

Araştırma Makalesi - Research Article

Cu Katkılı NaPO₃ Camlarının Sentez ve Karakterizasyonu

Serhat KESER^{1*}, Tankut ATEŞ², Ömer KAYĞILI²

Geliş / Received: 26/07/2019

Revize / Revised: 04/11/2019

Kabul / Accepted: 05/11/2019

ÖZ

Sunulan çalışma, NaPO₃ (sodyum metafosfat ya da sodyum fosfat) camlarının yapısal ve morfolojik özellikleri üzerinde, Cu katkısının etkilerinin incelenmesini amaçlamaktadır. Farklı oranlarda Cu katkısı içeren NaPO₃ camları 700 °C'de sentezlendi. Sentezlenen camların karakterizasyon işlemi Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR), X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile gerçekleştirildi. Üretilen numunelerin sahip oldukları tek fazın ortorombik kristal yapıdaki NaPO₃ olduğu belirlendi. Ayrıca, Cu katkısının üretilen sodyum fosfat camlarının kristalleşme miktarı, kristalit büyüklüğü ve örgü parametrelerinde önemli değişimlere sebep olduğu gözlemlendi. Üretilen sodyum fosfat camlarının morfolojisinin Cu katkılanmasıyla etkilendiği belirlendi.

Anahtar Kelimeler- X-Işını Kırınımı (Xrd), Ftır, Morfoloji, Cu Katkılama

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: serhatkeser@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-9678-1053>)

Kimya Bölümü, Fen Fakültesi, Fırat Üniversitesi 23119 Elazığ

²İletişim: tankut_ates@hotmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-4519-2953>)

Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Fırat Üniversitesi 23119 Elazığ

²İletişim: okaygili@firat.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-2321-1455>)

Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Fırat Üniversitesi 23119 Elazığ

Synthesis and Characterization of Cu-Doped NaPO₃ Glasses

ABSTRACT

The presented work has been aimed to investigate the effects of Cu-doping on the structural and morphologic properties of NaPO₃ (sodium metaphosphate or sodium phosphate) glasses. Cu-containing NaPO₃ glasses at different ratios were synthesized at 700 °C. The characterization process of the as-synthesized glasses was performed using Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It was determined that the single phase of the as-produced samples was the NaPO₃ with the orthorhombic crystal structure. Furthermore, it was observed that the Cu-addition caused significant variations in the amount of crystallinity, crystallite size and lattice parameters of the as-produced sodium phosphate glasses. It was determined that the morphology of the as-produced sodium phosphate glasses was affected by Cu-doping.

Keywords- X-Ray Diffraction (Xrd), Ftir, Morphology, Cu-Doping

I.GİRİŞ

Cam, inorganik malzemelerden yüksek sıcaklıklarda üretilen bir seramik çeşididir. Ancak bazı özellikleriyle seramik malzemelerden farklılık gösterirler. Örneğin seramikler üretim aşamasında eriyene kadar ısıtılırlar, sert ve bükülmez duruma kadar soğutulurlar ve kristal yapıdadırlar. Camlar ise kristal yapıya sahip olmayan, düzensiz ve erimiş inorganik yapıdadırlar. Kristal katılarda moleküller düzenli bir yapıda sıralanırken, camın yapısındaki moleküller katı olmalarında rağmen rastgele yönelimlere sahiptirler [1]. Cam çeşitleri; oksit camlar, oksit olmayan camlar ve metalik camlar olmak üzere üç ana başlık altında incelenmektedir. Fosfat camları, oksit camlar sınıfında yer almaktadırlar [1].

Fosfat camların yapısı tetrahedral (dörtüzlü) birimlerden oluşmaktadır. Fosfor (P), beş değerlikli bir atomdur ve bu nedenle dört oksijen (O) atomu P atomuyla köprü bağları yaparak dörtüzlü bir yapı oluşturur. Böylece oluşan birimin net yükü +1 olur. Bu tetrahedral yapının yük dengesi ancak O atomlarından birinin P atomuyla çift bağ yapmasıyla sağlanabilir [2].

Fosfat camları elde etmek için kullanılan fosfor pentaoksit (P_2O_5) kristal durumda üç farklı polimorfik yapıda oluşabilir: Tetragonal, heksagonal ve ortorombik. Bu kristal yapıların hepsi P/O tetrahedral yapılara sahiptir, ancak yapıdaki halkalar farklı miktarlarda dörtüzlü içermektedir [2].

