

---

*Araştırma Makalesi / Research Article*

---

## **Ag Katkılı NaPO<sub>3</sub> Camları: Sentez ve Karakterizasyon**

Tankut ATEŞ<sup>1\*</sup>, Serhat KESER<sup>2</sup>, Ömer KAYGILI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fırat Üniversitesi, Fizik Bölümü, Elazığ

<sup>2</sup>Fırat Üniversitesi, Kimya Bölümü, Elazığ

(ORCID: 0000-0002-4519-2953)(ORCID: 0000-0002-9678-1053)(ORCID: 0000-0002-2321-1455)

---

### **Öz**

Bu çalışmada, Ag katkısının NaPO<sub>3</sub> camlarının yapısal özellikleri ve morfolojisi üzerine etkileri araştırıldı. Bu amaçla farklı oranlarda Ag içeren NaPO<sub>3</sub> camları 850 °C'de üretildi. Hazırlanan numunelerin karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen tüm numuneler için gözlemlenen tek faz, ortorombik kristal yapıdaki NaPO<sub>3</sub>'tür. Ag katkısıyla ikincil bir fazın oluşumu gözlenmedi. Ag katkılanmasının, sodyum fosfat camlarının kristal büyüklüğü, kristalleşme miktarı ve örgü parametrelerinde belirgin değişimler meydana getirdiği görüldü. FTIR spektrumlarında fosfat grubuna ait bantlar tespit edildi. Morfolojinin Ag katkısından etkilendiği gözlemlendi.

**Anahtar kelimeler:** X-ışını kırınımı (XRD), Morfoloji, Ag katkılama.

---

## **Ag-doped NaPO<sub>3</sub> Glasses: Synthesis and Characterization**

### **Abstract**

In this study, the effects of Ag-doping on the structural properties and morphology of NaPO<sub>3</sub> glasses were investigated. For this purpose, Ag-containing NaPO<sub>3</sub> glasses were produced at 850 °C. The characterization of the as-prepared samples was performed using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The as-observed single phase for all the as-obtained samples is the NaPO<sub>3</sub> having the orthorhombic crystal structure. The formation of the secondary phase was not observed. It was seen that the Ag-doping caused significant changes in the crystallite size, amount of crystallinity and lattice parameters. The bands related to the phosphate group were detected in the FTIR spectra. It was observed that the morphology was affected by Ag-doping.

**Keywords:** X-ray diffraction (XRD), Morphology, Ag-doping.

---

### **1. Giriş**

Camlar, tek bileşenli, iki bileşenli ve çok bileşenli olmak üzere, bileşim ve özelliklerine göre üç grupta incelenirler. En önemli camlar ise bor-silikat, soda-kireç-silikat, alümina-silikat, kurşun-silikat ve fosfat camları olarak kabul edilmektedir [1,2].

Fosfat camların yapılarında, yüksek oranda alümina veya düşük oranda alkali olduğu zaman yapıları, silikat camlarına benzemektedir. 4 valanslı Si iyonları ve 5 valanslı P iyonlarının boyutları birbirine yakındır. P<sup>5+</sup> iyonunun fazla yükü, 2 valanslı Mg, Ca veya 3 valanslı Al gibi iyonlarla nötralize edilmektedir. Saf fosfat camları, 5 valanslı P iyonunun yapıya köprü yapmayan oksijen sokması nedeniyle zayıf bir yapıya ve düşük erime sıcaklığına sahiptir. Farklı katkılarla erime sıcaklığı yükseltilebilir [1,2].

Son yıllarda fosfat camları, özel teknolojik uygulamalarda sahip olduğu uygun fizikokimyasal özelliklerinden dolayı çok çeşitli alanlarda büyük ilgi duyulan malzemelerdir. Fosfat camlar, silikat veya

---

\*Sorumlu yazar: [tankut\\_ates@hotmail.com](mailto:tankut_ates@hotmail.com)

Geliş Tarihi: 15.11.2018, Kabul Tarihi: 12.03.2019

borat camlarla karşılaştırıldığında, yüksek termal genleşme katsayısı, düşük yumuşama sıcaklığı ve düşük hazırlama sıcaklığı gibi avantajlı özelliklere sahiptir[3]. Bu özellikler nedeniyle, belirli yüksek seviyeli radyoaktif nükleer atıklar, lazer camları, enerji transfer materyalleri, ultra hızlı şarj ve deşarj için batarya malzemeleri, amplifikatörler, güneş pilleri, elektronikte sızdırmazlık için camlar, biyomalzemeler, manyetooptik cihazlar, vb. için potansiyel ana malzemeler olabilirler [3-5].

