

PACS: 81.30.-t; 81.10.Aj

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

П. Колковський¹, М. Колковський², Б. Рачій², В. Коцюбинський², І. Яремій²,
С. Яремій³, О. Вишневецький⁴, Т. Поведа⁵, М. Кирилюк⁶, А. Білоус¹

Вплив заміщення стронцію на фазоутворення та електрохімічні властивості перовскітів $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

¹Відділ хімії твердого тіла, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ, Україна;

²Кафедра прикладної фізики і матеріалознавства, Карпатський національний університет імені Василя Стефаника,
Івано-Франківськ, Україна, bohdan.rachii@cnu.edu.ua;

³Кафедра математики та інформатики і методики навчання, Карпатський національний університет
імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна;

⁴Відділ проблем алмазості, Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України,
Київ, Україна;

⁵Кафедра фізики, Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка,
Кам'янець-Подільський, Україна;

⁶Кафедра стоматології, Івано-Франківський національний медичний університет, Івано-Франківськ, Україна

Порошки зі структурою перовскіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,15; 0,30; 0,50$) синтезовано модифікованим золь-гель методом Печіні. Диференціально-термічний аналіз показав, що для повного формування перовскітної фази необхідна термообробка при температурі близько 800 °С. Х-променевий структурний аналіз встановив, що синтезовані порошки характеризуються орторомбічною структурою, спорідненою з перовскітною (просторова група Pnma), тоді як термообробка при 800 °С приводить до утворення однофазної ромбоїдричної перовскітної структури (просторова група R-3c). Скануюча електронна мікроскопія показала, що порошки складаються з агрегованих наночастинок із розмірами зерен у межах 50–200 нм. Електрохімічні дослідження виявили, що заміщення Sr суттєво впливає на ємнісні характеристики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. Найвище значення питомої ємності $118 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ отримано для складу $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$, що зумовлено оптимальним балансом між електронною провідністю та концентрацією електрохімічно активних редокс-центрів $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Отримані результати демонструють, що контрольоване заміщення Sr є ефективним підходом до керування структурними та електрохімічними властивостями $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, що робить ці матеріали перспективними кандидатами для застосування як електродні компоненти суперконденсаторів.

Ключові слова: перовскіт; фазоутворення; Х-променева дифрактометрія; морфологія; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$; заміщення Sr; модифікований метод Печіні; електрохімічні властивості; суперконденсатори.

Received 10 August 2025; Accepted 18 August 2026; Published 29 September 2026.

Вступ

Перовскітні оксиди на основі лантану привертають значну увагу завдяки їхній структурній гнучкості, змішаній валентності іонів марганцю, високій хімічній стабільності та керованих електричних властивостях. Лантановмісні перовскітні

матеріали характеризуються виразними оптичними [1, 2], магнітними [3, 4] та каталітичними властивостями [5]. Завдяки високій ефективності перетворення енергії та здатності до ізоморфного заміщення металів, ці сполуки інтенсивно досліджуються для широкого спектра застосувань, включно з каталізом [6–8], хімічними сенсорами [9], електродами твердоксидних паливних елементів [6], накопиченням

водню [10], оптоелектронними пристроями [11], сонячними елементами [12] та магнітними матеріалами [13–15]. Також наночастинки перовськіту складу $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$, модифіковані сріблом, були запропоновані як перспективні електродні матеріали для застосування у суперконденсаторах [16].

Заміщення лантану стронцієм у кристалічний ґратці LaMnO_3 дає змогу керувати валентним станом марганцю, що, у свою чергу, істотно впливає на електричну провідність, магнітні властивості та механізми перенесення заряду. Завдяки цьому $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ розглядається як перспективний матеріал для широкого спектра застосувань – від катодів твердотілих паливних елементів [17] та сонячних елементів нового покоління, до електродів суперконденсаторів [18–22], які забезпечують швидке накопичення та вивільнення енергії.

