

Т. Макаренко, студ.
 taisiya.mak@gmail.com,
 Р. Линник, канд. хим. наук,
 М. Малышева, канд. хим. наук,
 Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
 Ю. Муха, канд. хим. наук,
 Н. Витюк, канд. хим. наук,
 О. Севериновская, канд. хим. наук,
 А. Еременко, д-р хим. наук,
 Институт химии поверхности имени О. О. Чуйко НАН Украины, Киев, Украина

ТРАНСФОРМАЦИЯ ТРИПТОФАНА В РЕАКЦИИ С ТЕТРАХЛОРАУРАТНОЙ КИСЛОТОЙ

Наночастицы золота (НЧ Au) являются эффективными средствами для ранней диагностики и терапии ряда заболеваний, в частности онкологических. Аминокислота триптофан (Трп) – перспективный биосовместимый реагент для синтеза НЧ Au, поскольку может играть роль восстановителя ионов Au^{3+} и стабилизатора частиц. Детального рассмотрения при изучении систем Трп/Au требуют продукты реакции, образующиеся в результате взаимодействия Трп с металлом. С целью повышения биосовместимости наноразмерной системы синтез наночастиц золота проведено в присутствии Трп. Исследовано влияние температуры на ход окислительно-восстановительной реакции между Трп и тетрахлорауратной кислотой ($HAuCl_4$) в нейтральной среде. Проанализированы спектральные характеристики исследуемых систем. На основе данных методов абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии, а также масс-спектрометрии, продемонстрирован кинурениновый путь окисления триптофана в присутствии $HAuCl_4$, что соответствует метаболическому превращению аминокислоты в организме человека.

Ключевые слова: наночастицы, золото, триптофан, поглощение, флуоресценция, ионизация.

УДК 541.11

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).9](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).9)

Н. Котова, канд. хим. наук
 nkotova61@gmail.com

Н. Усенко, канд. хим. наук,
 Н. Головата, канд. хим. наук

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ОСОБЛИВОСТИ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ У РІДКИХ СПЛАВАХ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ Al-Ge-3d-Me (Me = Mn, Fe, Ni, Cu)

Описано особливості взаємодії компонентів у рідких сплавах потрійних систем Al-Ge-3d-Me (Me = Mn, Fe, Ni, Cu), виявлені на основі сумісного аналізу концентраційних залежностей ентальпії змішування розплавів, отриманих авторами раніше методом високотемпературної калориметрії, фазових діаграм граничних бінарних систем і встановлення взаємозв'язку ентальпійного фактора з типом впорядкування у розплавах досліджених систем. Константована наочна подібність топології проєкцій $\Delta_m H$ розплавів систем Al-Ge-Fe(Ni, Cu) і принципово інший хід ізоентальпій змішування рідких сплавів системи Al-Ge-Mn. За абсолютною величиною значення $\Delta_m H^{min}$ закономірно змінюються від системи до системи. Вони приблизно однакові для Al-Ge-Mn(Fe) (близько -20 кДж·моль $^{-1}$), значно зростають у процесі переходу від Al-Ge-Fe до Al-Ge-Ni (-50 кДж·моль $^{-1}$), і далі суттєво спадають під час переходу до Al-Ge-Cu (-15 кДж·моль $^{-1}$). У розплавах систем Al-Ge-Mn(Fe, Ni, Cu) лінії екстремальної взаємодії розташовані в куті концентраційного трикутника, утвореному зазначеними 3d-металами, і поєднують концентрації, наближені за складом до найбільш стабільних інтерметалідів у подвійних системах Al(Ge)-Mn(Fe, Ni, Cu). Встановлені термохімічні властивості розплавів Al-Ge-Fe(Ni, Cu) передусім визначаються взаємодією компонентів у граничних бінарних системах Al-Fe(Ni, Cu) і Ge-Fe(Ni, Cu), причому вплив систем Al-Fe(Ni, Cu) превалює. Для системи Al-Ge-Mn визначальною є взаємодія компонентів у бінарній системі Ge-Mn. Системи Al-Ge-Mn(Fe, Cu) характеризуються значно меншими теплотами сплавоутворення порівняно з Al-Ge-Ni. Встановлені особливості взаємодії компонентів і відмінності у величині й характері термодинамічних функцій змішування в зазначених системах пояснюються особливостями та закономірними змінами електронної будови 3d металу у процесі переходу в 3d-ряд від Mn до Cu.

Ключові слова: алюміній, германій, манган, ферум, нікель, купрум, ентальпії змішування.

Вступ. Аморфні сплави на основі Ge, отримані під час швидкого охолодження розплаву, зазвичай містять Al як один із важливих легуючих елементів для поліпшення їхньої складової здатності. Ця властивість притаманна й рідким багатокомпонентним сплавам алюмінію з германієм, що містять 3d-метал [1]. Так, аморфні сплави в системі Al-Ge-Ni були отримані для композицій, де вміст Al і Ge становить 25,5–32,5 ат. % і Ni 8–13 ат. %, а в системах Al-Ge-Me (Me = Mn, Fe, Ni) було виявлено аморфні фази, які формуються в широкому діапазоні концентрацій і вирізняються цікавою технологічною властивістю – поєднанням твердості та пластичності, що дозволяє згинати матеріал на 180° без руйнування [1–3]. Система Al-Ge-Mn також інтенсивно досліджується у зв'язку з встановленням у ній фаз нового типу – квазікристалів, що виявляють феромагнітні властивості (наприклад, за складу сплавів $Al_{52.5}Ge_{22.5}Mn_{25}$ [4, 5] і $Al_{61}Ge_{18}Mn_{21}$ [6]). Крім того, системи Al-Ge-3d-Me є частинами більш складних систем, які також є цікавими матеріалами з погляду сучасних технологій (наприклад, Al-Ge-Mn-Cu(Fe) і Al-Cu-Fe-Ge-Mn [5, 7]). Тому вивчення термодинамічних властивостей таких сплавів має велике значення для

з'ясування факторів, які впливають на процес аморфізації, і представляє значний інтерес із практичного погляду для встановлення оптимальних умов отримання нових технологічних матеріалів.

Об'єкти й методи дослідження. У цій роботі проведено аналіз досліджених на кафедрі фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка термохімічних властивостей (інтегральних ентальпій змішування $\Delta_m H$ і надлишкових ентропій змішування $\Delta_m S^{exc}$) рідких сплавів потрійних систем Al-Ge-3d-Me (де 3d-Me = Mn, Fe, Ni, Cu), які було вивчено нами методом високотемпературної калориметрії в [8–11] у широкому діапазоні складу за 1620, 1740, 1800 і 1383 K відповідно, із метою встановлення закономірностей зміни термодинамічних властивостей і підтвердження їхнього взаємозв'язку з типом впорядкування у розплавах досліджених систем.

