

УДК 541.138:543.274

ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ ОЛОВА, МАРГАНЦА И КОБАЛЬТА[◊]

© 2010 Э. В. Панов, С. М. Малёванный, Д. В. Коломыцев, Е. А. Генкина, Т. С. Глушак, В. Ф. Лапшин¹

Обсуждаются методики синтеза в нитратных расплавах нанокристаллических допированных оксидов олова и сложных оксидов марганца. Анализируются изменение физико-химических и функциональных свойств при модифицировании поверхности (SnO_2) или замещении (MnO_2) матрицы допирующим оксидом. Приводятся характеристики материалов газовых сенсоров, нерастворимых анодов, электродов ХИТ, полученных по плёночной технологии из порошков синтезированных оксидов.

Введение

Одной из важнейших и актуальных в электрохимии является проблема создания электрохимически активных и структурно-стабильных оксидных электродных материалов для задач электрохимического синтеза, электрохимического анализа, перезаряжаемых источников тока. Несмотря на достаточно большое количество методов получения таких материалов, синтез в солевых расплавах может быть наиболее перспективным благодаря возможности в процессе синтеза изменять размеры нанокристалла и физико-химические свойства его поверхности. Это достигается допированием базового оксида в процессе синтеза оксидами некоторых d- и s-металлов. В результате возможно изменение фазового, химического состава и концентрации дефектов на поверхности (SnO_2) или в объёме (MnO_2) допируемого нанокристалла оксида. Этим достигается увеличение адсорбционной и каталитической активности поверхности синтезированных оксидов к целевой реакции, структурная стабильность катодного материала и увеличение количества циклов заряд-разряд в источниках тока.

В настоящей работе систематизированы результаты исследований в области синтеза порошков сложных оксидов олова, марганца, кобальта в расплавах нитратов и тестирования плёночных электродов на их основе.

Экспериментальная часть

Нанокристаллические допированные диоксиды олова $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mo}$) были синтезированы в расплаве системы $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ при 400—450 °С. В качестве прекурсоров использовали $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нитраты или хлориды $\text{Sb}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ni}$, и Na_2MoO_4 . Прекурсоры вводили в кристаллическом виде в расплав и выдерживали реакционную смесь 2 часа при 400—450 °С. После этого расплав кристаллизовали, плав размывали дистиллированной водой. Осадок отделяли центрифугированием и после тщательной отмывки от солей высушивали при 120 °С 6 часов. В отдельных случаях применялась термообработка порошка в вакууме при $T \leq 400$ °С в течение 2—3 часов. Сложные оксиды кобальта и никеля с марганцем получали двумя путями: 1) при взаимодействии кристаллогидратов нитратов соответствующих металлов в таком же нитратном расплаве (соотношение прекурсоров марганца и кобальта (никеля) и расплава было в пределах от 1/5 до 1/10) или 2) по методике самораспространяющейся реакции путём взаимодействия кристаллогидратов нитратов $\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ (окислитель) с сахарозой (топливо); реакционную смесь быстро нагревали до 300 °С и образующийся продукт подвергали термообработке при 500 °С 5 часов для удаления остатков органических соединений. Было изучено взаимодействие нитратов марганца и кобальта, марганца и никеля при соотношении $\text{Mn}/\text{Me} = 1/2$. При этом наблюдали формирование нанопорошков сложных оксидов со

[◊] Материалы статьи были представлены на международной конференции "Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов", Харьков - 2009.

¹ Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, пр. акад. Палладина 32/34, Киев 03680, Украина