Останні дослідження показали, що заміщення Sr суттєво покращує електрохімічні характеристики електродів на основі LaMnO_3 [23–26]. Зокрема, підвищення питомої ємності пов'язують із покращеною електронною провідністю, оптимізованим співвідношенням $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ та сприятливими мікроструктурними особливостями. Водночас встановлено, що електрохімічні властивості значною мірою залежать від методу синтезу, режимів термообробки та концентрації Sr, тоді як взаємозв'язок між кристалічною структурою, морфологією та електрохімічною поведінкою досі залишається недостатньо з'ясованим. Тому подальше дослідження впливу заміщення Sr на структурні та електрохімічні характеристики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ є важливим завданням для оптимізації електродних матеріалів суперконденсаторів.

Метою цієї роботи є дослідження впливу заміщення Sr на фазоутворення, морфологію та електрохімічні властивості $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, синтезованого модифікованим методом Печіні, а також визначення оптимальної концентрації Sr для застосування в електродах суперконденсаторів.

I. Матеріали і методи дослідження

Перовськітні матеріали складу $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,15; 0,3; 0,5$) були синтезовані модифікованим методом Печіні. Як вихідні реагенти використовували нітрат лантану, нітрат стронцію (у відповідних стехіометричних співвідношеннях), нітрат марганцю, лимонну кислоту, як комплексоутворювальний агент, та етиленгліколь, як агент для полімеризації.

Фазовий склад отриманих зразків досліджували методом X-променевої дифракції на дифрактометрі Shimadzu XRD-7000 з використанням $\text{Cu(K}\alpha\text{)}$ -випромінювання ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$). Експериментальні дифрактограми аналізували методом Рітвельда у програмному середовищі FullProf [27–29].

Термічні характеристики зразків визначали за допомогою термічного аналізатора STA Jupiter 449 F3. Дані реєстрували в температурному діапазоні 25–1200 °C зі швидкістю нагрівання 20 °C/хв в атмосфері аргону зі швидкістю потоку 20 мл/хв.

Морфологічні особливості зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа

JSM-6700F з польовою емісією. Зображення отримували в режимі вторинних електронів при прискорювальній напрузі 10 кВ та струмі пучка 0,75 нА.

Для дослідження електрохімічних властивостей систем $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ /електроліт використовували стандартну триелектродну електрохімічну комірку. Активний шар робочого електрода готували шляхом змішування досліджуваного матеріалу з ацетиленовою сажею, що виконувала роль провідної добавки, та поліфлуоридом вінілдену. Компоненти змішували у масовому співвідношенні 85:10:5. Усі вимірювання проводили в 3 М розчині KOH, який слугував електролітом. Підготовка робочих електродів та процедура електрохімічних досліджень відповідали методикам, описаним у попередніх роботах для оксидних матеріалів суперконденсаторів [30, 31]. Електрохімічні вимірювання виконували на установці Autolab PGSTAT/FRA 12. Питому ємність матеріалів визначали за інтегральною площею кривих циклічної вольтамперометрії [32].

II. Результати та обговорення

X-променеві дифрактограми отриманих після стадії автогоріння порошків $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ наведено на рис. 1а. Дифракційні максимуми цих вихідних зразків переважно відповідають орторомбічній структурі, спорідненій із структурою перовськіту (просторової групи Pnma). Разом з тим є незначна кількість інших фаз, що свідчить про неповне фазовормування структури перовськіту після автоспалювання. Зі збільшенням вмісту Sr спостерігається помітне розширення дифракційних піків у вихідних порошках, що може бути пов'язано з формуванням нанорозмірних кристалітів та підвищеним структурним розпорядкуванням. Таким чином, для отримання однофазного перовськітного матеріалу була необхідна додаткова термообробка. Для визначення оптимальної температури остаточної термообробки було проведено диференціальний термічний аналіз (DTA/TG) вихідних порошків, отриманих після стадії автоспалювання. Теплова поведінка зразків залежить від вмісту Sr, який впливає на співвідношення $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ і, відповідно, визначає особливості процесу кристалізації перовськітної фази.

Криві DTA/TG (рис. 2) показують, що основні термічні перетворення відбуваються нижче 800 °C. Екзотермічні ефекти, зафіксовані в інтервалі 400–800 °C, пов'язані з розкладом прекурсорів та кристалізацією перовськітної фази. Зі збільшенням вмісту Sr ці термічні ефекти стають більш вираженими, що свідчить про підвищену реакційну здатність прекурсорів та прискорене формування фази.

