

## TƏBİƏT ELMLƏRİ

## NATURAL SCIENCES

DOI: <https://www.doi.org/10.36719/2789-6919/08/189-193>

**Əhməd Məmməd oğlu Qarayev**

AMEA Naxçıvan Bölməsi  
kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent

**Aliyə Bayram Rzayeva**

AMEA Naxçıvan Bölməsi  
kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent  
aliye.rzaeva@mail.ru

### BİSMUT OKSİDİN SU MÜHİTİNDƏ BİSMUT SELENİDƏ TRANSFORMASIYASI ŞƏRAİTİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

#### Xülasə

Məqalədə bismut oksidin elementar selenlə qarşılıqlı təsirdən bismut(III) selenidə su mühitində transformasiya şəraiti öyrənilməsi verilmişdir. Birləşmənin əmələ gəlməsinin temperaturdan, mühitin pH-dan, reduksiyaediciyin miqdarından asılılığı araşdırılmış və prosesin reaksiya tənliyi tərtib edilmişdir. Alınan maddənin fiziki kimyəvi xassələri TQ, DTA, RFA, və kimyəvi analiz metodları ilə müəyyən edilmişdir. Termogravimetrik analizlə nümunədə Bi:Se nisbəti 90.65:49.98 təşkil etmişdir. Differensial termiki analizlə nümunənin ərimə temperaturunun 705<sup>0</sup>C olduğu təyin edilmişdir. Rentgen quruluş analizi nümunənin fərdiliyini təsdiq etmişdir. Belə ki, difraktoqramda alınan piklərin intensivliyi və bucaq qiymətləri etalon qiymətlərinə uyğun gəlmişdir. Qeyd olunlara əsasən nümunənin tərkibinin Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> formuluna uyğun gəlidiyi dəqiqləşdirilmişdir.

**Açar sözlər:** çökdürmə, su mühiti, bismut oksid, rentgen analiz, kimyəvi analiz, bismut(III) selenid

**Ahmed Memmed Garayev**

**Aliya Bayram Rzayeva**

### Studying of obtaining conditions of bismuth selenide in the aquatic medium

#### Abstract

The article presents the study of the transformation conditions of bismuth (III) selenium in the aquatic environment from the interaction of bismuth oxide with elemental selenium. The dependence of the formation of the compound on temperature, pH of the medium, the amount of reducing agent was studied and the reaction equation of the process was compiled. The physical and chemical properties of the obtained compounds were determined by TQ, DTA, RFA, and chemical analysis methods. By thermogravimetric analysis, the Bi: Se ratio in the sample was 90.65: 49.98. The melting temperature of the sample was determined at 705<sup>0</sup>C by the differential thermal analysis. X-ray structure analysis confirmed the individuality of the sample. Thus, the intensity and angle values of the peaks obtained in the diffractogram corresponded to the reference values. Based on the above, it was clarified that the composition of the sample corresponds to the formula Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

**Key words:** sedimentation, aquatic medium, bismuth oxide, x-ray analysis, chemical analysis bismuth(III) selenide

#### Giriş

Hazırkı dövrdə halkogenid kristalları (S, Se və Te ilə metalların birləşmələri və P, As, Sb və Bi ilə birləşmələr) intensiv şəkildə araşdırılır. Bu alınan birləşmələrin fundamental elm üçün maraqlı olan yarımkeçirici və lyuminescent xüsusiyyətləri ilə izah olunur. Həmçininin təbiiq üçün geniş perspektivlərə

malik olan super keçiricilər, maqnitlər, topoloji izolyatorlar, katalizatorlar və digər funksional materiallar kimi səciyyələndirilir.

Halkogenid kristallarının alınmasında bir sıra metodlardan istifadə edilir. Bunlardan ərinmiş məhlul, qaz nəqli metodu, bir başa ampula, sulu məhlullardan kristal böyüməsi, hidrotermal sintez və s. metodlar mövcuddur. Sulu məhlullardan kristal böyüməsi və hidrotermal sintez metodları yüksək temperatur, mürəkkəb konstruksiyalı avadanlıqlar və xüsusi şərait tələb etmədiyindən, işlərimizdə bu üsullardan istifadə etməyi nəzərdə tutmuşuq.