структурой шпинели. Для выбора оптимальных условий взаимодействия прекурсоров в реакционной среде (расплаве нитратов) использованы данные дериватографии указанных расплавов. Для идентификации синтезированных порошков использовали методы: химического анализа (содержание ионов K^+ , Na^+ , Cl^- , контроль концентрации допантов), рентгенофазового (фазовый состав, средний размер частиц d , нм по формуле Шеррера, излучение $Cu_{K\alpha}$), ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопии (примесные и структурные дефекты), ПЭМ-, СЭМ- электронной микроскопии и локальной электронной дифракции (размер, форма частиц, агломераты, поверхность плёнок, кристалличность образцов); для плёнок $SnO_2 + M_xO_y$ выполняли измерение электропроводности при постоянном напряжении зондовым методом, импедансную спектроскопию в диапазоне частот переменного тока 10 Гц—1000 кГц с использованием импедансметра (определение поверхностной электропроводности, механизма электропроводности плёнок, их сенсорной чувствительности). Плёнки $SnO_2 + M_xO_y$ изготавливали на подложках из конденсаторной керамики Al_2O_3 по технологии spin-coating из смеси порошка оксида и раствора PVDF в 1-метил-2-пирролидоне с последующей сушкой при 100 °С. Контактные площадки на подложку Al_2O_3 наносили серебро-содержащей пастой с последующим вжиганием её при 600 °С 2 часа. Измерения сопротивления сенсорных плёнок на основе $SnO_2 + M_xO_y$ проводили в вакууме, сухом воздухе, смеси воздуха с парами этанола в области температур 20—350 °С. Плёночные электроды из порошка $MnCo_2O_4$ $MnNi_2O_4$ изготавливали на титановых подложках по технологии spin-coating из смеси порошка оксида в растворе PVDF в 1-метил-2-пирролидоне с последующей сушкой при 100 °С.

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие прекурсоров базового оксида SnO_2 и допанта в нашем случае существенно отличается от известного высокотемпературного гидролиза [1]. По данным дериватографии при 120 °С на воздухе идёт гидролизное разложение по схеме:

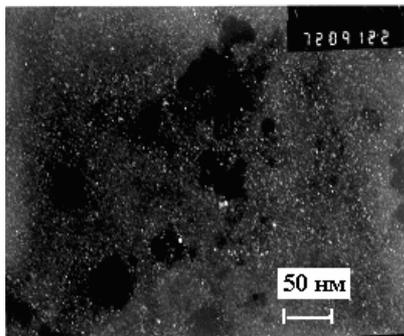


Рис. 1. ПЭМ - фотография порошка $Sn_{0.95}Bi_{0.05}O_2$.

В расплаве нитратов протекает три процесса. Обменная реакция с образованием $Sn(NO_3)_2$ (100–220 °С), образование оксинитрата $SnO_{2-x}(NO_3)_{2x}$ с последующим доокислением (200–240 °С) и образованием выше 240 °С оксидных фаз SnO_{2-x} . Похожие схемы реализуются и при взаимодействии прекурсоров допантов в нитратном расплаве (реакционной среде). Обязательным условием при формировании допированного оксида является участие в реакции оксинитратов как формы с высокой реакционной способностью [2]. Из-за благоприятных условий (массопереноса и кристаллизации) при синтезе в нитратных расплавах формируются нанопорошки $SnO_2 + M_xO_y$ с хорошей кристалличностью, близкие по форме и размерам, с хорошей воспроизводимостью химического и фазового состава (рис. 1, 2). Порошки представляют собой слабо агрегированные частицы (рис. 1), размером 5–20 нм (в зависимости от состава и условий получения). Введение в SnO_2 в процессе его синтеза в расплаве допирующей добавки приводит к изменению химических и физических параметров оксида. Для выяснения параметров, коррелирующих с электрофизическими свойствами синтезированных оксидов, изучена их зависимость от типа и концентрации допанта. В широком диапазоне концентраций изучены [3, 4] два допанта: Bi_2O_3 и Sb_2O_5 . Первый (Bi_2O_3) может изменить структурно-фазовые характеристики кристаллов SnO_2 , второй (Sb_2O_5) является электронно - донорной добавкой к полупроводнику SnO_2 n-типа. При допировании SnO_2 возможны два случая: образование твёрдого раствора с допантом или сегрегация допанта на поверхности базового оксида. Проследим изменение параметров a и c элементарной кристаллической ячейки SnO_2 при введении допанта. Для вычисления этих параметров из полученных рентгеновских дифрактограмм (рис. 2.) использовали отражения от граней 110, 101 и 211. Для чистого SnO_2 имеем $a = 4.738 \text{ \AA}$, $c = 3.188 \text{ \AA}$, для образца $SnO_2 + 20 \text{ мол. \% } Bi_2O_3$ получили $a = 4.7445 \pm 0.0008 \text{ \AA}$ и $c = 3.2365 \pm 0.0014 \text{ \AA}$. Увеличение параметров a и c согласуется с соотношением ионных радиусов Sn^{4+} (0.69 Å), Bi^{3+} (1.03 Å) и происходит благодаря образова-