Температурний інтервал 280–320 °C відповідає згорянню органічних компонентів, що утворюються під час модифікованого процесу Печіні, тоді як екзотермічний пік у діапазоні 650–700 °C пов'язаний із кристалізацією ромбоєдричної перовськітної фази. Вище 800 °C істотних змін маси не спостерігається, що свідчить про завершення процесу фазоутворення. Таким чином, температура 800 °C була обрана як оптимальна для проведення термообробки з метою

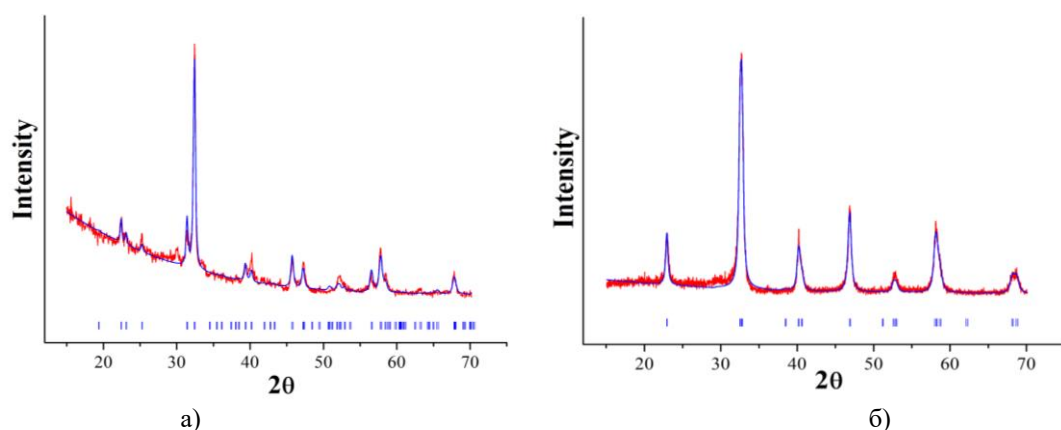


Рис. 1. Дифрактограми порошків $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$: (а) зразки після автоспалювання, (б) зразки після термообробки при 800 °С.

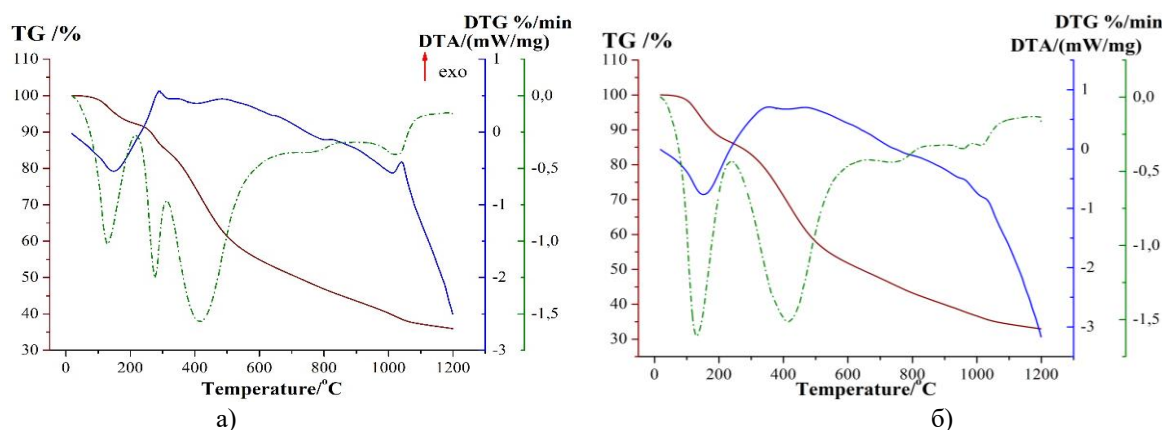


Рис. 2. Криві DTA, TG та DTG порошків (а) $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_{3-\delta}$ та (б) $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$.

отримання однофазного перовськіту при збереженні наноструктури матеріалу.