Fosfat camları teknolojik bakımdan önemli malzemeler arasında yer almaktadırlar. Çünkü bu camlar düşük cam geçiş sıcaklığına, düşük optik dağılım özelliğine ve nispeten yüksek termal genleşme katsayılarına sahiptirler [3]. Yapılan araştırmalar sonucunda fosfat camlarının hava geçirmez contaların üretilmesinde ve bazı tıbbi uygulamalarda yüksek biyo-uyumlulukları nedeniyle kullanıldıkları belirlenmiştir [2].

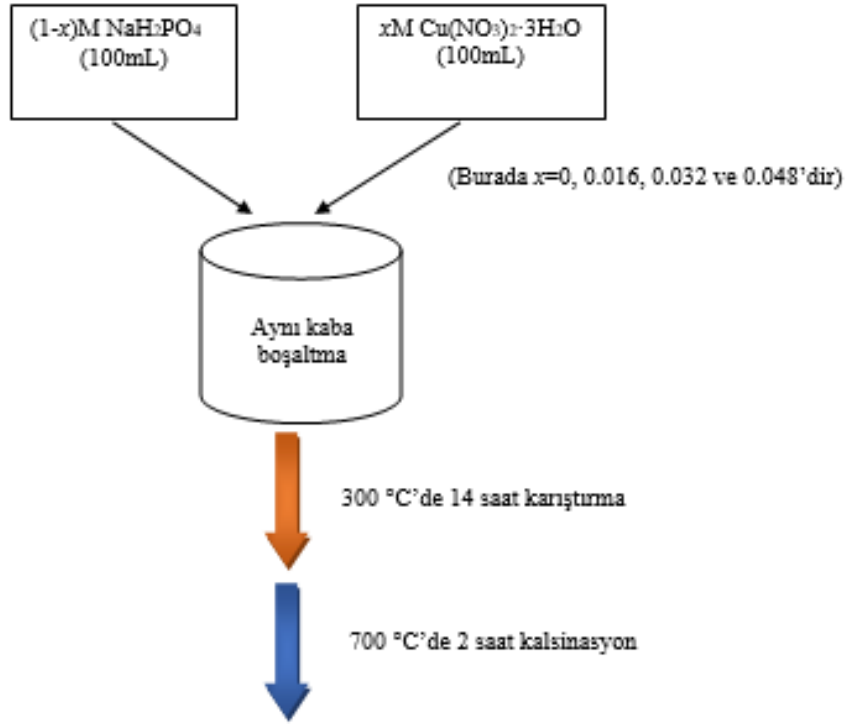
Ni, As, Sb, Sn ve Pb gibi çeşitli geçiş metalleri farklı oranlarda katılanmasının sodyum fosfat (sodyum metafosfat) camlarının karakteristik özellikleri üzerine etkilerinin araştırıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur. Ayrıca geçiş metali oksitleri, sodyum fosfat (sodyum metafosfat) camlarını renklendirmek için de sıklıkla kullanılmaktadırlar [4-6]. Bunlara ilave olarak; Li_2O katkısının sodyum fosfat camlarının yapısal ve termal özellikleri üzerine etkisi Jha ve diğerleri [7] tarafından araştırılmıştır. Te katkılı sodyum fosfat camının optik özellikleri, Sharma ve diğerleri [8] tarafından incelenmiştir. Amir [9], Pr_2O_3 , Nd_2O_3 ve Er_2O_3 katkılı sodyum fosfat camlarının üretimi ve karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Önceki çalışmamızda Ag katkısının sodyum fosfat camının yapısal özellikleri üzerine etkisinin araştırılması üzerinde durulmuştur [10].

Sunulan çalışmadaki temel amaç, farklı miktarlarda Cu katkılanmış sodyum fosfat camlarının üretilmesi ve yapılan katkıların bu camların yapısal ve morfolojik özelliklerini nasıl etkilediğini belirlemektir.