Selenidlərin məhlulda sintezində selenin bir sıra birləşmələrindən (natrium selenid, natrium selenesulfat, natrium selenit, kalium selenosianat, hidrogen selenid və elementar selen) istifadə edilir.

Elementar selen qatı natrium sulfit məhlulunda həll olaraq natrium selenosulfat əmələ gəlir [3]. Selen kalium sianiddə həll olaraq kalium selenosianat əmələ gətirir. Əmələ gələn ağ rəngli iynəvari hiqroskopik kristallar su, spirt və asetonada yaxşı həll olurlar [Karyakin 1974, 407 s.]. Elementar seleni qatı nitrat turşusunda həll etdikdə selenit turşusu əmələ gəlir. Tərəfimizdən elementar selenin adi şəraitdə (295 K) natrium borhidridə və hidrazin monohidratda həll olması müəyyən edilmişdir [Elmi əsərlər, 2018, s.180-183; Beynəlxalq Elmi Konfransı, 2018, s.129]. Qeyri su mühitində ( $C_nH_{2n+2}$  karbohidrogenləri həlledicilər kimi istifadə olunur, üzvi həlledicilər) metal duzları ilə amorf selenin qarşılıqlı təsirindən 150-200°C temperaturda, 4-8 saat müddətində metalın selenə 1: (1-4) nisbətində metal selenidlərinin alınması üsulu işlənmişdir [Perov, Patent RF 2186722, 2002.5].

Müəlliflər tərəfindən bismut selenidin hidrotermal metodla alınması şəraiti öyrənilmişdir.  $Bi_2Se_3$ -ün sintezi üçün 1 mmol təmiz bismut nitrat pentahidrat  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  və 1.5 mmol selen tozu (molar nisbətdə 2: 3) götürülərək teflon küveytə tökülür. Mühitin pH-na nəzarət etmək üçün 4 mmol natrium hidrosiddən və 2 mmol etilendiamintetraasetat turşusundan istifadə edilir. Teflon küveyt dimetil farmamid ilə ümumi həcm 80%-i qədər doldurulur. Homogen reaksiya qarışığı əldə etmək üçün 30 dəqiqə ultracentrifugada qarışdırılır və ağzı sıx bağlanaraq avtoklava qoyulur. Sonra nümunə avtoklavda 140 və 200 °C temperaturda 24 saat saxlanılır. Sintezdən sonra avtoklav otaq temperaturuna qədər soyumağa buraxılır. Reaksiya nəticəsində alınan qara çökünü süzülüb, bir neçə dəfə etanol və distillə suyu ilə yuyularaq, nümunənin toz şəklində alınması üçün 4 saat ərzində vakuumda 100 °C-də qurudulmuşdur. 24 saat ərzində 140 və 200 °C temperaturda hazırlanan nümunələr  $Bi_2Se_3-1$  və  $Bi_2Se_3-2$  kimi adlandırılmışdır. Materialların termoelektrik xassələri ölçülmüşdür [Watanabe, 1983. p. 1256].

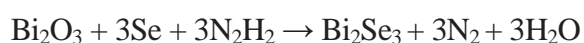
Slack [Slack, FL; 1995] görə yüksək hərəkilik daşıyıcıları olan yarımkeçiricilər termoelektrik materiallar kimi ən yaxşı hesab olunur. Bismut(III) selenid optik qeydiyyat sistemində [Kadel, 2011; 6(1): 57], fotoelektrokimyəvi qurğularda [Waters, 2004, p. 3289] və termoelektrik cihazlarda [Bayaz, 2003. p. 441] tətbiq olunan yarımkeçiricidir [Mishra, 1997, p. 461]. Son illərdə bismut xalkogenidlərinin otaq temperaturunda bir sıra xassələrinin öyrənilməsinə diqqət xeyli dərəcədə artmışdır [Venkatasubramanian, 2001. p. 597]. Sulu məhlullardan kristal böyüməsi və hidrotermal sintez metodları yüksək temperatur, mürəkkəb konstruksiyalı avadanlıqlar və xüsusi şərait tələb etmədiyindən, işlərimizdə bu üsullardan istifadə etməyi nəzərdə tutmuşuq. Bu baxımdan ilk dəfə olaraq su mühitində bismut oksidin bismut selenidə çevrilməsi şəraiti öyrənilmişdir.

