



การศึกษาไอออนของโลหะแทรนซิชันในแก้วซิลิเกตโดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี



โดย

นางสาวกมลวรรณ สามกองงาม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีศึกษา แผนก ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโท

วิทยาศาสตร มหาวิทาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2559

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การศึกษาไอออนของโลหะแทรนซิชันในแก้วซิลิเกตโดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีศึกษา แผนก ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโท

วิทยาศาสตร มหาวิทาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2559

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

SPECTROSCOPIC STUDIES OF TRANSITION METAL IONS IN SILICATE GLASS



A Thesis Submitted in partial Fulfillment of Requirements

for Master of Science (CHEMICAL STUDIES)

Science Silpakorn University

Academic Year 2016

Copyright of Graduate School, Silpakorn University

หัวข้อ	การศึกษาไอออนของโลหะแทรนซิชันในแก้วซิลิเกตโดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี
โดย	กมลวรรณ สามกองงาม
สาขาวิชา	เคมีศึกษา แผนก ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโท
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รัชฎา บุญเต็ม

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปานใจ ธารทัศน์วงศ์)	
พิจารณาเห็นชอบโดย	
.....	ประธานกรรมการ
(อาจารย์ ดร. สุมนมัลย์ จันทร์เอี่ยม)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รัชฎา บุญเต็ม)	
.....	ผู้ทรงคุณวุฒิภายใน
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เพ็ญสิริ ชาตินิยม)	
.....	ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก
(รองศาสตราจารย์ ดร. ยุทธนา ตันติรุ่งโรจน์ชัย)	



57301201 : เคมีศึกษา แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโทบัณฑิต

คำสำคัญ : แก้วซิลิเกต/ การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

นางสาว กมลวรรณ สามกองงาม: การศึกษาไอออนของโลหะแทรนซิชันในแก้วซิลิเกตโดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รัชฎา บุญเต็ม

แก้วซิลิเกตถูกเตรียมโดยใช้ SiO_2 (จากซีเถ้าแอลบ), Na_2CO_3 , K_2CO_3 , ZnO , H_3BO_3 , Al_2O_3 หรือ Al ในสถานะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ ในสถานะออกซิไดซ์มีการใช้ Cr ได้ Cr-glass (สีเขียว), ใช้ Fe_2O_3 ได้ Fe-glass (สีเหลือง), Co ได้ Co-glass (สีน้ำเงินเข้ม), CuO ได้ Cu-glass (สีน้ำเงิน), Nd_2O_3 ได้ Nd-glass (สีฟ้าคราม) และ Er_2O_3 ได้ Er-glass (สีชมพู) ตามลำดับ ในสถานะรีดิวซ์มีการใช้ CuO , Fe_2O_3 และ $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ในการทำให้เกิดสีในแก้ว พบว่าแก้วที่เจือ CuO สีที่ได้อยู่ในช่วงสีน้ำเงินเข้มจนถึงสีฟ้าอ่อนที่มีอนุภาคสีแดงในเมทริกซ์ของแก้ว แก้วที่เจือ Fe_2O_3 สีที่ได้อยู่ในช่วงสีเขียวเข้มมาจนถึงสีฟ้าอมเขียว และแก้วที่เจือ $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ สีที่ได้อยู่ในช่วงสีฟ้าอมเขียวจนถึงสีแดงอิฐ สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของตัวอย่างแก้วสีมีค่าสูงกว่าแก้วไม่มีสี และพบว่าถ้า mol $\text{Al}/\text{mol SiO}_2$ มีค่าสูงขึ้นจะทำให้สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนต่ำลง จากผลการศึกษาด้วยอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีพบลักษณะจำเพาะของการสั่นของพันธะที่สอดคล้องกับแก้วซิลิเกตอื่นๆ ศึกษาการเกิด d-d transition และ f-f transition ของไอออนโลหะในเมทริกซ์ของแก้วจากข้อมูลการดูดกลืนแสงของแก้วสีในช่วงวิซิเบิล ข้อมูลจากรามานสเปกโตรสโกปีระบุว่าอนุภาคสีแดงในเนื้อแก้วของตัวอย่าง $\text{Cu}(4)$ (แก้วที่เจือด้วย CuO ในสถานะรีดิวซ์) คือ Cu_2O จากข้อมูล XANES พบ Cr^{3+} ใน Cr-glass, Fe^{3+} ใน Fe-glass, Co^{2+} ใน Co-glass, $\text{Cu}^{2+}+\text{Cu}^+$ (มีปริมาณของ Cu^+ มากกว่า) ใน Cu-glass, Nd^{3+} ใน Nd-glass และ Er^{3+} ใน Er-glass ในสถานะรีดิวซ์ แก้วที่เจือด้วย CuO มีปริมาณของ Cu^+ มากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณตัวรีดิวซ์ และตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe_2O_3 มีปริมาณ Fe^{2+} ผสมอยู่กับ Fe^{3+} และปริมาณ Fe^{2+} มีเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวรีดิวซ์ สำหรับตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ มีปริมาณ $\text{Cu}^{2+}+\text{Cu}^+$ ผสมกันทั้งในกรณีที่มีการเติมและไม่เติมอลูมิเนียม สำหรับในกรณีที่มีการเติมอลูมิเนียมพบว่าปริมาณของ Cu^+ ในแก้วเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่ม mol $\text{Fe}/\text{mol Cu}$ ในตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ในสถานะที่ไม่มีการเติมอลูมิเนียมจะพบว่าเหล็กส่วนใหญ่อยู่ในรูปของ Fe^{3+} แต่ถ้ามีการเติมอลูมิเนียมจะพบเหล็กจะอยู่ในรูปของ Fe^{2+} มากกว่า จากข้อมูล EXAFS ของแก้วที่เจือด้วย CuO (ในสถานะออกซิไดซ์) พบ Cu^{2+} ล้อมรอบด้วยออกซิเจน 4 อะตอม ในรูปแบบทรงสี่หน้า มีความยาวพันธะของ Cu-O เท่ากับ 1.88 Å ในขณะที่แก้วที่เจือด้วย CuO (ในสถานะรีดิวซ์) พบ Cu^+ ล้อมรอบด้วยออกซิเจน 2 อะตอม ในรูปแบบเส้นตรง มีความยาวพันธะของ Cu-O อยู่ในช่วง 1.83-1.87 Å สำหรับข้อมูล EXAFS ของแก้วที่เจือด้วย Fe_2O_3 (ในสถานะออกซิไดซ์) fit ได้ดีกับข้อมูลของ Fe_2O_3 และ Fe_3O_4 ในขณะที่แก้วที่เจือด้วย Fe_2O_3 (ในสถานะรีดิวซ์) ข้อมูล EXAFS สามารถนำมา fit ได้ดีกับข้อมูลของ Fe_3O_4

57301201 : Major (CHEMICAL STUDIES)

Keyword : SILICATE GLASS/ X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY

MISS Kamolwan SAMKONGNGAM: Spectroscopic Studies of Transition Metal Ions in Silicate Glass Thesis advisor : Assistant Professor Radchada Buntem, Ph.D.

The silicate glass was prepared by SiO_2 (from rice husk ash), Na_2CO_3 , K_2CO_3 , ZnO , H_3BO_3 , CaO and Al_2O_3 or Al in oxidized and reduced atmosphere. In the oxidized atmosphere (OA), Cr, Fe_2O_3 , Co, CuO, Nd_2O_3 and Er_2O_3 were used as coloring agents to obtain Cr-glass (green), Fe-glass (yellow), Co-glass (deep blue), Cu-glass (blue), Nd-glass (pale blue) and Er-glass (pink) respectively. In the reduced atmosphere (RA), CuO, Fe_2O_3 and $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ were used as the colorants. The color of the glass was ranged from dark blue to pale blue with red particles in the glass matrix (doped with CuO), olive green to greenish blue (doped with Fe_2O_3) and greenish blue to brick-red (doped with $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$) depending on the amount of CuO, Fe_2O_3 and reducing agent. The expansion coefficients of colored glass were higher than that of colorless glass. The higher the molar ratio Al to silica results in the lower the expansion coefficient of the glass. From IR spectroscopy, the finger prints of the bond vibrations in the glass samples correspond to those found in another silicate glass. The d-d and f-f transitions of the transition metal ion in the glass matrix were analyzed using visible absorption data. The red particles in the CuO doped glass in reduced atmosphere (Cu(4)) are Cu_2O as evidenced by Raman spectroscopy. From XANES data, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+}$ (with higher amount of Cu^+), Nd^{3+} and Er^{3+} were found in Cr-glass, Fe-glass, Co-glass, Cu-glass, Nd-glass and Er-glass respectively. In the reduced atmosphere, the amount of Cu^+ was increased in CuO doped glass when the amount of reducing agent was increased. The mixture of Fe^{2+} and Fe^{3+} was also found in Fe_2O_3 doped glass and the amount of Fe^{2+} was increased with increasing the amount of reducing agent. For $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ doped glass, copper ions exist in the glass matrix in the form of Cu^{2+} and Cu^+ in the presence and absence of Al. In the presence of Al, the amount of Cu^+ in the mixed-metal ion doped glass was increased with increasing the iron to copper the molar ratio. In the absence of Al, most iron exists in the form of Fe^{3+} . While in the presence of Al, Fe^{2+} was mainly found. From the EXAFS data of CuO doped glass (OA), Cu^{2+} is surrounded by four oxygen in a tetrahedral geometry with Cu-O distance of 1.88 Å. While CuO doped glass (RA), Cu^+ is surrounded by two oxygen in a linear geometry with Cu-O distance of 1.83-1.87 Å. In Fe_2O_3 doped glass (OA), the two best fit models are Fe_2O_3 and Fe_3O_4 . While the best fit model for Fe_2O_3 doped glass (RA) was Fe_3O_4 .

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีเพราะได้รับความกรุณาจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รัชฎา บุญเต็ม ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ให้ความช่วยเหลือและให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อผู้วิจัย รวมทั้งอาจารย์ ดร. สุมนมาลย์ จันทร์เอี่ยม ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. ยุทธนา ตันติรุ่งโรจน์ชัย ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เพ็ญสิริ ชาตินิยม ผู้ทรงคุณวุฒิภายใน ที่กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำ และข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์แก่ผู้วิจัย ส่งผลให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ถูกต้องและสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมีทุกท่านที่ได้ให้ความรู้และความช่วยเหลือผู้วิจัยตลอดระยะเวลาในการศึกษา ตลอดจนเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการทำงานวิจัยมาโดยตลอด และขอขอบคุณทุกคนที่ให้ความช่วยเหลือในงานวิจัยฉบับนี้

สุดท้ายนี้คุณค่าและคุณประโยชน์ของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบเพื่อตอบแทนพระคุณของคุณพ่อชัยวัฒน์ สามกองงาม คุณแม่พัชรา สามกองงาม และคุณลุงสมทรง สามกองงาม ที่ให้การสนับสนุนและส่งเสริมการทำงานของผู้วิจัยในทุกๆ ด้าน

กมลวรรณ สามกองงาม

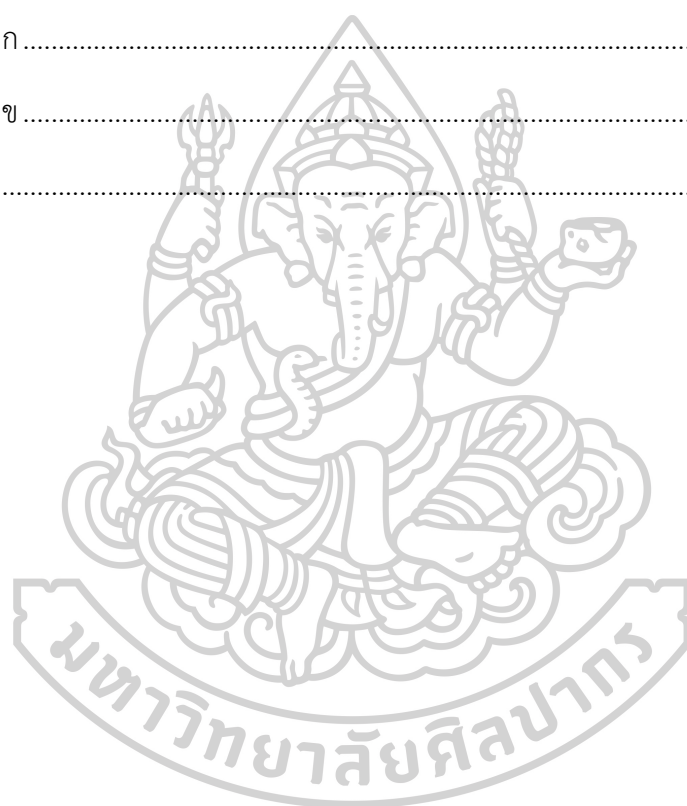


สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูป.....	ฉุ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 สมมติฐานของงานวิจัย.....	2
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.5 ขั้นตอนของงานวิจัย.....	3
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
1.7 นิยามศัพท์เฉพาะ.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 แก้ว 6	
2.2 การศึกษาค่าการขยายตัวเชิงความร้อน (Coefficient of thermal expansion; COE).....	8
2.3 การศึกษาด้วยเทคนิค FT-IR spectroscopy.....	10
2.4 การศึกษาด้วยเทคนิค Visible spectroscopy	11
2.5 การศึกษาด้วยเทคนิค Raman spectroscopy	13
2.6 การศึกษาด้วยเทคนิค X-ray absorption spectroscopy (XAS).....	14

บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	22
3.1 สารเคมี อุปกรณ์ และเครื่องมือวิเคราะห์.....	22
3.2 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	23
3.2.1 การเตรียมซี้เถ้าแกลบ.....	23
3.2.2 การเตรียมแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันต่างๆ ในสภาวะออกซิไดซ์.....	24
3.2.3 การเตรียมแก้วสีที่เจือด้วย CuO, Fe ₂ O ₃ และ CuO+Fe ₂ O ₃ สภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ 27	
3.2.4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพของแก้วสี.....	28
3.2.5 การศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-ray absorption spectroscopy).....	28
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลการทดลอง.....	33
4.1 การเตรียมซี้เถ้าแกลบ.....	33
4.2 การเตรียมแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันต่างๆ ในสภาวะออกซิไดซ์.....	33
4.3 การเตรียมแก้วสีที่เจือด้วย CuO, Fe ₂ O ₃ และ CuO+Fe ₂ O ₃ สภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์.....	34
4.4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพของแก้วสี.....	37
4.4.1 ค่าการขยายตัวเชิงความร้อน.....	37
4.4.2 Infrared Spectroscopy.....	40
4.4.3 Visible spectroscopy.....	41
4.4.4 Raman spectroscopy.....	46
4.5 การศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-ray absorption spectroscopy).....	47
4.5.1 X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วยโลหะทรานซิชันในสภาวะออกซิไดซ์.....	47
4.5.2 X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO, Fe ₂ O ₃ และ CuO+Fe ₂ O ₃ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์.....	54
4.5.3 Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO, Fe ₂ O ₃ และ CuO+Fe ₂ O ₃ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์.....	62

บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย.....	77
5.1 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย.....	77
5.2 ข้อจำกัดในงานวิจัย.....	79
5.3 ข้อเสนอแนะจากงานวิจัย.....	79
รายการอ้างอิง.....	80
ภาคผนวก.....	84
ภาคผนวก ก.....	85
ภาคผนวก ข.....	103
ประวัติผู้เขียน.....	106



สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 2.1	ค่าการขยายตัวเชิงความร้อนของแก้วแต่ละชนิด	9
ตารางที่ 2.2	ตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันของตัวอย่างแก้ว.....	11
ตารางที่ 2.3	เลขออกซิเดชันเฉลี่ยของแมงกานีสไอออนในตัวอย่าง LGSM	18
ตารางที่ 2.4	ค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุดของการ fit (best-fit parameter) สำหรับลูกปิดแก้ว	20
ตารางที่ 3.1	องค์ประกอบของสารเคมีที่นำมาผสมกับซีเถ้าเคลือบสำหรับทำแก้ว	24
ตารางที่ 3.2	ชนิดของโลหะแทรนซิชันที่ทำให้เกิดแก้วสี.....	25
ตารางที่ 3.3	ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแก้วสีที่เจือ CuO.....	27
ตารางที่ 3.4	ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแก้วสีที่เจือ Fe ₂ O ₃	27
ตารางที่ 3.5	ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแก้วสีที่เจือ CuO+Fe ₂ O ₃	28
ตารางที่ 3.6	absorption edge สำหรับ reference ของตัวอย่างแก้วและสารมาตรฐาน	29
ตารางที่ 3.7	ค่าพารามิเตอร์และชนิดของสารมาตรฐานที่ใช้ในการวัด XANES	30
ตารางที่ 3.8	ค่าพารามิเตอร์และชนิดของสารมาตรฐานที่ใช้ในการวัด EXAFS.....	31
ตารางที่ 4.1	ค่าสัมประสิทธิ์ค่าการขยายตัวเชิงความร้อน, อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน และอุณหภูมิอ่อนตัวของแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะแทรนซิชันต่างๆ ในสภาวะออกซิไดซ์ ..	38
ตารางที่ 4.2	ค่าสัมประสิทธิ์ค่าการขยายตัวเชิงความร้อน อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน และอุณหภูมิอ่อนตัวของแก้วสีที่เจือด้วย CuO, Fe ₂ O ₃ และ CuO+Fe ₂ O ₃ ในสภาวะออกซิไดซ์ และรีดิวซ์	39
ตารางที่ 4.3	ตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันของตัวอย่างแก้ว.....	41
ตารางที่ 4.4	ตำแหน่งขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของ Cr-glass กับสารมาตรฐาน	48
ตารางที่ 4.5	ตำแหน่งขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของ Fe-glass กับสารมาตรฐาน.....	49
ตารางที่ 4.6	ตำแหน่งขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของ Co-glass กับสารมาตรฐาน	50
ตารางที่ 4.7	ตำแหน่งขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ของ Cu-glass กับสารมาตรฐาน.....	51
ตารางที่ 4.8	เลขออกซิเดชันเฉลี่ยของคอปเปอร์ไอออนในตัวอย่างแก้ว Cu-glass	52

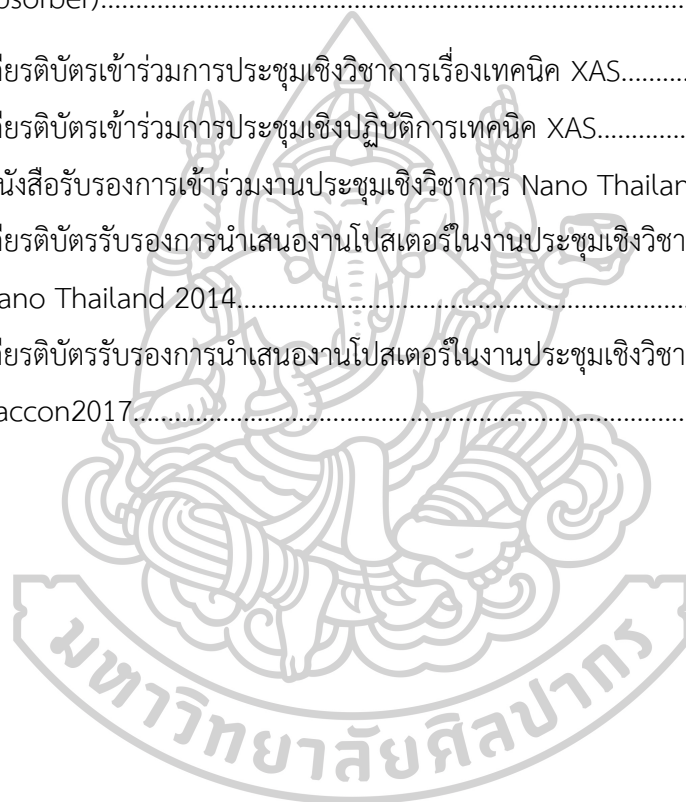
ตารางที่ 4.9	ตำแหน่งขบวนการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของ Nd-glass กับสารมาตรฐาน.....	53
ตารางที่ 4.10	ตำแหน่งขบวนการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของ Er-glass กับสารมาตรฐาน.....	53
ตารางที่ 4.11	ตำแหน่งขบวนการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO กับ สารมาตรฐาน	55
ตารางที่ 4.12	เลขออกซิเดชันเฉลี่ยของคอปเปอร์ไอออนในตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO	56
ตารางที่ 4.13	ตำแหน่งขบวนการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe ₂ O ₃ กับ สารมาตรฐาน	57
ตารางที่ 4.14	ปริมาณเหล็กไอออนและค่าเฉลี่ยเลขออกซิเดชันในตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe ₂ O ₃ ...	58
ตารางที่ 4.15	ตำแหน่งขบวนการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO+Fe ₂ O ₃ กับ สารมาตรฐานคอปเปอร์และสารมาตรฐานเหล็ก	61
ตารางที่ 4.16	ปริมาณคอปเปอร์ไอออนและค่าเฉลี่ยเลขออกซิเดชันในตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO+Fe ₂ O ₃	61
ตารางที่ 4.17	ปริมาณเหล็กไอออนและค่าเฉลี่ยเลขออกซิเดชันในตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO+Fe ₂ O ₃	62
ตารางที่ 4.18	ค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุดในการ fit ข้อมูลตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO เทียบกับ ข้อมูลของ Cu ₂ O	64
ตารางที่ 4.19	ค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุดในการ fit ข้อมูลตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO เทียบกับ ข้อมูลของ CuO.....	66
ตารางที่ 4.20	ค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุดในการ fit ข้อมูลตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe ₂ O ₃ เทียบกับ ข้อมูลของ FeO.....	69
ตารางที่ 4.21	ค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุดในการ fit ข้อมูลตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe ₂ O ₃ เทียบกับ ข้อมูลของ Fe ₂ O ₃	71
ตารางที่ 4.22	ค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุดในการ fit ข้อมูลตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe ₂ O ₃ เทียบกับ ข้อมูลของ Fe ₃ O ₄ (Fe ³⁺ _{tetrahedral} เป็น absorber).....	74
ตารางที่ 4.23	ค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุดในการ fit ข้อมูลตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe ₂ O ₃ เทียบกับ ข้อมูลของ Fe ₃ O ₄ (Fe ³⁺ _{octahedral} + Fe ²⁺ _{octahedral} เป็น absorber).....	76

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างเปรียบเทียบ	6
รูปที่ 2.2 รูปแบบการสั่นพื้นฐานของโมเลกุล	10
รูปที่ 2.3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงยูวี-วิซิเบิลของแก้วโซดาไลม์ซิลิเกตที่เจือโลหะเออร์เปียม 12	12
รูปที่ 2.4 สเปกตรัมรามานของแร่ cuprite	13
รูปที่ 2.5 กลไกการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมที่ชั้นการดูดกลืน K (K-edge absorption).....	14
รูปที่ 2.6 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมในโครงสร้าง XANES และ EXAFS.....	16
รูปที่ 2.7 XANES สเปกตรัมของตัวอย่างลูกปัดแก้ว TT, PKT, NY และ KT กับสารมาตรฐาน	19
รูปที่ 2.8 สเปกตรัมการ fit ของตัวอย่าง KT เทียบกับข้อมูลโมเดล Cuprite และ FCC ของโลหะ คอปเปอร์	20
รูปที่ 3.1 แสดงขั้นตอนในการเตรียมแก้วสีที่เจือด้วยโลหะแทรนซิชัน	26
รูปที่ 3.2 แผ่นพลาสติกใสที่เจาะรู	29
รูปที่ 4.1 ตัวอย่างแก้วสีในสภาวะออกซิไดซ์.....	34
รูปที่ 4.2 แก้วสีที่เจือด้วย CuO ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์	35
รูปที่ 4.3 แก้วสีที่เจือด้วย Fe ₂ O ₃ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์	36
รูปที่ 4.4 แก้วสีที่เจือด้วย CuO+Fe ₂ O ₃ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์.....	36
รูปที่ 4.5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของตัวอย่างแก้ว	40
รูปที่ 4.6 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิซิเบิลของ Cr-glass	42
รูปที่ 4.7 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิซิเบิลของ Fe-glass	42
รูปที่ 4.8 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิซิเบิลของ Co-glass	43
รูปที่ 4.9 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิซิเบิลของ Cu-glass	44
รูปที่ 4.10 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิซิเบิลของ Nd-glass.....	45
รูปที่ 4.11 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิซิเบิลของ Er-glass.....	46

รูปที่ 4.12	สเปกตรัมรามานของตัวอย่างแก้ว Cu(4) กับ Cu ₂ O.....	46
รูปที่ 4.13	XANES spectrum ของ Cr-glass กับสารมาตรฐาน	48
รูปที่ 4.14	XANES spectrum ของ Fe-glass กับสารมาตรฐาน	49
รูปที่ 4.15	XANES spectrum ของ Co-glass กับสารมาตรฐาน	50
รูปที่ 4.16	XANES spectrum ของ Cu-glass กับสารมาตรฐาน	51
รูปที่ 4.17	XANES spectrum ของ Nd-glass กับสารมาตรฐาน	52
รูปที่ 4.18	XANES spectrum ของ Er-glass กับสารมาตรฐาน	53
รูปที่ 4.19	XANES spectrum ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO กับสารมาตรฐาน.....	55
รูปที่ 4.20	XANES spectrum ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe ₂ O ₃ กับสารมาตรฐาน	57
รูปที่ 4.21	XANES spectrum ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO+Fe ₂ O ₃ กับ สารมาตรฐานคอปเปอร์	60
รูปที่ 4.22	XANES spectrum ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO+Fe ₂ O ₃ กับสารมาตรฐานเหล็ก ..	60
รูปที่ 4.23	โครงสร้างของ Cuprite (Cu ₂ O).....	62
รูปที่ 4.24	สเปกตรัม Fourier-transformed EXAFS และเส้น best-fit ของตัวอย่างแก้ว ที่เจือด้วย CuO เทียบกับข้อมูลของ Cu ₂ O	63
รูปที่ 4.25	โครงสร้างของ Tenorite (CuO).....	64
รูปที่ 4.26	สเปกตรัม Fourier-transformed EXAFS และเส้น best-fit ของตัวอย่างแก้ว ที่เจือด้วย CuO เทียบกับข้อมูลของ CuO.....	65
รูปที่ 4.27	โครงสร้างของ Wüstite (FeO).....	66
รูปที่ 4.28	สเปกตรัม Fourier-transformed EXAFS และเส้น best-fit ของตัวอย่างแก้ว ที่เจือด้วย Fe ₂ O ₃ เทียบกับข้อมูลของ FeO.....	68
รูปที่ 4.29	โครงสร้างของ Hematite (Fe ₂ O ₃).....	69
รูปที่ 4.30	สเปกตรัม Fourier-transformed EXAFS และเส้น best-fit ของตัวอย่างแก้ว ที่เจือด้วย Fe ₂ O ₃ เทียบกับข้อมูลของ Fe ₂ O ₃	70

รูปที่ 4.31	โครงสร้างของ magnetite (Fe_3O_4)	71
รูปที่ 4.32	สเปกตรัม Fourier-transformed EXAFS และเส้น best-fit ของตัวอย่างแก้ว ที่เจือด้วย Fe_2O_3 เทียบกับข้อมูลของ Fe_3O_4 (Fe^{3+} tetrahedral เป็น absorber).....	73
รูปที่ 4.33	สเปกตรัม Fourier-transformed EXAFS และเส้น best-fit ของตัวอย่างแก้ว ที่เจือด้วย Fe_2O_3 เทียบกับข้อมูลของ Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{3+}_{\text{octahedral}} + \text{Fe}^{2+}_{\text{octahedral}}$ เป็น absorber).....	75
รูปที่ ข.1	เกียรติบัตรเข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการเรื่องเทคนิค XAS.....	103
รูปที่ ข.2	เกียรติบัตรเข้าร่วมการประชุมเชิงปฏิบัติการเทคนิค XAS.....	103
รูปที่ ข.3	หนังสือรับรองการเข้าร่วมงานประชุมเชิงวิชาการ Nano Thailand 2014.....	104
รูปที่ ข.4	เกียรติบัตรรับรองการนำเสนองานโปสเตอร์ในงานประชุมเชิงวิชาการ Nano Thailand 2014.....	104
รูปที่ ข.5	เกียรติบัตรรับรองการนำเสนองานโปสเตอร์ในงานประชุมเชิงวิชาการ Paccon2017.....	105



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

แก้วซิลิเกต (silicate glass) เป็นแก้วออกไซด์ที่รู้จักกันอย่างกว้างขวาง และนำไปใช้งานต่างๆ เช่น บรรจุภัณฑ์ วัสดุฉนวน อุปกรณ์ไฟฟ้า หรือวัสดุทางชีวภาพที่ใช้ในทางการแพทย์ เนื่องจากแก้วไม่มีการก่อตัวเป็นผลึก มีความโปร่งใส และทนต่อความร้อนสูง [1] ซิลิกาเป็นวัตถุดิบหลักในการเตรียมแก้ว ซึ่งโดยทั่วไปผลิตจากทราย แต่จากการศึกษาพบว่าแก้วเป็นของเหลือทิ้งทางการเกษตรที่มีซิลิกาในปริมาณที่น่าสนใจ และซิลิกาที่ผลิตจากแก้วจะมีสารเจือปนที่เป็นไอออนของโลหะในปริมาณน้อย ในอดีตแก้วจะถูกนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า ในขณะที่ซีเมนต์แก้วซึ่งมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบสูงกว่า 90 % โดยมวล ไม่ถูกนำมาใช้ให้เกิดประโยชน์ แต่ในระยะต่อมาได้มีการนำแก้วมาใช้ทำแก้ว [2] สำหรับประเทศไทยซึ่งเป็นประเทศเกษตรกรรมมีแก้วที่เหลือทิ้งหลายล้านตันต่อปี การทำแก้วจากแก้วมีข้อได้เปรียบหลายประการทั้งในแง่ปริมาณและราคาของวัตถุดิบ

การเกิดสีของวัตถุดิบดูดกลืนแสงที่บางช่วงคลื่น และปล่อยแสงช่วงคลื่นอื่นออกมา แสงที่ถูกปล่อยออกมาจะทำให้เกิดสีของวัตถุดิบ ความยาวคลื่นของแสงที่ถูกดูดกลืนจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีและลักษณะโครงสร้างผลึกของวัตถุดิบ ซึ่งการเกิดสีของแก้วเกิดจากการเจือไอออนของโลหะทรานซิชัน เช่น โครเมียม (Cr) โคบอลต์ (Co) เหล็ก (Fe) และทองแดง (Cu) ที่เป็นไอออนของธาตุในกลุ่ม d-block โดยไอออนเหล่านี้จะมี d-orbital ที่มีอิเล็กตรอนบรรจุไม่เต็ม จะทำให้เกิด d-d transition ของอิเล็กตรอนในไอออนโลหะที่ล้อมรอบด้วยออกซิเจนในเมทริกซ์ของแก้ว และสำหรับไอออนของธาตุทรานซิชันในกลุ่ม f-block เช่น นีโอไดเมียม (Nd) และเออร์เบียม (Er) จะมี f-orbital ที่มีอิเล็กตรอนบรรจุไม่เต็ม จะทำให้เกิด f-f transition ของอิเล็กตรอนในไอออนโลหะ เช่นเดียวกับธาตุในกลุ่ม d-block [3, 4] ในกระบวนการหลอมแก้ว ไอออนของโลหะทรานซิชันสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน [5] ซึ่งสามารถศึกษาการเปลี่ยนแปลงนี้โดยใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) [6] และสามารถศึกษาระยะห่างระหว่างไอออนของโลหะทรานซิชันกับอะตอมข้างเคียงโดยการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) [7]

ในงานวิจัยนี้ทำการเตรียมแก้วสีที่เจือด้วยโลหะและออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน คือ Cr, Fe₂O₃, Co, CuO, Nd₂O₃ และ Er₂O₃ โดยใช้ซิลิกาจากแกลบเป็นวัตถุดิบ และมีการเติมสารประกอบอื่นๆในการหลอมแก้ว ทำการเผาแก้วโดยใช้ 2 สภาวะ คือ สภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ ซึ่งจะแบ่งการเตรียมแก้วสีเป็น 2 กลุ่ม คือ แก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันต่างๆ ในสภาวะออกซิไดซ์ และแก้วสีที่เจือด้วย CuO, Fe₂O₃ และ CuO+Fe₂O₃ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ นำแก้วสีที่ได้มาศึกษาสมบัติทางกายภาพอื่นๆ เช่น ศึกษาสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน (Coefficient of thermal Expansion, COE) เพื่อเปรียบเทียบกับแก้วที่ได้จากงานวิจัยอื่น, ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของสารโดยใช้เทคนิค IR spectroscopy, ศึกษา d-d transition และ f-f transition โดยใช้เทคนิค visible spectroscopy, ศึกษาค่า Raman shift ของตัวอย่างแก้ว Cu(4) เทียบกับสารมาตรฐาน Cu₂O โดยใช้เทคนิค Raman spectroscopy, ศึกษาเลขออกซิเดชันของไอออนในตัวอย่างแก้ว โดยใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) และศึกษาความยาวพันธะระหว่างไอออนของโลหะทรานซิชันกับไอออนข้างเคียง โดยใช้เทคนิควัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาการเตรียมแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันต่างๆ ในสภาวะออกซิไดซ์
2. ศึกษาการเตรียมแก้วสีที่เจือด้วย CuO, Fe₂O₃ และ CuO+Fe₂O₃ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์
3. ศึกษาการดูดกลืนแสงของแก้วสีโดยใช้เทคนิค visible spectroscopy
4. ศึกษาเลขออกซิเดชันและสภาพแวดล้อมของไอออนโลหะทรานซิชันในแก้วสีโดยใช้เทคนิค X-ray absorption spectroscopy

1.3 สมมติฐานของงานวิจัย

เลขออกซิเดชันและสภาพแวดล้อมของไอออนโลหะทรานซิชันมีผลต่อการเกิดสีในแก้วสีที่เกิด

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาหาอัตราส่วนที่เหมาะสมของ SiO₂ (ที่ได้จากการเผาแกลบ) Na₂CO₃, K₂CO₃, ZnO, H₃BO₃, CaO, Al₂O₃ หรือ Al ทำการเผาแก้วโดยใช้ 2 สภาวะคือ สภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์

ในสภาวะออกซิไดซ์ จะใช้ Cr, Fe₂O₃, Co, CuO, Nd₂O₃ และ Er₂O₃ ในการทำให้เกิดสีในแก้ว และในสภาวะรีดิวซ์ใช้ CuO, Fe₂O₃ และ CuO+Fe₂O₃ ในการทำให้เกิดสีในแก้ว

2. ศึกษาสมบัติทางกายภาพของตัวอย่างแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันต่างๆ ในสภาวะออกซิไดซ์ และตัวอย่างแก้วสีที่เจือด้วย CuO, Fe₂O₃ และ CuO+Fe₂O₃ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์โดยใช้เทคนิคต่างๆ ได้แก่

2.1 ศึกษาค่าการขยายตัวเชิงความร้อน (Coefficient of thermal Expansion, COE) เพื่อเปรียบเทียบกับแก้วซิลิเกตที่ได้จากงานวิจัยอื่น

2.2 IR spectroscopy ใช้ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของแก้วซิลิเกต

2.3 Visible spectroscopy ใช้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในไอออนโลหะทรานซิชันในแก้ว

2.4 Raman spectroscopy ใช้ศึกษาค่า Raman shift ของอนุภาคสีแดงที่อยู่ในตัวอย่าง Cu(4) ของตัวอย่างแก้วสีที่เจือด้วย CuO ในสภาวะรีดิวซ์ เทียบกับค่า Raman shift ของสารมาตรฐาน Cu₂O

2.5 X-ray absorption spectroscopy โดยวัดในช่วง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) และ Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) โดยช่วง XANES จะวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันในสภาวะออกซิไดซ์ แก้วสีที่เจือด้วย CuO, Fe₂O₃ และ CuO+Fe₂O₃ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ และนำข้อมูลมาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena เพื่อศึกษาเลขออกซิเดชันของไอออนโลหะทรานซิชัน ส่วนช่วง EXAFS จะวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างแก้วสีที่เจือด้วย CuO, Fe₂O₃ และ CuO+Fe₂O₃ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ และนำข้อมูลมาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena และ Artemis เพื่อหาระยะห่างระหว่างไอออนของโลหะทรานซิชันกับไอออนข้างเคียง

1.5 ขั้นตอนของงานวิจัย

1. หาอัตราส่วนที่เหมาะสมของ SiO₂ (จากซีเมนต์ขาว), Na₂CO₃, K₂CO₃, ZnO, H₃BO₃, CaO Al₂O₃ หรือ Al ทำการเผาแก้วโดยใช้ 2 สภาวะคือ สภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ ในสภาวะออกซิไดซ์ จะใช้โลหะหรือออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน ได้แก่ Cr, Fe₂O₃, Co, CuO, Nd₂O₃ และ Er₂O₃ และในสภาวะรีดิวซ์จะใช้ CuO, Fe₂O₃ และ CuO+Fe₂O₃ หลังจากนั้นนำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 1150 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แล้วเทน้ำแก้วลงบนแผ่นเหล็ก และนำตัวอย่างแก้วที่ได้เข้าเตาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2. นำตัวอย่างแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันต่างๆ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ที่ได้ไปศึกษาสมบัติทางกายภาพโดยใช้เทคนิคต่างๆ ได้แก่

2.1 ค่าการขยายตัวเชิงความร้อน (Coefficient of thermal Expansion, COE) นำตัวอย่างแก้วไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Dilatometer ยี่ห้อ Netzsch รุ่น DIL 402 PC เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนในตัวอย่างแก้วสี

2.2 IR spectroscopy เตรียมตัวอย่างแก้วมาบดกับ KBr อัดเป็นเม็ด (Pellet) แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier Transformed Infrared Spectrometer ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum 100 โดยวัดสัญญาณในช่วง 400 ถึง 4000 cm^{-1} ใช้ resolution 4 cm^{-1}

2.3 Visible spectroscopy เพื่อวิเคราะห์สมบัติในการดูดกลืนแสงของแก้วสี โดยนำแก้วที่เจือด้วยโลหะทรานซิชันในออกซิไดซ์ไปวัดการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV/VIS Spectrophotometer ยี่ห้อ Agilent Technologies รุ่น HP-8453 ในช่วงความยาวคลื่น 400-900 nm

2.4 Raman spectroscopy เพื่อใช้ศึกษาค่า Raman shift ของอนุภาคสีแดงที่อยู่ในตัวอย่างแก้ว Cu(4) ของตัวอย่างแก้วสีที่เจือด้วย CuO ในสภาวะรีดิวซ์ เทียบกับค่า Raman shift ของสารมาตรฐาน Cu_2O โดยนำตัวอย่าง Cu(4) ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง RAMAN spectrometer ยี่ห้อ AVANTER รุ่น Ava-Raman

2.5 X-ray absorption spectroscopy โดยศึกษาในช่วง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) และ Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) โดยช่วง XANES จะวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันในสภาวะออกซิไดซ์ แก้วสีที่เจือด้วย CuO, Fe_2O_3 และ $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ และสารมาตรฐาน ส่วนช่วง EXAFS จะวิเคราะห์กับตัวอย่างแก้วสีที่เจือด้วย CuO, Fe_2O_3 และ $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ โดยนำตัวอย่างแก้วทั้งหมดมาบดให้เป็นผงละเอียด แล้วนำมาติดกับ Kapton tape ไปวิเคราะห์ X-ray Absorption ด้วยแสง Synchrotron จากระบบลำแสงแสง beamline 8, 5 และ 1.1 W ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ประเทศไทย โดยใช้ผลึกของ Ge(220) เป็น double crystal monochromator (DCM) เพื่อคัดเลือกพลังงานแสง โดยวัดในโหมดทะลุผ่าน (Transmission mode) สำหรับวัดดูดกลืนรังสีเอกซ์ในช่วง XANES ของอะตอมโลหะทรานซิชันในชั้น K- edge absorption ของตัวอย่างแก้วทุกตัวอย่าง ยกเว้นตัวอย่างแก้ว Nd-glass และ Er-glass จะวัดในชั้น L3- edge absorption แล้วนำข้อมูลที่ได้อามาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena เพื่อหาค่าตำแหน่งขอบการดูดกลืนเทียบกับสารมาตรฐาน แล้ววัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในช่วง EXAFS ของ Cu และ Fe ในชั้น K- edge absorption แล้วนำข้อมูลที่ได้อามาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena จากนั้นนำข้อมูลมาวิเคราะห์ต่อด้วยโปรแกรม Artemis และดาวน์โหลดข้อมูลผลึกของ Cuprite (Cu_2O), Tenorite (CuO), Wüstite (FeO), Hematite (Fe_2O_3) และ Magnetite (Fe_3O_4) มา fit path เทียบกับข้อมูล EXAFS ของตัวอย่างแก้ว

3. สรุปผลที่ได้จากการทดลองและรวบรวมข้อเสนอแนะ

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้อัตราส่วนที่เหมาะสมของ SiO_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , ZnO , H_3BO_3 , CaO Al_2O_3 หรือ Al เจือด้วย Cr , Fe_2O_3 , Co , CuO , Nd_2O_3 และ Er_2O_3 ของตัวอย่างแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันต่างๆ ในสภาวะออกซิไดซ์ และตัวอย่างแก้วสีที่เจือด้วยคอปเปอร์และเหล็กในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์
2. สามารถหา d-d transition และ f-f transition ของตัวอย่างแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันต่างๆ ในสภาวะออกซิไดซ์โดยใช้ visible spectroscopy
3. สามารถหาเลขออกซิเดชันของไอออนโลหะทรานซิชันในตัวอย่างแก้ว โดยใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)
4. สามารถหาระยะห่างระหว่างไอออนของโลหะทรานซิชันกับไอออนข้างเคียงในตัวอย่างแก้ว โดยใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

1.7 นิยามศัพท์เฉพาะ

1. พลังงานของขอบการดูดกลืน (absorption edge) หมายถึง พลังงานที่เกิดจากการดูดกลืนของอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้น K, L หรือ M จะเปลี่ยนระดับพลังงานไปสู่ชั้นเวเลนซ์ เมื่ออิเล็กตรอนย้ายไปอยู่ที่ชั้นเวเลนซ์ จะเกิดสถานะว่างในชั้นพลังงาน K, L หรือ M สามารถเรียกการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอิเล็กตรอนในชั้น K, L หรือ M ว่า K-, L-, M- edge absorption ตามลำดับ

