ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2026. Випуск 68. С. 53–66
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2026. Issue 68. P. 53–66

УДК 546+546.3+621.355

ПЕРОВСКІТНА ФАЗА У СИСТЕМІ $CaO–CeO_2–Fe_2O_3$: КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

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

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

У системі $CaO–CeO_2–Fe_2O_3$ виявлено утворення нової сполуки $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$ зі структурою ромбічного перовскіту (структурний тип $GdFeO_3$, символ Пірсона *oP*20, просторова група *Pnma*, a = 5,5603(3), b = 7,6875(4), c = 5,3573(3) Å, R_I = 0,0433, R_P = 0,0281, R_{WP} = 0,0353, R_{EXP} = 0,0361, χ^2 = 0,96). Вивчено електрохімічні властивості цієї фази як катодний матеріал літій-іонного акумулятора. Процеси розряджання/заряджання проводили протягом 50-ти циклів. Кількість інтеркальованого літію становить 0,18 атома на формульну одиницю. Кристалічна структура перовскіту не змінюється під час літіювання, а синтезовану електрохімічним способом фазу $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$:*x*Li можна розглядати як твердий розчин включення/заміщення (структурний тип $GdFeO_3$, символ Пірсона *oP*20, просторова група *Pnma*, a = 5,5604(3), b = 7,6885(5), c = 5,3575(3) Å, R_I = 0,0659, R_P = 0,0323, R_{WP} = 0,0409, R_{EXP} = 0,0424, χ^2 = 0,93). Після проходження 50-ти циклів електрохімічного літіювання/делітіювання морфологія поверхні електрода змінюється – утворюються пластинчасті та блокоподібні агрегати розмірами 2–5 μм на основі дрібних частинок сферичної форми ~300–700 нм.

Ключові слова: система $CaO–CeO_2–Fe_2O_3$, твердофазний синтез, кристалічна структура, перовскіт, електрохімічне літіювання.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6801.053

1. Вступ

Сьогодні матеріали на основі перовскітів є одними з найперспективніших, що обумовлено їхньою унікальною кристалічною структурою та широким спектром фізико-хімічних властивостей, серед яких висока діелектрична проникність, фотопровідність, йонна провідність, здатність до магнітних фазових переходів тощо. Завдяки цьому їх вже застосовують у багатьох галузях – від мікроелектроніки та каталізу до альтернативної енергетики. Отож вивчення перовскітів має не лише фундаментальне, а й прикладне значення. Поглиблений аналіз їхніх кристалічних структур та вивчення властивостей відкриває перспективи створення нових високоефективних матеріалів для сучасної науки і техніки. Так, останні десятиліття характеризуються особливим інтересом до гібридних органо-неорганічних перовскітів, які продемонстрували значну ефективність у складі сонячних елементів нового покоління. Їхні переваги полягають у відносній простоті синтезу, низькій вартості вихідних речовин і високих коефіцієнтах перетворення сонячної енергії. Ще одним перспективним напрямом досліджень в енергетичній галузі є, зокрема,

© Гембарська М., Заремба О., Кордан В. та ін., 2026

удосконалення існуючих та розробка нових продуктивних, надійних, недорогих та екологічно чистих літій-йонних акумуляторів [1–7]. Попередньо ми вже зробили кілька спроб дослідити властивості перовскітних фаз як катодні матеріали хімічних джерел електричної енергії [8–11]. Загалом фази зі структурою перовскіту часто утворюються в системах *A*–*R*–*T*–O, де *A* – лужноземельний, *R* – рідкісноземельний, а *T* – перехідний метал [12]. Серед рідкісноземельних металів особливу увагу привертають сполуки з церієм з огляду на його відмінний ступінь окиснення (+4) порівняно з більшістю інших РЗМ (+3), що, можливо впливатиме на властивості синтезованих перовскітних фаз. Імовірно, для Ce-вмісних сполук можна очікувати прояви особливих (нетипових) фізичних властивостей. Щодо тетрарних сполук у системах, які містять лужноземельний метал, церій, перехідний метал та оксиген, то в літературі є відомості про утворення сполук у 15-ти з 30-ти проаналізованих випадків (табл. 1). У таблиці наведено відомості про утворення тетрарних фаз у системах *A*–Ce–*T*–O, де *A* – лужноземельний метал, *T* – 3*d* перехідний метал, де сірим кольором зазначено системи, у яких існують чотирикомпонентні фази зі структурою перовскіту. Для більшої половини зазначених у таблиці систем йдеться про реалізацію тетрарних перовскітних фаз із різними співвідношеннями *A*/Ce.

Таблиця 1

Відомості про утворення тетрарних фаз у системах *A*–Ce–*T*–O,
де *A* – лужноземельний метал, *T* – 3d перехідний метал

Table 1

Data about the formation of quaternary phases in the *A*–Ce–*T*–O systems,
where *A* – alkali-earth metal, *T* – 3d transition metal

	A		
T	**Ca**	**Sr**	**Ba**
Sc		∇	
Ti	∇	∇	∇
V	∇	∇	∇
Cr			
Mn	∇	∇	∇
Fe		∇	∇
Co		∇	
Ni		∇	
Cu			∇
Zn			

Метою цього дослідження був пошук фази зі структурою перовскіту в системі $CaO–CeO_2–Fe_2O_3$, відомостей про сполуки та взаємодію компонентів у якій немає у літературі, та вивчення її електрохімічних властивостей.