нию твёрдого раствора (при малых x — на основе касситерита). Здесь, по-видимому, реализуется схема гетеровалентного замещения Sn^{4+} на Bi^{3+} в катионной подрешётке SnO_2 с образованием кислородных вакансий V° по схеме: $\text{SnO}_2 + x\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-x/2}V^{\circ}_{x/2}$. Кислородные вакансии играют существенную роль в процессе адсорбции и при прохождении газовых реакций на поверхности SnO_2 . Сильное уширение рефлексов на дифрактограммах (рис. 2) означает, что при увеличении концентрации x допанта размер d частиц SnO_2 уменьшается. Ниже приведены величины d , вычисленные по уширению рефлексов для 110 по формуле Шеррера (табл.).

Таблица. Зависимость размера кристалла $\text{SnO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ от содержания Bi_2O_3 .

Содержание Bi_2O_3 % мол.	0	2	4	10	15	20
Размер кристалла $\text{SnO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$, нм	11.25	11.74	10.06	8.70	7.62	6.25

Видно уменьшение d с ростом x . Такой же характер зависимости d от x (при $x > 5\%$) наблюдается для допантов Bi_2O_3 , PbO (рис. 3). Для допанта NiO наблюдается обратная зависимость. Это может означать локализацию твёрдого раствора вблизи поверхности базового кристалла SnO_2 , что влияет на его рост.

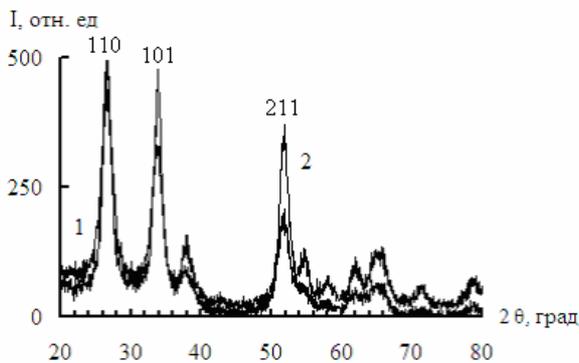


Рис. 2. Рентгеновская дифракция для образцов $\text{SnO}_2 + 2\%$ мол. Bi_2O_3 (1), $\text{SnO}_2 + 10\%$ мол. Bi_2O_3 (2).

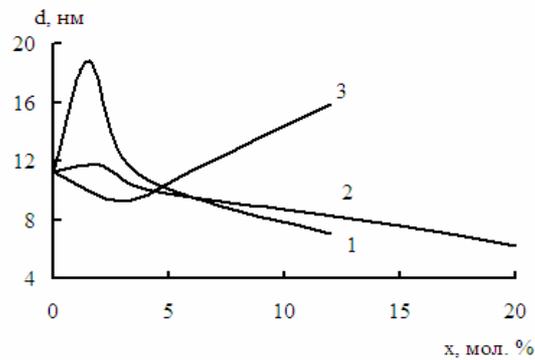


Рис. 3. Зависимость размера d (нм) кристаллов SnO_2 от концентрации x (% мол.) допантов: PbO (1), Bi_2O_3 (2), NiO (3).

