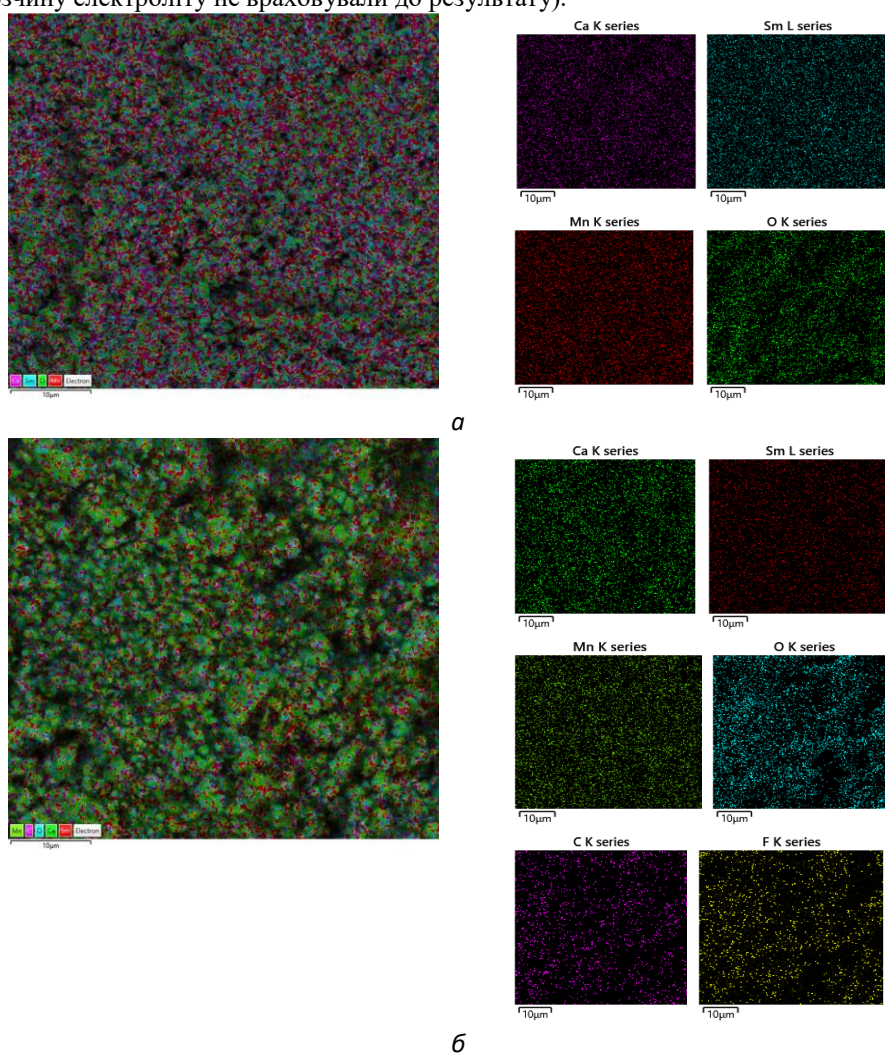


Рис. 5. Елементний розподіл по поверхні електрода на основі $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$ до інтеркаляції літію (*a* – $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,5}\text{Mn}_{21,3}\text{O}_{59,4}$) та після (*б* – $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,3}\text{Mn}_{21,1}\text{O}_{60,1}$)
 Fig. 5. Elemental mapping of electrode surface on the basis of $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$ before lithiation (*a* – $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,5}\text{Mn}_{21,3}\text{O}_{59,4}$) and after (*б* – $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,3}\text{Mn}_{21,1}\text{O}_{60,1}$)

Електрохімічні процеси, крім включення у структуру носія заряду Li^+/Li , характеризуються активацією поверхні та руйнуванням адсорбційного шару. Ці почергові процеси залишають злами на розрядній та зарядній кривих $E = f(n_{\text{Li}})$ (рис. 6). Невисоке значення номінальної напруги розряду добре пояснює втрату енергії для активації матеріалу. Позитивним є те, що побічні реакції – оборотні без значного руйнування катодного матеріалу, крім часткової аморфізації. Склад досліджуваного електрода стабільний, отже, немає взаємодії, що пов'язана з диспропорціонуванням та руйнуванням інтермедіатів. Фаза $\text{Li}_{0,088}\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$ демонструє більший вміст Li , ніж ізоструктурна $\text{Li}_x\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$ ($x = 0,057$) [16], однак у цьому випадку мобільність літію у структурі є нижча. Також простежуємо неповну деінтеркаляцію літію до аноду. Подібну тенденцію простежуємо і для інтерметалічних електродних матеріалів системи $\text{Li}-\text{Al}-\text{B}$ [17]. Легування бором перерозподіляє електронну густину, що утворення поліаніону $[\text{Al},\text{B}]^{\delta-}$ сприяє легшій деінтеркаляції літію з каналів структури.