2. Матеріали та методика експерименту

Полікристалічні керамічні зразки синтезували методом твердофазної реакції у два етапи. Як вихідні речовини застосовували дрібнодисперсні порошки карбонату $CaCO_3$ та оксидів – CeO_2 і Fe_2O_3. На першому етапі вихідні речовини зважували, змішували та перетирали в агатовій ступці впродовж 3–5 хв після додавання кожного компонента, потім нагрівали в корундових тиглях за температури 1 000 ºС впродовж доби на повітрі у муфельній печі СНОЛ-1,6 з метою розкладу карбонату. На другому етапі отримані суміші знову перетирали, пресували у формі таблетки (маса таблетки становила ~0,5 г) та нагрівали за температури 1 200 ºС на повітрі впродовж 8 год у трубчастій печі СНОЛ-0,3.

Рентгеноструктурний аналіз зразків проводили, використовуючи прецизійно зняті масиви рентгенівських даних, одержані на автоматичному порошковому дифрактометрі STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$), які слугували для аналізу кристалічної структури сполук. Уточнення кристалічної структури речовин (параметрів елементарних комірок і координат атомів, факторів шкали, параметрів змішування функцій Ґаусса та Лоренца, асиметрії піків, ширини піків на половині висоти, факторів текстури, параметрів зміщення атомів в ізотропному наближенні, зайнятості окремих положень атомів тощо) проводили методом Рітвельда за допомогою комп'ютерної програми FullProf [13].

Для оцінки морфології поверхні кераміки до та після літіювання, а також визначення якісного та кількісного складу використовували методи СЕМ (скануючої електронної мікроскопії) та ЕДРС (енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії). Дослідження проводили з використанням скануючого електронного мікроскопа Tescan Vega3 LMU у Центрі колективного користування "Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук" Львівського національного університету імені Івана Франка.

Літіювання є основним процесом, що визначає роботу літій-іонних акумуляторів. Ефективність та ресурс акумулятора залежить від здатності матеріалів електродів ефективно сорбувати та екстрагувати іони літію. Електрохімічний синтез проводили у моделі хімічного джерела електричної енергії (ХДЕЕ) "Swagelok-cell". Як катодний матеріал використали подрібнений порошок перовскітної фази. Анодом слугувала пластинка металічного літію, площею 1 $см^2$ та товщиною 2 мм, попередньо очищена від інертної олії та оксидної плівки. Як електроліт використали комерційно доступний 1-молярний розчин літій гексафлюорофосфат ($Li[PF_6]$) у суміші 1:1 етиленкарбонату та диметилкарбонату. Електрохімічний синтез проводили з використанням двоканального гальваностату MTech G410-2. Дослідження проводили протягом 50-ти циклів літіювання/делітіювання. Після завершення досліджень електрод на основі керамічної фази досліджували методами рентгеноструктурного аналізу, СЕМ та ЕДРС.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Проведено синтез та рентгенівський фазовий аналіз полікристалічного зразка вихідного складу $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$. В результаті виявлено утворення нової сполуки, що кристалізується зі структурою ромбічного перовскіту $GdFeO_3$ (СП *oP*20, ПГ *Pnma*). У табл. 2 наведено уточнення координат атомів у структурі цієї фази, тоді як міжатомні відстані показано в табл. 3. Модель для уточнення кристалічної структури взято з праці [14].

Таблиця 2

Координати атомів та параметри ізотропного зміщення у структурі перовскітної фази $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$ (СТ $GdFeO_3$, СП *oP*20, ПГ *Pnma*, *a* = 5,5603(3), *b* = 7,6875(4), *c* = 5,3573(3) Å)

Table 2

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters in the structure of $Ca_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ perovskite structure (ST $GdFeO_3$, PS *oP*20, SG *Pnma*, *a* = 5.5603(3), *b* = 7.6875(4), *c* = 5.3573(3) Å)

Уточнений склад фази	ПСТ, координати атомів, $B_{ізо}$ (Å^2)		R_I, R_P, R_{WP}, R_{exp}, χ^2
$Ca_{0,488(9)}Ce_{0,512(9)}FeO_3$	Ca/Ce 4(*c*)	*x* = 0,4420(5), *y* = 1/4 *z* = 0,0162(9), 1,05(9)	0,0443, 0,0281, 0,0353, 0,0361, 0,96
	O1 4(*c*)	*x* = 0,543(3), *y* = 1/4 *z* = 0,601(3), 0,9(5)	
	O2 8(*d*)	*x* = 0,204(3), *y* = 0,0518(17) *z* = 0,305(2), 0,7(4)	

Атоми Fe займають ПСТ 4(*a*) з фіксованими координатами *x* = 0, *y* = 0, *z* = 0, $B_{ізо}$ = 1,2(2) Å^2.