บทที่ 2

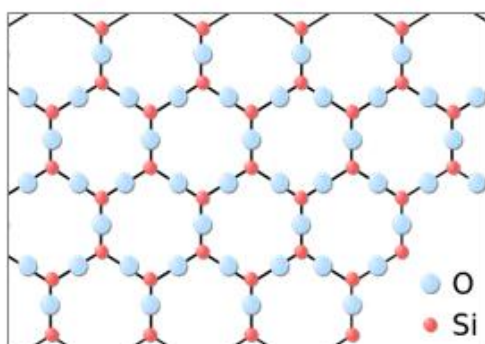
ทฤษฎีและวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการเตรียมแก้วสีโดยใช้ซีเมนต์แก้วเป็นแหล่งของซิลิกา และเจือด้วยโลหะหรือสารประกอบออกไซด์ของโลหะทรานซิชันต่างๆ ซึ่งจะทำให้การเผาแก้วโดยใช้ 2 สภาวะคือ สภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ แล้วนำแก้วสีที่เตรียมได้ไปศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพอื่นๆ ดังนั้นในบทนี้จะนำเสนอทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

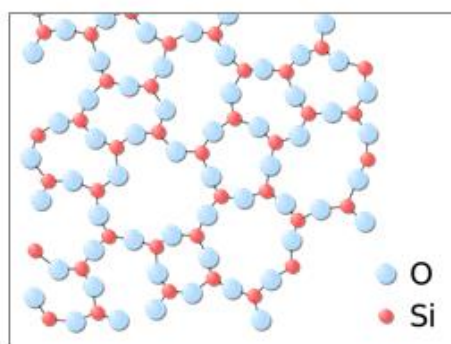
2.1 แก้ว

แก้ว คือ วัสดุที่เป็นสารอนินทรีย์ต่างๆ มาเผาและหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูง และเมื่อเย็นตัวลงจะกลายเป็นของแข็งโดยไม่มีการตกผลึก [8] การที่แก้วเป็นของแข็งที่ไม่มีการตกผลึกอยู่ในตัวนั่นเอง จึงถือได้ว่าแก้วเป็นวัสดุอสัณฐาน (amorphous material) ประเภทหนึ่ง

วัสดุอสัณฐาน หมายถึง วัสดุที่มีโครงสร้างไม่แน่นอนหรือมีโครงสร้างที่ไม่เป็นผลึก (Non-crystalline Solid) ซึ่งถ้าเราพิจารณาจากความหมาย ก็จะพบว่าวัสดุอสัณฐานมีความหมายกว้างขึ้นครอบคลุมไปถึงวัสดุที่ไม่จำเป็นต้องผลิตด้วยการหลอมหรือวัสดุที่อาจจะไม่ใช่สารอนินทรีย์ก็ได้ เช่น พอลิเมอร์ต่างๆ ก็มีคุณสมบัติของอสัณฐานเหมือนกัน สมบัติพื้นฐานของวัสดุอสัณฐานหรือแก้ว คือ Glass transition temperature หรือ T_g จะเป็นช่วงอุณหภูมิที่ของเหลวลดลงอย่างรวดเร็วแล้วเปลี่ยนกลายเป็นของแข็งที่ไม่มีการตกผลึก



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.1 โครงสร้างเปรียบเทียบระหว่าง (ก) crystalline SiO_2 (ข) amorphous SiO_2 [9]

จากรูปที่ 2.1 โครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบของซิลิกาอสัณฐาน (amorphous SiO_2) ทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมมีมากกว่าซิลิกาในผลึก (crystalline SiO_2) ทำให้แสงสามารถเดินทางผ่านไปได้ แม้ว่าจะมีการหักเหบ้าง แต่ก็น้อยกว่าการหักเหที่เกิดขึ้นในผลึก

วัตถุดิบในการหลอมแก้ว [8, 10]

วัตถุดิบในการหลอมแก้วมีผลต่อคุณสมบัติของแก้ว ดังต่อไปนี้

1. SiO_2 ทำหน้าที่เป็นโครงข่ายของแก้ว เมื่อแก้วที่มีปริมาณของ SiO_2 สูงจะทำให้แก้วนั้นมีโครงสร้างที่แข็งแรง ทนต่อความร้อนและสารเคมี แต่ทำการผลิตได้ยากเนื่องจากต้องใช้การหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงและขึ้นรูปได้ยากเนื่องจากมีความหนืดสูง
2. Na_2O จะช่วยลดอุณหภูมิการหลอมเหลวของแก้ว เรียกอีกอย่างว่า ฟลักซ์ (flux) ถ้ามีปริมาณ Na_2O สูงจะทำให้แก้วหลอมเหลวที่อุณหภูมิต่ำ เพราะแตกง่าย และไม่ทนต่อสารเคมี
3. K_2O , CaO , MgO และ BaO จะช่วยในการขึ้นรูปทำให้แก้วคงตัวเร็วขึ้นเมื่อเย็นลง และเพิ่มความทนต่อสารเคมี
4. Al_2O_3 แก้วที่มีปริมาณ Al_2O_3 สูง จะทำให้แก้วนั้นมีความทนทานต่อการสึกกร่อนและสารเคมีได้ดีขึ้น
5. B_2O_3 แก้วที่มีสารประกอบพวก Boron เป็นองค์ประกอบ จะเรียกแก้วชนิดนั้นว่าแก้วบอโรซิลิเกต (borosilicate glass) จะมีความคงทนต่อกรด-ด่าง และทนต่อความร้อนเนื่องจากจะทำให้ค่าการขยายตัวเชิงความร้อนลดลง แก้วประเภทนี้เป็นแก้วที่ใช้ในอุปกรณ์วิทยาศาสตร์
6. PbO แก้วที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ (Lead glass) เนื้อแก้วใสวาวเนื่องจากมีค่าดัชนีหักเหสูงมีความอ่อน ไม่แข็งกระด้างง่ายต่อการเจียรระไน เวลาเคาะมีเสียงกังวาน
7. Fe_2O_3 ช่วยประหยัดเชื้อเพลิงในขณะที่หลอม แต่จะทำให้เนื้อกระจกใส มีสีค่อนข้างเขียว
8. สารไล่ฟองอากาศในแก้ว (fining agents) เช่น โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4), อาร์เซนิกไตรออกไซด์ (As_2O_3) และแอนติโมนีไตรออกไซด์ (Sb_2O_3) เป็นต้น
9. สารที่ทำให้เกิดสี (coloring agents) เกิดจากการเติมโลหะหรือสารประกอบออกไซด์ของโลหะทรานซิชันในกลุ่ม d-block หรือ f-block เช่น โครเมียม (Cr), แมงกานีส(IV)ออกไซด์ (MnO_2), เหล็ก(III)ออกไซด์ (Fe_2O_3), โคบอลต์ (Co), ทองแดง(II)ออกไซด์ (CuO), นีโอดีเมียม(III)ออกไซด์ (Nd_2O_3) และเออร์เบียม(III)ออกไซด์ โดยสีที่เกิดขึ้นนั้นเกิดจากการเปลี่ยนเลขออกซิเดชันของไอออนโลหะทรานซิชันในขณะการหลอมแก้ว

จากที่กล่าวข้างต้นว่า การเติมโลหะหรือสารประกอบออกไซด์ของโลหะทรานซิชันจะทำให้เกิดสีในแก้ว โดยที่ลักษณะการเกิดสี [11] แบ่งออกเป็น 3 แบบ ดังนี้

1. สีที่เกิดในเนื้อแก้วเกิดจากการดูดกลืนแสงของแก้วที่เจือด้วยโลหะทรานซิชัน โดยแสงที่ดูดกลืนเข้าไปจะมีช่วงคลื่นที่เฉพาะ และช่วงคลื่นที่เฉพาะนี้จะขึ้นอยู่กับเลขออกซิเดชันของโลหะนั้นๆ ซึ่งส่งผลให้แก้วมีสีต่างกัน เช่น แก้วที่เจือด้วย CuO มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันระหว่างการหลอมแก้วเป็น Cu^{2+} ที่ให้สีฟ้า, Cu^+ ที่ให้สีใสไม่มีสี และ Cu^0 ที่ให้สีแดง [12]

2. สีเกิดจากอนุภาคคอลลอยด์ โดยปกติสารที่ตกค้างอยู่ในเนื้อแก้วจะไม่มีสี แต่เมื่อผ่านการให้ความร้อนจะทำให้เกิดสีขึ้นได้ เช่น คอลลอยด์ของทองคำ ทำให้แก้วมีสีแดงทับทิม เรียกว่า Gold ruby glass

3. สีที่เกิดจากอนุภาคขนาดเล็กที่มีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคระดับโมเลกุล เช่น สีแดง ที่เกิดจากอนุภาคเล็กๆ ของซิลิเนียมออกไซด์ (SeO_2) ซึ่งปกติจะไม่มีสี แต่เมื่ออยู่ในเนื้อแก้วจะสามารถหักเหหรือสะท้อนแสง

2.2 การศึกษาค่าการขยายตัวเชิงความร้อน (Coefficient of thermal expansion; COE)

แก้วจะมีค่าการขยายตัวเชิงความร้อนขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมี จึงทำให้มีค่าการขยายตัวเชิงความร้อนต่างกัน โดยนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Dilatometer โดยเครื่องจะทำการเพิ่มอุณหภูมิอย่างต่อเนื่องจนถึงอุณหภูมิสูงสุดที่ได้กำหนดไว้ ในขณะที่เดียวกันชิ้นงานจะมีการขยายตัวเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นตามไปด้วย จากนั้นตัวเครื่องจะคำนวณค่าของความแตกต่างของความยาวหรือปริมาตรของชิ้นงานที่เปลี่ยนไปเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป เทียบกับความยาวหรือปริมาตรเริ่มต้น เพื่อหาค่าการขยายตัวเชิงความร้อนของแก้ว ดังสมการ (1) :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \Delta T \quad (1)$$

โดยที่ α คือ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน

L คือ ความยาวชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงสุด L_0 คือ ความยาวของชิ้นงานที่อุณหภูมิเริ่มต้น

ΔT คือ ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิสูงสุดกับอุณหภูมิเริ่มต้น

มีการศึกษาค่าการขยายตัวเชิงความร้อนของแก้วแต่ละชนิดที่มีองค์ประกอบทางเคมีต่างกัน โดยการแปรค่าปริมาณของซิลิกากับสารประกอบออกไซด์ของโลหะอื่นๆ [10] ดังแสดงในตารางที่ 2.1

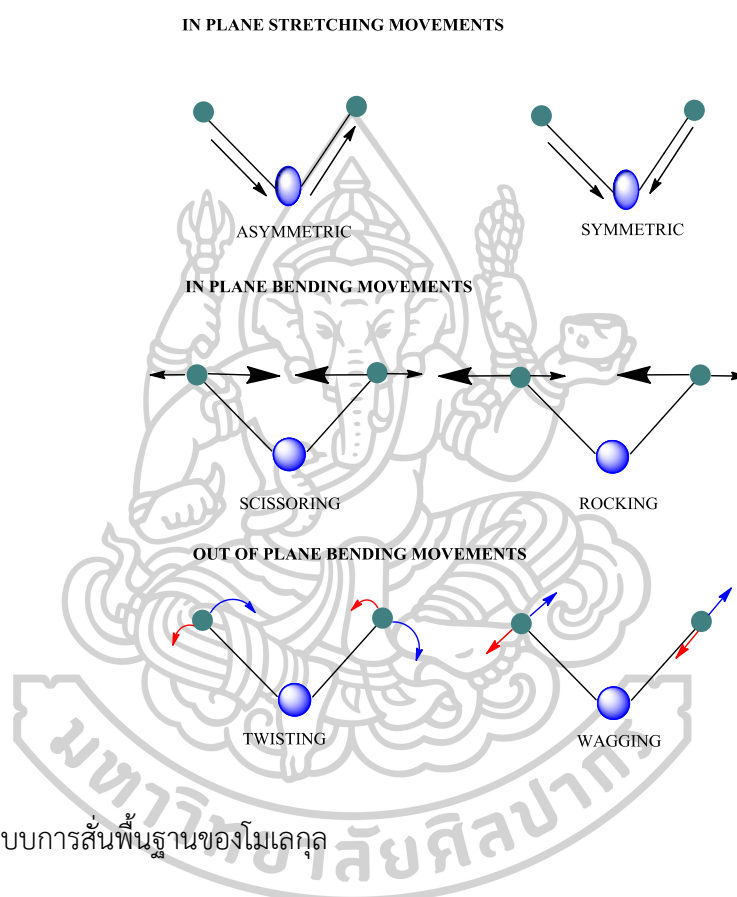
ตารางที่ 2.1 ค่าการขยายตัวเชิงความร้อนของแก้วแต่ละชนิด

สารประกอบ ออกไซด์ของโลหะ	ปริมาณสารเคมี (% wt) ของตัวอย่างแก้ว					
	7940	7900	7740	1720	0080	1990
SiO ₂	99.9	96.7	81.0	62.0	73.0	41.0
H ₂ O	0.1	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	0.3	2.0	17.0	1.0	-
B ₂ O ₃	-	3.0	13.0	5.0	-	-
Li ₂ O	-	-	-	-	-	2.0
Na ₂ O	-	-	4.0	1.0	17.0	5.0
K ₂ O	-	-	-	-	-	12.0
CaO	-	-	-	8.0	5	-
MgO	-	-	-	7.0	4	-
PbO	-	-	-	-	-	40.0
ค่าเฉลี่ยของการขยายตัวเชิงความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 0 – 300 °C						
$\alpha \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	5.5	8	33	42	92	124

จากตารางที่ 2.1 พบว่าตัวอย่างแก้ว 7940 มีค่าเฉลี่ยของการขยายตัวเชิงความร้อนเท่ากับ $5.5 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ซึ่งเป็นค่าที่ต่ำกว่าตัวอย่างอื่น เนื่องจากตัวอย่าง 7940 มีปริมาณของ SiO₂ สูง และเกิดพันธะ Si-O ซึ่งเป็นพันธะโคเวเลนต์แบบโครงผลึกร่างตาข่ายที่แข็งแรง เมื่อให้ความร้อนจึงเกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของแก้วได้ยาก ส่วนตัวอย่างอื่นมีการแปรค่าปริมาณ SiO₂ กับสารเคมีอื่น ส่งผลให้มีค่าการขยายตัวเชิงความร้อนสูงขึ้น เช่น ตัวอย่าง 1990, ตัวอย่าง 7900 และตัวอย่าง 7740 ส่วนตัวอย่าง 0080 มีการเติมสาร Na₂O จึงทำให้แก้วหลอมได้เร็วขึ้น และให้ค่าการขยายตัวเชิงความร้อนสูงขึ้น การที่แก้วมีค่าการขยายตัวเชิงความร้อนต่ำมักนำไปใช้งานที่ทนต่อความร้อนสูงได้ดี และไม่เกิดการแตกหักทันทีเมื่อมีการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิที่เฉียบพลัน (thermal shock)

2.3 การศึกษาด้วยเทคนิค FT-IR spectroscopy

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier Transformed Infrared Spectrometry (FT-IR) โดยนำตัวอย่างไปวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วงความถี่ 400 ถึง 4000 cm^{-1} เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนพลังงาน จะทำให้พันธะเกิดการสั่น (vibration) ซึ่งสารแต่ละชนิดจะมีความถี่ในการสั่นพื้นฐานอยู่ 2 ประเภท คือ การยืด (stretching) และการงอ (bending) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 รูปแบบการสั่นพื้นฐานของโมเลกุล

ซึ่งการสั่นแบบยืดและงอของแต่ละพันธะนี้จะมีค่าความถี่ที่มีค่าเฉพาะ เมื่อโมเลกุลได้รับรังสีอินฟราเรดที่มีความถี่ตรงกับการสั่นของพันธะ ก็จะดูดกลืนรังสีที่ความถี่นั้นในรูปของพลังงาน ดังสมการ (2) :

$$\Delta E = hv \quad (2)$$

โดยที่ ΔE คือ ค่าพลังงาน

h คือ ค่าคงที่ของ Planck และ v คือ ค่าความถี่

ดังนั้นจากตำแหน่งของความถี่ของแสงอินฟราเรดที่ถูกดูดกลืนจะนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันในสารนั้นได้ มีการศึกษาหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FT-IR spectroscopy ในแก้วบิสมัทซิลิเกต (bismuth silicate glasses) ที่เจือด้วยสารประกอบออกไซด์ของโลหะไททาเนียม, วาเนเดียม, โครเมียม, แมงกานีส, เหล็ก, โคบอลต์, นิกเกิล และคอปเปอร์ [13] ดังข้อมูลในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันของตัวอย่างแก้ว

หมู่ฟังก์ชัน	เลขคลื่น (cm^{-1})
Si-O-Si (การงอ)	485
Si-O-Si และ O-Si-O (การงอ)	650
Si-O-Si (การยืดแบบสมมาตร)	850
Si-O-Si (การยืด)	910
Si-O-Si (การยืดแบบอสมมาตร)	995, 1140, 1210
หมู่ฟังก์ชันของ CO_3	1370
O-H (การงอ)	1630
การสั่นของ Bi-O ใน BiO_3	485
การสั่นของ Bi-O ใน BiO_6	850

จากตารางที่ 2.2 แสดงตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันของแก้วบิสมัทซิลิเกต ซึ่งพบตำแหน่งที่สอดคล้องกับการยืดของพันธะ Si-O-Si ทั้งแบบสมมาตรและไม่สมมาตร ในช่วง $850\text{-}1210\text{ cm}^{-1}$ รวมทั้งการงอของพันธะ Si-O-Si ในช่วง $485\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ และยังพบตำแหน่งเลขคลื่นที่สอดคล้องกับการสั่นของหมู่ Bi-O ที่ 485 cm^{-1} และ 850 cm^{-1}

2.4 การศึกษาด้วยเทคนิค Visible spectroscopy

การศึกษาด้วยเทคนิค Visible spectroscopy เพื่อวิเคราะห์สมบัติในการดูดกลืนแสงของแก้วที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชัน เมื่อแสงในช่วงคลื่นยูวี-วิซิเบิลผ่านตัวอย่างแก้ว ซึ่งตัวอย่างแก้วจะดูดกลืนแสงเมื่อมีพลังงานในช่วงคลื่นแสงจำเพาะกับพลังงานที่เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน แล้วกระตุ้นให้อิเล็กตรอนชั้นนอกสุด (valence electrons) ของไอออนในโลหะทรานซิชัน เกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานไปสู่ระดับชั้นพลังงานสูงขึ้น จากนั้นทำ

การวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่ความยาวคลื่นค่าต่างๆตามกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert law) ดังสมการ (3) :

$$A = \epsilon cl \quad (3)$$

โดยที่ A = ค่าการดูดกลืนแสงของสาร (absorbance)

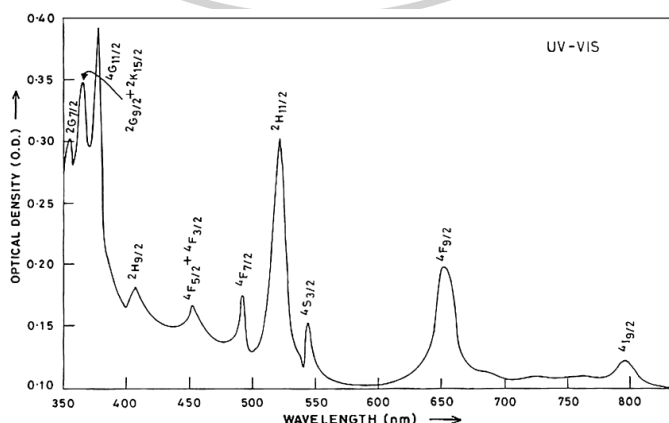
ϵ = molar absorptivity ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

l = ระยะทางที่แสงผ่านตัวอย่าง หรือความกว้างของเซลล์(cm)

c = ความเข้มข้นเป็น โมล/ลิตร หรือโมลาร์ (M)

ดังนั้นค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในระบุชนิดของสารต่างๆที่มีอยู่ในตัวอย่างได้

มีงานวิจัยของ Sharma Y.K และคณะ [14] ได้ศึกษาการเตรียมแก้วโซดาไลม์ซิลิเกต (soda lime silicate glasses) ที่เจือโลหะเออร์เบียม โดยศึกษาโครงสร้างของไอออนของโลหะแทรนซิชันในเมทริกซ์ของแก้ว และการดูดกลืนแสงในช่วง UV-VIS/NIR เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในไอออนโลหะแทรนซิชัน จากการทดลองพบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงยูวี-วิสิเบิลของแก้วโซดาไลม์ซิลิเกต สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนใน Er^{3+} ดังนี้ $^4I_{15/2} \rightarrow ^5G_{9/2}$ (365 nm), $^5G_{11/2}$ (378 nm), $^2H_{9/2}$ (462.8 nm), $^4F_{5/2} + ^4F_{3/2}$ (499.8 nm), $^4F_{7/2}$ (530.5 nm), $^2H_{11/2}$ (576.0 nm), $^4S_{3/2}$ (592.5 nm), $^4F_{9/2}$ (632.0 nm) และ $^4I_{9/2}$ (688.3 nm) ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงยูวี-วิสิเบิลของแก้วโซดาไลม์ซิลิเกตที่เจือโลหะเออร์เบียม [13]

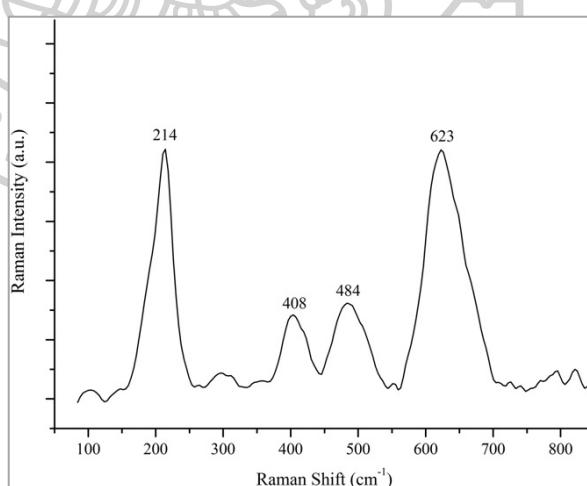
2.5 การศึกษาด้วยเทคนิค Raman spectroscopy

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy เป็น Vibrational spectroscopy อีกแบบหนึ่ง ซึ่งเป็น complementary technique กับ IR spectroscopy ที่ใช้หาหมู่ฟังก์ชันใน โมเลกุลของสาร และสามารถวิเคราะห์ vibrational spectra ที่ความถี่ต่ำๆ ($\nu < 100 \text{ cm}^{-1}$) ได้ โดย ฉายแสงเลเซอร์ (laser beam) ที่อยู่ในช่วง UV, visible หรือ near infrared (NIR) ผ่านตัวอย่าง ส่งผลให้อิเล็กตรอนในพันธะเกิดการสั่น และถูกกระตุ้นไปสู่สถานะกระตุ้น เมื่ออิเล็กตรอนที่อยู่ใน สถานะกระตุ้นกลับสู่สถานะพื้น จะเกิดการคายพลังงานแสงหรือกระเจิงแสง (light scattering) ออกมาในทิศทางที่ตั้งฉากกับแสงที่ให้เข้าไป ซึ่งแสงที่กระเจิงออกมามี 3 แบบ โดยแยกตามความถี่ ของแสงคือ

1. มีความถี่เท่ากับความถี่ของแสงที่ให้เข้าไป เรียกว่า Rayleigh scattering
2. มีความถี่น้อยกว่าความถี่ของแสงที่ให้เข้าไป เรียกว่า Stokes scattering
3. มีความถี่มากกว่าความถี่ของแสงที่ให้เข้าไป เรียกว่า Anti-Stokes scattering

ซึ่งพบว่าความเข้มแสงของ Stokes lines มากกว่าความเข้มของ Anti-Stokes lines โดยทั่วไป Raman spectrum มักจะรายงานค่า Raman shift ในช่วง Stokes lines

Licenziati Francesca และ Thomas Calligaro [15] ทำการศึกษา กระจกแก้ว tesserae สีแดงที่มีอยู่ในภาพโมเสค เพื่อต้องการทราบว่ากระจกแก้ว tesserae สีแดง มี สารประกอบใดที่ทำให้เกิดสีแดงในเนื้อแก้วโดยใช้เทคนิค μ -Raman spectroscopy



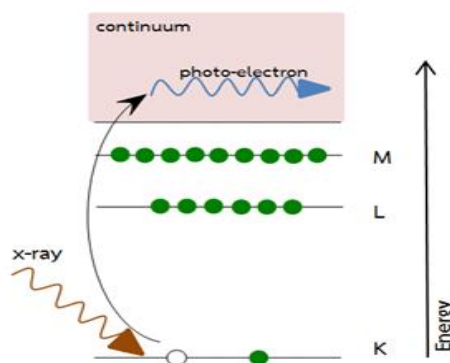
รูปที่ 2.4 สเปกตรัมรามานของแร่ cuprite (Cu_2O) [14]

พบว่าแก้ว tesserae สีแดง มีค่า Raman shift ที่ตำแหน่ง 214, 408, 484, 623 cm^{-1} ซึ่งพีคแรกมีความเข้มสูงและแคบ (sharp) ส่วนอีกสามพีคมีลักษณะกว้าง (broad) โดยค่า Raman shift ทั้งสี่ค่าสอดคล้องกับ Cu_2O (cuprite) ในรูปที่ 2.4 เป็นการช่วยยืนยันว่าสารที่ให้สีแดงในแก้ว tesserae คือ cuprite

2.6 การศึกษาด้วยเทคนิค X-ray absorption spectroscopy (XAS) [16]

การศึกษาเทคนิค X-ray absorption spectroscopy (XAS) คือ ศึกษาการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมในสารตัวอย่างที่เป็นฟังก์ชันของพลังงานโฟตอนหรือพลังงานรังสีเอ็กซ์ รังสีเอ็กซ์ที่ใช้สำหรับการทดลองต้องมีความยาวคลื่นเดียวที่สามารถปรับค่าได้ (tunable monochromatic x-rays) และมีพลังงานโฟตอนอยู่ในช่วงพลังงานการดูดกลืนของอะตอมหรือใกล้เคียงกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม

การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมนั้นเกิดจากการสลายตัวของโฟตอน โดยที่พลังงานของโฟตอนหนึ่งตัวจะถูกนำไปใช้ในการเปลี่ยนสถานะพลังงานอิเล็กตรอนหนึ่งตัวในอะตอม เนื่องจากโฟตอนของรังสีเอ็กซ์ดังกล่าวจะมีพลังงานใกล้เคียงกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้น K, L หรือ M ซึ่งเป็นพลังงานชั้นในของอะตอม ดังนั้นเมื่ออะตอมถูกกระตุ้น อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้น K, L หรือ M จะเปลี่ยนระดับพลังงานไปสู่ชั้นเวเลนซ์ หรือชั้นสถานะพลังงานต่อเนื่อง (continuum) เมื่ออิเล็กตรอนย้ายไป จะเกิดสถานะว่างในชั้นพลังงาน K, L หรือ M เราสามารถเรียกการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอิเล็กตรอนในชั้น K, L หรือ M ว่า K-, L-, M- edge absorption ตามลำดับ ซึ่งการเกิด K-edge absorption แสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 กลไกการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมที่ชั้นการดูดกลืน K (K-edge absorption)

การวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างสามารถกระทำได้ 3 วิธีคือ

1. การวัด XAS แบบทะลุผ่าน (Transmission-mode XAS)
2. การวัด XAS แบบเรืองแสง (Fluorescent-mode XAS)
3. การวัด XAS แบบกระแสนิเล็กตรอน (Electron-yield XAS)

ในงานวิจัยนี้ทำการทดลองวัดสเปกตรัม XAS ที่สถานีทดลอง XAS ที่ BL-8, BL-5 และ BL-1.1 W สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน ใช้ระบบวัด XAS แบบทะลุผ่านตัวอย่าง (Transmission-mode XAS) ซึ่งเหมาะสำหรับการวัดตัวอย่างที่มีความเข้มข้นของอะตอม 10-20 % ขึ้นไป พลังงานของแสงซินโครตรอนสามารถเปลี่ยนค่าได้โดยใช้ Double Crystal Monochromator (DCM) แบบ fixed axis ซึ่งสามารถเลือกชนิดของผลึกได้หลายชนิด และสามารถครอบคลุมพลังงานแสงระหว่าง 1250 ถึง 10000 eV ทำให้สามารถวัดการดูดกลืนของชั้นพลังงาน K (K-edge absorption) สำหรับอะตอมตั้งแต่ Magnesium จนถึง Zinc โดยสำหรับอะตอมที่หนักกว่านี้ สามารถวัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของชั้นพลังงาน L หรือ M ได้

ในการทดลองจะวัดความเข้มรังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่งก่อนและหลังตัวอย่าง และเรียกปริมาณสองตัวนี้ว่า I_0 กับ I_1 ความเข้มรังสีเอ็กซ์ I_0 และ I_1 นี้จะถูกวัดในทอมของค่ากระแสไฟฟ้าที่อ่านได้จาก Electrometer ซึ่ง I_0 และ I_1 เป็นฟังก์ชันของพลังงานโฟตอนและมีความสัมพันธ์กันตามสมการ (4) :

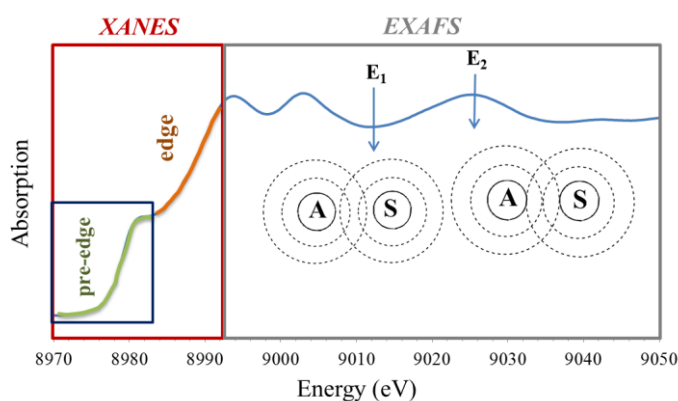
$$I_1(E) = I_0(E)e^{-\mu(E)x} \quad (4)$$

โดยที่ตัวแปร μ และ x คือสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์และความหนาของตัวอย่างตามลำดับ พลังงานโฟตอนของรังสีเอ็กซ์ (E) จะถูกเปลี่ยนค่าโดยการหมุนของ DCM ที่แต่ละค่าพลังงานโฟตอน ค่า $I_0(E)$ และ $I_1(E)$ จะถูกบันทึกไว้และนำมาคำนวณโดยแก้สมการที่ (4) เพื่อหาค่าการดูดกลืนหรือ $\mu(E)x$ ซึ่งจะได้สมการที่ (5) เมื่อนำค่า $\mu(E)x$ มาแสดงเป็นกราฟกับค่าพลังงานโฟตอน E เราจะได้สเปกตรัม XAS ของตัวอย่าง

$$\mu(E)x = \ln(I_0/I_1) \quad (5)$$

นอกจากนี้ยังสามารถวัดสเปกตรัมของสารมาตรฐานพร้อมกันได้ สเปกตรัมของสารมาตรฐานนี้มักจะนำไปใช้เป็นข้อมูลสำหรับการทำ Energy calibration ในการเปรียบเทียบค่าพลังงานที่ขอบของการดูดกลืน และสำหรับการเปรียบเทียบโครงสร้าง XANES และ EXAFS

สเปกตรัม XAS ประกอบไปด้วยโครงสร้างหลัก 2 ชนิด คือ โครงสร้าง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) และโครงสร้าง Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมในโครงสร้าง XANES และ EXAFS

1. โครงสร้าง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

โครงสร้าง XANES เป็นสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานใน ไปยังสถานะพลังงานที่ยังว่างในอะตอม ซึ่งอาจเป็นชั้นเวเลนซ์ หรือสถานะพลังงานต่อเนื่อง (continuum) โครงสร้าง XANES มีความเฉพาะเจาะจงกับสภาพแวดล้อมทางเคมีของอะตอม สามารถใช้วิเคราะห์เลขออกซิเดชันของธาตุต่างๆได้

2. โครงสร้าง Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

มีลักษณะเป็นรูปคลื่นที่มีขนาดลดลงตามพลังงานโฟตอน que เพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดจากการแทรกสอดของโฟโตอิเล็กตรอนที่ประพุดิตัวแบบคลื่นโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปล่อยออกมาจากอะตอมในระหว่างการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จะถูกกระเจิงโดยอะตอมรอบข้างทำให้สะท้อนกลับมาแทรกสอดกับตัวเองได้ ขนาดของการกระเจิง (scattering amplitude) มีค่าเปลี่ยนแปลงตามพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการแทรกสอดแบบเสริมและหักล้างสลับกันทำให้เห็นเป็นคลื่นในสเปกตรัม EXAFS

โครงสร้าง EXAFS สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของฟังก์ชัน sine ของตัวแปร k และตัวแปร R ตามสมการ (6) :

$$\chi(k) = \left| \sum_j A_j(k) \right| \sin(2kR_j + \delta_j(k)) \quad (6)$$

โดยที่ตัวแปร k คือเลขคลื่น (wave number) ของโฟโตอิเล็กตรอน ซึ่งคำนวณได้จากพลังงานของรังสีเอ็กซ์ตามสมการ (7) :

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)} \quad (7)$$

และตัวแปร R คือ ระยะทางระหว่างอะตอมที่ดูดกลืนรังสีถึงอะตอมข้างเคียง (หรือความยาวพันธะระหว่างอะตอม)

จะเห็นว่าตัวแปร $\chi(k)$ ในสมการที่ 6 ถูกเขียนให้อยู่ในรูปของผลรวมของหลายพจน์ แต่ละพจน์เป็นสัญญาณที่เกิดจากคลื่นโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกกระเจิงกับอะตอมรอบข้างชนิดที่ j และอะตอมชนิดที่ j นี้หมายถึงอะตอมอยู่ห่างจากอะตอมกลาง (หรืออะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอ็กซ์) ในระยะรัศมี R_j ดังนั้นเราจึงสามารถพิจารณาการกระเจิงออกเป็นชั้นๆ ตามชนิดของอะตอม โดยที่แต่ละพจน์ของสมการที่ 6 หรือแต่ละชั้นของการกระเจิงกับอะตอมชนิดเดียวกันประกอบด้วยปริมาณที่บอกถึงขนาด (แอมพลิจูด) และเฟสของการกระเจิง (ตัวแปรในฟังก์ชัน sine) ซึ่งแอมพลิจูดของโครงสร้าง EXAFS ถูกกำหนดด้วยสมการ (8) :

$$A_j(k) = S_0^2 \frac{N_j S_j(k, R_j) F_j(k, R_j)}{k R_j^2} \exp\left[\frac{-2R_j}{\lambda(k, R_j)}\right] \exp(-2\sigma_j^2, k^2) \quad (8)$$

ซึ่งแต่ละตัวแปรในสมการมีความหมายดังนี้

1. S_0 คือ ค่า scale factor เป็นค่าคงที่ที่ใช้เป็นตัวลดขนาดของแอมพลิจูดโดยรวม มีที่มาจาก shake-up and shake-off effect ของอะตอมกลางที่ส่งผลกระทบกับกระเจิง
2. N_j คือ จำนวนอะตอมที่ล้อมรอบ absorber
3. S_j คือ ค่า total loss factor ของอะตอมกลาง
4. F_j คือ ค่ายังผลของขนาดของการกระเจิง (effective EXAFS scattering amplitude)
5. R_j คือ ระยะห่างระหว่างอะตอมรอบข้างกับอะตอมกลาง
6. λ_j คือ ค่าเฉลี่ยของระยะเคลื่อนที่แบบปราศจากการชนของโฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron mean free path)
7. σ_j คือ ค่าคงที่ของ Debye-Waller (Debye-Waller factor) เป็นค่าที่แสดง mean square deviation ของตัวแปร R_j

ค่า σ_j จะถูกใช้เป็นตัววัดความไม่แน่นอนของความยาวพันธะ ซึ่งอาจเกิดจากการสั่นของอะตอมเนื่องจากพลังงานความร้อนหรือความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างอะตอมในระบบที่พิจารณา ขนาดของการกระเจิงในชั้นที่ j หรือค่า $A_j(k)$ จะแปรตามจำนวนของอะตอมรอบข้าง N_j (coordination number) และชนิดของอะตอมซึ่งถูกระบุด้วยเลขอะตอม (Z) อะตอมแต่ละชนิดจะสามารถกระเจิงคลื่นโพโตอิเล็กตรอนได้มากน้อยต่างกัน โดยที่ธาตุนั้นหรืออะตอมที่มีเลขอะตอมสูงเป็นตัวกระเจิงได้ดีกว่า ในทางปฏิบัติจะนิยมขยายสัญญาณ ในช่วงปลายของสเปกตรัมที่ค่า k สูงๆ เนื่องจากแอมพลิจูดของ $\chi(k)$ จะมีแนวโน้มลดลงตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้น การขยายสัญญาณ EXAFS หรือ $\chi(k)$ นิยมใช้การคูณด้วยปริมาณ k , k^2 , หรือ k

Pinit Kidkhunthod และคณะ [17] ได้ศึกษาเลขออกซิเดชันเฉลี่ยของแมงกานีสในสารประกอบ $La_{1-x}Gd_xSr_yMnO_3$ หรือ LGSM ซึ่งประกอบด้วยตัวอย่าง LG05SM, LG10SM และ LG15SM โดยใช้เทคนิค X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) และพบว่า LGSM มีพลังงานที่ตำแหน่งขอบการดูดกลืนอยู่ระหว่างสารมาตรฐาน Mn_2O_3 และ MnO_2 ดังนั้นแมงกานีสไอออนมีเลขออกซิเดชันผสมระหว่าง Mn^{3+} และ Mn^{4+} ซึ่งเลขออกซิเดชันเฉลี่ยของแมงกานีสในแต่ละตัวอย่างหาได้จากสมการที่ (9):

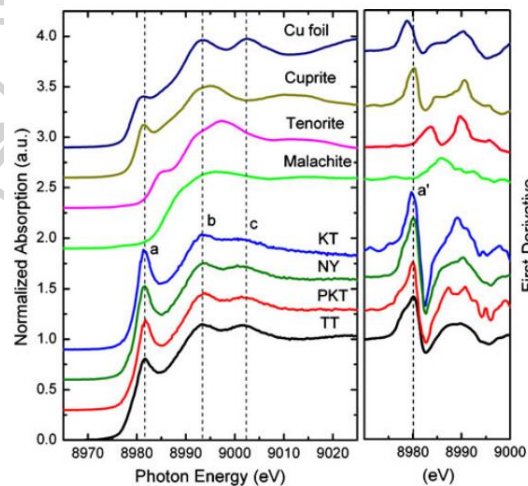
$$\text{เลขออกซิเดชันเฉลี่ย} = 4 \times \frac{\Delta E \text{ of sample}}{\Delta E \text{ of } Mn^{3+} \text{ and } Mn^{4+}} + 3 \times \left[1 - \frac{\Delta E \text{ of sample}}{\Delta E \text{ of } Mn^{3+} \text{ and } Mn^{4+}} \right] \quad (9)$$

ซึ่ง ΔE คือ ค่าความแตกต่างระหว่างพลังงานที่ตำแหน่งขอบการดูดกลืน หลังจากการคำนวณพบเลขออกซิเดชันเฉลี่ยของแมงกานีสดังตารางที่ 2.3 และพบว่าตัวอย่าง LG05SM มีเลขออกซิเดชันเฉลี่ยของแมงกานีสเท่ากับ 3.60, ตัวอย่าง LG10SM เท่ากับ 3.63 และ ตัวอย่าง LG15SM เท่ากับ 3.65

ตารางที่ 2.3 เลขออกซิเดชันเฉลี่ยของแมงกานีสไอออนในตัวอย่าง LGSM

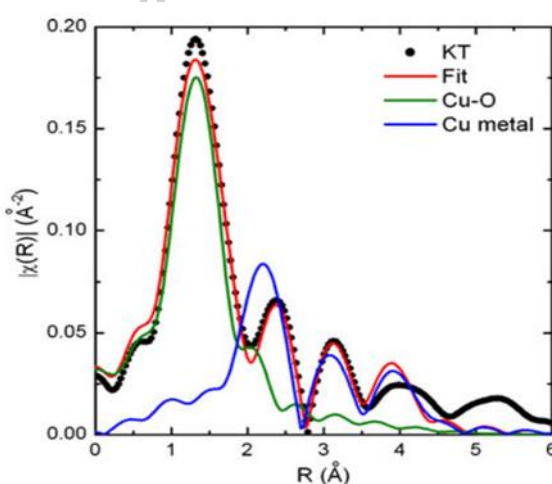
ตัวอย่าง LGSM	ΔE of sample (eV)	ΔE of Mn^{3+} and Mn^{4+} (eV)	เลขออกซิเดชันเฉลี่ย
LG05SM	5.689	9.489	3.60
LG10SM	5.889	9.489	3.63
LG15SM	6.109	9.489	3.65

Wantana Klysubun และคณะ[18] ศึกษาลูกปัดแก้วโบราณที่มีสีแดงด้วยเทคนิค X-ray absorption spectroscopy (XAS) ผู้วิจัยจึงนำตัวอย่างแก้ว 4 ตัวอย่าง คือ Khlong Thom (KT), Phu Khao Thong (PKT), Nang Yon (NY) และ Thung Thuk (TT) มาวิเคราะห์เบื้องต้นด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectroscopy พบว่ามีการเจือโลหะทรานซิชันหลายชนิด หนึ่งในนั้นคือธาตุทองแดง ซึ่งคาดว่ามามีบทบาทสำคัญในการให้สีแดงแต่ยังไม่ทราบว่าสภาพแวดล้อมทางเคมีและเลขออกซิเดชันของทองแดงนั้นเป็นแบบใด จึงนำลูกปัดแก้วมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray absorption spectroscopy (XAS) โดยศึกษาในช่วง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) โดยนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena จะได้ XANES spectrum 2 รูปแบบ คือ Normalized Spectrum และ First Derivative Spectrum ซึ่งแสดงดังแสดงรูปที่ 2.7 โดยเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารมาตรฐาน คือ copper foil (Cu metal), cuprite (Cu_2O), tenorite (CuO) และ malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) ตำแหน่งยอดพีกของ First Derivative Spectrum คือตำแหน่งของขอบการดูดกลืน (absorption edge) ของคอปเปอร์ไอออน พบว่าตัวอย่างลูกปัดแก้วทั้ง 4 ตัวอย่าง มีคอปเปอร์ไอออน 2 รูปแบบผสมกันอยู่ คือ Cu^0 และ Cu^+ โดยคอปเปอร์ส่วนหนึ่งจะเป็นอะตอมของโลหะที่อยู่รวมกันเป็นผลึกที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรและมีโครงสร้างผลึกแบบ face-centered cubic (FCC) และคอปเปอร์อีกส่วนหนึ่งเป็นอะตอมที่มีประจุบวกหนึ่งจะจับตัวกับอะตอมของออกซิเจนในเนื้อแก้ว



