การศึกษาผลของ MnO_2 ต่อสมบัติทางกายภาพและทางแสงของแก้วในระบบ $B_2O_3 : Al_2O_3 : CaO : Na_2O$

The Influence of MnO_2 on Physical and Optical Properties of Glass in System $B_2O_3 : Al_2O_3 : CaO : Na_2O$

ยศกิต เรืองทวีป[1,2], จิระภา คีรีเรืองทรัพย์[2], นพดล สามสาย[2],
อุษา เถื่อนถ้ำ[2] และจักรพงษ์ แก้วขาว[1,3]

[1]ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
[2]สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
[3]สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
Yotsakitt@hotmail.com

บทคัดย่อ

*งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของการเติม MnO_2 ที่มีต่อสมบัติของแก้วบอเรต โดยแก้วถูกเตรียมในอัตราส่วน $(40-x)B_2O_3 : 20Al_2O_3 : 20CaO : 20Na_2O : xMnO_2$ mol% เมื่อ x คือปริมาณ MnO_2 ใส่ลงไปในปริมาณต่าง ๆ กัน คือ 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 และ 1.0 mol% ผลที่ได้พบว่าแก้วตัวอย่างมีสีโทนน้ำตาลแดงซึ่งสอดคล้องกับสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ Mn^{3+} ที่ 470 นาโนเมตร ซึ่งค่าดรรชนีหักเหที่สังเกตได้มีแนวโน้มใกล้เคียงกับค่าความหนาแน่น โดยค่าดรรชนีหักเหมีค่าอยู่ระหว่าง 1.5416 ถึง 1.5451 ส่วนค่าความหนาแน่นมีค่าอยู่ระหว่าง 2.4688 ถึง 2.4824 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และค่าโคออดิเนตสีในระบบ CIE L*a*b* จากเครื่อง ยูวี-วิซิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ซึ่ง (L*) จะมีค่าอยู่ระหว่าง 45.9873 ถึง 80.1914 ค่า (a*) จะมีค่าอยู่ระหว่าง 5.9479 ถึง 21.7659 ส่วนค่า b* อยู่ระหว่าง 13.1244 ถึง 34.2164 โดยค่า L* a* และ b* จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณความเข้มข้นของ MnO_2 เพิ่มขึ้น และสีที่เกิดขึ้นจะมีสีตั้งแต่สีน้ำตาลแดงอ่อนและเพิ่มสูงขึ้นตามแนวแกน a คือไปในทิศทางแดงเข้ม และ b ไปในทิศทางสีเหลือง ตามปริมาณตามความเข้มข้นของ MnO_2 ที่เพิ่มขึ้นตามลำดับ*

คำสำคัญ: แก้วบอเรต, การดูดกลืนแสง, โลหะทรานซิชัน

Abstract

*The objective of this research was to observe the effect of MnO_2 on the physical and optical properties of borate glass. Borate glasses were prepared in composition $(40-x)B_2O_3 : 20Al_2O_3 : 20CaO : 20Na_2O : xMnO_2$ mol% which x is concentration varying from 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, and 1.0 mol%. The results showed that glass samples were yellow-brown which corresponded with optical absorption spectra of MnO_2 at 470 nm resulted from the transition state of Mn^{2+} from $^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ respectively. The refractive index values were between 1.5416 to 1.5451 and density values were between 2.4688 to 2.4824 g/cm^3. The color coordinates in CIEL*a*b* system measured by UV-visible spectrophotometer were between 45.9873 to 80.1914, between 5.9479 to 21.7659, and between 13.1244 to 34.2164 for L*, a* and b*, respectively. When the concentration of CoO increased, the L* value would decrease whereas the a* and b* values would increase. The resulting color ranged from pale blue, decreasing along b* axis to the dark blue and increasing along a* axis to the red.*

Keywords: borate glass, optical absorption spectra, transition metal

1. บทนำ

แก้วบอเรตมีการใช้งานอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีความแข็งแรงและทนต่อความร้อน สามารถปรับเปลี่ยนคุณสมบัติตามความต้องการในการนำมาใช้งานจึงมีผู้สนใจนำแก้วบอเรต ที่อยู่ในรูปของโบรอนไตรออกไซด์ (B_2O_3) เป็นองค์ประกอบหลักในการขึ้นรูปของแก้ว ได้แก่ การใช้ในด้านอุตสาหกรรม การใช้งานในด้านครัวเรือนและการใช้งานในด้านการประดับตกแต่ง เป็นต้น (มนัส ใจมะสิทธิ์, 2550)