Таблиця 3

Міжатомні відстані у структурі перовскітної фази $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$

Table 3

Interatomic distances in the structure of $Ca_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ perovskite phase

Атоми		Відстань, Å	
Fe	O2	2x	1,990(15)
	O1	2x	2,011(5)
	O2	2x	2,029(13)
Ca/Ce	O1	1x	2,294(17)
	O1	1x	2,306(17)
	O2	2x	2,315(15)
	O2	2x	2,543(14)
	O2	2x	2,706(13)

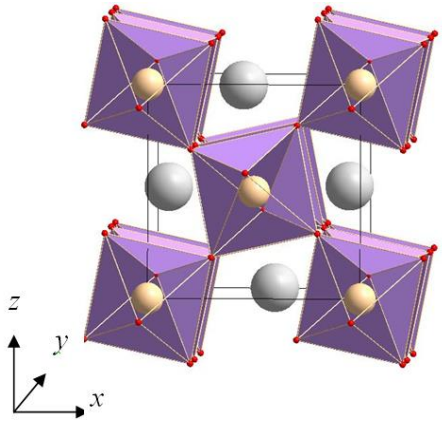


Рис. 1. Кристалічна структура сполуки $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$ (проєкція на *xz*) (показано координаційне оточення навколо атомів Fe)

Fig. 1. The crystal structure of $Ca_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ compound (*xz* projection) (coordination surrounding around Fe atoms is shown)

У цій перовскітній структурі (рис. 1) положення атомів Gd займає статистична суміш з атомів Ca та Ce. Атоми Fe займають положення ПСТ 4(*a*) з фіксованими координатами $x = 0$, $y = 0$, $z = 0$. Координаційним многогранником для положення атомів статистичної суміші є тетрагональна антипризма з атомів оксигену [O8], тоді як для атомів феруму – октаедр [O6]. Фаза характеризується точковим складом, про що свідчить вивчення фазового складу полікристалічних зразків на перетині $CaFeO_3$–$CeFeO_3$ досліджуваної системи. На рис. 2 зображено морфологію поверхні полікристалічного зразка $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$, синтезованого за твердофазною реакцією, до проведення літіювання. Форма частинок є сферичною. Елементний розподіл свідчить, що зразок є однорідним по всій поверхні (рис. 3). Методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії підтверджено якісний (рис. 4) та кількісний склад (табл. 4) вихідного зразка.

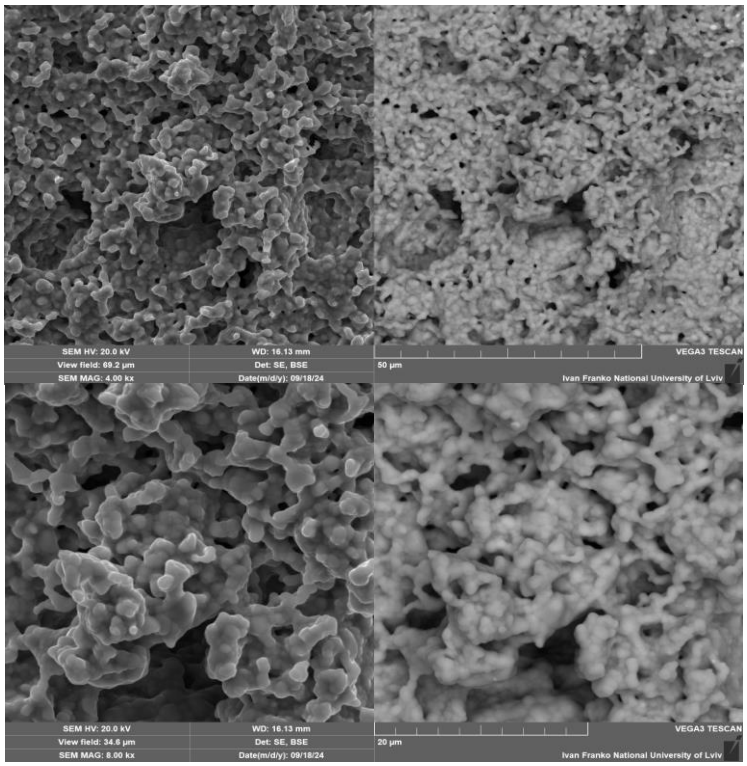


Рис. 2. СЕМ-зображення поверхні перовскітного зразка $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$ до літіювання (вгорі – збільшення 4 000×, внизу – 8 000×)
Fig. 2. SEM-images of the $Ca_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ perovskite sample before lithiation (top – magnification 4 000×, bottom – 8 000×)

