

Kolemanitin Sıcaklıkla Yapısal Değişiminin İncelenmesi ve Kolemanitten Yola Çıkararak CaBPO₅'ın Katı-Hal Sentezi ve Karakterizasyonu

Gülşah ÇELİK*, Figen KURTULUŞ

Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Çağış Yerleşkesi 10145, Balıkesir

Özet

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kolemanit ve diamonyum hidrojen fosfat bileşikleri kullanılmıştır. Uygun mol oranında ve çeşitli sıcaklıklarda (700, 800, 900, 1000, 1100 ve 1200 °C) gerçekleştirilen reaksiyonlar ile CaBPO₅ (ICDD:89-7584) bileşiği elde edilmeye çalışılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları, X-ışınları toz kırınımı ve FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, 1000 °C' de bu bileşiğin iyi bir kristallenme ile sentezinin yapılabileceği ve kolemanit'in sıcaklıkla yapısal değişiminin sentez ile ilişkili olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: CaBPO₅, katı-hal sentezi, kolemanit.

The Investigation of Structural Changing of Colemanite With Temperature and Solid-State Synthesis and Characterization of Cabpo₅ Using Colemanite

Abstract

In this study, different temperatures (700, 800, 900, 1000, 1100 ve 1200 °C) and appropriate molar ratio were used to determine optimum temperature. We synthesized CaBPO₅ (ICDD:89-7584) using colemanite and diamonium hydrogen phosphate at 1000 °C. Crystal structure is characterized by powder X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. The structural changing of colemanite with temperature is related to synthesis of CaBPO₅.

Keywords: CaBPO₅, solid-state synthesis, colemanite.

* Gülşah ÇELİK, gulsahcelik@bau.edu.tr, Tel: (266) 612 1278.

1. Giriş

β -BaB₂O₄ (BBO) [1], LiB₃O₅(LBO) [2] ve KTiPO₄ (KTP) [3] gibi alkali ve toprak alkali borat ve fosfatlar üzerine yoğun araştırmalar, lazer ve doğrusal olmayan optik malzeme alanlarını kapsar [4]. Borat yapısındaki bor atomları, ya sp^2 hibritleşmesi yaparak düzlem üçgen veya üçgen piramit yapıdaki BO₃ grubunu ya da sp^3 hibritleşmesi yaparak tetrahedral yapıdaki BO₄ grubunu oluşturabilir [5]. Ayrıca boratlar, sadece yukarıdaki gibi iki basit yapı benimsemez, bunların dışında yüksek simetrik B₃O₆ halkası [6], birbirine bağlı BO₃ ve BO₄ içeren asimetrik B₃O₇ halkası [7] ve yalnızca üçlü koordinasyona sahip bor atomlarını içeren (BO₂)_n düz zinciri [8] gibi birçok karmaşık grup içerirler. Fosfat yapısında ise, temel olarak kısmen daha basit tetrahedral PO₄ ve doğrusal olmayan P-O-P bağına sahip iki adet bozulmuş tetrahedral PO₄ içeren daha karmaşık yapıları P₂O₇ grupları vardır [9]. Borofosfat yapıları, birbiriyle bağlı bir, iki veya üç boyutlu karmaşık ağlar oluşturabilen BO₃, BO₄⁻ ve PO₄⁻ birimlerinden oluşur. Genel bileşimi $xM_2O-yB_2O_3-zP_2O_5 (mH_2O)$ olan kristal, camı veya bozunmuş borofosfatlara yönelik ilgi, çeşitli sistemlerde uygulanabilen yapısal çeşitliliğinden dolayı son zamanlarda dikkat çekici bir biçimde artmıştır. Temel bilimlerden gördüğü ilginin yanı sıra borofosfatlar, kataliz ve seramik mühendisliğinde olduğu kadar iyon iletici malzemeler gibi teknolojik alanlarda da çeşitli uygulamalara sahiptir [10]. Borofosfatlar için Levesseur ve arkadaşları [11], “BPO₇ grubu” nun varlığından söz etmişlerdir. Bu grup, B ve P atomlarının dördü koordinasyon yaptığı ve tüm oksijenlerin birbiriyle köprü kurduğu silisyuma benzer bir ağ örgüsünden oluşur. Tüm bunlara ek olarak, alkali metal oksitlere giriş, yeni yapısal birimler meydana getirebilir. Bu yüzden, borofosfat bileşiklerinin mümkün olan kristal yapı çeşitliliği, özellikle doğrusal olmayan optik malzemeler gibi yeni özellikli malzemelerin keşfi üzerine çalışma imkânı sağlamaktadır. Kristal borofosfatların yapıları X-ışınları kırınımı ile analiz edilebilirken, amorf sistemler ise katı-hal NMR çalışmalarıyla incelenmektedir [10].