Після відпалу при температурі 800 °С усі зразки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ демонструють чітко виражені дифракційні піки, характерні для висококристалічної ромбоєдричної структури перовськіту (просторова група $R-3c$) (рис. 1б). Уточнення за методом Рітвельда підтвердило, що відпалені зразки є однофазними в межах чутливості Х-променевої дифрактометрії. Поступовий зсув дифракційних піків із збільшенням концентрації Sr свідчить про успішне вбудовування Sr у решітку перовськіту. Х-променевий фазовий аналіз показує, що середній розмір областей когерентного розсіювання, розрахований за методами Дебая-Шеррера та Вільямсона-Холла [33, 34], становить приблизно 20 нм, що свідчить про нанорозмірний характер кристалітів.

На рис. 3 наведено зображення поверхонь зразків, отриманих за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) після термічної обробки при температурі 800 °С. Для нелегованого зразка (рис. 3а) спостерігається однорідна поверхня з майже суцільним зернистим шаром. Розміри частинок коливаються в діапазоні від 50 до 80 нм, при цьому пористість є мінімальною. При $x = 0,5$ (рис. 3б) мікроструктура демонструє найбільш виражену фрагментацію. Поверхня має макропористість і складну топографію, а розміри частинок збільшуються до 150–250 нм, що підтверджує значний

вплив заміщення Sr на мікроструктуру, яка формується під час термічної обробки.

На рис. 4а наведено криві циклічної вольтамперометрії (ЦВА) матеріалів $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ зі складами $x = 0; 0,15; 0,3$ та $0,5$, отримані в потенціальному вікні від $-0,2$ до $0,6$ В зі швидкістю розгортки 1 мВ/с у електроліті КОН. Криві демонструють майже прямокутний профіль із незначними викривленнями, характерними для псевдоємнісної поведінки з внеском редокс-процесів. ЦВА-крива зразка $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ зі складом $x = 0$ має псевдоємнісний характер із помірно вираженими редокс-піками. На відміну від цього, криві для складів $x = 0,15$ та $x = 0,3$ демонструють вищі значення струму та більш чітко окреслені редокс-піки, що відображає найвищу електрохімічну активність серед досліджуваних композицій. Для складу $x = 0,5$ форма кривої дещо змінюється: редокс-піки стають менш вираженими, а максимальний струм – нижчим, що може свідчити про зниження електрохімічної активності внаслідок надмірного заміщення Sr та відповідних змін у структурі й провідності матеріалу.

Заміщення La стронцієм у перовськітній ґратці LaMnO_3 істотно впливає на електрохімічні властивості матеріалів $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. Питома ємність зростає зі збільшенням вмісту Sr до $x = 0,3$, досягаючи максимального значення 118 Ф/г для складу $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (рис. 4б). Така поведінка зумовлена оптимальним співвідношенням $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, яке сприяє

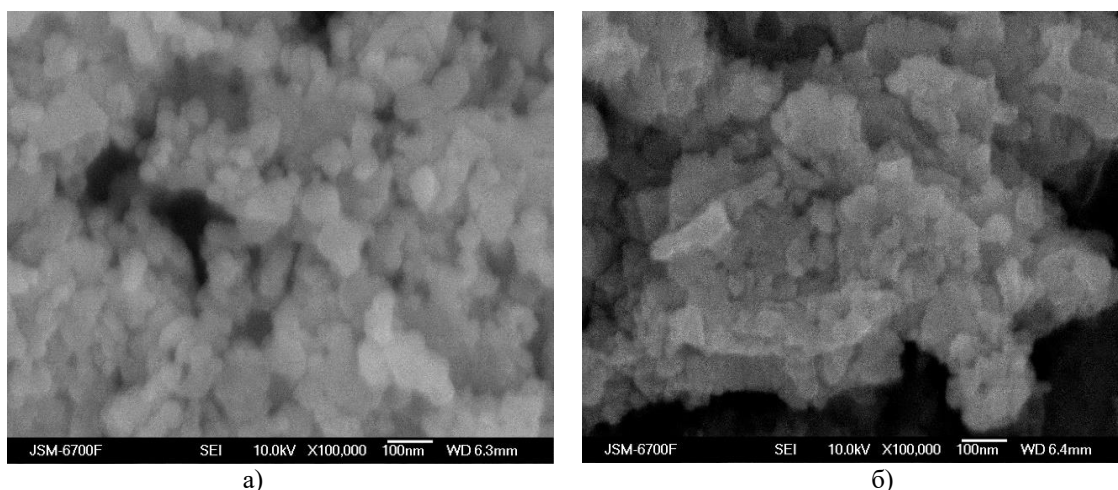


Рис. 3. СЕМ-зображення поверхні $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ після термообробки при 800°C для (а) $x = 0$ та (б) $x = 0,5$.

