

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

SU VƏ ÜZVİ MÜHİTDƏ SÜRMƏ (V) SULFİDİN Ag¹⁺, Cu¹⁺, Tl¹⁺, Cu²⁺ VƏ Sb³⁺ İONLARI İLƏ QARŞILIQLI TƏSİRİNDƏN TİOSTİBİATLARIN ALINMASI VƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

İxtisas: 2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Sevda Həsən qızı Əliyeva**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

NAXÇIVAN – 2024

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Təbii Ehtiyatlar İnstitutunun “Mineral xammalın kimyası və texnologiyası” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

kimya elmləri doktoru
Bayram Zülfüqar oğlu Rzayev

Rəsmi opponetlər:

kimya elmləri doktoru, professor
Özbək Misirxan oğlu Əliyev

kimya elmləri doktoru, professor
Fuad Mikayıl oğlu Sadıqov

kimya elmləri doktoru, professor
Yasin Nağı oğlu Babayev

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya şurası



Dissertasiya Şurasının sədri:

kimya elmləri doktoru, akademik
Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev

Dissertasiya Şurasının
elmi katibi:

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, professor
Akif Şıxan oğlu Əliyev

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. XXI əsrdə müasir texnologiyanın sürətli inkişafı əsasən yarımkeçirici materialların istehsalı ilə əlaqədardır. Mikroelektrotexnikada yeni nailiyyətlər əldə olunmasında mühüm rolunu nanohissəciklərin sintezi sahəsində görülən işlər tutur. Texnikada ikili və üçlü yarımkeçirici birləşmələrin geniş istifadəsini nəzərə alaraq, mikro və nanohissəciklərin sintez metodlarının təkmilləşdirilməsi, nanobirləşmələrin və nazik təbəqələrin sadə və əlverişli alınma üsullarının işlənməsi istiqamətində müəyyən dərəcədə tələbat yaranmışdır. Müxtəlif komponentli birləşmələrin quruluşunu və fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi əksər ölkələrdə elm adamlarının diqqətini cəlb edir. Müxtəlif xüsusiyyətə malik olan mikro və nanoölçülü-nanoməsəmali materialların alınması, yeni istehsal sahələrini yaranmasına səbəb olur.¹

Stibiumun üçlü sulfidləri sənayedə heterogen nanokatalizatorların və səmərəli qaz saxlayıcı materialların yaradılmasında tətbiq olunur. Nanomaterialların digər mühüm tətbiq sahəsi adsorbent materialları kimi istifadə edilməsidir. Hazırda üzvi polimer əsasında müxtəlif sənaye nanofiltrləri, nanoflidləri hazırlanır. Bir sıra sənaye sahələrində kükürd əsaslı qeyri-üzvi nanomateriallardan məsəmali adsorbentlər istehsal edilir. Məsələn, mezoporozlu silisium tərkibli məsəmələrin divarlarında tiol ilə birləşmiş üzvi molekulların təbəqələri sudan qurğuşun və civə çıxarmaq üçün istifadə edilir. Son iki onillikdə, müxtəlif metal sulfid nanomaterialları hazırlanmışdır və bunlar üzərində aparılan tədqiqatlar onların fiziki xassələrinin materialların ölçüsündən və formasından asılı olduğunu müəyyən etmişdir.²

Cəlbedici fotokeçirici xüsusiyyətləri və yüksək termoelektrik xassələri olan Sb_2S_5 televiziya kameraları, mikrodalğalı cihazlar, keçid və optoelektronik cihazlar üçün hədəf material kimi geniş sənaye

¹Hüseynov Q. Darıdağ sürmə filizi əsasında $AgSb_{1-x}S$ tərkibli üçlü sulfidlərin hidrokimyəvi çökdürülməsi tərkib və xassələrinin araşdırılması / AMEA Naxçıvan Bölməsi Elmi Əsərlər. Təbiət və texniki elmlər seriyası 2022, № 2, s.34-39

²G.A. Ozin, A Arsenault, L Cademartiri A Chemical Approach to Nanomaterials / RSC eTextbook Collection12, Dec 2008 p.876

tətbiqinə malikdir.³

Sb₂S₅-ün bəzi fiziki xassələri, məsələn, fotoelektrik xassələri və mexanizmlərin yük daşıyıcılarının keçiriciliyi ədəbiyyatda mövcuddur. Son illərdə bərpa olunan enerji mənbələrinə artan tələbat səbəbindən fotovoltayk elementlərin, günəş panellərinin, fotoelektrokimyəvi elementlərin istehsalı kəskin şəkildə artmışdır. Yarımkeçiricilərin elektrik xassələri onun kimyəvi tərkibindən və quruluş xüsusiyyətlərindən asılıdır. Nanoölçülü və nanoməsaməli materialların inkişafı səth sahələrinin genişləndirilməsi nəticəsində müxtəlif xüsusiyyətləri olan bir sıra məhsullar əldə edilmişdir.⁴ Məsələn, sənaye heterogen nanokatalizatorlar, səmərəli qaz saxlama materialları və adsorbent kimi istifadəsidir. Yuxarıda göstərilənlər dissertasiya işinin aktuallığını göstərir.

Tədqiqatın obyektı və predmenti. Natrium tiostibiata Cu¹⁺, Cu²⁺, Ag¹⁺, Sb³⁺ duzlarının, eyni zamanda stibium (V) sulfidlə Cu¹⁺, Cu²⁺, Ag¹⁺, Tl¹⁺ duzlarının qarşılıqlı təsirindən məhlulda alınan üçlü tiobirləşmələr tədqiqatın obyektı olmuşdur. Tədqiqatın yerinə yetirilməsi üçün, ilkin maddə olaraq Darıdağ stibium filizindən süblimasiya üsulu ilə alınmış stibium (III) sulfid olmuşdur. Stibium (III) sulfid əsasında natrium tiostibat, ondan isə stibium (V) sulfid sintez edilmişdir. Bunlar əsasında alınmış tiobirləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmiş və istifadə sahələri müəyyənləşdirilmişdir. Na₃SbS₄ və Sb₂S₅-lə mis, gümüş, tallium, stibium duzlarının qarşılıqlı təsirindən stibiumun tiobirləşmələrinin məhlulda alınması şəraitinin öyrənilməsi tədqiqatın predmenti olmuşdur.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Dissertasiya işinin məqsədi natrium tiostibat və stibium (V) sulfidlə mis, gümüş, tallium, stibium duzlarının qarşılıqlı təsirindən stibiumun tiobirləşmələrinin su və üzvi mühitdə alınması şəraitinin öyrənilməsi, fiziki-kimyəvi xassələrinin müəyyənləşdirilməsidir.

³G.M.Hüseynov, N.Ə.Məmmədova, H.Ə.İmanov, Tioasetamid və antimon (III) xlorid əsasında nanoölçülü Sb₂S₃ tərkiblərinin alınması / Kimya Problemləri № 3 2017 s.329-334

⁴ Yang R.B., Liquid-Solid Growth of Antimony Selenide and Antimony Sulfide Nanowires / Bachmann, P.E, Berger A J, Woltersdorf J, Goesele U, [et.ac] // Advanced Materials 17 avqust p.3170-3174

Tədqiqatın qarşıya qoyulmuş məqsədə uyğun olaraq, aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

- Stibium (III) sulfiddən Na_3SbS_4 -ın alınması;
- Natrium tiostibatdan gümüş tiostibat, mis (I) tiostibat, mis (II) tiostibat və stibium tiostibatın alınması şəraitinin tədqiqi;
- Sb_2S_5 - CuCl - H_2O sistemindən mis (I) tiostibatın sintezi;
- Stibium (V) sulfidlə tallium nitratdan tallium tiostibatın alınması;
- Sb_2S_5 - AgNO_3 - H_2O sistemindən gümüş (I) tiostibatın alınması şəraitinin öyrənilməsi;
- Mis (I) tiostibatın solvotermal metodla sintezi;
- Gümüş (I) tiostibatın solvotermal metodla sintez şəraitinin öyrənilməsi;
- Tallium (I) tiostibatın solvotermal metodla sintez şəraitinin araşdırılması;

Tədqiqat metodları. Dissertasiya işi ilə bağlı tədqiqatlar fiziki-kimyəvi analiz üçün müasir dövrdə böyük əhəmiyyətə malik olan differensial-termiki (DTA), termoqrammetrik (TQ), rentgenfaza (RFA), element, kalorimetrik, ultra bənövşəyi (UB) spektroskopiyaya və skanedici elektron mikroskopiyaya (SEM) analiz metodları ilə aparılmışdır. Sintez edilən nümunələrin differensial termiki, termoqrammetrik analizləri NETZSCH STA 449F3 cihazında aparılmışdır. Bununla yanaşı DTA üçün Термомокан-2 cihazından istifadə edilmişdir. Alınmış tiobirləşmələrin rentgenfaza analizi D2 PHASER “Bruker” (CuK_α , 2θ , 20-80 degrees) difraktometrində yerinə yetirilmişdir. Nümunələrin morfolojiyası və quruluşunu araşdırmaq üçün HITACHI TM 3000 skanedici elektron mikroskopundan istifadə edilmişdir. JSM-6610LV SEM-Oxford Instrument element analiz cihazında birləşmələrin həm keyfiyyət, həm də kəmiyyət tərkibi müəyyənləşdirilmişdir.

Müdafiyə çıxarılan əsas müddəalar.

- Natrium tiostibatın alınma şəraiti;
- Sb_2S_5 - CuCl - H_2O , Sb_2S_5 - AgNO_3 - H_2O , Sb_2S_5 - TlNO_3 - H_2O sistemlərinin tədqiqi nəticələri
- Stibium (V) sulfidin Cu_3SbS_4 , Ag_3SbS_4 , Tl_3SbS_4 və SbSbS_4 tiostibat birləşmələrinin solvotermal metodla sintez nəticələri
- Su və üzvi mühitlərdə sintez olunmuş Cu (I), Cu (II), Tl (I), Ag

(I) sulfoduzlarının fiziki-kimyəvi xassələri

Tədqiqatın elmi yeniliyi. Dissertasiya işində aşağıdakı yeni elmi nəticələr əldə edilmişdir;

- ✓ Darıdağ sürmə filzindən natrium tiostibiata alınması
- ✓ Natrium tiostibiata məhlulundan Cu_3SbS_4 , Ag_3SbS_4 , SbSbS_4 metal tiostibiata alınma şəraitləri öyrənilmişdir.
- ✓ Stibium penta sulfid traferet çap üsulu ilə sintez olunmuşdur.
- ✓ Stibium penta sulfidlə su mühitində mis (I) xloridlə, mis (II) xloridlə, gümüş nitratla və tallium nitratla qarşılıqlı təsirdən üçlü tiobirləşmələrin alınma metodları müəyyənləşdirilmiş və sintez olunan birləşmələr geniş tədqiq olunmuşdur.
- ✓ Stibium penta sulfidlə gümüş nitratın, mis (I) xloridin, mis (II) xloridin və tallium nitratın üzvi mühitdə qarşılıqlı təsirdən müvafiq üçlü tiobirləşmələr sintez olunmuş, nano və mikrohissəcikləri əldə olunmuşdur

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Məhlulda natrium tiostibiata və stibium (V) sulfidin Cu^{1+} , Cu^{2+} , Ag^{1+} , Tl^{1+} , Sb^{3+} -ün suda həllolan duzları ilə qarşılıqlı təsirdən üçlü tiobirləşmələrin alınması şəraitinin öyrənilməsi, yüksək temperaturlu sintez metodu ilə müqayisədə yeni daha sadə sintez üsulunun işlənməsi və alınan stibium (V) sulfidin tiobirləşmələrinin fiziki-kimyəvi xassələrinə aid alınmış nəticələrin üçlü metal xalkogenidləri sırasına daxil olması və materialşünaslığa əhəmiyyətli dərəcədə töhfə verməsidir.