Результати та їхнє обговорення. Проаналізуємо основні особливості енергетики сплавоутворення в досліджених системах, які дозволяють зробити висновки про взаємодію компонентів сплавів і природу ближнього порядку в них. Так, на рис. 1 наведено проєкції ізоліній

отриманих значень $\Delta_m H$ (ізоентальпій) розплавів систем Al-Ge-Mn(Fe, Ni, Cu) на концентраційні трикутники, а на рис. 2 представлено екстремуми інтегральних ентальпій

змішування ($\Delta_m H^{min}$) розплавів зазначених потрійних систем порівняно з аналогічними величинами для граничних бінарних систем Al(Ge)-Mn(Fe, Ni, Cu).

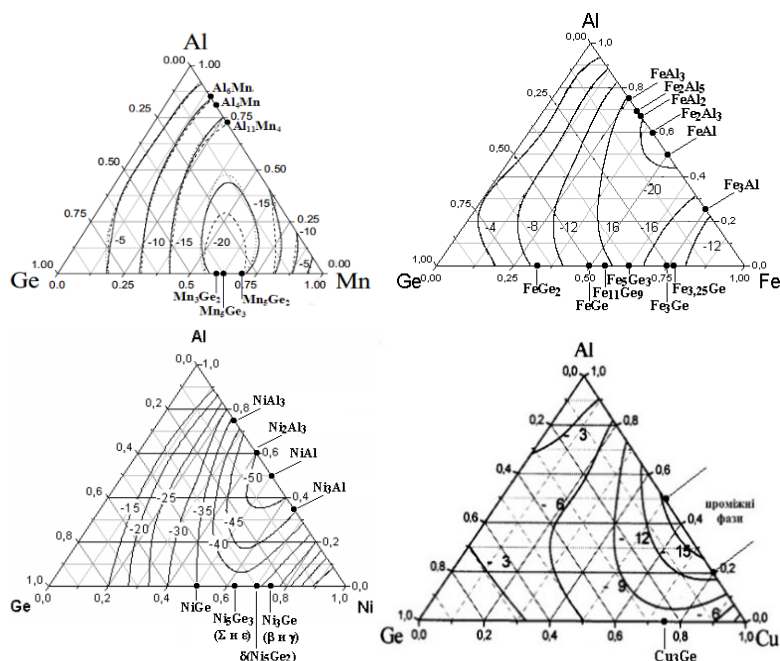


Рис. 1. Ізолнії інтегральних ентальпій змішування розплавів потрійних систем Al-Ge-Mn(Fe, Ni, Cu) за 1620 [8], 1740 [9], 1800 [10] і 1383 K [11] відповідно, кДж·моль⁻¹

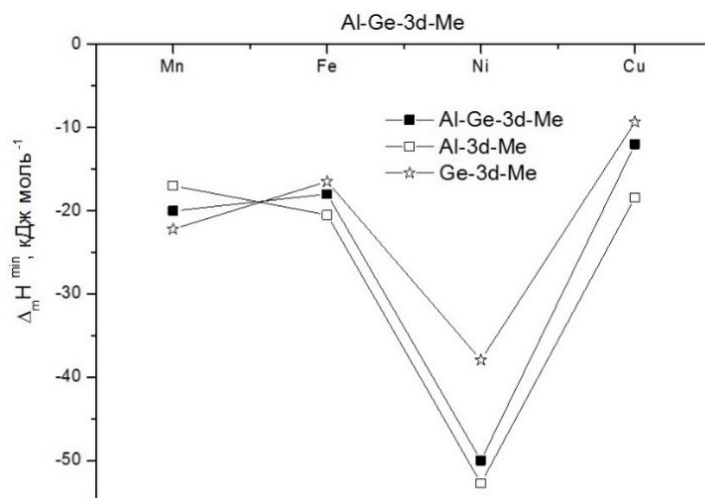


Рис. 2. Екстремуми інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів систем Al-Ge-Mn(Fe, Ni, Cu) порівняно з такими для граничних бінарних систем Al(Ge)-3d-Me, кДж·моль⁻¹

З рис. 1 одразу можна констатувати виражену подібність топології проєкцій $\Delta_m H$ розплавів систем Al-Ge-Fe(Ni, Cu) і принципово інший хід ізоентальпій змішування рідких сплавів системи Al-Ge-Mn. За абсолютною величиною значення $\Delta_m H^{min}$ змінюються від системи до системи так: вони приблизно однакові для Al-Ge-Mn(Fe) (близько -20 кДж·моль⁻¹), потім значно зростають у процесі переходу від Al-Ge-Fe до Al-Ge-Ni (-50 кДж·моль⁻¹), і далі суттєво спадають під час переходу до Al-Ge-Cu (-15 кДж·моль⁻¹) (рис. 2).

Для пояснення визначеного ходу ізоентальпій змішування, які характеризують взаємодію компонентів у досліджених потрійних системах, необхідно коротко проаналізувати термодинамічні властивості та фазові діаграми відповідних граничних бінарних систем. На рис. 1 представлено також сполуки та фази змінного складу, наявні у граничних подвійних системах відповідно до їхніх фазових діаграм.

Утворення розплавів усіх граничних бінарних систем характеризується від'ємними ентальпіями змішування. Із них тільки система Al-Ge – спільна для всіх потрійних – має фазову діаграму простого евтектичного типу [12], а незначні від'ємні величини ентальпії змішування ($\Delta_m H^{min} = -3.5$ кДж·моль⁻¹ [13]) пов'язані з деяким підсиленням взаємодії між різноименними атомами при переході сплавів цієї системи із твердого стану в рідкий. Інші граничні подвійні системи характеризуються значними від'ємними величинами $\Delta_m H$, а на їхніх фазових діаграмах встановлено безліч фаз змінного складу. Загальне співвідношення енергетики взаємодії компонентів у граничних бінарних системах, що утворюють потрійні Al-Ge-3d-Me, також наочно демонструє рис. 2. Сукупний аналіз цих бінарних систем дозволяє зробити висновок про наявність чіткої кореляції між величиною й розташуванням екстремума ентальпії змішування рідких сплавів та існуванням найбільш термічно стабільних

твердих фаз у відповідних бінарних системах. Це свідчить про те, що під час переходу в рідкий стан у подвійних розплавах Al(Ge)-Fe(Ni,Cu) зберігається достатньо сильна взаємодія між компонентами, яка сприяє утворенню подвійних асоціатів із різноимених атомів і призводить до значних від'ємних відхилень від ідеальних розчинів. Крім того, взаємодія компонентів у системі Ge-Mn більш інтенсивна, ніж в Al-Mn. Для інших систем, що розглядаються, співвідношення протилежне: взаємодія частинок у розплавах систем Al-Fe(Ni, Cu) однозначно вища за таку в системах Ge-Fe(Ni, Cu) і спочатку суттєво збільшується за абсолютною величиною від залізовмісних систем до нікелевмісних, а потім різко спадає під час переходу до купрумовмісних систем. Такий порядок зміни ентальпії сплавоутворення загалом непогано узгоджується з уявленнями про достатньо ефективне перекриття електронних оболонок елементів, що сплавляються, за металічним типом зі зміщенням електронної густини до більш електронегативного атому. Ним є Ge у парі з 3d-Me і Al, а також 3d-Me у парі з Al. Відповідно до загальноприйнятих уявлень, менші теплові ефекти сплавоутворення систем Ge-3d-Me порівняно з Al-3d-Me задовільно можна пояснити значно меншою різницею електронегативностей компонентів у першому випадку. Значні теплові ефекти сплавоутворення з нікелем пояснюються, насамперед, особливостями будови 3d-зони Ni, якій для заповнення не вистачає одного електрона, під час отримання якого 3d-зона ефективно зменшує свою енергію в цілому, про що свідчать результати розрахунків кривих електронної густини [14].