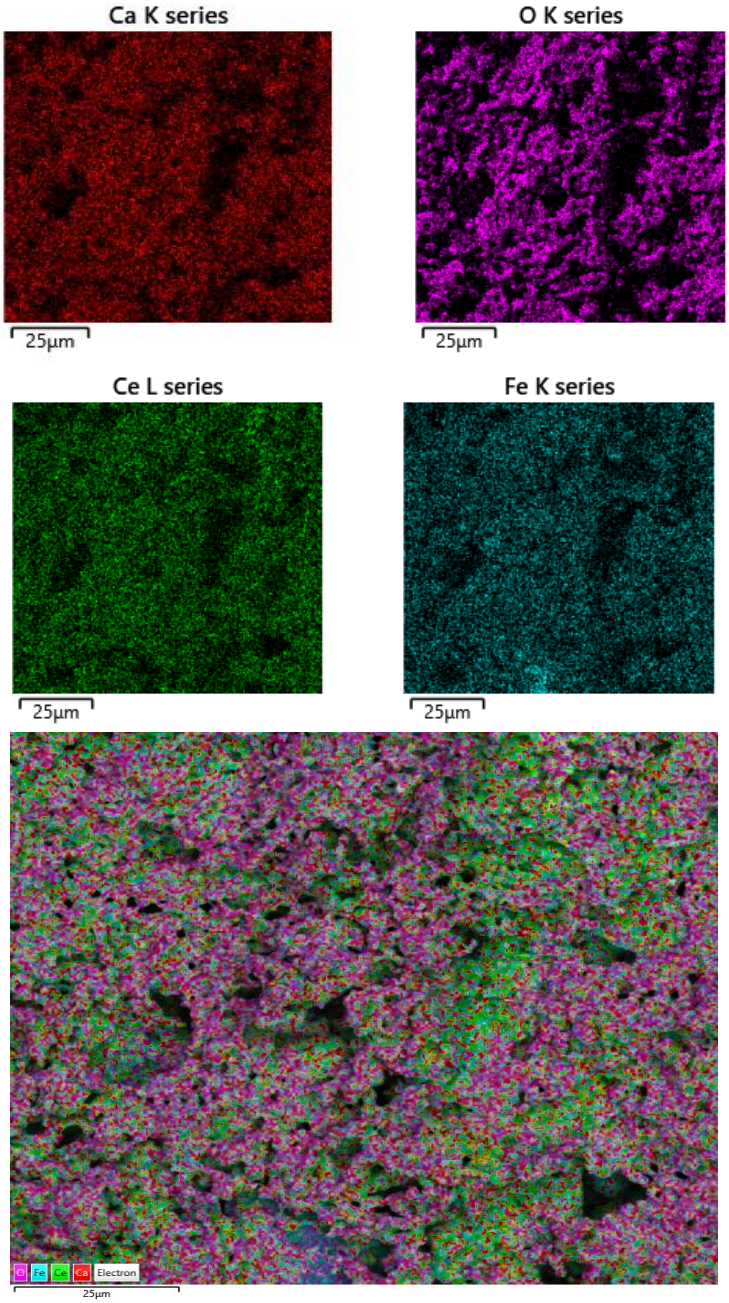


Рис. 3. Розподіл елементів у зразку $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$ до літіювання
Рис. 3. Elemental mapping of the $Ca_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ sample before lithiation

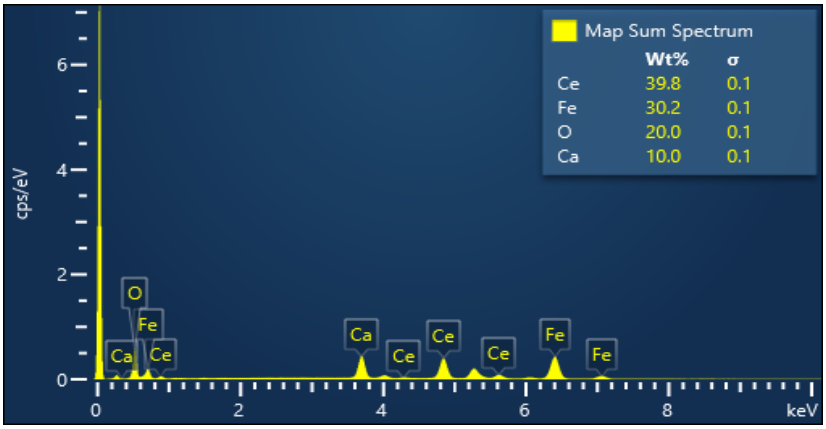


Рис. 4. ЕДРС-спектр зразка $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$ до літіювання
Рис. 4. EDX-spectrum of the $Ca_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ sample before lithiation

Таблиця 4

Розподіл елементів у зразку $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$ до літіювання

Table 4

Elemental mapping of the $Ca_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ sample before lithiation

Елемент	Теоретичний склад, ат. %	Експериментальний склад, ат. %
Ca	10,0	10,8 ± 0,6
Ce	10,0	12,2 ±0,4
Fe	20,0	23,2 ± 0,7
O	60,0	53,8 ± 1,3

Проведено тестування перовскітної фази складу $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$, що кристалізується зі структурою ромбічного перовскіту, як катодний матеріал для літій-іонного акумулятора. З'ясовано, що електрохімічне літіювання не змінює кристалічної структури цієї фази.

На рис. 5 зображено профілі дифракційних масивів вихідного зразка до та після літіювання.