Dissertasiya işinin praktiki əhəmiyyəti su və üzvi mühitdə Me^{n+} - Sb_2S_5 ($\text{Me}^{n+}=\text{Cu}^{1+}$, Cu^{2+} , Ag^{1+} , Tl^{1+} , Sb^{3+}) sistemindən sintez edilən tiobirləşmələrin alınma üsullarının çox sadə olub, adi şəraitdə və nisbətən aşağı temperaturda (20-120⁰C) yerinə yetirilməsindən, mürəkkəb quruluşlu cihazlar, qiymətli reaktivlər tələb etməməsindən, təcrübələrin asan aparılma şəraitindən ibarətdir. Nümunələrin belə alınma üsulu nanostrukturaların hazırlanmasında istifadə edilə bilər. Natrium stibium sulfid, stibium (III) sulfid və Cu, Cu, Ag, Tl əsasında sintez edilən üçlü tiobirləşmələr yarımkeçirici materiallar kimi natrium ion batareyalarında, qeyri-xətti optik cihazlarda, optiki lif istehalında, optiki cihazların hissələrinin hazırlanmasında, teletexnikada və mikroelektronikada, günəş batareyalarında qəbuledici səth, optoakustik cihazlarında, kimyəvi sensorlarda və perspektivli foto və ferroelektrik

materiallar olmaqla qatı elektrolitlər, elektrokimyəvi sensorlar, elektrokimyəvi ekranlar və s. kimi tətbiq edilə bilər. Hesab edirik ki, $Me^{n+}-Sb_2S_5$ ($Me^{n+} = Cu^{1+}, Cu^{2+}, Ag^{1+}, Tl^{1+}, Sb^{3+}$) sistemindən sintez edilən tiobirləşmələr də qeyd olunan tətbiq sahələrində istifadə edilə bilərlər. Eyni zamanda $SbSbS_4$ birləşməsi yüksək temperaturlu sürtkü yağlarına qatqı kimi praktiki əhəmiyyətə malikdir.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıdakı konfranslarda müzakirə edilmişdir: AMEA-nın Neft Kimya Prosesləri İnstitutunun. 90 ilik yubileyinə həsr olunmuş “Müasir kimyanın aktual problemləri“ Beynəlxalq Elmi Konfrans (Bakı, Azərbaycan, 2-4 oktyabr 2019), Gənc Alim və Mütəxəssislərin İkinci Beynəlxalq Elmi Konfransı (Bakı, Azərbaycan, 3-6 mart 2020), Endless Light in Science, Qazaxıstan (Almatı, Qazaxıstan, 20 mart 2023), Elm və Təhsil Tədqiqatları IV Respublika Elmi konfrans (Bakı, Azərbaycan, 19.03.2024), Elm və Təhsil Tədqiqatları V Respublika elmi konfransı, (Bakı, Azərbaycan, 19.07.2024), Матеріали XLVII-ої Міжнародної науково-практичної конференції (Краків, Польща (дистанційно), 07 серпня 2024 року), Elm və Təhsilin əsasları IX Beynəlxalq elmi konfrans (Bakı, Azərbaycan, 09.08.2024), Collection of Scientific Papers based on the results of an XXIV international scientific conference (France, Lyon, 2024)

Dissertasiya işi üzrə 6 həmmüəllifsiz 9 məqalə, (1 məqalə Web of Science və 2 məqalə CAS indeks bazasında) 8 konfrans materialı yerli və beynəlxalq indeksli jurnallarda çap olunmuşdur. Nəşr edilmiş elmi məqalələr və tezislər dissertasiya işinin məzmununu tam əhatə edir.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Təbii Ehtiyatlar İnstitutu “Mineral xammalın kimyası və texnologiyası” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Müəllifin şəxsi iştirakı Müəllif dissertasiya mövzusunun seçilməsində, qarşıya qoyulmuş məsələlərin həllində elmi rəhbəri ilə birlikdə birbaşa iştirak etmişdir. Nümunələr müəllif tərəfindən laboratoriyada aşağı temperaturda (25-70°C) müxtəlif kimyəvi qablarda alınmışdır. Dissertasiya işində qarşıya qoyulan məsələlərin həll olunması, araşdırmaların eksperimental icrası, laboratoriya

təcrübələrindən əldə edilən nümunələr əsasında analizlərin aparılması və nəticələrin analizi müəllif tərəfindən aparılmış, elmi rəhbərlərlə müzakirə edilərək elmi məqalələr hazırlanmışdır. Tədqiqatın nəticələri Beynəlxalq və Respublika səviyyəli elmi konfranslarda məruzə etmişdir.

Dissertasiyanın ümumi həcmi. Dissertasiya işi giriş, 5 fəsil, nəticələr və istifadə edilmiş ədəbiyyat icmalından ibarət olmuşdur. İş 56 şəkil, 32 cədvəl, 147 sayda ədəbiyyat və 196 301 sinvol ibarət olmaqla 168 səhifədən təşkil olunmuşdur.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiya işinin birinci fəslində Na-Sb-S, Sb-S, Ag-Sb-S, Tl-Sb-S, Cu-Sb-S, Sb-Sb-S sisteminə aid aparılmış elmi tədqiqatların nəticələri, bu sistemlərdən sintez edilən binar və üçlü birləşmələrin alınma şəraitləri və bu birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələrinin qeyd olunduğu ədəbiyyat materialları təhlil edilib, sistemləşdirilmişdir.

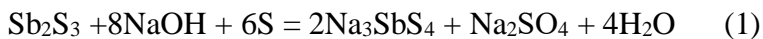
İşin **ikinci fəslində** laboratoriya təcrübələri üçün istifadə edilən kimyəvi təmiz reagentlər, kimyəvi analiz metodları, fiziki-kimyəvi analiz metodları, eksperimentlərin aparıldığı cihazlar, onların iş prinsipi haqqında məlumatlara yer verilmişdir.

Üçüncü fəsilə natrium tiostibiyanın gümüş nitrat, mis (I), mis (II) xlorid və sürmə duzlarının qarşılıqlı təsir xarakteristikası və sintez edilən tiobirləşmələrin fiziki-kimyəvi analizinin nəticələri qeyd olunmuşdur. Natrium tiostibiyanla Ag^{1+} , Tl^{1+} , Cu^{1+} , Sb^{3+} -dan alınan birləşmələrin nümunəsinin fərdiliyini rentgenfaza (RFA), differensial termiki (DTA), termoqrammetrik (TQ), kimyəvi, skanedici elektron mikroskop (SEM) və element analiz metodları ilə təsdiq edilmişdir. Alınmış nümunələrin kimyəvi analizi aparılmışdır. Nümunələrin tərkibindəki Ag^{1+} , Cu^{1+} , Sb^{3+} ionlarını fayans, barometrik metodlarla təyin edilmişdir. Bütün birləşmələr turş mühitdə pH-ın 1-4 aralığında alınmışdır. Alınan birləşmələrin differensial termiki analizlərinin DTA (Термоскан2) nəticələrindən məlum olmuşdur ki, birləşmələr 625°C temperatura kimi davamlıdır. Bu birləşmələrin stexiometrik tərkibini dəqiqləşdirmək üçün alınan birləşmənin tərkibinin element analizi (JSM-6610LV SEM- Oxford Instrument) aparılmışdır. Tiostibiyanların çöküntülərinin tərkibi

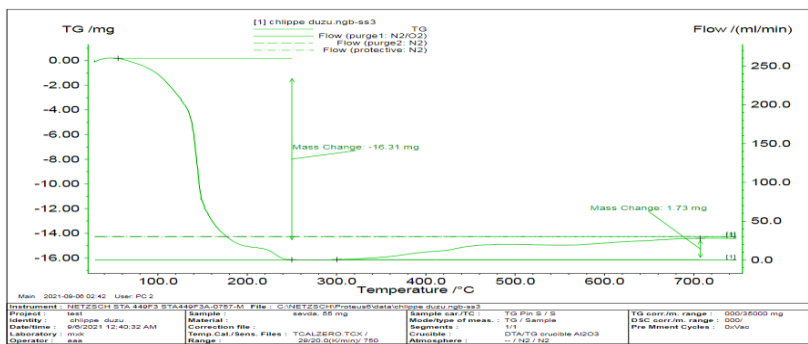
rentgenfaza (2D PHASER “Bruker”) analiz metodu vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Natrium tiostibat birləşməsinin sintezi. Natrium tiostibat eyni zamanda Şlippe duzu da adlanır. Başlanğıc maddə olaraq Darıdağ sürmə filizindən stibium (III) sulfid alınmışdır. Stibium (III) sulfidi qatı xlorid turşusunda həll etdikdən sonra distillə edilərək qarışıqlardan təmizlənmişdir [5, s. 52]. Stibium (III) xlorid məhlulundan otaq temperaturunda hidrogen sulfid buraxılmışdır və məhlul narıncı rəngə çevrilmişdir. Tam çökmə baş verənə kimi hidrogen sulfid qazı buraxılmışdır. Sonra xlorid və sulfid ionları qurtarana kimi stibium (III) sulfid filtr kağızından süzülmüş, etil spirti ilə yuyulub, qurudulub, şlippe duzu alınması üçün hazırlanmışdır. Digər komponentlər olaraq kimyəvi təmiz natrium hidroksid və elementar kükürd götürülmüşdür.

Natrium tiostibat alınmasının reaksiya tənliyi aşağıdakı kimi tərtib edilmişdir:



Reaksiya tənliyinə uyğun olaraq stexometrik nisbətdə götürülmüş maddələr qarışdırılaraq qaynayana qədər qızdırılmışdır. Arabir qarışığa su əlavə etməklə qızdırılma davam etdirilmişdir. Həllolma qurtardıqdan sonra məhlul süzülmüş, süzüntü bir az buxarlandırıldıqdan sonra kristallaşmaya buraxılmışdır. Alınmış kristallar buxner qıfından süzülərək otaq temperaturunda vakuumda qurudulmuşdur. Kristallar bozuntul ağ rəngdə alınmışdır. Nümunənin fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi məqsədi ilə ilkin olaraq onun termoqravimetrik analizi aparılmışdır. Analizin nəticələri şəkil 1 -də verilmişdir [5, s. 52].