Водночас величини $\Delta_m H^{min}$, що належать до потрійних розплавів, для всіх досліджених систем розташовані між аналогічними величинами у граничних подвійних системах Al(Ge)-3d-Me (рис. 2). Отже, є очевидною кореляція між енергетикою взаємодії компонентів у розплавах граничних бінарних систем і величиною й топологією ізоентальпій змішування відповідних потрійних розплавів.

Розглянемо більш докладно концентраційний хід ефектів сплавоутворення у зазначених потрійних і відповідних граничних подвійних системах.

Ентальпії змішування розплавів системи Al-Ge-Mn характеризуються від'ємними значеннями, що зменшуються за абсолютною величиною зі зростанням мольної частки германію й алюмінію в потрійному сплаві, тобто, взаємодія компонентів збільшується в напрямі від сторони Ge-Al до кута мангану. За невеликого вмісту мангану ізоентальпії розташовані приблизно паралельно до сторони Ge-Al.

Сплавоутворення рідких сплавів системи Ge-Mn супроводжується суттєвими від'ємними теплотами змішування ($\Delta_m H^{min} = -25$ кДж·моль⁻¹), парціальна ентальпія змішування германію при нескінченному розведенні

($\Delta_m \bar{H}_{Ge}^{\infty}$) складає більше -88 кДж·моль⁻¹, а аналогічна величина для мангану – близько -26 кДж·моль⁻¹ [15]. Концентраційний хід термодинамічних характеристик свідчить про наявність у розплавах Ge-Mn впорядкування за типом хімічної сполуки за $x_{Mn} = 0.7$. Область максимальної взаємодії компонентів у розплавах цієї системи зміщена в бік мангану, де, відповідно до фазової діаграми [16], у твердому стані існують сполуки Mn₃Ge₂, Mn₅Ge₃, Mn₅Ge₂.

Фазова діаграма системи Al-Mn [17] характеризується наявністю багатих на алюміній хімічних сполук і проміжних фаз (склади Al₆Mn, Al₄Mn, Al₁₁Mn₄), що корелює зі значеннями ентальпій змішування компонентів – парціальних при нескінченному розведенні ($\Delta_m \bar{H}_{Al}^{\infty} = -50$, $\Delta_m \bar{H}_{Mn}^{\infty} = -60$) та інтегральної ($\Delta_m H^{min} = -17$ кДж·моль⁻¹) [13].

Отже, зі збільшенням вмісту алюмінію в потрійних сплавах Al-Ge-Mn слід очікувати, що мікронеоднорідність потрійного розплаву, пов'язана із збереженням у рідкому стані переважного асоціювання атомів германію та мангану, зникає. Як результат, ентальпія змішування потрійних розплавів Al-Ge-Mn зменшується, оскільки взаємодія атомів Al і з Ge, і з Mn менша, ніж взаємодія Ge з Mn. Лінія максимальної взаємодії відповідає лінії, яка з'єднує склад у районі $x_{Mn} = 0.7$ у системі Ge-Mn і $x_{Mn} = 0.4$ у системі Al-Mn. Превалює вплив системи Ge-Mn.

Що стосується систем Al-Ge-Fe(Ni, Cu), то ентальпії змішування їхніх розплавів мають від'ємні значення, що зменшуються за абсолютною величиною зі зростанням мольної частки германію у вихідних подвійних сплавах, тобто в напрямі від сторони Al-Fe(Ni, Cu) до Al-Ge. Ізолінії доволі чітко орієнтовані на подвійні системи Al-Fe(Ni, Cu), однак вплив граничних систем Ge-Fe(Ni, Cu) також відчувається. Максимум взаємодії у розплавах систем Al-Ge-Fe(Ni) спостерігається в зоні еквіатомних подвійних сплавів AlFe (AlNi), а для системи Al-Ge-Cu – в зоні бінарного сплаву складу Cu_{0.75}Al_{0.25}.

Цікаві особливості, що дозволяють виявити тонкі ефекти міжатомної взаємодії, демонструють концентраційні залежності ентальпій змішування алюмінію при нескінченному розведенні ($\Delta_m \bar{H}_{Al}^{\infty}$) у бінарних рідких сплавах Ge-3d-Me різного складу (рис. 3), а також концентраційні залежності альфа-функцій змішування алюмінію ($\alpha_{Al} = \Delta_m \bar{H}_{Al} / (1 - x_{Al})^2$) уздовж променевих перерізів із сталим співвідношенням x_{Ge}/x_{3d-Me} (рис. 4). Із приводу α_{Me} -функцій варто зазначити, що вони є відображенням енергії взаємодії компонентів у розплавах [18]. Як показано в [19], існування екстремума на концентраційній залежності α_{Me} -функції вказує на відсутність можливості опису цих розчинів простими моделями (регулярні, субрегулярні розчини тощо) і свідчить, напевно, про їхній мікронеоднорідний стан.

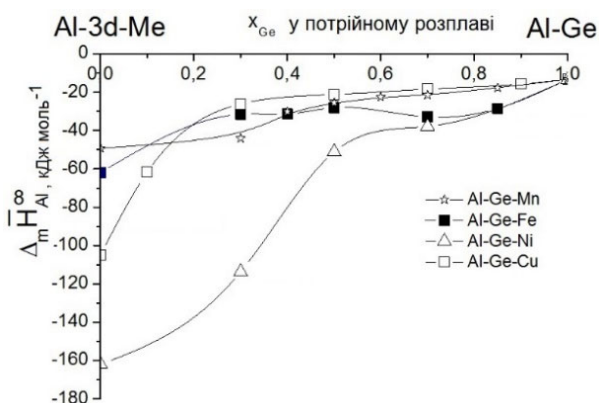


Рис. 3. Парціальні ентальпії змішування алюмінію при нескінченному розведенні рідких сплавів систем Al-Ge-Mn(Fe, Ni, Cu), кДж·моль⁻¹