II.MATERYAL VE YÖNTEM

Numunelerin sentezlenmesinde, Sigma-Aldrich firmasından temin edilen sodyum fosfat monobazik dihidrat (NaH_2PO_4) ve bakır (II) nitrat trihidrat ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) kullanıldı. Cu katkısı 0, 1.6, 3.2 ve 4.8 at.% olacak biçimde yeterli miktarda alınan NaH_2PO_4 ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ kimyasalları saf suda çözündürüldü. Numuneler artan Cu miktarına göre sırasıyla C1, C2, C3 ve C4 olarak kodlandı. Toplam çözelti hacmi 200 mL olarak ayarlandı ve hazırlanan çözelti bir manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 300 °C sıcaklıkta 14 saat karıştırıldı. Buna müteakip bir kül fırını içerisinde 700 °C'de 2 saat kalsine edildi (Şekil 1).

Bruker D8 Advance cihazı yardımıyla numunelerin X-ışını kırınımı (XRD) desenleri kaydedildi. Perkin Elmer Spectrum One model spektrofotometre cihazı kullanılmak suretiyle her bir numuneye ait Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumu verisi, 4000–450 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kayda alındı. Morfolojik incelemelerin gerçekleştirilmesinde Oxford Inca Energy 350 model enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizörü ile bütünleşik çalışan JEOL JSM 7001F taramalı elektron mikroskobu kullanıldı.



Şekil 1. Sodyum fosfat camlarının sentez aşamaları

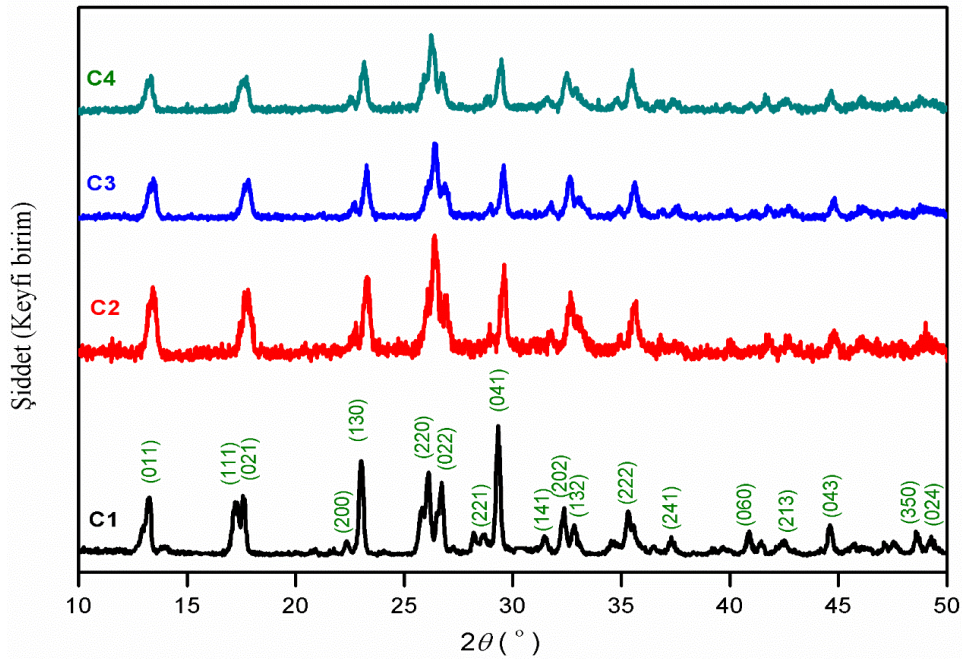
III.BULGULAR VE TARTIŞMA

A. X-Işını Kırınımı (XRD) Sonuçları

Üretilen sodyum fosfat camlarına ait X-ışını kırınımı (XRD) desenleri Şekil 2'de verilmiştir. Tüm numuneler için gözlemlenen piklerin tamamı ortorombik kristal yapıdaki sodyum fosfat (NaPO₃, JCPDS PDF No: 11-0648) fazına ait standart desenle mükemmel biçimde uyuşmaktadır. Numunelerin kristal yapıya sahip olmaları durumu uygulanan ısıl işlemin bir sonucudur. Zira iyi bilindiği üzere amorf yapıya sahip olan camların üretilmesinde en önemli parametre, eriyik haline getirilen camın kristalleşmesine mani olan ani soğutma işlemidir [11]. Üretilen numunelerin hiçbirinde de ani soğutma işlemi uygulanmaması, numunelerin kristalleşmesine imkân vermiştir. Cu ilaveli numunelerin hepsinde pik şiddetleri, katkısız numunelere nazaran oldukça düşüktür. Tablo 1 incelendiğinde Cu ilavesiyle bazı kristal düzlemlerin gözden kaybolduğu (özellikle (111) düzleminin) ve pik konumlarında kaymalar meydana geldiği açıkça görülmektedir. Ayrıca, her bir numunenin XRD deseninin tek bir fazdan müteşekkil olduğu ve numunelerin hiçbirinde herhangi bir ikincil faza rastlanmadığı görülmektedir ki bu da Cu'nun sodyum fosfat yapı içerisine nüfuz ettiğinin bir diğer göstergesi kabul edilebilir.