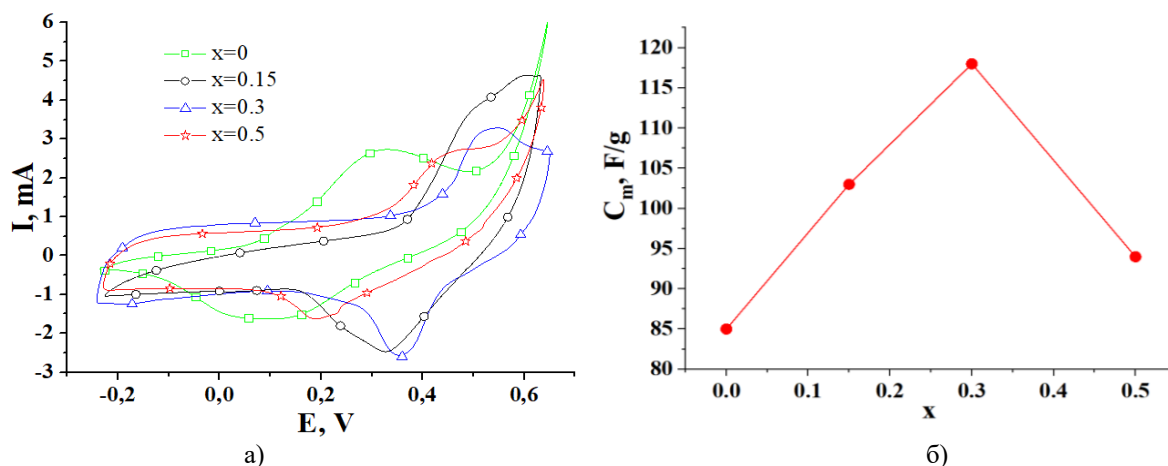


Рис. 4. ЦВА-криві зразків $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (а) та значення питомої ємності (б) як функція заміщення Sr.

підвищенню електронної провідності та створює сприятливі умови для оборотних редокс-процесів. Подальше збільшення концентрації Sr до $x = 0,5$ призводить до зниження питомої ємності, що, ймовірно, пов'язано з надмірним заміщенням, структурним розупорядкуванням та зменшенням кількості електрохімічно активних редокс-центрів. Таким чином, склад $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ можна вважати найбільш перспективним серед досліджених матеріалів для подальших досліджень у галузі суперконденсаторів.

Висновки

Матеріали $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ зі структурою перовськіту були успішно синтезовані модифікованим методом Печіні та піддані термообробці при 800°C . X-променевий структурний аналіз показав, що вихідні порошки характеризуються орторомбічною структурою перовськіту (Pnma), тоді як термообробка при 800°C приводить до формування однофазної ромбоїдричної перовськітної структури (R-3c) для всіх досліджених складів.

На основі даних DTA/TG/DTG було визначено такі характерні температурні інтервали: $\sim 280\text{--}320^\circ\text{C}$ – вигорання органічних компонентів; $\sim 650\text{--}700^\circ\text{C}$ – екзотермічний пік, пов'язаний із кристалізацією

перовськітної фази; $\sim 800^\circ\text{C}$ – стабілізація маси та завершення формування перовськітної структури.

Методом скануючої електронної мікроскопії показано, що отримані порошки складаються з агломерованих наночастинок із розмірами зерен у межах $50\text{--}200\text{ nm}$.