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Deneysel çalışmalarda; CaB₃O₄(OH)₃.H₂O (kolemanit, % 99.5 saflıkta) minerali ve (NH₄)₂HPO₄ (Merck, analitik saflıkta) kimyasalı kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan cihazlar

Deneysel, Barnstead / Thermolyne 47900 model kül fırınında gerçekleştirilmiştir. X-ışını toz kırınım çekimleri, CuK_α = 1,54056 Å , 40 mA, 50 kV radyasyonunda PANalytic X’Pert PRO marka X-ışını toz kırınım cihazı ile elde edilmiştir. FTIR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum 35 model spektrofotometresiyle 4000-650 cm⁻¹ aralığında alınmıştır.

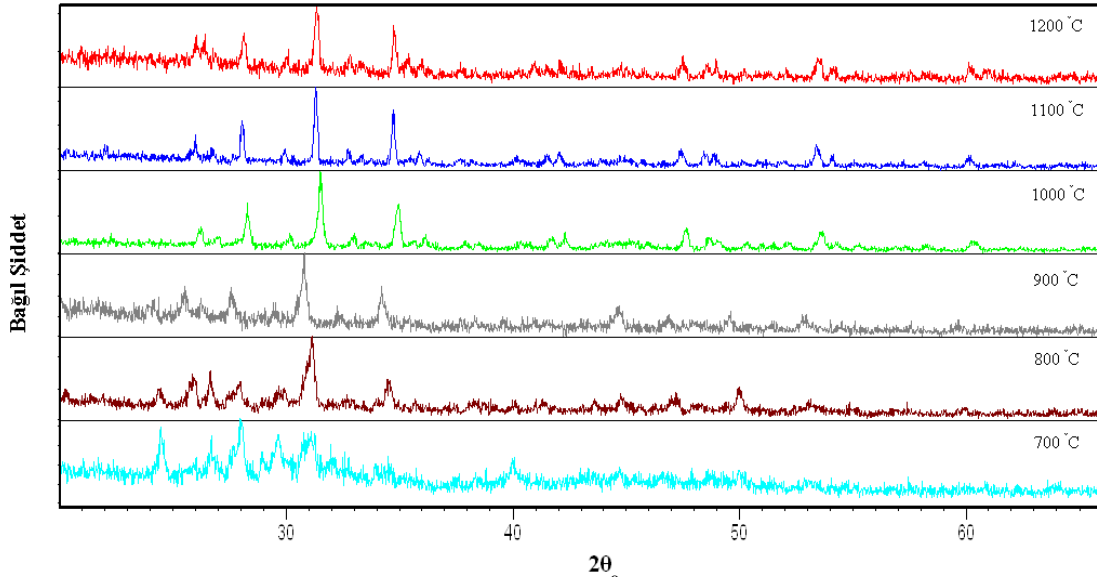
2.3. Yöntem

CaB₃O₄(OH)₃.H₂O ve (NH₄)₂HPO₄ bileşiklerini uygun mol oranına göre tartılarak agat havanda öğütülüp homojenize edilmiştir. Homojen karışımdan 3 g tam tartım alınarak seramik kroze konulmuştur. Karışımlar deneyin gerçekleştirileceği sıcaklık koşuluna göre 700, 800, 900, 1000, 1100 ve 1200 °C’ de 6 saat süreyle ısıtılmıştır. Termal işlem sonrası elde edilen ürünler agat havanda öğütülmek suretiyle homojenize edilmiş ve fazla bor sıcak saf su ile yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Açık havada kurutulan ürünler,

İnfrared (IR) spektrumları ile X-ışını toz kırınım (XRD) desenlerinin alınması için desikatörde saklanmıştır.