Tablo 1. Üretilen her bir numuneye ait d ve 2θ değerlerinin standart ile karşılaştırılması

JCPDS		C1		C2		C3		C4		
11-0648										
(hkl)	d (nm)	2θ (°)	d (nm)	2θ (°)	d (nm)	2θ (°)	d (nm)	2θ (°)	d (nm)	2θ (°)
(011)	0.6662	13.28	0.6677	13.25	0.6593	13.42	0.6583	13.44	0.6632	13.34
(111)	0.5101	17.37	0.5116	17.32	-	-	-	-	-	-
(021)	0.5021	17.65	0.5044	17.57	0.5024	17.64	0.4973	17.82	0.5018	17.66
(200)	0.3961	22.43	0.3980	22.32	0.3987	22.28	0.3923	22.65	0.3931	22.60
(130)	0.3860	23.02	0.3859	23.03	0.3818	23.28	0.3821	23.26	0.3837	23.16
(220)	0.3400	26.19	0.3410	26.11	0.3376	26.38	0.3371	26.42	0.3391	26.26
(022)	0.3330	26.75	0.3332	26.73	0.3312	26.90	0.3315	26.87	0.3325	26.79
(221)	0.3110	28.68	0.3112	28.66	0.3080	28.97	0.3078	28.99	0.3091	28.86
(041)	0.3041	29.35	0.3043	29.33	0.3016	29.60	0.3018	29.58	0.3032	29.44
(141)	0.2838	31.50	0.2840	31.47	0.2812	31.80	0.2813	31.78	0.2833	31.56
(202)	0.2764	32.37	0.2764	32.37	0.2736	32.70	0.2741	32.64	0.2754	32.48
(132)	0.2723	32.86	0.2726	32.83	0.2714	32.98	0.2709	33.04	0.2719	32.92
(222)	0.2548	35.19	0.2538	35.33	0.2516	35.66	0.2518	35.62	0.2542	35.28
(241)	0.2411	37.26	0.2408	37.31	-	-	0.2395	37.52	0.2406	37.34
(060)	0.2204	40.91	0.2205	40.89	0.2246	40.12	0.2250	40.04	0.2254	39.96
(213)	0.2128	42.44	0.2123	42.55	0.2122	42.58	0.2116	42.70	0.2118	42.66
(043)	0.2028	44.64	0.2030	44.61	0.2021	44.80	0.2021	44.82	0.2027	44.66
(350)	0.1870	48.65	0.1873	48.57	-	-	0.1866	48.76	0.1866	48.76
(024)	0.1849	49.24	0.1848	49.27	0.1857	49.02	-	-	0.1845	49.36



Şekil 2. Üretilen sodyum fosfat camlarının XRD desenleri

Ortorombik kristal yapıya ait örgü parametreleri (a , b ve c) ve birim hücre hacmi (V) değerleri sırasıyla aşağıdaki denklemler kullanılmak suretiyle elde edildi [12].

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

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

İlgili denklemlerdeki h , k ve l Miller indisleri ve d ise komşu iki düzlem arasındaki mesafeyi temsil eder. Tablo 2'den de açıkça görülebileceği üzere, Cu katkısıyla beraber üç örgü parametresinde de belirgin değişimler meydana gelmektedir. Tüm Cu katkılı numunelere ait örgü parametresi değerleri (dolayısıyla birim hücre hacimleri de) katkısız numuneye kıyasla daha küçüktür. Bu değişimler, katkılamanın kristal yapı üzerinde etkili olduğunun bir göstergesi kabul edilebilir. Kristalit büyüklüğü (D) ise Scherrer denklemi kullanılarak hesaplandı [12].

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Burada λ numune üzerine gönderilen X-ışınlarının dalga boyu, β yarı maksimumdaki tam pik genişliği ve θ ise Bragg açısıdır. Numunelerin kristalit büyüklüklerinde de yapılan katkıya bağlı olarak değişimler mevcuttur (Tablo 2).