รูปที่ 2.7 XANES สเปกตรัมของตัวอย่างลูกปัดแก้ว TT, PKT, NY และ KT กับสารมาตรฐานคอปเปอร์ [18]

งานวิจัยนี้ [18] ยังได้ศึกษา EXAFS spectrum ของลูกปัดแก้วโบราณ เพื่อดูอะตอมรอบข้างของคอปเปอร์ที่อยู่ในลูกปัดแก้ว โดยการจำลองโมเดลโครงผลึกแร่ Cuprite (Cu_2O) และ face-centered cubic ของโลหะคอปเปอร์ แล้วใช้โปรแกรม Artemis สร้างสเปกตรัมโดยจำลองอะตอมรอบข้าง และปรับเปลี่ยนพารามิเตอร์ จะได้ลักษณะของ Fourier-transformed EXAFS ดังรูปที่ 2.8 ซึ่งจะเห็นได้ว่าการ fit ของตัวอย่างลูกปัดแก้ว KT มีพีคแรกตรงกับระยะห่างของ Cu-O แสดงว่าคอปเปอร์ (absorber atom) มีอะตอมรอบข้างในระดับชั้นที่ 1 คือออกซิเจน จากข้อมูลนี้เราสามารถนำมาหาค่าความยาวพันธะระหว่างอะตอมของ Cu-O ได้ ส่วนค่าพารามิเตอร์อื่นๆ แสดงดังตารางที่ 2.4



รูปที่ 2.8 สเปกตรัมการ fit ของตัวอย่าง KT เทียบกับข้อมูลโมเดล Cuprite และ FCC ของโลหะคอปเปอร์ [18]

ตารางที่ 2.4 ค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุดของการ fit (best-fit parameter) สำหรับตัวอย่างลูกปัดแก้ว

ตัวแปรพารามิเตอร์ของการ fit		sample			
		TT	KT	PKT	NY
Cu-O (N=2)	S_0^2	0.33±0.09	0.55±0.06	0.43±0.08	0.45±0.07
	R(Å)	1.97±0.10	1.81±0.03	1.84±0.04	1.87±0.04
Cu metal	S_0^2	0.57±0.27	0.36±0.17	0.40±0.14	0.45±0.16
	σ^2 (Å ⁻¹)	0.014±0.007	0.019±0.008	0.011±0.005	0.015±0.005
Cu-Cu (N=12)	R(Å)	2.56±0.02	2.54±0.03	2.54±0.01	2.54±0.02
Cu-Cu (N=6)	R(Å)	3.62±0.02	3.60±0.03	3.60±0.01	3.59±0.02
Cu-Cu (N=24)	R(Å)	4.43±0.02	4.41±0.03	4.41±0.01	4.40±0.02

จากตารางที่ 2.4 เป็นค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุดของการ fit เป็นค่าที่อยู่ในช่วงยอมรับได้ โดยที่มี S_0^2 เป็นแอมพลิจูดของการกระเจิง, σ^2 เป็นค่าคงที่ของ Dybye-Waller, มีความยาวพันธะระหว่างอะตอมของ Cu-O ของตัวอย่างลูกปัดแก้วอยู่ในช่วง 1.81-1.97 Å, ระยะห่างระหว่างอะตอม Cu-Cu ในระดับชั้นที่ 1 (first-shell coordinations) ที่มีจำนวนอะตอมรอบข้าง (coordination number) 12 อะตอม อยู่ในช่วง 2.54-2.56 Å, ระยะห่างระหว่างอะตอม Cu-Cu ในระดับชั้นที่ 2 (second-shell coordinations) ที่มีจำนวนอะตอมรอบข้าง 6อะตอม อยู่ในช่วง 3.59-3.62 Å และระยะห่างระหว่างอะตอม Cu-Cu ในระดับชั้นที่ 3 (first-shell coordinations) ที่มีจำนวนอะตอมรอบข้าง 24 อะตอม ในช่วง 4.40-4.43 Å



บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

การศึกษาไอออนของโลหะแทรนซิชันในแก้วซิลิเกตโดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีมีวัตถุประสงค์หลักเพื่อการเตรียมแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะแทรนซิชันต่างๆ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ แล้วนำแก้วสีที่ได้มาศึกษาสมบัติทางกายภาพ ศึกษาการดูดกลืนแสงของแก้วสีโดยใช้เทคนิค visible spectroscopy และศึกษาเลขออกซิเดชันและสภาพแวดล้อมของไอออนโลหะแทรนซิชันในแก้วสีโดยใช้เทคนิค X-ray absorption spectroscopy เพื่อให้บรรลุวัตถุประสงค์ดังกล่าว ผู้วิจัยได้ดำเนินงานวิจัย โดยมีรายละเอียดเกี่ยวกับขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยดังต่อไปนี้

3.1 สารเคมี อุปกรณ์ และเครื่องมือวิเคราะห์

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทำวิจัย

1. Silicon Dioxide (SiO_2 , Sigma Aldrich Inc.; 99.99%)
2. Sodium carbonate (Na_2CO_3 , Riedel-de Haën Inc.; 99.5%)
3. Potassium carbonate (K_2CO_3 , Sigma-Aldrich Inc.; 99.9%)
4. Boric acid, powder (H_3BO_3 , Fluka Inc.; 99.5%)
5. Aluminum oxide (Al_2O_3 , Sigma-Aldrich Inc.; 99.7%)
6. Aluminum (Al, Riedel-de Haën Inc.; 93%)
7. Calcium oxide (CaO , Riedel-de Haën Inc.; 96%)
8. Zinc oxide (ZnO , Nanomaterials technology Co.; 98%)
9. Copper (II) oxide (CuO , Riedel-de Haën Inc.; 93%)
10. Iron (III) oxide (Fe_2O_3 , Sigma-Aldrich Inc.; 95%)
11. Cobalt (Co, Sigma-Aldrich Inc.; 99.8%)
12. Chromium (Cr, Sigma-Aldrich Inc.; 99.8%)
13. Manganese (IV) oxide (MnO_2 , Sigma-Aldrich Inc.; 99%)
14. Neodymium (III) oxide (Nd_2O_3 , Sigma-Aldrich Inc.; 99.9%)
15. Erbium (III) oxide (Er_2O_3 , Sigma-Aldrich Inc.; 99.9%)

3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เตาหลอมอุณหภูมิสูง ผลิตโดยบริษัท มีเจริญ เอ็นจีเนียริ่ง จำกัด
2. เครื่องชั่งความละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง ผลิตโดยบริษัท Denver รุ่น SI-238 ประเทศสหรัฐอเมริกา
3. ถ้วยเซรามิกส์
4. เครื่องบดแบบลูกบอล (Ball mill)
5. ซ้อนดักสาร
6. คีมเหล็กด้ามยาวทนความร้อน
7. แผ่นเหล็ก

3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. Dilatometer ยี่ห้อ Netzsch รุ่น DIL 402 PC
2. Fourier Transformed Infrared Spectrometer ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum 100 โดยวัดค่า % Transmission ในช่วง 400 ถึง 4000 cm^{-1}
3. UV/VIS Spectrophotometer ยี่ห้อ Agilent Technologies รุ่น HP-8453 ในช่วงความยาวคลื่น 400-800 nm
4. X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) จากระบบลำแสง beamline 8, 5 และ 1.1 W สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ประเทศไทย ในช่วง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) และ Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) โดยใช้ผลึกของ Ge(220) เป็น double crystal monochromator (DCM) เพื่อคัดเลือกพลังงานแสงโดยวัดในโหมดทะลุผ่าน (Transmission mode)
5. Raman spectrometer ยี่ห้อ AVANTER รุ่น Ava-Raman

3.2 วิธีดำเนินงานวิจัย

3.2.1 การเตรียมซีเมนต์

1. นำแกลบมาชั่ง 10.00 g
2. เติมน้ำในตอร์คัมซันลงไป 200 mL แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำสารละลายที่ได้ไปกรอง แล้วนำของแข็งที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักของแข็งที่ได้
3. จากนั้นนำของแข็งไปเผาในเตาหลอมไฟฟ้าโดยใช้อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4. ชั่งซี้เถ้าแกลบที่ได้จากขั้นตอนที่ 3 มา 1 g ใส่ลงในบีกเกอร์พลาสติก แล้วจดบันทึกน้ำหนักรวม เติมน้ำ HF 10 mL ลงไป ให้ความร้อน 100 °C แล้ว stir ทิ้งไว้เพื่อระเหยสารละลายออกไป
5. เมื่อสารละลายระเหยออกหมดแล้ว ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นใน dessicator จดบันทึกน้ำหนักรวม และคำนวณหาเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ total silica

3.2.2 การเตรียมแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันต่างๆ ในสภาวะออกซิไดซ์

1. หาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการทำแก้วสี โดยชั่งซี้เถ้าแกลบ 30.00 g และแปรค่าปริมาณของ Na_2CO_3 , K_2CO_3 , ZnO , H_3BO_3 , CaO และ Al_2O_3 หลังจากการทดลองได้อัตราส่วนขององค์ประกอบของสารเคมีที่เหมาะสมดังข้อมูลในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบของสารเคมีที่นำมาผสมกับซี้เถ้าแกลบสำหรับทำแก้ว

องค์ประกอบ	ปริมาณสารเคมี (g)
ซี้เถ้าแกลบ (SiO_2)	30.00
Na_2CO_3	21.00
K_2CO_3	3.00
ZnO	3.00
H_3BO_3	1.20
Al_2O_3	1.20
CaO	0.60
รวม	60.00

2. ชั่งสารเคมีตามน้ำหนักในตารางที่ 3.1 และเจือโลหะหรือไอออนของโลหะเพื่อทำให้เกิดสี โดยปริมาณที่ใช้เป็นดังข้อมูลในตารางที่ 3.2
3. นำสารเคมีที่ชั่งได้ใส่บอลมิล ปิดฝาแล้วทำการผสมเป็นเวลา 10 นาที

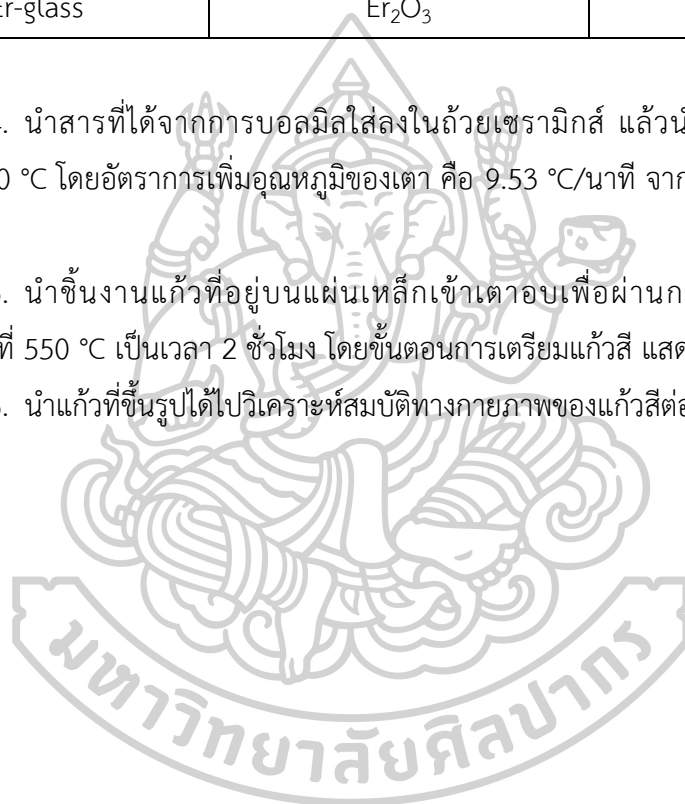
ตารางที่ 3.2 ชนิดของโลหะแทรกนชิชั้นที่ทำให้เกิดแก้วสี

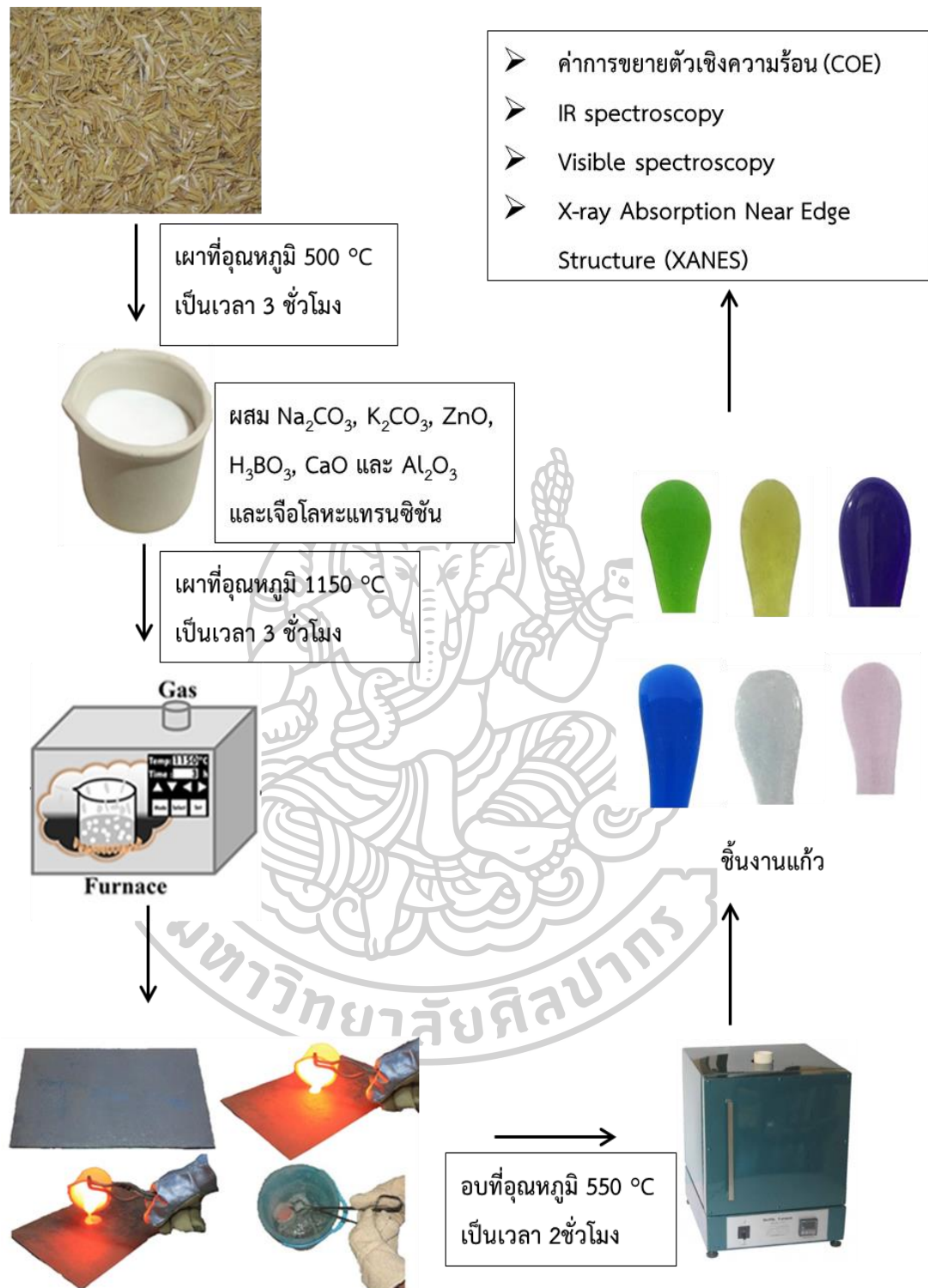
ตัวอย่างแก้ว	สารที่ทำให้เกิดสี	ปริมาณสารเคมี (g)
Cr-glass	Cr	0.1
Fe-glass	Fe ₂ O ₃	1.00
Co-glass	Co	0.10
Cu-glass	CuO	0.90
Nd-glass	Nd ₂ O ₃	0.30
Er-glass	Er ₂ O ₃	3.00

4. นำสารที่ได้จากการบอกลมใส่ลงในถ้วยเซรามิกส์ แล้วนำเข้าเตาหลอมไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1150 °C โดยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิของเตา คือ 9.53 °C/นาที จากนั้นเทน้ำแก้วลงบนแผ่นเหล็ก

5. นำชิ้นงานแก้วที่อยู่บนแผ่นเหล็กเข้าเตาอบเพื่อผ่านกระบวนการความร้อน (Annealing) ที่ 550 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยขั้นตอนการเตรียมแก้วสี แสดงดังรูปที่ 3.1

6. นำแก้วที่ขึ้นรูปได้ไปวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของแก้วสีต่อไป





รูปที่ 3.1 แสดงขั้นตอนในการเตรียมแก้วสีที่เจือด้วยโลหะทรานซิชัน

3.2.3 การเตรียมแก้วสีที่เจือด้วย CuO, Fe₂O₃ และ CuO+Fe₂O₃ สภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์

นำองค์ประกอบที่ได้จากตาราง 3.1 มาเจือด้วย CuO, Fe₂O₃ และ CuO+Fe₂O₃ ในปริมาณต่างๆ ดังรายละเอียดในตารางที่ 3.3-3.5 สำหรับสภาวะออกซิไดซ์นั้นใช้ Al₂O₃ เหมือนกับในหัวข้อ 3.2.2 ในขณะที่สภาวะรีดิวซ์ใช้ Al แทน Al₂O₃ โดยขั้นตอนการทำแก้วในหัวข้อนี้จะเลียนแบบหัวข้อ 3.2.2 ตั้งแต่ขั้นตอน 3-6

ตารางที่ 3.3 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแก้วสีที่เจือ CuO

ตัวอย่างแก้ว	ปริมาณสารเคมี (g)								
	SiO ₂	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	ZnO	H ₃ BO ₃	CaO	Al ₂ O ₃	Al	CuO
Cu(1)	30.00	21.00	3.00	3.00	1.20	1.20	1.20	-	3.16
Cu(2)	30.00	21.00	3.00	3.00	1.20	1.20	-	0.64	3.16
Cu(3)	30.00	21.00	3.00	3.00	1.20	1.20	-	1.28	3.16
Cu(4)	30.00	21.00	3.00	3.00	1.20	1.20	-	2.56	3.16

ตารางที่ 3.4 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแก้วสีที่เจือ Fe₂O₃

ตัวอย่างแก้ว	ปริมาณสารเคมี (g)								
	SiO ₂	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	ZnO	H ₃ BO ₃	CaO	Al ₂ O ₃	Al	Fe ₂ O ₃
Fe(1)	30.00	21.00	3.00	3.00	1.20	1.20	1.20	-	4.62
Fe(2)	30.00	21.00	3.00	3.00	1.20	1.20	-	0.64	4.62
Fe(3)	30.00	21.00	3.00	3.00	1.20	1.20	-	1.28	4.62
Fe(4)	30.00	21.00	3.00	3.00	1.20	1.20	-	1.92	4.62
Fe(5)	30.00	21.00	3.00	3.00	1.20	1.20	-	2.56	4.62

ตารางที่ 3.5 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแก้วสีที่เจือ CuO+Fe₂O₃

ตัวอย่าง แก้ว	ปริมาณสารเคมี (g)									
	SiO ₂	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	ZnO	H ₃ BO ₃	CaO	Al ₂ O ₃	Al	CuO	Fe ₂ O ₃
Cu-Fe1	30.00	21.00	3.00	3.00	1.20	1.20	1.20	-	0.45	0.90
Cu-Fe2	30.00	21.00	3.00	3.00	1.20	1.20	-	0.64	0.45	0.90
Cu-Fe3	30.00	21.00	3.00	3.00	1.20	1.20	-	1.28	0.45	0.90
Cu-Fe4	30.00	21.00	3.00	3.00	1.20	1.20	-	0.64	0.67	0.45
Cu-Fe5	30.00	21.00	3.00	3.00	1.20	1.20	1.20	-	0.22	1.4
Cu-Fe6	30.00	21.00	3.00	3.00	1.20	1.20	-	0.64	0.22	1.4

3.2.4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพของแก้วสี

เมื่อทำการเตรียมแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะแทรนซิชันต่างๆในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ที่เหมาะสม นำแก้วที่ได้มาศึกษาสมบัติทางกายภาพโดยใช้เทคนิคต่างๆ ดังนี้

3.2.4.1 ค่าการขยายตัวเชิงความร้อน (Coefficient of thermal Expansion, COE)

นำตัวอย่างแก้วไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Dilatometer ยี่ห้อ NETZSCH รุ่น DIL 402 PC

3.2.4.2 Infrared Spectroscopy

เตรียมตัวอย่างแก้วสีในลักษณะ KBr disc แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum 100 โดยวัดสัญญาณในช่วง 400 ถึง 4000 cm⁻¹ ใช้ resolution 4 cm⁻¹

3.2.4.3 Visible spectroscopy

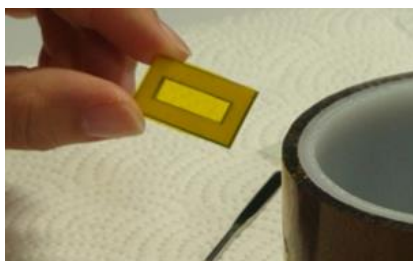
นำตัวอย่างแก้วสีไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ยี่ห้อ Agilent Technologies รุ่น HP-8453 ในช่วงความยาวคลื่น 400-900 nm เพื่อใช้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในไอออนโลหะแทรนซิชันในแก้ว

3.2.4.4 Raman spectroscopy โดยศึกษาเฉพาะตัวอย่าง Cu(4)

3.2.5 การศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-ray absorption spectroscopy)

3.2.5.1 การศึกษา X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วยโลหะแทรนซิชันที่สภาวะออกซิไดซ์

1. บดตัวอย่างแก้วให้เป็นผงละเอียด นำใส่ในพลาสติกที่เจาะเป็นช่องสี่เหลี่ยม ดังรูปที่ 3.2 ติดด้วย Kapton tape นำไปติดกับ sample holder แล้วใส่ลงใน sample chamber



รูปที่ 3.2 แผ่นพลาสติกใสที่เจาะรู

2. วัดสเปกตรัม XANES ของตัวอย่างแก้วในโหมดทะลุผ่าน (Transmission mode) โดยกำหนดพารามิเตอร์ดังนี้

E_0 (eV) = absorption edge ของ reference

Photon Energy Scan (eV) = -30, 80

Photon Energy Step (eV) = 0.2 และ 0.3

Time Step (s) = 1

Scan number = 2

โดยค่า E_0 ของ reference สำหรับตัวอย่างแก้วแต่ละชนิดแสดงในตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 absorption edge สำหรับ reference ของตัวอย่างแก้วและสารมาตรฐาน

ตัวอย่างแก้ว	absorption edge ของ reference (E_0)	สารมาตรฐาน
Cr-glass	K absorption edge ของ Cr foil (5989 eV)	Cr foil, Cr_2O_3 , CrO_3
Fe-glass	K absorption edge ของ Fe foil (7112 eV)	Fe foil, FeO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4
Co-glass	K absorption edge ของ Co foil (7708 eV)	Co foil, CoO, Co_3O_4 , $\text{Co}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, CoSiO_3
Cu-glass	K absorption edge ของ Cu foil (8979 eV)	Cu foil, Cu_2O , CuO
Nd-glass	L3 absorption edge ของ Nd_2O_3 (6208 eV)	Nd_2O_3
Er-glass	L3 absorption edge ของ Er_2O_3 (8359 eV)	Er_2O_3

3. ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 1-2 แต่เปลี่ยนตัวอย่างเป็นสารมาตรฐาน โดยตัวอย่างแก้วแต่ละชนิดจะใช้สารมาตรฐานแตกต่างกันดังข้อมูลในตารางที่ 3.6

4. นำข้อมูลที่ได้ของตัวอย่างแก้วแต่ละตัวอย่าง และสารมาตรฐานของแก้วนั้น ไปวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena ดังรายละเอียดในหัวข้อ 3.2.5.3

3.2.5.2 การศึกษา X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) และ Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO, Fe₂O₃ และ CuO+Fe₂O₃ ในสภาวะออกซิไดส์และรีดิวซ์

1. วัดสเปกตรัม XANES ของตัวอย่างแก้วในโหมดทะลุผ่าน โดยดำเนินการคล้ายคลึงกับหัวข้อ 3.2.5.1 ตั้งแต่ขั้นตอนที่ 1-4 กำหนดค่าพารามิเตอร์ และชนิดของสารมาตรฐาน ดังข้อมูลในตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 ค่าพารามิเตอร์และชนิดของสารมาตรฐานที่ใช้ในการวัด XANES

พารามิเตอร์	ตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย			
	CuO	Fe ₂ O ₃	CuO+Fe ₂ O ₃	
E ₀	K absorption edge ของ Cu foil (8979 eV)	K absorption edge ของ Fe foil (7112 eV)	K absorption edge ของ Cu foil (8979 eV)	K absorption edge ของ Fe foil (7112 eV)
Photon Energy Scan (eV)	-30, 80	-20, 80	-30, 80	-20, 80
Photon Energy Step (eV)	0.2	0.3	0.2	0.3
Time Step (s)	1	1	1	1
Scan number	2	3	2	4
สารมาตรฐาน	Cu foil, Cu ₂ O, CuO	Fe foil, FeO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Cu foil, Cu ₂ O, CuO	Fe foil, FeO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄

2. วัดสเปกตรัม EXAFS ของตัวอย่างแก้วในโหมดทะลุผ่าน โดยใช้ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ดังในตารางที่ 3.8

ตารางที่ 3.8 ค่าพารามิเตอร์และชนิดของสารมาตรฐานที่ใช้ในการวัด EXAFS

พารามิเตอร์	ตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย			
	CuO	Fe ₂ O ₃	CuO+Fe ₂ O ₃	
E ₀	K absorption edge ของ Cu foil (8979 eV)	K absorption edge ของ Fe foil (7112 eV)	K absorption edge ของ Cu foil (8979 eV)	K absorption edge ของ Fe foil (7112 eV)
Photon Energy Scan (eV)	-100, -30, 80, 15 k	200, -20, 30, 15 k	-200, -30, 50, 12.5 k	-200,-20, 30, 15 k
Photon Energy Step (eV)	10, 0.2, 0.05 k	10, 0.3, 0.05 k	7, 0.2, 0.05 k	10, 0.3, 0.05 k
Time Step (s)	1, 1, 1	1, 1, 1	1, 1, 1	3, 3, 3
Scan number	4	5	8	3

3. แล้วนำข้อมูลที่ได้ของตัวอย่างแก้วไปวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena และ Artemis ดังรายละเอียดในหัวข้อ 3.2.5.4

3.2.5.3 การวิเคราะห์ข้อมูล XANES ด้วยโปรแกรม Athena

1. เปิดโปรแกรม Athena (version 0.9.25)
2. จากนั้นเปิดไฟล์ข้อมูลในช่วง XANES ทั้งหมด และทำการพล็อตทุกสเปกตรัมโดยให้แกน y เป็น $\mu(E)$ และแกน x เป็น Energy (E) ปรับสเปกตรัมทุกเส้นให้ตรงกัน โดยการ Align scan แล้วทำการ Merge สเปกตรัม

3. นำสเปกตรัมที่ Merge แล้ว มาพล็อตในรูปแบบ Normalized spectrum และ first Derivative spectrum บันทึกสเปกตรัมทั้งสองแบบ

4. ทำการวิเคราะห์เหมือนเดิมตั้งแต่ขั้นตอนที่ 1-3 แต่เปลี่ยนเป็นตัวอย่างแก้วและสารมาตรฐานอื่นในช่วง XANES

3.2.5.4 การวิเคราะห์ข้อมูล EXAFS ด้วยโปรแกรม Athena และ Artemis

1. เปิดโปรแกรม Athena และทำการวิเคราะห์เหมือนกับหัวข้อที่ 3.2.5.3 ตั้งแต่ขั้นตอนที่ 1-3 แต่เปลี่ยนเป็นข้อมูลในช่วง EXAFS

2. จากนั้นเปิดโปรแกรม Artemis (version 0.9.25) และเปิดไฟล์ข้อมูล Normalized spectrum ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena

3. ดาวน์โหลด crystal data ของผลึกที่จะใช้เป็นโมเดล

4. ดำเนินการ fit ข้อมูลที่ได้จากการทดลองกับโมเดล โดยกำหนดให้ช่วง k_{\min} - k_{\max} เท่ากับ 3.0 - 11.247 \AA^{-1} และช่วง R เท่ากับ 1.0 - 6.0 \AA โดยพิจารณาจากค่าพารามิเตอร์ที่ได้หลังการ fit ควรอยู่ในช่วงต่อไปนี้

N_i จำนวนอะตอมรอบข้าง (ดูจากโมเดล)

S_0^2 (เป็นแฟกเตอร์การลดลงของแอมพลิจูด) ควรอยู่ในช่วง 0.7 - 1.2

σ^2 (ค่าคงที่ของ Debye-Waller) ควร > 0.003

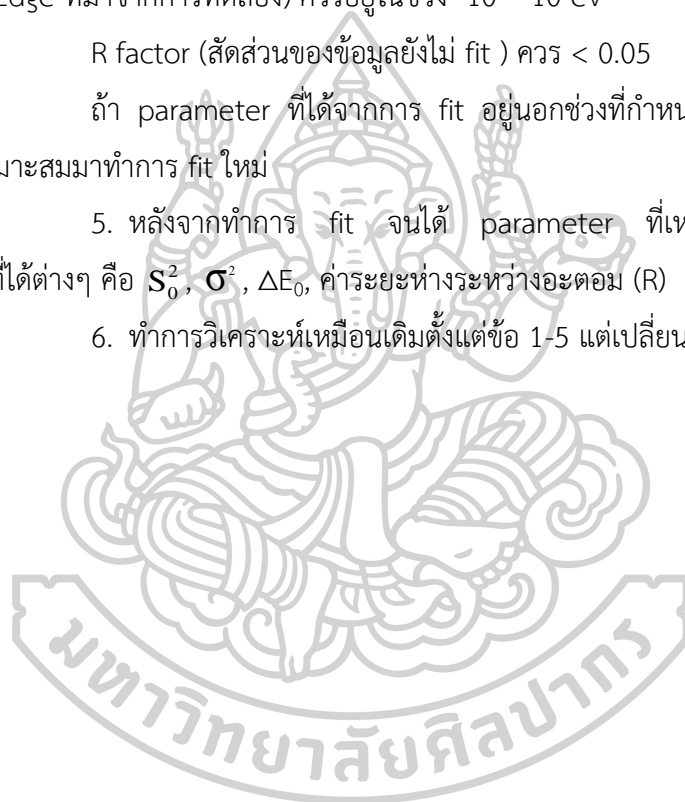
ΔE_0 (ค่าความแตกต่างระหว่าง Absorption Edge ที่มาจาก model กับค่า Absorption Edge ที่มาจากการทดลอง) ควรอยู่ในช่วง -10 - 10 eV

R factor (สัดส่วนของข้อมูลยังไม่ fit) ควร < 0.05

ถ้า parameter ที่ได้จากการ fit อยู่นอกช่วงที่กำหนด จะต้องดำเนินการหาโมเดลอื่นที่เหมาะสมมาทำการ fit ใหม่

5. หลังจากทำการ fit จนได้ parameter ที่เหมาะสมแล้ว บันทึกผล parameter ที่ได้ต่างๆ คือ S_0^2 , σ^2 , ΔE_0 , ค่าระยะห่างระหว่างอะตอม (R)

6. ทำการวิเคราะห์เหมือนเดิมตั้งแต่ข้อ 1-5 แต่เปลี่ยนเป็นตัวอย่างแก้วอื่น



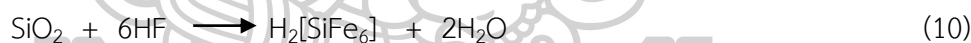
บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผลการทดลอง

การศึกษาไอออนของโลหะแทรนซิชันในแก้วซิลิเกตโดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีได้แบ่งการทดลองออกเป็น 5 ส่วน คือ 1. การเตรียมซีเมนต์แก้ว 2. การเตรียมแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะแทรนซิชันต่างๆ ในสถานะออกซิไดซ์ 3. การเตรียมแก้วสีที่เจือด้วย CuO, Fe₂O₃ และ CuO+Fe₂O₃ ในสถานะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ 4. การศึกษาสมบัติทางกายภาพของแก้วสี 5. การศึกษาการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-ray absorption spectroscopy) ดังรายละเอียดต่อไปนี้

4.1 การเตรียมซีเมนต์แก้ว

จากการทดลองในการเตรียมซีเมนต์แก้ว โดยการนำแคลบมาสกัดด้วยกรดไนตริกเข้มข้น ปริมาตร 200 mL และเผาที่อุณหภูมิ 800 °C สามารถกำจัดสารอินทรีย์และอนินทรีย์ออกได้ หลังจากการนั้นหาปริมาณ total silica โดยนำซีเมนต์แก้วที่ได้มาทำปฏิกิริยา hydrofluoric acid (HF) จะเกิด silicon tetrafluoride (SiF₄) ซึ่งมีสถานะเป็นแก๊สจะระเหยออกไป ดังสมการ (10) และสมการ (11) :



ซึ่ง HF สามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับ SiO₂ ในซีเมนต์แก้วเท่านั้น ดังนั้นเราสามารถหาปริมาณ total silica โดยการหาน้ำหนักที่หายไปหลังจากซีเมนต์แก้วทำปฏิกิริยากับ HF พบว่าซีเมนต์แก้วที่ผ่านการสกัดด้วยกรดไนตริกเข้มข้น ปริมาตร 200 mL และเผาที่ 800 °C มีปริมาณ total silica อยู่ 100 % ดังงานวิจัยของ กำชัย ตรีชัยรัตน์ และคณะ [19] ได้นำแคลบมาสกัดด้วยกรดไนตริกเข้มข้น ปริมาตร 150 mL และ 200 mL แล้วนำมาเผาที่อุณหภูมิต่างๆคือ 300 °C, 600 °C และ 800 °C จากนั้นหาปริมาณ total silica ด้วยการเติมกรด HF พบว่าแคลบที่สกัดด้วยกรดไนตริกเข้มข้น ปริมาตร 200 mL และเผาที่อุณหภูมิ 800 °C มีปริมาณ total silica อยู่ 100 %

4.2 การเตรียมแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะแทรนซิชันต่างๆ ในสถานะออกซิไดซ์

จากการเตรียมแก้วสีด้วยการเจือไอออนของโลหะแทรนซิชันต่างๆ โดยใช้อุณหภูมิเผา 1150 °C อัตราการเพิ่มอุณหภูมิของเตา คือ 9.58 °C /min เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นที่ 1150 °C แล้วคง

อุณหภูมิไว้ 3 ชั่วโมง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยขั้นตอนการเตรียมแก้วสีแสดงดังรูปที่ 3.1 พบตัวอย่าง Cr-glass ที่เตรียมได้มีสีเขียว ดังรูปที่ 4.1 (ก), ตัวอย่าง Fe-glass มีสีเหลือง ดังรูปที่ 4.1 (ข), ตัวอย่าง Co-glass มีสีน้ำเงินเข้ม ดังรูปที่ 4.1 (ค), ตัวอย่าง Cu-glass มีสีน้ำเงิน ดังรูปที่ 4.1 (ง), ตัวอย่าง Nd-glass มีสีฟ้าคราม ดังรูปที่ 4.1 (จ) และตัวอย่าง Er-glass มีสีชมพู ดังรูปที่ 4.1 (ฉ)



รูปที่ 4.1 แก้วสีในสถานะออกซิไดซ์ (ก) Cr-glass (ข) Fe-glass (ค) Co-glass (ง) Cu-glass (จ) Nd-glass (ฉ) Er-glass

4.3 การเตรียมแก้วสีที่เจือด้วย CuO, Fe₂O₃ และ CuO+Fe₂O₃ สถานะออกซิไดซ์และรีดิวซ์

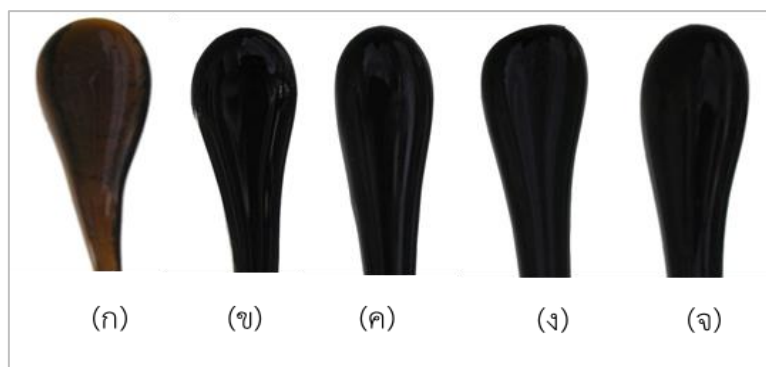
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมแก้วสีที่เจือด้วยโลหะแทรนซิชันต่างๆ ใน 2 สถานะ คือ สถานะออกซิไดซ์และสถานะรีดิวซ์ โดยในสถานะออกซิไดซ์ได้ทำการเตรียมแก้วสีที่เจือด้วยโลหะแทรนซิชันต่างๆ ตามขั้นตอนที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.2.2 ของบทที่ 3 ซึ่งผลการทดลองเป็นดังหัวข้อที่ 4.2 ข้างต้น และในสถานะรีดิวซ์ได้ทำการเตรียมแก้วสีที่เจือด้วยโลหะแทรนซิชันต่างๆ ซึ่งขั้นตอนการเตรียมแก้วจะเลียนแบบเหมือนในสถานะออกซิไดซ์ แต่จะใช้ Al แทน Al₂O₃ พบว่าแก้วสีที่เจือด้วย CuO และ Fe₂O₃ มีสีของแก้วต่างจากในสถานะออกซิไดซ์ ดังนั้นผู้วิจัยจึงเตรียมแก้วสีที่เจือด้วย CuO, Fe₂O₃ และ CuO+Fe₂O₃ ในสถานะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ โดยองค์ประกอบของสารเคมีและขั้นตอนการเตรียมเป็นตามขั้นตอนในหัวข้อที่ 3.2.3 ของบทที่ 3 จากการเตรียมแก้วสีที่เจือด้วย CuO ประกอบด้วย 4 ตัวอย่าง ซึ่งแบ่งเป็นแก้วที่เตรียมในสถานะออกซิไดซ์ มี 1 ตัวอย่าง คือ ตัวอย่าง Cu(1) และแก้วที่เตรียมในสถานะรีดิวซ์ เป็นแก้วที่แปรค่าปริมาณของ Al มี 3 ตัวอย่าง คือ ตัวอย่าง Cu(2) เติม Al 0.64 กรัม, ตัวอย่าง Cu(3) เติม Al 1.28 กรัม และ ตัวอย่าง Cu(4) เติม Al 2.56 กรัม พบ ตัวอย่าง Cu(1) ลักษณะแก้วที่ได้มีสีน้ำเงินเข้ม ดังรูปที่ 4.2 (ก), ตัวอย่าง Cu(2) ลักษณะแก้วมีสีน้ำเงินเข้ม แต่เข้มน้อยกว่าตัวอย่าง Cu(1) ดังรูปที่ 4.2 (ข), ตัวอย่าง Cu(3) ลักษณะแก้วมีสีน้ำเงิน

ค่อนข้างใส เนื้อแก้วไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ดังรูปที่ 4.2 (ค) และตัวอย่าง Cu(4) ลักษณะแก้วมีสีน้ำเงิน เนื้อค่อนข้างใสกว่าตัวอย่าง Cu(3) และมีอนุภาคสีแดงกระจายอยู่ในเมทริกซ์แก้ว ดังรูปที่ 4.2 (ง) จากผลของตัวอย่าง Cu(4) จึงนำไปศึกษาต่อด้วยเทคนิค Raman spectroscopy



รูปที่ 4.2 แก้วสีที่เจือด้วย CuO ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ (ก) Cu(1) (ข) Cu(2) (ค) Cu(3) (ง) Cu(4)

จากการเตรียมแก้วสีที่เจือด้วย Fe_2O_3 ประกอบด้วย 5 ตัวอย่าง ซึ่งแบ่งเป็นแก้วที่เตรียมในสภาวะออกซิไดซ์ มี 1 ตัวอย่าง คือ ตัวอย่าง Fe(1) และแก้วที่เตรียมในสภาวะรีดิวซ์ เป็นแก้วที่แปรค่าปริมาณของ Al มี 4 ตัวอย่าง คือ ตัวอย่าง Fe(2) เติม Al 0.64 กรัม, ตัวอย่าง Fe(3) เติม Al 1.28 กรัม, ตัวอย่าง Fe(4) เติม Al 1.92 กรัม และ ตัวอย่าง Fe(5) เติม Al 2.56 กรัม พบตัวอย่าง Fe(1) ลักษณะแก้วที่ได้มีสีน้ำตาลเหลืองเข้ม ดังรูปที่ 4.3 (ก), ตัวอย่าง Fe(2) ลักษณะแก้วที่ได้จะมีสีดำ ผิวแก้วมันวาว เมื่อนำมาส่องกับแสงไฟจะเห็นเป็นแก้วสีเขียวเข้มมาเข้ม ดังรูปที่ 4.3 (ข), ตัวอย่าง Fe(3) ลักษณะแก้วเป็นสีดำ เมื่อนำมาส่องกับแสงไฟจะเห็นเป็นสีเขียวเข้ม และมีสีเหลืองกระจายตัวไม่สม่ำเสมออยู่ในเมทริกซ์ของแก้ว ดังรูปที่ 4.3 (ค), ตัวอย่าง Fe(4) ลักษณะแก้วที่ได้จะมีสีดำ มันวาว แต่เมื่อนำมาส่องกับแสงไฟจะเห็นเป็นแก้วสีเขียวอมฟ้า และมีสีเหลืองกระจายตัวไม่สม่ำเสมออยู่ในเมทริกซ์ของแก้วเช่นเดียวกับ ตัวอย่าง Fe(3) ดังรูปที่ 4.3 (ง) และ ตัวอย่าง Fe(5) ลักษณะแก้วที่ได้จะมีสีดำ มันวาว เช่นเดียวกับ ตัวอย่าง Fe(2), ตัวอย่าง Fe(3) และ ตัวอย่าง Fe(4) แต่เมื่อส่องกับแสงไฟจะเห็นเป็นแก้วสีเขียวน้ำตาลเข้ม ดังรูปที่ 4.3 (จ)



