

УДК 546.3+621.355

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ФАЗИ $\text{Li}_x\text{Ca}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{FeO}_3$

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 рентгенівської спектроскопії визначено склад та досліджено властивості катодного матеріалу на основі $\text{Ca}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{FeO}_3$ (структурний тип CaTiO_3 , просторова група $Pm-3m$). Під час електрохімічного літіювання невелика кількість літію втілюється у канали кристалічної структури. Внаслідок цих процесів зростають параметри елементарної комірки: $a = 3,8494(1) \rightarrow 3,8520(1)$ Å, $V = 57,0399(1) \rightarrow 57,1556(1)$ Å³. За експериментальних умов простежували утворення твердого розчину включення $\text{Li}_x\text{Ca}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{FeO}_3$, де $x = 0,062$. Невеликі агрегати фази $\text{Li}_x\text{Ca}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{FeO}_3$ мають розміри в діапазоні від 200 до 500 нм. Елементний розподіл свідчить про однорідний розподіл елементів на поверхні та гомогенність обох зразків. Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія показала стабільність мольного співвідношення важких елементів Ca/Pr/Fe до та після електрохімічного процесу – $\text{Ca}_{11,2}\text{Pr}_{10,2}\text{Fe}_{21,2}\text{O}_{57,4}$ та $\text{Li}_x\text{Ca}_{9,0}\text{Pr}_{8,7}\text{Fe}_{18,9}\text{O}_{63,4}$, відповідно.

Ключові слова: складні оксиди, електрохімічний синтез, CaTiO_3 -тип, катодний матеріал, літій-іонні акумулятори.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.102>

1. Вступ

Вивчення багатокомпонентної кераміки сьогодні є актуальним, адже її застосовують як основу сучасних матеріалів із широким спектром функціональних властивостей. Особливу увагу привертають сполуки родини перовскітів, які кристалізуються зі структурою типу CaTiO_3 або її похідних. Вони добре себе зарекомендували як матеріали з колосальним магнетоопором, каталізatori, сегнето- та п'єзоелектрики, надпровідники, фотоелектричні матеріали для сонячних панелей тощо [1–3].

Перовскіти є перспективними і у сфері літій-іонних акумуляторів, які зазвичай використовують у портативних електронних пристроях, таких як смартфони, ноутбуки та планшети, а також в електромобілях і системах зберігання енергії. Удосконалення літій-іонних батарей є критично важливим і постійним заходом для задоволення зростаючого попиту на зберігання енергії, особливо в контексті відновлюваних джерел.

Фази зі структурою “ідеального” перовскіту CaTiO_3 або її похідних деформації є багатообіцяльними електродними матеріалами для Li-йонних акумуляторів, оскільки характеризуються наявністю порожнин чи каналів, у які можуть включатися/виключатися йони літію. Для прикладу, електрохімічні характеристики перовскітів як електродів для літій-йонних батарей наведено у [4, 5].

Наші попередні напрацювання щодо вивчення електрохімічних властивостей неорганічних багатокомпонентних перовскітних фаз, які містять у своєму складі лужноземельні, рідкісноземельні та перехідні метали, засвідчили достатньо високу ємність прототипів з перовскітними системами [6–10] та перспективність подальшої оптимізації хімічного складу для розробки на їхній основі електродних матеріалів літєвих джерел енергії.

У нашій праці ми розглядаємо можливість реалізації окисно-відновних систем $\text{Pr}^{+3}/\text{Pr}^{+4}$ та $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+n}$, що можуть впливати на дифузію літію в об'ємі електрода. На електрохімічні процеси інтеркаляції/деінтеркаляції впливають багато факторів, найбільш важливі із них фізико-хімічні характеристики та структурні особливості електродів. Мета цієї статті – електрохімічний синтез фази $\text{Li}_x\text{Ca}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{FeO}_3$ та її тестування як катодного матеріалу для літій-йонного акумулятора.