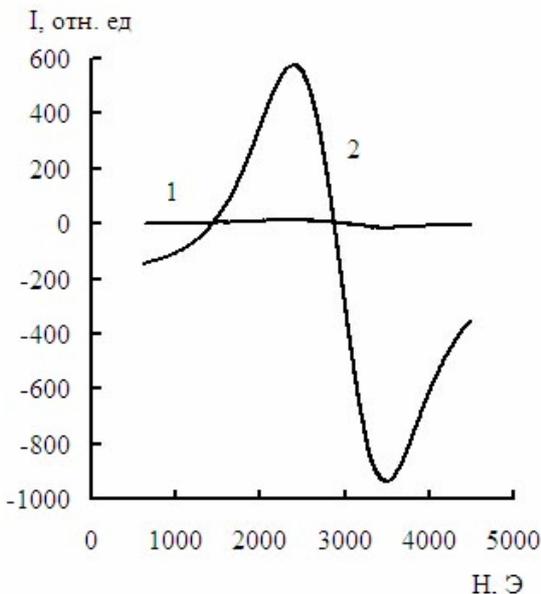


Рис. 4. Спектр ЭПР образца $\text{SnO}_2 + 7\%$ мол. Bi_2O_3 после сушки (1) и термообработки 400°C в вакууме (2).

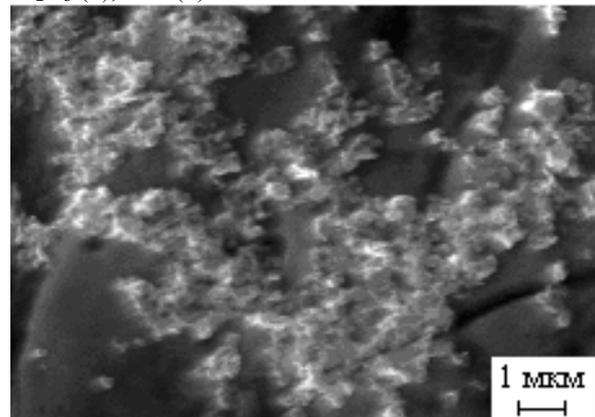


Рис. 5. СЭМ - изображение кристаллов MnCo_2O_4 , синтезированных в расплаве

Было рассмотрено два возможных механизма формирования твёрдого раствора в системе $\text{SnO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$.

1. Гетеровалентное замещение Sn^{4+} на Bi^{3+} в катионной тетрагональной подрешетке SnO_2 . Этот процесс сопровождается образованием вакансий в анионной подрешетке для компенсации заряда по схеме: $\text{SnO}_2 + x\text{BiO}_{1,5} \rightarrow \text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-x/2} \text{V}_{x/2}^0$

2. Образование $\text{K}_y\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$. В нашем случае KNO_3 является реакционной средой, то есть катионы калия присутствуют в избытке. Они могут включаться в кристалл SnO_2 для компенсации заряда. При таком внедрении образование вакансий не происходит, а имеет место реакция: $\text{SnO}_2 + x\text{BiO}_{1,5} \rightarrow \text{K}_y\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$. Для реализации этого механизма молярное содержание калия должно быть эквивалентно содержанию висмута. Химический анализ образцов $\text{SnO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ (10 % мол.) показал содержание K^+ не более 0.06 %. Это позволяет сделать вывод в пользу формирования твердого раствора по механизму образования вакансий (см. выше).

Образование твёрдого раствора означает возможность протекания двух процессов: скачка электрона, инициирующего механизм формирования супер-кислотного центра; скачка электрона, способствующего частичному восстановлению SnO_2 .

Образование кислородных вакансий подтверждено данными ЭПР - спектроскопии (рис. 4). Так, величина сигнала ЭПР существенно зависит от режима сушки и термообработки, т. е. от концентрации кислородных вакансий. Процессы фазообразования, как будет показано ниже, существенно влияют на адсорбционные и каталитические свойства поверхности кристаллов $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ и в результате на их поверхностную электропроводность. Помимо структурных дефектов, поверхность кристалла $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ насыщена примесными дефектами — координированной поверхностью водой или OH - группами. Уменьшить их концентрацию оказалось возможным с помощью термообработки в вакууме. Для контроля содержания связанной воды использовались данные ЯМР- и ИК- спектроскопии, которые показали, что даже после термообработки $T \leq 400^\circ\text{C}$ 2—3 часа в вакууме нельзя полностью удалить функциональные группы с поверхности нанокристалла.