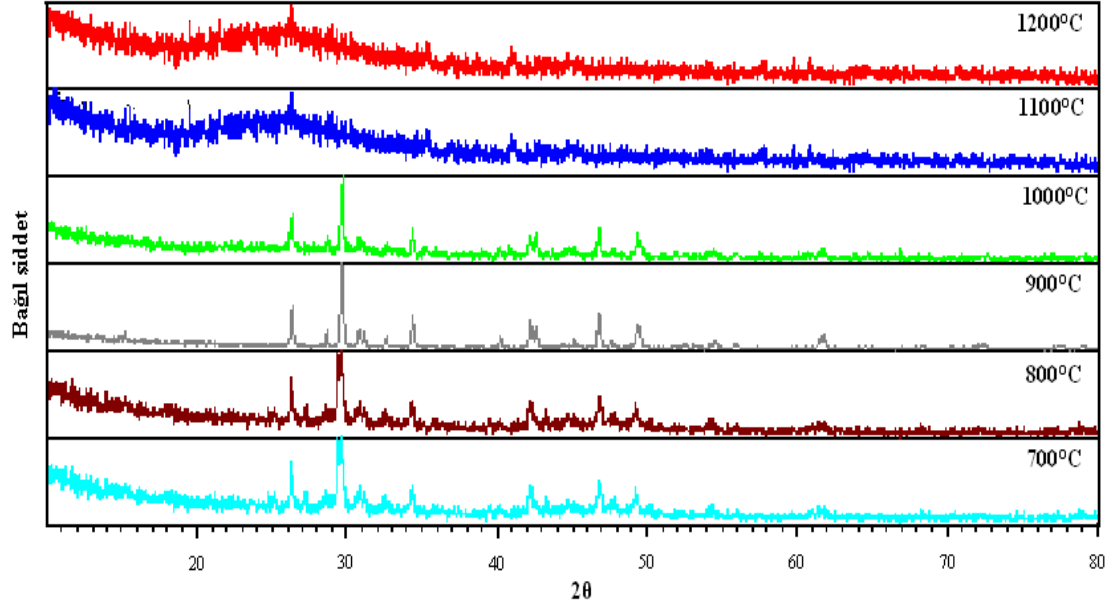
3. Bulgular

Elde edilen ürünlere ait X-ışınları toz kırınım desenleri Şekil 1’ de verilmiştir. 700, 800 ve 900 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylere ait kırınım desenleri birbirine benzerlik gösterirken; 1000, 1100 ve 1200 °C’ de gerçekleştirilen deneylere ait kırınım desenlerinin de birbirlerine benzerlik gösterdiği görülmektedir. İlk gruba ait desenler incelendiğinde BPO₄ (ICDD:34-0132) ve CaBPO₅ (ICDD:89-7584) bileşiklerine ait piklerin varlığı belirlenmiştir. Bu bileşikler, gerçekleştirilen reaksiyon ile 700, 800 ve 900 °C’ de çift fazlı olarak elde edilmiştir. 700°C’ de diğer sıcaklıklara göre BPO₄ (ICDD:34-0132) fazı daha belirgindir. Sıcaklık arttıkça bu faz tamamen CaBPO₅ (ICDD:89-7584) bileşiğinin oluşumuna katılmıştır. 1000, 1100 ve 1200 °C’ de gerçekleştirilen deneylerin kırınım verileri incelendiğinde ise sadece CaBPO₅ (ICDD:89-7584) bileşiğinin meydana geldiği, en iyi kristallenmenin ise 1000 °C’ de gerçekleştiği görülmüştür. 1100 ve 1200 °C’ de ise yapının amorf hale kaymaya başladığı kırınım desenlerinden belirlenmiştir. Arta kalan az miktardaki bor sıcak saf su ile yıkanarak giderilmiştir [12]. CaBPO₅ (ICDD:89-7584) bileşiği, hekzagonal sistemde kristallenmiş olup hücre parametreleri a=6.6799, c=6.6121 ve uzay grubu P₃121 (152)’ dir. Gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir (eşitlik 1):