2. Матеріали та методика експерименту

Полікристалічний керамічний зразок вихідного складу $\text{Ca}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{FeO}_3$ синтезували методом твердофазної реакції у два етапи. Спочатку стехіометричні кількості дрібнодисперсних порошків карбонату та оксидів CaCO_3 , Pr_2O_3 та Mn_2O_3 високої чистоти змішали, перетерли вручну впродовж п'яти хвилин та нагрівали в корундовому тиглі на повітрі за температури $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 24 год у муфельній печі СНОЛ-1,6 для забезпечення розкладу карбонату. Після охолодження до кімнатної температури отриману суміш знову перетерли, спресували у таблетку та спікали за температури $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 8 год у трубчастій печі СНОЛ-0,3/1250.

Рентгенівський фазовий та структурний аналіз зразків до та після літіювання проводили на основі дифракційних даних, зібраних 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 Ge(111), кімнатна температура). Для запобігання потенційного окиснення на повітрі Li-вмісного зразка під час виконання рентгенівського експерименту його змішували з індиферентною олією.

Для електрохімічного синтезу використовували 2-канальний гальваностат MTech G410-2 [11] та модель хімічного джерела електричної енергії (ХДЄЕ) “Swagelok-cell”, в якому катодним матеріалом слугував подрібнений порошок перовскітної фази $\text{Ca}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{FeO}_3$, змочений електролітом (одномолярним розчином літій гексафлюорофосфату $\text{Li}[\text{PF}_6]$ у суміші 1:1 етиленкарбонату та диметилкарбонату), а анодом – металічний літій. Процес заряду складеного прототипу акумулятора проводили за струмів $0,2\text{ mA/cm}^2$.

Морфологію поверхні зразків досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) із застосуванням електронного мікроскопа Tescan Vega3 LMU, оснащеного SE (топографічний контраст поверхні) та BSE (контраст за кількістю електронів у фазах) детекторами. Далі приводимо СЕМ-зображення, що містять інформацію з обох детекторів (зліва – SE, справа – BSE). Контроль складу електродів до та після процесу літіювання виконували методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

3. Результати досліджень та їх обговорення

За результатами рентгенівського фазового аналізу ми з'ясували, що синтезований полікристалічний зразок вихідного складу $\text{Ca}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{FeO}_3$ є однофазним та містить фазу, що кристалізується зі структурою “ідеального” перовскіту CaTiO_3 .

Елементарна комірка цієї сполуки (рис. 1) описується кубічною сингонією, має просторову групу $Pm-3m$ (121) та містить усього п'ять атомів ($Z = 1$), що мають фіксовані координати (символ Пірсона $cP5$) [12]. Атоми Fe займають положення атомів Ti та розташовані у вузлах елементарної комірки, тоді як в положеннях атомів Ca (центр комірки) знаходиться статистична суміш атомів Ca та Pr. Координаційні многогранники для обох положень утворені атомами кисню та являють собою октаедр $[O_6]$ і кубооктаедр $[O_{12}]$, відповідно. Загалом цю структуру можна описати як тривимірний каркас із з'єднаних між собою вершинами октаедрів, у кубооктаедричних порожнинах якого розташовані атоми великого розміру.

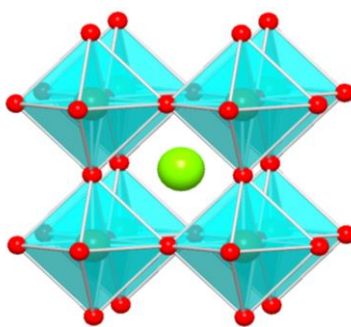


Рис. 1. Кристалічна структура кубічного перовскіту CaTiO_3
(великі кулі – атоми Ca; середні – атоми Ti; малі – атоми O)
Fig. 1. Crystal structure of the CaTiO_3 cubic perovskite
(large spheres – Ca atoms; middle – Ti atoms; small – O atoms)

Завдяки електрохімічному літіюванню цієї сполуки ми синтезували нову фазу $\text{Li}_x\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ із збереженням структури перовскіту. Дифракційні картини зразків до та після літіювання наведено на рис. 2.