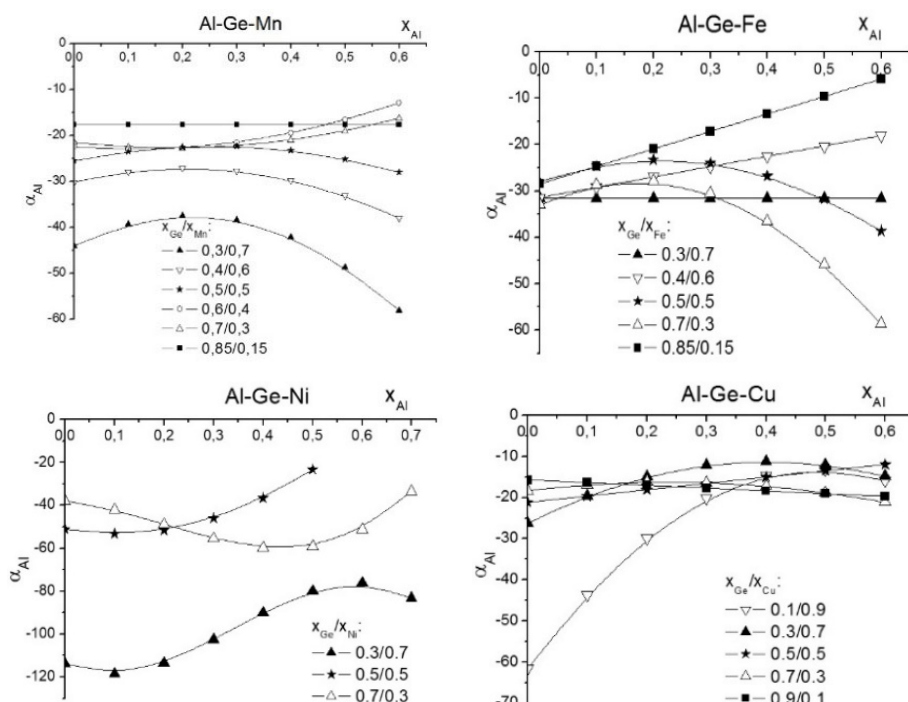
Рис. 4. α_{Al} -Функції рідких сплавів систем Al-Ge-Mn(Fe, Ni, Cu)

Рис. 4 демонструє принципово різний концентраційний хід α_{Al} -функцій, незважаючи на те, що третім елементом усіх цих сплавів є 3d-метал.

Так, для системи Al-Ge-Mn α_{Al} -функція розплаву вздовж перерізу $x_{Ge}/x_{Mn}=0.85/0.15$ апроксимується прямою лінією, максимально подібною до такої в системі Al-Ge. Далі зі зменшенням вмісту германію, тобто, із наближенням до сторони трикутника, утвореної системою Al-Mn, хід кривих змінюється: з'являються опуклості й увігнутості, цей факт свідчить про мікронеоднорідність цих розплавів.

Для потрійних розплавів системи Al-Ge-Fe, виходячи з приблизно рівних значень інтегральних ентальпій змішування у граничних подвійних системах Al-Fe та Ge-Fe, можна очікувати, що вплив відповідних бінарних інтерметалідів на енергетику утворення потрійних сплавів буде однаковим. Проте встановлений експериментально у [9] хід α_{Al} -функції (лінії для перерізів $x_{Ge}/x_{Fe} = 0.3/0.7$; $0.4/0.6$ і $0.85/0.15$ наближаються до прямих, а криві для $x_{Ge}/x_{Fe} = 0.5/0.5$ і $0.7/0.3$ мають чіткі екстремуми за $x_{Al} = 0.2$, рис. 4), дозволяє зробити висновок, що впорядкування, обумовлене існуванням у твердому стані в подвійній системі Fe-Ge двоох тугоплавких сполук, що плавляться конгруентно (Fe_5Ge_3 , $x_{Fe} = 0.625$, 1443 K і $FeGe_2$, $x_{Fe} = 0.333$, 1139 K) [20], вочевидь, зберігається в розплавах системи Al-Ge-Fe у зазначеному діапазоні концентрацій за температури експерименту. У системі Al-Fe максимум взаємодії зміщений у бік алюмінію, про що свідчать як значення ентальпій змішування компонентів при нескінченному розведенні ($\Delta_m \bar{H}_{Fe}^{\infty} = -78$, а $\Delta_m \bar{H}_{Al}^{\infty} = -57$ кДж·моль⁻¹ [13]), так і розташування ділянки утворення проміжних сполук на відповідній діаграмі стану [20]. У тій концентраційній ділянці, де було проведено наш експеримент в [9] ($0 < x_{Al} < 0.6$), за даними [21] відсутні тугоплавкі сполуки, що конгруентно плавляться, для яких могли б зберігатися відповідні асоціати в рідкому стані й таким чином впливати на термодинаміку сплавоутворення потрійної системи Al-Ge-Fe. Це підтверджує також аналіз значень $\Delta_m S^{exc}$, отриманих для розплавів Al-Ge-Fe вздовж перерізів $x_{Ge}/x_{Fe} = \text{const}$ у [22]. Ці величини від'ємні для розплавів усіх досліджених перерізів потрійної системи і зростають за абсолютною величиною зі

збільшенням мольної частки феруму в потрійному сплаві й досягають екстремуму в тому діапазоні концентрацій, де в бінарній системі Fe-Ge існують два вищевказаних інтерметаліди. Такий концентраційний хід $\Delta_m S^{exc}$ дозволяє зробити висновок про збільшення впорядкування в цій потрійній системі у процесі зменшення концентрації германію.

Загалом, аналіз концентраційного ходу функцій змішування в розплавах Al-Ge-Fe свідчить про існування в цій потрійній системі екстремальної взаємодії вздовж перерізу Fe_5Ge_3 - Fe_2Al_5 . Це узгоджується з дослідженнями фізико-хімічних властивостей твердих сплавів цієї системи [23], згідно з якими екстремальна взаємодія компонентів спостерігається в куті феруму діаграми стану. Отже, визначальний вплив на енергетику сплавоутворення в потрійній системі Al-Ge-Fe в експериментально вивченій ділянці здійснюють системи Fe-Ge і Fe-Al, причому внесок першої домінує.

Утворення розплавів системи Al-Ge-Ni супроводжується найбільшими за абсолютною величиною екзотермічними ефектами з усіх розглянутих чотирьох потрійних систем. Інтегральні ентальпії змішування монотонно зменшуються в напрямі переходу від граничної подвійної системи Ni-Al до системи Ge-Al (рис. 2). Спостерігається закономірне зменшення парціальних ентальпій змішування алюмінію при нескінченному розведенні зі зростанням вмісту нікелю у вихідних подвійних сплавах (рис. 3). Так, для перерізу $x_{Ge}/x_{Ni} = 0.7/0.3$ значення $\Delta_m \bar{H}_{Al}^{\infty}$ складає -37.9 ± 8.10 кДж·моль⁻¹, а для $x_{Ge}/x_{Ni} = 0.3/0.7$ ця величина досягає -113.7 ± 8.22 кДж·моль⁻¹. Це дозволяє зробити висновок, що в системі Al-Ge-Ni взаємодія між атомами Al та Ni настільки превалює в потрійних розплавах поблизу нікелевого кута, що навіть парціальна ентальпія змішування для алюмінію при нескінченному розведенні для перерізу $x_{Ge}/x_{Ni} = 0.3/0.7$ (-113.7 кДж·моль⁻¹) зменшується відносно такої ж величини в бінарній системі Al-Ni (-162 кДж·моль⁻¹ за даними [13]) пропорційно зменшенню вмісту нікелю, тобто: $162 \cdot 0.7 = 113.4$. Це підтверджують також дані рентгенографічного дослідження розплавів Al-Ge-Ni [3], де показано, що взаємодія Al-Ni відіграє найважливішу роль у формуванні локальної атомної структури в розплавах

Al-Ge-Ni і найбільш суттєве зменшення найближчої міжатомної відстані відбувається з додаванням Ni до бінарних сплавів Al-Ge.