Заміщення Sr суттєво впливає на електрохімічні властивості $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. Вимірювання циклічної вольтамперометрії підтвердили ємнісну поведінку всіх досліджених складів. Найвище значення питомої ємності – $118\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ – було отримано для складу $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$, що свідчить про оптимальний баланс між електронною провідністю та концентрацією електрохімічно активних редокс-центрів $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

Для складу $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ встановлено, що саме він забезпечує найбільш сприятливий баланс між структурною стабільністю, електронною провідністю та концентрацією електрохімічно активних редокс-центрів $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

Отримані результати демонструють, що контрольоване заміщення Sr є ефективним підходом до керування структурними та електрохімічними властивостями перовськітів $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, що робить ці матеріали перспективними кандидатами для застосування як електроди суперконденсаторів.

Подяка

Це дослідження було профінансовано Програмою НАТО Science for Peace and Security (SPS) за грантом G6166, а також Міністерством освіти і науки України за грантом М/41-2025.

Колковський П. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Колковський М. – аспірант;

Рачій Б. – доктор фізико-математичних наук, професор;

Коцюбинський В. – доктор фізико-математичних

наук, професор;

Яремій І. – доктор фізико-математичних наук, професор;

Яремій С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Вишневський О. – кандидат геолого-мінералогічних наук, старший науковий співробітник;

Поведа Т. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Кирилюк М. – кандидат медичних наук, доцент;

Білоус А. – академік НАН України, доктор хімічних наук, професор.

- [1] S. Gong, B.G. Liu, *Electronic energy gaps and optical properties of LaMnO_3* , Physics Letters A, 375, 1477 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2011.02.027>.
- [2] C. Ma, W. Ren, L. Wang, J. Xu, A. Chang, L. Bian, *Structural, optical, and electrical properties of $(\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4)_{1-x}(\text{LaMnO}_3)_x$ composite thin films*, Journal of the European Ceramic Society, 36, 4059 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.019>.
- [3] T.H. Tran et al., *Sr doped LaMnO_3 nanoparticles prepared by microwave combustion method: A recyclable visible light photocatalyst*, Results in Physics, 19, 103417 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103417>.
- [4] V.A. Khomchenko et al., *Effect of diamagnetic Ca, Sr, Pb, and Ba substitution on the crystal structure and multiferroic properties of the BiFeO_3 perovskite*, Journal of Applied Physics, 103, 024105 (2008); <https://doi.org/10.1063/1.2836802>.
- [5] Q. Lin, J. Lin, X. Yang, Y. He, L. Wang, J. Dong, *The effects of Mg^{2+} and Ba^{2+} dopants on the microstructure and magnetic properties of doubly-doped LaFeO_3 perovskite catalytic nanocrystals*, Ceramics International, 45, 3333 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.246>.
- [6] H. Huang, Q. Liu, B. Lu, X. Wang, J. Hu, *LaMnO_3 -diamond composites as efficient oxygen reduction reaction catalyst for Zn-air battery*, Diamond and Related Materials, 91, 199 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.11.024>.
- [7] J. Hu, L. Zhang, B. Lu, X. Wang, H. Huang, *LaMnO_3 nanoparticles supported on N doped porous carbon as efficient photocatalyst*, Vacuum, 159, 59 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.10.021>.
- [8] T. Shou, Y. Li, M.T. Bernards, C. Becco, G. Cao, Y. Shi, Y. He, *Degradation of gas-phase o-xylene via combined non-thermal plasma and Fe doped LaMnO_3 catalysts: Byproduct control*, Journal of Hazardous Materials, 387, 121750 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121750>.
- [9] F. Li, Z. Wang, A. Wang, S. Wu, L. Zhang, *N-type $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ prepared by sol-gel method for gas sensing*, Journal of Alloys and Compounds, 816, 152647 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152647>.
- [10] P. Goel, S. Sundriyal, V. Shrivastav, S. Mishra, D.P. Dubal, K.-H. Kim, A. Deep, *Perovskite materials as superior and powerful platforms for energy conversion and storage applications*, Nano Energy, 80, 105552 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105552>.
- [11] K. Sebayang, D. Aryanto, S. Simbolon, C. Kurniawan, S.F. Hulu, T. Sudiro, M. Ginting, P. Sebayang, *Effect of sintering temperature on the microstructure, electrical and magnetic properties of $\text{Zn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}$ material*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 309, 012119 (2018); <https://doi.org/10.1088/1757-899X/309/1/012119>.
- [12] W. Azouzi, W. Sigle, H. Labrim, M. Benaissa, *Sol-gel synthesis of nanoporous LaFeO_3 powders for solar applications*, Materials Science in Semiconductor Processing, 104, 104682 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104682>.
- [13] K. Bhoi et al., *Studies of magnetic phase transitions in orthorhombic DyMnO_3 ceramics prepared by acrylamide polymer gel template method*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 480, 138 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.02.069>.
- [14] Q. Sun et al., *Enhanced ferromagnetism and conductivity in epitaxial LaMnO_3 thin films by oxygen-atmosphere annealing*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 499, 166317 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166317>.
- [15] N. Geetha, V. Senthil Kumar, D. Prakash, *Synthesis and Characterization of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) by Coprecipitation Route*, Journal of Physical Chemistry & Biophysics, 8, 273 (2018); <https://doi.org/10.4172/2161-0398.1000273>.
- [16] X. Lang et al., *Ag nanoparticles decorated perovskite $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ as electrode material for supercapacitors*, Materials Letters, 243, 34 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.002>.
- [17] R. Tian et al., *Low-temperature solid oxide fuel cells with $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ as the cathodes*, Journal of Power Sources, 185, 1247 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.058>.
- [18] M.L. Mokhnatskyi et al., *Promising Cathode Material for Supercapacitors $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ Perovskite Nanoparticles*, Physics and Chemistry of Solid State, 21(4), 635 (2020); <https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.635-639>.