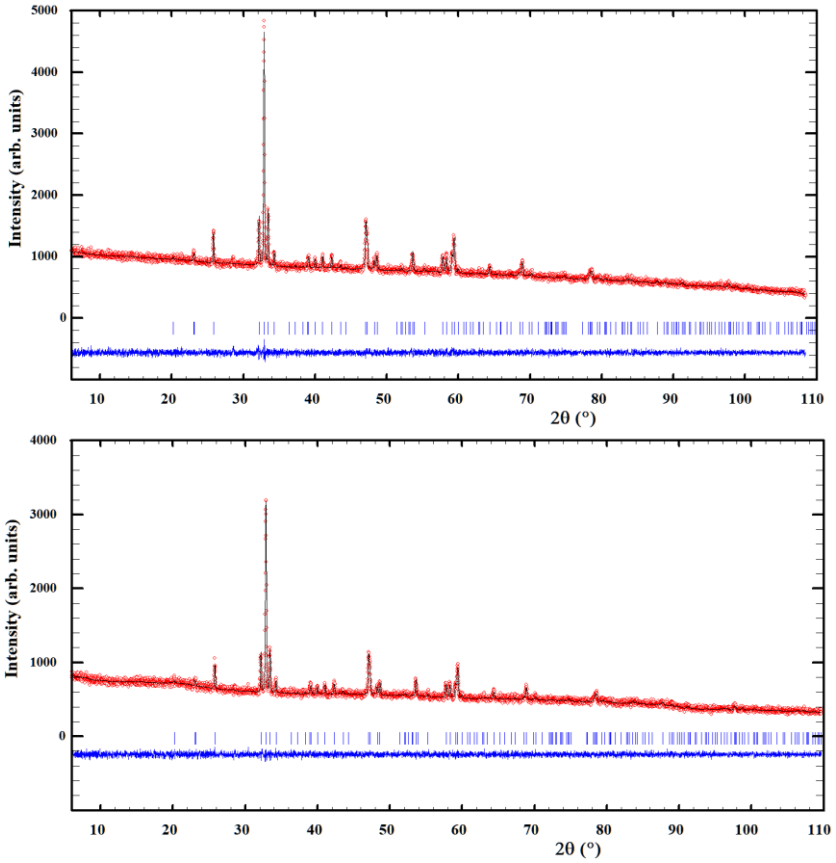


Рис. 5. Дифрактограми перовскіту $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$ до (вгорі) та після (внизу) літіювання
Fig. 5. XRD powder patterns of $Ca_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ perovskite before (top) and after (bottom) lithiation

У табл. 5 подано інформацію про зміну параметрів елементарної комірки дослідженої кераміки $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$ до та після протікання електрохімічних процесів.

Таблиця 5

Параметри елементарної комірки фази $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$ до та після літіювання

Table 5

Unit cell parameters of the $Ca_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ phase before and after lithiation

$Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$		**$Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$: *x*Li**	
СТ $GdFeO_3$, ПГ *Pnma*			
Параметр *a* (Å)	5,5603(3)	Параметр *a* (Å)	5,5604(3)
Параметр *b* (Å)	7,6875(4)	Параметр *b* (Å)	7,6885(5)
Параметр *c* (Å)	5,3573(3)	Параметр *c* (Å)	5,3575(3)
Об'єм комірки *V* ($Å^3$)	**229,00(2)**	Об'єм комірки *V* ($Å^3$)	**229,04(2)**

Відносне збільшення об’єму елементарної комірки перовскітної фази в результаті літіювання становить лише 0,02 %:

$$V_{\text{після}} - V_{\text{до}} / V_{\text{до}} = 229{,}04 - 229{,}00 / 229{,}00 = 0{,}0002 \times 100\ \% = 0{,}02\ \%,$$

що може свідчити про реалізацію спочатку твердого розчину включення (інтеркаляції) атомів Li у канали вихідної структури, а згодом і часткового заміщення атомів.

На рис. 6 наведено СЕМ зображення поверхні полікристалічного зразка $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$ після проведення літіювання. Морфологія поверхні змінюється, а форма частинок стає пластинчастою та блокоподібною, розмірами 2–5 μм на основі дрібних частинок сферичної форми ~300–700 нм.

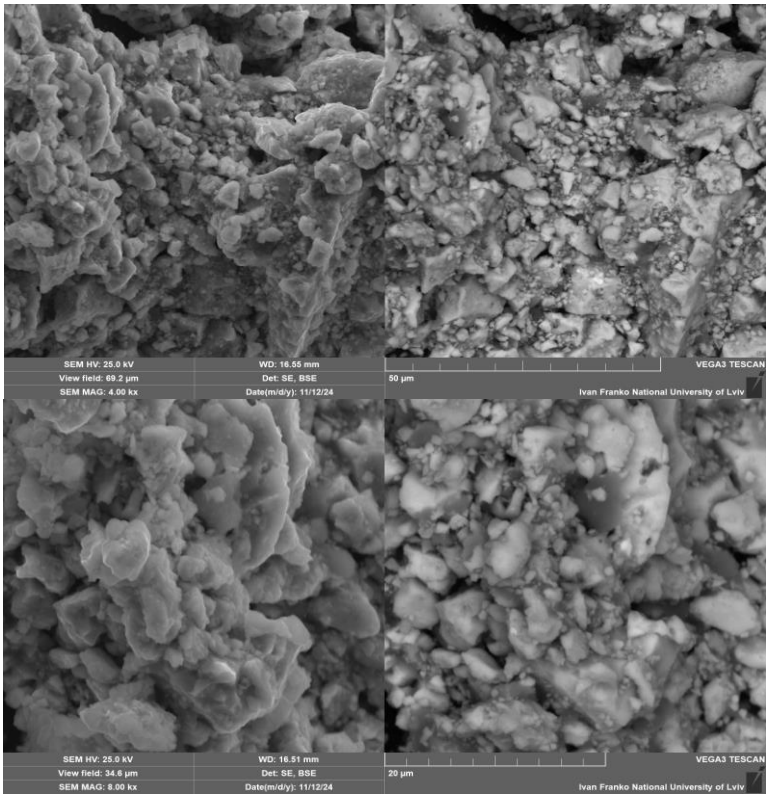


Рис. 6. СЕМ-зображення поверхні перовскітного зразка $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$ після літіювання (вгорі – збільшення 4 000×, внизу – 8 000×)
Fig. 6. SEM-images of the $Ca_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ perovskite sample after lithiation (top – magnification 4 000×, bottom – 8 000×)

Методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії встановлено якісний (рис. 7) та кількісний (табл. 6) склад зразка після літіювання. Невеликі кількості хімічних елементів P та F адсорбуються на поверхні зерен з розчину електроліту. Їхній вміст не враховували до результату. На жаль, цей метод не дає змоги якісно та кількісно аналізувати літій. Загалом елементний розподіл свідчить про те, що зразок після літіювання залишається однорідним по всій поверхні (рис. 8).