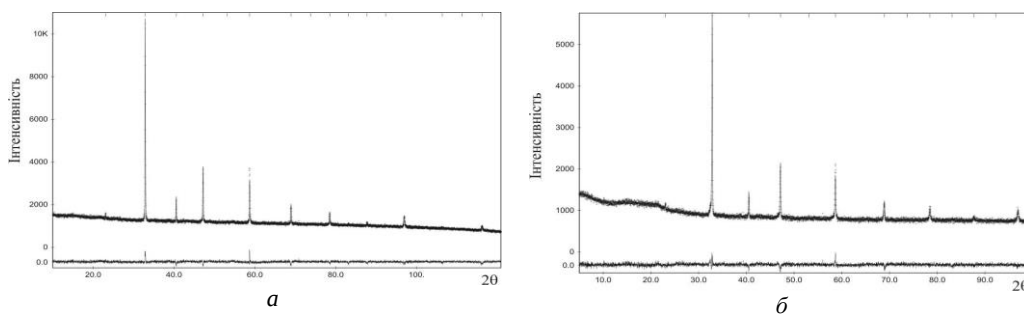


Рис. 2. Дифракційна картина зразка вихідного складу $\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$
до (а) та після (б) літіювання

Fig. 2. X-ray powder patterns of sample with the $\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ composition before (a) and after (b) lithiation

Параметри елементарної комірки вихідної та літіюваної фази наведено в табл. 1. Після літіювання спостерігається збільшення об'єму елементарної комірки на 0,2 %. Уточнення кристалічної структури методом Рітвельда показало, що R -фактори

для Li-вмісного зразка є дещо вищими, що імовірно пов’язано з частковою аморфізацією зразка після літіювання.

Параметри елементарної комірки кераміки до та після літіювання
 Cell parameters of ceramics before and after lithiation

Вихідна фаза (перед розрядженням)	Літій-вмісна фаза (після розрядженням)	$\Delta V/V$, %
$\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{FeO}_3$ $a = 3,8494(1) \text{ \AA}$ $V = 57,0399(1) \text{ \AA}^3$ $R_B = 0,0895$ $R_p = 0,0284$ $R_{wp} = 0,0368$	$\text{Li}_x\text{Ca}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{FeO}_3$ $a = 3,8520(1) \text{ \AA}$ $V = 57,1556(1) \text{ \AA}^3$ $R_B = 0,1205$ $R_p = 0,0304$ $R_{wp} = 0,0385$	0,20

На рис. 3 та 4 зображено морфологію поверхні зразка $\text{Ca}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{FeO}_3$ до та після літіювання, відповідно.

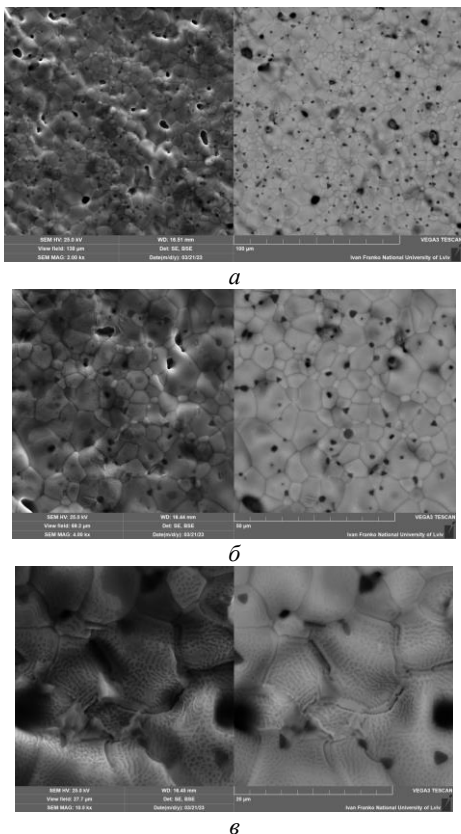


Рис. 3. СЕМ-зображення полікристалічного зразка $\text{Ca}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{FeO}_3$ до включення літію
 (*a* – збільшення 2 000×; *б* – збільшення 4 000×; *в* – збільшення 10 000×)
 Fig. 3. SEM-images of polycrystalline sample $\text{Ca}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{FeO}_3$ before Li intercalation
 (*a* – magnification of 2 000×; *b* – magnification of 4 000×; *c* – magnification of 10 000×)

