

динитрофенил) гидразон-1,3,5-триазиан-2,4-диона // *Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн.* 2020. № 6(72). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/9514>

10. Пучков Сергей Вениаминович. Компьютерные технологии в науке, технике, образовании. Расчеты физико-химических и термодинамических характеристик органических соединений: методические указания к лабораторным работам и самостоятельной работе. – Кемерово: КузГТУ, 2013. – С. 23

11. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономарёвой. – 9-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Специальная Литература, 1999. – С. 232

12. Ганиев Б.Ш., Холикова Г.К., Салимов Ф.Г. Использование циануровой кислоты в качестве дезинфицирующих средств для окружающей среды. Материалы международной научной конференции «Инновационные решения инженерно-технологических проблем современного производства». 2 ТОМ. 14-16 ноябр. Бухара, -2019. С. 21-23

13. ChemOffice // CambridgeSoft [Electronic resource]. – Mode of access : <http://www.cambridgesoft.com/software/details/?ds=1>. – Date of access : 22.11.2010.

14. Соловьев, М.Е. Компьютерная химия / М. Е. Соловьев, М. М. Соловьев. – М. : Солон-Пресс, 2005. – 536 с.

15. Литвак М.М. Расчет геометрических параметров и конформационный анализ 1,2-О-цианэтиленовых производных углеводов методом молекулярной механики // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. -2012. – Т.21. - №.21 (140)

16. Литвак М.М. Компьютер как инструмент исследования при изучении химии и смежных дисциплин // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Гуманитарные науки. -2014. – Т.21. - №.6 (177)

17. Shibayama, A.; Kajiki, R.; Kobayashi, M.; Mitsunari, T.; Nagamatsu, A. 6-Acy-1,2,4-triazine-3,5-dione derivative and herbicides. Patent WO 2012002096; Chem. Abstr. 2012, 156, 122559.

18. Fesenko, Anastasia A., et al. "N2-Alkylation of semicarbazones. A general and efficient protocol for the synthesis of 2-alkylsemicarbazides from semicarbazide." *Organic Chemistry part ii* (2019): 176-189.

19. Абдурахмонов С. Ф. и др. Синтез и исследование биядерных комплексов ванадила(II) на основе бис-5-оксипиразолинов // *Universum: химия и биология.* – 2019. – №. 12 (66). –С. 50-55

УДК: [546.56 + 546.19]:546-54.05

СОЛВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ТРОЙНЫХ НАНОСОЕДИНЕНИЙ BiSbSe_3 В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Гараев А.М., Рзаева А.Б.

Нахчыванское Отделение НАН Азербайджана,
Институт Природных Ресурсов

SOLVOTHERMAL SYNTHESIS OF TRIPLE NANO COMPOUNDS BiSbSe_3 IN A LIQUID PHASE

A.M. Garayev, A. B. Rzayeva

Nakhchivan Branch of Azerbaijan NAS,
Institute of Natural Resources

DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2020.5.76.931

АННОТАЦИЯ

Тройные наносоединение висмут сурьмы селенида синтезированы в сольвотермальных условиях в этиленгликолевой среде в интервале температур 453-463 К в течение 15 часов из оксида висмута(III), оксида сурьмы(III), элементарный селена (аморф) и гидразин моногидрата. При температуре 453-463 К после 15 часового синтеза получается хлопьевидный осадок. Выполнены термографический, дифференциально-термические (ДТА), рентгенографический (РФА), химический, и морфологический анализы соединения и установлено, что кристаллы соединения представлены в виде нано и микрополочки. Результаты показали, что состав селенида висмута сурьмы соответствует формулам BiSbSe_3

ABSTRACT

Ternary compounds of bismuth antimony selenide have been synthesized under solvothermal conditions in ethylene glycol medium at the temperature of 453-463 K during 15 hours from bismuth (III) oxide, antimony (III) oxide, elemental selenium (amorph) and hydrazine monohydrate. At a temperature of 453-463 K, after a 15-hour synthesis, a flocculent precipitate is obtained. The thermographic, differential thermal (DTA), X-ray (XRD), chemical, and morphological analyses of the compound were performed and it was found that the crystals of the compound are presented in the form of nano and micro-shelves. The results showed that the composition of selenium compounds of antimony bismuth corresponds to the BiSbSe_3 formulas

Ключевые слова: сольвотермальный метод, висмут сурьмы селенида этиленгликолевой среде, наночастицы, ДТА, РФА, нано, микрополочки.