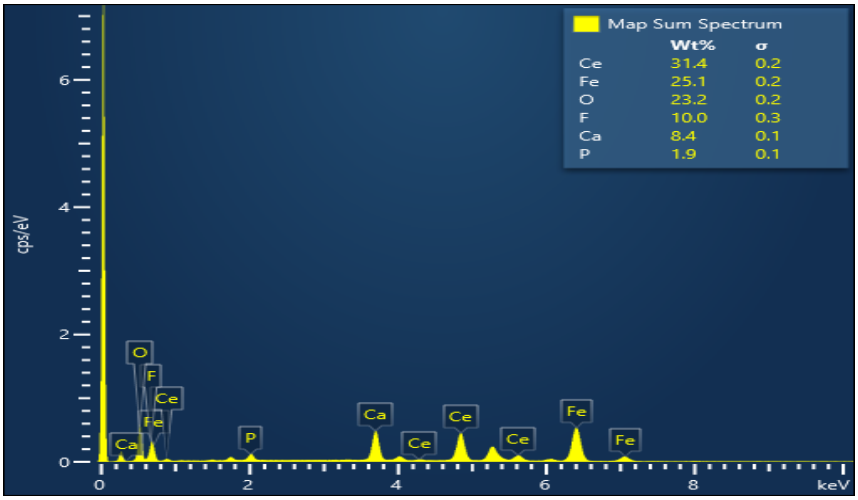


Рис. 7. ЕДРС-спектр зразка $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$ після літіювання
Рис. 7. EDX-spectrum of the $Ca_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ sample after lithiation

Таблиця 6

Розподіл елементів у зразку $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$ після літіювання

Table 6

Elemental mapping of the $Ca_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ sample after lithiation

Елемент	Теоретичний склад, ат. %	Експериментальний склад, ат. %
Ca	10,0	8,6 ± 0,7
Ce	10,0	9,2 ± 0,5
Fe	20,0	18,5 ± 0,8
O	60,0	63,7 ± 1,6

Процеси, що проходять на електродах – це інтеркаляція літію у кристалічну структуру електрода на основі перовскіту $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$ під час розряджання (самовільний процес) та деінтеркаляція під час заряджання та рух іонів Li^+ з металічного аноду до катода і, навпаки, під час заряду, можна описати так:

$$Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3 + xLi^+ + x\bar{e} \underset{\text{деінтеркаляція}}{\overset{\text{інтеркаляція}}{\rightleftharpoons}} Li_xCa_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$$

$$xLi \underset{\text{інтеркаляція}}{\overset{\text{деінтеркаляція}}{\rightleftharpoons}} xLi^+ + x\bar{e}\,.$$