Şəkil 1. Natrium tiostibiətin termogramı [5, s. 52]

Termogramdan göründüyü kimi birinci kütlə itkisi təqribən 90-100°C temperaturdan başlayaraq artmağa davam edir və nəhayət 240°C temperaturda sabitləşir. Bu temperaturda baş verən kütlə itkisi 16.31mq olmuşdur. Bu kristallaşma suyuna uyğun gəlir. Nəzəri olaraq götürülmüş nümunədə (55.0 mq) kristallaşma suyunun miqdarı 17.25 mq olmalıdır. Hesablamalarla müəyyən edilmişdir ki, nümunədə kristallaşma suyunun miqdarı təqribən 8.8-9.0 mol ətrafında dəyişir.

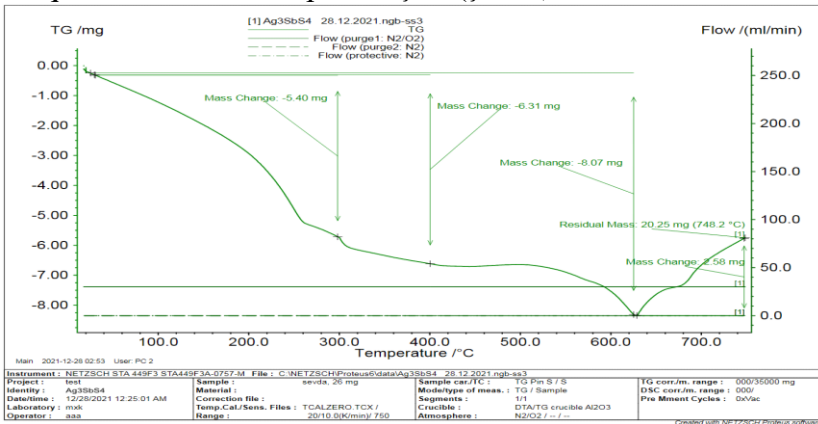
Qalıq suda həll edildikdən sonra xlorid turşusu ilə turşulaşdırıldı. Bu zaman məhluldan stibium (V) sulfid ayrılmışdır. Sb₂S₅-in kütləsi müəyyən edilmiş və məlum olmuşdur ki, natrium tiostibiətin parçalanmayıb.

Natrium tiostibiətdən gümüş tiostibiətin birləşməsinin sintezi. Təcrübələrin aparılmasında 0,1M qatılıqlı natrium tiostibiətin (Na₃SbS₄·9H₂O) və 0,1 M qatılıqlı gümüş nitrat məhlullarından istifadə olunmuşdur. Natrium tiostibiətin məhlulunun üzərinə gümüş nitrat məhlulu əlavə edilir və qaramtıl qəhvəyi rəngli çöküntü əldə olunur. Reaksiyanın başlanğıc pH-ı 11-12 həddində olur. Natrium tiostibiətin məhluluna gümüş nitrat əlavə olunanda mühitin pH-ı dəyişir və tarazlıq pozulur. Mühitdə hidrogen ionlarının qatılığı pH-ın 2-3 həddinə nizamlanır. Məhlul 5-7 dəqiqə qarışdırılır. Alınan çöküntü süzülür, əvvəlcə distillə suyu, sonra isə ultra təmiz su ilə yuyulur və 105°C temperaturda qurudularaq sabit kütləyə gətirilir. Proses başa çatdıqdan sonra süzüntüdə gümüş ionları olmadığı müəyyən edilmişdir. Bu zaman gümüş ionları birləşmənin tərkibinə

daxil olmuşdur.. Alınan nümunənin tərkib analizi göstərdi ki, birləşmənin tərkibində stibium, gümüş və kükürd ionlarının hər üçü var. Eyni zamanda süzüntüdə stibium ionlarının müəyyən edilməməsi, prosesin aşağıda qeyd olunan reaksiya tənliyi üzrə getdiyini göstərməklə yanaşı, həm də prosesin sona çatmasına nəzarət etməyə imkan verir [6, s. 60].



Çöküntü sürətlə məhluldan ayrılır ki, bu da məhlulun süzülməsini daha da asan edir. Müəyyən edilmiş optimal şəraitdə alınmış birləşmənin termoqravimetrik, rentgen faza və kimyəvi analizləri yerinə yetirilmişdir. Kimyəvi analizin nəticələrinə əsasən alınan birləşmənin formulunun Ag_3SbS_4 -ə uyğun gəldiyi müəyyən edilmişdir. Piknometrik metodla Ag_3SbS_4 -ün sıxlığı təyin edilmişdir. Kimyəvi üsulla nümunənin turşu və qələvilərə qarşı davamlılığı öyrənilmişdir. Reaksiyanın termodinamik parametrlərinin qiymətləri hesablanmışdır. Sintez edilmiş gümüş tiostibiət duzunun termoqravimetrik analizi aparılmışdır (şəkil 2).



Şəkil 2. Ag_3SbS_4 -in termoqramı [6, s. 63]

Şəkil 2-dən görüldüyü kimi birləşmə hava oksigeni (havanın veriləmə sürəti 30 ml/dəq) mühitində 750°C temperatürə qədər qızdırılmışdır. Ümumi olaraq 300°C temperatürdə nümunənin kütləsi 5,40 mq azalmışdır. Nəzəri olaraq hesablamalara görə 26 mq

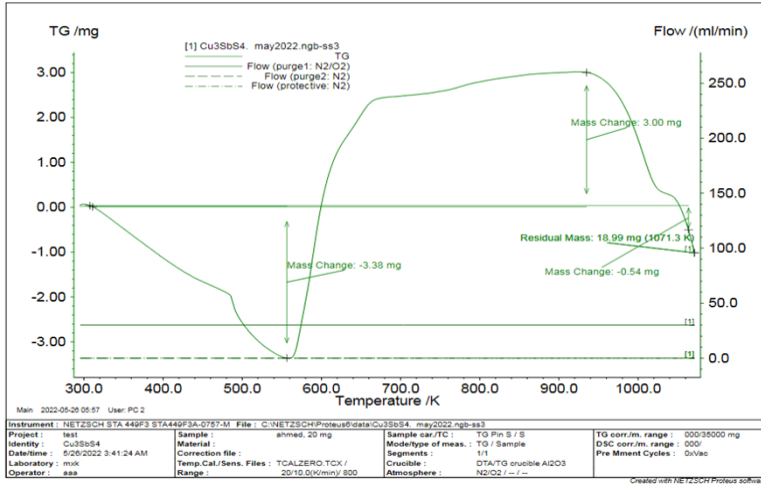
nümunədə (Ag_3SbS_4) kükürd 5,65 mq təşkil edir. Təcrübi olaraq müəyyən edilmiş kütlə itkisi bu qiymətə uyğun gəldiyindən bu itkinin kükürd olduğunu demək olar. Sonrakı kütlə itkisi isə stibiumun oksidləşməsi və sublimasiya etməsi hesabına olmuşdur. Belə ki, 300-600°C temperatur həddində stibiumun bir hissəsi (2,67 mq) stibium (III) oksidə çevrilərək qovulmuş olur. Digər hissəsi isə temperatur artdığından stibium (V) oksidə çevrilərək qalıqda qalır. 26 mq nümunədə nəzəri olaraq 5,51 mq stibium var və onun ($5,51 - 2,67 = 2,84$ mq) və 14,68 mq Ag olduğu məlumdur. Beləliklə, 2,84 mq stibiumun və 14,68 mq Ag-un əmələ gələn oksidlərinin cəmi 19,45 mq edir. Təcrübi olaraq qalıq isə 20,25 mq olmuşdur ki, bunlar da təqribən bir- birinə uyğundur. Eyni zamanda qalıq həm də kimyəvi analiz edilmiş və alınan nəticələr qalıqın kütləsi ilə uyğunluq təşkil etmişdir [6, s. 63].

Natrium tiostibatdan mis (I) tiostibatın alınması:

Təcrübələrdə 0.1M qatılıqlı natrium tiostibat və 0,1M qatılıqlı mis (I) xloridin ammonium hidrosiddə məhlulu götürülüb qarışdırılmışdır. Reaksiya nəticəsində qəhvəyi rəngli çöküntü əmələ gəlir, lakin çöküntü məhluldan ayrılmır. Natrium tiostibat məhlulunun başlanğıc pH-ı 10-11 həddində olur. Məhlulun pH-ı tədricən azaldılaraq pH-ı 3-4 həddinə nizamlanır. Məhlul 7-10 dəqiqə qarışdırılır. Alınan çöküntü süzülür, əvvəlcə distillə suyu, sonra isə ultra təmiz su ilə yuyulur və 105°C temperaturda qurudularaq sabit kütləyə gətirilir [11, s. 31].

Alınan nümunənin tərkibinin ilkin kimyəvi analizinin nəticələri göstərdi ki, birləşmənin tərkibində stibium, mis və kükürd ionlarının hər üçü iştirak edir. Eyni zamanda süzüntüdə stibium ionlarının müəyyən edilməməsi, prosesin aşağıda qeyd olunan reaksiya tənliyi üzrə getdiyini göstərməklə yanaşı, həm də prosesin sona çatmasına nəzarət etməyə imkan verir. Alınan tioduzların termiki analizi aparılmış və onun nəticəsi şəkil 3-də verilmişdir.

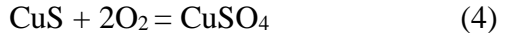




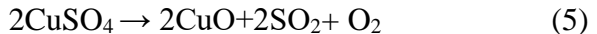
Şəkil 3. Cu_3SbS_4 -in termoqramı [11, s.30]

Cu_3SbS_4 birləşməsi hava oksigeni (havanın verilmə sürəti 30 ml/dəq) mühitində 827°C temperatürə qədər qızdırılmışdır. Nəzəri olaraq hesablamalara görə, 20 mq nümunədə (Cu_3SbS_4) kükürd 5.79 mq təşkil edir [15, s. 64].

Təcrübi olaraq 300°C temperaturda nümunənin kütləsi 3,38 mq azaldığından bu itkinin kükürd olduğunu demək olar. Sonrakı temperaturlarda nümunənin kütləsi artmışdır. Belə ki, $827\text{-}940^\circ\text{C}$ temperatur həddində sürmə və misin oksidləşməsi hesabına olmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, 3,38 mq kütlə itkisi (kükürdün nəzəri kütləsi 5.79 mq-dir) sürmənin payına düşən kükürdün hesabına olmuşdur. Misə uyğun gələn kükürd isə oksidləşmə zamanı mis (II) sulfata çevrilmişdir [11, s. 30].