Після проходження електрохімічних процесів щільна поверхня вихідного перовскіту змінюється. Невеликі агрегати або нерегулярні блоки фази $\text{Li}_x\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ мають розміри в діапазоні від 200 до 500 нм. Елементний розподіл (рис. 5) свідчить про однорідний розподіл елементів на поверхні та гомогенність обох зразків. Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія показала стабільність мольного співвідношення важких елементів Ca/Pr/Fe до та після електрохімічного процесу – $\text{Ca}_{11.2}\text{Pr}_{10.2}\text{Fe}_{21.2}\text{O}_{57.4}$ та $\text{Li}_x\text{Ca}_{9.0}\text{Pr}_{8.7}\text{Fe}_{18.9}\text{O}_{63.4}$, відповідно.

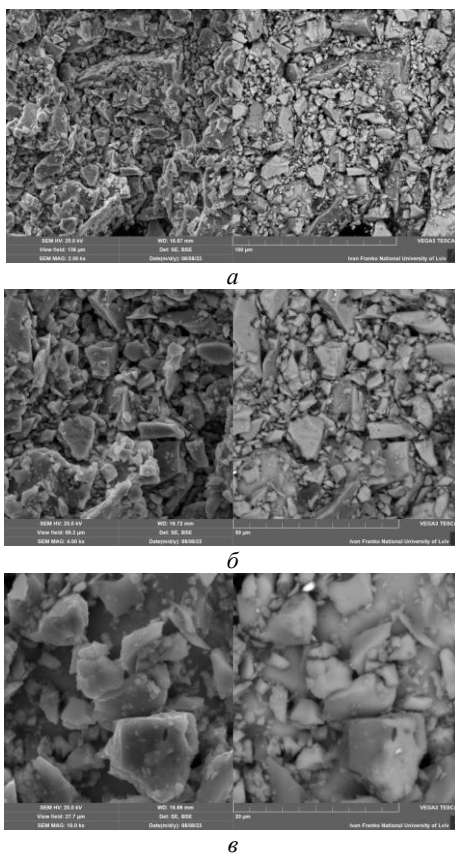


Рис. 4. СЕМ-зображення полікристалічного зразка $\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ після включення літію
(*a* – збільшення 2 000×; *b* – збільшення 4 000×; *c* – збільшення 10 000×)
Fig. 4. SEM-images of polycrystalline sample $\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ after Li intercalation
(*a* – magnification of 2 000×; *b* – magnification of 4 000×; *c* – magnification of 10 000×)