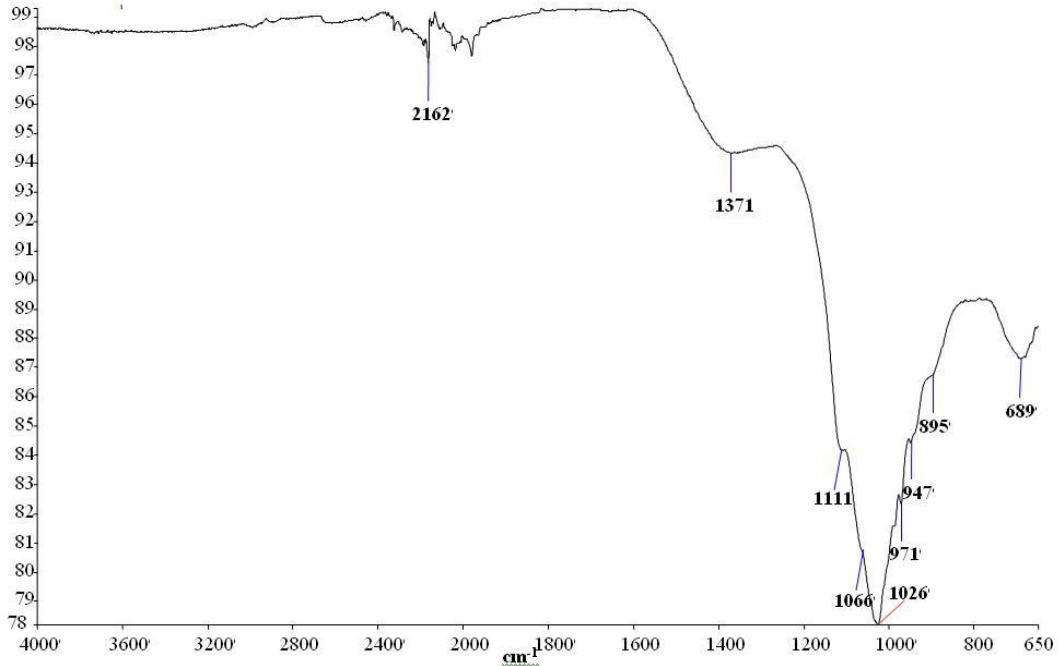
Şekil 1. 700, 800, 900, 1000, 1100 ve 1200 °C’ de sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylere ait x-ışınları kırınım desenleri.

Şekil 2’ de 700, 800, 900, 1000, 1100 ve 1200 °C’ de sıcaklığa maruz bırakılan kolemanit’ e ait X-ışınları kırınım desenleri verilmiştir. 700-1000 °C aralığında kolemanit, Ca(BO₂)₂ (ICDD:73-0079) bileşiğine bozunmuştur. Daha yüksek sıcaklıklar olan 1100 ve 1200 °C’ de ise yapı amorf hale gelmiştir [12]. CaBPO₅ (ICDD:89-7584) bileşiğinin oluşmasında kolemanitin sıcaklıkla yapısal değişiminin de önemli olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2. 700, 800, 900, 1000, 1100 ve 1200 °C’ de sıcaklığa maruz kalan kolemanit’e ait x-ışınları kırınım desenleri.

CaBPO₅ (ICDD:89-7584) bileşiğine ait FTIR spektrumu Şekil 3’ te verilmiştir. Tablo 1’de ise, FTIR spektrumundaki piklerin literatür verileri ile karşılaştırılması sonucu, piklere karşılık gelen fonksiyonel gruplar verilmiştir. IR spektrumundan bulunan fonksiyonel gruplar CaBPO₅ (ICDD:89-7584) bileşiğinin varlığını desteklemektedir.



Şekil 3. CaBPO₅ (ICDD:89-7584) bileşiğine ait FTIR spektrumu

Tablo 1. CaBPO₅ (ICDD:89-7584) bileşiğine ait FTIR verileri

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel grup
2162	v ₃ (BO ₂) [13]
1371	v(P=O) [15]
1111	v _{as} (BO ₃) [15]
1066	v _s (OPO) [14]
1026	v ₃ (BO ₄) [9]
971	v ₁ (PO ₄) [16]
947	v _s (BO ₃) [15]
895	v ₁ (BO ₄) [17,18]
689	δ(BOP) [17,18]

4. Sonuçlar ve Tartışma

Kolemanitten yola çıkarak CaBPO₅ (ICDD:89-7584) bileşiğinin katı-hal yöntemi ile sentezlenebileceği en uygun sıcaklık 1000 °C olarak belirlenmiş ve kolemanit'in sıcaklıkla yapısal değişiminin bu bileşiğin sentezinde etkin rol oynadığı görülmüştür. Yapısal karakterizasyon; x-ışınları toz kırınımı tekniği ile gerçekleştirilirken FTIR spektrumundaki yapıya ait fonksiyonel grupların varlığı, yapı oluşumunu desteklemektedir.