รูปที่ 4.3 แก้วสีที่เจือด้วย Fe_2O_3 ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ (ก) Fe(1) (ข) Fe(2) (ค) Fe(3)
(ง) Fe(4) (จ) Fe(5)

จากการเตรียมแก้วสีที่เจือด้วย $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ประกอบด้วย 6 ตัวอย่าง ซึ่งแบ่งเป็นแก้วที่เตรียมในสภาวะออกซิไดซ์ มี 2 ตัวอย่าง คือ ตัวอย่าง Cu-Fe1 เจือ CuO 0.45 กรัม ผสม Fe_2O_3 0.90 กรัม และตัวอย่าง Cu-Fe5 เจือ CuO 0.23 กรัม ผสม Fe_2O_3 1.36 กรัม สำหรับแก้วที่เตรียมในสภาวะรีดิวซ์ เป็นแก้วที่แปรค่าปริมาณของ Al มี 4 ตัวอย่าง คือ ตัวอย่าง Cu-Fe2 เติม Al 0.64 กรัม, Cu-Fe3 เติม Al 1.28 กรัม, ตัวอย่าง Cu-Fe4 เติม Al 0.64 กรัม และ ตัวอย่าง Cu-Fe6 เติม Al 0.64 กรัม พบ ตัวอย่าง Cu-Fe1 ลักษณะแก้วที่ได้มีสีฟ้าใส ดังรูปที่ 4.4 (ก), ตัวอย่าง Cu-Fe2 ลักษณะแก้วมีสีแดง เนื้อแก้วไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และมีสีเขียวใสกระจายตัวในเมทริกซ์ของแก้ว ดังรูปที่ 4.4 (ข), ตัวอย่าง Cu-Fe3 ลักษณะแก้วมีสีแดง เนื้อแก้วไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ดังรูปที่ 4.4 (ค), ตัวอย่าง Cu-Fe4 ลักษณะแก้วมีสีแดงเลือดหมู เนื้อแก้วไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ดังรูปที่ 4.4 (ง), ตัวอย่าง Cu-Fe5 ลักษณะแก้วที่ได้มีสีเขียวใส ดังรูปที่ 4.4 (จ) และตัวอย่าง Cu-Fe6 ลักษณะแก้วมีสีแดง และมีสีเขียวอยู่ในเนื้อแก้วที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ดังรูปที่ 4.4 (ฉ)



รูปที่ 4.4 แก้วสีที่เจือด้วย $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ (ก) Cu-Fe(1) (ข) Cu-Fe(2)
(ค) Cu-Fe(3) (ง) Cu-Fe(4) (จ) Cu-Fe(5)
(ฉ) Cu-Fe(6)

4.4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพของแก้วสี

หลังจากเตรียมแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันต่างๆ ในสภาวะออกซิไดซ์ และแก้วสีที่เจือด้วยคอปเปอร์และเหล็กในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ แล้วนำตัวอย่างแก้วสีที่เตรียมได้ไปศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ การศึกษาค่าการขยายตัวเชิงความร้อนของแก้ว และการศึกษาด้วยเทคนิคทาง spectroscopy เช่น FT-IR spectroscopy, Visible spectroscopy และ X-ray absorption spectroscopy (XAS) ดังรายละเอียดในหัวข้อต่อไป

4.4.1 ค่าการขยายตัวเชิงความร้อน

แก้วแต่ละชนิดจะมีการขยายตัวเมื่อได้รับความร้อนแตกต่างกัน โดยนำแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันในสภาวะออกซิไดซ์ ทั้งหมด 6 ตัวอย่าง คือ Cr-glass, Fe-glass, Co-glass, Cu-glass, Nd-glass และ Er-glass ที่เตรียมได้ ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Dilatometer จะได้ผลดังตารางที่ 4.1 จากผลการทดลองพบว่าตัวอย่างแก้วสีแต่ละตัวอย่างที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันในสภาวะออกซิไดซ์ มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของแก้ว อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน และอุณหภูมิอ่อนตัวของแก้วสูง เมื่อเทียบกับแก้วที่ไม่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชัน ซึ่งการที่ตัวอย่างแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของแก้วสีค่อนข้างสูง สามารถบอกได้ว่าแก้วตัวอย่างนี้จะทนต่อความร้อนสูงได้ไม่ดี และเกิดการแตกหักทันทีเมื่อมีการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิที่เฉียบพลัน (thermal shock) ซึ่งค่าการขยายตัวเชิงความร้อนของตัวอย่างแก้วที่ไม่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันมีค่าใกล้เคียงกับแก้วโซดาไลม์ของ Aktas B. และคณะ [20] โดยแก้วโซดาไลม์ที่ได้จากงานวิจัยนี้มีค่าการขยายตัวเชิงความร้อนอยู่ในช่วง $8 \times 10^{-6} - 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ และอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (T_g) อยู่ในช่วง 550-580 °C

ตารางที่ 4.1 ค่าสัมประสิทธิ์ค่าการขยายตัวเชิงความร้อน, อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน และอุณหภูมิอ่อนตัวของแก้วที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันต่างๆ ในสภาวะออกซิไดซ์

ตัวอย่างแก้ว	อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน, T_g (°C)	อุณหภูมิอ่อนตัว, T_m (°C)	สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน (K^{-1})	mol metal/mol SiO_2
Undoped	444.10	498.80	10.32×10^{-6}	-
Cr-glass	442.23	506.36	14.47×10^{-6}	0.0039
Fe-glass	443.35	500.40	14.24×10^{-6}	0.0251
Co-glass	450.98	515.56	11.43×10^{-6}	0.0034
Cu-glass	423.43	483.38	14.35×10^{-6}	0.0227
Nd-glass	457.83	515.43	13.43×10^{-6}	0.0036
Er-glass	475.73	539.15	13.42×10^{-6}	0.0314

แก้วที่เจือด้วย CuO , Fe_2O_3 และ $CuO+Fe_2O_3$ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Dilatometer จะได้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของแก้วดังตารางที่ 4.2 พบว่าตัวอย่างแก้วที่มีค่า mol Al/mol SiO_2 สูง จะส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของแก้วต่ำลง อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน และอุณหภูมิอ่อนตัวสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Arcaro S. และคณะ [21] สังเคราะห์แก้ว $19.58Li_2O-11.10ZrO_2-69.32SiO_2$ (mol%) ที่เติม Al_2O_3 ปริมาณ 1 และ 10 % มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนเท่ากับ $9.54 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$ และ $3.36 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$ ตามลำดับ ในทางตรงกันข้ามตัวอย่างแก้วที่มีค่า mol Cu /mol SiO_2 และ mol Fe /mol SiO_2 สูง ไม่ได้ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของแก้ว อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน และอุณหภูมิอ่อนตัวเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ

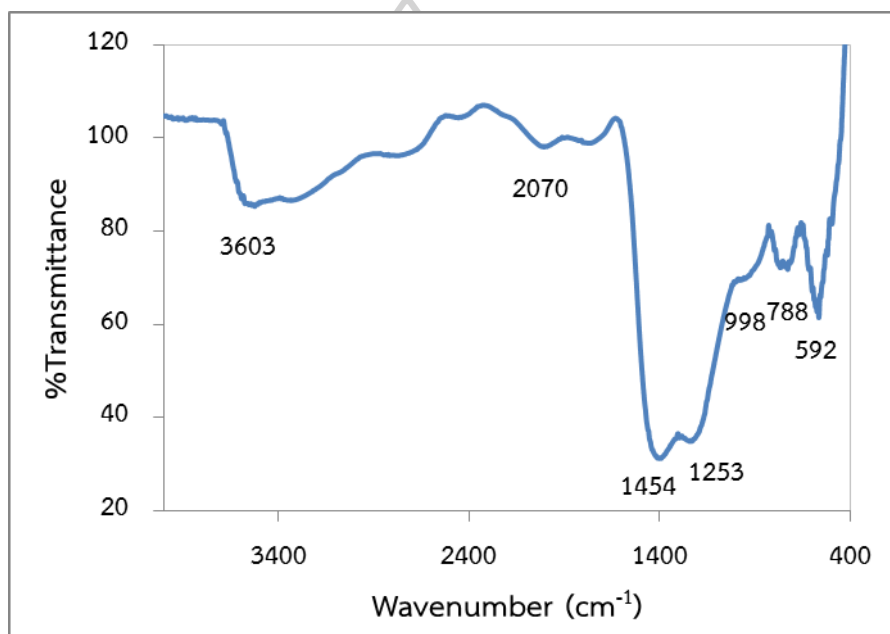
ตารางที่ 4.2 ค่าสัมประสิทธิ์ค่าการขยายตัวเชิงความร้อน อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน และอุณหภูมิอ่อนตัวของแก้วที่เจือด้วย CuO, Fe₂O₃ และ CuO+Fe₂O₃ ในสถานะออกซิไดซ์และรีดิวซ์

ตัวอย่างแก้ว	อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน, T _g (°C)	อุณหภูมิอ่อนตัว, T _m (°C)	สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน (K ⁻¹)	mol Al / mol SiO ₂	mol Cu / mol SiO ₂	mol Fe / mol SiO ₂
Cu(1)	423.43	483.38	14.35 × 10 ⁻⁶	0.024	0.076	-
Cu(2)	429.87	498.69	13.02 × 10 ⁻⁶	0.024	0.079	-
Cu(3)	417.75	479.62	13.16 × 10 ⁻⁶	0.047	0.080	-
*Cu(4)	447.59	516.94	12.43 × 10 ⁻⁶	0.094	0.081	-
Fe(1)	468.63	529.30	12.85 × 10 ⁻⁶	0.024	-	0.116
Fe(2)	444.39	509.60	12.82 × 10 ⁻⁶	0.024	-	0.116
*Fe(5)	471.35	546.82	12.25 × 10 ⁻⁶	0.095	-	0.116
Cu-Fe1	454.68	523.06	13.24 × 10 ⁻⁶	0.024	0.0113	0.0113
Cu-Fe2	442.40	506.21	13.67 × 10 ⁻⁶	0.024	0.0113	0.0113
*Cu-Fe3	454.48	522.31	12.90 × 10 ⁻⁶	0.047	0.0113	0.0113
Cu-Fe4	444.77	511.87	13.83 × 10 ⁻⁶	0.024	0.0168	0.0056
Cu-Fe5	456.16	521.65	13.38 × 10 ⁻⁶	0.024	0.0055	0.0176
Cu-Fe6	448.05	516.48	13.45 × 10 ⁻⁶	0.024	0.0055	0.0176

*ตัวอย่างแก้วที่มีค่า mol Al / mol SiO₂ สูง

4.4.2 Infrared Spectroscopy

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ทำให้ได้ข้อมูลการสั่น (vibration) ของพันธะในรูปแบบต่างๆ ซึ่งแทนด้วยเลขคลื่นที่แตกต่างกัน และการสั่นของพันธะที่แตกต่างกันนี้จะทำให้สามารถวิเคราะห์ข้อมูลหมู่ฟังก์ชันของตัวอย่างแก้วสีได้ จากการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันต่างๆในสถานะออกซิไดซ์ และแก้วสีที่เจือด้วย CuO , Fe_2O_3 และ $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ในสถานะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ ปรากฏสเปกตรัมที่มีลักษณะคล้ายคลึงกันดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของตัวอย่างแก้ว

จาก FTIR spectrum สามารถสรุปข้อมูลตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันที่พบได้ ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ซึ่งพบตำแหน่งที่สอดคล้องกับการยึดแบบไม่สมมาตรของหมู่ Si-O-Si ในช่วง $1050-1095\text{ cm}^{-1}$ การยึดแบบสมมาตรของหมู่ Si-O-Si ที่ 788 cm^{-1} การยึดและงอของ O-Si-O ที่ 760 cm^{-1} และ 592 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งตำแหน่งและหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสอดคล้องกับแก้วซิลิเกตในงานวิจัยของ ElBatal F.H. และคณะ [13] สังเคราะห์แก้วบิสมัทซิลิเกตที่เจือโลหะทรานซิชันไอออนของธาตุในกลุ่ม d-block พบการงอของ Si-O-Si ที่ 485 cm^{-1} , การงอของ O-Si-O ที่ 650 cm^{-1} , การยึดแบบสมมาตรของหมู่ Si-O-Si ที่ 850 cm^{-1} และการยึดแบบไม่สมมาตรของหมู่ Si-O-Si ที่ 1210 cm^{-1}

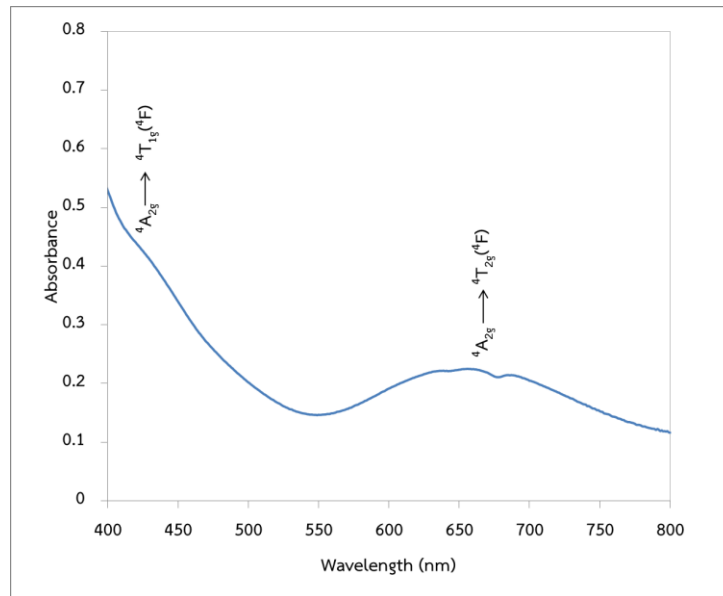
ตารางที่ 4.3 ตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันของตัวอย่างแก้ว

หมู่ฟังก์ชัน	เลขคลื่น (cm ⁻¹)
O-H (การยืด) ของ Si-(OH)	3600-3950
O-H (การยืด) ของ H ₂ O ในเมทริกซ์ของแก้ว	2800-2980
BO ₃ (การยืดแบบอสมมาตร)	1454
Si-O-Si (การยืดแบบอสมมาตร)	1050-1095
Si-O (การยืด)	998
Si-O-Si (การยืดแบบสมมาตร)	788
O-Si-O (การยืด)	760
O-Si-O (การงอ)	592

4.4.3 Visible spectroscopy

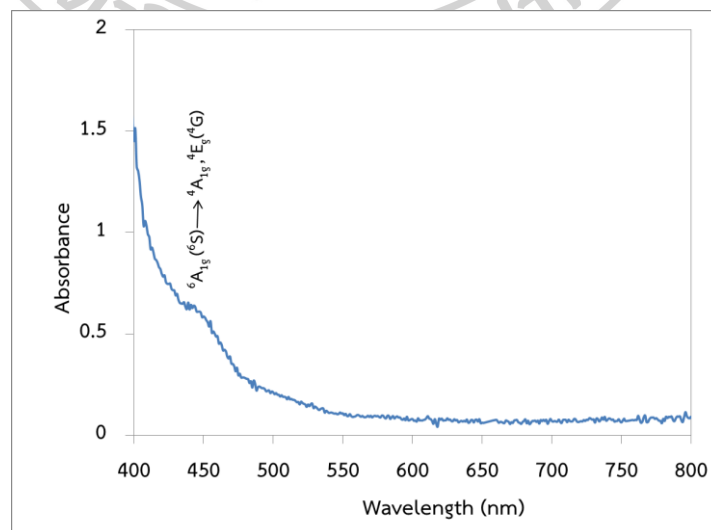
4.4.3.1 ตัวอย่างแก้วที่เจือด้วยโลหะทรานซิชันในสภาวะออกซิไดซ์

เมื่อนำตัวอย่างแก้วไปวัดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 400-800 nm โดยใช้เทคนิคการส่องผ่าน (transmission) เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในโลหะไอออน พบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันต่างๆ ในสภาวะออกซิไดซ์ดังนี้ สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิซิเบิลของ Cr-glass แสดงในรูปที่ 4.6 ซึ่งพบพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 443 nm และ 616 nm เกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้น ซึ่งในกรณีของ Cr³⁺ เป็น ⁴A_{2g} ไปสู่สถานะกระตุ้น ⁴T_{1g}(⁴F) และ ⁴T_{2g}(⁴F) ตามลำดับ ดังงานวิจัยของ Raju G Naga และคณะ [22] สังเคราะห์แก้ว ZnO-ZnF₂-B₂O₃ ที่เจือด้วยโครเมียมไอออน พบตำแหน่งที่คสเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงยูวี-วิซิเบิลของ Cr³⁺ ที่แสดงเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้น ดังนี้ ⁴A_{2g} → ⁴T_{1g}(⁴F)(430 nm), ⁴T_{2g}(⁴F)(650-670 nm)



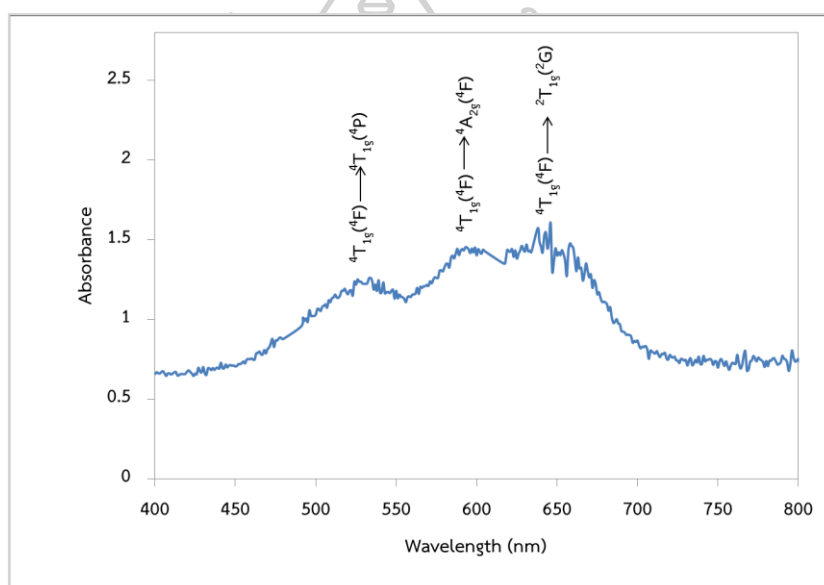
รูปที่ 4.6 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิชิเบิลของ Cr-glass

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิชิเบิลของ Fe-glass แสดงในรูปที่ 4.7 ซึ่งพบพีคการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 441 nm เกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้น ซึ่งในกรณีของ Fe^{3+} เป็น ${}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S})$ ไปสู่สถานะกระตุ้นคือ ${}^4\text{A}_{1g}$, ${}^4\text{E}_g({}^4\text{G})$ ดังงานวิจัยของ Singh Shiv Prakash และคณะ [23] สังเคราะห์แก้วสูตร $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ที่เจือด้วยเหล็กไอออน พบตำแหน่งพีคสเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงยูวี-วิชิเบิลของ Fe^{3+} ที่แสดงเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้น ดังนี้ ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}(\text{G}), {}^4\text{E}_g(\text{G})$ (428 nm)



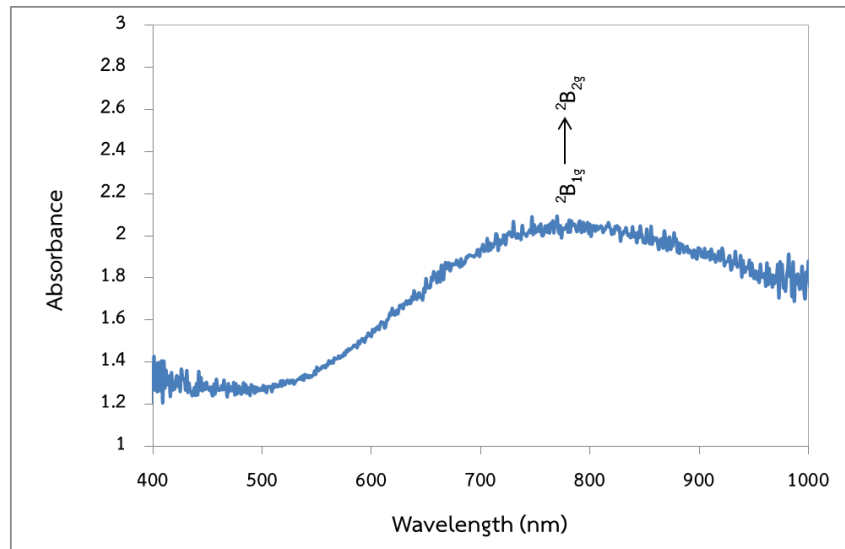
รูปที่ 4.7 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิชิเบิลของ Fe-glass

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิชิเบิลของ Co-glass แสดงในรูปที่ 4.8 ซึ่งพบพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 542 nm เกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้น ซึ่งในกรณีของ Co^{2+} เป็น ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F})$ ไปสู่สถานะกระตุ้นคือ ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P})$ ส่วนพีคอื่นๆ เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน โดยมีจุดตั้งต้นจากสถานะพื้น ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F})$ ไปสู่สถานะกระตุ้นต่างๆ ดังนี้ ${}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F})$ (592 nm) และ ${}^2\text{T}_{1g}({}^2\text{G})$ (642 nm) ดังงานวิจัยของ Rao T. Raghavendra และคณะ [24] สัเคราะห์แก้วแอลคาไลซิงค์บอเรตที่เจือด้วยโคบอลต์ไอออน พบตำแหน่งพีคสเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงยูวี-วิชิเบิลของ Co^{2+} ที่แสดงเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้น ดังนี้ ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P})$ (630 nm), ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F})$ (585 nm), ${}^2\text{T}_{1g}({}^2\text{G})$ (527 nm)



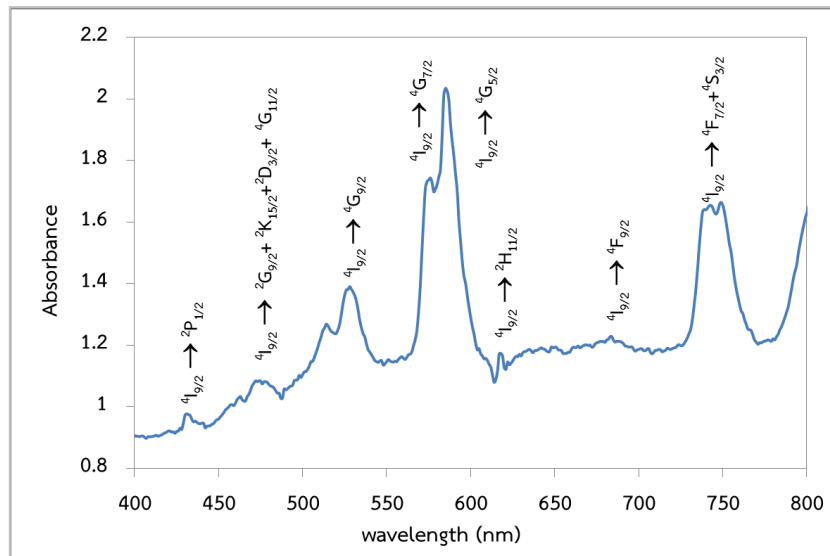
รูปที่ 4.8 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิชิเบิลของ Co-glass

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิชิเบิลของ Cu-glass แสดงในรูปที่ 4.9 ซึ่งพบพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 770 nm เกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้น ซึ่งในกรณีของ Cu^{2+} เป็น ${}^2\text{E}_g(\text{D})$ ไปสู่สถานะกระตุ้นคือ ${}^2\text{T}_{2g}(\text{D})$ ดังงานวิจัยของ Rao L. Srinivasa และคณะ [25] สัเคราะห์แก้ว $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ที่เจือด้วยคอปเปอร์ไอออน พบตำแหน่งพีคสเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงยูวี-วิชิเบิลของ Cu^{2+} ที่แสดงเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้น ดังนี้ ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$ (748 nm)



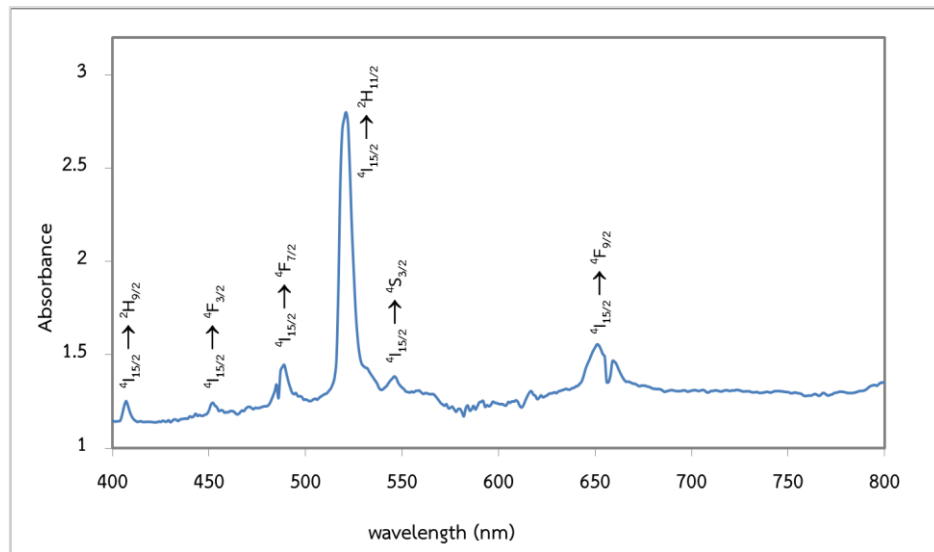
รูปที่ 4.9 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิชิเบิลของ Cu-glass

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิชิเบิลของ Nd-glass แสดงในรูปที่ 4.10 ซึ่งพบพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 431 nm เกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้น ซึ่งในกรณีของ Nd^{3+} เป็น $^4I_{9/2}$ ไปสู่สถานะกระตุ้นคือ $^2P_{1/2}$ ส่วนพีคอื่นๆ เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน โดยมีจุดตั้งต้นจากสถานะพื้น ($^4I_{9/2}$) ไปสู่สถานะกระตุ้นต่างๆ ดังนี้ $^2G_{9/2} + ^2K_{15/2} + ^2D_{3/2} + ^4G_{11/2}$ (472nm), $^4G_{9/2}$ (528 nm), $^4G_{7/2}$ (576nm), $^4G_{5/2}$ (585nm), $^2H_{11/2}$ (618nm), $^4F_{9/2}$ (677nm) และ $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ (743nm) ดังงานวิจัยของ Pardo J.A. และคณะ [26] สังเคราะห์แก้ว $0.8\text{CaSiO}_3-0.2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ที่เจือด้วยนีโอดีเมียมไอออนและเออร์เบียมไอออน พบตำแหน่งพีคสเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงยูวี-วิชิเบิลของ Nd^{3+} ที่แสดงเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้น ดังนี้ $^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{3/2} + ^4D_{5/2} + ^2I_{11/2}$ (355 nm), $^2P_{1/2}$ (432 nm), $^2K_{15/2} + ^2G_{9/2} + ^2D_{3/2} + ^4G_{11/2}$ (469 nm), $^2K_{13/2} + ^4G_{7/2} + ^4G_{9/2}$ (524 nm), $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ (584 nm), $^2H_{11/2}$ (630 nm), $^4F_{9/2}$ (683 nm), $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ (747 nm), $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ (804 nm), $^4F_{3/2}$ (880 nm)



รูปที่ 4.10 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิชิเบิลของ Nd-glass

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิชิเบิลของ Er-glass แสดงในรูปที่ 4.11 ซึ่งพบพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 365 nm เกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้น ซึ่งในกรณีของ Er^{3+} เป็น $^4I_{15/2}$ ไปสู่สถานะกระตุ้นคือ $^5G_{9/2}$ ส่วนพีคอื่นๆ เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน โดยมีจุดตั้งต้นจากสถานะพื้น ($^4I_{15/2}$) ไปสู่สถานะกระตุ้นต่างๆ ดังนี้ $^5G_{11/2}$ (378 nm), $^2H_{9/2}$ (407 nm), $^4F_{5/2} + ^4F_{3/2}$ (452 nm), $^4F_{7/2}$ (489 nm), $^2H_{11/2}$ (521 nm), $^4S_{3/2}$ (546 nm) และ $^4F_{9/2}$ (651 nm) ดังงานวิจัยของ Sharma Y.K และคณะ [14] สังเคราะห์แก้วโซดาไลม์ซิลิเกตเจือด้วยเออร์เปียมไอออน พบตำแหน่งพีคสเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงยูวี-วิชิเบิลของ Er^{3+} ที่แสดงการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้น ดังนี้ $^4I_{15/2} \rightarrow ^5G_{9/2}$ (365 nm), $^5G_{11/2}$ (378 nm), $^2H_{9/2}$ (462.8 nm), $^4F_{5/2} + ^4F_{3/2}$ (499.8 nm), $^4F_{7/2}$ (530.5 nm), $^2H_{11/2}$ (576.0 nm), $^4S_{3/2}$ (592.5 nm), $^4F_{9/2}$ (632.0 nm) และ $^4I_{9/2}$ (688.3 nm)



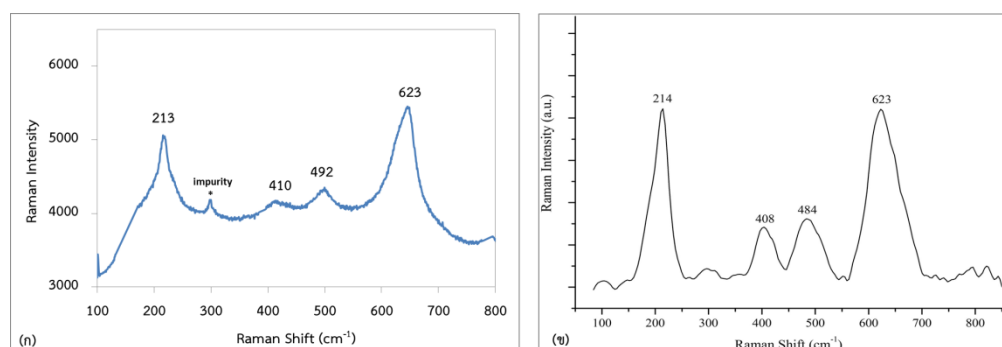
รูปที่ 4.11 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิชิเบิลของ Er-glass

4.4.3.2 ตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO , Fe_2O_3 และ $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ในสถานะออกซิไดส์และรีดิวซ์

แก้วสีที่เจือด้วย CuO , Fe_2O_3 และ $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ในสถานะออกซิไดส์และรีดิวซ์ มีลักษณะทึบแสงไม่สามารถนำมาวัดการดูดกลืนแสงในช่วงวิชิเบิลโดยใช้เทคนิคการส่องผ่านได้ และได้นำตัวอย่างไปวิเคราะห์การดูดกลืนแสงโดยใช้ Attenuated visible spectrometer แต่ไม่ปรากฏพีคที่สามารถนำมาวิเคราะห์ได้

4.4.4 Raman spectroscopy

เมื่อนำตัวอย่างแก้ว Cu(4) ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานจะได้สเปกตรัมรามานของ Cu(4) ดังรูป 4.12 (ก)



รูปที่ 4.12 สเปกตรัมรามานของ (ก) ตัวอย่างแก้ว Cu(4)

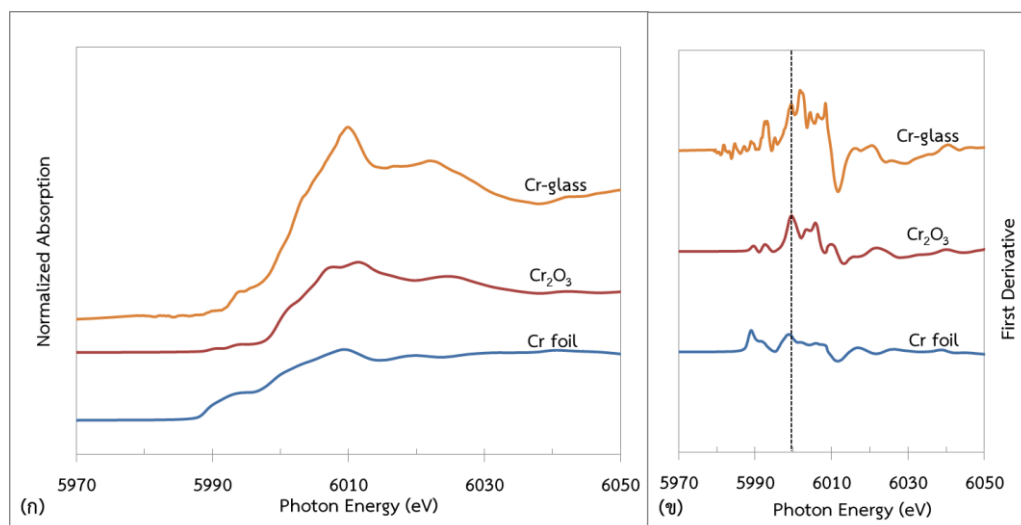
(ข) Cu_2O (cuprite) [15]

พบว่า Cu(4) มีค่า Raman shift ที่ตำแหน่งของยอดพีคเท่ากับ 213 cm^{-1} , 410 cm^{-1} , 492 cm^{-1} และ 623 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับค่า Raman shift ของสารมาตรฐาน Cu_2O (cuprite) [15] ดังรูป 4.12 (ข) จากสเปกตรัมรามานของ Cu(4) เป็นหลักฐานช่วยยืนยันว่าอนุภาคสีแดงที่กระจายอยู่ในเมทริกซ์แก้วเป็น Cu_2O

4.5 การศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-ray absorption spectroscopy)

4.5.1 X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วยโลหะแตรนซิซึมในสถานะออกซิไดซ์

การวิเคราะห์ตัวอย่างแก้วด้วยเทคนิค X-ray Absorption spectroscopy (XAS) เมื่อนำตัวอย่างที่เตรียมได้มาวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ของตัวอย่างแก้วนี้ ตัวอย่างแก้ว Cr-glass จะวัดดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง XANES ของ Cr ในชั้น K-edge ที่ใช้โฟตอนที่มีพลังงาน $5989 \pm 0.2\text{ eV}$ โดยวัดในโหมดทะลุผ่าน (Transmission mode) และนำข้อมูลที่ได้อามาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena จะได้ XANES spectrum ที่มี 2 รูปแบบ คือ Normalized Spectrum และ First Derivative Spectrum ดังรูปที่ 4.13 ซึ่งสามารถหาความชันของ Normalized Spectrum และตำแหน่งสูงสุดของ First Derivative Spectrum เพื่อหาพลังงานของขอบการดูดกลืน (absorption edge) ของ Cr-glass เทียบกับสารมาตรฐาน คือ Cr foil และ Cr_2O_3 ดังตารางที่ 4.4 จากการวิเคราะห์พบว่า Cr-glass มีพลังงานของขอบการดูดกลืน เท่ากับ 5999.41 eV ซึ่งใกล้เคียงกับสารมาตรฐาน Cr_2O_3 ที่มีพลังงานของขอบการดูดกลืนเท่ากับ 5999.70 eV แสดงว่า Cr-glass มี Chromium ion อยู่ในรูป Cr^{3+} เช่นเดียวกับสารมาตรฐาน Cr_2O_3 ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค Visible Spectroscopy ที่ระบุแถบการดูดกลืนแสงของ Cr^{3+} แต่จาก XANES spectrum แบบ First Derivative จะปรากฏพีคหลายตำแหน่ง ซึ่งเป็นขอบการดูดกลืนของโครเมียมที่มีเลขออกซิเดชันอื่นๆที่ผสมอยู่กับ Cr^{3+} แต่เนื่องจากเราไม่มีสารมาตรฐานอื่นๆของโครเมียมที่จะนำมาตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XANES จึงไม่สามารถระบุเลขออกซิเดชันอื่นๆของโครเมียมได้

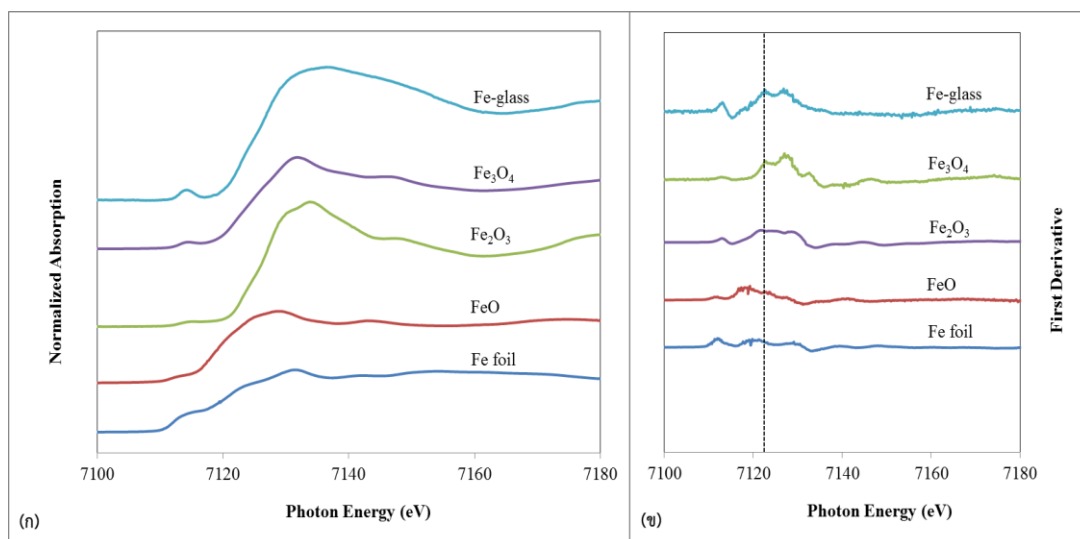


รูปที่ 4.13 XANES spectrum ของ Cr-glass กับสารมาตรฐาน Cr foil และ Cr_2O_3
(ก) Normalized Spectrum (ข) First Derivative Spectrum

ตารางที่ 4.4 ตำแหน่งขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของ Cr-glass กับสารมาตรฐาน

ตัวอย่างแก้ว	ตำแหน่งขอบการดูดกลืน (eV)
Cr foil (สารมาตรฐาน)	5988.91
Cr_2O_3 (สารมาตรฐาน)	5999.70
Cr-glass	5999.41

ตัวอย่างแก้ว Fe-glass จะวัดดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง XANES ของ Fe ในชั้น K-edge ที่ใช้โฟตอนที่มีพลังงาน 7112 ± 0.2 eV โดยวัดในโหมดทะลุผ่าน (Transmission mode) และนำข้อมูลที่ได้อาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena เช่นเดียวกัน จะได้ XANES spectrum 2 รูปแบบ ดังรูปที่ 4.14 โดยพบว่าใน Fe-glass ตำแหน่งของขอบการดูดกลืนอยู่ที่ 7122.64 eV เทียบกับสารมาตรฐาน คือ Fe foil, FeO, Fe_2O_3 และ Fe_3O_4 ดังตารางที่ 4.5 ซึ่งมีค่าที่ใกล้เคียงกับตำแหน่งขอบการดูดกลืนของสารมาตรฐาน Fe_2O_3 (7123.32 eV) แสดงว่าเหล็กในแก้วปรากฏในรูปของ Fe^{3+} ซึ่งสอดคล้องกับผลของเทคนิค Visible Spectroscopy ที่มีการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนใน Fe^{3+}

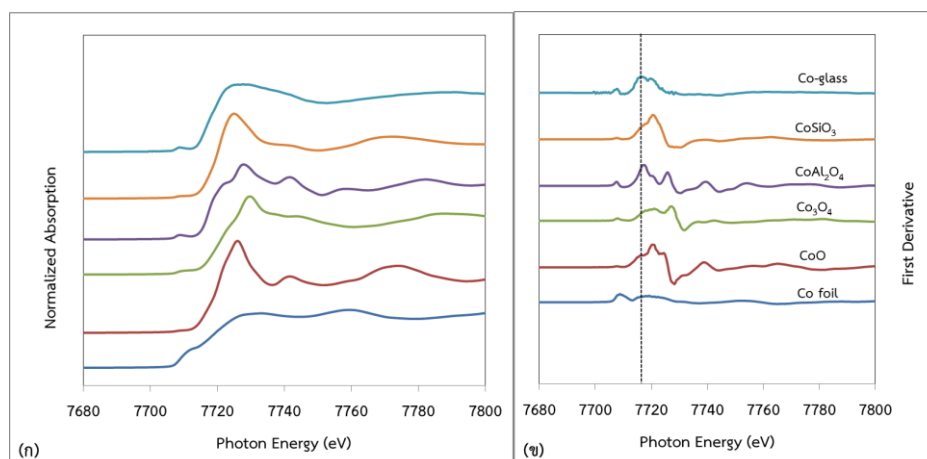


รูปที่ 4.14 XANES spectrum ของ Fe-glass กับสารมาตรฐาน Fe foil, FeO, Fe₂O₃ และ Fe₃O₄
(ก) Normalized Spectrum (ข) First Derivative Spectrum

ตารางที่ 4.5 ตำแหน่งขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของ Fe-glass กับสารมาตรฐาน

ตัวอย่างแก้ว	ตำแหน่งขอบการดูดกลืน (eV)
Fe foil (สารมาตรฐาน)	7119.53
FeO (สารมาตรฐาน)	7118.62
Fe ₂ O ₃ (สารมาตรฐาน)	7123.32
Fe ₃ O ₄ (สารมาตรฐาน)	7120.81
Fe-glass	7122.64

