

ƏHMƏD QARAYEV  
AMEA Naxçıvan Bölməsi  
E-mail: ahmedgarayev@mail.ru

## NORMAL ŞƏRAİTDƏ SÜRMƏ(III) OKSİDİNİN NANOHISSƏCİKLƏRİNİN ALINMASI

*Darıdağ sürmə filizinin sublimasiyasından əldə edilmiş sürmə(III) sulfid müəyyən qatılıqlı xlorid turşusu və 15 q/l qatılıqlı natrium xlorid məhlulu qarışığında, 60-80°C temperaturda həll edilmişdir. Həllolmandan sonra alınan təmiz sürmə(III) xlorid məhlulu müxtəlif həlledicilərin mühitində hidrolizə uğradılmışdır. Ammonium hidroksid və natrium karbonatın iştirakı ilə mühitin pH-ı 7-8 həddinə kimi artırılaraq hidroliz prosesi sonlandırılmış və sürmə(III) oksid alınmışdır. Hidroliz məhsulu olan sürmə(III) oksidinin çıxımı 94-96% təşkil etmişdir. Nümunənin morfoloji analizi, çökdürüclərin təbiiatından asılı olaraq onun müxtəlif formalı və ölçülü olduğunu göstərmişdir. Belə ki, sürmə(III) oksidinin ən kiçik ölçülü hissəcikləri (nano) məhlulun natrium karbonatla işlənməsindən alınmışdır.*

**Açar sözlər:** *Darıdağ sürmə filizi, sublimasiya, xlorid turşusu, natrium xlorid, həlledici, natrium karbonatın, ammonium hidroksid, nano.*

Sürmə(III) oksid sürmənin ən geniş tətbiq edilən birləşmələrindən biridir. Sürmə xammalının 80%-dən çoxu bu birləşmənin istehsalına yönəldilmişdir. Sürmə(III) oksid yarımkeçiricilərin, yüksək həssaslığa malik qaz sensorlarının, günəş batareyalarının, yarımkeçirici işıq mənbələrinin (LED), flüoresensiya xassəli şüşə, eləcə də yarımkeçirici material kimi piroelektrik və pyezoelektrik cihaz və hissələrinin istehsalında istifadə olunur. O, işıq səpilmə, polarizator, günəş panelləri və monitor örtükləri üçün istifadə edilən xammalların bir hissəsidir. Sürmə(III) oksidinin digər tətbiq sahələrindən biri onun oksid katalizatorları kimi üzvi sintezdə istifadə olunmasıdır. Eyni zamanda sürmə(III) oksid əsasında nanomaterialların hazırlanmasına həsr olunmuş bir sıra işlər də mövcuddur. Sürmə(III) oksid əsasında hazırlanan "Vitasorb" tibbi preparatı iribünyuzlu heyvanlarda virus xəstəliyinə qarşı istifadə edilən ən təsirli dərman maddələrindən biridir.  $\text{SnO}_2$ -lə aşqarlanmış sürmə(III) oksid şüşə və polimerlərə, liflərə keçiricilik verir. Şəffaf örtük və pilyonkaların, optiki lazerlərin hazırlanmasında işlənilir. Həmçinin ixtirada sürmə(III) floridin qatı ammonium hidroksid mühitində (pH = 9-10) 1:10-30 nisbətində  $\text{NH}_4\text{F}$ -lə qarşılıqlı təsirdən kubik modifikasiyalı sürmə(III) oksid alınmışdır [1]. İşdə [2] 250-300°C temperaturda sürmə hidroksalatın işlənməsindən sonra kubik formalı monodispers sürmə(III) oksidinin alınması şəraiti verilmişdir. Sürmə(III) oksidinin 80 nm ölçüsündəki nanohissəcikləri buxar kondensləşməsi metodu ilə sintez edilmişdir. Nümunənin xassələri TEM, RFA, DTA və roman spektroskopiyası ilə incəlanmışdır [3]. Sürmə(III) xloridin [4] 120°C temperaturda və bir saat müddətində etilenqliköl mühitində natrium hidroksidin iştirakı ilə hidrazin hidratla reduksiyası aparılmışdır. Nəticədə çox uğurlu  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -ün 2-12 nm ölçüsündə nanohissəcikləri sintez edilmişdir. TEM, RFA metodlarının köməyi ilə sürmə(III) oksidinin morfolojiyası, kristallaşma dərəcəsi və modifikasiyası müəyyənləşdirilmişdir.  $\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3 \sim 80$  nm diametrlı sferik kompozit nanohissəcikləri innovativ hibrid induksiya və lazer istilik metodları ilə (HILH) sintez edil-