$567\text{-}927^\circ\text{C}$ tempertuda isə mis (II) sulfatın parçalanmasından mis (II) oksid alınmışdır.

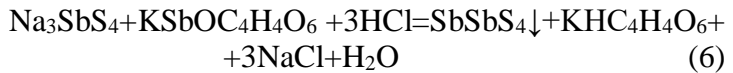


Nəzəri olaraq nümunədə olan stibiumun və misin əmələ gətirdiyi oksidlərin cəmi 19.14 mq edir (şək. 3). Təcrübi olaraq əmələ gələn qalığın kütləsi 18.99 mq olmuşdur ki, bunlarda təqribən bir-birinə bərabərdirlər. Eyni zamanda qalıq həm də kimyəvi analiz edilmiş və alınan nəticələr qalığın kütləsi ilə uyğunluq təşkil

etmişdir.

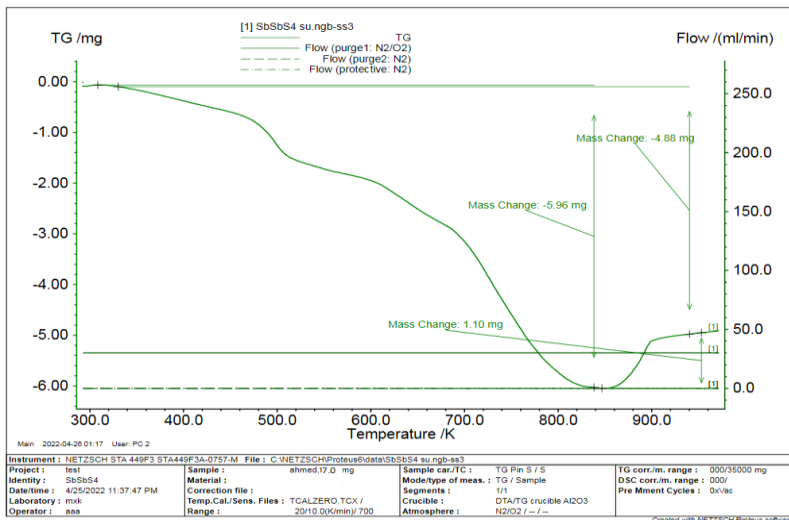
Natrium tiostibiattan stibium tiostibiata alınması: Natrium tiostibiata laboratoriyada Darıdağ stibium filizindən sublimasiya üsulu(təmizlik dərəcəsi 10-20%) ilə alınmış təmiz stibium (III) sulfid, sərbəst kükürd və natrium hidrosidin qarşılıqlı təsirindən alınmışdır. Sürmə duzu-kaliyantimoniltartrat eyni ilə stibium (III) sulfidin xlorid turşusunda həll edilərək, distilləsindən sonra alınan stibium (III) xloriddən alınmışdır.

Həcmi 100 ml olan stəkana Na_3SbS_4 , digər təcrübə qabında isə kaliyantimoniltartrat tökülərək, suda məhlulu hazırlanır. Məhlullar hazırlandıqdan sonra pH-metrin altında natrium tiostibiata məhlulu üzərinə kaliyantimoniltartrat məhlulu hissə-hissə tökülür. pH-ın aşağı salmaq üçün 0,1N HCl-dən istifadə olunur. Prosesin reaksiya tənliyi aşağıdakı kimi tərtib edilmişdir :



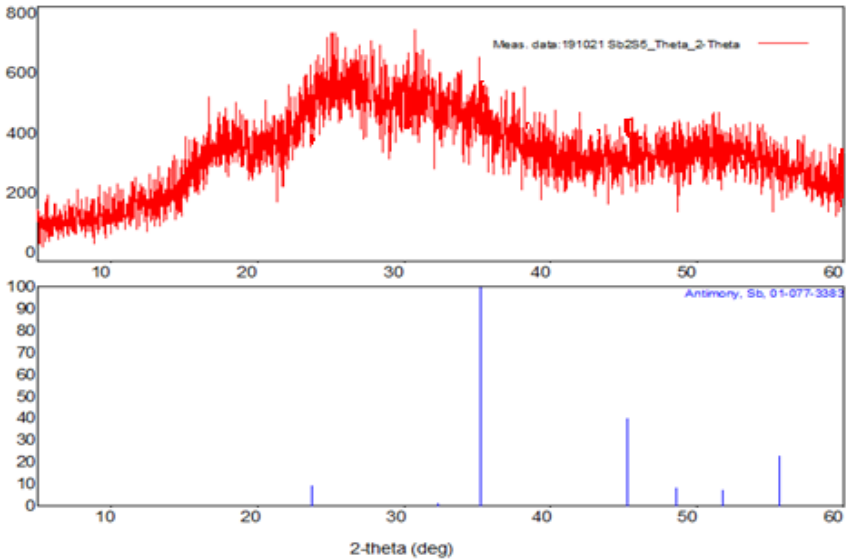
Reaksiya tənliyindən görünür ki, proses zamanı aralıq məhsullar əmələ gəlmir. Stibium tiostibiata və kaliyantimoniltartrat çökərək məhluldan ayrılır,

Reaksiyanın əvvəlində hər iki məhlulun mühitinin pH-ı eyniləşdirilir. Proses sona çatdıqdan sonra mühitin pH-ı 3-4 həddinə nizamlanır və şüşə filtirdən süzülür. Çöküntüdən kaliyantimoniltartratı ayırmaq üçün əvvəlcə zəif xlorid turşusu ilə, sonra distillə suyu və etil spirti ilə yuyulur və 624°C temperaturda qurudulur



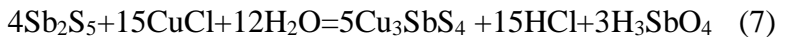
Şəkil 4. Stibium tiostibiatiın termoqramı [8, s. 57]

Şəkil 4-də görüldüyü kimi nəzəri olaraq 17.0 mq stibium tiostibiatiın tərkibində 11,15 mq stibium və 5.85 mq kükürd olduğu məlumdur, 304°C temperatūra kimi 5.96 mq kütlə itkisi olmuşdur. Bu temperaturda ancaq kükürd qovula bilər. Bu kütlə itkisi kükürdün 96%-ini təşkil edir. 304°C temperaturdan yuxarı stibium oksidləşərək stibium (III) və (V) oksidə çevrilir və qovulmur. Əyridən də bu aydın görünür. Ümumi olaraq nümunədə 11,20 mq stibium və 5,96 mq kükürd tapılmışdır. Bu isə nəzəri miqdarlarla uyğunluq təşkil edir. Alınan nəticə nümunənin stibium sürmə tiostibiati olduğunu təsdiq edir. Nümunənin rentgen faza analizi yerinə yetirilmişdir və nəticələr şəkil 5-də verilmişdir. Analizin nəticələri stibium (V) sulfidin fərdiliyini təsdiq edir, amorf quruluşludur [8, s. 57].



Şəkil 5. Stibium stibiətin rentgen fəza analizi [8, s.58]

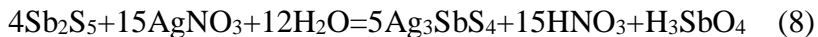
Stibium penta sulfidlə Cu^{1+} , Cu^{2+} ionlarının qarşılıqlı təsirdən müvafiq tiostibiətlərin alınması: Təcrübələrin qoyuluşunda istifadə edilən mis (I) xlorid laboratoriya şəraitində CuSO_4 , NaCl və Na_2SO_3 iştirakı ilə alınmışdır. Mis (I) xlorid suda həll olmadığından onun 0,1 M qatılıqlı məhlulu ammonium hidrosiddə hazırlanmışdır. Müəyyən qatılıqlı natrium tiostibiətin turş mühidə parçalanmasından narıncı qırmızı rəngli stibium (V) sulfid alınmışdır. Stibium (V) sulfid əvvəlcə distillə suyu ilə sonra isə ultra təmiz su ilə yuyularaq təcrübə üçün hazırlanmışdır. Stibium ionlarının müəyyən edilməsi, prosesin aşağıda qeyd olunan reaksiya tənliyi üzrə getdiyini göstərməklə yanaşı, həm də prosesin sona çatmasına nəzarət etməyə imkan verir [16, s. 228].



Sb_2S_5 - CuCl - H_2O sistemindən alınan mis (I) tiostibiətin rentgenfəza analizi yerinə yetirilmişdir. Eyni zamanda rentgenfəza analizlə müəyyən edilmişdir ki, su mühitində alınan birləşmənin (Cu_3SbS_4) kristallaşma dərəcəsi 58.62 % təşkil edir.

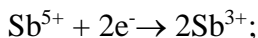
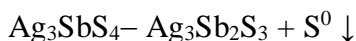
Sb_2S_5 - AgNO_3 - H_2O sistemindən gümüş (I) tiostibiətin alınması şəraitinin öyrənilməsi: Stibium(V) sulfid nümunəsi üzərinə gümüş

nitrat məhlulu əlavə olunaraq, qaramtıl qəhvəyi rəngli çöküntü əldə olunur. Həmən çöküntü süzülüb, yuyulub 105°C qurudulur. Süzüntüdə gümüş ionlarının olduğu müşahidə edilmişdir. Stibium (V) sulfiddən gümüş tiostibiata alınması aşağıdakı reaksiya üzrə gedir [14, s. 30].

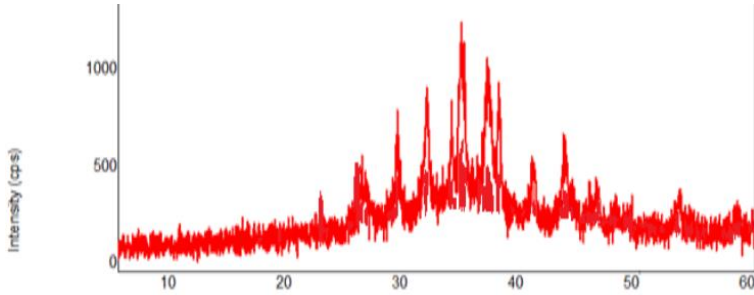


Alınan birləşmənin termiki emaldan əvvəl və termiki emaldan sonra rentgenfaza analizi aparılmışdır (şək. 5).