ตัวอย่างแก้ว Co-glass จะวัดดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง XANES ของ Co ในชั้น K-edge ที่ใช้โฟตอนที่มีพลังงาน 7708 ± 0.2 eV โดยวัดในโหมดทะลุผ่าน (Transmission mode) และนำข้อมูลที่ได้อาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena เช่นเดียวกัน จะได้ XANES spectrum 2 รูปแบบ ดังรูปที่ 4.15 โดยพบว่าใน Co-glass ตำแหน่งของขอบการดูดกลืนอยู่ที่ 7716.11 eV เทียบกับสารมาตรฐาน คือ Co foil, CoO, Co₃O₄, Co₂Al₂O₄ และ CoSiO₃ ดังตารางที่ 4.6 ซึ่งมีค่าที่ใกล้เคียงกับตำแหน่งขอบการดูดกลืนของสารมาตรฐาน Co₂Al₂O₄ (7717.29 eV) แสดงว่าโคบอลต์ในแก้วปรากฏในรูปของ Co²⁺ ซึ่งสอดคล้องกับผลของเทคนิค Visible Spectroscopy ที่มีการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนใน Co²⁺



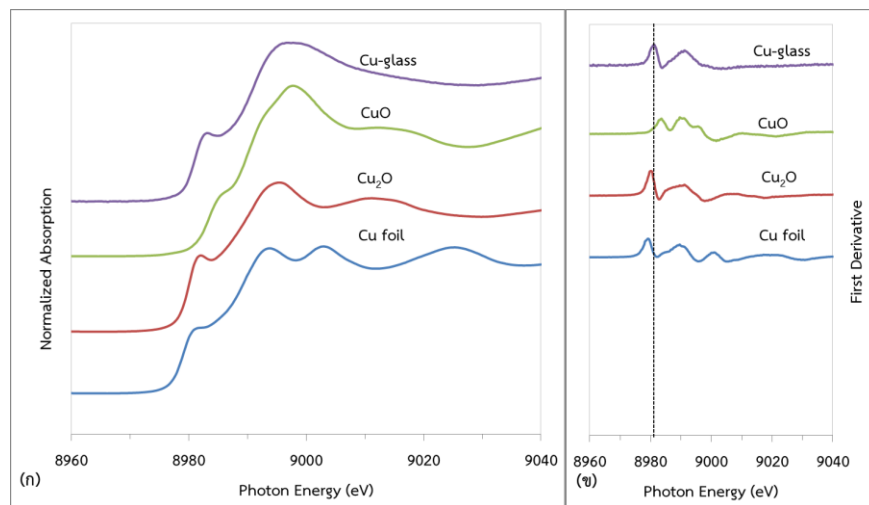
รูปที่ 4.15 XANES spectrum ของ Co-glass กับสารมาตรฐาน Co foil, CoO, Co_3O_4 , $\text{Co}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ และ CoSiO_3 (ก) Normalized Spectrum (ข) First Derivative Spectrum

ตารางที่ 4.6 ตำแหน่งขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของ Co-glass กับสารมาตรฐาน

ตัวอย่างแก้ว	ตำแหน่งขอบการดูดกลืน (eV)
Co foil (สารมาตรฐาน)	7710.1
CoO (สารมาตรฐาน)	7720.32
Co_3O_4 (สารมาตรฐาน)	7720.94
$\text{Co}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ (สารมาตรฐาน)	7717.29
CoSiO_3 (สารมาตรฐาน)	7720.58
Co-glass	7716.11

ตัวอย่างแก้ว Cu-glass จะวัดดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง XANES ของ Cu ในชั้น K-edge ที่ใช้โฟตอนที่มีพลังงาน 8979 ± 0.2 eV โดยวัดในโหมดทะลุผ่าน (Transmission mode) และนำข้อมูลที่ได้อาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena เช่นเดียวกัน จะได้ XANES spectrum 2 รูปแบบ ดังรูปที่ 4.16 โดยพบว่าใน Cu-glass ตำแหน่งของขอบการดูดกลืนอยู่ที่ 8981.26 eV เทียบกับสารมาตรฐาน คือ Cu foil, Cu_2O และ CuO ดังตารางที่ 4.7 ซึ่งมีตำแหน่งขอบการดูดกลืนอยู่ระหว่างสารมาตรฐาน Cu_2O (8979.98 eV) และ CuO (8983.61 eV) แสดงว่าคอปเปอร์ในแก้วปรากฏในรูปของ Cu^+ และ Cu^{2+} ซึ่งสามารถหาปริมาณและเลขออกซิเดชันเฉลี่ยของคอปเปอร์ไอออนที่อยู่ในตัวอย่างแก้วได้จากสมการที่ (13), (14), (15) [17] โดยพบว่า Cu-glass มีปริมาณ Cu^+ มากกว่า Cu^{2+} และเลขออกซิเดชันเฉลี่ยของคอปเปอร์เท่ากับ 1.35 แสดงดังตารางที่ 4.8 การเกิด Cu^+ ในแก้ว

Cu-glass สอดคล้องกับงานวิจัยของ Kaufmann Juliane และ Christian Rüssel [5] ได้ศึกษาการหลอมแก้วโซดาไลม์ซิลิเกตที่เจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ พบว่าในระหว่างการหลอมแก้วที่มีการเพิ่มอุณหภูมิจะเกิดออกไซด์จากการสลายตัวของซิลิกา ซึ่งเป็นสาเหตุที่เกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของคอปเปอร์ไอออนในแก้วแสดงดังสมการที่ (12)



รูปที่ 4.16 XANES spectrum ของ Cu-glass กับสารมาตรฐาน Cu foil, Cu_2O และ CuO
(ก) Normalized Spectrum (ข) First Derivative Spectrum

ตารางที่ 4.7 ตำแหน่งขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ของ Cu-glass กับสารมาตรฐาน

ตัวอย่างแก้ว	ตำแหน่งขอบการดูดกลืน (eV)
Cu foil (สารมาตรฐาน)	8979.09
Cu_2O (สารมาตรฐาน)	8979.98
CuO (สารมาตรฐาน)	8983.61
Cu-glass	8981.26

$$\% \text{ of Cu}^+ = 1 - \frac{\Delta E \text{ of sample}}{\Delta E \text{ of Cu}^+ \text{ and Cu}^{2+}} \times 100 \quad (13)$$

$$\% \text{ of Cu}^{2+} = \left(\frac{\Delta E \text{ of sample}}{\Delta E \text{ of Cu}^+ \text{ and Cu}^{2+}} \right) \times 100 \quad (14)$$

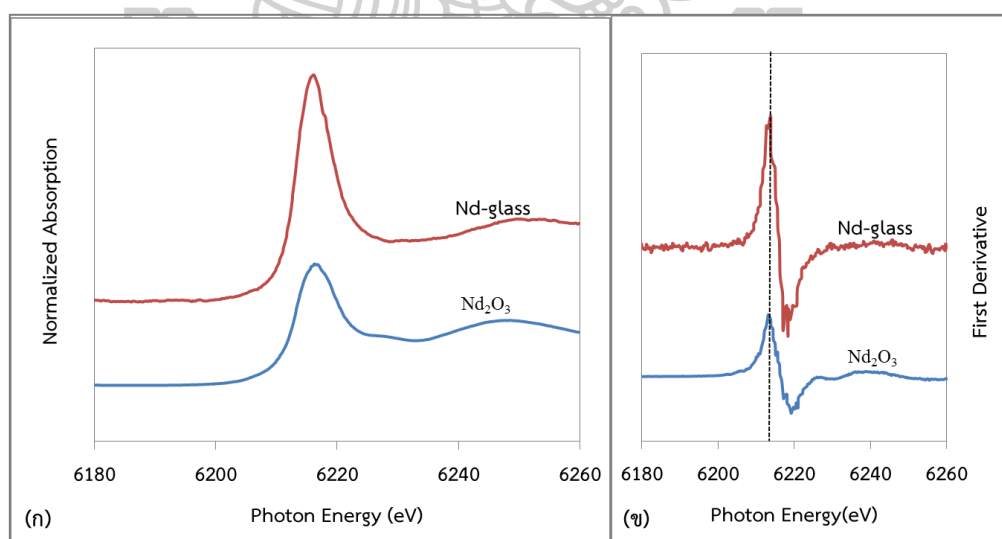
$$\text{เลขออกซิเดชันเฉลี่ย} = \left(1 - \frac{\Delta E \text{ of sample}}{\Delta E \text{ of Cu}^+ \text{ and Cu}^{2+}}\right) + 2 \times \left(\frac{\Delta E \text{ of sample}}{\Delta E \text{ of Cu}^+ \text{ and Cu}^{2+}}\right) \quad (15)$$

ตารางที่ 4.8 เลขออกซิเดชันเฉลี่ยของคอปเปอร์ไอออนในตัวอย่างแก้ว Cu-glass

ตัวอย่างแก้ว	* ΔE of sample (eV)	* ΔE of Cu^{2+} and Cu^+ (eV)	%(Cu^+)	%(Cu^{2+})	เลขออกซิเดชันเฉลี่ย
Cu-glass	1.28	3.63	64.74	35.26	1.35

* ΔE คือ ค่าความแตกต่างระหว่างพลังงานที่ตำแหน่งขอบการดูดกลืน

ตัวอย่างแก้ว Nd-glass จะวัดดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง XANES ของ Nd ในชั้น L3-edge ที่ใช้โฟตอนที่มีพลังงาน 6208 ± 0.2 eV โดยวัดในโหมดทะลุผ่าน (Transmission mode) และนำข้อมูลที่ได้ออกมาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena เช่นเดียวกัน จะได้ XANES spectrum 2 รูปแบบ ดังรูปที่ 4.17 โดยพบว่าใน Nd-glass ตำแหน่งของขอบการดูดกลืนอยู่ที่ 6213.82 eV ซึ่งมีค่าที่ใกล้เคียงกับตำแหน่งขอบการดูดกลืนของสารมาตรฐาน Nd_2O_3 (6213.16 eV) ดังตารางที่ 4.9 แสดงว่านีโอดีเมียมในแก้วปรากฏในรูปของ Nd^{3+} ซึ่งสอดคล้องกับผลของเทคนิค Visible Spectroscopy ที่มีการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนใน Nd^{3+}



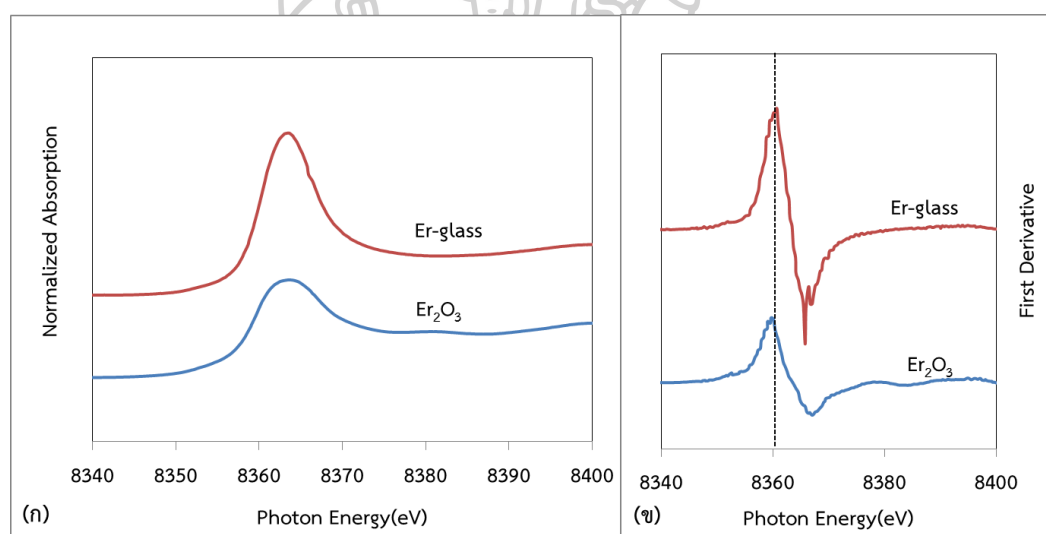
รูปที่ 4.17 XANES spectrum ของ Nd-glass กับสารมาตรฐาน Nd_2O_3

(ก) Normalized Spectrum (ข) First Derivative Spectrum

ตารางที่ 4.9 ตำแหน่งขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของ Nd-glass กับสารมาตรฐาน

ตัวอย่างแก้ว	ตำแหน่งขอบการดูดกลืน (eV)
Nd ₂ O ₃ (สารมาตรฐาน)	6213.16
Nd-glass	6213.82

ตัวอย่างแก้ว Er-glass จะวัดดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง XANES ของ Er ในชั้น L3-edge ที่ใช้โฟตอนที่มีพลังงาน 8359 ± 0.2 eV โดยวัดในโหมดทะลุผ่าน (Transmission mode) และนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena เช่นเดียวกัน จะได้ XANES spectrum 2 รูปแบบ ดังรูปที่ 4.18 โดยพบว่าใน Er-glass ตำแหน่งของขอบการดูดกลืนอยู่ที่ 8360.74 eV ซึ่งมีค่าที่ใกล้เคียงกับตำแหน่งขอบการดูดกลืนของสารมาตรฐาน Er₂O₃ (8359.68 eV) ดังตารางที่ 4.10 แสดงว่าเออร์เปียมในแก้วปรากฏในรูปของ Er³⁺ ซึ่งสอดคล้องกับผลของเทคนิค Visible Spectroscopy ที่มีการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนใน Er³⁺



รูปที่ 4.18 XANES spectrum ของ Er-glass กับสารมาตรฐาน Er₂O₃ (ก) Normalized Spectrum (ข) First Derivative Spectrum

ตารางที่ 4.10 ตำแหน่งขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของ Er-glass กับสารมาตรฐาน

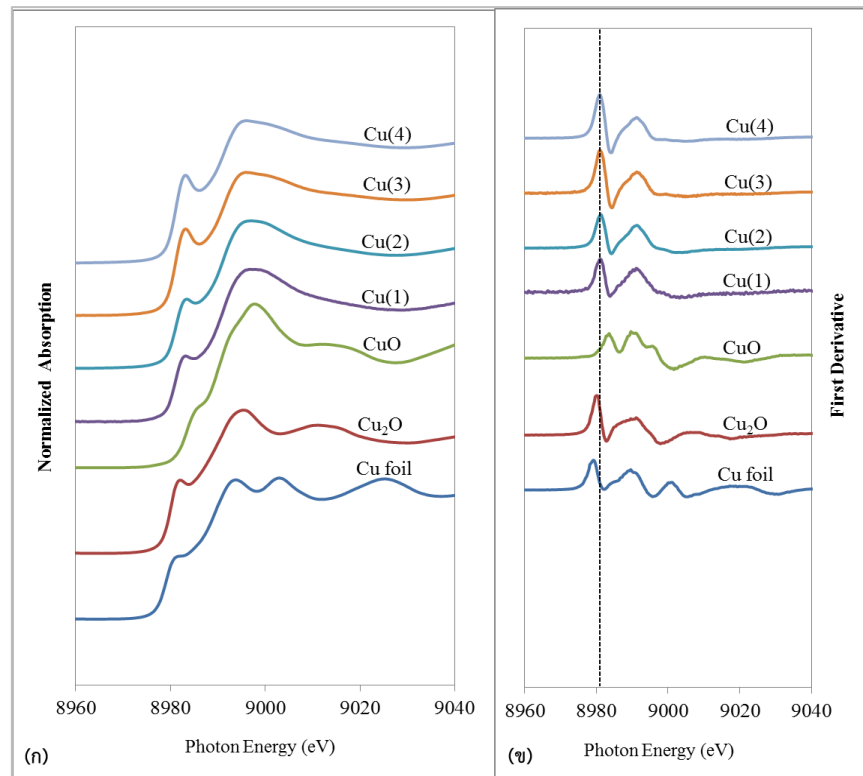
ตัวอย่างแก้ว	ตำแหน่งขอบการดูดกลืน (eV)
Er ₂ O ₃ (สารมาตรฐาน)	8359.68
Er-glass	8360.74

4.5.2 X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO, Fe₂O₃ และ CuO+Fe₂O₃ ในสถานะออกซิไดซ์และรีดิวซ์

4.5.2.1 XANES ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO

เมื่อนำตัวอย่างเจือด้วย CuO ที่เตรียมได้มาวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ของ K absorption edge ของ Cu ที่ใช้โฟตอนที่มีพลังงาน 8989 ± 0.2 eV โดยวัดในโหมดทะลุผ่าน (Transmission mode) แล้วนำข้อมูลที่ได้ออกมาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena เช่นเดียวกัน จะได้ XANES spectrum ดังรูปที่ 4.19 พบตัวอย่างแก้ว Cu(1), Cu(2), Cu(3) และ Cu(4) มีตำแหน่งของขอบการดูดกลืนอยู่ที่ 8981.26, 8981.17, 8980.97 และ 8980.96 eV ตามลำดับ โดยนำมาเทียบกับสารมาตรฐาน คือ Cu foil, Cu₂O และ CuO ดังตารางที่ 4.11 ซึ่งตัวอย่างดังกล่าวมีตำแหน่งของขอบการดูดกลืนอยู่ระหว่างตำแหน่งของขอบการดูดกลืนของสารมาตรฐาน Cu₂O (8979.98 eV) และ CuO (8983.61 eV) แสดงว่าคอปเปอร์ในแก้วปรากฏในรูปของ Cu⁺ และ Cu²⁺ ซึ่งเราสามารถหาปริมาณและเลขออกซิเดชันเฉลี่ยของคอปเปอร์ไอออนที่อยู่ในตัวอย่างแก้ว ได้จากสมการที่ (13), (14), (15) เดียวกับตัวอย่าง Cu-glass พบว่า Cu(1) มีปริมาณ Cu⁺, Cu²⁺ และเลขออกซิเดชันเฉลี่ยของคอปเปอร์ไอออนเท่ากับตัวอย่าง Cu-glass เนื่องจากตัวอย่าง Cu(1) มีการหลอมแก้วที่สถานะเดียวกันกับตัวอย่าง Cu-glass จึงทำให้ Cu(1) มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันระหว่างกระบวนการหลอมเช่นเดียวกัน ส่วนตัวอย่างแก้ว Cu(2), Cu(3) และ Cu(4) มีปริมาณ Cu⁺ อยู่ในแก้วเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ Cu(1) ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันระหว่างกระบวนการหลอมแก้วเช่นเดียวกับ Cu(1) และการเติม Al ในแก้ว จะช่วยให้เปลี่ยน Cu²⁺ เป็น Cu⁺ มากขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของรัชฎา บุญเต็ม และคณะ [27] พบว่า Al จะเปลี่ยน Cu²⁺ เป็น Cu⁺ ดังแสดงในสมการที่ (16) และในระหว่างการหลอม Al ยังสามารถรวมกับ O₂ เป็น Al₂O₃ ดังแสดงในสมการที่ (17) ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มออกไซด์ในการหลอมแก้ว ดังสมการที่ (12) ที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น





รูปที่ 4.19 XANES spectrum ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO กับสารมาตรฐาน
(ก) Normalized Spectrum (ข) First Derivative Spectrum

ตารางที่ 4.11 ตำแหน่งขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO และสารมาตรฐาน

ตัวอย่างแก้ว	ตำแหน่งขอบการดูดกลืน (eV)
Cu foil (สารมาตรฐาน)	8979.09
Cu ₂ O (สารมาตรฐาน)	8979.98
CuO (สารมาตรฐาน)	8983.61
Cu(1)	8981.26
Cu(2)	8981.17
Cu(3)	8980.97
Cu(4)	8980.96

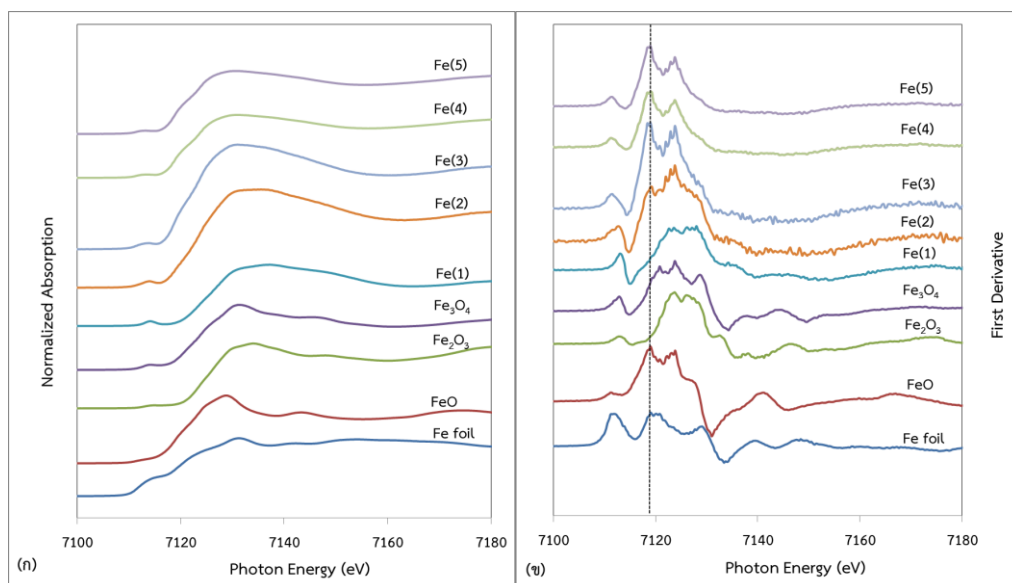
ตารางที่ 4.12 เลขออกซิเดชันเฉลี่ยของคอปเปอร์ไอออนในตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO

ตัวอย่างแก้ว	ΔE of sample (eV)	ΔE of Cu^{2+} and Cu^+ (eV)	%(Cu^+)	%(Cu^{2+})	เลขออกซิเดชันเฉลี่ย
Cu(1)	1.28	3.63	64.74	35.26	1.35
Cu(2)	1.19	3.63	67.22	32.78	1.33
Cu(3)	0.99	3.63	72.73	27.27	1.27
Cu(4)	0.98	3.63	73.00	27.00	1.27

4.5.2.2 XANES ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe_2O_3

เมื่อนำตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe_2O_3 ที่เตรียมได้มาวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ของ K absorption edge ของ Fe ที่ใช้โฟตอนที่มีพลังงาน 7112 ± 0.2 eV โดยวัดในโหมดทะลุผ่าน (Transmission mode) แล้วนำข้อมูลที่ได้นำวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena เช่นเดียวกัน จะได้ XANES spectrum 2 รูปแบบ ดังรูปที่ 4.20 พบตัวอย่างแก้ว Fe(1), Fe(2), Fe(3), Fe(4) และ Fe(5) มีตำแหน่งของขอบการดูดกลืนอยู่ที่ 7123.20, 7119.31, 7119.01, 7119.01 และ 7119.01 eV ตามลำดับ โดยนำมาเทียบกับสารมาตรฐาน คือ Fe foil, FeO, Fe_2O_3 และ Fe_3O_4 ดังตารางที่ 4.13 ซึ่งตัวอย่างดังกล่าวมีตำแหน่งของขอบการดูดกลืนอยู่ระหว่างตำแหน่งของขอบการดูดกลืนของสารมาตรฐาน FeO (7118.62 eV) และ Fe_2O_3 (7123.32 eV) แสดงว่าเหล็กในแก้วปรากฏในรูปของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} ซึ่งเราสามารถหาปริมาณและเลขออกซิเดชันเฉลี่ยของเหล็กไอออนที่อยู่ในตัวอย่างแก้ว ได้จากสมการที่ (19), (20), (21) และได้ผลดังตารางที่ 4.14 พบว่า Fe(1) มีปริมาณ Fe^{3+} มากกว่า Fe^{2+} ซึ่งเกิดจากเปลี่ยนแปลง Fe^{3+} เป็น Fe^{2+} เล็กน้อยในระหว่างการหลอมแก้ว ตัวอย่าง Fe(2), Fe(3), Fe(4) และ Fe(5) มีปริมาณ Fe^{2+} มากกว่า Fe^{3+} เนื่องจากเกิดจากการเปลี่ยน Fe^{3+} เป็น Fe^{2+} ในระหว่างการหลอมแก้ว และการเติม Al จะช่วยให้ Fe^{3+} เปลี่ยนเป็น Fe^{2+} มากขึ้น แสดงดังสมการที่ (18) ซึ่งเกิดในลักษณะเดียวกับงานวิจัยของรัชฎา บุญเต็มและคณะ [27]





รูปที่ 4.20 XANES spectrum ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe_2O_3 กับสารมาตรฐาน
(ก) Normalized Spectrum (ข) First Derivative Spectrum

ตารางที่ 4.13 ตำแหน่งขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe_2O_3 และ
สารมาตรฐาน

ตัวอย่างแก้ว	ตำแหน่งขอบการดูดกลืน (eV)
Fe foil (สารมาตรฐาน)	7112.41
FeO (สารมาตรฐาน)	7118.62
Fe_2O_3 (สารมาตรฐาน)	7123.32
Fe_3O_4 (สารมาตรฐาน)	7123.79
Fe_3O_4	7120.81
Fe(1)	7123.20
Fe(2)	7119.31
Fe(3)	7119.01
Fe(4)	7119.01
Fe(5)	7119.01

$$\% \text{ of Fe}^{2+} = \left(1 - \frac{\Delta E \text{ of sample}}{\Delta E \text{ of Fe}^{2+} \text{ and Fe}^{3+}} \right) \times 100 \quad (19)$$

$$\% \text{ of Fe}^{3+} = \left(\frac{\Delta E \text{ of sample}}{\Delta E \text{ of Fe}^{2+} \text{ and Fe}^{3+}} \right) \times 100 \quad (20)$$

$$\text{เลขออกซิเดชันเฉลี่ย} = 2 \times \left(1 - \frac{\Delta E \text{ of sample}}{\Delta E \text{ of Fe}^{2+} \text{ and Fe}^{3+}} \right) + 3 \times \left(\frac{\Delta E \text{ of sample}}{\Delta E \text{ of Fe}^{2+} \text{ and Fe}^{3+}} \right) \quad (21)$$

ตารางที่ 4.14 ปริมาณเหล็กไอออนและค่าเฉลี่ยเลขออกซิเดชันในตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe₂O₃

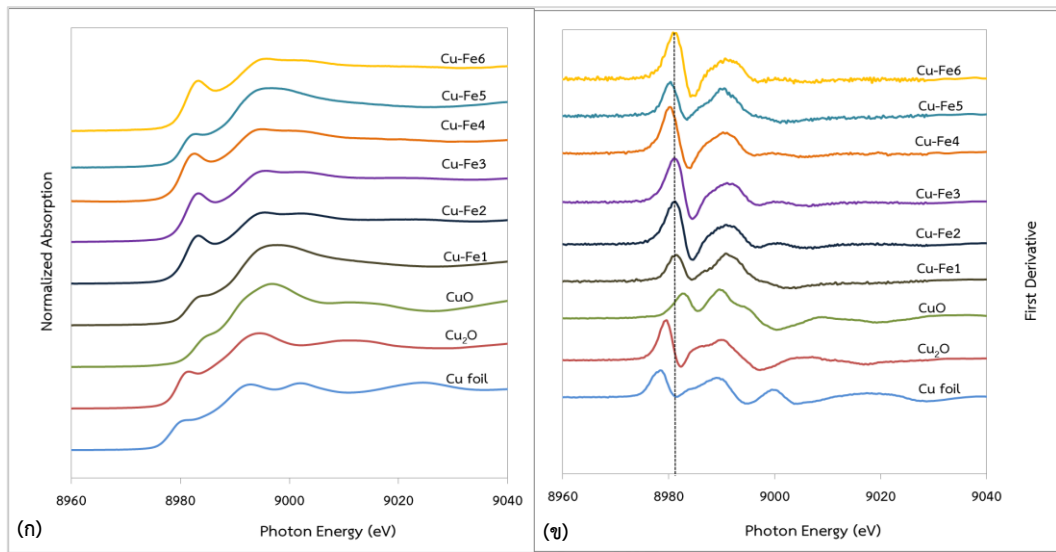
ตัวอย่างแก้ว	ΔE of sample (eV)	ΔE of Fe ³⁺ and Fe ²⁺ (eV)	% Fe ²⁺	% Fe ³⁺	เลขออกซิเดชันเฉลี่ย
Fe(1)	4.58	4.70	2.55	97.45	2.97
Fe(2)	0.69	4.70	85.32	14.68	2.15
Fe(3)	0.40	4.70	91.49	8.51	2.34
Fe(4)	0.39	4.70	91.70	8.30	2.08
Fe(5)	0.39	4.70	91.70	8.30	2.08

4.5.2.3 XANES ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO+Fe₂O₃

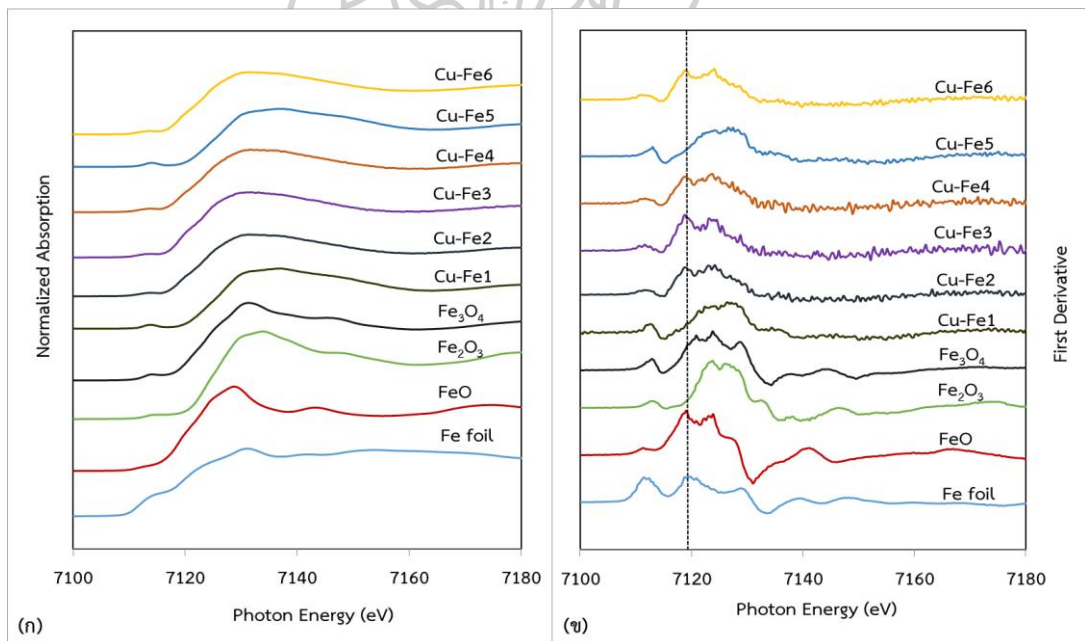
เมื่อนำตัวอย่างแก้วเจือด้วย CuO+Fe₂O₃ ที่เตรียมได้มาวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ใน K absorption edge ของ Cu และ Fe ที่ใช้โฟตอนที่มีความพลังงาน 8979 ± 0.2 eV และ 7112 ± 0.2 eV ตามลำดับ โดยวัดในโหมดทะลุผ่าน (Transmission mode) แล้วนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม ATHENA เช่นเดียวกัน จะได้ XANES spectrum 2 รูปแบบ ดังรูปที่ 4.21 และ รูปที่ 4.22 ตามลำดับ และผลของตำแหน่งของขอบการดูดกลืนตัวอย่างแก้ว Cu-Fe1, Cu-Fe2, Cu-Fe3, Cu-Fe4, Cu-Fe5, Cu-Fe6, สารมาตรฐานคอปเปอร์ และสารมาตรฐานเหล็ก แสดงดังตารางที่ 4.15 ตัวอย่างแก้วดังกล่าวมีคอปเปอร์ไอออนและเหล็กไอออนผสมกันอยู่ เราจึงแยกพิจารณาตำแหน่งของขอบการดูดกลืนตัวอย่างแก้วเทียบสารมาตรฐานทั้ง 2 ชุด ดังนี้

1. ตำแหน่งของขอบการดูดกลืนของตัวอย่างแก้วเทียบกับสารมาตรฐานคอปเปอร์ มีค่าอยู่ระหว่างตำแหน่งของขอบการดูดกลืนของ Cu₂O (8979.98 eV) และ CuO (8983.61 eV) แสดงว่ามีคอปเปอร์ไอออนในแก้วปรากฏในรูปของ Cu⁺ และ Cu²⁺ สามารถหาปริมาณของคอปเปอร์ไอออนได้จาก สมการที่ (2), (3), (4) และได้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.16 พบว่าตัวอย่าง Cu-Fe5 มีปริมาณ Cu⁺ มากกว่าตัวอย่าง Cu-Fe1 ซึ่งตัวอย่างทั้ง 2 ตัวอย่าง เตรียมจากสภาวะการหลอมเดียวกัน แต่เนื่องด้วย Cu-Fe5 มีการเจือ CuO ในปริมาณที่น้อย และเจือ Fe₂O₃ ในปริมาณมากเมื่อเทียบกับตัวอย่าง Cu-Fe1 จึงเป็นสาเหตุให้ Cu²⁺ ในตัวอย่าง Cu-Fe5 เปลี่ยนเป็น Cu⁺ มากขึ้น ส่วนตัวอย่าง Cu-Fe2, Cu-Fe3, Cu-Fe4, Cu-Fe5 และ Cu-Fe6 มีปริมาณ Cu⁺ มากกว่า Cu²⁺ ซึ่งเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงออกซิเดชันระหว่างการหลอมแก้ว และการเติม Al

2. ตำแหน่งของขอบการดูดกลืนกับของตัวอย่างแก้วดังกล่าวมาเทียบสารมาตรฐานเหล็ก พบว่ามีค่าอยู่ระหว่างตำแหน่งของขอบการดูดกลืนของ FeO (7110.73 eV) และ Fe₂O₃ (7113.12 eV) แสดงว่ามีเหล็กไอออนในแก้วปรากฏในรูปของ Fe²⁺ และ Fe³⁺ สามารถหาปริมาณของเหล็กไอออนได้จาก สมการที่ (7), (8), (9) และได้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.17 พบตัวอย่าง Cu-Fe1 และ Cu-Fe5 มีปริมาณ Fe³⁺ ใกล้เคียงกัน แสดงว่าการเจือ Fe₂O₃ ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นในตัวอย่าง Cu-Fe5 ไม่ได้ทำให้ Fe³⁺ เปลี่ยนเป็น Fe²⁺ อย่างมีนัยสำคัญ ส่วนตัวอย่าง Cu-Fe2, Cu-Fe3, Cu-Fe4, Cu-Fe5 และ Cu-Fe6 มีปริมาณ Fe²⁺ มากกว่า Fe³⁺ ซึ่งเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงออกซิเดชันระหว่างการหลอมแก้ว และการเติม Al



รูปที่ 4.21 XANES spectrum ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ กับสารมาตรฐานคอปเปอร์
 (ก) Normalized Spectrum (ข) First Derivative Spectrum



รูปที่ 4.22 XANES spectrum ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ กับสารมาตรฐานเหล็ก
 (ก) Normalized Spectrum (ข) First Derivative Spectrum

ตารางที่ 4.15 ตำแหน่งขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ กับสารมาตรฐานคอปเปอร์และสารมาตรฐานเหล็ก

ตัวอย่างแก้ว	ตำแหน่งขอบการดูดกลืนของคอปเปอร์ (eV)	ตำแหน่งขอบการดูดกลืนของเหล็ก (eV)
Cu foil (สารมาตรฐาน)	8979.09	-
Cu_2O (สารมาตรฐาน)	8979.98	-
CuO (สารมาตรฐาน)	8983.61	-
Fe foil (สารมาตรฐาน)	-	7112.41
FeO (สารมาตรฐาน)	-	7118.62
Fe_2O_3 (สารมาตรฐาน)	-	7123.32
Fe_3O_4 (สารมาตรฐาน)	-	7123.79
Cu-Fe1	8982.48	7122.11
Cu-Fe2	8981.20	7118.81
Cu-Fe3	8981.06	7118.84
Cu-Fe4	8980.22	7118.95
Cu-Fe5	8981.42	7122.12
Cu-Fe6	8981.22	7118.75

ตารางที่ 4.16 ปริมาณคอปเปอร์ไอออนและค่าเฉลี่ยเลขออกซิเดชันในตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$

ตัวอย่างแก้ว	ΔE of sample (eV)	ΔE of Cu^{2+} and Cu^+ (eV)	Cu oxidation state	% Cu^+	% Cu^{2+}
Cu-Fe1	2.5	3.63	1.69	31.13	68.87
Cu-Fe2	1.22	3.63	1.34	66.39	33.61
Cu-Fe3	1.08	3.63	1.30	70.25	29.75
Cu-Fe4	0.24	3.63	1.07	93.39	6.61
Cu-Fe5	1.44	3.63	1.40	60.33	39.67
Cu-Fe6	1.24	3.63	1.34	65.84	34.16

ตารางที่ 4.17 ปริมาณเหล็กไอออนและค่าเฉลี่ยเลขออกซิเดชันในตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย

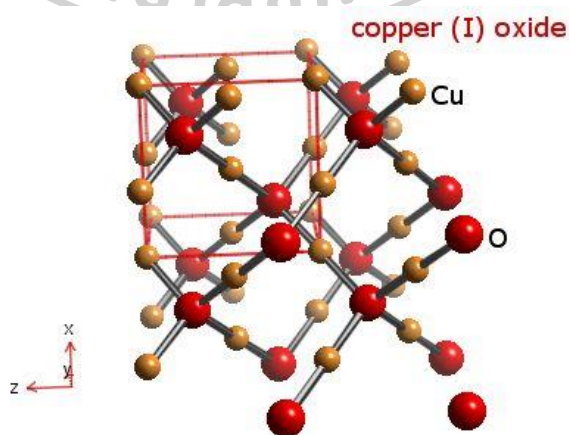
CuO+Fe₂O₃

ตัวอย่าง แก้ว	ΔE of sample (eV)	ΔE of Fe ⁺³ and Fe ²⁺ (eV)	oxidation state	% Fe ²⁺	% Fe ³⁺
Cu-Fe1	3.49	4.70	2.64	25.75	74.26
Cu-Fe2	0.19	4.70	2.18	95.96	4.04
Cu-Fe3	0.22	4.70	2.19	95.34	4.68
Cu-Fe4	0.33	4.70	2.22	92.98	7.02
Cu-Fe5	3.50	4.70	2.76	25.53	74.47
Cu-Fe6	0.13	4.70	2.01	98.75	1.25

4.5.3 Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO, Fe₂O₃ และ CuO+Fe₂O₃ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์

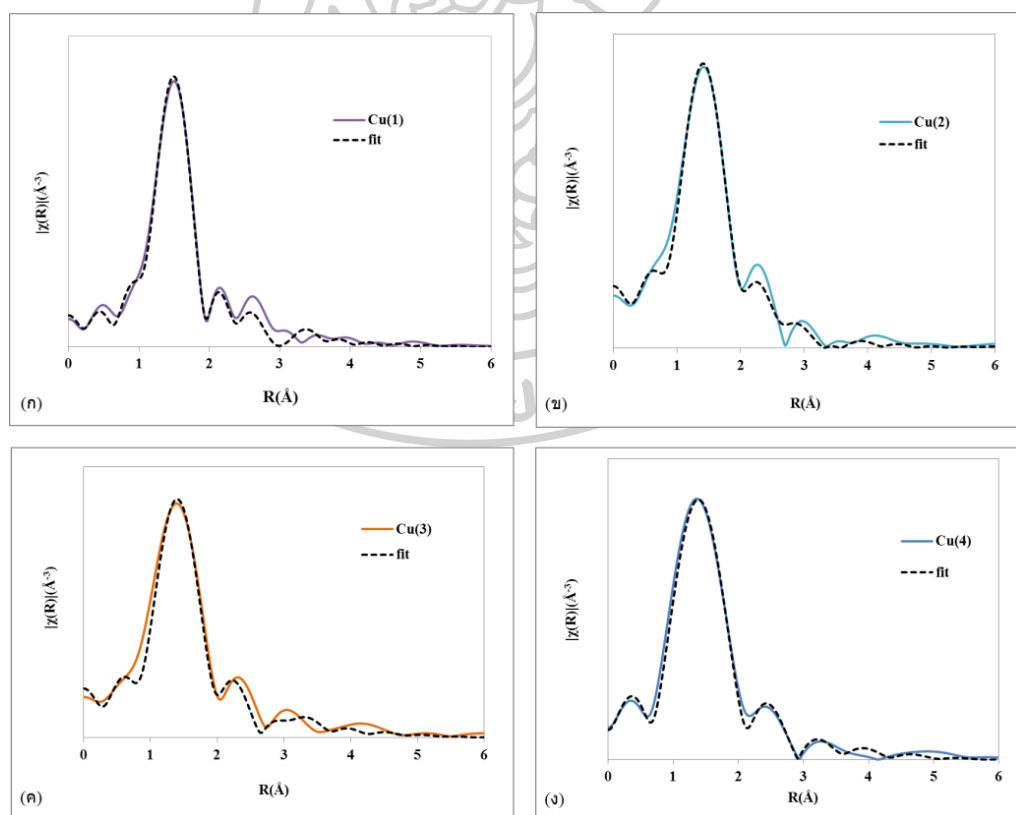
4.5.3.1 EXAFS ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO

เมื่อนำ Cu(1), Cu(2), Cu(3) และ Cu(4) มาวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) ของ K absorption edge ของ Cu ที่ใช้โฟตอนที่มีพลังงาน 8989 ± 0.2 eV โดยวัดในโหมดทะเลอู๋ แล้วนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena จากนั้นนำข้อมูลมาวิเคราะห์ต่อด้วยโปรแกรม Artemis และดาวน์โหลดข้อมูลผลึก (crystal data) ของ Cuprite (Cu₂O) และ Tenorite (CuO) ที่คาดว่าจะเกิดในตัวอย่างแก้วสำหรับโครงสร้างของ Cuprite (Cu₂O) และ Tenorite (CuO) แสดงในรูปที่ 4.23 และรูปที่ 4.25



รูปที่ 4.23 โครงสร้างของ Cuprite (Cu₂O) [28]