Fosfat camları son yıllarda klasik silikat camlardan daha düşük camı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) ile geliştirilmiştir. Bu termal özellik, sızdırmazlık, nükleer atık depolama ve biyomedikal implantlar gibi mühendislik uygulamalarında büyük potansiyel sunmaktadır [5]. Son yıllarda, insan sağlığına ve çevreye zararlı olan fakat ticari uygulamalarda kullanılan kurşun esaslı sızdırmazlık camına alternatif olarak, düşük cam geçiş sıcaklığı ve dilatometrik yumuşatma sıcaklığı, geniş çapta ayarlanabilir termal genleşme katsayıları, sızdırmazlık sıcaklıklarında düşük viskozite ve iyi hareketlilik gibi, sızdırmazlık malzemesi olarak birçok cazip avantajlara sahip olan fosfat camlarla ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Gelişmiş sızdırmazlık malzemeleri, özellikle güneş pilleri, mikro motor sistemleri, vakum mühendisliği ve benzerlerinde daha fazla dikkat çekmiştir [6].

Oksit esaslı camlar arasında fosfat cam, fiziksel özellikleri nedeniyle yüksek şeffaflık, düşük erime noktası, düşük viskozite, yüksek ultraviyole iletimi ve lantanit iyonları için yüksek çözünürlük gibi benzersiz özelliklere sahiptir [7]. Düşük cam erime sıcaklığı ve optik fiber geliştirme uyumluluğu, fosfat camları fotonik uygulamalar için uygun adaylar haline getirmektedir. Günümüzde, yüksek oranda nadir toprak elementi katkılı yeni camlar, çip üzerinde yoğun optik iletişim, aktif sensörler ve görünür lazerler gibi çeşitli fotonik uygulamalar için uyarlanmıştır.  $Nd^{+3}$  katkılı fosfat camları bugün üretilen en yaygın ve en büyük lazer camıdır [8]. İnorganik fosfat camı, mükemmel mekanik özellikleri, optik berraklığı ve biyoyumlu olması nedeniyle optik ve biyomedikal uygulamalarda kullanılır [9].

Bununla birlikte, zayıf kimyasal kararlılık ve fosfat camlarının korozyonu, sanayileşme sürecini sınırlandırmıştır. Fosfat camların kimyasal kararlılığı, geçiş metali oksitlerinin eklenmesiyle artırılabilir. Geçiş metali oksitlerinin fosfat camlara girmesi yapısal değişikliklere neden olur ve cam ağlarındaki P-O-P bağlarının M-O-P bağlarıyla değiştirilmesinin kimyasal kararlılığı önemli ölçüde artırdığı bulunmuştur [3,8]. Literatürde yapılan çalışmalarda, Reis ve diğerleri [10]  $Fe^{+3}$  ve  $Al^{+3}$  gibi yüksek değerli katyonların eklenmesi ile, Sirotkin ve diğerleri [11] sülfosfat (SP) camı oluşturmak üzere sülfat eklenerek, Iturraran ve diğerleri [5] ise kalay fosfat oksifloridler ile, kimyasal kararlılığın iyileştirilebileceği belirtilmiştir. Metcalfe ve diğerleri [12], üçlü  $CaO-Fe_2O_3-P_2O_5$  camlarının bileşimlerinin korozyon direnci üzerinde olumlu özelliklere sahip olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Bu çalışmada, farklı oranlarda Ag katkılanmış  $NaPO_3$  camları üretilmiş olup, katkı miktarının yapısal özellikler ve morfoloji üzerine etkileri incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