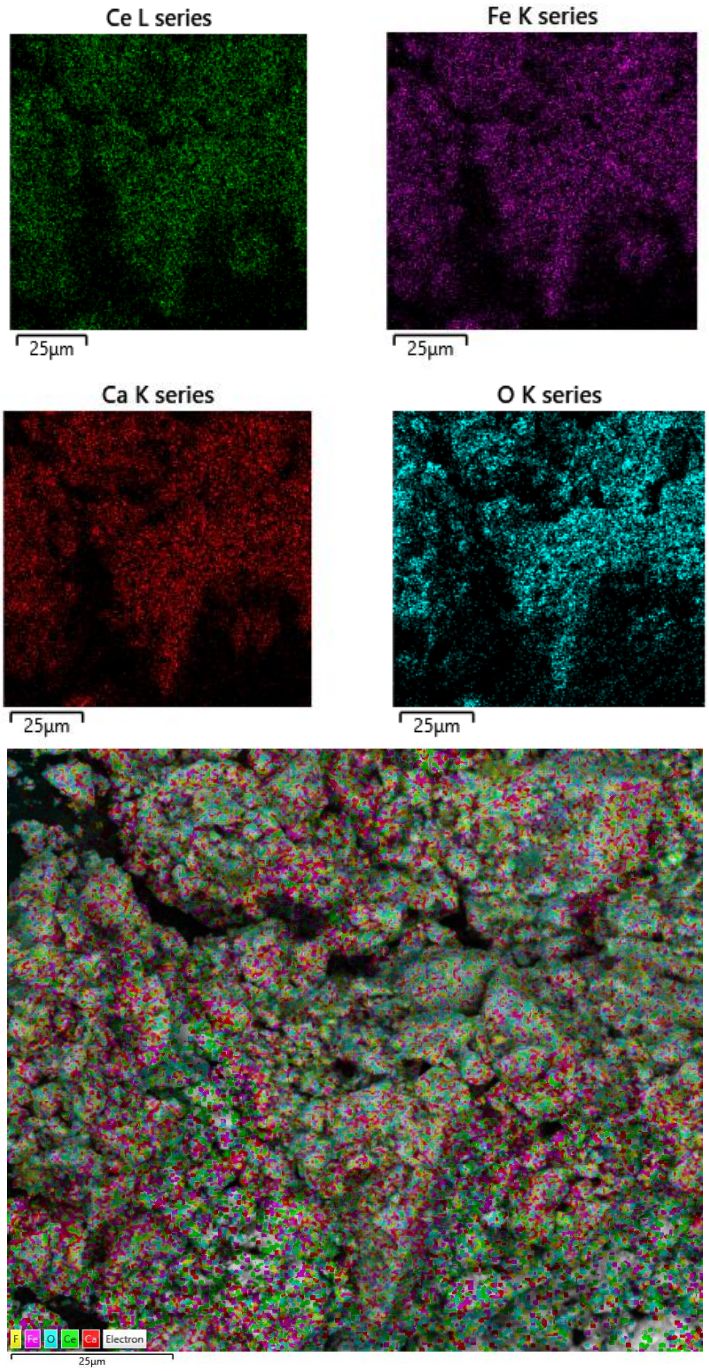


Рис. 8. Розподіл елементів у зразку $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$ після літіювання
Рис. 8. Elemental mapping of the $Ca_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ sample after lithiation

Наявність декількох зламів на розрядній та зарядній кривих можна пояснити взаємодією поверхні з компонентами електроліту та двостадійністю процесу літіювання (включення/заміщення). Електрохімічним методом на основі ромбічного перовскіту синтезовано фазу-включення/заміщення, вивчено її склад та електрохімічні властивості. Експеримент починали з процесу розряджання за значень напруги ~3,2 В. Процеси розряджання/заряджання проводили протягом 50-ти циклів. На рис. 9 зображено вибрані розрядну та зарядну криві для прототипу хімічного джерела електричної енергії з катодом на основі фази $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$. Кількість інтеркальованого літію становить щонайменше 0,18 атома на формульну одиницю. Це значення суттєво перевищує кількість інтеркальованого літію у попередньо дослідженій нами фазі $Li_xCa_{0,5}Pr_{0,5}FeO_3$, де x = 0,062 [11], що, ймовірно, насамперед пов'язано із кристалічною структурою. Pr-вмісна фаза має кубічну структуру типу $CaTiO_3$, тоді як Ce-вмісна – структуру ромбічного перовскіту типу $GdFeO_3$. Остання характеризується більшою кількістю порожнин, придатних для інтеркаляції літію.

Включення–екстракція літію зі структури досліджуваної фази може зміщувати електронну густину в новоутвореному твердому розчині і, відповідно, змінювати ступінь окиснення окремих катіонів (Ce/Fe). Такі процеси можуть спричиняти структурні дефекти катіонів та аніонів ($O_{3-\delta}$). У вихідному оксидному матеріалі є наявні катіони Ce^{4+} та Fe^{3+}: $Ca_{0,5}Ce^{4+}{}_{0,5}Fe^{3+}O_3$. Поява катіонів літію у структурі фази $Li_xCa_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$ ймовірно змінює ступінь окиснення окремих атомів у сполуці. Для балансування формального заряду можливе співіснування окисно-відновних пар Ce^{+4}/Ce^{+3} та Fe^{+6}/Fe^{+3} або зміна стехіометрії оксигену 3±δ [11].

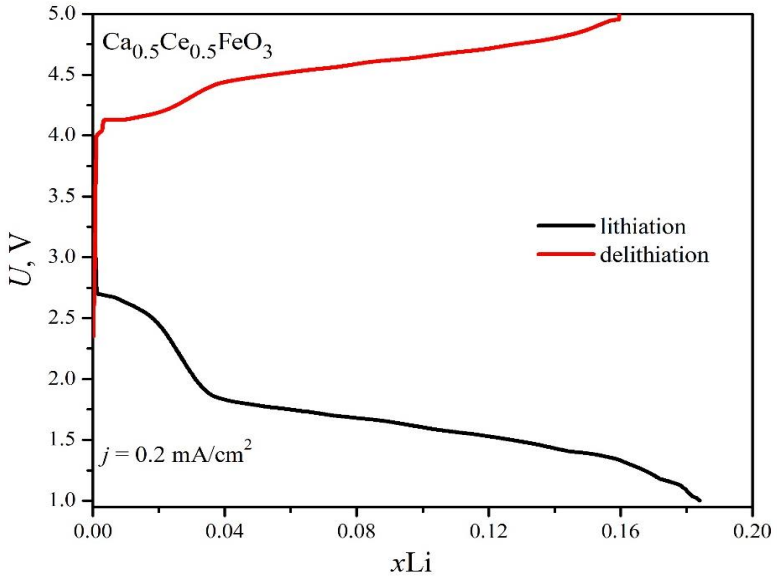


Рис. 9. Вибрані розрядна та зарядна криві для прототипу ХДЕЕ з електродом на основі $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$

Fig. 9. Selected discharging and charging curves for battery model with $Ca_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$-based electrode

4. Висновки

У системі $CaO–CeO_2–Fe_2O_3$ виявлено існування нової сполуки $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$, що кристалізується зі структурою типу $GdFeO_3$ (символ Пірсона *oP*20, просторова група *Pnma*, a = 5,5603(3), b = 7,6875(4), c = 5,3573(3) Å, R_I = 0,0433, R_P = 0,0281, R_{WP} = 0,0353, R_{EXP} = 0,0361, χ^2 = 0,96), яку протестовано як катодний матеріал літій-іонного акумулятора. Вперше електрохімічним методом синтезовано фазу включення/заміщення на основі ромбічного перовскіту: $Ca_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$: xLi, СТ $GdFeO_3$, СП *oP*20, ПГ *Pnma*, a = 5,5604(3), b = 7,6885(5), c = 5,3575(3), R_I = 0,0659, R_P = 0,0323, R_{WP} = 0,0409, R_{EXP} = 0,0424, χ^2 = 0,93. Кількість інтеркальованого літію становить щонайменше 0,18 атома на формульну одиницю. Проходження електрохімічних процесів підтверджується зміною морфології поверхні – утворюються агрегати на основі дрібніших частинок.