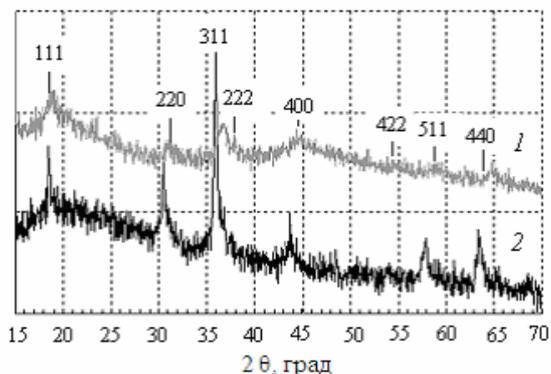


Рис. 6. Дифрактограммы кристаллов MnCo_2O_4 , синтезированных в нитратном расплаве (1) и по методике самораспространяющегося горения (2).

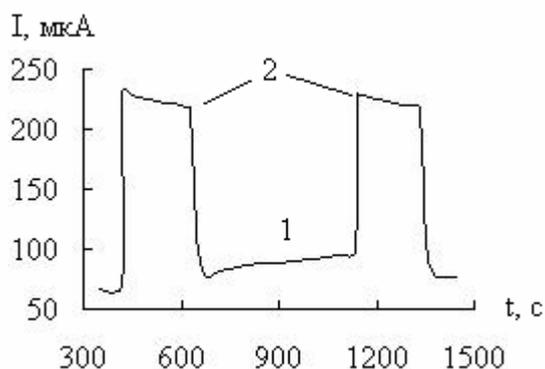


Рис. 7. Релаксация тока при 280°C в плёнке $\text{SnO}_2 + 10\%$ мол. MoO_3 при замене атмосферы воздуха (1) на смесь воздуха и паров (330 мкг/л) этанола (2).

Получение сложных оксидов в системах Co-Mn-O , Ni-Mn-O протекает по одинаковой схеме. При нагревании кристаллогидратов Me ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) в смеси нитратов калия и натрия до 400°C и выдерживания расплава при этой температуре в течение 1 часа выделяется вся кристаллогидратная вода (гидролиз не происходит) и образуются комплексные соединения типа $\text{K}_x[\text{Me}(\text{NO}_3)_{2+x}]$. При дальнейшем повышении температуры расплава происходит разложение нитратных комплексов (в несколько стадий по данным термического анализа) с образованием оксинитратов по схеме: $\text{K}_x[\text{Me}(\text{NO}_3)_{2+x}] \rightarrow 2x\text{KNO}_3 + \text{Me}_2\text{O}(\text{NO}_3)_2$. Оксинитраты, по-видимому, являются реакционной формой при последующем образовании сложных оксидов $\text{Me}_2\text{O}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{MeO} + \text{Me}(\text{NO}_3)_2$. После выдержки расплава 1 час при $T \geq 450^\circ\text{C}$ при соотношении $\text{Mn/Me} = 1/2$ наблюдали формирование агрегированных нанопорошков оксидов MnMe_2O_4 (где $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$) со структурой шпинели (рис. 5, 6.1). Образование других (примесных) фаз нами не наблюдалось. Судя по данным РФА (рис. 6.1.), продукт – слабо кристаллический, средний размер кристаллов 30 нм (по формуле Шеррера). О присутствии аморфной фазы и наночастиц

свидетельствуют уширение и малые величины рефлексов на рентгеновских дифрактограммах (рис. 6.1.). Кроме того, для этих порошков $MnMe_2O_4$ характерно некоторое смещение дифракционных рефлексов в область больших узлов, которое можно связать с высокой дефектностью структуры синтезированного материала.

Синтез оксидов $MnMe_2O_4$ выполнен также по схеме самораспространяющейся реакции за счет взаимодействия сахарозы с нитратами 3d-металлов; реакцию изучали при соотношении $Mn/Me = 1/2$. После отжига продукта синтеза в течение 5 часов при $500\text{ }^\circ\text{C}$ получали порошки со средним размером частиц 50 нм со структурой шпинели (рис. 6.2.). Образование примесных фаз, как и при синтезе в расплавах, не наблюдали.

Плёнки, изготовленные из синтезированных нами порошков на основе оксидов олова и марганца, протестированы как электродные материалы газовых сенсоров, нерастворимых анодов, ионисторов, химических источников тока.