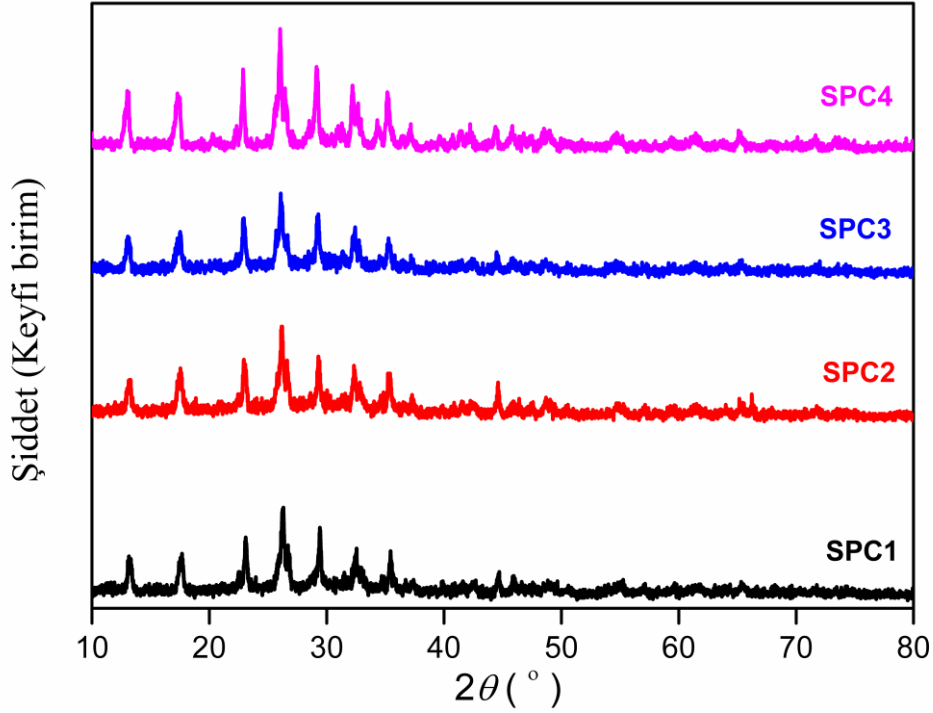
Sodyum fosfat monobazik dihidrat ( $NaH_2PO_4$ ) ve gümüş nitrat ( $AgNO_3$ ) numunelerin sentezinde kullanılan kimyasallar olup, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan Sigma-Aldrich firmasından alındıkları halleriyle kullanılmışlardır. Ag katkısının miktarı 0, 0,4, 0,8 ve 1,2 (at.%) olacak şekilde uygun miktarda alınan  $NaH_2PO_4$  ve  $AgNO_3$  saf su yardımı ile çözündürülmek suretiyle 200 mL'lik çözeltiler elde edildi (katkısız numune için aynı hacimdeki  $NaH_2PO_4$  çözeltisi hazırlandı). Elde edilen çözeltiler, ısıtıcı bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 250 °C sıcaklıkta 14 saat karıştırıldı ve sonrasında kül fırını içerisinde 850 °C'de 2 saat ısıtım tabi tutulmak suretiyle sodyum fosfat camları (SPC) üretildi. Üretilen numunelere sırasıyla SPC1, SPC2, SPC3 ve SPC4 kodları verildi.

Numunelerin X-ışını kırınımı (XRD) analizleri Bruker D8 Advance cihazı ile alındı. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumları ise Perkin Elmer Spectrum One spektrofotometresi ile kaydedildi. Morfolojik incelemeler, Oxford Inca Energy 350 model enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizörüne sahip JEOL JSM 7001F taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirildi (çalışma voltajı 25 kV ve büyütme oranı 5000×).