Cuprite [29] มีโครงสร้างอยู่ในระบบผลึกลูกบาศก์ (Cubic) ซึ่งจะมีด้าน $a=b=c$ โดยที่ความยาวด้าน $a= 4.252 \text{ \AA}$ มุม $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ มี space group เป็น Pn3m การจัดเรียงตัวในโครงสร้างดังกล่าวจะประกอบด้วย sublattice แบบ Body-centered cubic ของ O กับ sublattice แบบ Face-centered cubic ของ Cu ที่ซ้อนกันอยู่ โดยที่ sublattice ของ Cu จะอยู่เยื้องไปในแนวทแยงมุมกับ sublattice ของ O เป็นระยะ 0.25 ของความยาวเส้นทแยงมุม โดยใน 1 unit cell จะประกอบด้วย Cu จำนวน 4 อะตอม และ O จำนวน 2 อะตอม แต่ละอะตอมของ Cu จะถูกล้อมรอบด้วย O 2 อะตอม (CN=2) ในรูปแบบ linear และแต่ละ O จะถูกล้อมรอบด้วย Cu จำนวน 4 อะตอมในรูปแบบ Tetrahedral จากข้อมูลของโครงสร้างผลึกดังกล่าว โปรแกรมจะแจกแจง scattering path ของอะตอมที่อยู่ล้อมรอบคอปเปอร์หรือ absorber ขึ้นแล้วทำการ fit กับข้อมูลที่ได้จากการทดลองของตัวอย่างแก้ว โดยในกระบวนการ fit จะเลือก path เป็น single scattering และมีค่าแอมพลิจูดสูง เนื่องจาก path ที่มีค่าแอมพลิจูดน้อยจะมีผลต่อค่า R-factor (ค่าทางสถิติที่บอกถึงความแตกต่างระหว่างโมเดลและผลการทดลอง) น้อยมาก หลังจากทำการ fit เสร็จสมบูรณ์ จะได้สเปกตรัม Fourier-transformed EXAFS ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO ดังรูป 4.24



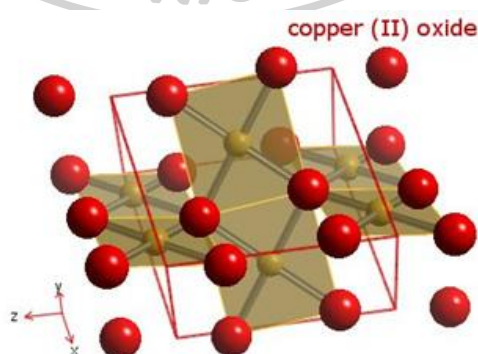
รูปที่ 4.24 สเปกตรัม Fourier-transformed EXAFS และเส้น best-fit ของตัวอย่าง (ก) Cu(1), (ข) Cu(2), (ค) Cu(3) และ (ง) Cu(4) เทียบกับข้อมูลของ Cu_2O

หลังจาก fit path ของ Cu(1), Cu(2), Cu(3) และ Cu(4) ดังกล่าวได้ค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุดของการ fit (best fit parameter) คือ R (ระยะห่างระหว่างอะตอมรอบข้างกับ absorber), σ^2 (ค่าคงที่ของ Debye-Waller), S_0^2 (แอมพลิจูดของการกระเจิง), ΔE_0 (ความแตกต่างของพลังงานที่ขอบการดูดกลืน), R-factor (ค่าทางสถิติที่บอกถึงความแตกต่างระหว่างโมเดลและผลการทดลอง) ของตัวอย่างแก้วทั้ง 4 ตัวอย่าง จะได้ผลดังตารางที่ 4.18 พบว่า ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการ fit ของตัวอย่างดังกล่าวมีค่าที่อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ทุกพารามิเตอร์ และเส้นสเปกตรัมของแก้วแต่ละตัวอย่างกับเส้น best fit มีค่าใกล้เคียงกัน แสดงว่าคอปเปอร์ไอออนตัวอย่างแก้วมีลักษณะโครงสร้างใกล้เคียงกับ Cu_2O รวมทั้งค่าความยาวพันธะของ Cu-O ในตัวอย่างแก้วมีค่าใกล้เคียงกับความยาวพันธะระหว่างอะตอมของ Cu-O (1.85 Å) ของโครงสร้าง Cu_2O [30]

ตารางที่ 4.18 ค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุดในการ fit ข้อมูลตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO เทียบกับข้อมูลของ Cu_2O

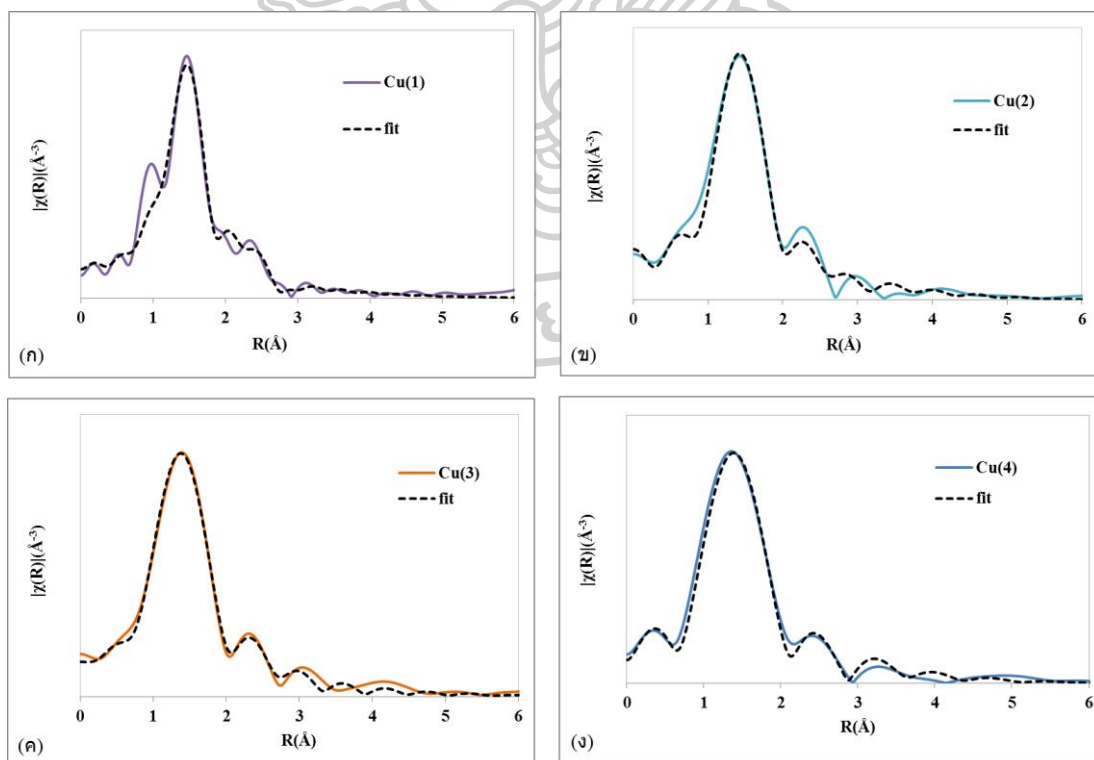
ตัวอย่าง	พารามิเตอร์ของการ fit							
	Shell	Path	N	S_0^2	σ^2	ΔE_0	R-factor	R(Å)
Cu(1)	Cu-O	1-path	2	0.674 ± 0.048	0.005 ± 0.001	8.737 ± 1.368	0.035	1.88
Cu(2)	Cu-O	2-path	2	0.844 ± 0.104	0.006 ± 0.002	8.572 ± 1.336	0.0155	1.87
Cu(3)	Cu-O	1-path	2	0.570 ± 0.132	0.004 ± 0.004	8.898 ± 2.362	0.0331	1.85
Cu(4)	Cu-O	1-path	2	0.446 ± 0.100	0.001 ± 0.004	9.061 ± 2.177	0.0135	1.83

หมายเหตุ ค่าที่อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ของพารามิเตอร์ต่าง ๆ มีดังนี้ S_0^2 (0.7-1.2), ΔE_0 (-10 – 10 eV), R-factor (<0.05), σ^2 (> 0.003)



รูปที่ 4.25 โครงสร้างของ Tenorite (CuO) [28]

Tenorite [31] มีโครงสร้างอยู่ในระบบผลึกโมโนคลินิก (monoclinic) ซึ่งจะมีด้าน $a \neq b \neq c$ โดยที่ความยาวด้าน $a = 4.653 \text{ \AA}$, $b = 3.410 \text{ \AA}$, $c = 5.108 \text{ \AA}$ มุม $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.53^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ มี space group เป็น C2/c ซึ่งใน 1 unit cell จะประกอบด้วย Cu จำนวน 4 อะตอม และ O จำนวน 4 อะตอม แต่ละอะตอมของธาตุ Cu จะถูกล้อมรอบด้วย O จำนวน 4 อะตอมในรูปแบบ Tetrahedral (CN = 4) และแต่ละอะตอมของธาตุ O จะถูกล้อมรอบด้วย Cu จำนวน 4 อะตอมเช่นเดียวกัน จากข้อมูลของโครงสร้างผลึกดังกล่าว โปรแกรมจะแจกแจง path ขึ้นมา แล้วทำการ fit กับข้อมูลที่ได้จากการทดลองของตัวอย่างแก้ว หลังจากทำการ fit ตัวอย่างแก้ว เทียบกับ path ของโมเดล CuO จะได้สเปกตรัม Fourier-transformed EXAFS ของตัวอย่างแก้ว เจือด้วย CuO เทียบกับเส้น best fit ดังรูป 4.26 และค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการ fit ในตารางที่ 4.19 พบว่าตัวอย่าง Cu(3) และ Cu(4) ค่าพารามิเตอร์ σ^2 , S_0^2 และ ΔE_0 อยู่นอกช่วงที่ยอมรับได้ แสดงว่าคอปเปอร์ไอออนส่วนใหญ่ในเมทริกซ์ของแก้วสองตัวอย่างนี้ไม่อยู่ในรูปของ CuO ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จาก XANES ที่พบว่า Cu(3) และ Cu(4) มีปริมาณของ Cu^+ มากกว่า Cu^{2+} นอกจากนี้จากการพิจารณาความยาวพันธะ Cu-O ในตัวอย่าง Cu(1) และ Cu(2) มีค่าแตกต่างกับความยาวพันธะ Cu-O (1.95 \AA) ในโครงสร้าง CuO [30] ค่อนข้างมาก ซึ่งแสดงให้เห็นว่าคอปเปอร์ไอออนในตัวอย่างแก้วอยู่ในลักษณะโครงสร้างที่ใกล้เคียงกับ โครงสร้าง Cu_2O



รูปที่ 4.26 สเปกตรัม Fourier-transformed EXAFS และเส้น best-fit ของตัวอย่าง (ก) Cu(1), (ข) Cu(2), (ค) Cu(3) และ (ง) Cu(4) เทียบกับข้อมูลของ CuO

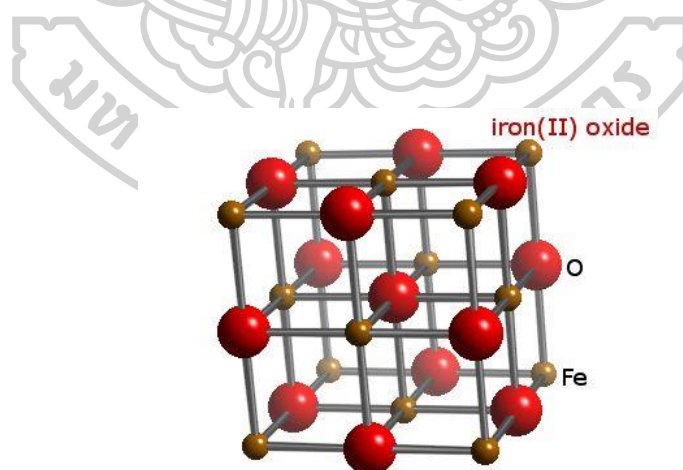
ตารางที่ 4.19 ค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุดในการ fit ข้อมูลตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO เทียบกับข้อมูลของ CuO

ตัวอย่าง แก้ว	พารามิเตอร์ของการ fit							
	Shell	Path	N	S_0^2	σ^2	ΔE_0	R-factor	R(Å)
Cu(1)	Cu-O	2-path	4	0.643 ± 0.081	0.005 ± 0.001	6.448 ± 2.581	0.0250	1.88
Cu(2)	Cu-O	2-path	4	0.696 ± 0.368	0.004 ± 0.009	8.229 ± 5.710	0.0215	1.86
*Cu(3)	Cu-O	2-path	4	-0.512 ± 0.220	-0.003 ± 0.006	24.04 ± 8.778	0.004	1.89
*Cu(4)	Cu-O	2-path	4	0.394 ± 0.581	-0.001 ± 0.026	8.604 ± 19.29	0.017	1.83

* ค่าพารามิเตอร์ไม่อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้

1.5.3.2 EXAFS ของ ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe_2O_3

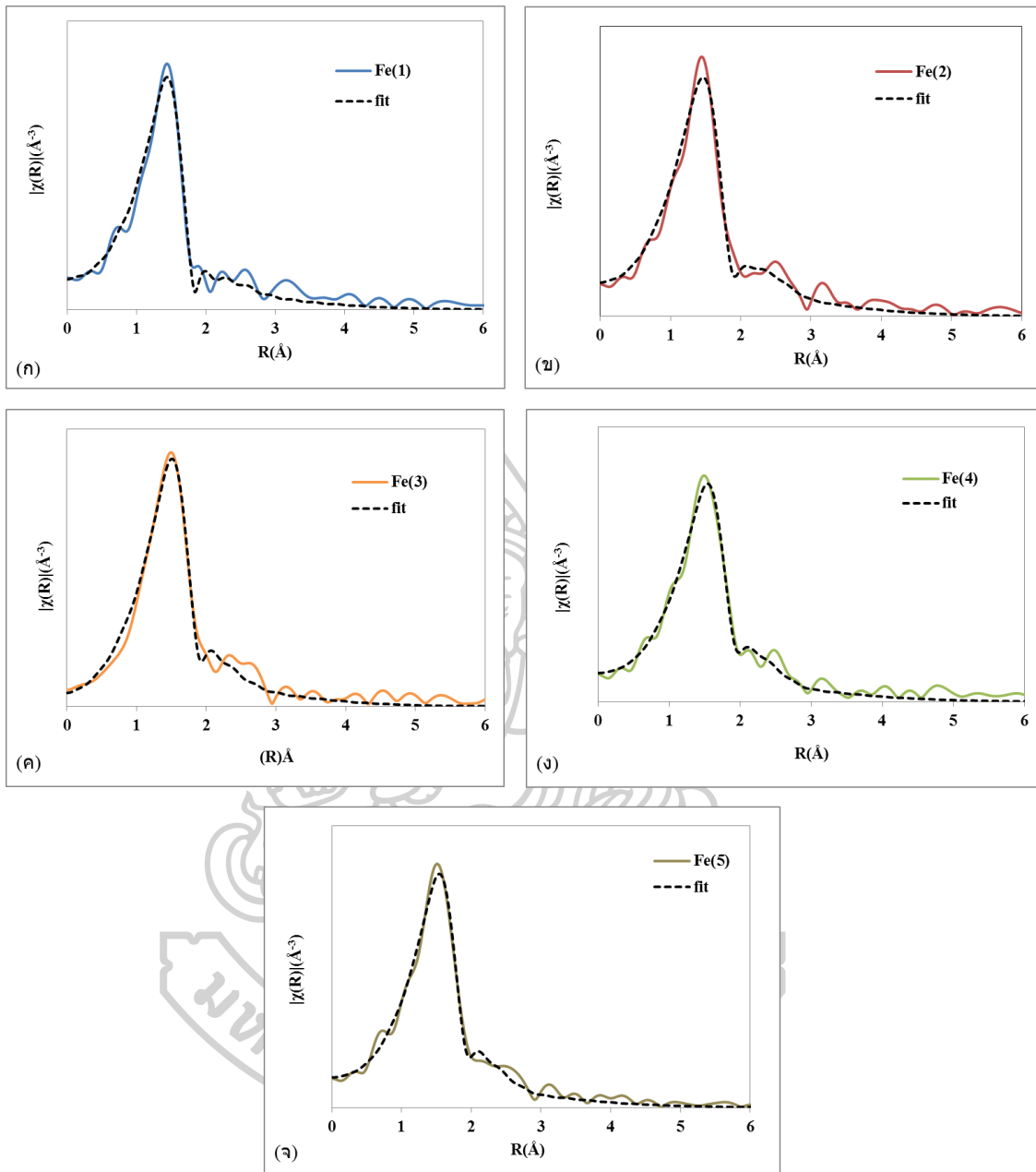
เมื่อนำ Fe(1), Fe(2), Fe(3), Fe(4) และ Fe(5) มาวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) ของ K absorption edge ของ Fe ที่ใช้โฟตอนที่มีพลังงาน 7112 ± 0.2 eV โดยวัดในโหมดทะลุผ่าน แล้วนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena จากนั้นนำข้อมูลมาวิเคราะห์ต่อด้วยโปรแกรม Artemis และดาวนโหลดข้อมูลผลึก (crystal data) ของ Wüstite (FeO), Hematite (Fe_2O_3) และ Magnetite (Fe_3O_4) ที่คาดว่าจะเกิดในตัวอย่างแก้วกลุ่มนี้ สำหรับโครงสร้างของ Wüstite (FeO), Hematite (Fe_2O_3) และ Magnetite (Fe_3O_4) แสดงในรูปที่ 4.27, รูปที่ 4.29 และรูปที่ 4.31 ตามลำดับ



รูปที่ 4.27 โครงสร้างของ Wüstite (FeO) [28]

Wüstite [32] มีโครงสร้างคล้ายกับ NaCl (rock salt) ซึ่งมีด้าน $a = b = c$ โดยที่ความยาวด้าน $a = 4.303 \text{ \AA}$ มุม $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ มี space group เป็น Fm3m โดยอะตอมของ O จัดเรียงตัวแบบ cubic close packed และอะตอม Fe บรรจุอยู่ในช่องว่างออกตะฮีดรัล อะตอม Fe จะถูกล้อมรอบด้วย O จำนวน 6 อะตอม และอะตอม O จะถูกล้อมรอบด้วย Fe จำนวน 6 อะตอม เช่นเดียวกัน จากข้อมูลของโครงสร้างผลึกดังกล่าว โปรแกรมจะแจกแจง scattering path ของอะตอมที่อยู่ล้อมรอบเหล็กขึ้น แล้วทำการ fit กับข้อมูลที่ได้จากการทดลองของตัวอย่างแก้ว หลังจากทำการ fit ตัวอย่างแก้วเทียบกับ path ของโมเดล FeO จะได้สเปกตรัม Fourier-transformed EXAFS ของตัวอย่างแก้วเจือด้วย Fe_2O_3 เทียบกับเส้น best fit ดังรูป 4.28 และค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการ fit แสดงในตารางที่ 4.20 พบว่าตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe_2O_3 ทุกตัวอย่างได้พารามิเตอร์ σ^2 , S_0^2 และ ΔE_0 อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ จึงดำเนินการ fit กับข้อมูลผลึกของโมเดล Fe_2O_3 และ Fe_3O_4 ต่อไป



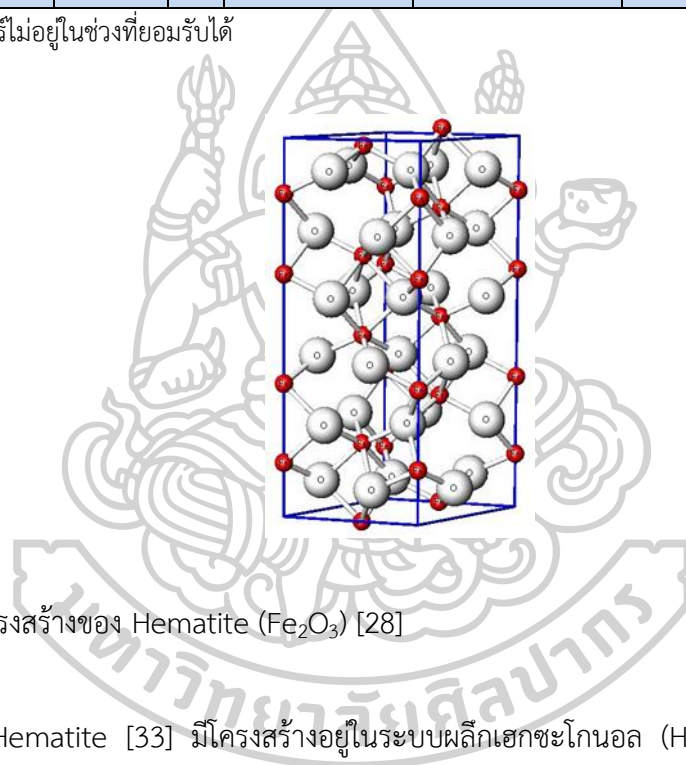


รูปที่ 4.28 สเปกตรัม Fourier-transformed EXAFS และเส้น best-fit ของตัวอย่าง (ก) Fe(1), (ข) Fe(2), (ค) Fe(3), (ง) Fe(4) และ (จ) Fe(5) เทียบกับข้อมูลของ FeO

ตารางที่ 4.20 ค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุดในการ fit ข้อมูลตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe₂O₃ เทียบกับข้อมูลของ FeO

ตัวอย่าง แก้ว	พารามิเตอร์ของการ fit							
	Shell	Path	N	S ₀ ²	σ ²	ΔE ₀	R-factor	R(Å)
*Fe(1)	Fe-O	1-path	6	-1.423 ± 0.149	0.008 ± 0.001	-27.53 ± 1.80	0.0303	1.99
*Fe(2)	Fe-O	1-path	6	-1.115 ± 0.120	0.011 ± 0.001	-22.46 ± 1.770	0.0330	2.05
*Fe(3)	Fe-O	1-path	6	-0.909 ± 0.092	0.010 ± 0.001	-24.31 ± 1.677	0.0210	2.06
*Fe(4)	Fe-O	1-path	6	-0.946 ± 0.111	0.010 ± 0.001	-18.29 ± 1.90	0.0207	2.09
*Fe(5)	Fe-O	1-path	6	-0.944 ± 0.094	0.009 ± 0.001	-18.37 ± 1.61	0.0154	2.09

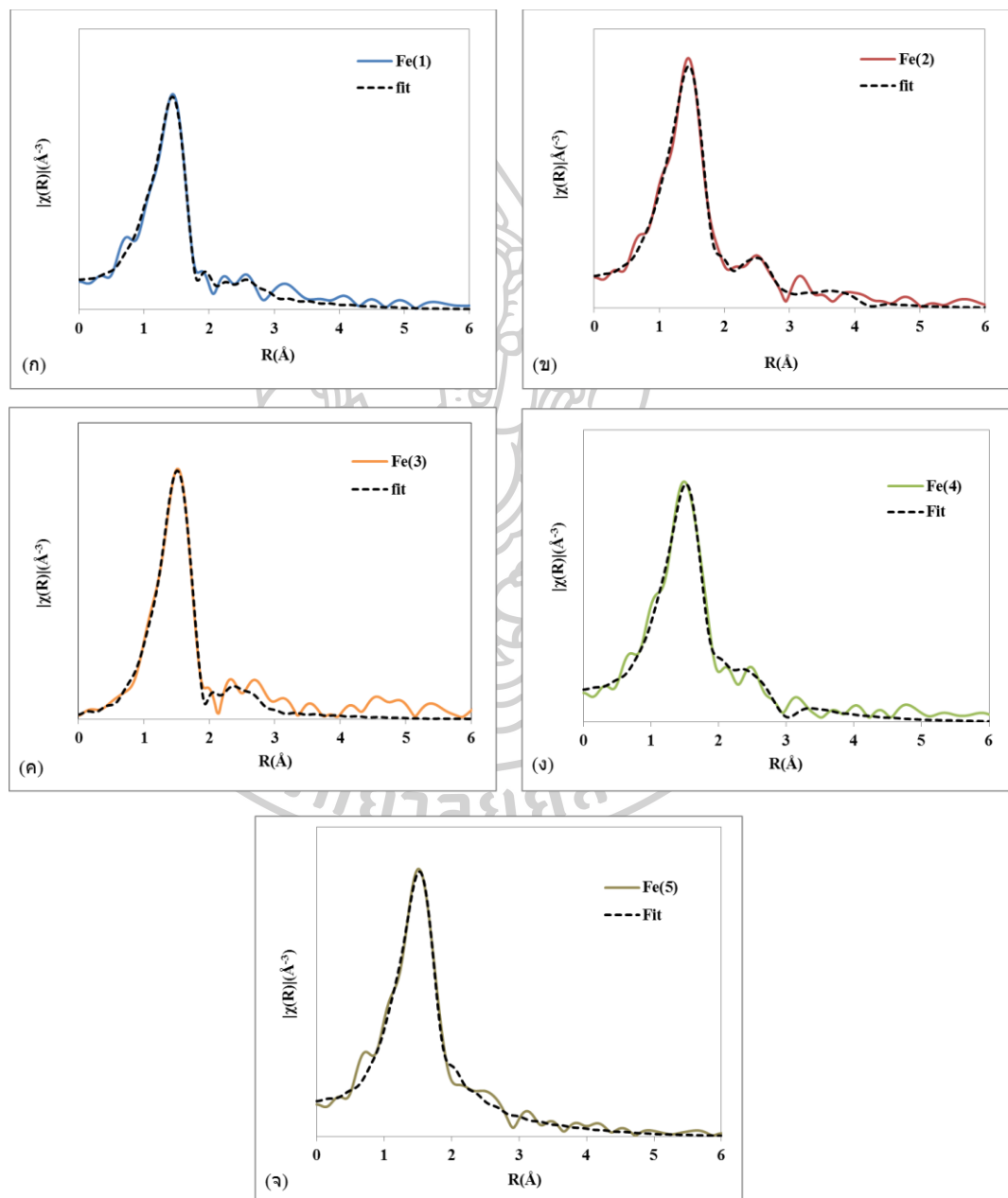
* ค่าพารามิเตอร์ไม่อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้



รูปที่ 4.29 โครงสร้างของ Hematite (Fe₂O₃) [28]

Hematite [33] มีโครงสร้างอยู่ในระบบผลึกเฮกซะโกนอล (Hexagonal) ซึ่งจะมีด้าน $a=b \neq c$ โดยที่ความยาวด้าน $a = 5.038 \text{ \AA}$, $c = 13.772 \text{ \AA}$ มุม $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ และมี space group เป็น R3c โดยอะตอมของ O จัดเรียงกันแบบ hexagonal closed packed structure ซึ่งมีอะตอมของ Fe จะอยู่ในช่องว่างออกตะฮีดรัล และถูกล้อมรอบด้วย O จำนวน 6 อะตอม (CN= 6) จากข้อมูลของโครงสร้างผลึกดังกล่าว โปรแกรมจะแจกแจง path ขึ้นมา แล้วทำการ fit กับข้อมูลที่ได้จากการทดลองของตัวอย่างแก้ว หลังจากทำการ fit ตัวอย่างแก้วเทียบกับ path ของโมเดล Fe₂O₃ จะได้สเปกตรัม Fourier-transformed EXAFS ของตัวอย่างแก้วเจือด้วย Fe₂O₃ เทียบกับเส้น best fit ดังรูป 4.30 และค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการ fit ในตารางที่ 4.21 พบว่าตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe₂O₃ มีค่าพารามิเตอร์อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ แสดงว่าเหล็กไอออนในตัวอย่างแก้วอยู่ในลักษณะโครงสร้างที่ใกล้เคียงกับ Fe₂O₃ เช่นกัน ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จาก

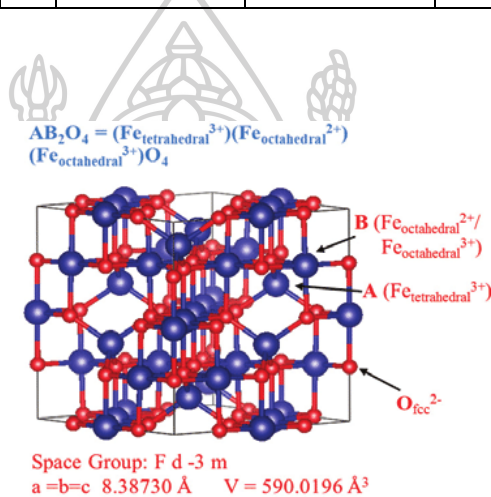
XANES ที่พบว่า Fe(1), Fe(2), Fe(3), Fe(4) และ Fe(5) มี Fe^{3+} กับ Fe^{2+} ผสมกัน นอกจากนี้จากการพิจารณาค่าความยาวพันธะ Fe-O ในตัวอย่าง Fe(3), Fe(4) และ Fe(5) มีค่าใกล้เคียงกับความยาวพันธะ Fe-O (1.98 Å) ในโครงสร้าง Fe_2O_3 [34] แสดงให้เห็นว่าเหล็กไอออนในตัวอย่างแก้วอยู่ในลักษณะโครงสร้างที่ใกล้เคียงกับ Fe_2O_3 มากกว่า FeO ซึ่งขัดแย้งกับผลของปริมาณ Fe^{2+} ที่มีมากกว่า Fe^{3+} ที่ได้จาก XANES จึงนำข้อมูล EXAFS ของตัวอย่างแก้วมาดำเนินการ fit กับข้อมูลของโครงสร้างผลึก Fe_3O_4 ต่อไป



รูปที่ 4.30 สเปกตรัม Fourier-transformed EXAFS และเส้น best-fit ของตัวอย่าง(ก) Fe(1), (ข) Fe(2), (ค) Fe(3), (ง) Fe(4), (จ) Fe(5) เทียบกับข้อมูลของ Fe_2O_3

ตารางที่ 4.21 ค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุดในการ fit ข้อมูลตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe_2O_3 เทียบกับข้อมูลของ Fe_2O_3

ตัวอย่างแก้ว	พารามิเตอร์ของการ fit							
	Shell	Path	N	S_0^2	σ^2	ΔE_0	R-factor	R(\AA)
Fe(1)	Fe-O	1-path	6	0.604 ± 0.045	0.005 ± 0.001	-2.641 ± 1.148	0.0139	1.90
Fe(2)	Fe-O	1-path	6	0.570 ± 0.047	0.009 ± 0.001	-1.760 ± 1.176	0.0175	1.90
Fe(3)	Fe-O	1-path	6	0.477 ± 0.033	0.007 ± 0.001	-0.902 ± 0.993	0.0131	1.95
Fe(4)	Fe-O	1-path	6	0.528 ± 0.043	0.008 ± 0.001	3.324 ± 1.064	0.0218	1.96
Fe(5)	Fe-O	1-path	6	0.514 ± 0.034	0.007 ± 0.001	3.583 ± 0.849	0.0137	1.96



รูปที่ 4.31 โครงสร้างของ magnetite (Fe_3O_4) [35]

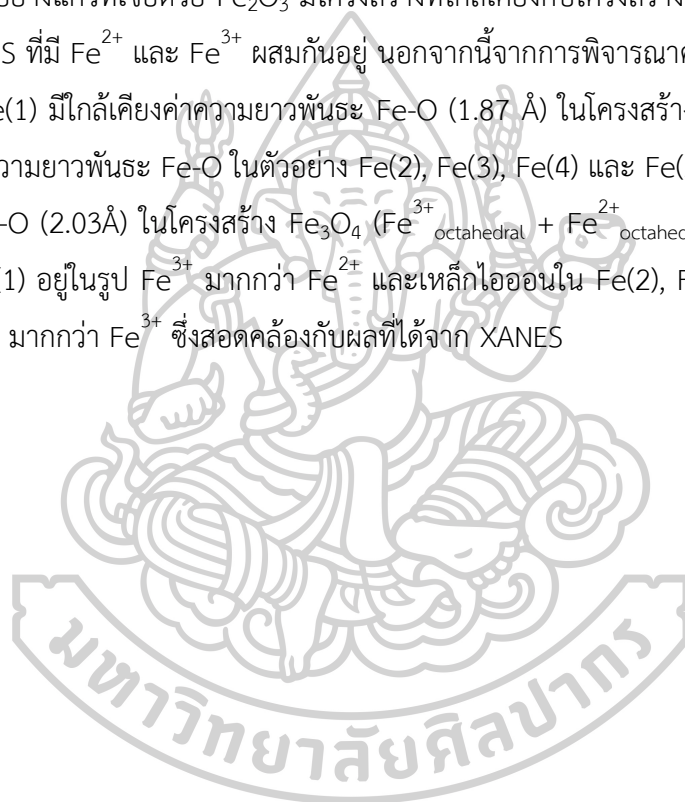
Magnetite [35] มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์อินเวิร์สสปินเนล (inverse spinel) ซึ่งจะมีด้าน $a=b=c$ ความยาวด้าน $a = 8.397 \text{ \AA}$ มุม $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ และมี space group เป็น Fd3m ซึ่งโครงสร้างดังกล่าวมีการจัดเรียงของ O^{2-} ในลักษณะ face centered cubic และเกิดช่องว่าง 2 แบบ คือ tetrahedral และ octahedral โดยที่ช่องว่างเทตระฮีดรัล เรียกว่า A site จะมี Fe^{3+} ($\text{Fe}_{\text{tetrahedral}}^{3+}$) 8 ไอออนบรรจุอยู่ ซึ่ง Fe^{3+} แต่ละไอออนจะถูกล้อมรอบด้วย O^{2-} จำนวน 4 ไอออน (CN=4) ส่วนช่องว่างช่องออกตะฮีดรัล เรียกว่า B site จะมี Fe^{3+} ($\text{Fe}_{\text{octahedral}}^{3+}$) และ Fe^{2+} ($\text{Fe}_{\text{octahedral}}^{2+}$) อย่างละ 8 ไอออน ซึ่งแต่ละไอออนจะถูกล้อมรอบด้วย O^{2-} จำนวน 6 ไอออน (CN=6) จากข้อมูลของโครงสร้างผลึก โปรแกรมจะแจกแจง scattering path 2 ชุด ได้แก่ scattering path ของไอออนที่อยู่ล้อมรอบ $\text{Fe}_{\text{tetrahedral}}^{3+}$ (เป็น absorber) ที่บรรจุอยู่ใน A site และ scattering path ของไอออนที่อยู่ล้อมรอบของ $\text{Fe}_{\text{octahedral}}^{3+} + \text{Fe}_{\text{octahedral}}^{2+}$ (ไอออนทั้ง 2 ชนิดทำ

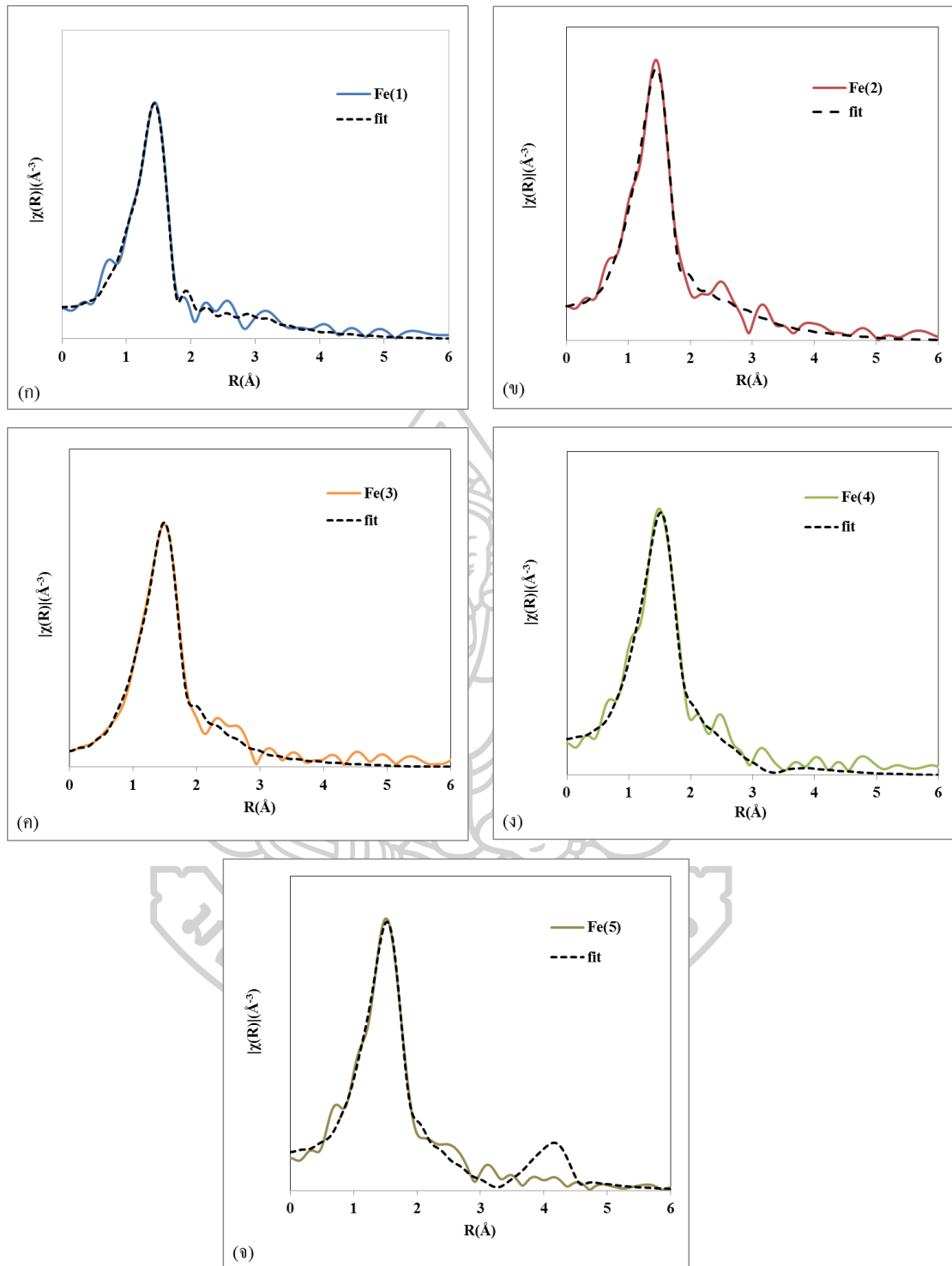
หน้าที่เป็น absorber) ที่บรรจุอยู่ใน B site แล้วทำการ fit กับข้อมูลที่ได้จากตัวอย่างแก้ว จะได้ผลการ fit 2 แบบ คือ

1. ผลการ fit เทียบกับโมเดล Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{3+}_{\text{tetrahedral}}$) แสดงในรูป 4.33 และค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการ fit แสดงในตารางที่ 4.32

2. ผลการ fit เทียบกับโมเดล Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{3+}_{\text{octahedral}} + \text{Fe}^{2+}_{\text{octahedral}}$) แสดงในรูป 4.34 ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการ fit แสดงในตารางที่ 4.33

พบว่าผลการ fit ทั้ง 2 แบบได้ค่าพารามิเตอร์ σ^2 , S_0^2 และ ΔE_0 อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ ซึ่งแสดงว่าตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe_2O_3 มีโครงสร้างที่ใกล้เคียงกับโครงสร้าง Fe_3O_4 ซึ่งสอดคล้องกับผลของ XANES ที่มี Fe^{2+} และ Fe^{3+} ผสมกันอยู่ นอกจากนี้จากการพิจารณาค่าความยาวพันธะ Fe-O ในตัวอย่าง Fe(1) มีใกล้เคียงค่าความยาวพันธะ Fe-O (1.87 Å) ในโครงสร้าง Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{3+}_{\text{tetrahedral}}$) [36] และค่าความยาวพันธะ Fe-O ในตัวอย่าง Fe(2), Fe(3), Fe(4) และ Fe(5) มีค่าใกล้เคียงค่าความยาวพันธะ Fe-O (2.03 Å) ในโครงสร้าง Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{3+}_{\text{octahedral}} + \text{Fe}^{2+}_{\text{octahedral}}$) แสดงให้เห็นว่าเหล็กไอออนใน Fe(1) อยู่ในรูป Fe^{3+} มากกว่า Fe^{2+} และเหล็กไอออนใน Fe(2), Fe(3), Fe(4) และ Fe(5) อยู่ในรูป Fe^{2+} มากกว่า Fe^{3+} ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จาก XANES





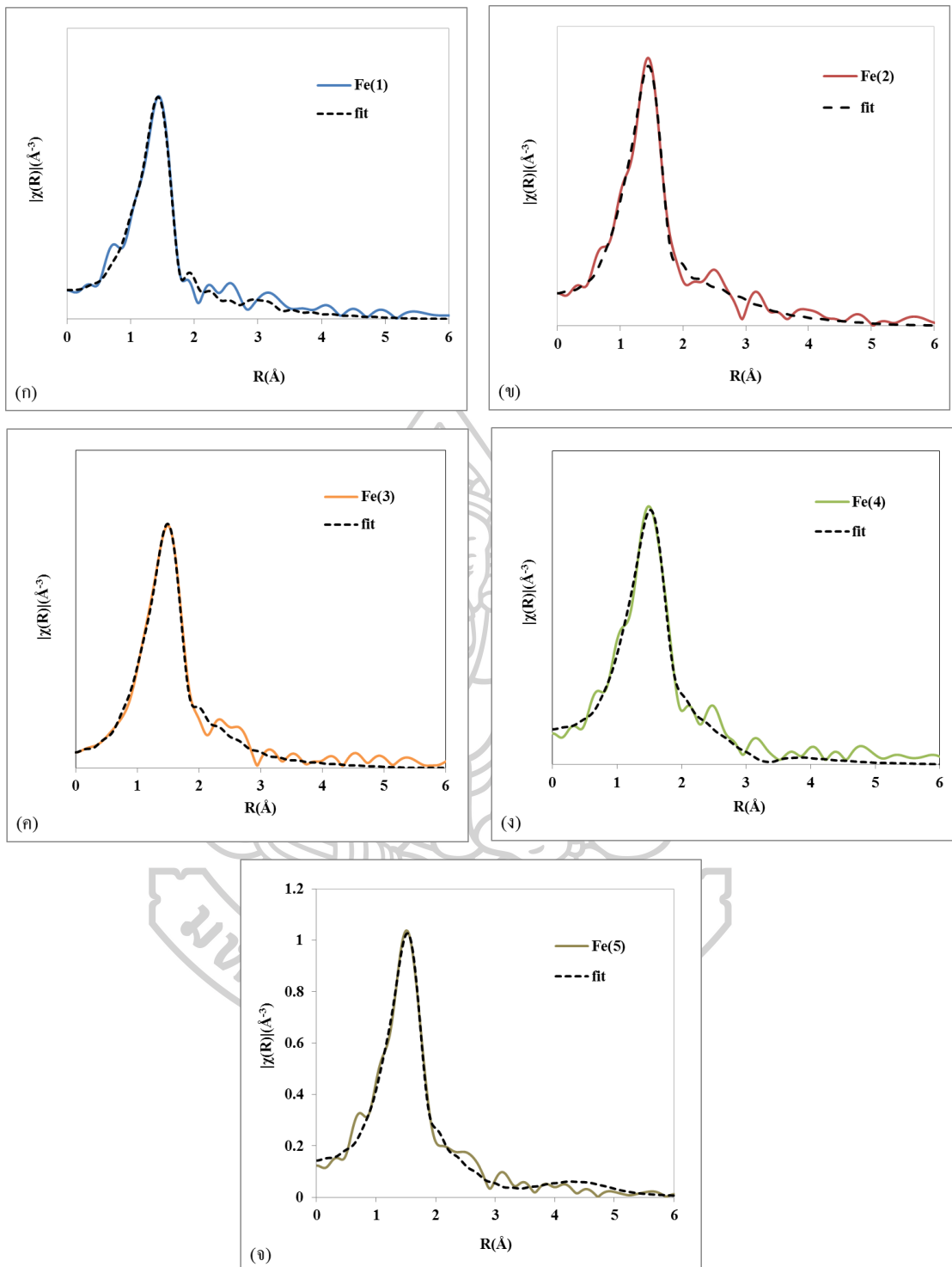
รูปที่ 4.32 สเปกตรัม Fourier-transformed EXAFS และเส้น best-fit ของตัวอย่าง