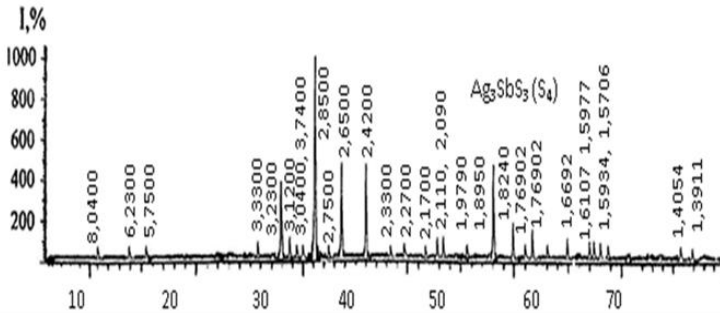
Alınan nəticələrin analizinə görə termiki emaldan sonra birləşmənin formulunun Ag_3SbS_4 olduğu məlum olmuşdur. Çökdürmə prosesində alınan çöküntünün tərkibinin Ag_3SbS_4 -ə uyğun gəlməsi ədəbiyyat qaynaqları ilə də təsdiqlənir. Belə ki, dissertasiya işinin ədəbiyyat icmalında göstərildiyi kimi bu birləşmə (Ag_3SbS_4) əmələ gəlir və 197°C kimi davamlıdır. Birləşməni qızdırdıqda kükürd ayrılmaqla parçalanır və gümüş tiostibiata (Ag_3SbS_4) çevrilir ki, bu da rentgen faza analizinin nəticələri ilə təsdiq olunur. Belə ki, başlanğıcda stibium (V) sulfid götürüldüyü halda alınan birləşmə stibium (III) sulfidə uyğun gəlir [12, s. 24]. Belə görünür ki, reaksiyanın gedişində molekul daxili oksidləşmə-reduksiya prosesi baş verir və $\text{Sb}^{5+} \rightarrow \text{Sb}^{3+}$ -ə reduksiya olunur. Reduksiya prosesi Sb_2S_5 -də olan kükürd atomlarından birinin hesabına baş verir (şək. 6).



Eyni zamanda rentgenfaza analizlə müəyyən edilmişdir ki, su mühitində alınan Ag_3SbS_4 birləşmənin kristallaşma dərəcəsi 65,2% təşkil edir.



a)



2θ b)

Şəkil 6. Ag_3SbS_4 termiki emaldan əvvəl (a) və termiki emaldan sonra (b) difraktaqram [12, s.24]

Stibium (V) sulfidlə tallium nitratdan tallium tiostibiətin alınması: p-elementlərinin xalkogenidləri elektron mühəndisliyi üçün perspektivli materiallardır. Xüsusilə, bismut və stibium xalkogenidləri, eləcə də onların əsasında hazırlanmış bərk məhlullar 77-120°C temperatur intervalında istifadə oluna bilən termoelektrik materiallardır. Bu materiallar həm soyuducu, həm də temperatur sabitləşdirən cihazlarda və termoelektrik generatorlarda istifadə olunur

İşin gedişində istifadə ediləcək tallium nitratın 0,1 M qatılıqlı məhlulu hazırlanmışdır. Müəyyən qatılıqlı natrium tiostibiətin turş mühidə hidrolizindən narıncı qırmızı rəngli stibium (V) sulfid

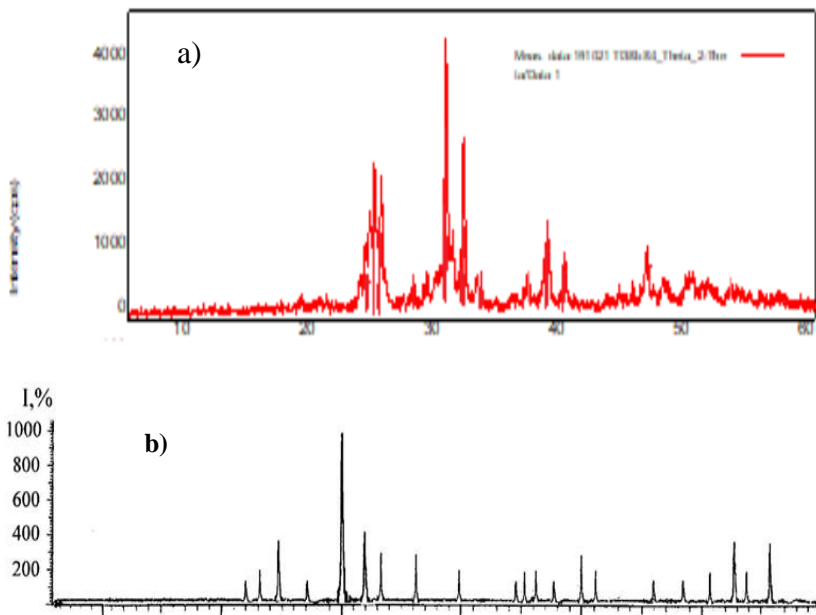
alınmışdır. Stibium (V) sulfid əvvəl distillə suyu ilə sonra isə ultra təmiz su ilə yuyularaq təcrübə üçün hazırlanmışdır. Məlum miqdarda stibium (V) sulfid nümunəsi üzərinə stexometriyaya uyğun tallium nitrat məhlulu əlavə edilir və qarışdırılır. Bu zaman narıncı rəngli stibium (V) sulfidin rəngi qaramtıl qəhvəyi rəngə çevrilir. Əmələ gələn çöküntü süzülür, əvvəlcə distillə suyu, sonra isə ultra təmiz su ilə yuyulur və 85°C temperaturda qurudularaq sabit kütləyə gətirilir. Qarışıq süzüldükdən sonra süzüntüdə stibium (V) ionları yoxlanılmış və orada sürmənin olduğu müəyyən edilmişdir. Əmələ gələn birləşmənin tərkib analizinin nəticələri, birləşmənin tərkibində stibium, tallium və kükürd ionlarının hər üçü iştirak etdiyini göstərdi. Eyni zamanda yuxarıda qeyd edildiyi kimi, süzüntüdə də stibium ionlarının olması, prosesin aşağıda qeyd olunan reaksiya tənliyi üzrə baş verdiyini göstərir [7, s. 43].



Tallium tiostibiyanın rentgenfaza analizi yerinə yetirilmiş və difraktoqramı çəkilmişdir. Rentgenfaza analizi ilə müəyyən edilmişdir ki, su mühitində alınan birləşmənin Tl_3SbS_4 kristallaşma dərəcəsi 67,2 % təşkil edir (şək. 7).

Analiz nəticəsində alınan qiymətlərə görə birləşmənin formulunun $\text{TlSbS}_3\text{-Tl}_2\text{S}$ olduğu məlum olmuşdur. TlSbS_3 -(PDF -00-028 -1024). Belə ki, başlanğıcda stibium (V) sulfid və TlNO_3 -in miqdarlarının Tl_3SbS_4 formuluna uyğun götürüldüyü halda alınan birləşmə $\text{TlSbS}_3\text{-Tl}_2\text{S}$ -ə uyğun gəlmişdir. Belə görünür ki, reaksiyanın gedişində molekul daxili çevrilmə baş vermişdir.



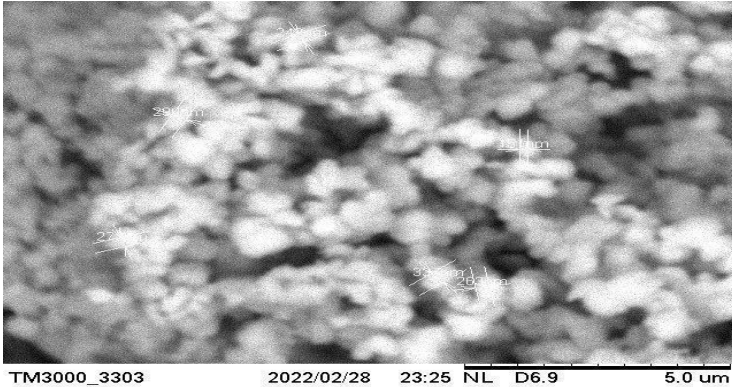


Şəkil 7. Tl_3SbS_4 birləşməsinin termiki emaldan əvvəl (a) və sonra (b) rentgenoqramı [7, s.43]

Solvotermal metodla stibium (V) sulfidin alınması şəraitinin tədqiqi: Qeyri su mühitində stibium (V) sulfidin təcrübələr aşağıdakı ardıcılıqla yerinə yetirilmişdir. Həcmi 50 ml olan şilifli kolbaya 15-20 ml etilenqlikol tökülərək üzərinə natrium tiostibiət duzu əlavə edilir və qarışdırılır. Duz həll olduqdan sonra təcrübə kolbasına müəyyən miqdarda ammonium xlorid əlavə edilir və ağzı bağlanaraq $150^{\circ}C$ temperaturu olan sobaya yerləşdirilir. Prosesin getmə müddəti 8-10 saat çəkir və bu müddətdə nümunə sobada saxlanılır. Hər 2 saatdan sonra təcrübənin gedişinə nəzarət edilir. İlk 2 saatdan sonra məhluldan tünd qırmızı rəngli çöküntü ayrılmağa başlayır. Zaman keçdikcə çöküntünün miqdarının artdığı hiss olunur. Proses sona çatdıqdan sonra məhlul soyudulur, durulaşdırılaraq şüşə filtirdən süzülür. Çöküntü əvvəlcə distillə suyu, sonra isə etil spirti ilə yuyulur və $1100^{\circ}C$ temperaturda qurudulur [16, s. 226].

Alınan nəticələrə əsasən, birləşmələrin tərkibindəki stibium və

kükürdün kütlə və atom nisbətləri təyin edilmişdir. Element analiz nəticələrinə əsasən etilenqlikol mühitində alınan birləşmənin sadə formulunun Sb_2S_5 olduğu müəyyən edilmişdir. Etilenqlikol mühitində $150^\circ C$ temperaturda alınmış Sb_2S_5 birləşməsinin mikromorfologiyası HITACHI TM3000 markalı mikroskopla tədqiq edilmişdir (şək. 8).

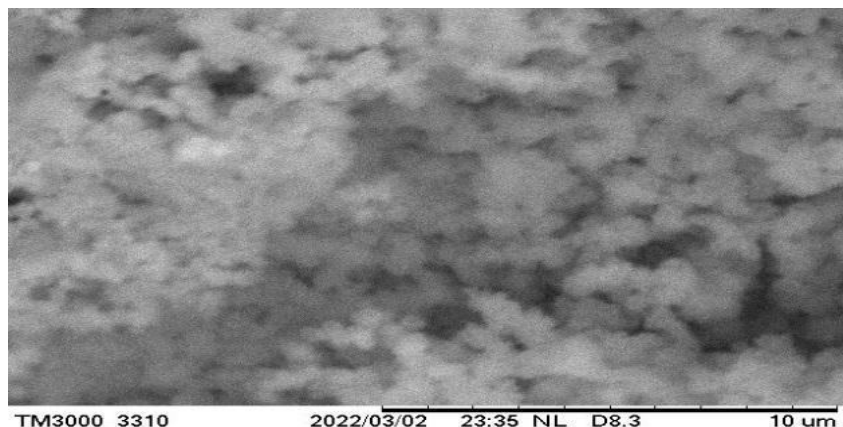


Şəkil 8. Etilenqlikol mühitində alınmış stibium (V) sulfidin SEM mənzərəsi [16, s.228]

Mis (I) tiostibiataın solvotermal metodla sintezi: Bu yarımfəsildə Cu_3SbS_4 birləşməsinin etilenqlikol (EQ), polietilenqlikol (PEQ) qarışığında solvotermal metodla nanohissəciklərinin alınması şəraiti verilmişdir.