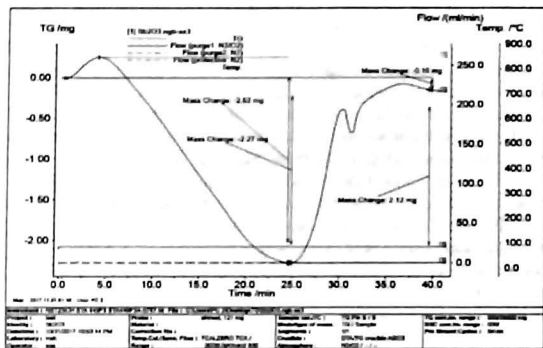
mişdir. Nümunələrin alınma şəraitinə temperaturun (400-600°C) təsiri öyrənilmişdir [5]. Sürmə(III) oksidinin [6] nanohissəcikləri polivinil spirtinin sudu məhlulunun iştirakı ilə sürmə(III) xloridlə NaOH arasında baş verən reaksiyanın nəticəsində sintez edilmişdir. Hissəciklərin ölçüsü 10 ilə 80 nm arasında və onların ən böyüklərinin ölçüsü 200 nm-ə çatır. Yüksək kristallaşmaya malik ortorombik sürmə(III) oksidinin nanohissəcikləri, otaq temperaturunda sürmə(III) xloridin izopropil spirtində hidrolizindən alınmışdır. Həm əldə olunan və həm də müxtəlif temperaturda tablanan sürmə(III) oksid fotoluminensens xüsusiyyətlərində morfoloji dəyişikliklərin baş verdiyi müəyyənləşdirilmişdir [7]. Ammonium trimetilselil bromidin iştirakı ilə hidrotermal şəraitdə sürmə(III) oksidinin mil formalı və körpüyə bənzər mikrostrukturları sintez edilmişdir. RFA, TEM, SEM və Raman analizləri göstərmişdir ki, sürmə(III) oksidinin mikrostrukturlarının formalaşmasında vaxt və temperatur həlledici rol oynayır [8]. Bənövşəyi-mavi fotoluminensensiya xassəli, ortorombik quruluşlu, vahid kristal şəkilli  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -ün nanohissəcikləri sintez edilmişdir. Hissəciklərin eni 400-600 nm, qalınlığı 20-40 nm ölçüsündə olmaqla, üç ölçülü çəpək formalı nanoquruluşa malikdirlər. Müxtəlif analizlərin təhlili göstərmişdir ki, sürmə(III) oksidinin nanohissəcikləri effektiv bənövşəyi-mavi işıq elementləri kimi istifadə edilə bilər və həmçinin gələcəkdə nanoqurğuların dizayn üçün faydalı ola biləcəyi ehtimal edilir [9]. Bu yazıda ilk dəfə olaraq nanobəzə xassəli  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -ün amələ gəlməsi və böyüməsi, buxar fazada termokimyəvi çökdürmə metodu ilə öyrənilmişdir. Alınan nanoobyektlər struktur və morfoloji analizlərlə xarakterizə edilmişdir. X-ray difraksiyası (RFA) sintez olunmuş materialın kristal quruluşunun ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) kub şəkilli ilə yüksək təmizliyə malik olduğunu göstərmişdir. Skanediçi elektron mikroskopu (SEM), nanometrdən mikrometrə qədər qalınlığı olan və bir çərçivədə müxtəlif morfoloji quruluşlarını təsdiqləyir [10]. Müəlliflər tərəfindən [11]  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -ün solvotermal metoddla, bir mərhələli və kiçik ölçüsü nanokristalları sintez edilmişdir. Proses bu qaydada aparılmışdır. 0.1 M  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  40 ml etil spirtində homogenləşmə yaratmaq üçün güclü qarışdırmaqla suspenziyası alınmış, sonra üzərinə 50 mg PEG-6000 əlavə edilməklə 120°C temperaturda 12 saat saxlanılmışdır. Alınan nanokristalları XRPD, FT-IR, UV-VIS-NIR və SEM vasitəsi ilə təhlil olunmuşdur.