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları

Saf ve Ag-katkılı olarak elde edilen sodyum fosfat camlarının X-ışını kırınımı (XRD) desenleri Şekil 1’de gösterilmiştir. Tüm numuneler için gözlemlenen piklerin tamamı ortorombik kristal yapıdaki  $\text{NaPO}_3$  (JCPDS PDF No: 11-0648) fazına aittir. Ag katkısıyla herhangi bir yeni fazın oluşumuna rastlanmamıştır, fakat pik konumlarında ufak çaplı kaymalar ve pik şiddetlerinde gözle görülür biçimde değişimler olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 1. Üretilen sodyum fosfat camlarının XRD desenleri

Şekil 1’deki XRD sonuçlarından yararlanarak, her bir numune için ortorombik yapıya ait örgü parametreleri ( $a$ ,  $b$  ve  $c$ ), birim hücre hacmi ( $V$ ) sırasıyla aşağıda verilen bağıntılar yardımıyla hesaplandı [13].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

$$V = abc \quad (2)$$

Burada  $h$ ,  $k$  ve  $l$  üçlüsü Miller indisleri olarak bilinir.  $d$  komşu iki düzlem arasındaki mesafedir. Üretilen numunelerin kristal büyüklükleri ( $D$ ), aşağıda verilen Scherrer denklemi vasıtasıyla hesaplandı [13].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Denklem (3)’de,  $\lambda$  dalga boyu,  $\beta$  yarı maksimumdaki tam pik genişliği ve  $\theta$  Bragg açısıdır. Numunelerin kristalleşme yüzdeleri ( $X_c\%$ ) ise aşağıdaki bağıntı kullanılarak bulunmuştur [14].

$$X_C \% = \frac{\sum A_C}{\sum A_C + \sum A_A} \times 100 \quad (4)$$

Denklem (4)'teki  $\sum A_C$  ve  $\sum A_A$  terimleri sırasıyla, XRD deseninde gözlemlenen kristal ve amorf yapılara ait pikler altında kalan toplam alanlardır. Söz konusu bu dört denklem yardımıyla hesaplanan yukarıda bahsi geçen tüm parametrelere ait sonuçlar Tablo 1'de sunulmuştur.

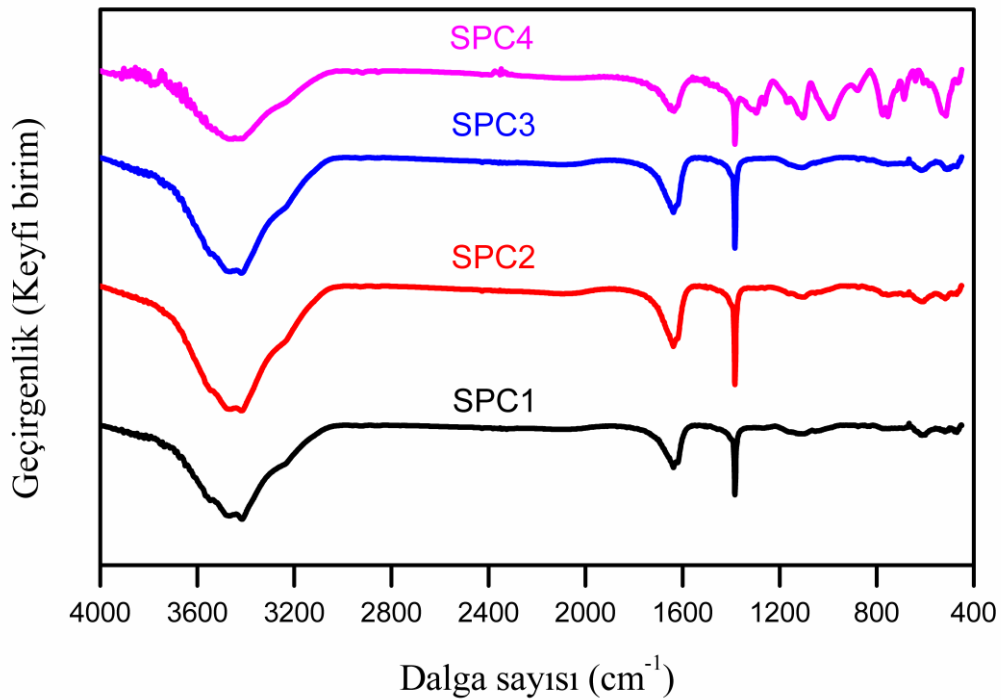
**Tablo 1.** Üretilen her bir numuneye ait kristal yapı parametrelerinin hesaplanan değerleri