### Təcrübi hissə

Stexometrik nisbət gözlənilməklə müəyyən miqdar bismut oksid üzərinə uyğun miqdarda elementar selen tozu tökülür. Sonra qarışıq üzərinə müəyyən miqdarda hidrazin monohidratın məlum qatılıqlı məhlulu əlavə edilir və qızdırılır. Məhlul qaynama həddinə çatdıqda sarımtıl rəngli  $Bi_2O_3$ -in tədricən bismut selenidə transformasiyası baş verir. Məhlulda selenin miqdarının azaldığı görünür (selen hidrazin monohidratda həll olur). Sonda qara rəngli  $Bi_2Se_3$ -in əmələ gəldiyi müəyyən edilmişdir.

Təcrübələr miqdarı olaraq belə aparılmışdır. 46.6 mq bismut(III)oksid 23.7 mq sərbəst selenlə qarışdırılır və üzərinə 5 ml 1:4-ə nisbətində durulaşdırılmış hidrazin monohidrat məhlulu əlavə edilir. Qarışıq qaynama temperaturuna kimi qızdırılır. Prosesin sonunda 64.1 mq  $Bi_2Se_3$  alınmışdır. Bu nəzəri miqdarda eynilik təşkil edir.

Çevilmə prosesinin reaksiya tənliyini aşağıdakı kimi getdiyini göstərmək olar.



Bu zaman qara rəngli və kristallik çöküntü alınır. Çöküntüdə bismut və selenin vəsfi təyini göstərdi ki, hər iki element çöküntünün tərkibinə daxil olmuşdur. Hidrazin monohidrat qüvvətli əsasi mühitə malik olduğundan onun durulaşmış məhlulu da əsasi mühit yaradır. Bu səbəbdən proses əsasi mühitdə getdiyi məlum olur.. Reaksiyanın gedişində əsas faktor reduksiyaedici kimi hidrazin monohidrat olduğundan, birləşmənin əmələ gəlməsinə reduksiyaedici (N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) miqdarının təsiri öyrənilmiş və nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