Наиболее детально изучены нанокристаллы допированных оксидов олова как материалы чувствительных элементов газовых сенсоров адсорбционно-резистивного типа. В таких сенсорах поверхностная электропроводность σ рабочего электрода — чувствительного элемента (отклик сенсора) изменяется из-за адсорбции газа. Было показано [3, 4], что введение допанта в матрицу приводит к модификации поверхности кристалла SnO_2 , а именно: к изменению фазового, химического составов, возникновению структурных и примесных дефектов. Все эти процессы существенно влияют на свойства, величину электропроводности σ и прослеживаются при анализе полученных нами экспериментальных температурных зависимостей σ , $1/T$ и вычисленной по ним по формуле $\sigma = \sigma_0/T[\exp(E_a/RT)]$ энергии активации E_a электропроводности. Расчитанные по графикам σ , $1/T$ величины E_a для плёнок $SnO_2 + M_xO_y$ изменяются в диапазоне 0.16—0.90 eV, т.е. отличаются от известной $E_a = 0.90\text{ eV}$ для объёмного поликристаллического образца чистого SnO_2 . Такое различие связано с существенным вкладом поверхности плёнок SnO_2 в величину E_a и определяется степенью её модифицирования допантом, т.е. составом M_xO_y , его концентрацией, методикой введения в матрицу. Анализ экспериментальных данных σ , $1/T$ и E_a свидетельствуют также о присутствии в σ , кроме электронной, ещё и ионной составляющей (до 20 % в зависимости от типа M_xO_y и характера термообработки, т.е. от типа дефектов поверхности). Эти факторы, а также уменьшение электронной составляющей σ при уменьшении размера частиц оксида, позволяют предположить протонную природу ионной проводимости. Изменение электронной проводимости при адсорбции газов на поверхности $SnO_2 + M_xO_y$ видно на примере хемосорбции кислорода. Последняя протекает по схеме $1/2O_2 \leftrightarrow O_s$, $O_s + e^- \leftrightarrow O_s^-$. При этом электроны проводимости переходят с оксида на адсорбированный кислород и, соответственно, уменьшается поверхностная электропроводность оксида (рис. 7). Если воздух содержит пары органических соединений, например, этанола, то при наличии на поверхности оксида сильных кислотных центров, как это имеет место в нашем случае (см. выше), происходит взаимодействие паров этанола с хемосорбированным кислородом O_s^- по схеме окислительного дегидрирования: $C_2H_5OH + O_s^- \rightarrow CH_3CHO + H_2O + e^-$. Эта реакция способствует увеличению концентрации поверхностных электронов в кристалле $SnO_2 + M_xO_y$ и, соответственно, увеличению его поверхностной электропроводности (рис. 7).

Электрокаталитические свойства синтезированных порошков $SnO_2 + M_xO_y$ проявились в реакциях анодного окисления формальдегида, муравьиной кислоты, метанола. Плёночный SnO_2 -электрод работал стабильно и показал высокие токи окисления, которые были выше известных [5] для SnO_2 , синтезированных традиционными методами (например, золь-гель, гидротермальным и др.). Это видно на примере окисления формальдегида (рис. 8) на недопированном SnO_2 -электроде: ток окисления HCOH существенно превышает (рис. 8.2) фоновый ток (рис. 8.1) для 0,5 М H_2SO_4 . В масштабе токов рис. 8 кривая I, E на участке окисления HCOH на металлических Au- и Pt- электродах практически совпадает с осью абсцисс.