Aparılan araşdırmalar göstərir ki, sürmə(III) oksidinin nano- və mikrohissəciklərinin ölçüsündən və formasından asılı olaraq müxtəlif xassəli materiallar amələ gəlir. Bu məqsədlə də tərəfimizdən bir sıra həlledicilərdən istifadə etməklə sürmə(III) oksidinin nano- və mikrohissəcikləri alınmış və tədqiq edilmişdir.

**Təcrübi hissə.** İlk olaraq sürmə(III) xlorid susuz qışerinin məhlulunda (313-323 K) həll edilmişdir. Alınan biricinsli məhluldan təcrübələrə ana məhlul kimi istifadə olunmuşdur. Sürmə(III) xloridin qışerində məhlulu distilla suyu ilə hidrolizə uğradılmış, sonra isə ayrı-ayrılıqda ammonium hidroksid və natrium karbonatla hidroliz prosesi sona çatdırılmışdır. Alınan nümunələrin termogravimetrik analizi NETZSCH STA 449F349F3 (Almaniya) derivatografında, rentgenfaza analizi D2 PHASER "Bruker" (CuK $\alpha$  şüalanma 2 $\theta$ ,  $\lambda = 1.54056$  Å, 10-70 dərəcə) toz difraktometrində aparılmış və morfolojiyası TM-3000 elektron mikroskopu ilə incəlanmışdır.

**Alınan nəticələrin müzakirələri.** Təcrübələrdə istifadə etmək üçün ana məhlul kimi sürmə(III) xloridin qatı qışerinin məhlulunda 0.1 M qatılıqlı və biricinsli məhlulu hazırlanmışdır. Məhlulda hidrogen ionlarının qatılığı 1.0-2.0 M intervalında olmuşdur. Məhlul distilla suyu ilə 1:10-15 həddinə kimi durulaşdırılmış (pH = 0.5 M) və məhlulun müəyyən qədər hidrolizə uğradığı müşahidə edilmişdir. Qatı ammonium hidroksidlə məhlulda hidrogen ionlarının qatılığı dəyişdirilmiş, pH-in 7-8 qiymətlərində sürmə(III) xloridin tam etil spirtində baş vermiş və sürmə(III) oksid alınmışdır. pH-in yuxarı həddində

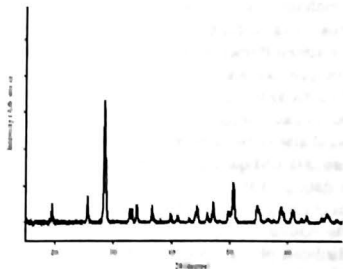
(pH = 9.0-10.0) hidroliz məhsulu yenidən həll olmuşdur. Hidroliz prosesinin tam baş vermasını müəyyən etmək üçün hidroliz məhsulunun ( $Sb_2O_3$ ) çıxımı müəyyənəndirilmişdir. Temperatur məhlulun hidroliz dərəcəsinə təsiri, əsas amillərdən biri olduğundan, proses 70-80°C temperaturda, qarışdırmaqla 10-15 dəqiqə müddətinə aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, hidroliz məhsulunun ( $Sb_2O_3$ ) çıxımı, qeyd olunan şəraitdə 94.5-97.5% təşkil edir. Alınmış nümunənin termoqramimetrik analizi aparılmış və nəticələr şəkil 1-də verilmişdir.



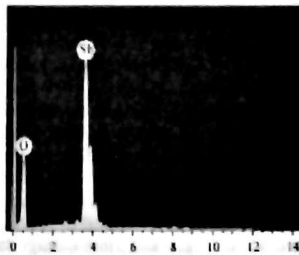
Şəkil 1. Sürmə(III) oksidin termoqramı.

Terموqramdan görüldüyü kimi, 121 mq nümunə 850°C temperatürə qədər qızdırılmış və 520°C temperatürdə kütlə itkisi 2.27 mq təşkil etmişdir. Bu nümunədə olan su və digər qarışıqların (hidroliz  $NH_4OH$ -la aparılıb, yuyulmağa baxmayaraq mühitdə ammonium xlorid ola bilər) hesabına baş verib. 520-850°C temperatur həddində kütlə artmağa başlamış (2.15 mq), bu isə sürmə(III) oksidin (ağ rəngli) tədricən oksidləşərək sürmə (IV) oksidə (sarımtıl) çevrilməsi ilə əlaqədardır. Bu isə nümunənin  $Sb_2O_3$  olduğunu göstərir. 660°C temperatürdə baş verən endoeffekt nümunənin əridiyini göstərir. Ədəbiyyatda (sorgu kitablarında) sürmə(III) oksidin ərimə temperaturunun 665°C olduğu verilmişdir.