Kaynaklar

- [1] Velsko, S.P., Webb, M., Davis, L., Huang, D., Phase-matched harmonic generation in lithium triborate (LBO), **IEEE Journal of Quantum Electronics**, 27(9), 2182-2192, (1991).
- [2] Chen, C., Wu, Y., Li, R.J., The development of new NLO crystals in the borate series, **Crystal Growth**, 99, 790-798, (1990).
- [3] Fan, T.Y., Huang, C.E., Hu, B.Q., Eckhardt, R.C., Fan, R.C., Second harmonic generation and accurate index of refraction measurements in flux-grown KTiOPO₄, **Applied Optics**, 26, 2390-2394, (1987).
- [4] Duan, C.J., Li, W.F., Wu, X.Y., Chen, H.H., Yang, X.X., Zhao, J.T., Syntheses and X-ray Excited Luminescence Properties of Ba₃BP₃O₁₂, BaBPO₅ and Ba₃BPO₇, **Journal of Luminescence**, 117, 83-89, (2006).
- [5] Wells, A., Structural inorganic chemistry, 4th ed., **Oxford University Press**, Oxford, 851, (1975).
- [6] Bell, R.J. ve Carnevale, A., A structural model for B₂O₃ glass, **Philosophical Magazine Part B**, 43(3), 389-399, (1981).
- [7] Böhlhoff, V.R., Bambatjer, H.T.J., Hoffman, W., Die Kristallstruktur von HoCl₂-LaB₃, **Zeitschrift für Kristallographie**, 133, 386-3957, (1971).
- [8] Rulmont, A. ve Almou, M., Vibrational spectra of metaborates with infinite chain structure: LiBO₂, CaB₂O₄, SrB₂O₄, **Spectrochimia Acta Part A**, 45(5), 603-610, (1989)
- [9] Shi, Y., Liang, J.K., Zhang, H., Liu, Q.L., Chen, X.L., Yang, J.L., Zhuang, W.D. ve Rao, G.H., Crystal Structure and Thermal Decomposition Studies of Barium Borophosphate, BaBPO₅, **Journal of Solid State Chemistry**, 135, 43-51, (1998)

- [10] Raskar, D.B., Eckert, H., Ewald, B. ve Kniep, R., C, Characterization of local environments in crystalline borophosphates using single and double resonance NMR, **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, 34, 20-31, (2008).
- [11] Levesseur, A., Olazcuaga, R., Kbalá, M., Zahir, M., Hagenmuller, P. ve Couzi, M., Etudes électrique et Raman des verres des systèmes $B_2O_3 \cdot M_2O \cdot M_3PO_4$ (M=Li, Na), **Solid State Ionics**, 2, 205-213, (1981).
- [12] Güler, H., Gündoğmaz, G., Kurtuluş, F., Çelik, G. ve Gacanoğlu, Ş.S., Solid state synthesis of calcium borohydroxyapatite, **Solid State Sciences**, 13, 1916-1920, (2011).
- [13] Nakamoto, K., Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, **A Wiley-Interscience Publication**, John Wiley and Sons, (1986).
- [14] Gözel, G., Kızılyallı, M. ve Kniep, R., Characterization of a New Calcium Ultraphosphate, $Ca_3(P_5O_{14})_2$, **Journal of Solid State Chemistry**, 129 196-199, (1997).
- [15] Zhang, G., Wu, Y., Fu, P., Wang, G., Liu, H., Fan, G. ve Chen, C., A new sodium samarium borate $Na_3Sm_2(BO_3)_3$, **Journal of Physics and Chemistry of Solid**, 62, 145-149, (2002).
- [16] Shi, Y., Liang, J.K., Zhang, H., Yang, J., Zhuang, W.D. ve Rao, G.H., X-Ray Powder Diffraction and Vibrational Spectra Studies of Rare Earth Borophosphates, $Ln_7O_6(BO_3)(PO_4)_2$ (Ln=La, Nd, Gd, and Dy), **Journal of Solid State Chemistry**, 129, 45-52, (1997).
- [17] Baykal, A., Kızılyallı, M., Gözel, G. ve Kniep, R., Synthesis of Strontium Borophosphate, $SrBPO_5$ by Solid State and Hydrothermal Methods and Characterisation, **Crystal Research Technology**, 35, 247-254, (2000).
- [18] Baykal, A., ve Kızılyallı, M., X-ray powder diffraction and IR study of $NaMg(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot H_2O$ and $NH_4Mg(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot H_2O$, **Materials Science**, 35, 4621-4626, (2000).