Для перерізу $x_{Ge}/x_{Ni} = 0.5/0.5$ ця адитивність уже не виконується, оскільки за такого складу в системі Ge-Ni відповідно до [24] існує у твердому стані сполука GeNi (тугоплавка та така, що плавиться конгруентно) і взаємодія в потрібному розплаві між атомами Ge та Ni дуже суттєво знижує можливий екзотермічний ефект від додавання алюмінію. Згідно з [3] між атомами Al та Ge існує конкуренція у формуванні локальної атомної структури навколо атомів Ni.

Варто зазначити, що адитивність значення парціальної ентальпії змішування для алюмінію при нескінченному розведенні в ході дослідження перерізів із максимальним вмістом 3d-Me у вихідному бінарному сплаві спостерігається тільки для нікелевмісної потрібної системи. Це пов'язано з дуже великою акцептуючою здатністю атомів нікелю: він має 3d-зону, якій для заповнення не вистачає всього одного електрону, і частина електронів алюмінію переходить до нікелю. Цей факт визначає суттєву екзотермічність процесу сплавоутворення в системі Al-Ge-Ni порівняно з іншими системами Al-Ge-Mn(Cu), у яких 3d-метали мають наполовину (для мангану) або повністю заповнену (для купруму) d-зону.

Інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Al-Ge-Ni також значно зростають за абсолютною величиною за збільшення вмісту нікелю у сплавах. Максимальні абсолютні значення цієї величини також припадають на переріз, який розташований найближче до граничної бінарної системи Al-Ni ($x_{Ge}/x_{Ni} = 0.3/0.7$; $\Delta_m H^{min} = -48.9 \pm 1.6$ кДж·моль⁻¹ при $x_{Al} = 0.3$). Отже, визначальною для сплавоутворення в дослідженому діапазоні концентрацій є взаємодія між атомами алюмінію та нікелю і збільшення вмісту германію в потрібних сплавах суттєво зменшує цю взаємодію. Цим пояснюється орієнтація ізоліній $\Delta_m H$ на подвійну систему Al-Ni, яка характеризується найбільш екзотермічною ентальпією змішування з усіх трьох граничних систем, що утворюють зазначену потрібну систему, і виходять на систему Ge-Ni, якій також притаманні значні екзотермічні величини $\Delta_m H$. Максимальна взаємодія між компонентами в цих потрібних розплавах спостерігається вздовж перерізу NiAl-Ni₅Ge₃, про що свідчать найбільші за абсолютною величиною екзотермічні значення $\Delta_m H$ у діапазоні концентрацій поблизу нікелевого кута концентраційного трикутника.

Для системи Al-Ge-Cu величина $\Delta_m \bar{H}_{Al}^\infty$ (рис. 3) спочатку доволі різко зменшується за абсолютною величиною до досягнення $x_{Ge} = 0.3$ у вихідному бінарному сплаві (зона існування електронної сполуки Cu₃Ge), а потім монотонно наближається до свого значення в подвійній системі Al-Ge. Для розплавів перерізів $x_{Ge}/x_{Cu} = 1/9, 3/7$ криві α_{Al} -функції (рис. 4) характеризуються наявністю екстремумів, які припадають на концентраційний інтервал $x_{Al} = 0.3-0.5$. Можна зробити висновок, що сплави цих перерізів далекі від регулярних і за характером взаємодії подібні до сплавів граничної системи Al-Cu, для якої є характерною аналогічна залежність α_{Al} -функції від складу. У потрібних розплавах Al-Ge-Cu можливе існування подвійних асоціатів, аналогічних до таких у рідких сплавах системи Al-Cu. Із віддаленням досліджених перерізів від сторони трикутника, утвореної бінарною системою Al-Cu, концентраційні залежності α_{Al} -функцій поступово набувають вигляду прямих, тобто, імовірно, розплави перерізів $x_{Ge}/x_{Cu} = 5/5, 9/1$ можна описати моделями регулярних або субрегулярних розчинів. Ці розплави термодинамічно подібні до граничної подвійної

системи Ge-Al, для якої є характерною лінійна залежність α_{Al} -функції від складу.

У системі Al-Ge-Cu екстремальні значення $\Delta_m S^{exc}$ притаманні рідким сплавам тих перерізів, що розташовані поблизу сторони трикутника, утвореної системою Al-Cu ($x_{Ge}/x_{Cu} = 1/9, 3/7$) [11]. Із збільшенням кількості германію в потрібних сплавах від'ємні значення $\Delta_m S^{exc}$ зменшуються за абсолютною величиною й навіть змінюються на додатні для сплавів, що належать до перерізів із максимальним вмістом германію ($x_{Ge}/x_{Cu} = 8/2$), оскільки для подвійної граничної системи Al-Ge надлишкові інтегральні ентропії змішування додатні [13].

Сумісний аналіз концентраційних залежностей термодинамічних функцій змішування, розташування екстремуму $\Delta_m H$ у куті купруму концентраційного трикутника системи Al-Ge-Cu з урахуванням того факту, що в системі Al-Cu область утворення фаз змінного складу зміщена саме до купруму, дозволяє зробити висновки, що впорядкування, обумовлене існуванням у твердому стані тугоплавкого інтерметаліда Cu₃Al, що плавиться конгруентно за 1323 K [25], вочевидь, зберігається в потрібних розплавах Al-Ge-Cu за незначних концентрацій германію за 1383 K (температура калориметричного експерименту) і руйнується зі зростанням вмісту останнього. Крім того, максимальне значення ентальпії змішування розплавів системи Al-Cu приблизно вдвічі перевищує теплоту утворення рідких сплавів Ge-Cu, тому вирішальний внесок у підсумковий енергетичний процес сплавоутворення цієї потрібної системи вносить взаємодія між атомами саме алюмінію та купруму й додавання атомів германію суттєво послаблює її. Слід зазначити, що разом з інтерметалідами системи Al-Cu на хід ізоентальпій впливає певним чином і електронна сполука Cu₃Ge з температурою плавлення 1022 K, оскільки екстремум інтегральної ентальпії змішування потрібних розплавів Al-Ge-Cu дещо зміщений у ділянку $x_{Cu} = 0.75$ бінарної системи Cu-Ge. Отже, екстремальна взаємодія компонентів розплавів потрібної системи Al-Ge-Cu спостерігається вздовж перерізу Cu₃Al-Cu₃Ge. Найбільший вплив на термодинаміку сплавоутворення в системі Al-Ge-Cu мають інтерметаліди, що утворюються в подвійній системі Al-Cu. Набагато менше впливають ті, які є присутніми в системі Ge-Cu. Це свідчить про те, що за значного вмісту купруму взаємодія Cu-Al превалює, за більш суттєвого вмісту германію додавання Al менше порушує певний досягнутий рівноважний розподіл електронної густини.