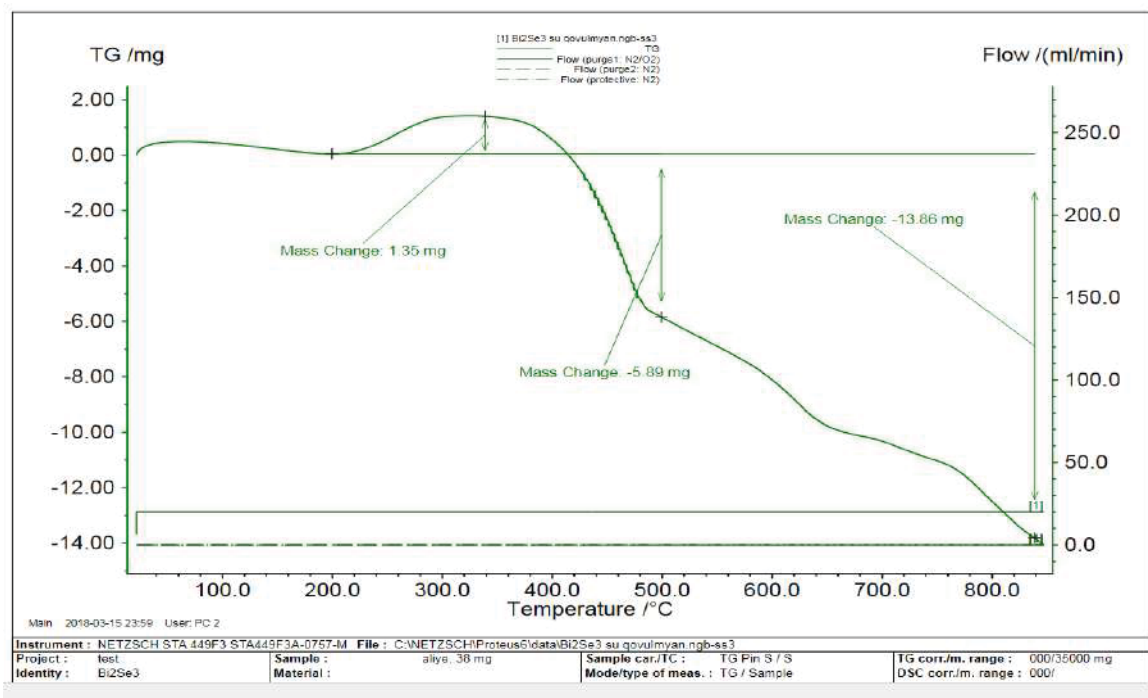
*Cədvəl 1.*

**Bismut selenidin əmələ gəlməsinə mühitin, hidrazin monohidratın miqdarından asılılığı C<sub>N2H2.H2O</sub> = 10%, tem-r. 363-373 K**

Nö	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mq	Se, mq	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O, ml	Çöküntünün nəzəri küt.mq	Çöküntünün təcrübi küt.mq	Çöküntünün formulu
1	93.2	47.4	2+5ml su	131.0	135.41	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> +Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	-	-	3+5ml su	-	132.22	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
3	-	-	5+5ml su	-	132.06	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
4	-	-	7+5ml su	-	131.50	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
5	-	-	10+5ml su	-	131.25	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>

Cədvəldəki rəqəmlərdən görüldüyü kimi birinci təcrübədə selen bismut oksidi tam çevirə bilməmişdir, yəni hidrazin məhlulunun miqdarı kifayət etməmişdir. Sonrakı təcrübələrdə hidrazin məhlulunun miqdarı kifayət etmiş və təcrübi qiymətlər nəzəri qiymətlərə çox yaxın olmuşdur. Sonuncu iki təcrübədə çöküntünü kütlələri eyni olsa da çöküntü məhluldan çətin ayrılır. 2 və 3-cü təcrübələrdə alınan çöküntü Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-dən ibarət olmuşdur. Çöküntülər süzülür, distillə suyu ilə təmiz yuyulur və 383 K temperaturda qurudulur. Prosesin gedişinə temperaturun təsiri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda reaksiyanın sürəti çox aşağı olur lakin temperatur artdıqca reaksiyanın sürəti də artır və məhlulun qaynama temperaturunda proses bir neçə dəqiqəyə başa çatır.

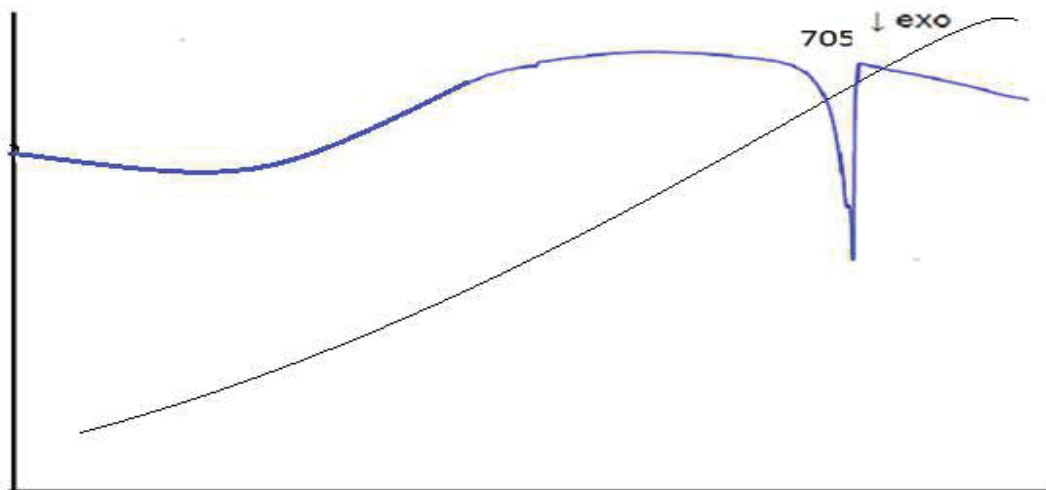
Su mühitində alınan bismut(III) selenid hava iştirakı ilə derivatoqrafda (NETZSCH STA 449F3) termiki analiz olunmuşdur. Nəticələr şəkil 1-də verilmişdir.



