

UOT: 544.01:546.05

**TİOASETAMİD VƏ STİBİUM(III) XLORİD ƏSASINDA NANOÖLÇÜLÜ  $Sb_2S_3$  BİRLƏŞMƏSİNİN ALINMASI****Q.M.Hüseynov<sup>1</sup>, N.A.Məmmədova<sup>2</sup>, H.Ə.İmanov<sup>1</sup>**<sup>1</sup>AMEA Naxçıvan Bölməsi Təbii Ehtiyatlar İnstitutu

Az 7000 Naxçıvan, H.Əliyev pr. 35; e-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

<sup>2</sup>AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu  
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr. 113; [itpcht@lan.ab.az](mailto:itpcht@lan.ab.az)

Differensial-termiki (DTA), rentgenfaza (RFA), skanedicci elektron mikroskopik (SEM) analiz metodları vasitəsi ilə tioasetamid və stibium(III) xlorid əsasında nanoölçülü  $Sb_2S_3$  birləşməsinin alınması şəraiti tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 2 mmol  $SbCl_3$  və 3 mmol  $CH_3-CS-NH_2$  nisbətindəki qarışığının suda məhlulunda 180 °C-də alınan bu  $Sb_2S_3$  birləşməsi nanoçubuq (uzunluğu 3–5  $\mu m$ , diametri 30–80 nm) formasındadır. DTA nəticələrinə əsasən, nanoölçülü  $Sb_2S_3$  birləşməsi 545 °C-də konqruent əriyir. RFA nəticələrinə əsasən, nanoölçülü  $Sb_2S_3$  birləşməsi ortorombik quruluşda (f.q.:  $Pnma$ :  $a=1.1201$  nm,  $b=1.1241$  nm,  $c=0.3802$  nm) olduğu müəyyən edilmişdir.

**Açar sözlər:** sürmə(III) sulfid, tioasetamid, hidrotermal sintez, nanoçubuq, formalaşma, çöküntü, tioasetamid.

**GİRİŞ**

Sürmənin xalkogenidləri yarımkəçirici materiallar olub, yüksək fotohəssaslığa malikdirlər. Ona görə də bu birləşmələr fotorezistorlarda, fotoelementlərdə və elektron-süa qurğularında yarımkəçirici materiallar kimi geniş istifadə edilir [9-13].

Ədəbiyyatda sürmə(III) sulfidin bir sıra alınma metodları haqqında məlumatlara rast gəlinir. Belə ki, bu birləşmə solvotermal, termiki parçalanma, mikrodalğalı sintez, vakuumda buxarlanma, vakuumda elementar componentlərdən birbaşa sintez, hidrotermal

sintez və s. metodlarla sintez edilmiş və bir sıra fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir [1-15].

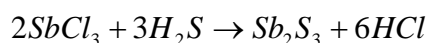
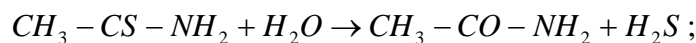
Sb–S sisteminin faza diaqramına əsasən,  $Sb_2S_3$  birləşməsi 550 °C-də konqruent əriyir. Bu birləşmə rombik sinqoniyada kristallaşır: (F.q.:  $Pnma$ )  $a=1.122$  nm,  $b=1.130$  nm,  $c=0.384$  nm [5-13].

İşdə  $Sb_2S_3$  birləşməsinin stibium(III) xlorid və tioasetamid qarışığının suda məhlulunda hidrotermal şəraitdə sintezinin nəticələri verilmişdir.

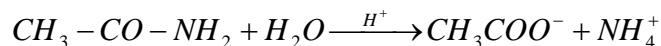
**TƏCRÜBİ HİSSƏ VƏ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ**

$Sb_2S_3$  birləşməsinin sintez etmək üçün başlanğıc maddə kimi, kimyəvi təmiz stibium(III) xlorid ( $SbCl_3$ ) və tioasetamiddən ( $CH_3-CS-NH_2$ ) istifadə edilmişdir. 20 ml 0.1 M  $SbCl_3$  (tərkibində 2 mmol Sb olur) məhlulun üzərinə 10 ml 2.25%-li tioasetamid (tərkibində 3 mmol S olur) məhlulu əlavə edilmişdir. Alınmış məhlul maqnitli qarışdırıcıda 60 °C temperaturda 15 dəqiqə müddətində qarışdırıldıqdan sonra teflondan hazırlanmış avtoklava (100 ml) daxil

edilmişdir. Avtoklav mikrodalğalı qızdırıcısına (Speedware four BERGHOF - Almaniya) yerləşdirildikdən sonra 180 °C-də 12 saat müddətində saxlanılmışdır. Sintez başa çatdıqdan sonra çöküntü şüşə filtdən süzülmüş, əvvəlcə 0.01 M HCl məhlulu, sonra isə ultratəmiz su ilə yuyulmuşdur. Təmizlənmiş çöküntü 80 °C temperaturda 1 saat müddətində vakuumda qurudulmuşdur. Baş verən reaksiyaların tənliliklərini aşağıdakı kimi göstərmək olar:



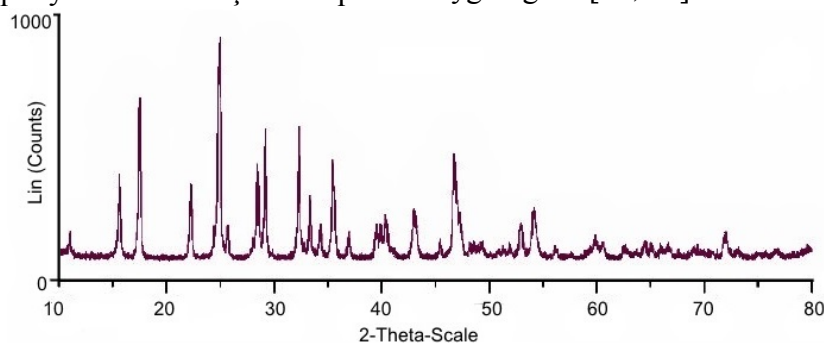
$Sb_2S_3$  birləşməsinin formalaşmasında reaksiya məhsulu – asetamid də iştirak edir. Məhluldakı asetamid turş mühitdə hidrolizə uğrayır:



Alınmış asetat və ammonium ionları  $Sb_2S_3$  birləşməsinin hissəciklərin aqreqasiyasının qarşısını alır və formalaşmanı təmin edir.

RFA (2D PHASER “Bruker”,  $CuK_{\alpha}$ ,  $2\theta$ , 10-80 dər.) nəticələrinə əsasən, müəyyən edilmişdir ki, alınmış çöküntünün faza tərkibi  $Sb_2S_3$  birləşməsindən ibarətdir (şək. 1). Müəyyən edilmişdir ki,  $Sb_2S_3$  birləşməsi ortorombik sinqoniyada kristallaşır və qəfəs

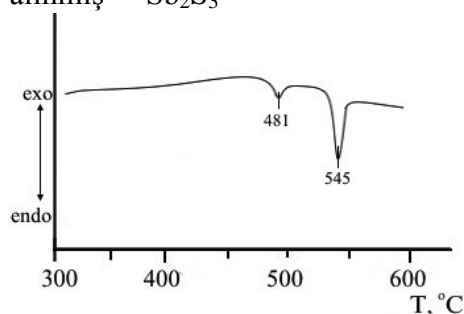
parametrləri: (f.q.:  $Pnma$ )  $a=1.1201$  nm,  $b=1.1241$  nm,  $c=0.3802$  nm olmuşdur. Qəfəs parametrlərində qismən azalma müşahidə olunur. Bunun səbəbini  $Sb_2S_3$  birləşməsinin kiçik hissəciklərində atomlar arasında kompensasiya olunmamış rabitələrin olması ilə izah etmək olar. Buna baxmayaraq rentgenoqramdakı intensivlik maksimumlarına uyğun gələn piklər digər işlərin nəticələri ilə uyğun gəlir [14, 15].



Şəkil 1.  $Sb_2S_3$  birləşməsinin difraktoqramı

$Sb_2S_3$  birləşməsinin DTA (piometr HTP-70, cihaz Термоскан-2) əyrisində 481 və 545  $^{\circ}C$ -də iki endotermik effekt müşahidə olunur. 545  $^{\circ}C$ -dəki endotermik effekt birləşmənin ərimə temperaturuna uyğundur. Fikirimizcə, 481  $^{\circ}C$ -dəki endotermik effekt birləşmənin polimorf çevrilmə və yaxud iri aqreqatları əmələgəlmə temperaturunu ifadə edir. Göründüyü kimi, alınmış  $Sb_2S_3$

birləşməsinin ərimə temperaturu onun monokristalının ərimə temperaturundan (550  $^{\circ}C$ ) 5  $^{\circ}C$  aşağıdır. Bunun səbəbini onun nanoçubuq formasında olması ilə izah etmək olar. Məlumdur ki, maddənin nanohissəciklərinin ərimə temperaturu onun monokristalının ərimə temperaturundan aşağıdır.