Alınan maddənin rentgen faza analizlə strukturu və fərdiliyi müəyyən edilmişdir (şəkil 2).

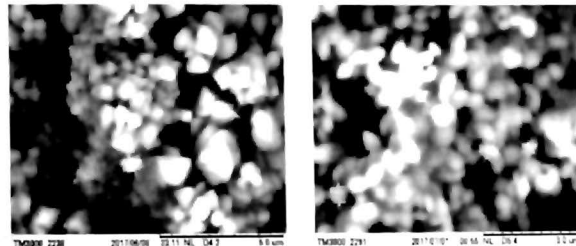


Şəkil 2. Sürmə(III) oksidin difraktoqramı.



Şəkil 3.  $Sb_2O_3$ -ün element analizi.

Şəkilədən görüldüyü kimi, piklərin yerinin və intensivliyinin etalonla uyğunlaşması maddənin fərdiliyi (JCPDS 11-0689) və kristal quruluşa malik olduğu göstərmişdir. Nümunənin element analizi (şəkil 3) tərkibin sürmə və oksigenləndən ibarət olduğunu təsdiq edir. Sürmə(III) xloridin qliserində məhlulunun ammonium hidroksidlə hidrolizindən alınmış sürmə(III) oksidin morfoloji analizinin nəticələri şəkil 4-də verilmişdir.

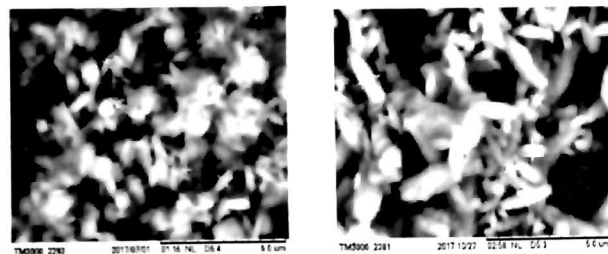


Şəkil 4. Sürmə(III) oksidin mikrofotografiyası.

Şəkilədən görüldüyü kimi, 5 um böyümə zamanı nümunədə rombik-kubik nano-kristallarla bərabər, müxtəlif formalı hissəciklərində olduğu müəyyən edilmişdir. Böyümə 3 um çatdırdıqda sürmə(III) oksidin formaları ellipsvarı olub, ölçüləri 280-350-520 nm həddində dəyişir.

Eyni zamanda hidroliz prosesi natrium karbonat məhlulu ilə də aparılmış, alınan nümunənin analizləri (TQ, RFA) eyni olsa da morfolojiyalarının fərqli olduğu aşkar edilmişdir.

Sürmə(III) xloridin qliserində məhlulunun natrium karbonatla hidrolizindən alınmış sürmə(III) oksidin mikroskopik analizi aparılmış və nəticələri şəkil 5-də verilmişdir.



Şəkil 5. Sürmə(III) oksidin mikrofotografiyası.

Natrium karbonatın iştirakı ilə alınmış hidroliz məhsulunun ( $Sb_2O_3$ ) formaları gülləçək şəkilli olub, ölçüləri 170-250 nm həddində dəyişir. Nümunələr ağ rənglidir və sıxlığı 5.36 q/sm<sup>3</sup> təşkil etmişdir.

Beləliklə, aparılan işlər nəticəsində adi şəraitdə sürmə(III) xloridin qliserində məhlulunun natrium karbonatla bir başa hidrolizindən ölçüləri 170-250 nm həddində olan nanohissəciklər əldə edilmişdir.