Mis-stibium-sulfid nanohissəciklərinin sintezi üçün kimyəvi reagentlər etanol, distillə edilmiş su, ultra təmiz su, Bektondan- mis (II) xlorid dihidrat ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 99,99 %), elementar kükürd (99,998 %), etilen diamin, kaliumantimoniltartarat, etilenqlikol və polietilenqlikoldan istifadə edilmişdir. Nanohissəciklərin dispers məhlulunun hazırlanması üçün N-heptan götürülmüşdür. Cu_3SbS_4 -in sintezi aşağıdakı qaydada yerinə yetirilmişdir. Cu (II) xlorid və kaliumantimoniltartarat tartaratın stexometrik nisbətlərdə miqdarları götürülərək üzvi qarışıqda (EQ+PEQ) həll edilmişdir. Digəri təcrübə qabında elementar kükürd etilendiamində həll edilərək şəffaf məhlulu hazırlanmışdır. Hər iki məhlul təcrübə qabına keçirilir və bir

neçə dəqiqə maqnit qarışdırıcı ilə qarışdırılır. Sonra qarışıq 50 ml-lik Teflon küveytə yığılaraq ağzı kip bağlanır. Son məhlulun həcmi küveytin həcmnin 80%-ni təşkil etməlidir. Teflon küveyt qızdırıcıda 1600°C temperaturda 15 saat müddətində saxlanılmışdır. Sonra qızdırıcı soyumağa buraxılaraq, otaq temperaturuna qədər soyudulur. Əmələ gələn nanohissəciklər etil spirti ilə yuyulmuş və sentrifuqa (Heraeus Thermo Scientific) edilmişdir. Sentrifuqa məhsulları bir yerə yığılaraq etil spirti ilə yuyulmuş, daha sonra 110°C temperaturda vakuumda bir saat müddətində qurudulmuşdur. Müəyyən edilmiş optimal şəraitdə alınmış müəyyən miqdar mis tiostibatın nümunələrinin fiziki kimyəvi analizləri yerinə yetirilmişdir. Nümunənin morfoloqiyası tarayıcı elektron mikroskopu (SEM) ilə öyrənilmişdir (şək. 9) [13, s. 309].

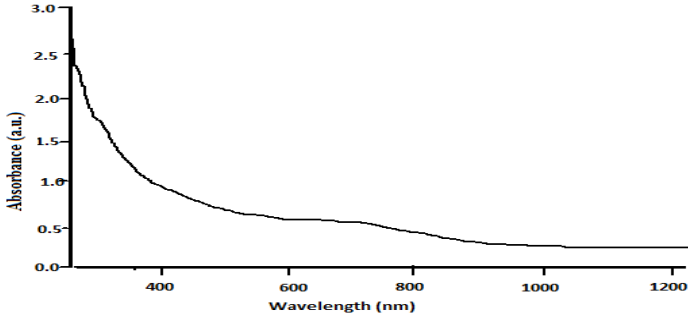


Şəkil 9. Fematinitin - Cu_3SbS_4 mikromorfoloqiyası və böyümə həddi 10 μm [13, s.309]

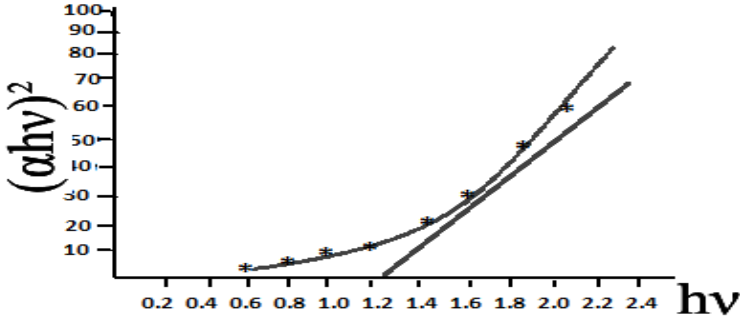
Müəyyən miqdar mis tiostibatın 20 ml n-heptanda dispers məhlulu hazırlanmış və həmin məhlulla optiki xassələri öyrənilmişdir. Məhlulun 1 sm-lik küveytlərdə udma spektri U-5100 Hitachi ultrabənövşəyi spektrofotometrində çəkilmiş, optiki udma əyrisi göstərilmiş və asılılıqlar qurulmuşdur (şək. 10, 11).

Qrafikdən görüldüyü kimi solvotermal metodla sintez edilmiş Cu_3SbS_4 -nano birləşməsinin qadağan olunmuş zonasının eni

$E_g=1.25\text{eV}$ -a bərabərdir. Ədəbiyyat materiallarında fəmatinitin nazik təbəqəsinin qadağan olunmuş zonasının eni alınma şəraitindən asılı olaraq müxtəlif (0.85-1.20eV) qiymətlər alır. Göründüyü kimi birləşmənin qadağan olunmuş zonasının eni ədəbiyyatda verilənlərlə tam uyğunluq təşkil edir.



Şəkil 10. Mis tiostibiətin dispers məhlulunun udma spektri [13, s. 309]



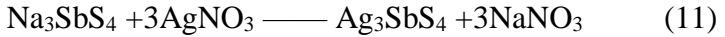
Şəkil 11. Cu_3SbS_4 - birləşməsinin nanohissəciklərinin $(\alpha hv)^2$ (foton enerjisi) asılılığı [13, s. 310]

Gümüş tiostibiətin solvotermal metodla sintezi şəraitinin araşdırılması. Təcrübələr aşağıdakı qaydada aparılmışdır: 0.25 q natrium tiostibiətin kristallhidratı ($\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 1:1-ə nisbətində üzvi mühitdə (etilenqliköl+polietilenqliköl, dimetilfamamid+trietanolamin) həll edilmişdir.

Reaksiyaya uyğun gümüş nitrat da müəyyən qədər həmin qarışıqda həll edilir. Hər iki məhlul təcrübə qabında qarışdırılır.

Qarışıq 120⁰ C temperaturda və 30-40 dəqiqə müddətində maqnitli qarışdırıcı ilə qarışdırılır. Sonra qarışıq teflon küveytə yığılıb, ağız kipi bağlanır və mikrodalğalı sobaya yerləşdirilir. Nümunə, 160⁰C temperaturda 18 saat müddətində sobada qızdırılmışdır. Proses başa çatdıqdan sonra alınmış çöküntü filtirdən süzülüb, əvvəlcə distillə suyu, sonra isə etil spirti ilə yuyulmuşdur. Təmizlənmiş çöküntü 110⁰C temperaturda vakuumda qurudulmuşdur. İlkin analizlər nümunədə hər üç elementin olduğunu təsdiq etmişdir.

Prosesin reaksiya tənliyi aşağıdakı kimi tərtib edilmişdir.

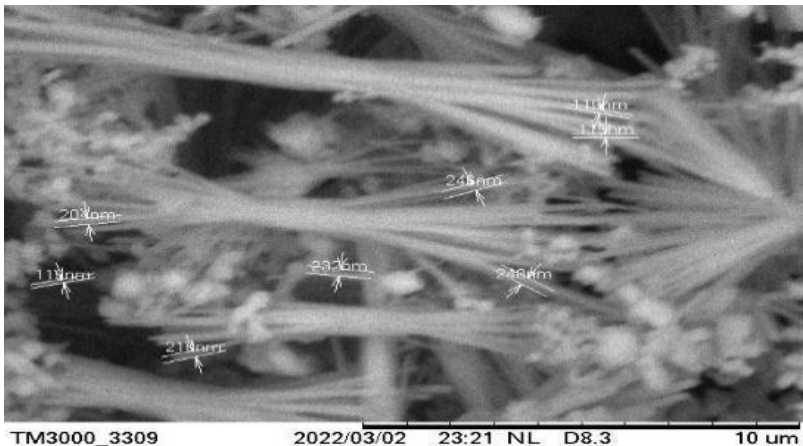


Üzvi mühitdə alınmış birləşmənin əsas tərkib hissəsi gümüş tiostibat birləşməsindən ibarət olmuşdur. Bu birləşmələr əsasən amorf halda alınır.

160⁰C temperaturda alınmış gümüş tiostibat birləşməsinin mikromorfologiyası elektron mikroskopunda öyrənilmişdir (şəkil14).

Müəyyən miqdar gümüş tiostibatın 20 ml n-heptanda dispers məhlulu hazırlanmış və həmin məhlulla optiki xassələri öyrənilmişdir. Məhlulun 1 sm-lik küveytlərdə udma spektri, ultrabənövşəyi spektrofotometrində çəkilmiş, optiki udma əyrisi göstərilmiş və asılılıqlar qurulmuşdur.

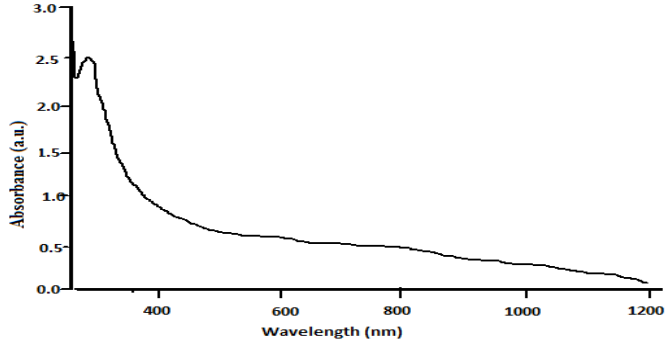
SEM analizinin nəticələrinə görə aydın oldu ki, sintez edilmiş Ag_3SbS_4 nanoçubuqların diametrləri 150 ilə 300 nm arasında dəyişir, uzunluqları isə bir neçə mikrometrə çatır (şək. 12).