Numune	$X_C$ (%)	$D$ (nm)	$a$ (nm)	$b$ (nm)	$c$ (nm)	$V$ (nm <sup>3</sup> )
SPC1	87,0	17,89	0,7880	1,3212	0,7708	0,8025
SPC2	85,2	15,30	0,7899	1,3252	0,7723	0,8084
SPC3	86,8	17,39	0,7913	1,3297	0,7718	0,8121
SPC4	86,6	19,01	0,7909	1,3342	0,7768	0,8197

Tablo 1'deki sonuçlar incelenecek olunursa şu sonuçlara varılabilir: Referans numuneye kıyasla tüm Ag katkılı numunelere ait kristalleşme yüzdesi değerleri biraz daha düşüktür. Dolayısıyla Ag ilavesi, kristalleşmeyi etkiler. Kristal büyüklüklerinde Ag ilavesi ile değişimler olduğu göze çarpmaktadır. Örgü parametrelerinde de bazı değişimler meydana gelmektedir. Bunlara ilave olarak,  $b$  örgü parametresi ve  $V$  birim hücre hacmi değerlerinde artan Ag miktarıyla orantılı, kademeli bir artış tespit edilmiştir.

### 3.2. FTIR analiz sonuçları

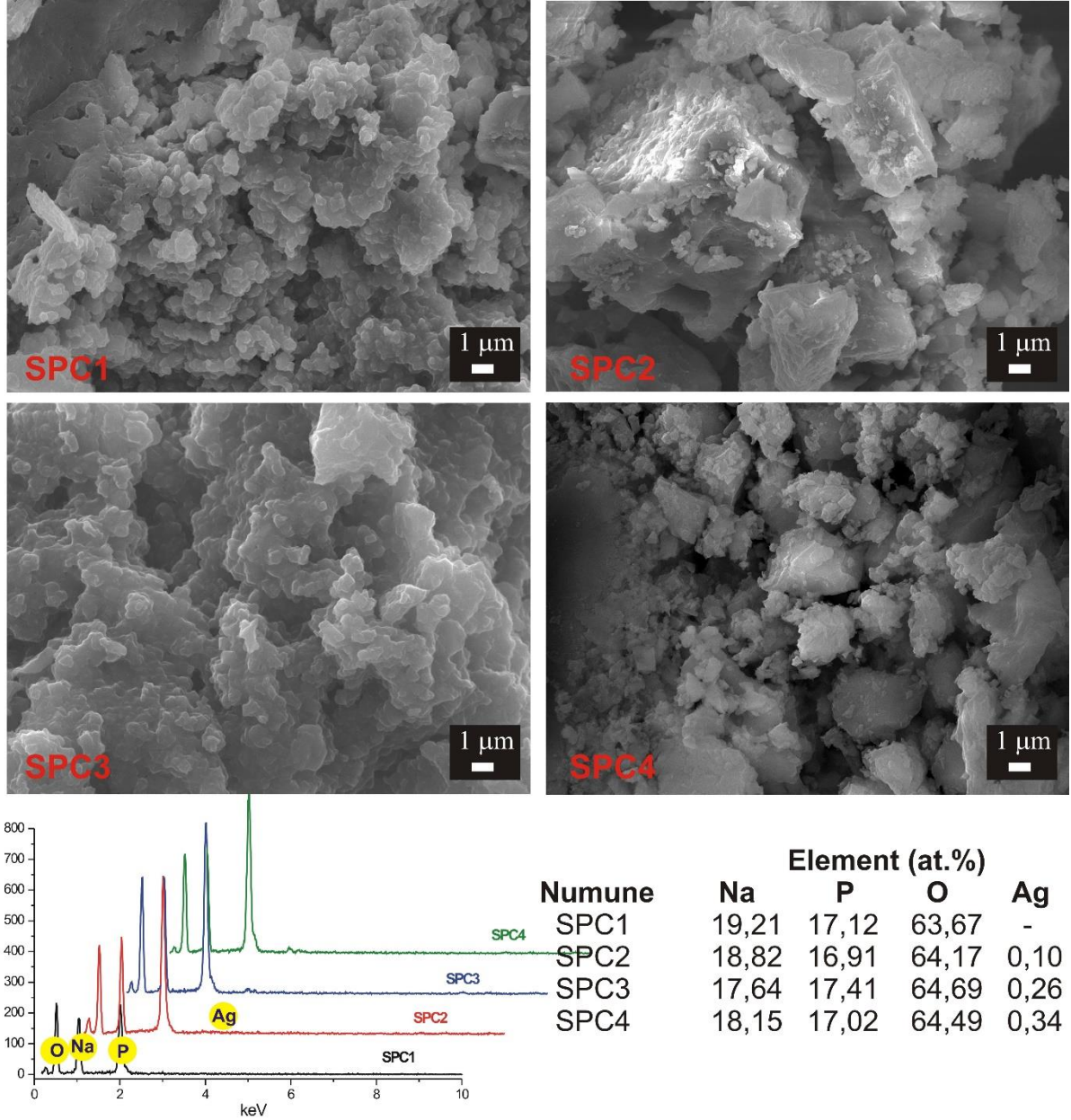
Şekil 2'de verilen FTIR spektrumlarında gözlemlenen bantlar ve bunların işaret ettiği fonksiyonel gruplar şunlardır: 3460 ve 1640  $\text{cm}^{-1}$ 'de tespit edilen bantlar, adsorbe edilen su ile ilişkilendirilir [15]. 1384, 1109, 609 ve 523  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen bantlar ise fosfat grubuna ait titreşim modları ile bağlantılıdır. Yine fosfat grubunun titreşim modları ile ilgili diğer bantlar yalnızca SPC4 numunesi için gözlenmiş olup, bu bantların yerleri 769, 997 ve 1294  $\text{cm}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir [16-19]. FTIR sonuçları, tüm üretilen numuneler için fosfat yapısının oluşumunu destekler niteliktedir.