1. Алексеева З.Л., Алексеева Ф.Г., Панасенко А.Е. Способ получения оксида сурьмы(III) кубической модификации из водных растворов. Патент RU 2441843, 2012.
2. Карлов В.П., Бутузов Г.Н., Климов В.В и др. Способ получения монодисперсной кубической трехоксида сурьмы. А. с. СССР №1065344, 1984.
3. Wulin Song. Characteristics of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized from antimony by vapor condensation method. // Article, 2004, Reads DOI: 10. 1016/ S0167 -577X (03)00476-2
4. Hui Shun Chin, Cheong K.Y., Khairunisak A.R. Controlled synthesis of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by chemical reducing method in ethylene glycol // Article, 2011, Reads. DOI: 10.1007/s11051-010-0169-y, University Sains Malays.
5. Zeng D.W., Chen X.R., Jiang C.S., Xie B.L., Zhu.W., Song L. Thermal stability of Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite nanoparticles // Materials Chemistry and Physics, v. 96, issues 2-3, 2006, pp. 454-458. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.033>.
6. ZaoLi Zhang, Lin Guo, Wendong Wang. Synthesis and characterization of antimony oxide nanoparticles // Article, 2001, Reads DOI: 10.1557/JMR.2001.00965.
7. Sanyasi N.B., Pandey M., Sudarsan V., Tewari R. Photoluminescence and Raman spectroscopic investigations of morphology assisted effects in Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Article, 2009, with 77 Reads.
8. Shengsong G., Qingyao W., Qian Sh., Yuhua Zh., Xiaokun Ya., Xiaojie W. Hydrothermal synthesis of morphology-controllable // Applied Surface Science, v. 257, issue 8, 2011, pp. 3657-3665. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.101>.
9. Zhengtao D., Dong Ch., Fangqiong T., Jun R., Muscat A.J. Synthesis and purple-blue emission of antimony trioxide single crystalline nanobelts with elliptical cross section // Nano Res., 2009, № 2, pp. 151-160, DOI 10.1007/s12274-009-9014.
10. Pradeep N., Chaitra V., Uma V., Nirmala A.G. Antimony oxide nanobelts: synthesis by chemical vapour deposition and its characterisation // International Journal of Nanotechnology, 2017, v. 14, issue 9-11, <https://doi.org/10.1504/IJNT.2017.086761>.
11. Kaviyarasu K., Sajan D., Devarajan P.A. A rapid and versatile method for solvothermal synthesis of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals under mild conditions // Appl Nanoeci, 2013, № 3, pp. 529-533, DOI 1007A 13204-012-0156-y.

Ахмед Караяев

### ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА СУРЬМЫ(III) В НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Сульфид сурьмы(III), полученный сублимацией Дарыдагской сурьмяной руды, был растворен при температуре 60-80°C со смесью соляной кислоты определенной концентрации и раствора хлорида натрия с концентрацией 15 г/л. Образовавшийся при растворении чистый раствор хлорида сурьмы(III), гидролизуеться в различных растворительных средах. Среда pH повышается до предела 7-8 с участием гидроксида аммония и карбоната натрия, завершается процесс гидролиза и получается оксид сурьмы(III). Выход продукта гидролиза – оксида сурьмы(III) – составлял 94-96%. Морфологический анализ образца показывает, что полученные вещества в зависимости от природы растворителя имеют разные фор-

мы и размеры. Таким образом, частицы оксида сурьмы(III) наименьших размеров (-нано) получены обработкой раствора карбонатом натрия.

**Ключевые слова:** сурьмяная руда, сублимация, соляная кислота, хлорид натрия, растворитель, карбонат натрия, гидроксид аммония, нано.

Ahmad Garayev

### PRODUCTION OF ANTIMONY(III) OXIDE NANOPARTICLES UNDER NORMAL CONDITIONS

The antimony(III) sulphide obtained from the sublimation of the Daridagh antimony ore was dissolved at 60-80°C temperature in the compound of chloride acid with certain concentration and sodium chloride solution with 15 g/l concentration. Clean solution(III) chloride solution obtained after dissolution was hydrolyzed in the environment of various solvents. With the participation of ammonium hydroxide and sodium carbonate, increasing the pH of the environment to 7-8, the hydrolysis process was terminated and the antimony(III) oxide was obtained. Obtaining the antimony(III) oxide, the production of hydrolysis product was 94-96%. Morphological analysis of the sample shows that obtained substances depending on the nature of the solvent have different shapes and sizes. Thus, the smallest particles (-nano) of antimony(III) oxide are obtained from usage of solvent with sodium carbonate.

**Keywords:** Daridagh antimony ore, sublimation, chloride acid, sodium chloride, settler, sodium carbonate, ammonium hydroxide, nano.

(AMEA-nın müxbir üzvü Əli Nuriyev tərəfindən təqdim edilmişdir)