Şəkil 12. Gümüş tiostibiət birləşməsinin mikrofotografiyası

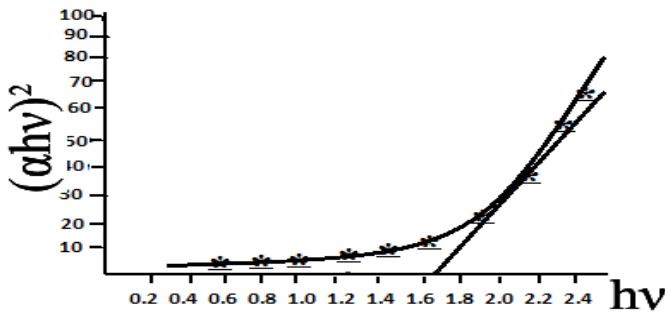
Yarımkəçirici Ag_3SbS_4 birləşməsinin dispers məhlulunda və nazik təbəqədə qadağan olunmuş zonasının eni Tauç düsturu vasitəsilə hesablanması məlumdur (şək. 13).

$$(\alpha\hbar\nu)^{\frac{1}{n}} = A(\hbar\nu - E_g) \quad (12)$$

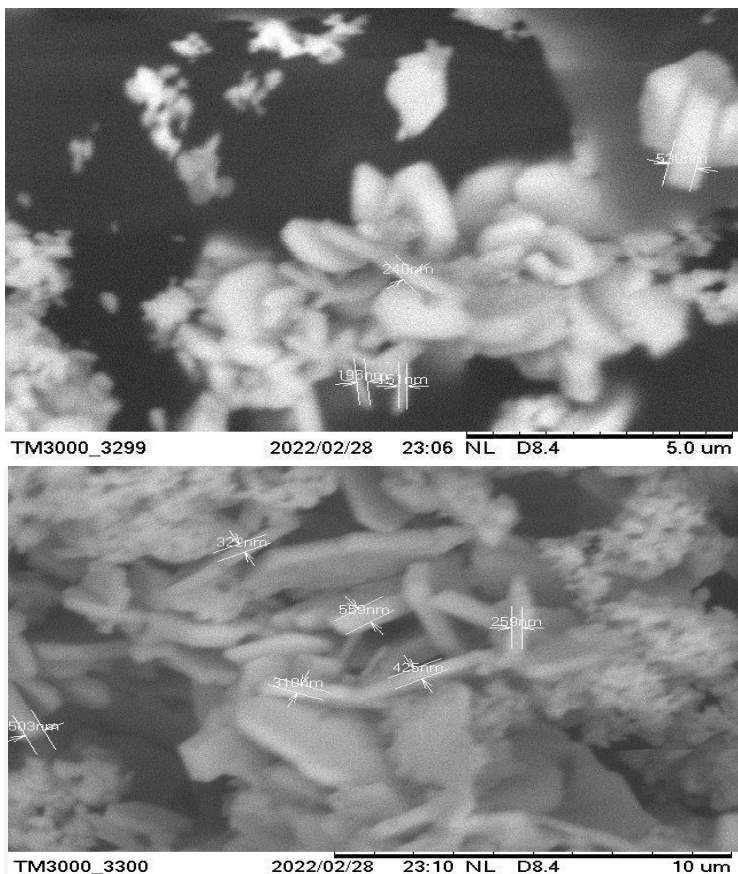


Şəkil 13. Gümüş tiostibiətin dispers məhlulunun udma spektr

Düstura əsasən $(\alpha h\nu)^2$ -in və $h\nu$ -ün qiymətləri hesablanmış, alınan qiymətlər əsasında $(\alpha h\nu)^2$ -nin $h\nu$ -dən asılılıq əyrisi qurulmuş və birləşmənin qadağan olunmuş zonasının eninin qiyməti müəyyən edilmişdir (şək. 14).



Şəkil 14. Ag_3SbS_4 - birləşməsinin nanohissəciklərinin $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ (foton enerjisi) asılılığı



Şəkil 15. DMF+TEA -ə alınmış Ag_3SbS_4 -ün nanohissəciklərinin qarışığında mikroqrafikləri.

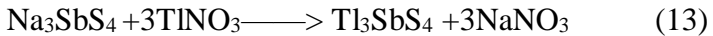
Şəkil 15-dən göründüyü kimi həlledicilər dəyişdikdə hissəciklərin forması da dəyişir. Hissəciklər altıbucaqlıya oxşar təbəqələr şəkilində yerləşmişlər. Təbəqələrin qalınlığı 250-500 nm ölçüsündə olmuşlar. Altıbucaqlının tillərinin ölçüsü isə bir neçə mikron aralığında olmuşdur. Təcrübələrlə müəyyən edilmişdir ki, birləşmənin xassəsində başqa dəyişikliklər baş verməmişdir. Nanohissəciklərin formaları müxtəlif olmuşdur..

Tallium(I) tiostibiataın solvotermal metodla sintezi şəraitinin araşdırılması

0.25 q natrium tiostibiata krstallhidratı ($\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 1:1 -ə nisbətində götürülmüş üzvi mühit kimi etilenqlikol+polietilenqlikol (şək.16) qarışığında həll edilir. Reaksiyaya uyğun tallium nitrat da müəyyən qədər həmin qarışıqda həll edilir. Hər iki məhlul təcrübə stəkanına keçirilir və 70°C temperaturda və 30-40 dəqiqə müddətində maqnitli qarışdırıcı ilə qarışdırılır. Sonra qarışıq teflon küveytə yığılıb, ağız kipi bağlanır və mikrodalgalı sobaya yerləşdirilir. Nümunə 150°C temperaturda 12 saat müddətində sobada qızdırılmışdır. Proses başa çatdıqdan sonra alınmış çöküntü şüşə filtirdən süzülüb, əvvəlcə distillə suyu, sonra isə etil spirti ilə yuyulmuşdur. Analizlər 80°C temperaturda vakuumda qurudulmuş çöküntünün tərkibində hər üç elementin olduğunu təsdiq etmişdir.

Prosesin reaksiya tənliyi aşağıdakı kimi tərtib edilmişdir.

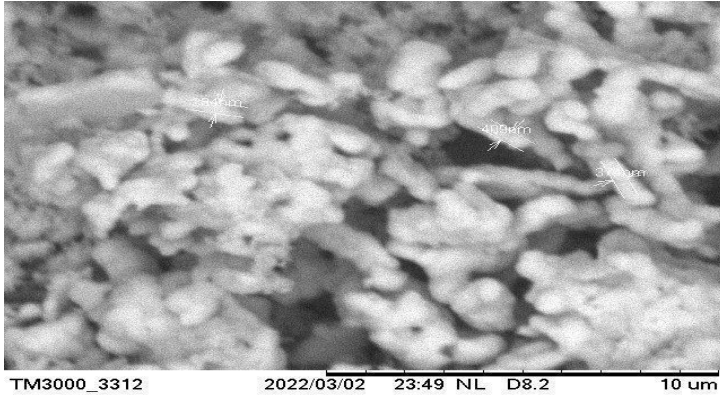
Üzvi müh.



Tallium tiostibiataın su və üzvi mühitdəki difraktoqramları üst-üstə düşür.

Müxtəlif həlledicilərdə etilenqlikol+polietilenqlikol mühitində, 70°C temperaturda və 12 saat müddətində alınmış tallium tiostibiata birləşməsinin mikromorfologiyası HITACHI- TM3000 markalı elektron mikroskopunda tədqiq edilmişdir. Nəticələr şəkil 16-da verilmişdir.

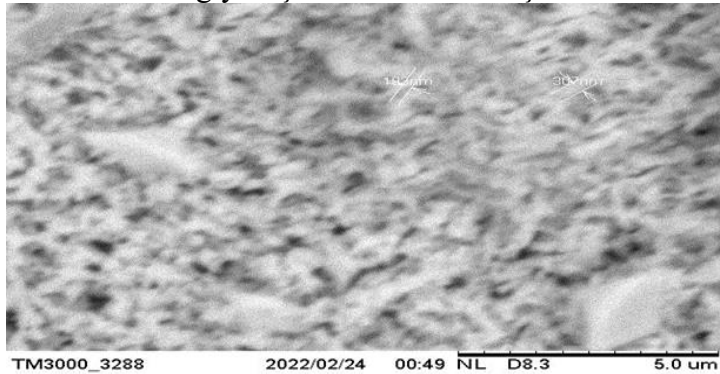
SEM analizinin nəticələrindən aydın oldu ki, sintez edilmiş Ti_3SbS_4 nanohissəcikləri müxtəlif formalarda (oval və şar) olub diametrləri 250 ilə 700 nm arasında dəyişir, uzunluqları isə bir neçə mikrometrə çatır.



Şəkil 16. Etilenqlikol+ polietilenqlikol mühitində alınmış Tl_3SbS_4 nanohissəciklərinin morfolojiyası [11, s. 462]

Digər bir təcrübədə həlledici olaraq trietanolaminlə (TEA) dimetilfarmamiddən (DMF) istifadə edilmişdir. Belə ki, bir hissə trietanolamin iki hissə dimetilfarmamidlə (1:2) qarışdıraraq yeni bir üzvi qarışıq hazırlanmışdır. [9, s. 462] Burada da alınan hissəciklərin çox hissəsi şarabənzər olub, bütün səthi doldurmuşlar. Ölçüləri 200-560 nm arasında dəyişir.

Polivinilprodolidon mühitində alınmış tallium tiostibiat nümunəsinin morfolojiyası şəkil 17-də verilmişdir.

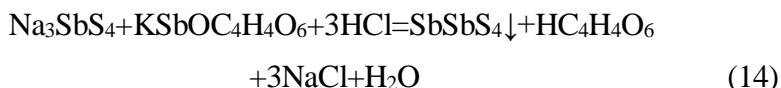


Şəkil 17. Polivinilprodoidon mühitində alınmış Tl_3SbS_4 nanohissəciklərinin morfolojiyası [9, s. 462]

Göründüyü kimi, hissəciklər düyünlü tor şəkilində olub, ölçüləri 180-350 nm həddində dəyişir.

Stibium (V) tiostibiatın solvotermal metoddla alınması şəraitinin tədqiqi. Təcrübələr aşağıdakı ardıcılıqla yerinə yetirilmişdir. Həcmi 50 ml olan təcrübə stəkanında müəyyən miqdar natrium tiostibiat -Na₃SbS₄ etilenqlikolda həll edilir.

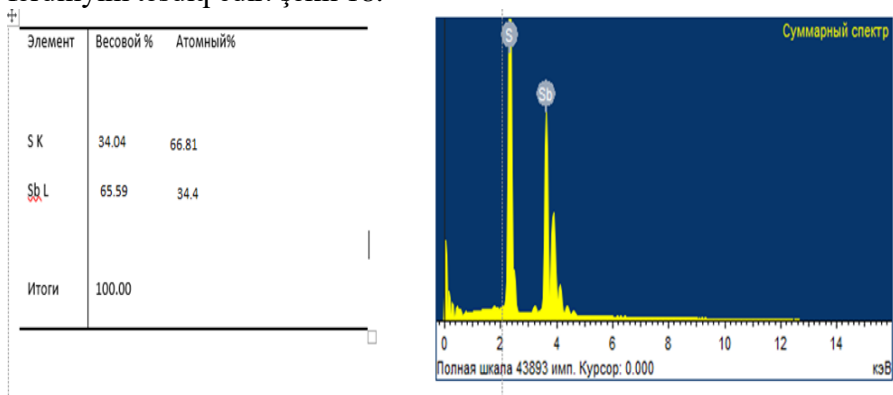
Digər bir stəkanda reaksiyaya uyğun kaliumantimonitartaratın etilenqlikolda məhlulu hazırlanır. Məhlullar hazırlandıqdan sonra pH-metrin altında natrium tiostibiat məhlulu üzərinə kaliumantimonitartarat məhlulu hissə-hissə əlavə edilir və qarışdırılır. Prosesin reaksiya tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar[8 s. 57].