(ก) Fe(1), (ข) Fe(2), (ค) Fe(3), (ง) Fe(4), (จ) Fe(5) เทียบกับข้อมูลของ Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{3+}_{\text{tetrahedral}}$ เป็น absorber)

ตารางที่ 4.22 ค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุดในการ fit ข้อมูลตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe_2O_3 เทียบกับข้อมูล
ของ Fe_3O_4 (Fe^{3+} tetrahedral เป็น absorber)

ตัวอย่าง แก้ว	พารามิเตอร์ของการ fit							
	Shell	Path	N	S_0^2	σ^2	ΔE_0	R-factor	R(\AA)
Fe(1)	Fe-O	2-path	4	0.860 ± 0.057	0.005 ± 0.001	-1.303 ± 1.034	0.009	1.88
Fe(2)	Fe-O	2-path	4	0.786 ± 0.069	0.007 ± 0.001	-1.605 ± 1.141	0.015	1.91
Fe(3)	Fe-O	1-path	4	0.735 ± 0.070	0.008 ± 0.001	-1.919 ± 1.473	0.012	1.94
Fe(4)	Fe-O	1-path	4	0.843 ± 0.081	0.009 ± 0.002	3.111 ± 1.418	0.019	1.96
Fe(5)	Fe-O	1-path	4	0.799 ± 0.054	0.008 ± 0.001	4.150 ± 0.955	0.011	1.97





รูปที่ 4.33 สเปกตรัม Fourier-transformed EXAFS และเส้น best-fit ของตัวอย่าง

(ก) Fe(1), (ข) Fe(2), (ค) Fe(3), (ง) Fe(4), (จ) Fe(5) เทียบกับข้อมูลของ Fe_3O_4

($\text{Fe}^{3+}_{\text{octahedral}} + \text{Fe}^{2+}_{\text{octahedral}}$ เป็น absorber)

ตารางที่ 4.23 ค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุดในการ fit ข้อมูลตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe₂O₃ เทียบกับข้อมูลของ Fe₃O₄ (Fe³⁺_{octahedral} + Fe²⁺_{octahedral} เป็น absorber)

ตัวอย่าง แก้ว	พารามิเตอร์ของการ fit							
	Shell	Path	N	S ₀ ²	σ ²	ΔE ₀	R-factor	R(Å)
Fe(1)	Fe-O	2-path	6	0.598 ± 0.043	0.005 ± 0.001	-2.427 ± 1.057	0.015	1.87
Fe(2)	Fe-O	2-path	6	0.548 ± 0.042	0.008 ± 0.001	-2.429 ± 1.161	0.019	1.90
Fe(3)	Fe-O	2-path	6	0.484 ± 0.033	0.008 ± 0.001	-1.599 ± 0.996	0.014	1.94
Fe(4)	Fe-O	1-path	6	0.524 ± 0.043	0.009 ± 0.001	2.889 ± 1.051	0.022	1.96
Fe(5)	Fe-O	2-path	6	0.521 ± 0.034	0.008 ± 0.001	3.634 ± 0.882	0.015	1.96

4.5.3.3 EXAFS ของ ตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO+Fe₂O₃

เมื่อนำ Cu-Fe1, Cu-Fe2, Cu-Fe3, Cu-Fe4, Cu-Fe5 และ Cu-Fe6 ที่เตรียมได้มาวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) ใน K absorption edge ของ Cu และ Fe ที่ใช้โฟตอนที่มีพลังงาน 8979 ± 0.2 eV และ 7112 ± 0.2 eV ตามลำดับ โดยวัดในโหมดทะลุผ่าน (Transmission mode) แล้วนำข้อมูลที่ได้นำมาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena แต่เนื่องจากตัวอย่างแก้วดังกล่าวมีปริมาณของคอปเปอร์และเหล็กน้อยมาก เมื่อเทียบกับตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO และ Fe₂O₃ เมื่อวัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ จะปรากฏสเปกตรัมที่มีความเข้มต่ำและมีสัญญาณรบกวนมาก ซึ่งเห็นได้ชัดจากสเปกตรัมของ XANES ดังนั้นสเปกตรัม EXAFS ที่ได้จากตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO+Fe₂O₃ ไม่สามารถนำมาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Athena ได้

บทที่ 5

สรุปผลการดำเนินงานวิจัย

5.1 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยมีจุดประสงค์หลักเพื่อศึกษาการเตรียมแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันต่างๆ ในสถานะออกซิไดซ์ และตัวอย่างแก้วสีที่เจือด้วย CuO , Fe_2O_3 และ $\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ในสถานะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ โดยใช้ซี้แก้วกลายเป็นแหล่งของซิลิกา แล้วนำตัวอย่างแก้วสีศึกษาสมบัติทางกายภาพอื่นๆ ได้แก่ ศึกษาค่าการขยายตัวเชิงความร้อน IR spectroscopy Visible spectroscopy Raman spectroscopy และศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-ray absorption spectroscopy) โดยสามารถสรุปผลการดำเนินงานวิจัยได้ดังหัวข้อต่อไปนี้

1. การเตรียมซี้แก้ว

สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมซี้แก้ว โดยการนำแก้วมาสกัดด้วยกรดไนตริกเข้มข้นปริมาตร 200 mL และเผาที่อุณหภูมิ 800 °C จะได้ total silica 100 %

2. การเตรียมแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันต่างๆ ในสถานะออกซิไดซ์

จากการเตรียมแก้วสีด้วยการเจือไอออนของโลหะทรานซิชันต่างๆ โดยใช้อุณหภูมิเผา 1150 °C พบ Cr-glass มีสีเขียว, Fe-glass มีสีเหลือง, Co-glass มีสีน้ำเงินเข้ม, Cu-glass มีสีน้ำเงิน, Nd-glass มีสีฟ้าคราม และ Er-glass มีสีชมพู

3. การเตรียมแก้วสีที่เจือด้วย CuO , Fe_2O_3 และ $\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ในสถานะออกซิไดซ์และรีดิวซ์

จากการเตรียมแก้วสีที่เจือด้วย CuO , Fe_2O_3 และ $\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ในสถานะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ โดยใช้อุณหภูมิเผา 1150 °C ตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO ในสถานะออกซิไดซ์ มีสีน้ำเงินเข้ม และในสภาวะรีดิวซ์ ตัวอย่างแก้วมีสีน้ำเงินอ่อนลง และมีอนุภาคสีแดงใน $\text{Cu}(4)$ เมื่อมีการเพิ่ม Al ตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe_2O_3 ในสถานะออกซิไดซ์ มีสีน้ำตาลเข้ม และในสภาวะรีดิวซ์ มีสีเขียวเข้มและเปลี่ยนเป็นสีเขียวน้ำตาล เมื่อมีการเพิ่ม Al และตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย $\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ในสถานะออกซิไดซ์ พบตัวอย่างแก้วมีสีฟ้าและสีเขียวใส ในสภาวะรีดิวซ์ พบตัวอย่างแก้วมีสีแดงอิฐ

4. การศึกษาสมบัติทางกายภาพอื่นๆ ดังนี้

4.1 ค่าการขยายตัวเชิงความร้อน

ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของแก้วในตัวอย่างแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันต่างๆ ในสถานะออกซิไดซ์มีค่าสูงเมื่อเทียบกับแก้วที่ไม่มีการเจือด้วยไอออนโลหะ

แพนซีชัน สำหรับแก้วสีที่เจือด้วย CuO , Fe_2O_3 และ $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของแก้วต่ำลง เมื่อมีค่า mol Al/mol SiO_2 สูงขึ้น

4.2 Infrared Spectroscopy

จากผลของ IR Spectrum ของตัวอย่างแก้ว แสดงให้เห็นข้อมูลตำแหน่งเลขคลื่น และหมู่ฟังก์ชันที่สอดคล้องกับแก้วซิลิเกต

4.3 Visible spectroscopy

การเกิดสีในตัวอย่างแก้วสีที่เจือด้วยไอออนของโลหะแพนซีชันในสภาวะออกซิไดซ์ ได้แก่ Cr-glass, Fe-glass, Co-glass, Cu-glass, Nd-glass และ Er-glass สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้น $^4A_{2g}$ (Cr^{3+}), $^6A_{1g}$ (Fe^{3+}), $^4T_{1g}$ (Co^{2+}), $^2B_{1g}$ (Cu^{2+}), $^4I_{9/2}$ (Nd^{3+}), $^4I_{15/2}$ (Er^{3+}) ไปยังสถานะกระตุ้นต่างๆ ซึ่งจำนวนและตำแหน่งพีคของการดูดกลืนจะสอดคล้องกับแก้วชนิดอื่นที่เจือด้วย Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Nd^{3+} และ Er^{3+} ตามลำดับ

4.4 Raman spectroscopy

ค่า Raman shift ของอนุภาคสีแดงในเนื้อแก้ว Cu(4) ที่สภาวะรีดิวซ์ ระบุว่าเป็น Cu_2O

4.5 การศึกษาการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-ray absorption spectroscopy)

4.5.1 XANES ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วยโลหะแพนซีชันในสภาวะออกซิไดซ์ ผลการวิเคราะห์ XANES spectrum ช่วยยืนยันว่าใน Cr-glass มี Cr^{3+} , Fe-glass มี Fe^{3+} , Co-glass มี Co^{2+} , Cu-glass มี $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^+$ (ในระหว่างการหลอมแก้วมีการเปลี่ยนแปลงออกซิเดชัน), Nd-glass มี Nd^{3+} และ Er-glass มี Er^{3+}

4.5.2 XANES ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO , Fe_2O_3 และ $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์

ผลการวิเคราะห์ XANES spectrum ยืนยันว่าในตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO ในสภาวะออกซิไดซ์มีปริมาณ Cu^+ มากกว่า Cu^{2+} และในสภาวะรีดิวซ์ ตัวอย่างแก้วมีปริมาณ Cu^+ มากขึ้น เมื่อเพิ่ม Al พบตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe_2O_3 ในสภาวะออกซิไดซ์ มีปริมาณ Fe^{3+} มากกว่า Fe^{2+} และสภาวะรีดิวซ์ Fe^{2+} เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่ม Al เช่นกัน ตัวอย่างแก้วที่เจือ $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ มี $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+}$ และ $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ผสมอยู่ในแก้วที่สภาวะออกซิไดซ์ ในสภาวะรีดิวซ์มีปริมาณ Cu^+ เพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่ม mol Fe/mol Cu เพิ่มขึ้น และปริมาณ Fe^{2+} เพิ่มมากขึ้น เมื่อมีการเพิ่มปริมาณ Al

4.5.3 EXAFS ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO , Fe_2O_3 และ $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ในสภาวะออกซิไดซ์และรีดิวซ์

ข้อมูล EXAFS ของตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย CuO ในสภาวะออกซิไดซ์ เมื่อทำการพิตกับข้อมูลของโมเดลอื่น มีค่าระยะห่างระหว่าง Cu-O สอดคล้องกับโมเดล CuO และสภาวะ

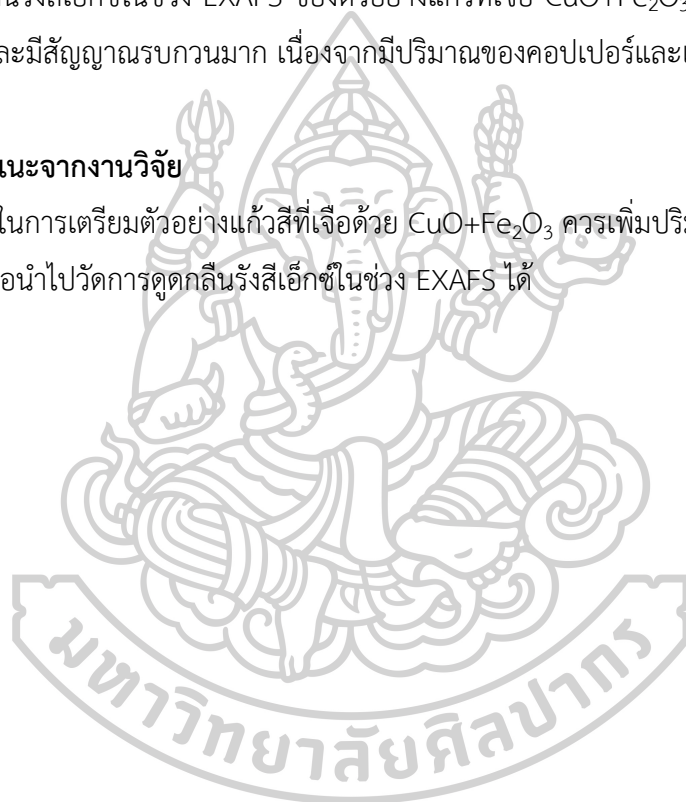
รีดิวซ์ ตัวอย่างแก้วมีค่าระยะห่างระหว่างของ Cu-O สอดคล้องกับโมเดล Cu_2O สำหรับตัวอย่างแก้วที่เจือด้วย Fe_2O_3 ในสถานะออกซิไดซ์มีค่าระยะห่างระหว่างของ Fe-O สอดคล้องกับโมเดล Fe_2O_3 และ Fe_3O_4 และสถานะรีดิวซ์ มีค่าระยะห่างระหว่าง Fe-O สอดคล้องกับโมเดล Fe_3O_4

5.2 ข้อจำกัดในงานวิจัย

พบว่าในงานวิจัยนี้มีข้อจำกัดในการนำแก้วสีที่เจือด้วย CuO , Fe_2O_3 และ $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ในสถานะออกซิไดซ์และรีดิวซ์ มีลักษณะที่บดแสงไม่สามารถนำมาวัดการดูดกลืนแสงในช่วงวิชิเบิลได้ และการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง EXAFS ของตัวอย่างแก้วที่เจือ $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ จะปรากฏสเปกตรัมที่มีความเข้มต่ำและมีสัญญาณรบกวนมาก เนื่องจากมีปริมาณของคอปเปอร์และเหล็กในตัวอย่างน้อย

5.3 ข้อเสนอแนะจากงานวิจัย

ในการเตรียมตัวอย่างแก้วสีที่เจือด้วย $\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ควรเพิ่มปริมาณ CuO และ Fe_2O_3 ในตัวอย่าง เพื่อนำไปวัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง EXAFS ได้



รายการอ้างอิง

- [1] Jincheng Du, and Corrales L. René. (2006). "Compositional dependence of the first sharp diffraction peaks in alkali silicate glasses: A molecular dynamics study." **Journal of Non-Crystalline Solids** 352 (April): 3255–3269.
- [2] P. Chindaprasirt et al. (2007). "Sulfate resistance of blended cements containing fly ash and rice husk ash." **Construction and Building Materials** 21: 1356–1361.
- [3] Terczynska-Madej, A., K. Cholewa-Kowalska, and M. Laczka. (2010). "The effect of silicate network modifiers on colour and electron spectra of transition metal ions." **Optical Materials** 32: 1456-1462
- [4] Trégouët, H. et al. (2014). "Spectroscopic investigation and crystallization study of rare earth metaborate glasses." **Procedia Materials Science** 7: 131–137.
- [5] Kaufmann, J., and Christian Rüssel. (2009). "Thermodynamics of the $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -redox equilibrium in soda-silicate and soda-lime-silicate melts." **Journal of Non-Crystalline Solids** 355: 531–535.
- [6] Cicconi, M.R. et al. (2013). "XAS investigation of rare earth elements in sodium disilicate glasses." **Journal of Non-Crystalline Solids** 362 (February): 162–168.
- [7] Junko Yano, and Vittal K. Yachandra. (2009) "X-ray absorption spectroscopy." **Journal of the International Society of Photosynthesis Research** 102 (August): 241-254.
- [8] Shelby, J.E. (1997). **Introduction to glass science and technology**. Cambridge: Thomas Graham House.
- [9] Grossman, L. **Structure of liquids and glasses**. Accessed April 15. Available from http://www.wikiwand.com/en/Structure_of_liquids_and_glasses
- [10] Babcock, C.L. (1977). **Silicate glass technology methods**. New York: John Wiley & Sons.

- [11] Delfa, Salvatore La, Enrico Ciliberto, and Lucia Pirri. (2008). "Behaviour of copper and lead as chromophore elements in sodium silicate glasses." **Journal of Cultural Heritage** 9 (July): 117-122.
- [12] Abdelghany, A.M., H.A. ElBatal, and F.M. EzzELDin. (2015). "Influence of CuO content on the structure of lithium fluoroborate glasses: Spectral and gamma irradiation studies." **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 149 (May): 88–792.
- [13] ElBatal, F.H., A.M. Abdelghany, and H.A. ElBatal. (2014). "Characterization by combined optical and FT infrared spectra of 3d-transition metal ions doped-bismuth silicate glasses and effects of gamma irradiation." **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 122 (November): 2439–2447.
- [14] Sharma, Y.K. et al. (2007). "Spectral studies of erbium doped soda lime silicate glasses in visible and near infrared regions." **Optical Materials** 29: 598–604.
- [15] Licenziati, Francesca., and Thomas Calligaro. (2016) "Study of mosaic glass tesserae from Delos, Greece using a combination of portable μ -Raman and X-ray fluorescence spectrometry." **Journal of Archaeological Science** 7: 640–648.
- [16] วันทนา คล้ายสุบรรณ. (2552). **เทคนิคการทดลอง X-ray Absorption Spectroscopy ณ ห้องปฏิบัติการแสงสยาม**. พิมพ์ครั้งที่ 3. นครราชสีมา: บริษัท สมบูรณ์การพิมพ์ จำกัด.
- [17] Pinit Kidkhunthod et al. (2015). "The effect of Gd doping in $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ compound on nanocrystalline structure by X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)." **Microelectronic Engineering** 146: 38–42.
- [18] Wantana Klysubun et al. (2011) "XAS study on copper red in ancient glass beads from Thailand." **Analytical and Bioanalytical Chemistry** 399: 3033–3040.
- [19] กำชัย ตรีชัยรัมย์ และคณะ. (2549). "การศึกษาวิธีผลิตซีลิกอนหรือสารประกอบของซีลิกอนจากซีลิกอนที่สกัดโดยราคาถูกที่สุด." รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์.
- [20] Aktas, B. et al. (2016). "Optical properties of soda-lime-silica glasses doped with peanut shell powder." **Archives of Materials Science and Engineering** 82 (December): 57-61.

- [21] Arcaro, S., et al. (2014). "Synthesis and characterization of LZS/ α - Al_2O_3 glass-ceramic composites for applications in the LTCC technology." **Ceramics International** 40: 5269–5274.
- [22] Raju, G. Naga et al. (2006). "The structural role of chromium ions on the improvement of insulating character of $\text{ZnO-ZnF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass system by means of dielectric, spectroscopic and magnetic properties." **Physica B**. 373 (November) : 297–305.
- [23] Singh, Shiv Prakash et al. (2010). "EPR, FTIR, optical absorption and photoluminescence studies of Fe_2O_3 and CeO_2 doped $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses." **Journal of Alloys and Compounds** 493: 256–262.
- [24] Rao, T. Raghavendra et al. (2011). "Correlation between physical and structural properties of Co^{2+} doped mixed alkali zinc borate glasses." **Journal of Non-Crystalline Solids** 357: 3373–3380.
- [25] Rao, L. Srinivasa et al. (2009). "Influence of redox behavior of copper ions on dielectric and spectroscopic properties of $\text{Li}_2\text{O-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{:CuO}$ glass system." **Solid State Sciences** 11: 578–587.
- [26] Pardo, J.A. et al. (2002). "Spectroscopic properties of Er^{3+} and Nd^{3+} doped glasses with the $0.8\text{CaSiO}_3\text{-}0.2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ eutectic composition." **Journal of Non-Crystalline Solids** 298: 23–31.
- [27] Radchda Buntem, and Kamolwan Samkongngam. (2015). "XANES Studies on the Oxidation States of Copper and Iron in Silicate Glass Matrix." PACCON 2015 proceedings : 909-912.
- [28] Winter, M. (2016). **Solid state structure**. Accessed April 20. Available from: <https://www.webelements.com>.
- [29] Dapiaggi, Monica et al. (2008). "Study of the negative thermal expansion of cuprite-type structures by means of temperature-dependent pair distribution function analysis: Preliminary results." **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 69: 2182– 2186.
- [30] Fukumi, Kohei et al. (1998). "Structural investigation on implanted copper ions in silica glass by XAFS spectroscopy." **Journal of Non-Crystalline Solids** 238: 143-151.

- [31] Carel, Claude et al. (1999). "Re-examination of the non-stoichiometry and defect structure of copper(II) oxide or tenorite." **Solid State Ionics** 117: 47–55.
- [32] Santos, B. et al. (2013). "Structure and magnetism in ultrathin iron oxides characterized by low energy electron microscopy." **Journal of Physics: Condensed Matter** 41: 278-299.
- [33] Dzade, Nelson Y. et al. (2014). "A Density Functional Theory Study of the Adsorption of Benzene on Hematite (α -Fe₂O₃) Surfaces." **Minerals** 4: 89-115.
- [34] Dong Qiu et al. (2008). "An X-ray absorption spectroscopy study of the local environment of iron in degradable iron-phosphate glasses." **Journal of Non-Crystalline Solids** 354: 5542–5546.
- [35] Taimoory, S.M., and John F. Trant 2017). "Importance of the Inter-Electrode Distance for the Electrochemical Synthesis of Magnetite Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Computational Modelling, and Cytotoxicity." **e-Journal of Surface Science and Nanotechnology** 15: 31-39.
- [36] Nilsen, M.H. et al. (2007). "XAS (XANES and EXAFS) Investigations of Nanoparticulate Ferrites Synthesized Continuously in Near Critical and Supercritical Water." **The Journal of Physical Chemistry** 111: 6252-6262.



ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
ผลงานทางวิชาการ

ผลงานทางวิชาการฉบับที่ 1

909

**XANES STUDIES ON THE OXIDATION STATES OF COPPER AND IRON
IN SILICATE GLASS MATRIX**

Radchada Buntem¹*, Kamolwan Samkongngam¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University, Nakorn Pathom, 73000

*E-mail: radc, Tel. +66 2470 8840, Fax. +66 2470 8843

Abstract: The base composition of the glass sample containing mixed transition metal ions is composed of SiO₂ (from rice husk ash), Na₂CO₃, K₂CO₃, ZnO, H₃BO₃, CaO, Al₂O₃ or Al, CuO and Fe₂O₃. The colors of the glass obtained were varied from greenish blue to brick-red depending on the glass composition. The expansion coefficients of the copper doped glass are in the range of $12.80 \times 10^{-6} - 13.83 \times 10^{-6}$ (°C⁻¹) which is common for the silicate glass. The finger prints of the bond vibrations were studied using IR spectroscopy. While the oxidation states and the coordination information of the copper and iron ion in the glass matrix were investigated using X-ray absorption spectroscopy. From the data, copper ions exist in the glass matrix in the form of Cu²⁺ and Cu¹⁺ both in the presence and absence of aluminum. In the presence of aluminum, the amount of Cu¹⁺ in the mixed-metal ion doped glass was increased when the molar ratio of iron to copper was increased. While in the absence of aluminum, iron exists in the glass matrix in the form of Fe³⁺. In the presence of aluminum, only Fe²⁺ was found.

1. Introduction

Silicate glass is commonly used in various applications like packaging, insulating materials, novel electric devices or bioactive materials due to its high stability against crystallization, high UV transparency, high thermal resistance and durability [1]. In the ancient time, silicate glass was used for making ornaments and decorative materials as found from various archaeological sites [2]. It is easily prepared from silica usually extracted from sand. Rice husk ash, agricultural waste, can be used as the alternative silica source with the silica content around 80% by mass [3]. The contamination in rice husk ash is much less than that in sand. The energy released from calcination process of rice husk can also be used to produce electricity. Creating high quality glass, reducing waste and producing energy for the world are three main benefits from using rice husk ash for making glass.

The color of silicate glass depends strongly on electronic structure of the doped transition metal ion as well as the composition and the structure of the glass matrix, which is the local site of the transition metal ions [4]. The d-d transition and charge transfer band are common for the transition metal ion surrounding by oxygen in the glass matrix. The oxidation state of the doped metal ion and the coordination number in the glass matrix also affect the glass color. These can be elucidated using X-ray absorption spectroscopy. Copper and iron are the common metals used for coloring glass. In the case of copper, the colors

obtained can be blue or red. While in the case of iron, the colors can be yellow or blue. The copper species in the glass matrix are varied from Cu, Cu(I) and Cu(II) depending on the glass composition [5-6] and condition for preparing glass (oxidative or reductive process) [7-8]. While iron species are Fe²⁺ and Fe³⁺. Both copper and iron were normally found in the composition of red ancient glass. The ratio of copper and iron found in the ancient glass was varied.

In this research both copper and iron with different mol ratio were added into the glass composition in order to study the oxidation states of copper and iron ions using X-ray absorption. Other components used for preparing glass were SiO₂ (from rice husk ash), Na₂CO₃, K₂CO₃, ZnO, H₃BO₃, CaO, Al₂O₃ or Al, CuO and Fe₂O₃. Al was used as the reductant for Cu²⁺ and Fe³⁺ in the glass matrices. The thermal expansion coefficients of the glass were determined. The finger prints of the bond vibrations were studied using IR spectroscopy.

2. Materials and Methods

2.1 Materials

SiO₂ was obtained from calcination of rice Husk at 500 °C. Other chemicals are of reagent grades and used as received. The expansion coefficient of all glass samples was analyzed by a dilatometer (Netzsch DIL 402 PC). The functional group analysis was performed by Spectrum 100 FT-IR spectrophotometer (Perkin Elmer). The X-ray absorption spectroscopy was performed at beamline BL8 and BL 5.2 of the Synchrotron Light Research Institute, Thailand.

2.2 Preparation of Silicate Glass

There are 6 formulas of glass samples prepared in this research as tabulated in Table 1. All components were mixed well by using ball mill. They were subsequently put into the ceramic crucibles and melted at 1150 °C for 3 hrs. This melt was poured onto the metal plate and left cool to room temperature to obtain a long glass sample. The expansion coefficients of glass samples were analyzed by a dilatometer. The colored glass was further analyzed by IR spectroscopy (KBr disc) and X-ray absorption spectroscopy.

Table 1: The amount of all chemicals (in mol %) for glass preparation)

Sample	mol %
Cu-Fe1	61.7SiO ₂ -24.5Na ₂ CO ₃ -2.7K ₂ CO ₃ -4.6ZnO-2.4H ₃ BO ₃ -1.3CaO-1.4Al ₂ O ₃ -0.7Fe ₂ O ₃ -0.7CuO
Cu-Fe2	61SiO ₂ -24Na ₂ CO ₃ -2.6K ₂ CO ₃ -4.5ZnO-2.4H ₃ BO ₃ -1.3CaO-2.9Al-0.7Fe ₂ O ₃ -0.7CuO
Cu-Fe3	59SiO ₂ -23.3Na ₂ CO ₃ -2.6K ₂ CO ₃ -4.3ZnO-2.3H ₃ BO ₃ -1.3CaO-5.6Al-Fe ₂ O ₃ -0.7CuO
Cu-Fe4	61SiO ₂ -24Na ₂ CO ₃ -2.6K ₂ CO ₃ -4.5ZnO-2.4H ₃ BO ₃ -1.3CaO-2.8Al-0.34Fe ₂ O ₃ -CuO
Cu-Fe5	61.7SiO ₂ -24.5Na ₂ CO ₃ -2.7K ₂ CO ₃ -4.6ZnO-2.4H ₃ BO ₃ -1.3CaO-1.4Al ₂ O ₃ -1.1Fe ₂ O ₃ -0.35CuO
Cu-Fe6	61SiO ₂ -24Na ₂ CO ₃ -2.6K ₂ CO ₃ -4.5ZnO-2.4H ₃ BO ₃ -1.3CaO-2.8Al-1.1Fe ₂ O ₃ -0.35CuO

2.3 XAS Experiments

XAS measurements were made by putting the sample in a powder form on the Kapton film. Copper foil, Cu₂O and CuO were used as copper standard samples. While Fe foil, FeO, Fe₂O₃ and Fe₃O₄ were used as iron standard samples. The photon energy of the synchrotron X-rays was scanned by a Ge(220) double crystal monochromator to excite the samples in the K-edge XANES regions of copper and iron. The photon energy was calibrated against the K-edge of copper foil at 8,979±0.3 eV and K-edge of iron foil at 7112 eV. A transmission mode was employed and intensities I₁ and I₀ were measured with an ionization chamber. The X-ray absorption was determined by $\ln(I_0/I_1)$, where I₁ is the transmitted photon intensity. With the use of the graphical utilities in ATHENA [9], all XANES spectra were normalized to atomic background absorption in the pre-edge and post-edge regions. For comparison, K-edge XANES spectra of pure standards (copper foil, Cu₂O, CuO, Fe foil, FeO, Fe₂O₃ and Fe₃O₄) were collected.

3. Results and Discussion

3.1 Characteristics of the prepared glass

The silicate glass containing copper and iron was obtained from the calcination of silica from rice husk ash and other flux compounds. The photos of all glass samples are presented in Table 2. The colors of the glass samples are in blue and red. The blue color was found in Cu-Fe1 and Cu-Fe5. While the red color was found in Cu-Fe2, Cu-Fe3, Cu-Fe4 and Cu-Fe6. The presence of Al in place of Al₂O₃ led to the formation of red particles in the glass matrix.

The thermal expansion or coefficient of thermal expansion (COE) of the prepared glass were analyzed by a dilatometer as the data in Table 3. The COE data of glass samples prepared in this research are consistent with another soft silicate glass [10].

Table 2: The images of all glass samples

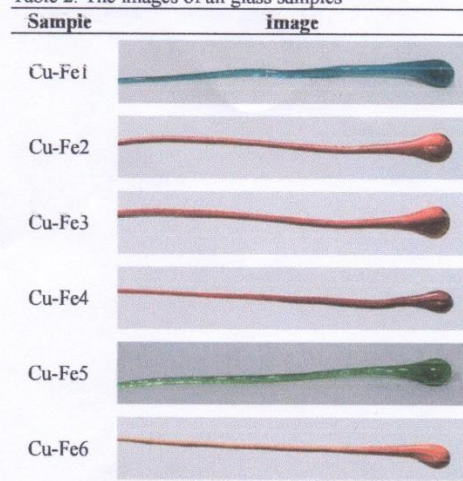


Table 3: The thermal expansion coefficients of glass samples

Sample	Transformation temperature (°C)	Dilatometric softening temperature (°C)	COE, x 10 ⁻⁶ (°C ⁻¹)
Cu-Fe1	454.68	523.07	13.24
Cu-Fe2	442.4	506.2	13.67
Cu-Fe3	454.5	522.3	12.90
Cu-Fe4	444.77	511.87	13.83
Cu-Fe5	456.16	521.65	13.38
Cu-Fe6	448.05	516.48	13.45
Glass*	-	-	9.59

* data obtained from reference 10

The IR spectrum of Cu-Fe1 is shown in Figure 1. IR spectra of other samples are similar to Figure 1. IR data were analyzed according to the previous literatures [11-12]. All functional groups observed are tabulated as in Table 4.

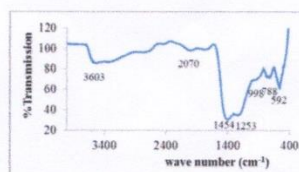


Figure1. IR spectrum of Cu-Fe1

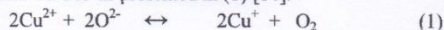
Table 4: Identification of functional groups in glass matrix

Functional group	Wave number (cm ⁻¹)
O-H (stretching) of ≡Si-(OH)	3600-3950
O-H (stretching) of H ₂ O in glass matrix	2800-2980
BO ₃ (antisymmetric stretching)	1454
Si-O-Si (antisymmetric stretching)	1050-1095
≡Si-O (stretching)	998
Si-O-Si (symmetric stretching)	788
O-Si-O (stretching)	760
O-Si-O (bending)	592

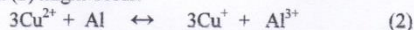
3.2 Copper and iron XANES spectra

The copper K-edge and the 1st derivative XANES spectra of all glass samples and the copper standards are shown in Figure 2 and Figure 3. While the iron K-edge and the 1st derivative XANES spectra of all glass samples and the iron standards are shown in Figure 4 and Figure 5. The absorption edges of all copper and iron species are listed in Table 5. As the XANES spectrum is sensitive to the oxidation state and local environment around the absorbing atom, it can be used to distinguish different types of copper and iron species. The quality of the 1st derivative spectra of all samples are quite low compared to those of the standards due to the low content of copper and iron ions in the glass matrices (less than 5 % w/w).

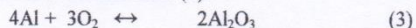
In the metallic form, the absorption K-edge of the copper foil was found at 8979 eV. The absorption edge of copper in a higher oxidation state is shifted to a higher photon energy. For Cu⁺¹ in Cu₂O, the edge was found at 8980 eV corresponding to 1s→4p electric dipole transition [2] and other maximum at 8991 eV. While Cu⁺² in CuO, the same type of transition occurs at 8984 eV, and the other two maxima at 8990 and 8996 eV respectively. The edges of copper ion were found at 8982 eV (for Cu-Fe1), 8981 eV (for Cu-Fe2, Cu-Fe3, Cu-Fe5 and Cu-Fe6) and 8980 eV (for Cu-Fe4). These edge values indicate the mixed oxidation states of Cu⁺ and Cu²⁺. However the 1st derivative XANES spectrum of every doped glass shows a similar pattern to that of Cu₂O as presented in Figure 2(b) and 3(b). The linear combination fit process was also attempted for finding the ratio of Cu⁺ and Cu²⁺ [13]. However it was failed to obtain the good fitting result due to the lack of silicate glass samples containing pure Cu²⁺ or Cu⁺. The oxide in the melt might cause the reduction of Cu²⁺ to Cu⁺ in Cu-Fe1 and Cu-Fe5 as presented in (1) [14].



While in the case of Cu-Fe2, Cu-Fe3, Cu-Fe4 and Cu-Fe6, the reduction by oxide as in (1) and by aluminum as in (2) might occur.

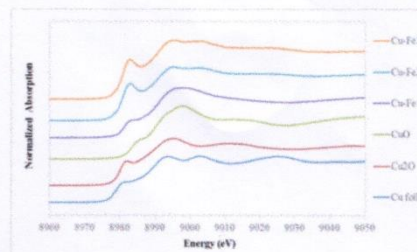
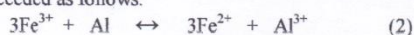


However aluminum can be reacted with oxygen from the air or in the melt as in (3).

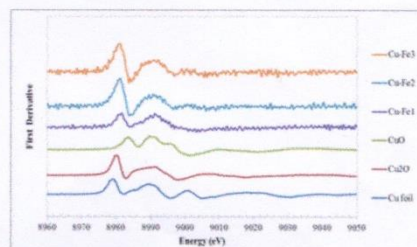


This may reduce the activity of aluminum to produce Cu⁺ in glass. However the increase in the amount of Al as in Cu-Fe3 does not significantly change the position of the absorption edge of copper.

The edges of iron in Cu-Fe1 and Cu-Fe5 are the same as those in Fe₂O₃ indicating the presence of Fe³⁺ in the glass matrices. When aluminum was used in place of Al₂O₃ like in the case of Cu-Fe2, Cu-Fe3, Cu-Fe4 and Cu-Fe6, the edges were shifted to those of Fe²⁺ as evidenced in Figure 4 and 5. The reduction of Fe³⁺ by Al could be successfully and effectively proceeded as follows:

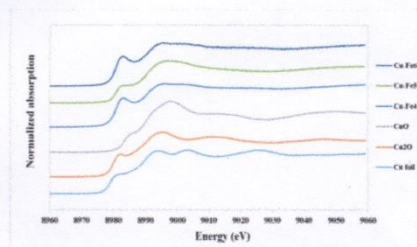


(a)

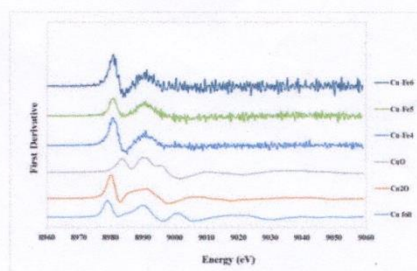


(b)

Figure2. (a) XANES and (b) First derivative spectra of Cu-Fe1, Cu-Fe2, Cu-Fe3 and standard copper compounds



(a)



(b)

Figure3. (a) XANES and (b) First derivative spectra of Cu-Fe4, Cu-Fe5 and Cu-Fe6 and standard copper compounds

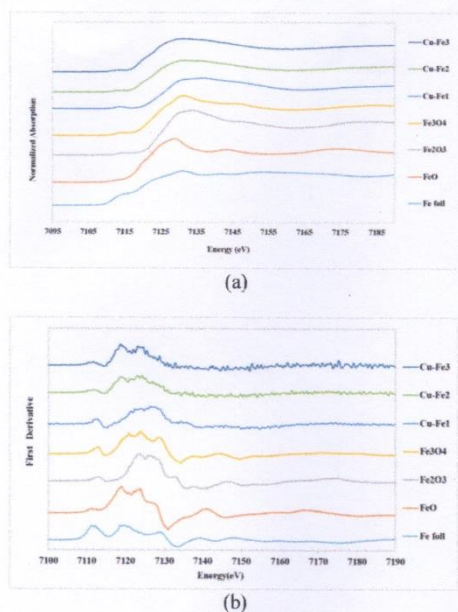


Figure 4. (a) XANES and (b) First derivative spectra of Cu-Fe1, Cu-Fe2, Cu-Fe3 and standard iron compounds

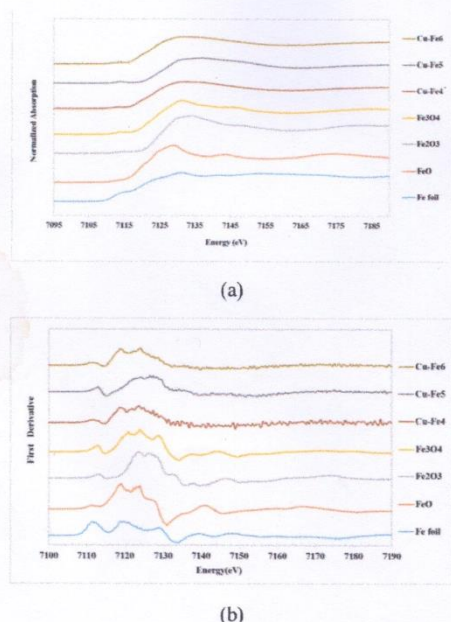


Figure 5. (a) XANES and (b) First derivative spectra of Cu-Fe4, Cu-Fe5, Cu-Fe6 and standard iron compounds

Table 5: Absorption edge of copper and iron in the glass samples

Sample	Absorption edge of copper (eV)	Absorption edge of iron (eV)
Cu foil (standard)	8979, 8990	-
Cu ₂ O (standard)	8980, 8991	-
CuO (standard)	8984, 8990, 8996	-
Fe foil (standard)	-	7112, 7119, 7129
FeO (standard)	-	7111, 7119, 7124
Fe ₂ O ₃ (standard)	-	7113, 7124, 7126
Fe ₃ O ₄ (standard)	-	7113, 7121, 7124, 7129
Cu-Fe1	8982, 8991	7113, 7124, 7127
Cu-Fe2	8981, 8991	7112, 7119, 7123
Cu-Fe3	8981, 8992	7112, 7119, 7123
Cu-Fe4	8980, 8991	7112, 7119, 7124
Cu-Fe5	8981, 8991	7113, 7124, 7127
Cu-Fe6	8981, 8991	7111, 7119, 7124

4. Conclusions

The silicate glass samples containing copper and iron were successfully prepared using silica from rice husk ash mixing with a variety of flux compounds. They have similar physical properties like another silicate glass. The mixed Cu⁺ and Cu²⁺ species in the glass exist in all glass samples as evidenced from XAS analysis. The Fe²⁺ was found when aluminum was added in place of Al₂O₃.

Acknowledgements

Many thanks to the financial support from the fiscal budget of year 2013. We would also like to thank all staffs at beamline 5.2 and 8, the Synchrotron Light Research Institution (SLRI), Thailand for the XAS measurement and all technical supports.

References

- [1] Cormier, L., 2011, *J. Non-Cryst. Solids*, 357, 926–931.
- [2] Klysubun, W., Thongkam, Y., Pongkrapan, S., Won-in, K., Thienprasert, J. T. and Dararutana, P., 2011, *Anal. Bioanal. Chem.*, 399, 3033–3040.
- [3] An, D., Guo, Y., Zhu, Y., and Wang, Z., 2010, *Chem. Eng. J.*, 162, 509–514.
- [4] Terczynska-Madej, A., Cholewa-Kowalska, K. and Laczka, M., 2010, *Opt. Mater.*, 32, 1456–1462.
- [5] Shih, P. Y. and Chin, T. S., 1999, *Mater. Chem. Phys.*, 60, 50–57.
- [6] Khattak, G. D., Mekki, A. and Wenger, L. E., 2004, *J. Non-Cryst. Solids*, 337, 174–181.
- [7] Honma, T., Oku, D. and Komatsu, T., 2009, *Solid State Ionics*, 180, 1457–1462.
- [8] Kido, L., Müller, M. and Rüssel, C., 2006, *J. Non-Cryst. Solids*, 352, 4062–4068.
- [9] Ravel, B. and Newville, M. J., 2005, *Synchrotron Rad.*, 12, 537–541.
- [10] English, S., Turner, S. E. W. and Winks, F., 1928, *J. Soc. Glass Technol.*, 12, 287–297.
- [11] Khalil, E. M. A., ElBatal, F. H., Hamdy, Y. M., Zidan, H. M., Aziz, M. S. and Abdelghany, A. M., 2010, *Physica B*, 405, 1294–1300.
- [12] Gritco, A., Moldovan, M., Grecu, R., Simon, V., 2005, *J. Optoelectron. Adv. M.*, 7, 2845–2847.
- [13] Gaur, A., Shrivastava, B. D., Joshi, S. K., 2009, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 190, 1–4.
- [14] Tran, T., Brungs, M. P., 1980, *J. Physics Chem. Glasses*, 21, 178–183.