Висновки. Отже, у розплавах систем Al-Ge-Mn(Fe, Ni, Cu) лінії екстремальної взаємодії розташовані в ділянці концентраційного трикутника поблизу зазначених 3d-металів і поєднують концентрації, наближені за складом до найбільш стабільних інтерметалідів у подвійних системах Al(Ge)-Mn(Fe, Ni, Cu). Для розплавів Al-Ge-Fe(Ni, Cu) встановлені термохімічні властивості передусім визначаються взаємодією компонентів у граничних бінарних системах Al-Fe(Ni, Cu) і Ge-Fe(Ni, Cu), причому вплив систем Al-Fe(Ni, Cu) превалює. Для системи Al-Ge-Mn вирішальною є взаємодія компонентів саме в системі Ge-Mn. Відмінності у величині та характері взаємодії компонентів у цих системах визначаються особливостями електронної будови насамперед 3d-металів. Системи Al-Ge-Mn(Fe, Cu) мають значно менші теплоти сплавоутворення порівняно з Al-Ge-Ni, що пояснюється значною здатністю нікелю акцептувати електрони, що вирізняє його з-поміж решти задіяних у дослідженні 3d-металів, які проявляють значно нижчі акцептуючі властивості.

Список використаної літератури

1. Compositional range, thermal stability, hardness and electrical resistivity of amorphous alloys in Al-Si (or Ge)-transition metal systems / A. Inoue, Y. Bizen, H.M. Kimura, T. Masumoto, M. Sakamoto // J. Mater. Sci. – 1988. – V. 23. – P. 3640–3647.
2. Ductile aluminum-base amorphous alloys with two separate phases / A. Inoue, M. Yamamoto, H. M. Kimura, T. Masumoto // J. Mater. Sci. Lett. – 1987. – V. 6. – P. 194–196.
3. Structure of the Al-Ge-Fe alloys in the liquid and solid state / O. M. Yakovenko, O. S. Roik, V. P. Kazimirov, V. E. Sokol'skii, N. V. Golovataya, G. M. Zelinskaya, T. M. Mika // J. Non-Cryst. Sol. – 2017. – V. 455, Iss. 1. – P. 75–82.
4. Al-Ge-Mn and Al-Cu-Ge-Mn Quasi-Crystals with Coercivity at Room Temperature / A.-P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, N. Kataoka // Jpn. J. Appl. Phys. – 1988. – V. 27. – P. L2252–L2255.
5. Stadnik Z. M. Magnetic properties of Al-Ge-Mn and Al-Cu-Ge-Mn icosahedral alloys / Z. M. Stadnik, G. Stroink // Phys. Rev. B Condens. Matter Phys. – 1991. – V. 43, Iss. 1. – P. 894–907.
6. Reisser R. Investigations of the magnetic properties of quasicrystalline AlGeMn I. General magnetic properties / R. Reisser, H. Kronmüller // J. Magn. Mater. – 1991. – V. 98, Iss. 3. – P. 261–272.
7. Stable Decagonal Quasicrystal in an Al-Mn-Fe-Ge System / Y. Yokoyama, Y. Yamada, K. Fukaura, H. Sunada, A. Inoue, R. Note // Jpn. J. Appl. Phys. – 1997. – V. 36. – P. 6470–6474.
8. Калориметрическое определение энтальпий смешения в тройной системе Ge-Mn-Al / В. Н. Дубина, Е. А. Белобородова, Т. Н. Зиневи́ч, Н. В. Котова // Расплавы. – 2002. – № 4. – С. 63–68.
9. Enthalpy of mixing of liquid Al-Fe-Ge alloys / D. S. Kanibolotsky, N. V. Kotova, O. A. Bieloborodova, V. V. Lisnyak // Z. Metallkd. – 2003. – V. 94. – № 12. – P. 1280–1292.
10. Энтальпии смешения в сплавах Ge-Ni-Al / В. С. Судацова, Н. В. Котова, Т. Н. Зиневи́ч, В. Н. Дубина // Журн. физ. химии. – 2005. – Т. 79. – № 3. – С. 422–426.
11. Thermodynamics of liquid aluminium-copper-germanium alloys / D. S. Kanibolotsky, N. V. Kotova, O. A. Bieloborodova, V. V. Lisnyak // J. Chem. Thermodyn. – 2003. – V. 35. – P. 1763–1774.
12. McAlister A. J. The Al-Ge (Aluminum-Germanium) system / A. J. McAlister, J. L. Murray // Bull. Alloy Phase Diagr. – 1984. – V. 5. – Article number: 341.
13. Баталин Г. И. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия / Г. И. Баталин, Е. А. Белобородова, В. П. Казимиров. – М.: Металлургия, 1983.
14. First-principle molecular dynamics study of the structural and electronic properties of liquid and amorphous Ni-Al alloys / J.-B. Zhu, S. Wang, M.-H. Qiao, W.-N. Wang, K.-N. Fan // J. Non-Cryst. Sol. – 2007. – V. 353, Iss. 27. – P. 2638–2645.
15. Thermodynamic Properties of Ge-Mn Melts / N. V. Kotova, E. A. Beloborodova, T. N. Zinevich, V. N. Dubina, V. S. Sudavtsova // Inorg. Mater. – 2005. – V. 41, Iss. 2. – P. 191–196.
16. Gokhale A.B. The Ge-Mn (Germanium-Manganese) system / A. B. Gokhale, R. Abbaschian // J. Phase Equil. – 1990. – V. 11. – P. 460–468.
17. Al-Mn (Aluminum-Manganese). Part of Subvolume 12A "Ac-Ag ... Au-Zr" / Editor: B. Predel // Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. – Landolt-Börnstein, Group IV Physical Chemistry. – Berlin: Springer, 2006.
18. Гельд П. В. Расплавы ферросплавного производства / П. В. Гельд, Б. А. Баум, М. С. Петрушевский. – М.: Металлургия, 1973.
19. Витусевич В. Т. Термодинамика образования расплавов систем железо-кремний-углерод и железо-хром-углерод: автореф. дис. на соискание научн. степени канд. хим. наук: спец. 02.00.04 "Физическая химия" / В. Т. Витусевич. – Киев, 1986.
20. Okamoto H. Fe-Ge (Iron-Germanium) / H. Okamoto // J. Phase Equil. Diffus. – 2008. – V. 29. – P. 292–292.
21. Han K. Experimental determination of phase equilibria of Al-rich portion in the Al-Fe binary system / K. Han, I. Ohnuma, R. Kainuma // J. Alloys Compd. – 2016. – V. 668. – P. 97–106.
22. Дослідження термодинамічних властивостей розплавів систем Ge-Fe та Al-Fe-Ge електрохімічним методом / Д. Каніболоцький, О. Белобородова, В. Стукало, В. Дубина, Н. Котова // Вісник Львівського університету. Серія хімія. – 2002. – Вип. 41. – С. 93–100.
23. Елютин О. П. Структура и свойства сплавов системы Fe-Al-Ge / О. П. Елютин, М. Х. Хачатрян // МитОМ. – 1972. – № 11. – С. 15–18.
24. Nash A. The Ge-Ni (Germanium-Nickel) system / A. Nash, P. Nash // Bull. Alloy Phase Diagr. – 1987. – V. 8. – P. 255–264.
25. Ponweiser N. Re-investigation of phase equilibria in the system Al-Cu and structural analysis of the high-temperature phase η_1 -Al₁₃Cu / N. Ponweiser, C. L. Lengauer, K. W. Richter // Intermetallics. – 2011. – V. 19, Iss. 11. – P. 1737–1746.