Kristal yapı ile alakalı diğer bir önemli parametre olan kristalleşme yüzdesi ($X_c\%$), Denklem (4) yardımıyla hesaplanmıştır [13].

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

Burada $\sum A_C$ ve $\sum A_A$ terimleri sırasıyla, XRD deseninde gözlemlenen kristal ve amorf yapıları temsil eden pikler altında kalan toplam alanlardır. Tablo 2'deki sonuçlara bakılırsa, Cu katkılı numunelerin kristalleşmeleri birbirine yakındır fakat referans numuneye kıyasla çok düşüktür.

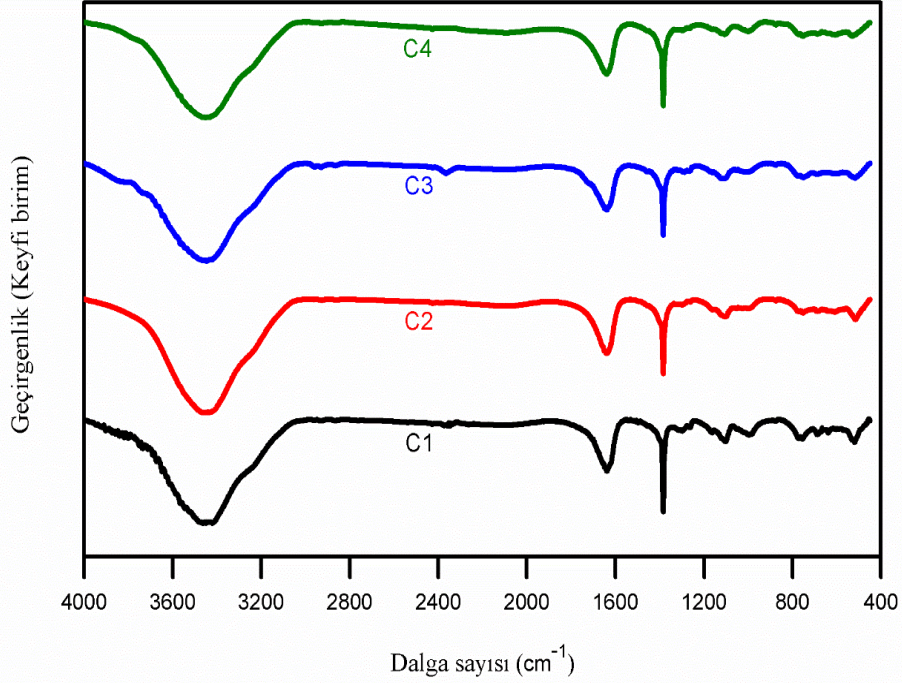
Tablo 2. Üretilen her bir numuneye ait kristal yapı parametrelerinin hesaplanan değerleri

Numune	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V (nm ³)	D (nm)	X_c (%)
C1	0.7895	1.3370	0.7710	0.8138	22.64	97.66
C2	0.7754	1.3156	0.7684	0.7839	23.25	80.27
C3	0.7752	1.3174	0.7672	0.7835	23.45	83.84
C4	0.7795	1.3213	0.7700	0.7931	21.13	81.01

B. FTIR Sonuçları

Şekil 3'de verilen FTIR spektrumlarında saptanan bantlar ve ilgili fonksiyonel gruplar şunlardır: 3460 ve 1638 cm⁻¹'de tespit edilen bantlar, numune tarafından adsorbe edilen su ile bağlantılıdır [14]. 1384, 1103 ve