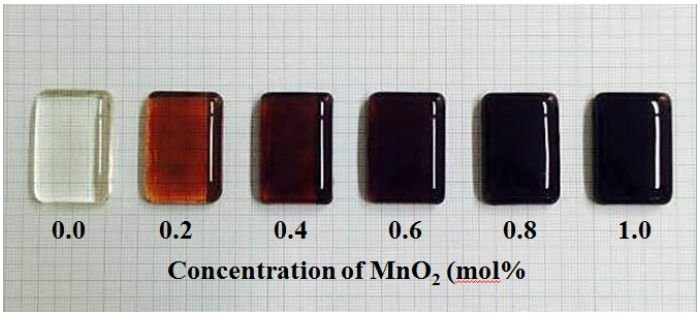
แต่อย่างไรก็ตามมีการพัฒนาการใช้ประโยชน์และเพิ่มมูลค่าให้แก่แก้วบอเรตโดยการเติมธาตุ ทรานซิชันซึ่งโลหะทรานซิชันมีบทบาทสำคัญในการพัฒนาด้านต่าง ๆทั้งทางตรงและทางอ้อมที่เห็นได้อย่างชัดเจนโดยตรงในรูปของโลหะ เช่น เหล็ก (Fe) ทองแดง (Cu) ทองคำ (Au) และเงิน (Ag) ซึ่งเป็นธาตุโลหะทรานซิชันที่โครงสร้างอิเล็กตรอนของอะตอมและไอออนของโลหะทรานซิชันสัมพันธ์เกี่ยวข้องกับสมบัติทางกายภาพและทางแสงของแก้ว เช่น ความหนาแน่น คุณสมบัติทางแม่เหล็ก โดยเฉพาะการเกิดสีเป็นสมบัติทางเคมีที่สำคัญที่สุดของโลหะทรานซิชันคือ มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่าห่างกัน 1 หน่วยหรือมากกว่า และแต่ละเลขออกซิเดชันจะมีสีแตกต่างกัน ซึ่งจะส่งผลต่อคุณสมบัติทางแก้วได้โดยเฉพาะคุณสมบัติทางแสงซึ่งอาจให้เกิดการผลิตแก้วบอเรตที่มีสีสันต่าง ๆมากขึ้น จากที่กล่าวมาในงานวิจัยนี้ได้เติมธาตุโลหะทรานซิชัน MnO_2 ในสูตรแก้วบอเรต ซึ่ง MnO_2 เป็นธาตุโลหะทรานซิชันมีจุดหลอมเหลว 535 °C ความหนาแน่น 5.026 g/cm^3 (พนิติ รตะนานุกูล , 2549) มีเลขออกซิเดชันมากกว่าหนึ่งค่า และการให้สีของเลขออกซิเดชันในแต่ละค่าพบว่า MnO_2 ที่มีเลขออกซิเดชัน Mn^{+2} ให้สีชมพูอ่อน Mn^{+3} ให้สีน้ำตาล Mn^{+4} ให้สีดำ Mn^{+6} ให้สีเขียว และ Mn^{+7} จะให้มีสีม่วงแดง ซึ่งสามารถเห็นสีเหล่านี้เกิดขึ้นโดยปฏิกิริยาเคมี ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางแสงของแก้วบอเรตที่เติม MnO_2

2. วิธีดำเนินการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมการหลอมแก้ว ในสูตร $(40\text{-}x)B_2O_3$: $20Al_2O_3$: 20CaO : $20Na_2O$: $xMnO_2$ เปอร์เซ็นต์โมล โดยที่ x คือ ปริมาณความเข้มข้น ซึ่งมีค่าตั้งแต่ 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โมล นำส่วนผสมที่เตรียมไว้ใส่ในเบ้าหลอมและนำเข้าเตาไฟฟ้าโดยหลอมที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 4.87 องศาเซลเซียสต่อนาที และค้างของอุณหภูมิไว้ 3 ชั่วโมง เมื่อครบตามเวลาที่กำหนด นำเบ้าหลอมออกจากเตาอุณหภูมิสูง เพื่อทำให้แก้วเหลวได้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว และเทน้ำแก้วลงบนแม่พิมพ์เหล็กกล้าไร้สนิม เพื่อขึ้นรูปแก้ว จากนั้นนำแก้วที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิสูงสุดที่ 500 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง จากนั้นปิดเตาอบให้ความร้อนลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง จึงนำแก้วออกจากเตาไปวัดคุณสมบัติแก้วทางวิทยาศาสตร์ด้วยเครื่องมือชนิดต่าง ๆ

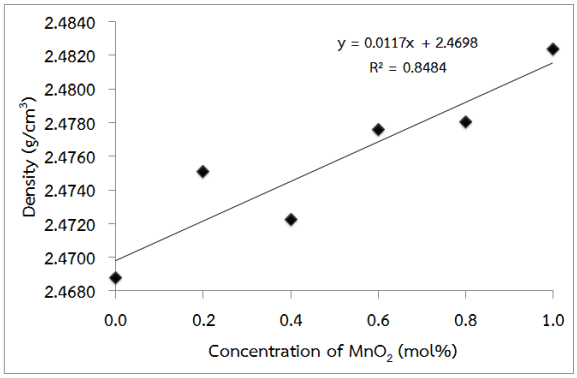
3. ผลการวิจัย

จากการทดลองเตรียมแก้วบอเรตที่เติม MnO_2 ในปริมาณความเข้มข้น 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โมล พบว่าตัวอย่างแก้วที่ไม่ได้เติม MnO_2 จะได้แก้วที่ลักษณะไม่มีสีเมื่อเติม MnO_2 พบว่าแก้วที่ได้มีสีออกไปทางโทนน้ำตาลแดงเล็กน้อยโดยจะมีสีเข้มขึ้นตามความเข้มข้นของ MnO_2 ที่เพิ่มมากขึ้นตามลำดับซึ่งแสดงได้ดังรูปภาพที่ 1

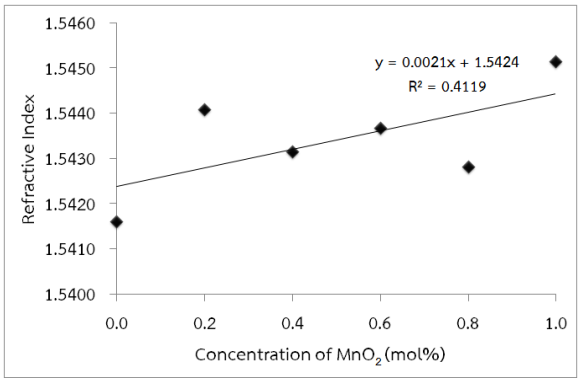


รูปภาพที่ 1 แก้วตัวอย่างที่เติม MnO_2 ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

จากการวิเคราะห์หาค่าความหนาแน่นและค่าดรรชนีหักเหของแก้วตัวอย่างที่เติม MnO_2 ซึ่งมีความเข้มข้น 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โมล พบว่าค่าความหนาแน่นของแก้วมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ MnO_2 ที่เพิ่มมากขึ้น โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 2.4688 ถึง 2.4824 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ส่วนค่าดรรชนีหักเหที่สังเกตได้มีแนวโน้มไปทางเดียวกันกับค่าความหนาแน่น โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 1.5416 ถึง 1.5451 แสดงดังรูปภาพที่ 2 และ 3 ตามลำดับ

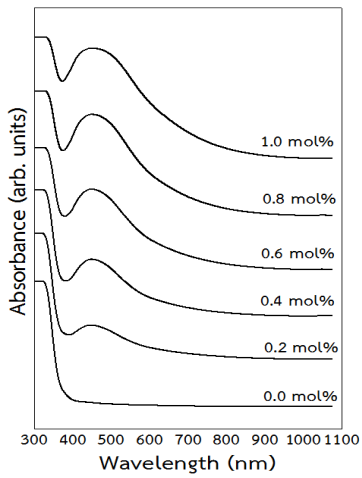


รูปภาพที่ 2 ความหนาแน่นของแก้วตัวอย่างที่เติม MnO_2 ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