Şəkil 2.  $Sb_2S_3$  birləşməsinin DTA əyrisi

$Sb_2S_3$  birləşməsinin stexiometrik tərkiblərini dəqiqləşdirmək üçün alınan

çöküntünün tərkibinin element analizi (Launch Trion XL dilution refrigerator – OXFORD

cihazında) aparılmışdır. Alınan nəticələrə əsasən, birləşmənin tərkibindəki sürmə və kükürdün kütlə və atom nisbətləri təyin edilmişdir (cədv. 1).

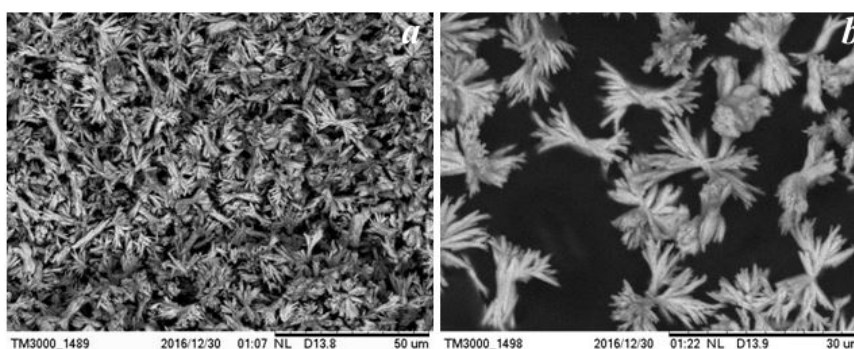
Cədvəl 1.  $Sb_2S_3$  birləşməsinin element analizinin nəticələri

Çöküntünün kütləsi, mq	Sb		S	
	kütlə,%	at.%	kütlə,%	at.%
147.2	71.53	39.77	28.47	60.23

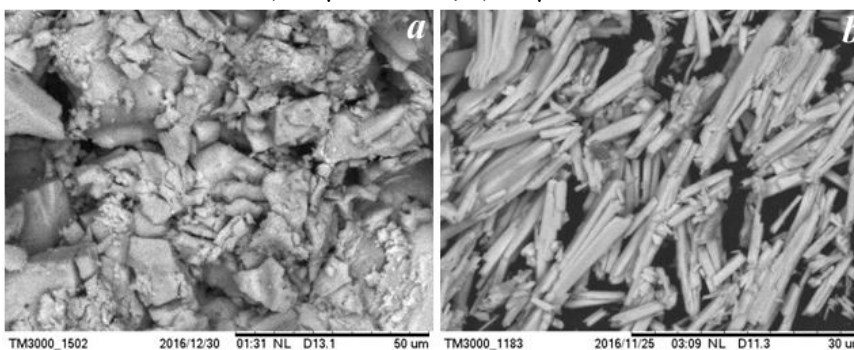
Cədvəldə verilmiş nəticələrə əsasən, müəyyən edilmişdir ki, alınan çöküntünün stexiometrik tərkibi  $Sb_2S_3$  birləşməsinə uyğundur.

Alınmış  $Sb_2S_3$  birləşməsinin mikromorfologiyası HİTACHI TM3000 markalı mikroskopla tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, alınmış  $Sb_2S_3$  birləşməsi uzunluğu 5–7  $\mu m$ , diametri 10–80 nm olan nanoçubuqlardan təşkil olunub. Nanoçubuqların səthi hamar və çox təmizdir. Tərkibdə amorf faza müşahidə olunmur. 180 $^{\circ}C$

də alınmış  $Sb_2S_3$  birləşməsinin şaxəli formalı nanoçubuqları şəkl. 3-də göstərilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki,  $Sb_2S_3$  nanoçubuqlarının formalaşması və onların ölçüsü temperaturdan, emal müddətindən, ilkin komponentlərin və tioasetamidin qatılığından asılıdır. Belə ki, ilkin reaksiya qarışığını 100 $^{\circ}C$ -də 5 saat termiki emal etdikdə formalaşma tam baş vermir və sistemdə amorf faza alınır (şək. 4, a). 140 $^{\circ}C$ -də isə prizma formalı nano- və mikroçubuqlardan ibarət (uzunluğu 7–10  $\mu m$ , eni 30–150 nm) iri aqreqatlar əmələ gəlir (şək. 4, b).



Şəkil 3. 180 $^{\circ}C$ -də alınmış  $Sb_2S_3$  birləşməsinin mikroşəkilləri: a) 50  $\mu m$  sahədə; b) 30  $\mu m$  sahədə.