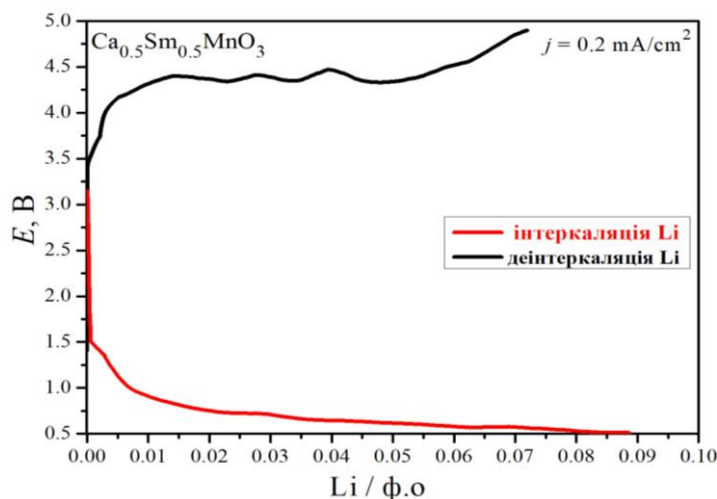


Рис. 6. Перша розрядна та зарядна криві для прототипу ХДЕЕ з електродом на основі $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$

Fig. 6. First discharging and charging curves for battery model with $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$ -based electrode

4. Висновки

Уперше електрохімічним методом синтезовано фазу-включення на основі ромбічного перовскіту $\text{Li}_x\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$ ($x = 0,088$), вивчено склад та властивості катодного матеріалу. Включення літію у вільний простір структури сприяє зростанню параметрів елементарної комірки: $a = 5,4054(10) \rightarrow 5,4050(5) \text{ \AA}$, $b = 7,5477(16) \rightarrow 7,5520(8) \text{ \AA}$, $c = 5,3552(10) \rightarrow 5,3567(5) \text{ \AA}$, $V = 218,48(7) \rightarrow 218,65(4) \text{ \AA}^3$. Полікристалічний зразок $\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{MnO}_3$ містить сфероподібні кристаліти розміром від 0,3 до 2,5 мкм. Під час інтеркаляції літію утворюються блокоподібні агрегати розміром 2–4 мкм на основі наночастинок 100–300 нм. Загальний склад електрода до та після електрохімічних процесів практично не змінюється і становить $\text{Ca}_{9,8}\text{Sm}_{9,5}\text{Mn}_{21,3}\text{O}_{59,4}$ та $\text{Ca}_{9,5}\text{Sm}_{9,3}\text{Mn}_{21,1}\text{O}_{60,1}$, відповідно.

1. *Villars P., Cenzual K. (Eds.)* Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds // ASM International: Materials Park, OH, USA. Release. 2019/20.
2. *Yashima M., Ali R.* Structural Phase Transition and Octahedral Tilting in the Calcium Titanate Perovskite CaTiO_3 // *Solid State Ionics*. 2009. Vol. 180. P. 120–126. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.11.019>
3. *Wagner P., Wackers G., Cardinaletti I., Manca J., Vanacken J.* From colossal magnetoresistance to solar cells: An overview on 66 years of research into perovskites // *Phys. Status Solidi A*. 2017. Vol. 9. P. 1700394. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.201770151>
4. *Tilley R. J. D.* Perovskites Structure-Property Relationships // John Wiley & Sons, Ltd, UK. 2016. 328 p.
5. *Yoon S., Otal E. H., Maegli A. E., Karvonen L., Matam S. K., Riegg S., Ebbinghaus S. G., Fallas J. C., Hagemann H., Walfort B., Pokrant S., Weidenkaff A.* Improved photoluminescence and afterglow of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ by ammonia treatment // *Opt. Mater. Express*. 2013. Vol. 3(2). P. 248–259. DOI: <http://dx.doi.org/10.1364/OME.3.000248>
6. *Kaur P., Singh K.* Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells // *Ceram. Int*. 2020. Vol. 46(5). P. 5521–5535. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.066>
7. *Arroyo-de Dompablo M. E., Krich C., Nava-Avendaño J., Palacín M. R., Bardé F.* In quest of cathode materials for Ca ion batteries: the CaMO_3 perovskites (M = Mo, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) // *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2016. Vol. 18. P. 19966–19972. DOI: <http://doi.org/10.1039/C6CP03381D>
8. *Mai A., Haanappel V. A. C., Uhlenbruck S., Tietz Fr., Stöver D.* Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells: Part II. Influence of the CGO interlayer // *Solid State Ionics*. 2005. Vol. 176(15–16). P. 1341–1350. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.03.009>
9. *Han J., Zheng K., Świerczek K.* Nickel-based layered perovskite cathode materials for application in intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Funct. Mater. Lett*. 2011. Vol. 4(2). P. 151–155. DOI: <https://doi.org/10.1142/S1793604711001853>
10. *Lu Z., Ciucci Fr.* Anti-perovskite cathodes for lithium batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2018. Vol. 6. P. 5185–5192. DOI: <http://doi.org/10.1039/C7TA11074J>
11. *Amores M., El-Shinawi H., McClelland I., Yeandel S. R., Baker P. J., Smith R. I., Playford H. Y., Goddard P., Corr S. A., Cussen E. J.* $\text{Li}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{MO}_6$ (M = W^{6+} , Te^{6+}) as a new series of lithium-rich double perovskites for all-solid-state lithium-ion batteries // *Nat. Commun*. 2020. Vol. 11. Art. No. 6392. DOI: <http://doi.org/10.1038/s41467-020-19815-5>
12. *Yan J., Wang D., Zhang X., Li J., Du Q., Liu X., Zhang J., Qi X.* A high-entropy perovskite titanate lithium-ion battery anode // *J. Mater. Sci*. 2020. Vol. 55. P. 6942–6951. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04482-0>
13. *Rodriguez-Carvajal J.* Fullprof: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis // *Coll. Abstr. Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*. Toulouse, 1990. P. 127.
14. <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>