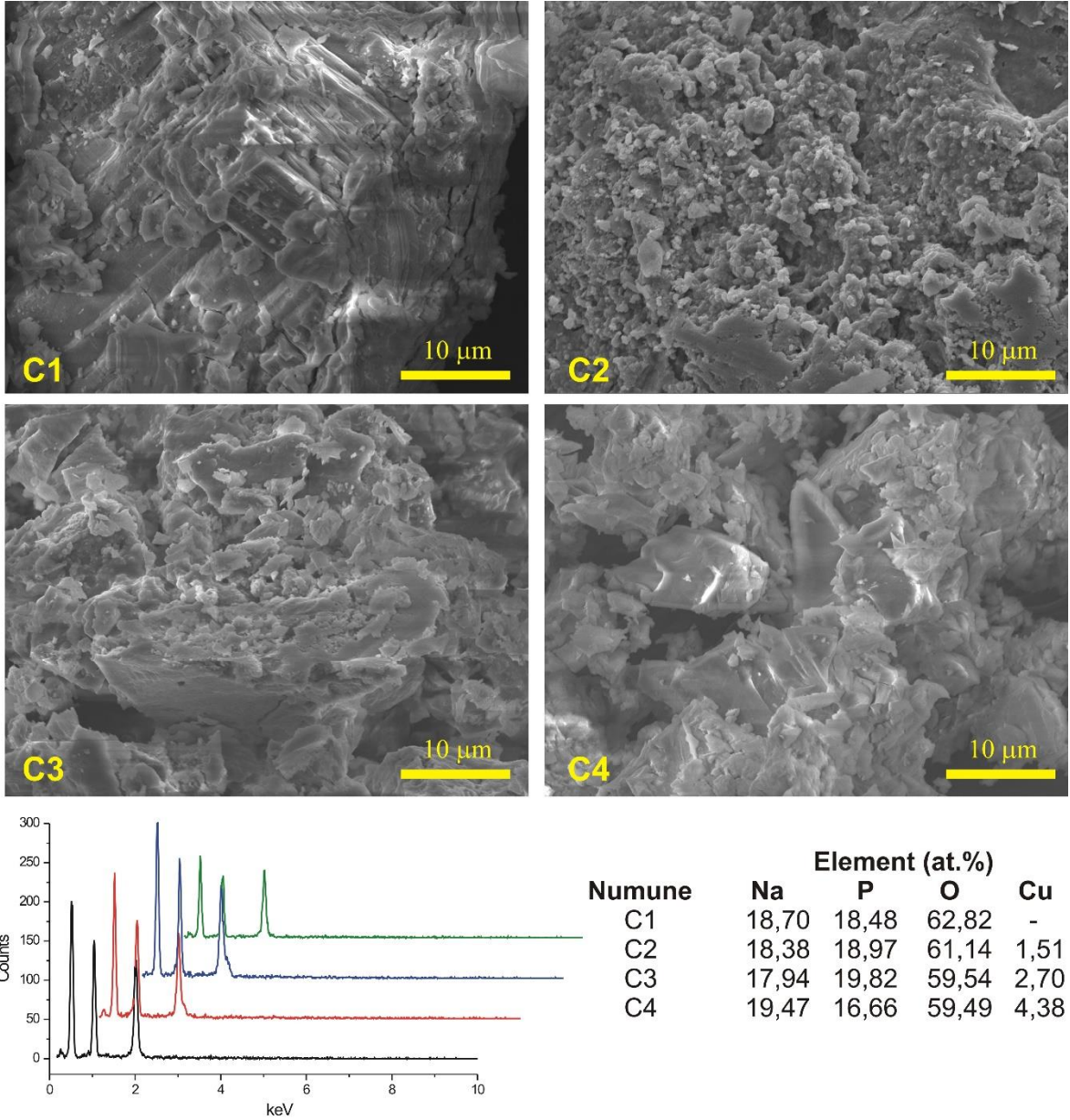
515 cm^{-1} 'de gözlemlenen bantlar ise fosfat grubuna ait simetrik gerilme titreşim modları ile ilişkilidir. Yine fosfat grubunun titreşim modları ile ilgili diğer bantlar 750 ve 997 cm^{-1} olarak gözlenmiştir [15-18]. FTIR sonuçları, tüm sentezlenen örnekler için fosfat yapısının oluşumunu destekler niteliktedir.



Şekil 3. Katkısız ve Cu-katkılı sodyum fosfat camlarına ait FTIR spektrumları

C. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Katkısız ve Cu-katkılı sodyum fosfat camlarının 2.500× büyütmede çekilen SEM fotoğrafları Şekil 4'de verilmiştir. Her bir numuneye ait SEM fotoğrafı birbirinden farklı olup, Cu katkısının morfoloji üzerinde etkili olduğunu açıkça göstermektedir. EDX analiz raporu, numunelerin içerisinde Na, P, O ve Cu (referans numune hariç) elementlerinin bulunduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca deneysel süreci destekler nitelikte, katkı miktarı arttıkça Cu miktarında bir artış da söz konusudur. Bahsi geçen elementler haricinde bir safsızlığa (veya kirliliğe) işaret eden herhangi elementin tespit edilememiş olması ise üretilen numunelerin %100 saf olduklarının önemli delilidir.