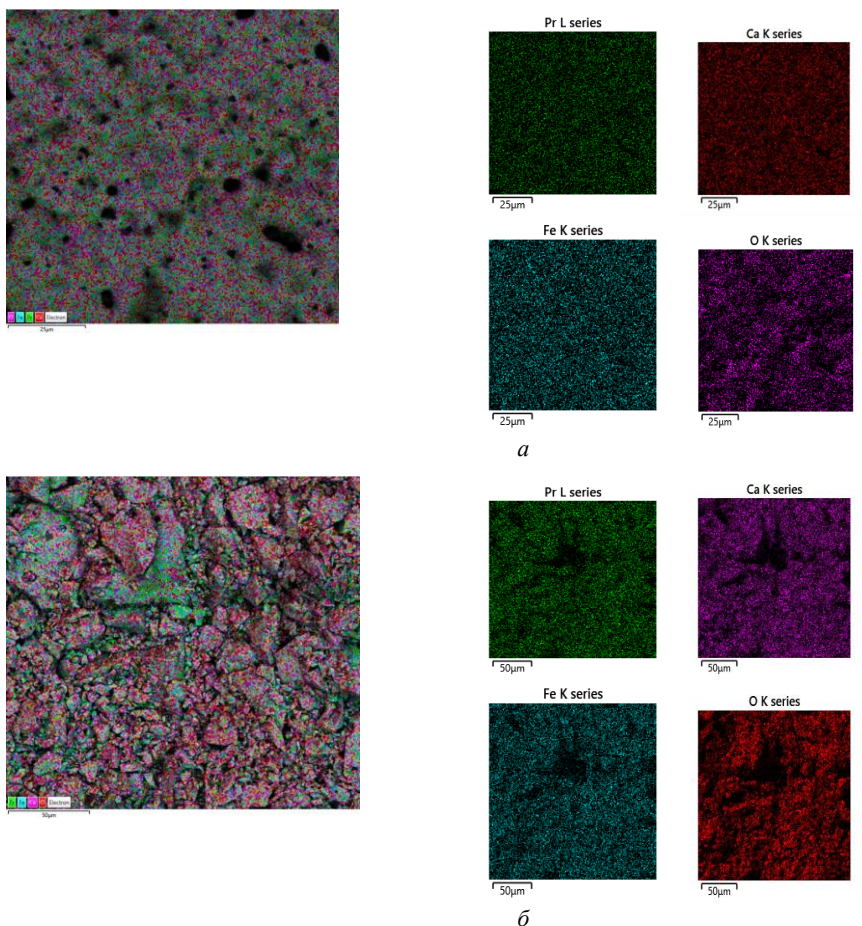
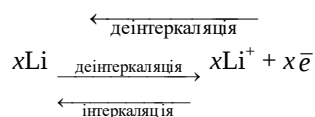
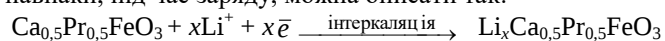


Рис. 5. Елементний розподіл на поверхні електрода на основі $\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ до електрохімічної інтеркаляції літію (а) та після (б)
Fig. 5. Elemental mapping of electrode surface on the basis of $\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ before electrochemical lithiation (a) and after (b)

Підтвердженням інтеркаляції літію в кристалічну структуру оксидної фази є оборотність електрохімічного літіювання. Вибрані заряд-розрядні криві показано на рис. 6. Реакції, що характеризують процеси на електродах – інтеркаляція літію у структуру електрода на основі перовскіту $\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ під час розрядження та деінтеркаляція під час заряджання та рух іонів Li^+ з металічного аноду до катоду під час розряду і, навпаки, під час заряду, можна описати так:



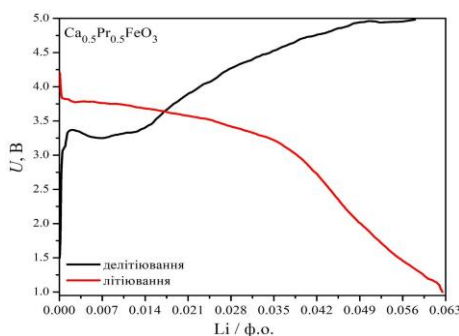


Рис. 6. Вибрані розряд-зарядні криві для прототипу ХДЄЕ з електродом на основі $\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$
Fig. 6. Selected discharging and charging curves for battery model with $\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ -based electrode

Наявність зламів на зарядній та розрядній криві пояснюємо незначною пасивацією поверхні компонентами електроліту. Під час заряджання за потенціалу вище 3,5 В відбувається руйнування адсорбційного шару з поверхні зерен матеріалу. За умов нашого експерименту спостерігали утворення твердого розчину включення $\text{Li}_x\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$, де $x = 0,062$. Процес літйовання відбувається під час розряджання в інтервалі потенціалів 3,8–2,8 В.