Şəkil 1. Bismut(III) selenidin termoqramı

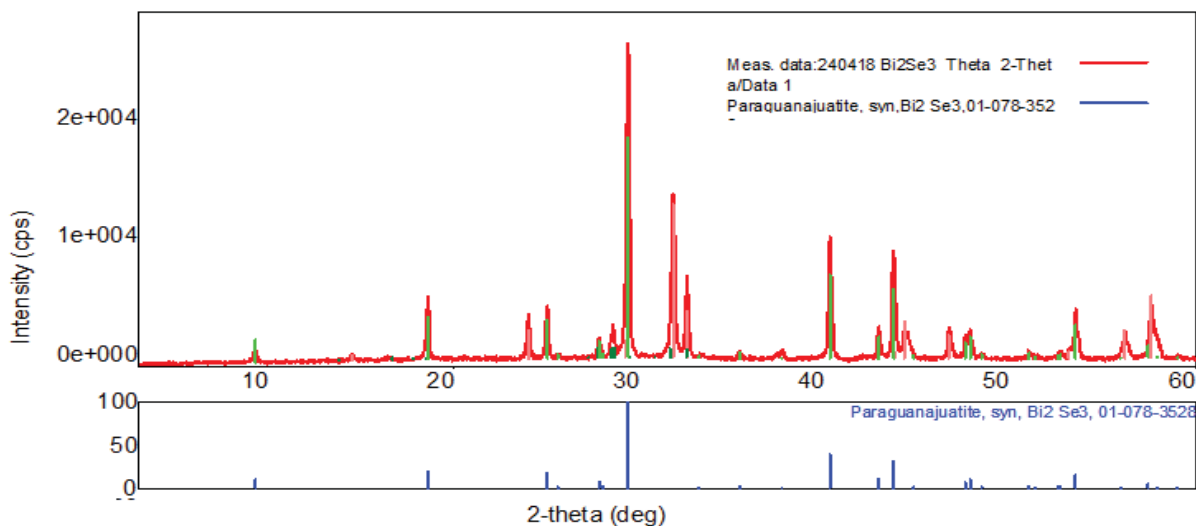
Şəkil 1-dən görüldüyü kimi 38 mq  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nümunəsində (Bi-24.25mq, Se- 13.75 mq)  $200^\circ\text{C}$ -ə qədər temperaturda tərkibdə heç bir dəyişiklik baş vermir.  $200\text{-}300^\circ\text{C}$  temperaturda 1.35 mq kütlə artımı selenin oksidinin əmələ gəlməsi hesabına baş vermişdir. Temperaturun  $300\text{-}850^\circ\text{C}$  həddində meydana çıxan kütlə itkisi 13.86 mq-dır. Bu isə bismut(III) selenidin oksidləşməsindən sonra əmələ gələn selen oksidin sublimasiyası ilə əlaqədardır. Qalan qalıq isə bismutun payına düşür (24.14 mq). Hesablamalarla müəyyən edilmişdir ki, bismutun selenə olan kütlə nisbəti Bi:Se 90.65:49.98 kimidir. Bütün bunlar bismut selenidin formulunun  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  müvafiq gəldiyini göstərir.

Birləşmənin ərimə temperaturu NTR-73 pirometrində təyin edilmiş və nəticələr şəkil 2-də verilmişdir.



Şəkil 2. Bismut(III) selenidin DTA əyrisi

Analizin nəticəsinə görə məlum olmuşdur ki, nümunənin ərimə temperaturu  $705^\circ\text{C}$  təşkil edir. Eyni zamanda birləşmənin rentgenfaza analizi də birləşmənin  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  olduğunu təsdiq etmişdir (şək. 2).



Şəkil 2. Bismut(III) selenidin difraktoqramı.

Şəkildən görüldüyü kimi piklərin yerinin və intensivliyinin standarta uyğun gəlməsi maddənin fərdiliyini (JCPDS 01-078-3528) və kristal quruluşa malik olduğunu göstərir.