Keywords: solvothermal, bismuth (III) oxide, antimony (III) oxide antimony bismuth selenide, ethylene glycol medium, nanoparticles, DTA, XRD, nano, micro-shells.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с растущим глобальным энергетическим кризисом, опасным воздействием на окружающую среду и ограниченным запасом ископаемого топлива, потребность в каком-либо альтернативном источнике энергии является значительной. Термоэлектрические материалы пришли, чтобы спасти мир от растущего энергетического кризиса. Отработанное тепло, исходящее от автомобилей и других электроприборов, можно эффективно использовать, вырабатывая из него электричество, не добавляя больше загрязнения в атмосферу, что возможно только с помощью термоэлектрических материалов. Термоэлектрические материалы имеют широкий спектр применения: от мелкомасштабного производства электроэнергии до использования в ракетах и космических кораблях.

Бинарные и тройные халькогениды, такие как теллурид висмута, селенид висмута, теллурид сурьмы, селенид сурьмы, висмут селенид сурьмы, висмут теллурид сурьмы и их сплавы, имеют репутацию эффективных термоэлектрических материалов при комнатной температуре и широко используются для термоэлектрического охлаждения. В умеренном диапазоне температур источника тепла эти материалы также могут быть использованы в термоэлектрических генераторах.

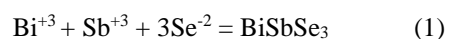
Тройные халькогенидные стекла BiSbSe_3 были синтезированы с помощью обычной технологии прямой синтеза. Рентгеновская дифракция, просвечивающая электронная микроскопия и сканирующая электронная микроскопия были использованы для определения структурных и морфологических характеристик [1]. Поликристаллические сплавы $\text{Bi}_{48-x}\text{Sb}_x\text{Se}_{52}$ (где $x = 0,6, 25, 35$ и 44 ат.%) были получены методом прямой монотемпературы. Морфологию поверхности, кристаллическую природу и композиционный анализ изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции. (XRD) и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX) соответственно. Оптические измерения показали, что сплавы $\text{Bi}_{48-x}\text{Sb}_x\text{Se}_{52}$ являются полупроводниками с прямой запрещенной зоной. Было обнаружено, что энергия активации и оптическая запрещенная зона увеличиваются с ростом увеличение концентрации Sb в $\text{Bi}_{48-x}\text{Sb}_x\text{Se}_{52}$ [2]. Монокристаллы [3] ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$) 2Se_3 ($x = 0$ до $0,2$), полученные из элементов с помощью модифицированного метода Бриджмена, характеризовались измерениями инфракрасного отражения и коэффициента пропускания. Интересно, [4] что BiSbSe_3 , легирующий продукт с 50% Sb в числах Bi, демонстрирует выдающиеся переносы электронов и фононов. BiSbSe_3 имеет ромбическую структуру и имеет много проводящих зон, которые одновременно увеличивают электропроводность и коэффициенты Зеебека. Полученные результаты показывают, что BiSbSe_3

является новым и надежным кандидатом для производства ТЕ энергии в диапазоне средних температур. Для улучшения термоэлектрических характеристик BiSbSe_3 n-типа было осуществлено кодирование и анионное кодирование путем легирования SnCl_4 . Легирование SnCl_4 в основном регулирует взаимосвязь между электропроводностью и коэффициентом Зеебека, что является эффективным способом повышения добротности ZT [5].

Анализ литературного материала показывает, что BiSbSe_3 были получены только методом ампульного синтеза из элементарных веществ. В литературе отсутствуют материалы по получению нано- и микрочастиц. В представленной работе исследовано влияние условий осаждения аморфно-кристаллических нано- и микрочастиц BiSbSe_3 из этиленгликолевых растворов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Тройные халькогенидные соединения BiSbSe_3 были синтезированы из оксида висмута(III), оксида сурьмы(III), элементарный селена (аморф) и гидразин моногидрата в солвотермальных условиях. Сначала оксида висмута(III), оксида сурьмы(III), элементарный селена (аморф) соответствие стехиометрией BiSbSe_3 , смешивается в 20 мл этиленгликоле, затем добавляется как восстановительный реагент гидразин моногидрата ($\text{pH} = 10-11$). Смесь нагревается в герметичной стеклянной ампуле, помещенной в микроволновую электрическую печь (Speedwave four BERGHOF - Германия). Проба в течение 15 часов при температурном диапазоне 453 до 463 К сохраняется в печи. Полученный осадок фильтруется через стеклянный фильтр, промывается разбавленным раствором соляной кислоты, ультрачистой водой, наконец, этиловым спиртом, высушивается при 333-343 К в вакууме. Уравнение реакции можно написать так:



Состав полученного соединения (соотношение)Bi:Sb:Se определен в дериватографе NETZSCH STA 449F349F3 (Германия) и химическим анализом. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проведен пирометром НТР-71, Thermoscan-2. Фазовый анализ BiSbSe_3 изучен с помощью рентгеновым дифрактометром D8 ADVANCE "Bruker" ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406\text{\AA}$, $0 < 2\theta < 80^\circ$). Морфологические исследования были выполнены с помощью сканирующей электронной микроскопии TM3000 (Hitachi, Япония).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что в зависимости от условия получения халькогениды в органической или водной среде, синтезируются по состав может быть с различной стехиометрии. Поэтому, синтезируемых солвотермальным методом BiSbSe_3 проведены термогравиметрический анализы в приборе NETZSCH STA 449F349F3. Результаты анализов проведены на рисунке 1.

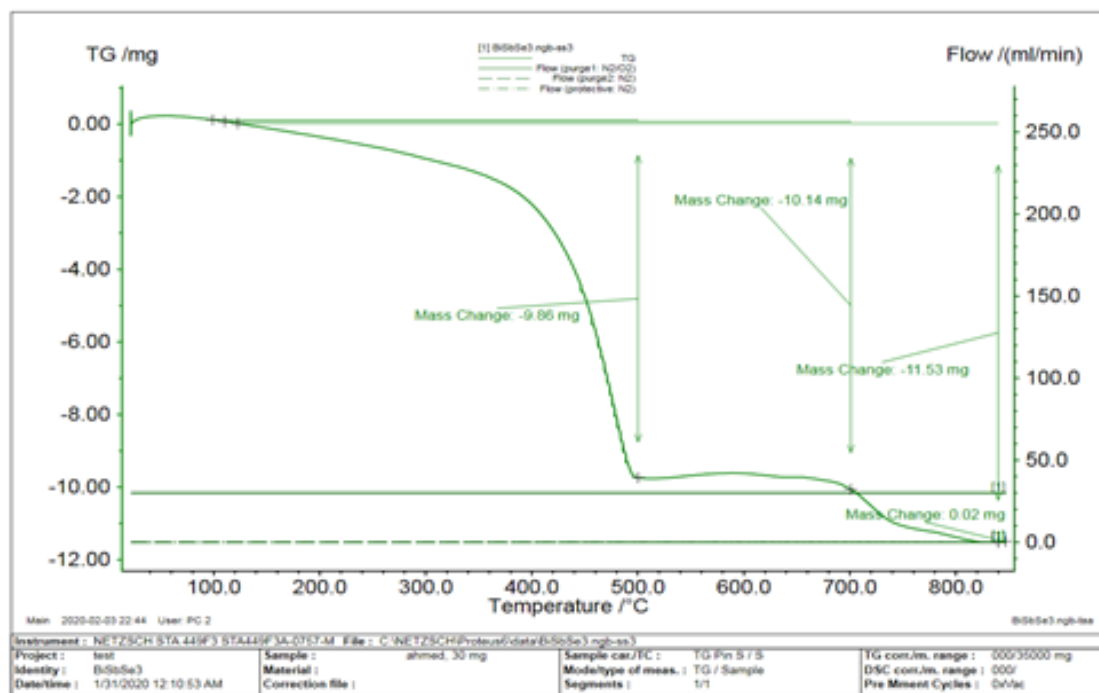


Рис. 1. Дериватограмма BiSbSe₃

Из рисунка видно что, нагревание образцов проводится в пределах температур 20 – 850 °С. Скорость подачи воздуха была 30 мл/мин. Потеря массы при температуре 20 - 800°С составляет 11.53 мг. Для анализа взят образец весом 30 мг. В образце теоретически содержится 11.85 мг селена. Потеря массы (в опыте 11.53 мг) произошла за счет селена,

а это число согласуется с теоретически вычисленными количествами. Все это показывает правильность формулу соединения BiSbSe₃.

Термограммы ДТА показывают, что в кривых BiSbSe₃ наблюдались один эндотермический пик (рис.2).