Şəkil 4. 100 $^{\circ}C$  (a) və 140 $^{\circ}C$  (b)-də alınmış  $Sb_2S_3$  birləşməsinin mikroşəkilləri

Temperaturu 140 $^{\circ}C$ -dən 180 $^{\circ}C$ -ə artırıqda nanoçubuqların ölçüsü azalır. Məlumdur ki, asetamid turş mühitdə

davamsızdır. Lakin buna baxmayaraq onun hidroliz məhsulları  $Sb_2S_3$  birləşməsinin fərdiliyinə təsir etmir. Temperatur artıqda

Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ün səthində adsorbsiya olunmuş asetamidin hidrolizi sürətlənir. Bu da çubuqların hissəcikləri arasındakı gərginliyi artırır və onların budaqlanmasına səbəb olur. Məhlulda əmələ gələn asetat və ammonium ionları aqreqasiyanın qarşısını alır, yəni hissəciklərin səthində adsorbsiya olunaraq onların böyüməsinə mane olur.

İşdə həmçinin, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> birləşməsinin çıxımına mühitin pH-nın (pH METER-pH410 "AKBИЛЮН") və temperaturun təsiri də tədqiq edilmişdir (cədv. 2).

Cədvəl 2-dən görüldüyü kimi, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> birləşməsinin maksimum çıxımı pH=6÷7 və T=140÷180 °C müşahidə olunur.

**Cədvəl 2.** Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> birləşməsinin çıxımına mühitin pH-nın və temperaturun təsiri

Temperatur, °C	pH	Çıxım, %
100	4	94.65
120	5	94.96
130	5.5	96.33
140	6	97.01
160	6.5	97.84
180	7	97.92

## NƏTİCƏ

Sulu məhlulunda 140-180 °C temperaturda stibium(III) xlorid və tioasetamidin qarşılıqlı təsiri nəticəsində nanoölçülü Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> birləşməsi alınır. Temperatur

artdıqda hissəciklərin ölçüsü azalır. Hissəciklərin ölçüsü azaldıqda Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> birləşməsinin ərimə temperaturu və qəfəs parametrləri də müvafiq olaraq azalır.

## REFERENCES

1. Baghbanzadeh M., Carbone L., Cozzoli P.D., Kappe C.O. Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Edit.* 2011, 50, pp. 11312–11359.
2. Castro J. R. et al. Formation of antimony sulfide powders and thin films from single-source antimony precursors. *J. Mater. Chem.* 2008, 18, pp. 5399–5405.
3. Cuang Yi Chen, Bin Dneg, Cuo-Bin Cai, Tie-Kai Zhang, Wen-Fei Dong, Won-Xi Zhang and An-Wu Xu. The Fractal splitting growth of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> hierarchical nanostructures. *J. Phys. Chem. C.* 2008, 112, pp. 672-679.
4. Espinors J. P. et al. <sup>121</sup>Sb Moëssbauer and X-ray photoelectron spectroscopy studies of the electronic structure of some antimony misfit layer compounds. *Chem. Mater.* 1997, 9, pp. 1393–1398.
5. Han Q., Lu J., Yang X., Lu L., Wang X.A. Template-free route to Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> crystals with hollow olivary architectures. *Cryst. Growth Des.* 2008, 8, pp. 395–398.
6. Juarrez B.H., Rubio S., Sarnchez-Dehesa J. Lopez C. Antimony Trisulfide Inverted Opals: Growth, Characterization, and Photonic Properties. *Adv. Mater.* 2002, 14, pp. 1486–1490.
7. Lim C.S. et al. Hole-conducting mediator for stable Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-sensitized photoelectrochemical solar cells. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, pp. 1107–1111.
8. Liu C.P., Wang H.E., Hg T.W, Chen Z.H., Zhang W.F., Yan C., Tang Y.B., Bello İ., Martinu L., Zhang W.İ. and İha S.K. Hibrid photovoltaic cells based on ZnO/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/P3HT heterojunctions. *Phys. Status solidi B*249. 2012, no.3, pp. 627-633, DO/10.1002/pssb.201147393.
9. Lou W., Chen M., Wang X., Liu W. Novel single-source precursors approach to prepare highly Uniform Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods via a solvothermal treatment. *Chem. Mater.* 2007, 19, pp. 872–878.