**Şekil 2.** Numunelerin FTIR spektrumları

### 3.3. Morfolojik incelemeler

Şekil 3'te verilen SEM görüntüleri ve görüntü alınan bu bölgelere ait EDX analiz sonuçları bir bütün halinde incelendiğinde şunları söyleyebiliriz: Tüm numuneler üst üste istiflenmiş genel itibariyle nano boyutlardaki ince tanecikli yapıya sahiptirler. SEM fotoğraflarında gözlemlenen değişimler, Ag katkı miktarının sodyum fosfat camlarının morfolojisi üzerine etkili olduğunun bir göstergesi kabul edilebilir. EDX analiz sonuçlarında Ag'nin yapı içerisinde nüfuz ettiği fakat bu miktarın beklenenden düşük olduğu tespit edilmiştir. Yine EDX sonuçları, numuneler içerisinde herhangi bir safsızlık teşkil edecek elemente rastlanmadığını doğrular niteliktedir.



Şekil 3. Numunelerin SEM resimleri ve EDX sonuçları

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, sodyum fosfat camları saf ve Ag katkılı olarak üretilmiştir. Yapılan katkılamaların yapısal ve morfolojik özellikler üzerine etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak şunlar gözlenmiştir: XRD sonuçları incelendiğinde, üretilen istisnasız tüm numunelerin  $\text{NaPO}_3$  faz yapısına sahip olduğu ve bu faz yapısının mevcut Ag katkılamalarının tamamında korunduğu görüldü. Ag katkısı kristalleşmede az miktarda bir azalmaya neden olmuştur. Kristal örgü parametrelerinde değişimler meydana gelmiştir. Özellikle *b* örgü parametresinde kademeli bir artış gözlemlendi. Birim hücre hacminde de Ag katkısıyla orantılı bir artış gözlemlendi. FTIR analiz sonuçlarında fosfat grubuna ait bantlar tespit edildi. SEM incelemeleri, Ag ilavesiyle morfolojide bazı değişimler olduğunu ve üretilen numunelerin nano parçacıklardan müteşekkil olduklarını göstermektedir. EDX sonuçları numunelerin %100 saf olduklarını destekler nitelikte olup, sodyum fosfat yapı içerisine Ag'nin nüfuz ettiğini doğrulamaktadır. Yapılan analizler ve elde edilen sonuçlar bir bütün halinde değerlendirilirse, Ag katkısı ile sodyum fosfat camlarının yapısal ve morfolojik özelliklerinin değiştirilebileceği dolayısıyla kontrol edilebileceği sonucuna ulaşılabılır.