Qarışıq teflon küveytə yığılaraq ağzı kəp bağlanır və qızdırıcıya yerləşdirilərək 160°C temperaturda 15 saat saxlanılır.

Proses sona çatdıqdan sonra məhlul şüşə filtirdən süzülür. Çöküntü əvvəlcə distillə suyu, sonra isə etil spirti ilə yuyulur və 651°C temperaturda qurudulur.

Stibium tiostibiatın nanohissəciklərinin əmələ gəlməsinə təsir edən bir sıra amillər öyrənilmiş və optimal şərait müəyyən edilmişdir. Optimal şəraitdə alınan nümunənin ilkin olaraq termogravimetrik analizi yerinə yetirilmişdir. Analizin nəticələri stibium tiostibiatın fərdiliyini təsdiq edir. şəkil 18.



Şəkil 18. SbSbS₄ nanobirləşməsinin element tərkibi və enerji dispers spektri [8, s. 58]

Stibium tiostibat birləşməsinin stexiometrik tərkibini dəqiqləşdirmək üçün alınan birləşmənin tərkibinin element analizi aparılmış və mikroşəkilləri çəkilmişdir. Alınan nəticələrə əsasən, birləşmənin tərkibindəki stibium və kükürdün kütlə və atom nisbətləri təyin edilmişdir. Element analiz nəticələrinə əsasən alınan birləşmənin sadə formulunun $SbSbS_4$ olduğu müəyyən edilmişdir.

NƏTİCƏLƏR

1. Darıdağ filizindən alınmış stibium(III) sulfid, natrium hidroksid və sərbəst kükürdün iştirakı ilə müəyyən edilmiş optimal şəraitdə (25-87°C temperaturda, pH=1-4, 1-3 saat müddətində) natrium tiostibiata kristalhidratı ($\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) alınmışdır [5].
2. Natrium tiostibiata ($\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 1,5M qatılıqlı məhlununun duru sulfat turşusu ilə üzvi mühitdə solvotermal metodla etilenqilikol və ammonium xloriddən (pH=2-3) stibium penta sulfid sintez edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 25-27°C temperaturda SbSbS_4 (Sb_2S_5) tam çökərək məhluldan ayrılır. Element analizinin nəticələri birləşmənin tərkibinin stexiometrik tərkibə uyğun olduğunu göstərir. Mikroquruluş analizinin nəticələrinə görə birləşmə kub şəkilli nanohissəciklərdən ibarət olub, ölçüləri 150-300 nm olan amorf birləşmədir [8, 16].
3. Su mühitində natriumtiostibiata bir sıra ağır metalların tiostibiata alınmışdır. Natrium tiostibiata mis (I) xlorid, gümüş nitrat və kaliumantimoniltartaratla qarşılıqlı təsirindən mis tiostibiata, gümüş tiostibiata, stibium stibiata birləşmələri alınmışdır. Alınan birləşmələrin termodinamik parametrləri hesablanmış, RFA, DTA analizləri aparılmışdır. Birləşmələrin ərimə temperaturları 445-625°C aralığındadır. Proseslərin gedişi zamanı reaksiyalar üçün götürülmüş 8 hissə stibiumun 5 hissəsi birləşmənin tərkibinə daxil olur, 3 hissəsi isə məhlula keçir [6, 11, 15, 17].
4. $\text{Sb}_2\text{S}_5\text{-CuCl-H}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{S}_5\text{-AgNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{S}_5\text{-TiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemlərindən Cu_3SbS_4 , Ag_3SbS_4 , Ti_3SbS_4 tərkibli sulfoduzların alınma şəraiti tədqiq olunmuşdur. Termodinamik hesablamalara əsasən müvafiq reaksiyaların getmə mümkünlüyü təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, tiostibiataların alınmasının normal optimal şəraiti pH=1-2 və 20-70°C temperatur intervalındadır. Cu_3SbS_4 birləşməsi 625°C, Ti_3SbS_4 197°C-də konqrent, Ag_3SbS_4 isə 197°C-də parçalanmaqla əriyir. RFA birləşmələrin fərdiliyini təsdiq edir [7, 10, 12].
5. Müəyyən edilmişdir ki, Cu_3SbS_4 , Ag_3SbS_4 , Ti_3SbS_4 qadağan olunmuş zonanın eninin müvafiq olaraq 1,25, 1,70, 1,61 eV olan

p-tipli yarımkeçiricilərdir [9, 13].

6. Cu_3SbS_4 , Ag_3SbS_4 və Tl_3SbS_4 birləşmələri solvotermal üsulla etilenqlikol, etilenqlikol + polietilenqlikol, etilendiamin, trietanolinlə (TEA) + dimetilfarmamid (DMF), polivinilprodolidon, Na_3SbS_4 və ammonium xlorid mühitində alınmışdır. Birləşmələrin alınma şəraitinə təsir edən amillər (üzvi həlledicilərin miqdarı, mühitin pH-ı, temperatur, komponentlərin qatılığı və müddəti) öyrənilmiş, alınmış birləşmələrin termoqravimetrik, rentgen faza və kimyəvi analizi aparılmış, morfoloqiyası öyrənilmiş və onların nanohissəciklər formasında olduğu müəyyən edilmişdir [9, 13, 16]
7. Qadağan olunmuş zonanın eninin qiymətinə əsasən Cu_3SbS_4 , Ag_3SbS_4 , Tl_3SbS_4 birləşmələri enerji çevricilərində (günəş bateriyası), SbSbS_4 birləşməsinin isə mineral sürtkü yağlarının alınmasında istifadə olunması tövsiyyə edilmişdir [10, 11, 13, 16].

DISSERTASIYA İŞİNİN NƏTİCƏLƏRİ AŞAĞIDAKI ELMİ ƏSƏRLƏRDƏ DƏRC EDİLMİŞDİR.

1. B.Z. Rzayev, S.H. Əliyeva. Darıdağ sürmə filizindən sürmə(III) sulfidin və talliumun tiantimoniyatın alınma şəraitinin tədqiqi // AMEA Naxçıvan Bölməsi Xəbərlər, Naxçıvan “Tusi” 2019 № 4 s. 16-20
2. S.H.Kərimova, Q.M. Hüseynov. Mis(I) tetratioantimoniyat nazik təbəqələrin alınması və xassələrinin tədqiqi // Müasir kimyanın aktual problemləri Beynəlxalq elmi konfrans, Bakı: SOCAR, 2-4 oktyabr,-2019,-s.472
3. S.H.Əliyeva, Hüseynov. Q.M. Hidrokimyəvi metodla Tl_3SbS_4 birləşməsinin alınması // Seconda International Scientific Conference of Young Scientists and Specialist SOCAR, 03-06 Mart 2020, p.315-317.
4. Q.M. Hüseynov, S.H. Əliyeva. Hidrotermal şəraitdə Tl^+ - $\text{Sb}^{3+}(\text{Sb}^{5+})\text{-S}^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ sistemlərindən üçlü sulfidlərin alınması // AMEA Naxçıvan Bölməsi Xəbərlər, Naxçıvan “Tusi” 2020 № 4 cild 16 s. 30-36

5. S.H. Əliyeva. Natrium tiostibiətin alınması şəraitinin araşdırılması // AMEA Naxçıvan Bölməsi Xəbərlər, Naxçıvan "Tusi" 2021 № 4 cild 17 s. 51-55
6. S.H. Əliyeva. $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-AgNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemində gümüş tiostibiətin alınma şəraitinin araşdırılması // AMEA Naxçıvan Bölməsi Xəbərlər, Naxçıvan "Tusi" 2022 № 2 cild 18 s. 59-67
7. S.H. Əliyeva A.B. Rzayeva. $\text{Sb}_2\text{S}_5\text{-TiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemində tallium tiostibiətin alınması şəraitinin araşdırılması // AMEA Naxçıvan Bölməsi Xəbərlər, Naxçıvan "Tusi" 2022 s. 39-46
8. Ə.M.Qarayev, S.H. Əliyeva Sürmə tiostibiətin alınması şəraitinin araşdırılması // Təbiət və Elm beynəlxalq elmi jurnal 2022 № 6 cild 4s. 55-59
9. Ə.M.Qarayev, S.H.Əliyeva. Tallium(I) tiostibiətin nanohissəciklərinin alınması şəraitinin araşdırılması // Science-Texhnologies, Qazaxıstan, 25 aprel 2023, s. 458-464
10. A.B.Rzayeva, S.H. Əliyeva. $\text{Sb}_2\text{S}_5\text{-CuCl-H}_2\text{O}$ sistemindən mis(I) tiostibiətin alınması şəraitinin araşdırılması // Təbiət və Elm beynəlxalq elmi jurnal, Bakı 2023 № 3, cild 5 s. 34-39
11. S.H.Əliyeva, A.B.Rzayeva. Natrium tiostibiətdən mis(I) tiostibiətin alınma şəraitinin tədqiqi // IV Respublika Elmi konfrans 19.03.2024 s. 30-33
12. С.Н. Алиева. Исследование Условий Получения Тиостибиата Серебра(I) из системы $\text{Sb}_2\text{S}_5\text{-AgNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ / Международный научный журнал «Наука и Мир» Volgograd 2024 № 7 cild 131. с. 20-26
13. S.H. Aliyeva, A. B. Rzayeva. Synthesis of copper thiothiobate nano compound by solvothermal method //Journal of Chemistry and Technologies 2024 № 2 Vol 32 p. 304-311
14. С.Н. Алиева. Получение и исследование соединения Ag_3SbS_4 из Sb_2S_5 в водной среде / Collection of Scientific Papers based on the results of an XXIV international scientific conference France, Lyon July 15, 2024 с.30-32
15. S.H.Əliyeva. Natrium tiostibiətdən mis(II) tiostibiətin alınması / Elm və Təhsil Tədqiqatları V Respublika elmi konfransı, 19.07.2024 s. 62-65
16. S.H. Aliyeva. Investigation of the conditions for obtaining

antimony(v) sulphide by solvothermal method / Materials of the 47th International Scientific and Practical Conference Krakow (Poland) August 7, 2024, p. 226-229.

17. S.H.Əliyeva, Q.M.Hüseynov. $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-CuCl-H}_2\text{O}$ sistemindən alınan birləşmələrin sintezi // Elm və Təhsilin əsasları IX Beynəlxalq elmi konfrans 09.08.2024 s. 114-117



Dissertasiyanın müdafiəsi 23 yanvar 2025-ci il tarixində saat 10⁰⁰ Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda fəaliyyət göstərən ED1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 113
E-mail: kqki@kqki.science.az

Dissertasiya ilə AR ETN-i akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları AR ETN-i akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 23 dekabr 2024-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 05.12.2024

Kağızın formatı: 60x84^{1/16}

Həcm: 36 501

Tiraj: 100