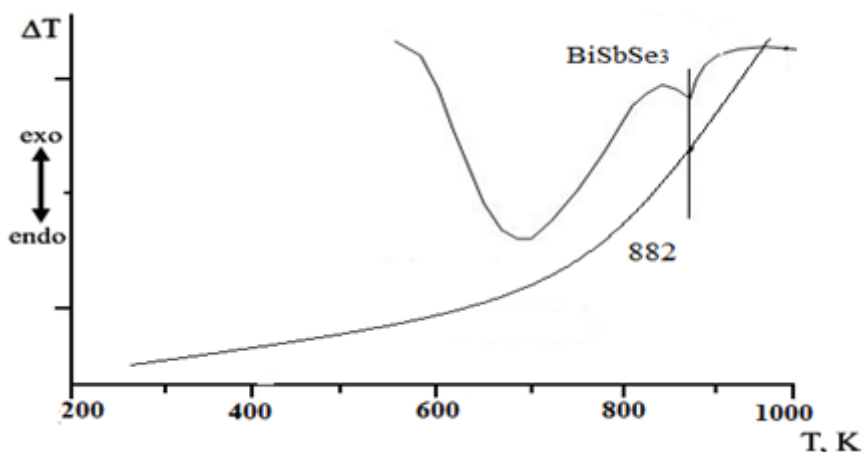


Рис. 2. Кривые ДТА BiSbSe₃

Температура плавления BiSbSe₃ составляет при $T_g = 882$ К. При исследовании дифференциально-термическим анализом было установлено, что образца плавятся конгруэнтно.

Рентгенофазовый анализ соединения BiSbSe₃ изучен с "D8 ADVANCE" ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, $0 < 2\theta < 80^\circ$), (рис. 3).

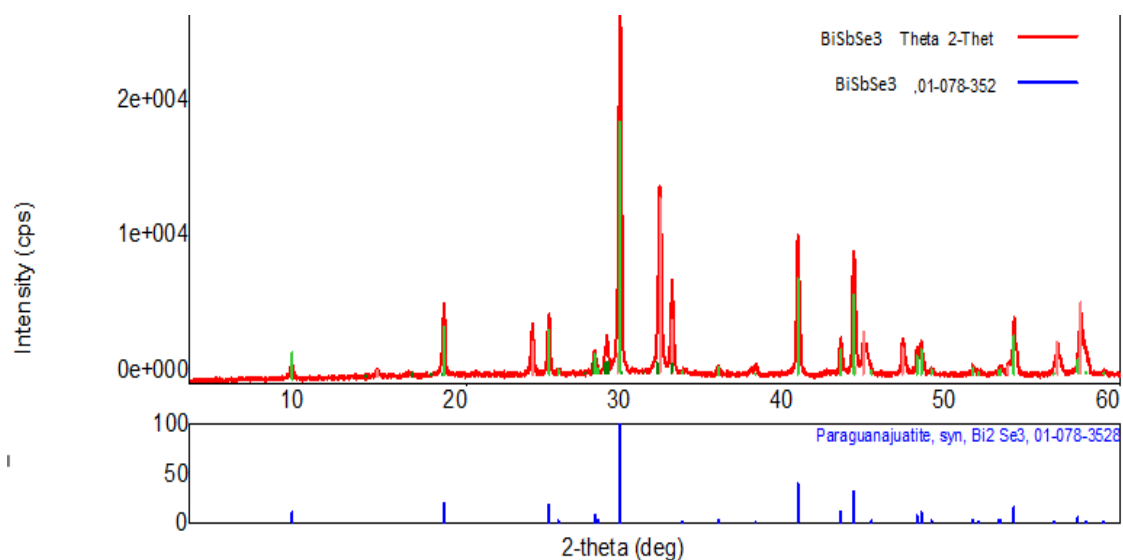


Рис.3. Дифрактограмма соединений BiSbSe_3

В рентгенограмме висмут сурьмы селенида интенсивность и положение проявляющих пиков полностью соответствуют стандартам (PDF 01-078 - 352).

Состав соединения висмут сурьма селенида так же анализирован химическими методами, результаты анализов приведены в таблице 1.