- [19] H.M. Kolkovska et al., *Mechanisms of charge accumulation of the electrochemical system LaMnO_3 / AC*, Physics and Chemistry of Solid State, 22(4), 644 (2021); <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.644-654>.
- [20] H.M. Kolkovska, I.P. Yaremiy, P.I. Kolkovskyi et al., *Electrochemical Properties of Hybrid Supercapacitors Formed Based on Carbon and ABO_3 -Type Perovskite Materials*, Journal of Nano- and Electronic Physics, 14(1), 01020 (2022); [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(1\).01020](https://doi.org/10.21272/jnep.14(1).01020).
- [21] B.K. Ostafiychuk, H.M. Kolkovska, I.P. Yaremiy, B.I. Rachiy, P.I. Kolkovskyi, N.Y. Ivanichok, S.I. Yaremiy, *Synthesis and Electrochemical Properties of LaMnO_3 Perovskite Nanoparticles*, Physics and Chemistry of Solid State, 21(2), 219 (2020); <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.219-226>.
- [22] P.P. Ma et al. *Effect of A-site substitution by Ca or Sr on the structure and electrochemical performance of LaMnO_3 perovskite*, Electrochimica Acta, 332, 135489 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135489>.
- [23] Z.U. Rehman et al., *Impact of Sr Content on the Morphology and Electrochemical Performance of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Perovskites for High-Performance Supercapacitors*, Ceramics, 9(5):44 (2026); <https://doi.org/10.3390/ceramics9050044>.
- [24] K.V. Madhale, M.M. Faras, A.A. Mohite, U.V. Shembade et al., *Facile combustion synthesis of Granular-like $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Perovskites as electrode material for supercapacitor application*, Journal of Energy Storage, 101, 113841 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113841>.
- [25] X. Ye, S. Dong, X. Jin, J. Wei, L. Wang, Y. Zhang, *Enhancement in the Electrochemical Performance of Strontium (Sr)-Doped LaMnO_3 as Supercapacitor Materials*, Coatings, 12(11), 1739 (2022); <https://doi.org/10.3390/coatings12111739>.
- [26] K. Gupta, O. P. Thakur, M. Kumar, *Effect of A-Site Substitution on LaMnO_3 Perovskite via Sr Ions for Energy Applications*, Journal of Electronic Materials, 52, 4279 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11664-023-10208-0>.
- [27] J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis, Proceedings of the XV IUCr Satellite Meeting on Powder Diffraction (Toulouse, France, 1990), p. 127.
- [28] I. Yaremiy, S. Yaremiy, V. Fedoriv, O. Vlasii, A. Lucas, *Developing and programming the algorithm of refinement of the crystal structure of materials with possible isomorphous substitution*, Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 5(5(95)), 61 (2018); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.142752>.
- [29] I. Yaremiy, S. Yaremiy, M. Povkh, O. Vlasii, V. Fedoriv, A. Lucas, *X-ray diagnostics of the structure of near-surface layers of ion-implanted monocrystalline materials*, Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 6(12(96)), 50 (2018); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.151806>.
- [30] P. Kolkovskyi et al., *Synthesis and Electrochemical Properties of α and β Modifications of MnO_2 for Supercapacitors Application*, Journal of Nano Research, 71, 111 (2022); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.71.111>.
- [31] P. Kolkovskyi et al., *Manganese dioxide nanoparticles and nanocomposites with carbon black: Synthesis, physical-chemical and electrical properties*, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 32(12), 1151 (2024); <https://doi.org/10.1080/1536383X.2024.2382275>.
- [32] K. Krishnamoorthy, G. K. Veerasubramani, S. Radhakrishnan, S. J. Kim, *One pot hydrothermal growth of hierarchical nanostructured Ni_3S_2 on Ni foam for supercapacitor application*, Chemical Engineering Journal, 251, 116 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.006>.
- [33] V.S. Bushkova, S.I. Mudry, I.P. Yaremiy, V.I. Kravets, *X-ray analysis of nickel-cobalt ferrite nanoparticles by using Debye–Scherrer, Williamson–Hall and SSP methods*, Journal of Physical Studies, 20(1/2), 1702 (2016); <https://doi.org/10.30970/jps.20.1702>.
- [34] A.V. Kopayev, V.V. Mokljak, I.M. Gasyuk, I.P. Yaremiy, V.V. Kozub, *Structure Ordering in Mg-Zn Ferrite Nanopowders Obtained by the Method of Sol-Gel Autocombustion*, Solid State Phenomena, 230, 114 (2015); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.114>.