References

1. Inoue A., Bizen Y., Kimura H.M., Masumoto T., Sakamoto M., J. Mater. Sci., 1988, 23, 3640–3647.
2. Inoue A., Yamamoto M., Kimura H.M., Masumoto T., J. Mater. Sci. Lett., 1987, 6, 194–196.
3. Yakovenko O.M., Roik O.S., Kazimirov V.P., Sokol'skii V.E., Golovataya N.V., Zelinskay G.M., Mika T.M., J. Non-Cryst. Sol., 2017, 455, 75–82.
4. Tsai A.-P., Inoue A., Masumoto T., Kataoka N., Jpn. J. Appl. Phys., 1988, 27, L2252–L2255.
5. Stadnik Z.M., Stroink G., Phys. Rev., 1991, 43, 894–907.
6. Reisser R., Kronmüller H., J. Magn. Mater., 1991, 98(3), 261–272.
7. Yokoyama Y., Yamada Y., Fukaura K., Sunada H., Inoue A., Note R., Jpn. J. Appl. Phys., 1997, 36, 6470–6474.
8. Dubyna V.N., Beloborodova O.A., Zinevich T.N., Kotova N.V., Rasplavy, 2002, 4, 63–68. (In Russian).
9. Kanibolotsky D.S., Kotova N.V., Bieloborodova O.A., Lisnyak V.V., Z. Metallkd., 2003, 94(12), 1280–1292.
10. Sudavtsova V.S., Kotova N.V., Zinevich T.N., Dubyna V.N., Zh. Fiz. Khim., 2005, 79(3), 422–426. (In Russian).
11. Kanibolotsky D.S., Kotova N.V., Bieloborodova O.A., Lisnyak V.V., J. Chem. Thermodyn., 2003, 35, 1763–1774.
12. McAlister A.J., Murray J.L., Bull. Alloy Phase Diagr., 1984, 5, Article number: 341.
13. Batalin G.I., Beloborodova E.A., Kazimirov V.P. Thermodynamics and structure of aluminum-based liquid alloys. Moscow, Metallurgy, 1983, 160 p. (in Russian).
14. Zhu J.-B., Wang S., Qiao M.-H., Wang W.-N., Fan K.-N., J. Non-Crystall. Sol., 2007, 353(27), 2638–2645.
15. Kotova N.V., Beloborodova E.A., Zinevich T.N., Dubina V.N., Sudavtsova V.S., Inorg. Mater., 2005, 41(2), 191–196.
16. Gokhale A.B., Abbaschian R., J. Phase Equil., 1990, 11, 460–468.
17. Al-Mn (Aluminum – Manganese), Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. Landolt-Börnstein New Series IV/12A Supplement to IV/5A, 1–6.
18. Gel'd P.V., Baum B.A., Petrushevskij M.S. Melts ferroalloy production. Moscow, Metallurgy, 1973. (in Russian)
19. Vitusevich V.T. Thermodynamics of the liquid alloy formation of iron-silicon-carbon and iron-chromium-carbon systems. Avtoref. kand. him. nauk, Kyiv, 1986. (in Russian)
20. Okamoto H., J. Phase Equil. Diffus., 2008, 29, 292.
21. Han K., Ohnuma I., Kainuma R., J. Alloys Compd., 2016, 668, 97–106.
22. Kanibolots'kyj D., Bieloborodova O., Stukalo V., Dubyna V., Kotova N., Visnyk L'viv. un-tu. Seriya khim., 2002, 41, 93–100. (In Ukrainian).
23. Eljutin O.P., Hachatrian M.H., Metalloved. Term. Obrab. Met., 1972, 11, 15–18. (In Russian).
24. Nash A., Nash P., Bull. Alloy Phase Diagr., 1987, 8, 255–264.
25. Ponweiser N., Lengauer C. L., Richter K. W., Intermetallics, 2011, 19(11), 1737–1746.

Надійшла до редколегії 20.04.2020

N. Kotova, PhD,
nkotova61@gmail.com,
N. Usenko, PhD,
N. Golovata, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

FEATURES OF COMPONENT INTERACTION IN LIQUID ALLOYS OF TERNARY Al-Ge-3d-Me (Me = Mn, Fe, Ni, Cu) SYSTEMS

The features of the component interaction in liquid alloys of ternary Al-Ge-3d-Me systems (Me = Mn, Fe, Ni, Cu) are described. A joint analysis of the concentration dependences of the enthalpies of mixing of liquid alloys previously obtained by the authors via high-temperature calorimetry, and also of the phase diagrams of the constituent binary systems was carried out. The relationship between the enthalpy values and the type of short-range ordering in liquid alloys of the studied systems was established. The visual similarity of the topology of the projections of $\Delta_m H$ isolines of the Al-Ge-Fe (Ni, Cu) liquid alloys and a completely different course of the isolines of the enthalpies of mixing for the liquid Al-Ge-Mn alloys are established. The changes in the absolute values of the $\Delta_m H^{min}$ from system to system are observed. The enthalpies are approximately the same for the Al-Ge-Mn and Al-Ge-Fe systems (about -20 kJ·mol⁻¹), they increase significantly from Al-Ge-Fe to Al-Ge-Ni (-50 kJ·mol⁻¹), and then decrease substantially towards the Al-Ge-Cu system (-15 kJ·mol⁻¹). For the Al-Ge-Mn (Fe, Ni, Cu) liquid alloys the lines of extreme interaction are located near the 3d-corner of the concentration triangle. These lines connect the compositions of the most stable intermetallic compounds in binary Al(Ge)-Mn(Fe, Ni, Cu) systems. It has been shown that the thermodynamic properties of Al-Ge-Fe (Ni, Cu) liquid alloys are mainly determined by the pair interaction of the components of the constituent binary Al-Fe(Ni, Cu) and Ge-Fe(Ni, Cu) systems, the influence of Al-Fe(Ni, Cu) systems being prevailed. For the Al-Ge-Mn system, the interaction of components in the Ge-Mn binary system gives the main contribution to the thermodynamic properties of the ternary system. The Al-Ge-Mn (Fe, Cu) systems are characterized by significantly lower absolute values of the heats of alloy formation compared to the Al-Ge-Ni one. The specified characteristics of component interaction in the ternary systems under consideration and different values of the enthalpies of mixing are determined by the peculiarities and regular changes of the electronic structure of 3d metals across the 3d series from Mn to Cu.