Şekil 4. Numunelerin SEM resimleri ve EDX sonuçları

IV. SONUÇ

Mevcut çalışmada, katkısız ve Cu-katkılı (1.6, 3.2 ve 4.8 at.%) NaPO_3 camları $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de üretilmiş olup, bunların karakterizasyonları XRD, FTIR, SEM ve EDX teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Cu-katkısının örgü parametreleri, kristalit büyüklüğü ve kristalleşme miktarı üzerine etkileri olduğu tespit edilmiştir. Şöyle ki, katkısız numuneye nazaran tüm Cu katkılı numunelere ait üç örgü parametresi değerlerinin daha küçük olduğu saptanmıştır ve kristalleşme miktarının ise yine referans numuneye kıyasla çok düşük olduğu gözlenmiştir. FTIR sonuçları, sodyum fosfat camlarının oluşumunu desteklemektedir. Numunelerin her birine ait morfolojinin bir diğerinden farklı olması katkılamanın morfoloji üzerinde etkili olduğuna bir işaret olarak kabul edilebilir. Elementel analiz raporları da her bir numunenin sentez sırasında belirlenen elementel bileşime sahip olduğunu ve Cu elementinin yapı içerisine beklendiği gibi artan miktarda nüfuz ettiğini doğrulamaktadır. İleriki çalışmalarda Cu-katkısının NaPO_3 camlarının elektriksel, termal ve optik özellikleri üzerine etkilerinin

incelenmesi de bu malzemelerin daha geniş ölçekte teknolojik olarak uygulanabilirliğinin doğrulanması açısından önemli olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Çetinkaya Çolak S. (2009). *Geçiş metal iyonları katkılı sodyum-fosfat camların elektrik, optik, yapısal, yüzeySEL ve termal özellikleri*. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [2] Yüce B. (2009). *Bor katkılı demir fosfat camlarının sentezi ve özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- [3] Hrajech, S. & Ferid, M. (2013). Synthesis, electrical and dielectric properties of $(\text{Na}_2\text{O})_{0.5}-(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.5}$ glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 577, 543-549.
- [4] Schlenz, H., Reinauer F., Glaum, R., Neufeind J., Brendebach, B. & Hormes, J. (2005). High-energy X-ray diffraction study of Ni-doped sodium metaphosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 1014-1019.
- [5] Moncke, D. & Ehrt D. (2004). Photoionization of As, Sb, Sn, and Pb in metaphosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 345&346, 319-322.
- [6] Zotov, N., Schlenz H., Brendebach B., Modrow H., Hormes, J., Reinauer, F., Glaum, R., Kirfel, A. & C. Paulmann, C. (2003). Effects of MnO-doping on the structure of sodium metaphosphate glasses. *Zeitschrift für Naturforschung*, 58a, 419-428.
- [7] Jha, P. K., Pandey, O. P. & Singh, K. (2015). Structure and crystallization kinetics of Li_2O modified sodium-phosphate glasses. *Journal of Molecular Structure*, 1094, 174-182.
- [8] Sharma S., De M. & Jana S. (2018). Terbium doped sodium phosphate glass: A strong green emitting glass. *Optik*, 154, 576-580.
- [9] Amir F. (2017). *Atomic-level structural studies of rare-earth doped sodium phosphate glasses using high energy X-ray diffraction and complementary techniques*, PhD Thesis, University of North Dakota, North Dakota.
- [10] Ateş T., Keser S. & Kaygılı Ö. (2019). Ag katkılı NaPO_3 camları: Sentez ve karakterizasyon. *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*. 8, 428-434.
- [11] Kaygılı Ö. (2005). *Radyasyonun cam-seramik maddelerin kristalleşme ve mekanik özellikleri üzerine etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [12] Cullity, B. D. (1978) *Elements of X-ray Diffraction*. 2nd Edition, Massachusetts, USA: Addison-Wesley Publishing Company, p. 102.
- [13] Kaygılı, O. (2014). Synthesis and characterization of $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ glass-ceramic. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 117, 223-227.
- [14] 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.
- [15] Jha, P. K., Pandey, O. P. & Singh, K. (2016). Non-isothermal crystallization kinetics of K_2O modified sodium-phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 440, 76-84.
- [16] 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.

- [17] 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.
- [18] 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.