P. Kolkovskiy¹, M. Kolkovskiy², B. Rachiy², V. Kotsyubynsky², I. Yaremiy²,
S. Yaremiy³, O. Vyshnevskiy⁴, T. Poveda⁵, M. Kyrylyuk⁶ and A. Belous¹

Influence of Sr Substitution on the Phase Formation and Electrochemical Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ Perovskites

¹Department of Solid State Chemistry, V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine;

²Department of Applied Physics and Materials Science, Vasyl Stefanyk Carpathian National University, Ivano-Frankivsk,
Ukraine, bohdan.rachii@cnu.edu.ua;

³Department of Mathematics and Informatics and Methods of Teaching, Vasyl Stefanyk Carpathian National University,
Ivano-Frankivsk, Ukraine;

⁴Department of Diamond-bearing problems, M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine;

⁵Department of Physics, Kamianets-Podilskyi Ivan Ohienko National University, Kamianets-Podilskyi, Ukraine;

⁶Department of Dentistry, Ivano-Frankivsk National Medical University, Ivano-Frankivsk, Ukraine

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.15, 0.30$ and 0.50) perovskite powders were synthesized by a modified Pechini sol-gel method. Differential thermal analysis revealed that heat treatment at approximately 800°C is required for complete formation of the perovskite phase. X-ray diffraction analysis showed that the as-synthesized powders possess an orthorhombic perovskite-related structure (Pnma), while heat treatment at 800°C results in the formation of a single-phase rhombohedral perovskite structure (R-3c). Scanning electron microscopy demonstrated that the powders consist of agglomerated nanoparticles with grain sizes ranging from 50 to 200 nm. Electrochemical investigations revealed that Sr substitution significantly influences the capacitive properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. The highest specific capacitance of 118 F g^{-1} was obtained for $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$, which is attributed to an optimal balance between electronic conductivity and the concentration of electrochemically active $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ redox centers. The results demonstrate that controlled Sr substitution is an effective approach for tailoring the structural and electrochemical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, making these materials promising candidates for supercapacitor electrode applications.

Keywords: perovskite, phase formation, XRD, morphology, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, Sr substitution, modified Pechini method, electrochemical properties, supercapacitors.