Keywords: aluminum, germanium, manganese, iron, nickel, copper, enthalpy of mixing.

Н. Котова, канд. хим. наук,
nkotova61@gmail.com
Н. Усенко, канд. хим. наук,
Н. Головатая, канд. хим. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В ЖИДКИХ СПЛАВАХ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ Al-Ge-3d-Me (Me = Mn, Fe, Ni, Cu)

Описаны особенности взаимодействия компонентов в жидких сплавах тройных систем Al-Ge-3d-Me (Me = Mn, Fe, Ni, Cu), выявленные посредством совместного анализа концентрационных зависимостей энтальпий смешения расплавов, полученных авторами ранее методом высокотемпературной калориметрии, фазовых диаграмм граничных бинарных систем и установления взаимосвязи энтальпийного фактора с типом упорядочения в расплавах исследованных систем. Констатируется наглядное подобие топологии проекций $\Delta_m H$ расплавов систем Al-Ge-Fe(Ni, Cu) и принципиально иной ход изотермического смешения жидких сплавов системы Al-Ge-Mn. По абсолютной величине значения $\Delta_m H^{min}$ изменяются от системы к системе. Они приблизительно одинаковы для Al-Ge-Mn(Fe) (около -20 кДж·моль $^{-1}$), значительно увеличиваются при переходе от Al-Ge-Fe к Al-Ge-Ni (-50 кДж·моль $^{-1}$), и далее существенно уменьшаются при переходе к Al-Ge-Cu (-15 кДж·моль $^{-1}$). В расплавах систем Al-Ge-Mn(Fe, Ni, Cu) линии экстремального взаимодействия расположены в углу концентрационного треугольника, образованного указанными 3d-металлами, и соединяют концентрации, близкие по составу к наиболее стабильным интерметаллидам в двойных системах Al(Ge)-Mn(Fe, Ni, Cu). Установленные термодинамические свойства расплавов Al-Ge-Fe(Ni, Cu) прежде всего определяются взаимодействием компонентов в граничных бинарных системах Al-Fe(Ni, Cu) и Ge-Fe(Ni, Cu), причем влияние систем Al-Fe(Ni, Cu) преобладает. Для системы Al-Ge-Mn определяющим является взаимодействие компонентов в бинарной системе Ge-Mn. Системы Al-Ge-Mn(Fe, Cu) характеризуются значительно меньшими теплотами сплавообразования по сравнению с Al-Ge-Ni. Установленные особенности взаимодействия компонентов и отличия в величинах и характере термодинамических функций смешения в указанных системах объясняются особенностями и закономерными изменениями электронного строения 3d металла при переходе в 3d-ряду от Mn к Cu.

Ключевые слова: алюминий, германий, марганец, феррум, никель, купрум, энтальпии смешения.

УДК 543.272.2

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).10](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).10)

І. Матушко, канд. хім. наук,
mipigor@gmail.com,
Л. Олексенко, д-р хім. наук,
Н. Максимович, канд. хім. наук,
Г. Сколяр, пров. інж.,
О. Роїк, д-р хім. наук,
Г. Федоренко, канд. хім. наук,
Л. Луценко, канд. хім. наук,
О. Ріпко, пров. інж.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ГАЗОЧУТЛИВІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ НАНОМАТЕРІАЛИ ДЛЯ СТВОРЕННЯ СЕНСОРІВ ВОДНЮ

Із застосуванням методу співосадження та золь-гель технології отримано напівпровідникові мікрокристалічні та нанорозмірні матеріали на основі $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ та $\text{Co}/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$. Вивчено морфологію та фазовий склад одержаних матеріалів. Встановлено, що одержані Co-вмісні сенсори, газочутливий шар яких створений на основі нанорозмірного матеріалу $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ (0,15 %Sb), виявляють вищу чутливість до мікроконцентрації H_2 (40 ppm) порівняно з сенсорами з газочутливим шаром, створеним на основі мікрокристалічного матеріалу. Дослідженнями динамічних параметрів сенсорів показано, що сенсори на основі наноматеріалу мають майже вдвічі кращу швидкість та менший час релаксації порівняно з сенсорами на основі мікрокристалічного матеріалу, близького за хімічним складом. Отримані результати пояснено з погляду енергетичної неоднорідності нанорозмірного та мікрокристалічного матеріалів поверхні газочутливого шару сенсорів.

Ключові слова: напівпровідникові матеріали $\text{Co}/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$, сенсори, водень, чутливість, швидкість.

Вступ. Натепер для визначення наявності в повітрі горючих і токсичних газів [1–3] широкого використання набули адсорбційно-напівпровідникові сенсори, які мають багато переваг перед іншими, а саме: високу чутливість до аналізованих газів, стабільність характеристик упродовж періоду використання, малі енергоспоживання та габарити, можливість роботи в широкому діапазоні температур оточуючого середовища. Усі ці якості роблять їх надзвичайно привабливими для створення портативних приладів для контролю наявності шкідливих газів у повітрі. Важливою сферою технології створення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів є розробка сенсорів водню, адже він є перспективним екологічно чистим паливом [4]. Оскільки водень є вибухонебезпечною речовиною, перехід до технології водневого палива потребує розробки надійних систем для детектування його витоків. Незважаючи на численні дослідження в галузі розробки сенсорів водню, дотепер не створено сенсорів, які б задовольняли всім потребам промисловості, тому завдання пошуку й розробки нових сенсорних матеріалів, а також поліпшення основних характеристик існуючих сенсорів є актуальним.

Для створення ефективних високочутливих адсорбційно-напівпровідникових сенсорів H_2 велике значення має морфологія сенсорного матеріалу, із якого виготовляється газочутливий шар сенсорів, зокрема, розмір частинок і їхній розподіл за розмірами. Оптимальним тут вважається якомога менший розмір зерен матеріалу та вузький розподіл їх за розмірами: це сприяє збільшенню активної поверхні сенсора та його механічній міцності. Велику роль відіграє також хімічна природа легуючих добавок до основного напівпровідникового матеріалу (SnO_2), каталітичні властивості активуючих добавок металів і їхніх оксидів, а також характер розподілу цих добавок на поверхні наночастинок діоксиду олова.

Перспективним методом одержання нанорозмірних оксидних матеріалів є золь-гель метод [5], який дає змогу контролювати морфологію кінцевого наноматеріалу, варіюючи ряд параметрів, зокрема природу розчинника, час старіння гелю і ксерогелю, pH розчину (у випадку водних розчинів) та інші параметри, які забезпечують можливість одержання нанорозмірного діоксиду олова в порівняно вузькому діапазоні розподілу частинок за розмірами.