Інтеркаляція–деінтеркаляція літію в структуру може зміщувати електронну густину та змінювати формальний заряд на атомах катіонів, що своєю чергою впливають на електронейтральність сполуки, спричиняючи структурні дефекти. Ці ефекти є важливими для розробки електрокаталізаторів та хімічних сенсорів завдяки специфічній адсорбції. У вихідній керамічній фазі є катіони Pr^{4+} та Fe^{3+} : $\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}^{4+}_{0.5}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$. Включення літію як катіона в структуру ймовірно створює дисбаланс електронейтральності: для балансування можливі механізми – збільшення вмісту кисню ($3+\delta$), або невелика частка Pr^{4+} переходить у Pr^{3+} , або перехід частини катіонів Fe^{3+} у вищий ступінь окиснення до +6 (наприклад, як у ферратах SrFeO_4 , Na_2FeO_4 , CaFeO_4).

Варто додати, що інтерметаліди зі структурою кубічного перовскіту також демонструють здатність до оборотного делітйовання–літйовання, зокрема у системі Li-Al [13] утворюється фаза LiAl_3 зі структурою типу AuCu_3 , яку вважають метастабільною. Стабілізація фази відбувається шляхом часткового заповнення легкими атомами октаедричних пустот. Для отримання структури типу CaTiO_3 можна використати В чи С [14, 15]. Завдяки утворенню аніонного каркасу між октаедрами, утвореними з атомів алюмінію та атомів, що їх центрують $[\text{Al}_6\text{B}_x]^\delta$ або $[\text{Al}_6\text{C}_x]^\delta$, відбувається перерозподіл електронної густини, що сприяє екстракції літію зі структури.

4. Висновки

Уперше електрохімічним методом синтезовано фазу-включення на основі кубічного перовскіту $\text{Li}_x\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ ($x = 0,062$), вивчено хімічний склад та електрохімічні характеристики як катодний матеріал у прототипі літій-йонного акумулятора.

Включення літію у вільний простір структури сприяє зростанню параметрів елементарної комірки: $a = 3,8494(1) \rightarrow 3,8520(1) \text{ \AA}$, $V = 57,0399(1) \rightarrow 57,1556(1) \text{ \AA}^3$. Підтвердженням інтеркаляції літію в кристалічну структуру оксидної фази є оборотність електрохімічного літіювання–делітіювання. Невеликі агрегати фази $\text{Li}_x\text{Ca}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{FeO}_3$ мають розміри в діапазоні від 200 до 500 нм. Елементний розподіл свідчить про однорідний розподіл елементів на поверхні та гомогенність обох зразків. Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія показала стабільність мольного співвідношення важких елементів Ca/Pr/Fe до та після електрохімічного процесу – $\text{Ca}_{11,2}\text{Pr}_{10,2}\text{Fe}_{21,2}\text{O}_{57,4}$ та $\text{Li}_x\text{Ca}_{9,0}\text{Pr}_{8,7}\text{Fe}_{18,9}\text{O}_{63,4}$, відповідно.

5. Подяки

Дослідження виконано в рамках науково-дослідницьких держбюджетних проєктів (номери держаної реєстрації 0124U001146 та 0124U001013). Автори вдячні за часткову фінансову підтримку Simons Foundation (SFI-PD-Ukraine-00014574).