10. Mann S. Self-assembly and transformation of hybrid nano-objects and nanostructures under equilibrium and non-equilibrium conditions. *Nat. Mater.* 2009, 8, pp. 781–792.
11. Ota J., Srivastava S.K. Tartaric acid assisted growth of  $Sb_2S_3$  nanorods by a simple wet chemical method. *Cryst. Growth Des.* 2007, 7, pp. 343–347.
12. Parise J. B. An antimony sulfide with a two-dimensional, intersecting system of channels. *Science* 251, 1991, pp. 293–294.
13. Salinas-Estevaner P., Sarnchez E.M. Preparation of  $Sb_2S_3$  Nanostructures by the Ionic Liquid-Assisted Sonochemical Method. *Cryst. Growth Des.* 2010, 10, pp. 3917–3924.
14. Veith G.M. et al. Thermal stability and catalytic activity of gold nanoparticles supported on silica. *J. Catal.*, 2009, 262, pp. 92–101.
15. Yang R.B. et al. Pulsed Vapor-Liquid-Solid Growth of Antimony Selenide and Antimony Sulfide Nanowires. *Adv. Mater.* 2009, 21, pp. 3170–3174.

### OBTAINING OF NANOSIZED COMPOUND $Sb_2S_3$ ON THE BASIS OF TIOASETAMID AND ANTIMONY (III) CHLORIDE

G.M.Huseynov<sup>1</sup>, N.A.Mammadova<sup>2</sup>, H.A.Imanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Nakhchivan Branch, National Academy of Sciences of Azerbaijan,  
Institute of Natural Resources  
H.Aliyev Ave., 35, AZ 7000, Nakhchivan-city, Azerbaijan Republic  
e-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru*

<sup>2</sup>*Acad. M.Nagiyevev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry  
H.Javid Ave. 113, Baku AZ 1143, Azerbaijan  
Received 29.05.2017.*

*Methods of differential-thermal (DTA), roentgen-phase analysis (RFA), scanning electron microscopy (SEM) analysis made it possible to examine conditions for obtaining the compound of nanosized  $Sb_2S_3$  on the basis of thioacetamide and antimony (III) chloride. It found that at 180 °C the compound  $Sb_2S_3$  in the form of nanorods is obtained out of water solution mixture at ratio 2 mmol  $SbCl_3$  and 3 mmol  $CH_3-CS-NH_2$  (length of 3-5  $\mu m$ , diameter 30-80 nm). According to the DATA, nanosized compound  $Sb_2S_3$  concurrently melts at 545 °C. As for the RFA, it revealed that the  $Sb_2S_3$  compound is located in the orthorhombic structure (S.gr. Pnma:  $a = 1,1201$  nm,  $b = 1,1241$  nm,  $c = 0,3802$  nm).*

**Keywords:** antimony sulfide (III), hydrothermal, conditions, nanorod, formation, sediment, thioacetamide

### ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО СОЕДИНЕНИЯ $Sb_2S_3$ НА ОСНОВЕ ТИОАЦЕТАМИДА И ХЛОРИДА СУРЬМЫ (III)

Г.М.Гусейнов<sup>1</sup>, Н.А.Мамедова<sup>2</sup>, Г.А.Иманов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Нахчыванское Отделение Национальной АН Азербайджана  
Институт Природных Ресурсов*

*AZ 7000 г. Нахчыван, ул.Г. Алиева 76; e-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru*

<sup>2</sup>*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева НАН Азербайджана  
AZ 1143 Баку, пр. Г.Джавида 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

Методами дифференціально-термічного (ДТА), рентгенофазового (РФА) и сканирующего электронного микроскопического (СЕМ) методов анализа исследованы условия получения наноразмерного соединения  $Sb_2S_3$  на основе тиацетамидом и хлорида сурьмы (III). Установлено, что при температуре  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  из водного раствора смеси при соотношении 2 ммоль  $SbCl_3$  и 3 ммоль  $CH_3-CS-NH_2$  получается соединение  $Sb_2S_3$  в виде наностержней (длиной 3-5  $\mu\text{m}$ , диаметр 30-80 нм). По данным ДТА наноразмерное соединение  $Sb_2S_3$  конгруэнтно плавится при температуре  $545\text{ }^{\circ}\text{C}$ . По данным РФА определено, что  $Sb_2S_3$  находится в орторомбической структуре (Пр.гр. Рпта:  $a=1.1201\text{ nm}$ ,  $b=1.1241\text{ nm}$ ,  $c=0.3802\text{ nm}$ ).

**Ключевые слова:** сульфид сурьмы (III), гидротермальный синтез, среда, наностержень, формирование, осадок, тиацетамид.

Redaksiyaya daxil olub 29.05.2017.