15. Kordan V., Zaremba O., Demchenko P. Electrochemical synthesis of $\text{Li}_y\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_3$ solid solution // Abstracts International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications. Lviv, 2021. P. 42.
16. Kordan V., Zaremba O., Demchenko P. Electrochemical synthesis of the $\text{Li}_x\text{Ca}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_3$ solid solution // Coll. Abstr. XVIII Ukrainian Scientific Conference “Lviv chemical reading–2021”. Lviv, 2021. P. No. 32 (in Ukrainian).
17. Kordan V., Milashius V., Tarasiuk I., Dmytriv G., Pavlyuk V. Electrochemical delithiation of the binary LiAl , Li_3Al_2 , Li_9Al_4 and boron-doped phases // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2021. Vol. 62. P. 77–87 (in Ukrainian).
DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/vch.6201.077>

THE SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{Li}_x\text{Ca}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{MnO}_3$ PHASE

V. Kordan*, O. Zaremba, P. Demchenko, V. Pavlyuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vasyk.kordan@lnu.edu.ua*

The composition and properties of the cathode material based on $\text{Ca}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{MnO}_3$ (structure type GdFeO_3 , space group $Pnma$) were studied by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersion and X-ray fluorescence X-ray spectroscopy. Electrochemical lithiation of the phase, which was used as cathode material, was carried out in the two-electrode prototype of the battery “Swagelok-cell”. Li-metal was used as anode material. The anode and cathode materials were separated by pressed cellulose to avoid contact between them. An electrolyte for batteries consisted of 1 M $\text{Li}[\text{PF}_6]$ solution and a mixture of aprotic solvents ethylene carbonate and dimethyl carbonate (1:1 vol. ratio). Morphology of the surface of the oxides was studied using scanning electron microscopes TESCAN Vega3 LMU. Quantitative composition of the powders (before and after lithiation) was studied using Oxford Instruments energy dispersive X-ray analyser (Aztec ONE system). X-ray fluorescent spectroscopy (spectrometer ElvaX Pro) was used for investigation of the integral composition of electrodes before and after electrochemical processes. The phase and structural analysis of the samples was carried out by powder X-ray diffraction using a diffractometer STOE STADI P ($\text{CuK}\alpha_1$ -radiation, $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$, $5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, monochromator $\text{Ge}(111)$, room temperature). The phase based on orthorhombic perovskite $\text{Li}_x\text{Ca}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($x = 0.088$) was synthesized by electrochemical method. The unit cell parameters increase because of the inclusion of lithium in the free space of the structure: $a = 5.4054 (10) \rightarrow 5.4050 (5) \text{ \AA}$, $b = 7.5477 (16) \rightarrow 7.5520 (8) \text{ \AA}$, $c = 5.3552 (10) \rightarrow 5.3567 (5) \text{ \AA}$, $V = 218.48 (7) \rightarrow 218.65 (4) \text{ \AA}^3$. The size of spherical microcrystallites in the original sample reaches from 0.3 to 2.5 μm . The surface of the electrode actively adsorbs the components of the electrolyte, resulting in the formation of block-like aggregates, 2–4 μm in size. The particle size in the aggregates is in the range of 100–300 nm. The total composition of the electrode before and after electrochemical Li-intercalation is practically unchanged and is $\text{Ca}_{9.8}\text{Sm}_{9.5}\text{Mn}_{21.3}\text{O}_{59.4}$ and $\text{Ca}_{9.5}\text{Sm}_{9.3}\text{Mn}_{21.1}\text{O}_{60.1}$, respectively.

Keywords: complex oxides, structure of orthorhombic perovskite cathode material, Li-ion batteries.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2021
Прийнята до друку 10.06.2022