Электрохимически активными также оказались порошки шпинели $MnCo_2O_4$. Циклическая I, E-вольтамперограмма $MnCo_2O_4$ -плёночного электрода снималась в катодную область от стационарного потенциала (рис. 9). Кривая I, E хорошо воспроизводима. Видны (рис. 9) достаточно большие токи восстановления молекулярного кислорода, что свидетельствует о каталитической активности материала $MnCo_2O_4$ в кислородной реакции. Кинетика реакции восстановления молекулярного кислорода и окисления гидроксильных групп на шпинели $MnCo_2O_4$ (рис. 9)

отличается от известной для углеродных материалов (сажа) и близка к наблюдаемой для других оксидов шпинельной структуры [6]. Кривая I, E (рис. 10), построенная по установившимся значениям тока, имеет излом при $E \approx 0.5$ В, свидетельствующий о смене механизма реакции электровосстановления кислорода при достаточно больших токах (≥ 10 мА/см²). Некоторый гистерезис вольтамперограммы (рис. 9) указывает, по-видимому, на необратимость на этом электроде стадий диссоциации - рекомбинации кислородной реакции. Характер релаксации тока при высоких катодных потенциалах (рис. 11) позволяет ожидать устойчивую работу воздушного электрода на синтезированном материале $MnCo_2O_4$.

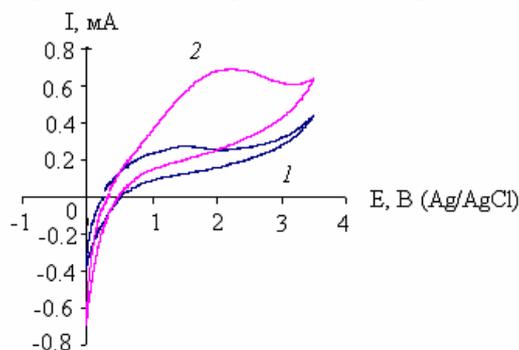


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы плёночного SnO_2 -электрода в растворе $0.5M H_2SO_4$ (1) и $0.5M H_2SO_4 + 0.05M HCHO$ (2), 50 мВ/с

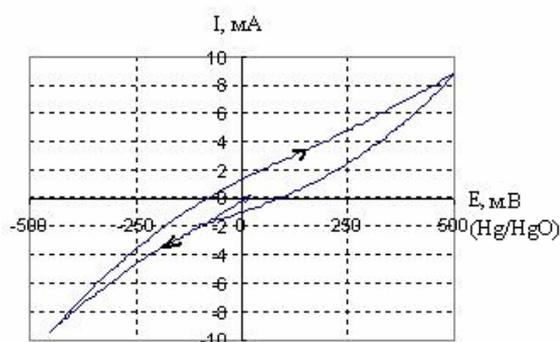


Рис. 9. Циклическая вольтамперограмма электрода из порошка $MnCo_2O_4$ в водном $2M KOH$ ($S = 0,5$ см²; $0,5$ мВ/с).

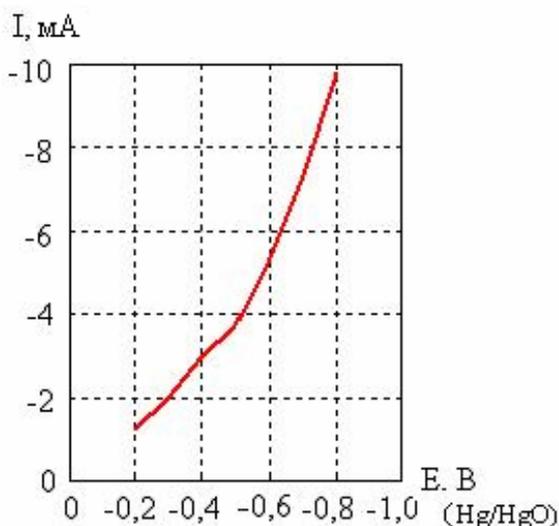


Рис. 10. Стационарная I, E — кривая электрода $MnCo_2O_4$ в водном $2M KOH$ ($S = 0,5$ см²).