#### Kaynaklar

- [1] Orbay B. 2007. Potasyum Mikası Ve Kordierit İçeren İşlenebilir Cam Seramiklere Çekirdeklenme Katalisti ( $\text{TiO}_2$ ) İlavesinin Kristalizasyon Davranışı ve Elektriksel Özellikler Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 66s.
- [2] Çekli C. 2005. Sodyum-Potasyum Mikası ve Florapatit İçeren İşlenebilir Cam Seramiklerin Kristalizasyon Davranışları, İşlenebilirlik Özellikleri ve Biyoaktivite Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 84s.
- [3] Choudhary B.P., Singh N.B. 2016. Properties of silver phosphate glass in the presence of nanosize cobalt and nickel oxides. Journal of Non-Crystalline Solids, 440: 59-69.
- [4] Liang X., Li H., Wang C., Yu H., Li Z., Yang S. 2014. Physical and structural properties of calcium iron phosphate glass doped with rare earth. Journal of Non-Crystalline Solids, 402: 135-140.
- [5] Iturraran N., Huraux K., Bao Y., Gawne D.T., Guilment J. 2018. Effect of melting parameters during synthesis on the structure and properties of tin fluoride phosphate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 489: 64-70
- [6] Jiang X., Li Z., Zhuang H., Tang D., Chen K., Zhang T. 2018. Stable phosphate-based glass for low-temperature sealing applications: Effect of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dopant. Ceramics International, 44: 20227-20231.
- [7] Chanthima N., Tariwong Y., Djamal M., Kaewkhao J., Sangwanatee N. 2018. Physical, optical and luminescence properties of  $\text{Sm}^{3+}$  doped lithium aluminium phosphate glass system. Materials Today: Proceedings, 5: 15066-15071.
- [8] Novais A.L.F., Dantas N.O., Guedes I., Vermelho M.V.D. 2015. Spectroscopic properties of highly Nd-doped lead phosphate glass, Journal of Alloys and Compounds, 648: 338-345.
- [9] Kim K., Rahimi S.K., Alam T.M., Sorte E.G., Otaigbe J.U. 2018, Unexpected effects of inorganic phosphate glass on crystallization and thermo-rheological behavior of polyethylene terephthalate. Polymer, 154: 135-147.
- [10] Reis S.T., Karabulut M., Day D.E. 2001. Chemical durability and structure of zinc-iron phosphate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 292: 150-157.
- [11] Sirotkin S., Meszaros R., Wondraczek L. 2012, Chemical stability of  $\text{ZnO-Na}_2\text{O-SO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  glasses. International Journal of Applied Glass Science, 3: 44-52. [12]
- [12] Metcalfe B.L., Fong S.K., Donald I.W. 2005, Preparation, thermal characterisation and chemical durability of calcium iron phosphate glasses. Glass Technology, 46: 130-133.
- [13] Cullity B.D. 1978. Elements of X-ray Diffraction (2nd edition), Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts.
- [14] Kaygılı O., 2014, Synthesis and characterization of  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  glass-ceramic. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 117: 223-227.

- [15] Abdelghanyi A.M., El-Damrawi, G., Oraby, A.H., Madshal, M.A. 2018. Optical and FTIR structural studies on CoO-doped strontium phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 499: 153-158.
- [16] Jha P.K., Pandey O.P., Singh K. 2016. Non-isothermal crystallization kinetics of K<sub>2</sub>O modified sodium-phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 440: 76-84.
- [17] Basak A., Ramrakhiani L., Ghosh S., Sen R., Mandal A.K. 2018. Preparation of chromium doped phosphate glass adopting microwave irradiation and comparative analysis of properties with conventional glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 500: 11-17.
- [18] Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Kadyko M.I., Nikonov B.S. 2018, Sodium aluminum-iron phosphate glass-ceramics for immobilization of lanthanide oxide wastes from pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 500: 153-165.
- [19] Liu J., Zhu Y., Wang F., Liao Q., Zhu H., Deng, Y. Zhu, Y. 2018. Properties and structural features of iron sodium phosphate glasses containing neodymium oxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 500: 92-97.