1. 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.201700394>
2. Tilley R. J. D. Perovskites Structure-Property Relationships // John Wiley & Sons, Ltd. UK, 2016. 328 p.
3. Thomas S., Thankappan A. Perovskite photovoltaics. Basic to Advanced Concepts and Implementation // Academic Press, Elsevier, 2018. 501 p.
4. Lu Z., Ciucci Fr. Anti-perovskite cathodes for lithium batteries // J. Mater. Chem. A. 2018. Vol. 6. 5185–5192. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TA11074J>
5. Amores M., El-Shinawi H., McClelland I., Yeandel S. R. et al. $\text{Li}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{MO}_6$ ($M = \text{W}^{6+}$, 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: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19815-5>
6. 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 readings – 2021”. Lviv, 2021. P. H32 (in Ukrainian).
7. Kordan V., Zaremba O., Demchenko P. Electrochemical synthesis of $\text{Li}_y\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_3$ solid solution // Coll. Abs. Int. Conf. Oxide Mater. Electronic Engineer. Lviv, 2021. P. 42.
8. Kordan V., Zaremba O., Demchenko P., Pavlyuk V. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_x\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{O}_3$ phase // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2022. Vol. 63. P. 143–152 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.143>
9. Kordan V. M., Zaremba O. I., Demchenko P. Yu., Pavlyuk V. V. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_y\text{Ca}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ solid solution // Acta Phys. Pol. A. 2022. Vol. 141, No. 4. P. 273–277. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.273>
10. Kordan V., Zaremba O., Demchenko P., Pavlyuk V. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_y\text{M}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($M = \text{Pr}, \text{Eu}$) solid solutions // Phys. Chem. Solid State. 2022. Vol. 23, No. 4. P. 699–704. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.699-704>

11. <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>
12. Villars P., Cenzual K. (Eds.) Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds // ASM International: Materials Park, OH, USA, Release 2023/24.
13. Rao B. M. L., Francis R. W., Christopher H. A. Lithium–Aluminum Electrode // J. Electrochem. Soc. 1977. Vol. 124(10). P. 1490–1492.
DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2133098>
14. Milashius V., Kordan V., Tarasiuk I., Pavlyuk V. Electronic structure of the compound LiAl_3C_x and electrochemical delitiation of related phases // XV international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds: Book of abstracts, Lviv, Ukraine, September 25–27, 2023. Lviv. P.104.
15. Kordan V., Milashius V., Tarasiuk I., Pavlyuk V. Electronic structure of LiAl_3B_x compound. Effect of boron on lithium deintercalation // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2023. Vol. 64. P. 64–72 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.064>

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF THE $\text{Li}_x\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ PHASE

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

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

The composition, structure and properties of the cathode material based on $\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ (structure type CaTiO_3 , space group $Pm-3m$, Pearson's symbol $cP5$) were studied by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, and energy-dispersion X-ray spectroscopy. Electrochemical lithiation of the ceramic 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. As an electrolyte for battery was used an commercial 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 complex oxides was studied using scanning electron microscope TESCAN Vega3 LMU. SE-detector characterizes the morphological contrast of the studied surface, BSE-detector characterizes the contrast of the surface phases with different distribution of elements. Phase analysis and quantitative composition of the polycrystalline samples (before and after lithiation) were studied using Oxford Instruments energy dispersive X-ray analyser (Aztec ONE system). The structure analysis of the samples was carried out by powder X-ray diffraction using a diffractometer STOE STADI P ($\text{Cu } K\alpha_1$ -radiation, $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$, $5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, monochromator $\text{Ge}(111)$, room temperature). The phase based on cubic perovskite $\text{Li}_x\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ ($x = 0.062$) was synthesized by electrochemical method. The unit cell parameters increase because of the inclusion of lithium in the free space of the structure: $a = 3.8494(1) \rightarrow 3.8520(1) \text{ \AA}$, $V = 57.0399(1) \rightarrow 57.1556(1) \text{ \AA}^3$. Small aggregates of the $\text{Li}_x\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ phase have sizes in the range from 200 to 500 nm. The total composition of the electrode before and after electrochemical Li-intercalation is practically unchanged and is equal $\text{Ca}_{11.2}\text{Pr}_{10.2}\text{Fe}_{21.2}\text{O}_{57.4}$ and $\text{Li}_x\text{Ca}_{9.0}\text{Pr}_{8.7}\text{Fe}_{18.9}\text{O}_{63.4}$, respectively. An increasing of porosity of the electrode surface and aggregation of small particles on the base of the electrode with electrolyte components is observed after lithium intercalation/deintercalation processes.

Keywords: complex oxides, electrochemical synthesis, CaTiO_3 -type, cathode material, Li-ion batteries.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2024
Прийнята до друку 21.01.2025