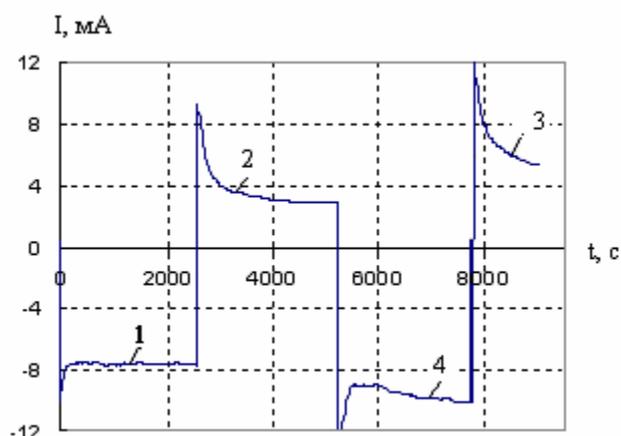


Рис. 11. Релаксация тока на электроде $MnCo_2O_4$ в водном $2M KOH$. ($S = 0,5$ см²), потенциалы: $-0,5$ В (1), $0,3$ В (2), $0,5$ В (3), $-0,6$ В (4) (по Hg/HgO)

Заключение

Предложена методика синтеза в нитратных расплавах нанодисперсных порошков сложных оксидов олова, марганца, кобальта с одновременной модификацией их поверхности (направленное изменение концентрации структурных и примесных дефектов). Введение в процессе роста кристаллов в SnO_2 некоторых оксидов d - и s -металлов в малой концентрации (1–5 % мол.) позволяет варьировать размер частиц порошка SnO_2 , модифицировать его поверхность с целью изменения адсорбционных и каталитических свойств электрода в целевой реакции. Материалы, полученные из этих порошков по технологии толстых плёнок, показали хорошие характеристики при работе в качестве чувствительных элементов абсорбционно-резистивных газовых сенсоров, нерастворимых анодов. Синтезированные в нитратных расплавах сложные нанодисперсные оксиды кобальта и никеля с марганцем имеют на поверхности значительную концентрацию структурных дефектов и ионы Co^{3+} . Это придаёт такой поверхно-

сти MnMe_2O_4 каталитические свойства в реакции восстановления кислорода и делает перспективным её в качестве материала воздушного электрода ХИТ.

Литература.

1. *Korotcenkov G.* // Sens. Actuators. — 2005. — **107**. — P. 209 — 232.
2. *Волков С.В., Малеваний С.М., Панов Э.В.* // Журн. неорган. химии. — 2002 — **47**, № 11. — С. 1749 — 1754.
3. *Панов Э.В., Генкина Е.А., Малёванный С.М., Глуцак Т.С.* // Конференция с участием иностранных учёных «Химия, физика и технология модифицирования поверхности». — Материалы конференции, Киев, 2009. — С. 260—262.
4. *Малёванный С.М., Панов Э.В., Коломыцев Д.В.* // Там же. — С. 53—55.
5. *Shin Chang-Soo, Mho Sun-il.* // Analytical Sciences.—2001.—17 Supplement.—P. a 65— a 66.
6. Проблемы электрокатализа.// М.: Наука.— 1980.—С. 161—178.

Поступила в редакцию 22 марта 2010 г.

Е. В. Панов, С. М. Мальований, Д. В. Коломыцев, О. О. Генкина, Т. С. Глуцак, В. Ф. Лапшин. Электродні матеріали на основі нанокристалічних оксидів олова, марганца і кобальту.

Обговорюються методики синтезу у нітратних розплавах нанокристалічних допованих оксидів олова і складних оксидів марганцю. Аналізуються змінення фізико-хімічних і функціональних властивостей при модифікуванні поверхні (SnO_2) або заміщення (MnO_2) матриці допуючим оксидом. Приводяться характеристики матеріалів газових сенсорів, нерозчинних анодів, електродів ХІМ, отриманих по плівковій технології із порошків синтезованих оксидів.

E. V. Panov, S. M. Malyovanyi, D. V. Kolomyicev, E. A. Genkina, T. S. Glushchak, V. F. Lapshin. Electrode materials based on nanocrystalline tin dioxides, manganese oxides, cobalt oxides.

Methods of synthesis of doped nanocrystalline tin oxides and complex manganese oxides in nitric melts have been discussed. The changes of physico-chemical and functional properties as a result of the modification of the surface (SnO_2) or substitution of (MnO_2) in the matrix with doping oxide have been analyzed. The characteristics of gas sensor materials, insoluble anodes, electrodes for chemical current source, obtained by the film technology from the powders of the oxides synthesized have been reported.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).