ผลงานทางวิชาการฉบับที่ 2

สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

ปีที่ 3 ฉบับที่ 6 เดือนพฤศจิกายน-ธันวาคม 2559

Veridian E-Journal, Science and Technology Silpakorn University

Volume 3 Number 6 November – December 2016 ISSN 2408 - 1248

การศึกษาแก้วซิลิเกตที่เจือโลหะไอออน*

Studies on the metal ion-doped silicate glass

รัชฎา บุญเต็ม (Radchada Buntem)**

กมลวรรณ สามกองงาม (Kamolwan Samkogngam)***

บทคัดย่อ

ตัวอย่างแก้วซิลิเกตในงานวิจัยนี้เตรียมโดยใช้แคลบเป็นแหล่งของซิลิกา ส่วนประกอบพื้นฐานของแก้วซิลิเกตประกอบด้วย SiO_2 (จากซีเถ้าแคลบ) Na_2CO_3 , K_2CO_3 , ZnO , H_3BO_3 และ Al_2O_3 ใช้ Nd_2O_3 และ Er_2O_3 ในการทำให้เกิดสีในแก้ว สีของแก้วที่ได้มีสีฟ้า (เจือด้วย Nd_2O_3) และสีชมพู (เจือด้วย Er_2O_3) สัมประสิทธิ์การขยายตัวของ Nd_2O_3 glass มีค่าเท่ากับ $1.30 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ส่วนของ Er_2O_3 glass มีค่าเท่ากับ $1.34 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ข้อมูลการขยายตัวเชิงความร้อนนี้สอดคล้องกับแก้วซิลิเกตอื่นๆ ศึกษาลักษณะจำเพาะของการสั่นของพันธะด้วยอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี ข้อมูลการดูดกลืนแสงของแก้วสีในช่วงวิเบิลถูกบันทึกด้วยวิเบิลสเปกโตรสโกปี ศึกษาเลขออกซิเดชันและข้อมูลการเกิดโคออร์ดิเนชันของไอออนโลหะในแก้วด้วยสเปกโตรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ จากข้อมูลการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์พบ Nd^{3+} และ Er^{3+} ใน Nd_2O_3 glass และ Er_2O_3 glass ตามลำดับ

* บทความนี้เป็นส่วนหนึ่งของวิทยานิพนธ์ระดับปริญญาโทบัณฑิต เรื่อง การศึกษาแก้วซิลิเกตที่เจือโลหะไอออน

This manuscript is a part of the Master thesis entitled studies on the metal ion-doped silicate glass.

** อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.รัชฎา บุญเต็ม อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร e-mail: Buntem_R@su.ac.th

A thesis advisor, Asst. Prof. Dr. Radchada Buntem, Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University, e-mail: Buntem_R@su.ac.th

*** นักศึกษาปริญญาโท สาขาวิชาเคมีศึกษา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร จ.นครปฐม 73000 e-mail : kamolwan1505@gmail.com

A master degree student in chemical education program, Faculty of Science, Silpakorn University, Nakorn Pathom 73000, e-mail: kamolwan1505@gmail.com

Abstract

The silicate glass samples in this research work were prepared using rice husk as the source of silica. The base composition of silicate glass is composed of SiO_2 (from rice husk ash), Na_2CO_3 , K_2CO_3 , ZnO , H_3BO_3 , CaO , and Al_2O_3 . Nd_2O_3 and Er_2O_3 were used for coloring the glass. The color of the glass obtained was blue (doped with Nd_2O_3) and pink (doped with Er_2O_3). The expansion coefficient of Nd_2O_3 -doped glass is $1.30 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ while that of Er_2O_3 -doped glass is $1.34 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. The thermal expansion data corresponds to another silicate glass. The finger prints of the bond vibrations were studied using IR spectroscopy. The visible absorption data of the doped glass were recorded using visible spectrophotometer. While the oxidation states and the coordination information of the metal ions in the glass matrix were investigated using X-ray absorption spectroscopy. From the XAS data, Nd^{3+} and Er^{3+} were found in Nd_2O_3 - and Er_2O_3 -doped glass respectively.

บทนำ

แก้วซิลิเกตเป็นแก้วออกไซด์ที่รู้จักกันมานาน และนำไปใช้งานต่างๆเช่น บรรจุภัณฑ์ วัสดุฉนวน อุปกรณ์ไฟฟ้าหรือวัสดุที่มีฤทธิ์ทางชีวภาพ เนื่องจากแก้วไม่มีการก่อตัวเป็นผลึก มีความโปร่งใส และทนต่อความร้อนสูง (Du Jincheng, and Corrales., 2006) ซิลิกาเป็นวัตถุดิบหลักในการเตรียมแก้ว ซึ่งโดยทั่วไปผลิตจากทราย แต่จากการศึกษาพบว่าแคลเซียมของเหลือทิ้งทางการเกษตรที่มีซิลิกาในปริมาณที่น่าสนใจ และซิลิกาที่ผลิตจากแคลเซียมมีสารเจือปนที่มาจากไอออนของโลหะในปริมาณน้อย ในอดีตแคลเซียมจะถูกนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า ในขณะที่ซีเมนต์แก้วซึ่งมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบสูงกว่า 90 % โดยมวลไม่ถูกนำมาใช้ให้เกิดประโยชน์ แต่ในระยะต่อมามีการนำมาใช้ทำแก้ว (Chindaprasit et al., 2007) สำหรับประเทศไทยซึ่งเป็นประเทศเกษตรกรรมการทำแก้วจากแคลเซียมมีข้อได้เปรียบหลายประการทั้งในแง่ปริมาณและราคาของวัตถุดิบ

การเจือธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์จะทำให้เกิดสีในแก้ว เนื่องจากเกิด *f-f transition* ของอิเล็กตรอนในไอออนโลหะที่ถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนในเมทริกซ์ของแก้ว (Tregouet et al., 2014) ในการหลอมแก้วไอออนของโลหะจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน ซึ่งศึกษาการเปลี่ยนแปลงนี้โดยใช้สเปกโตรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ วัสดุเปกตรัมในช่วง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) สำหรับธาตุในกลุ่ม f-block นั้นมักวัดในช่วง L3 absorption edge (Cicconi et al., 2013)

ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมแก้วที่มีการเจือออกไซด์ของโลหะในกลุ่ม f-block 2 ตัวคือ Nd_2O_3 และ Er_2O_3 โดยใช้ซิลิกาจากแคลเซียมเป็นวัตถุดิบในการหลอมแก้ว และมีการเติมสารประกอบที่ช่วยหลอมอื่นๆ แก้วที่ได้จะนำมาศึกษาสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน (Coefficient of thermal Expansion, COE) เพื่อเปรียบเทียบกับแก้วซิลิเกตที่ได้จากงานวิจัยอื่น นอกจากนี้ยังมีการศึกษาด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโกปีต่างๆ เช่น อินฟราเรดสเปกโตรสโกปีใช้ในการศึกษาหมู่ฟังก์ชัน วิซิเบิลสเปกโตรสโกปี ใช้ในการศึกษาการเกิด *f-f transition* และการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง L3 absorption edge ของ Nd และ Er ใช้ศึกษาเลขออกซิเดชันของไอออนทั้งสองชนิดในเนื้อแก้ว

วิธีการศึกษา

1. สารเคมี

ซิลิกา (SiO_2) ได้จากการเผาแคลสที่อุณหภูมิ $500\text{ }^\circ\text{C}$ และสารเคมีอื่นๆที่เป็นสารประกอบออกไซด์มีความบริสุทธิ์ในระดับ AR grade

2. การเตรียมตัวอย่างแก้ว

เตรียมตัวอย่างแก้วซิลิเกต 2 ชนิด คือ Nd_2O_3 glass และ Er_2O_3 glass โดยใช้สารเคมีดังในตารางที่ 1 นำองค์ประกอบแก้วที่ชั่งได้ใส่ลงใน Ball mill แล้วหมบเหวี่ยงให้ของผสมเข้ากันเป็นเวลา 10 นาที แล้วนำส่วนผสมเข้าเตาหลอมไฟฟ้าที่อุณหภูมิ $1150\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วเทแก้วลงบนแม่พิมพ์ จากนั้นนำชิ้นงานแก้วที่ได้เข้าเตาอบที่อุณหภูมิ $550\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำชิ้นงานแก้วมาวิเคราะห์ค่าการขยายตัวเชิงความร้อน อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี วิจิเบิลสเปกโตรสโกปี และสเปกโตรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

ตารางที่ 1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่างแก้ว Nd_2O_3 glass และ Er_2O_3 glass (% โดยโมล)

ตัวอย่างแก้ว	เปอร์เซ็นต์โดยโมล
Nd_2O_3 glass	$62.6\text{SiO}_2\text{-}24.8\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}2.7\text{K}_2\text{CO}_3\text{-}4.6\text{ZnO}\text{-}2.4\text{H}_3\text{BO}_3\text{-}1.5\text{CaO}\text{-}1.3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{Nd}_2\text{O}_3$
Er_2O_3 glass	$62.0\text{SiO}_2\text{-}24.6\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}2.6\text{K}_2\text{CO}_3\text{-}4.6\text{ZnO}\text{-}2.4\text{H}_3\text{BO}_3\text{-}1.5\text{CaO}\text{-}1.3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1.0\text{Er}_2\text{O}_3$

3. การวิเคราะห์ตัวอย่างแก้ว

3.1 ค่าการขยายตัวเชิงความร้อน

นำตัวอย่างแก้วไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Dilatometer ยี่ห้อ NETZSCH รุ่น DIL 402 PC

3.2 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี

เตรียมตัวอย่างในลักษณะ KBr disc แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum 100 โดยวัดสัญญาณในช่วง 400 ถึง 4000 cm^{-1} ใช้ resolution 4 cm^{-1}

3.3 เทคนิควิจิเบิลสเปกโตรสโกปี

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ยี่ห้อ Agilent Technologies รุ่น HP-8153 ในช่วงความยาวคลื่น $400\text{-}900\text{ nm}$ เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในไอออนของนีโอติเมียมและเออร์เบียม

3.4 วิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

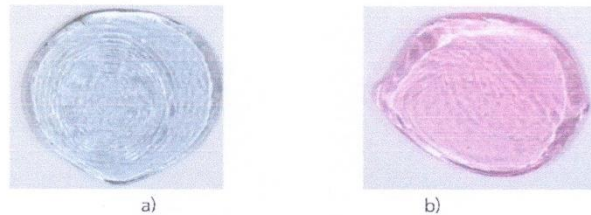
โดยนำตัวอย่างแก้ว Nd_2O_3 glass และ Er_2O_3 glass มาบดให้เป็นผงละเอียด แล้วนำมาติดกับ Kapton tape นำไปศึกษาด้วยแสงซินโครตรอนจากระบบลำแสงของ beamline 8 สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ประเทศไทย โดยใช้ผลึกคู่ของ Ge (220) เป็นโมโนโครเมเตอร์เพื่อคัดเลือกพลังงานแสง วัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ของ L3 absorption edge ของ Nd ใช้โฟตอนที่มีพลังงาน $8979 \pm 0.2\text{ eV}$ และ L3 absorption edge ของ

Er (ใช้โฟตอนที่มีความถี่พลังงาน 8359.06 ± 0.2 eV) โดยวัดในโหมดทะลุผ่าน (Transmission mode) แล้วนำข้อมูลที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม ATHENA (Ravel *et al.*, 2015)

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

1. ตัวอย่างแก้ว Nd₂O₃ glass และ Er₂O₃ glass

แก้ว Nd₂O₃ glass ที่เตรียมได้มีสีฟ้า และ Er₂O₃ glass มีสีชมพู โดยลักษณะของแก้วทั้งสองชนิดแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 a) Nd₂O₃ glass b) Er₂O₃ glass

2. การวิเคราะห์ตัวอย่างแก้ว

แก้วแต่ละชนิดจะมีการขยายตัวเมื่อได้รับความร้อนแตกต่างกัน นำตัวอย่างแก้วไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Dilatometer โดยเครื่องจะทำการเพิ่มอุณหภูมิอย่างต่อเนื่องจนถึงอุณหภูมิสูงสุดที่กำหนดไว้ ในขณะที่เพิ่มอุณหภูมิแก้วจะมีการขยายตัว เครื่องจะคำนวณค่าของความแตกต่างของความยาวของชิ้นงานที่เปลี่ยนไปเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน เทียบกับความยาวเริ่มต้น เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวของแก้วเมื่อได้รับความร้อน ดังสมการ :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \Delta T$$

โดยที่ α คือ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวของแก้วเมื่อได้รับความร้อน

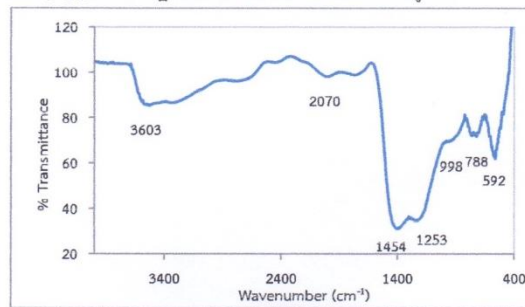
L คือความยาวชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงสุด

L₀ คือ ความยาวของชิ้นงานที่อุณหภูมิเริ่มต้น

ΔT คือ ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิสูงสุดกับอุณหภูมิเริ่มต้น

พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของตัวอย่าง Nd₂O₃ glass เท่ากับ $1.30 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ และตัวอย่าง Er₂O₃ glass เท่ากับ $1.34 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ซึ่งสอดคล้องกับแก้วซิลิเกตในงานวิจัยของ Wang และ Cheng (Wang M., and Cheng, 2010)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี โดยนำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วงความถี่ 400 ถึง 4000 cm^{-1} เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนพลังงานที่ความถี่เดียวกับความถี่ในการสั่นของพันธะในโมเลกุลของสารนั้น จะทำให้พันธะเกิดการสั่นหรือการหมุน ซึ่งสารแต่ละชนิดจะมีความถี่จำเพาะในการสั่นแตกต่างกัน ดังนั้นจากตำแหน่งของความถี่ของแสงอินฟราเรดที่ถูกดูดกลืนจะนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันในสารนั้นได้ จากการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของตัวอย่างแก้ว Nd_2O_3 glass และ Er_2O_3 glass ปรากฏสเปกตรัมที่มีลักษณะคล้ายคลึงกันดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของตัวอย่างแก้ว

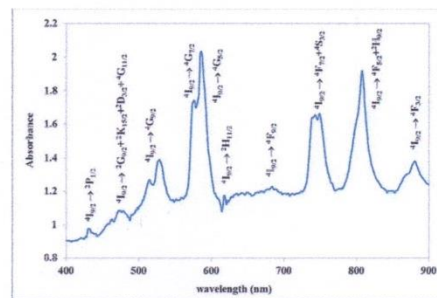
และสามารถสรุปข้อมูลตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันของตัวอย่างแก้วได้ดังตารางที่ 2 ซึ่งพบตำแหน่งที่สอดคล้องกับการยึดแบบไม่สมมาตรของหมู่ Si-O-Si ในช่วง 1050-1095 cm^{-1} การยึดแบบสมมาตรของหมู่ Si-O-Si ที่ 788 cm^{-1} การยึดและงอของ O-Si-O ที่ 760 cm^{-1} และ 592 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งตำแหน่งและหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสอดคล้องกับแก้วซิลิกาเกิดในงานวิจัยอื่น (ElBatal *et al.*, 2014)

ตารางที่ 2 ตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันของตัวอย่างแก้ว

หมู่ฟังก์ชัน	เลขคลื่น (cm^{-1})
O-H (การยึด) ของ Si-(OH)	3600-3950
O-H (การยึด) ของ H_2O ในเมทริกซ์ของแก้ว	2800-2980
BO_3 (การยึดแบบสมมาตร)	1454
Si-O-Si (การยึดแบบสมมาตร)	1050-1095
Si-O (การยึด)	998
Si-O-Si (การยึดแบบสมมาตร)	788
O-Si-O (การยึด)	760
O-Si-O (การงอ)	592

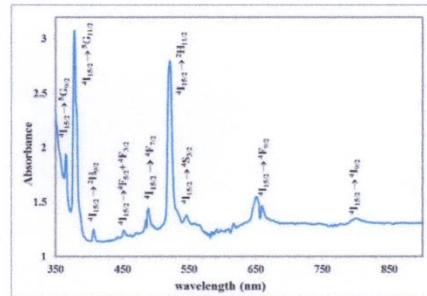
เมื่อนำตัวอย่างแก้วไปวัดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 400-900 nm เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในไอออนนีโอไดเมียมไอออนและเออร์เบียมไอออน สเปกตรัมการดูดกลืนแสง

ของ Nd_2O_3 glass แสดงในรูปที่ 3 ซึ่งพบพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 431 nm เกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้น ซึ่งในกรณีของ Nd^{3+} เป็น $^4I_{9/2}$ ไปสู่สถานะกระตุ้นคือ $^2P_{1/2}$ ส่วนพีคอื่นๆ เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานในลักษณะเดียวกัน โดยมีจุดตั้งต้นจากสถานะพื้น $^4I_{9/2}$ ดังนี้ $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{9/2} + ^2K_{15/2} + ^2D_{3/2} + ^4G_{11/2}$ (472nm), $^4G_{9/2}$ (528), $^4G_{7/2}$ (576nm), $^4G_{5/2}$ (585nm), $^2H_{11/2}$ (618nm), $^4F_{9/2}$ (677nm), $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ (743nm), $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ (807nm) และ $^4F_{3/2}$ (881nm) ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนใน Nd^{3+} (Serqueira *et al.*, 2006)



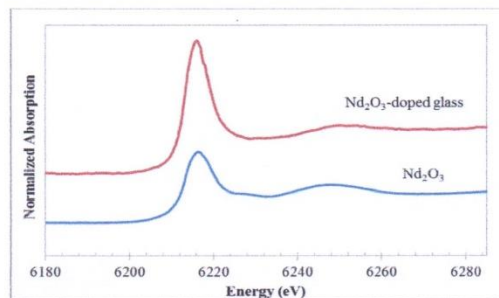
รูปที่ 3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิสิเบิลของ Nd_2O_3 glass

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิสิเบิลของ Er_2O_3 glass แสดงในรูปที่ 4 สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนใน Er^{3+} (Yongsiri *et al.*, 2015) พบพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 365 nm เกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้น $^4I_{15/2}$ ไปสู่สถานะกระตุ้นคือ $^5G_{7/2}$ ส่วนพีคอื่นๆเกิดจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานในลักษณะเดียวกัน โดยมีจุดตั้งต้นจากสถานะพื้น $^4I_{15/2}$ ดังนี้ $^4I_{15/2} \rightarrow ^5G_{11/2}$ (378 nm), $^2H_{9/2}$ (407 nm), $^4F_{5/2} + ^4F_{3/2}$ (452 nm), $^4F_{7/2}$ (489 nm), $^2H_{11/2}$ (521 nm), $^4S_{3/2}$ (546 nm), $^4F_{9/2}$ (651 nm) และ $^4I_{9/2}$ (800 nm)

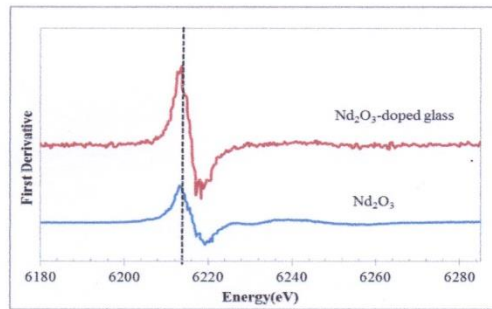


รูปที่ 4 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วงวิเบิลของ Er₂O₃ glass

นำตัวอย่างที่เตรียมได้มาวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ของ L3 absorption edge ของ Nd โดยใช้โฟตอนที่มีพลังงาน 8979 ± 0.2 eV และวัดในโหมดทะลุผ่าน (Transmission mode) นำข้อมูลที่ได้ออกมาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม ATHENA จะได้ XANES spectrum 2 รูปแบบ คือ Normalized Spectrum และ First Derivative Spectrum ดังรูปที่ 5 ตำแหน่งยอดพีคของ First Derivative Spectrum คือ ตำแหน่งขอบการดูดกลืน (absorption edge) ของนีโอติเมียมไอออน โดยพบว่าใน Nd₂O₃ glass ตำแหน่งของขอบการดูดกลืนอยู่ที่ 6213.82 eV ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับตำแหน่งขอบการดูดกลืนของสารมาตรฐาน Nd₂O₃ (6213.16 eV) แสดงว่านีโอติเมียมในแก้วปรากฏในรูปของ Nd³⁺ ซึ่งแสดงให้เห็นว่านีโอติเมียมไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันระหว่างกระบวนการหลอมแก้ว



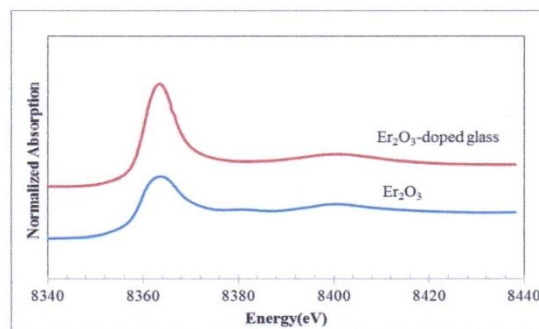
a)



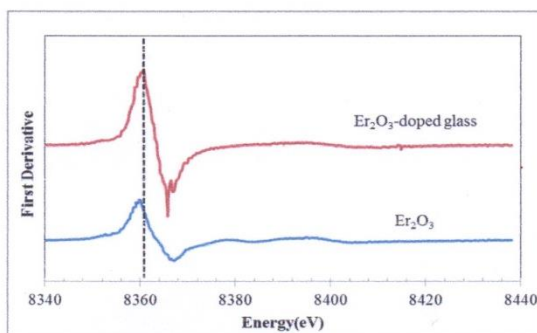
b)

รูปที่ 5 XANES spectrum ของ Nd_2O_3 glass กับสารมาตรฐาน Nd_2O_3 a) Normalized Spectrum
 b) First Derivative Spectrum

นำ Er_2O_3 glass มาวัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในช่วง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ของ L3 absorption edge ของ Er (ใช้โฟตอนที่มีพลังงาน 8359.060 ± 0.2 eV) โดยวัดในโหมดทะลุผ่าน (Transmission mode) และนำข้อมูลที่ได้นำวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม ATHENA เช่นเดียวกัน จะได้ XANES spectrum 2 รูปแบบ คือ Normalized Spectrum และ First Derivative Spectrum ดังรูปที่ 6 โดยพบว่าใน Er_2O_3 glass ตำแหน่งของขอบการดูดกลืนอยู่ที่ 8360.74 eV ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับตำแหน่งขอบการดูดกลืนของสารมาตรฐาน Er_2O_3 (8359.68 eV) แสดงว่าเออร์เบียมในแก้วปรากฏในรูปของ Er^{3+} ซึ่งแสดงว่าเออร์เบียมไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันระหว่างกระบวนการหลอมแก้ว เช่นเดียวกับนีโอติเมียม



a)



b)
รูปที่ 6 XANES spectrum ของ Er_2O_3 glass กับสารมาตรฐาน Er_2O_3 a) Normalized Spectrum
b) First Derivative Spectrum

สรุปผลทดลอง

จากการใช้แถบมาเป็นวัตถุขั้วในการเตรียมตัวอย่างแก้วซิลิเกต 2 ชนิด คือ Nd_2O_3 glass ที่มีสีฟ้า และ Er_2O_3 glass ที่มีสีชมพู ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันและสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนสอดคล้องกับแก้วซิลิเกต จากงานวิจัยอื่น การเกิดสีในแก้วทั้งสองชนิดสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้น $4I_{9/2} (\text{Nd}^{3+})$ หรือ $4I_{15/2} (\text{Er}^{3+})$ ไปยังสถานะกระตุ้นต่างๆ ซึ่งจำนวนและตำแหน่งพีคของการดูดกลืนจะสอดคล้องกับแก้วซิลิเกตอื่นที่เจือด้วย Nd^{3+} และ Er^{3+} นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ XANES spectrum ยังช่วยยืนยันว่าใน Nd_2O_3 glass มี Nd^{3+} และ Er_2O_3 glass มี Er^{3+}

เอกสารอ้างอิง

ภาษาต่างประเทศ

- Chindaprasirt, P., P. Kanchanda, A. Sathonsaowaphak, and H.T. Cao. (2007). "Sulfate resistance of blended cements containing fly ash and rice husk ash." *Construction and Building Materials* 21, 6 (June): 1356–1361.
- Cicconi, M.R., G. Giuli, E. Paris, P. Courtial, and D.B. Dingwell. (2013). "XAS investigation of rare earth elements in sodium disilicate glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids* 362, (February): 162–168.
- Du, J., and L. R. Corrales. (2006). "Compositional dependence of the first sharp diffraction peaks in alkali silicate glasses: A molecular dynamics study." *Journal of Non Crystalline Solids* 352, 30–31 (September): 3255–3269.

- ElBatal, F.H., A.M. Abdelghany, and H.A. ElBatal (2014). "Characterization by combined optical and FT infrared spectra of 3d-transition metal ions doped-bismuth silicate glasses and effects of gamma irradiation." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 122, (November): 2439–2447.
- Ravel, B., G.L. Carr, C. A. Hauzenberger, and W. Klysubun. (2015). "X-ray and optical spectroscopic study of the coloration of red glass used in 19th century decorative mosaics at the Temple of the Emerald Buddha" *Journal of Cultural Heritage* 16, 3 (May–June): 315–321.
- Serqueira, E.O., N.O. Dantasa, A.F.G., and M.J.V. Bell. (2006). "Judd Ofelt calculation of quantum efficiencies and branching ratios of Nd³⁺ doped glasses" *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, 32–35 (September): 3628–3632.
- Tregouet, H., D. Caurant, O. Majerus, Th. Charpentier, L. Cormier, and D. Pytalev. "Spectroscopic investigation and crystallization study of rare earth metaborate glasses. (2014). " *Procedia Materials Science* 7: 131 – 137.
- Wang, M., J. Cheng and M. Li. (2010). "Effect of rare earths on viscosity and thermal expansion of soda-lime-silicate glass" *Journal of rare earths* 28, (December): 308-311.
- Yongsiri, P., S. Sirisoonthorn and K. Pengpatet. (2015). "Effect of Er₂O₃ dopant on electrical and optical properties of potassium sodium niobate silicate glass-ceramics" *Materials Research Bulletin* 69, (September): 84–91.

ผลงานทางวิชาการฉบับที่ 3

Advanced Materials Research
ISSN: 1662-8985, Vol. 1131, pp 268-271
doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1131.268
© 2016 Trans Tech Publications, Switzerland

Submitted: 2014-08-15
Revised: 2015-03-23
Accepted: 2015-05-22
Online: 2015-12-22

Studies on the oxidation states of copper ion in blue silicate glass prepared from rice husk

Radchada Buntem^{1,a*}, Kamchai Treechairusme^{2,b}
and Kamolwan^{1,c} Samkongngam¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University, Nakhon Pathom 73000, Thailand

² Department of Physics, Faculty of Science, Silpakorn University, Nakhon Pathom 73000, Thailand

^aradchadab@yahoo.com, ^bkamchai@su.ac.th, ^ckamolwan1505@gmail.com

Keywords: Copper doped glass, silicate glass, coordination information

Abstract. The silicate glass was prepared using rice husk as the source of silica. The base composition of glass sample was 46SiO₂ (from rice husk ash)-19Na₂CO₃-18H₃BO₃-13ZnO-3CaO-0.9Al₂O₃-0.2Sb₂O₃ mol %. Doping with copper oxide yielded the colored silicate glass. The expansion coefficients of the copper doped glass was 10.76 x 10⁻⁶ K⁻¹. The finger prints of the bond vibrations were studied using IR spectroscopy. While the oxidation state and the coordination information of the copper ion in the glass matrix were investigated using X-ray absorption spectroscopy. From the data, Cu⁺ and Cu²⁺ exist in the glass matrix.

Introduction

Silicate glass has long been known as important oxide glass for various applications like packaging, insulating materials, novel electric devices or bioactive materials due to its high stability against crystallization, high UV transparency, high thermal resistance and durability, [1]. It is easily prepared from silica usually extracted from sand. Rice husk ash, agricultural waste, can be used as the alternative silica source with the content higher than 80% by mass [2]. Rice husk is burnt exothermically to produce ash and the energy released from the combustion process can be further used to produce electricity. Using rice husk ash for making glass not only help reducing waste but also produce energy for the world.

The proper transition metal or metal oxide is added to the silica matrices in order to color the glass. The color depends strongly on electronic structure of the ion as well as the composition and the structure of the glass matrix, which is the local site of the transition metal ions [3]. The d-d transition and charge transfer band are common for the transition metal ion surrounding by oxygen in the glass matrix. The oxidation state of the doped metal ion and the coordination number in the glass matrix also affect the glass color. These can be elucidated using X-ray absorption spectroscopy. The copper species in the glass matrix are varied from Cu, Cu(I) and Cu(II) depending on the glass composition [4-6] and condition for preparing glass (oxidative or reductive process) [7-9].

In this research, we prepared the copper ion doped silicate glass by using rice husk ash. The thermal expansion coefficients of the doped glass was determined. The finger prints of the bond vibrations were studied using IR spectroscopy. While the oxidation state and the coordination information of the copper ion in the glass matrix were investigated using X-ray absorption spectroscopy.

Materials and Methods

The base composition of the glass sample was 46SiO₂ (from rice husk ash)-19Na₂CO₃-18H₃BO₃-13ZnO-3CaO-0.9Al₂O₃-0.2Sb₂O₃ mol %. 4.5 x 10⁻² mol of CuO was added to the base composition and subsequently put into the ceramic crucibles and melted at 1150 °C for 4 hrs. This

melt was poured into the plate and annealed at 550 °C for 1 hr to remove thermal strain. The expansion coefficient of glass was analyzed by a dilatometer (Netzsch DIL 402 PC). The colored glass was further analyzed IR spectroscopy (KBr disc) and X-ray absorption spectroscopy.

XAS experiments

XAS measurements were made at beamline BL8 of the Synchrotron Light Research Institute, Thailand by putting the sample on the Capton film. Copper foil, Cu₂O and CuO crystals were used as standard samples. The photon energy of the synchrotron X-rays was scanned by a Ge(220) double crystal monochromator to excite the samples in the K-edge XANES and EXAFS regions of copper. The photon energy was calibrated against the K-edge of copper foil at 8,979±0.3 eV. A transmission mode was employed and intensities I_t and I_0 were measured with an ionization chamber. The X-ray absorption was determined by $\ln(I_0/I_t)$, where I_t is the transmitted photon intensity after the standard. With the use of the graphical utilities in ATHENA [10], all XANES spectra were normalized to atomic background absorption in the pre-edge and post-edge regions. For comparison, K-edge XANES spectra of pure standards (copper foil, Cu₂O and CuO crystals) were collected.

Results and Discussion

Thermal expansion and IR spectroscopy

The blue silicate glass was obtained from the calcination of silica from rice husk ash and other flux compounds. The thermal expansion or coefficient of thermal expansion (COE) of the prepared glass were analyzed by a dilatometer. The COE of $10.76 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ is consistent with that of another silicate glass prepared by sand. The IR spectrum of the doped glass is shown in Figure 1. IR data were analyzed according to the previous literatures [11-13]. All functional groups observed are tabulated as in Table 1.

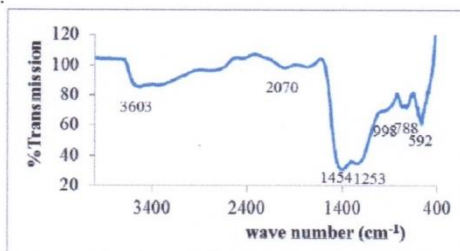


Figure 1 IR spectrum of the copper-ion doped glass

Table 1 Identification of functional groups in glass matrix

Functional group	Wave number (cm ⁻¹)
O-H (stretching) of ≡Si-(OH)	3600-3950
O-H (stretching) of H ₂ O in glass matrix	2800-2980
BO ₃ (anti symmetric stretching)	1454
Si-O-Si (anti symmetric stretching)	1050-1095
≡Si-O (stretching)	998
Si-O-Si (symmetric stretching)	788
O-Si-O (stretching)	760
O-Si-O (bending)	592

Copper XANES spectra

The copper K-edge and the 1st derivative XANES spectra of the copper doped glass and the standard compounds are shown in Figure 2. As the XANES spectrum is sensitive to the oxidation state and local environment around the absorbing atom, it can be used to distinguish copper species. In the metallic form, the absorption K-edge of the copper foil was found at 8979 eV. The absorption edge of copper in a higher oxidation state is shifted to a higher photon energy. For Cu⁺¹ in Cu₂O, the edge was found at 8980.9 eV corresponding to 1s→4p electric dipole transition [14] and another two maxima at 8985.6 and 8990.6. While Cu⁺² in CuO, the same type of transition occurs at 8984.1 eV, and the other two maxima at 8991.2 and 8996.2 eV respectively. The edge of copper ion in the doped glass was found at 8981.7 eV. This edge value indicates mixed oxidation states of Cu⁺ and Cu²⁺. However the value is much closer to that of Cu⁺ in Cu₂O. Moreover, a closer look in the 1st derivative XANES spectra of the doped glass indicates a similar pattern to that of Cu⁺¹ in Cu₂O as evidenced in Figure 2 (b). The linear combination fit process was also attempted for finding the ratio of Cu⁺ and Cu²⁺ [15]. However it was failed to obtain the good fitting result.

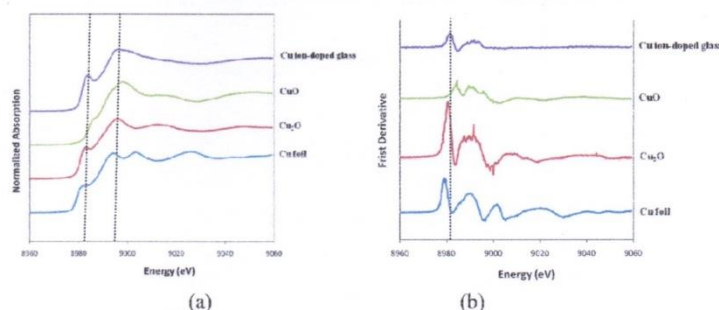


Figure 2 (a) XANES spectra of the copper ion doped glass and the standard samples
(b) The 1st derivative XANES spectra of the copper ion doped glass and the standard sample

Conclusion

The copper ion doped silicate glass was successfully prepared by using silica from rice husk ash mixing with flux compounds. The glass obtained has the similar physical properties like other silicate glass. The mixed Cu⁺ and Cu²⁺ in the glass exists in the blue glass matrix as evidenced from XAS analysis.

Acknowledgement

Many thanks to the financial support from fiscal budget of year 2013. I would also like to thank Dr. Wantana Klysubun and all staffs at beamline 8, the Synchrotron Light Research Institution (SLRI), Thailand for the XAS measurement and all technical supports.

References

- [1] L. Cormier, Structural changes between soda-lime silicate glass and melt, *J. Non-Cryst. Solids*, 357 (2011) 926–931.
- [2] R. Buntem, Personal communication, 2006.
- [3] A. Terczynska-Madej, K. Cholewa-Kowalska, M. Laczka, The effect of silicate network modifiers on colour and electron spectra of transition metal ions, *Opt. Mater.*, 32 (2010) 1456–1462.
- [4] P.Y. Shih, T.S. Chin, Effect of redox state of copper on the properties of P₂O₅-Na₂O-CuO glasses, *Mater. Chem. Phys.* 60 (1999) 50-57.

-
- [5] G.D. Khattak, A. Mekki, L.E. Wenger, Local structure and redox state of copper in tellurite glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 337 (2004) 174–181.
- [6] J. Lee, T. Yano, S. Shibata, A. Nukui, M. Yamane, EXAFS study on the local environment of Cu^+ ions in glasses of the $\text{Cu}_2\text{O-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system prepared by Cu^+/Na^+ ion exchange, *J. Non-Cryst. Solids*, 277 (2000), 155-161.
- [7] T. Honma, D. Oku, T. Komatsu, Formation and its mechanism of copper metal layers at surface by annealing in reduced atmosphere in $\text{CuO-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ Glass, *Solid State Ionics* 180 (2009) 1457–1462.
- [8] L. Kido, M. Müller, C. Rüssel, Redox reactions during temperature change in soda-lime-silicate melts doped with copper and iron or copper and manganese, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 4062–4068.
- [9] E. Meechoowas, M. Müller, C. Rüssel, Redox relaxation in a sodium borosilicate glass doped with copper and arsenic, antimony, or tin, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 2528–2533.
- [10] B. Ravel, M. J. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Synchrotron Rad.* 12 (2005) 537-541.
- [11] E.M.A. Khalil, F.H. ElBatal, Y.M. Hamdy, H.M. Zidan, M.S. Aziz, A.M. Abdelghany, Infrared absorption spectra of transition metals-doped soda lime silica glasses, *Physica B* 405 (2010) 1294–1300.
- [12] A. Gritco, M. Moldovan, R. Grecu, V. Simon, Thermal and Infrared analyses of aluminosilicate glass systems for dental implants, *J. Optoelectron. Adv. M.* 7 (2005) 2845 – 2847.
- [13] W. Junpeng, C. Jinshu, L. Ping, The coordination state of B and Al of borosilicate glass by IR spectra, *J. Wuhan Univ. Technol.* (2008) 419-421.
- [14] W. Klysubun, Y. Thongkam, S. Pongkrapan, K. Won-in, J. T-Thienprasert and P. Dararutana, XAS study on copper red in ancient glass beads from Thailand, *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 3033–3040.
- [15] A. Gaur, B. D. Shrivastava, S. K. Joshi, Copper K-edge XANES of Cu(I) and Cu(II) oxide mixtures, *J. Phys.: Conf. Ser.* 190 (2009) 1-4.

ภาคผนวก ข

หนังสือรับรอง

CERTIFICATE OF ATTENDANCE**AWX 2013**

ASEAN Workshop on X-ray Absorption Spectroscopy

Kamolwan Samkongngamhas participated from 8th to 10th July, 2013

SYNCHROTRON LIGHT RESEARCH INSTITUTE (PUBLIC ORGANIZATION)

Nakhon Ratchasima, THAILAND

Dr. Wantana Klysubun
 Beamline Manager

X-ray Absorption Spectroscopy Group

รูปที่ ข.1 เกียรติบัตรเข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการเรื่องเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy

CERTIFICATE OF ATTENDANCE**AWXIXE2015**
**The ASEAN Workshop on XANES Simulation and
 In-situ XAS Experiments 2015**
Kamolwan Samkongngamattended on 2nd - 4th December 2015

SYNCHROTRON LIGHT RESEARCH INSTITUTE (PUBLIC ORGANIZATION)

Nakhon Ratchasima, THAILAND

Prof. Wng. Cmdr. Dr. Sarawut Sujitjorn
 Director

รูปที่ ข.2 เกียรติบัตรเข้าร่วมการประชุมเชิงปฏิบัติการเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy



Faculty of Science, Mahidol University
272 Rama VI Road, Ratchathewi District,
Bangkok 10400, Thailand

26 November, 2014

To whom it may concern,

This letter certifies that **Ms. Kamolwan Samkongngam** attended the 4th Thailand International Nanotechnology Conference 2014 "Nanotechnology for Better Living" on November 26-28, 2014 at Thailand Science Park Convention Center, Pathumthani, Thailand. On behalf of the 4th Thailand International Nanotechnology Conference (NanoThailand 2014) committee under Nanotechnology Association of Thailand and Mahidol University.

Warmest regards,

(Clinical Professor Dr. Surachai Dechkunakorn)
Chairman of the 4th Thailand International Nanotechnology Conference (NanoThailand2014)

รูปที่ ข.3 หนังสือรับรองการเข้าร่วมงานประชุมเชิงวิชาการ Nano Thailand 2014



The 4th Thailand International
Nanotechnology Conference 2014
25-28 November 2014, Convention Center,
Thailand Science Park, Pathumthani, Thailand.

BEST POSTER AWARD CERTIFICATE

We are pleased to present this award to

Studies on the oxidation states of copper ion in blue silicate glass
prepared from rice husk

For being one of the Best Posters in the poster competition at
The 4th Thailand International Nanotechnology Conference, Pathumthani, Thailand,

25-28 November 2014

Assoc. Prof. Vilaya Anomkittamong, Ph.D.
President of Nanotechnology Association of Thailand

Chn. Prof. Surachai Dechkunakorn
Chairman of the 4th Thailand International Nanotechnology Conference

รูปที่ ข.4 เกียรติบัตรรับรองการนำเสนอผลงานโปสเตอร์ในงานประชุมเชิงวิชาการ Nano Thailand 2014



รูปที่ ข.5 เกียรติบัตรรับรองการนำเสนองานโปสเตอร์ในงานประชุมเชิงวิชาการ Paccon 2017

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวกมลวรรณ สามกองงาม
วัน เดือน ปี เกิด	15 พฤษภาคม 2532
สถานที่เกิด	จังหวัดนครปฐม
วุฒิการศึกษา	พ.ศ. 2556 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยศิลปากร พ.ศ. 2557 ศึกษาต่อระดับปริญญามหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีศึกษา มหาวิทยาลัยศิลปากร
ที่อยู่ปัจจุบัน	43 ม.5 ต.ดอนตูม อ.บางเลน จ.นครปฐม 73130
ผลงานตีพิมพ์	R. Buntam and K. Samkongngam “XANES Studies on the Oxidation States of Copper and Iron in Silicate Glass Matrix” PACCON 2015 proceedings (2015), 909-912. R. Buntam and K. Samkongngam “Studies on the metal ion-doped silicate glass” Veridian E-Journal Science and Technolog Silpakorn University, (2016), 3, November-December: 172-181.
รางวัลที่ได้รับ	Best poster award certificate, “Studies on the oxidation states of copper ion in blue silicate glass prepared from rice husk” November 26-28, 2014, Pathumthani, Thailand.