5. Подяка

Дослідження виконано в рамках науково-дослідницьких держбюджетних проєктів (номери держаної реєстрації 0124U001146 та 0124U001013). Автори О. Заремба, В. Кордан, П. Демченко та В. Павлюк вдячні за часткову фінансову підтримку Фонду Саймонса (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. DOI: https://doi.org/10.1002/9781118935651
3. *Thomas S., Thankappan A.* Perovskite photovoltaics. Basic to Advanced Concepts and Implementation // Academic Press, Elsevier, UK, 2018. 501 p.
4. *Kapustina T. P.* Introduction of hybrid perovskite for solar cells // Sci. review. Kharkov State Automobile and Road College. 2019. No. 1. P. 54–62 (in Ukrainian).
5. *Ding P., Li W., Zhao H., Wu C., Zhao L., Dong B., Wang S.* Review on Ruddlesden–Popper Perovskites as Cathode for Solid Oxide Fuel Cells // J. Phys.: Mater. 2021. Vol. 4(2). P. 022002. DOI: https://doi.org/10.1088/2515-7639/abe392

6. *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

7. *Kong H., Wu J., Han Y., Zhang Y., Zhou N., Chen Q., Sun W., Zhou H., Peng L.* One-dimensional perovskite-based Li-ion battery anodes with high capacity and cycling stability // J. Energy Chem. 2022. Vol. 72. P. 73–80. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.04.021
8. *Kordan V. M., Zaremba O. I., Demchenko P. Yu., Pavlyuk V. V.* Synthesis and electrochemical properties of $Li_yCa_xNd_{1-x}MnO_3$ solid solution // Acta Phys. Pol. A. 2022. Vol. 141, No. 4. P. 273–277. DOI: https://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.273

9. *Kordan V., Zaremba O., Demchenko P., Pavlyuk V.* Synthesis and electrochemical properties of $Li_xCa_{0.5}Sm_{0.5}O_3$ phase // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2022. Vol. 63. P. 143–152 (in Ukrainian). DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6301.143
10. *Kordan V., Zaremba O., Demchenko P., Pavlyuk V.* Synthesis and electrochemical properties of $Li_yM_{1-x}Ca_xMnO_3$ (*M* = Pr, Eu) solid solutions // Phys. Chem. Solid State. 2022. Vol. 23(4). P. 699–704. DOI: https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.699-704
11. *Kordan V., Zaremba O., Demchenko P., Pavlyuk V.* Electrochemical synthesis of the $Li_xCa_{0,5}Pr_{0,5}FeO_3$ phase // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2025. Vol. 66. P. 102–110 (in Ukrainian). DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6601.102
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. *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. *Ritter C., Ceretti M., Paulus W.* Determination of the magnetic structures in orthoferrite $CeFeO_3$ by neutron powder diffraction: First order spin reorientation and appearance of an ordered Ce-moment // J. Phys.: Condens. Matter. 2021. Vol. 33. P. 215802, 1–8. DOI: https://doi.org/10.1088/1361-648x/abe64a

PEROVSKITE PHASE IN THE $CaO–CeO_2–Fe_2O_3$ SYSTEM: CRYSTAL STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

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

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

As a result of the conducted studies in the $CaO–CeO_2–Fe_2O_3$ system, the existence of a new compound $Ca_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ which crystallizes with the structure of orthorhombic perovskite $GdFeO_3$ (Pearson symbol *oP*20, space group *Pnma*, cell parameters a = 5.5603(3), b = 7.6875(4), c = 5.3573(3) Å, R_I = 0.0433, R_P = 0.0281, R_{WP} = 0.0353, R_{EXP} = 0.0361, χ^2 = 0.96) was revealed. The $Ca_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ phase was tested as a cathode material for a lithium-ion battery. It was shown that the crystal structure of perovskite does not change in the result of lithiation, and the $Ca_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$: Li inclusion/substitution phase synthesized by the electrochemical method has the following characteristics: structure type $GdFeO_3$, Pearson symbol *oP*20, space group *Pnma*, cell parameters a = 5.5604(3), b = 7.6885(5), c = 5.3575(3) Å, R_I = 0.0659, R_P = 0.0323, R_{WP} = 0.0409, R_{EXP} = 0.0424, χ^2 = 0.93. The experiment was started with a discharge process at voltage values of ~3 V. The discharge/charge processes were carried out for 50 cycles. After undergoing electrochemical processes the surface morphology changes – aggregates based on smaller particles are formed. The amount of intercalated lithium is equal at least 0.18 atoms per formula unit.

Keywords: $CaO–CeO_2–Fe_2O_3$ system, solid-state synthesis, crystal structure, perovskite, electrochemical lithiation.

Отримано 14.11.2025;
в остаточному вигляді – 21.01.2026;
прийнято до друку – 12.02.2026;
оприлюднено онлайн − 06.11.2026.