Birləşmənin kimyəvi analizi bu qayda üzrə aparılmışdır. Nümunə nitrat turşusu ilə parçalanır, duzlar qarışığı ayrılana qədər buxarlandırılır. Sonra distillə suyu və bir neçə damcı xlorid turşusu məhlulu əlavə edilərək ölçü kolbasına keçirilir. Bismut ionları ammonyakla bismut hidroksid formasında çökdürülür. Ayrılan çöküntü süzülür, distillə suyu ilə yuyulur və  $350^\circ\text{C}$ -də mufel sobasında paçalanır. Əmələ gələn  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  çəkilir və kütləsi müəyyənləşdirilir. Süzüntüdə olan selenit ionları hidroksilamin metodu ilə təyin edilir. Alınan nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir.

*Cədvəl 2.*

**Bismut(III) selenid nümunəsinin kimyəvi analizi**

<b>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nümunəsi, q</b>	<b>Komponentlər, q</b>			
	<b>bismut</b>		<b>selen</b>	
	<b>nəzəri.</b>	<b>prakt.</b>	<b>nəzəri.</b>	<b>prakt.</b>
0.6552	0.4180	0.4011	0.2371	0.2209

Qeyd: dörd təcrübənin nəticəsinin orta qiyməti.

Alınan nəticələrdən görünür ki, təcrübədə tapılan qiymətlər nəzəri hesablamalara uyğun gəlir. Bu da alınan bismut(III) selenidin tərkibinin Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> formuluna müvafiq olduğunu göstərir. Həmçinin bismut(III) selenidin sıxlığı piknometrik metodla (6.78q/sm<sup>3</sup>) təyin edilmişdir.

**Nəticə**

Beləliklə, bismut(III) oksidin bismut(III) selenidə transformasiyası ilk dəfə olaraq məhlulda (su mühitində), 80 - 90<sup>0</sup>C temperaturda yerinə yetirilmiş və fiziki-kimyəvi analizlərlə tərkibinin Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> formuluna uyğun gəldiyi təsdiqlənmişdir. Bütün bunlar bismut(III) selenidin kimyəvi reaktiv, yarımkəçirici material və nazik təbəqə alınmasında xammal kimi istifadə edilməsinə imkan verə bilər.

**Ədəbiyyat**

1. Elementar selenin natrium borhidriddə həllolması şəraitinin tədqiqi (2018) NDU, Elmi əsərlər, "Qeyrət", 2018, № 3,(92) , s.180-183.
2. Elementar selenin hidrazinhidratda həllolması şəraitinin araşdırılması. // Akademik M. Nağıyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş "Nağıyev qıraətləri" Beynəlxalq Elmi Konfransı, Bakı – 2018, s.129.
3. Spravocnik ximika, ximiya i ximikeskaya texnoloqiya, <http://www.chem.info/index/>.
4. Karyakin Yu.V., Anqelov .İ.İ. Kistiye ximikeskiye veşestva. Moskva, Ximiya, 1974, 407 s.
5. Perov E.İ., Moşenskaya N.V. (2002) Sposob polukeniya selenida metallar
6. Bayaz A.A, Giani A, Foucaran A, Pascal-Delannoy F, Boyer A. Thin Solid Films. 2003. p. 441.
7. Mishra SK, Satpathy S, Jepsen OJ. J (1997) Phys Condens Matter. p. 461.
8. K. Kadel, Latha Kumari, WZ Li, Jian Yu Huang, and Paula P Provencio.(2011) Synthesis and thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanostructures. Nanoscale Res Lett.6(1): 57.
9. Slack GA. CRC Handbook of Thermoelectric. (1995) CRC Press, Boca Raton, FL.
10. Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, O'Quinn B. Nature. 2001. p. 597.
11. Watanabe K, Sato N, Miyaoko S. J Appl Phys. (1983) . p. 1256.
12. Waters J, Crouch D, Raftery J, O'Brien P. Chem Mater. (2004). p. 3289.

Göndərilib: 09.03.2022

Qəbul edilib: 17.04.2022