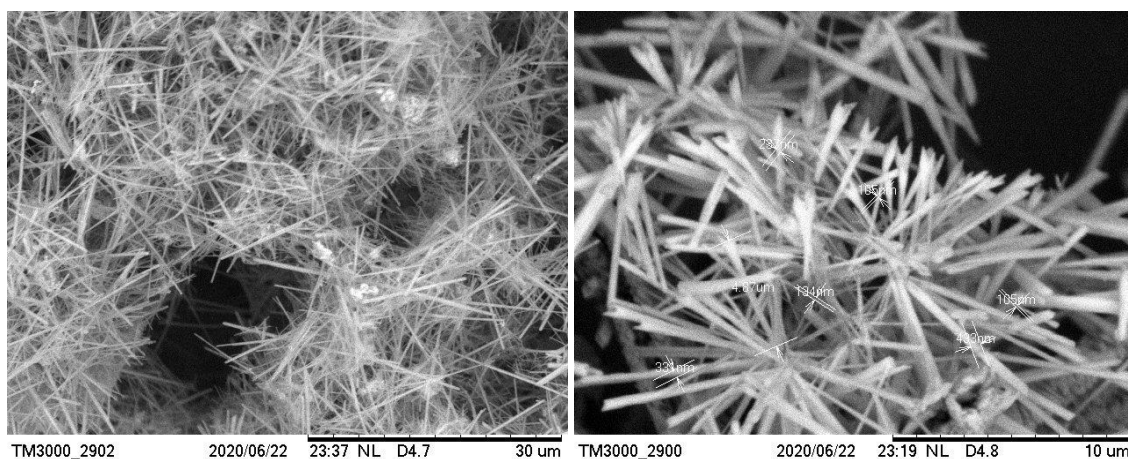
Таблица 1

Химический анализ образца

Тем-ра получения $\text{BiSbSe}_3, \text{K}$	Образцы, г	Компоненты, %					
		Bi		Sb		Se	
		теор.	прак.	теор.	прак.	теор.	прак.
453	0.5956	35.09	33.22	20.42	21.62	39.79	37.16

Результаты анализа показывают, что висмут сурьмы селенида соответствуют формулам BiSbSe_3 . Изучались влияние температуры на получение, выростание и формирование нано и

микрочастиц BiSbSe_3 синтезируемых солвотермальным методом и снимались изображения этих частиц на электронном микроскопе (рис. 4).



а б

Рис. 4. Нано и микрочастицы BiSbSe_3 полученные при температуре 453 К в течение 15 часов: а) увеличение 30μм, б) увеличение 10μм.

Из рис. 4 видно, что полученные при температуре 453 К образуются нанопалочки разными размерами и она меняются в интервале, ширина 105-450 nm и длина меняется соответственно 2-7 μм. Мы считаем, что образование и формирование нано и микрочастиц

гидротермальным методом зависит от температуры, от времени, а также от жидкой фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В первые тройные халькогенидные соединения висмут сурьмы селенида были синтезированы из оксида висмута(III), оксида сурьмы(III), элементарный селена (аморф) и

гидразин моногидрата в растворе этиленгликолях. Эти соединения (наночастицы) были получены в при температуре 453-463 К в течение 15 часов ($pH = 10 - 11$). Был определен фактический химический состав этих соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.Н., Farid A.M., Farag A.M., and s. Structural, absorption, dispersion and photo-induced characteristics of thermally vacuum-evaporated BiSbSe₃ thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, Volume 416, Pages 50-57
2. Ammar A. H., Abo Ghazala M. S., Alla Farag. Influence of composition on structural, electrical and optical characterizations of Bi_{48-x}Sb_xSe₅₂ ternary chalcogenide system. *Indian Journal of Physics*, 2013, 87(12) DOI: 10.1007/s12648-013-0352-y
3. Navrátil J., Lošťák P., Drasar Č., Optical properties of (Bi_{1-x}Sb_x)₂Se₃ single crystals. *Bazik solid state physics*, 1996, <https://doi.org/10.1002/pssb.2221940233>
4. Xiaoying Liu, Dongyang Wang, Haijun Wu, Jinfeng Wang and s. Intrinsically Low Thermal Conductivity in BiSbSe₃: A Promising Thermoelectric Material with Multiple Conduction Bands. *Advansed functional materials*, 2018 <https://doi.org/10.1002/adfm.201806558>
5. Zhang, D., Lei, J., Guan, W., Ma, Z., Cheng, Z., Zhang, L., Wang, C. & Wang, Y. Cation-anion codoping to enhance thermoelectric performance of BiSbSe₃. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019. 93, pp 299-303.