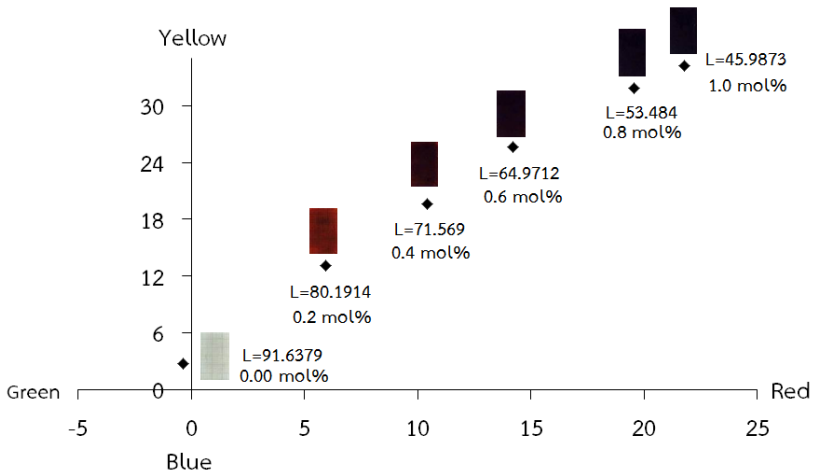


รูปภาพที่ 3 ค่าดรรชนีหักเหของแก้วตัวอย่างที่เติม MnO_2 ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

จากการวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงของตัวอย่างแก้วบอเรตที่เติม MnO_2 ในช่วงความยาวคลื่น 300 - 1,100 นาโนเมตร พบว่าพีคการดูดกลืนแสงของแก้วตัวอย่างที่เติม MnO_2 จะอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 470 นาโนเมตร แสดงดังรูปภาพที่ 4 ซึ่งสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงพลังงาน $^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ ของ Mn^{3+} ที่ระดับพลังงาน $3d^4$ (Chakradhar et al., 2005) โดยความเข้มการดูดกลืนแสง (Intensity) ของ MnO_2 จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณความเข้มข้นของ MnO_2 เพิ่มขึ้นด้วย ขณะที่ผลการวิเคราะห์สีในระบบ CIE L*a*b* พบว่าแนวโน้มการเกิดสีของแก้วตัวอย่างจะมีค่าความสว่าง (L*) จะมีค่าอยู่ระหว่าง 45.9873 ถึง 80.1914 ค่า (a*) จะมีค่าอยู่ระหว่าง 5.9479 ถึง 21.7659 ส่วน (b*) อยู่ระหว่าง 13.1244 ถึง 34.2164 โดยค่า a* และ b* จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณความเข้มข้นของ MnO_2 เพิ่มขึ้น และสีที่เกิดขึ้นจะมีสีตั้งแต่สีน้ำตาลแดงอ่อนและเพิ่มสูงขึ้นตามแนวแกน a คือไปในทิศทางสีแดงและ b ไปในทิศทางสีเหลือง ตามปริมาณตามความเข้มข้นของ MnO_2 ที่เพิ่มขึ้นตามลำดับ ดังแสดงในรูปภาพที่ 5



รูปที่ภาพ 4 ค่าการดูดกลืนแสงของแก้วตัวอย่าง ในช่วงความยาวคลื่น 300-1100 นาโนเมตร



รูปภาพที่ 5 ค่าสีในระบบ CIE L*a*b* ของแก้วที่เติม MnO_2 ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

4. สรุปผลการวิจัย

จากการทดลองหลอมแก้วในสูตร (40-x)B_2O_3 : 20Al_2O_3 : 20CaO : 20Na_2O : xMnO_2 เปอร์เซ็นต์โมล โดยที่ x คือปริมาณความเข้มข้น ซึ่งมีค่าตั้งแต่ 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โมล พบว่าตัวอย่างแก้วที่ไม่ได้เติม MnO_2 จะได้แก้วที่ลักษณะไม่มีสีเมื่อเติม MnO_2 พบว่าแก้วที่ได้มีสีออกไปทางโทนน้ำตาลแดงเล็กน้อยโดยจะมีสีเข้มขึ้นตามความเข้มข้นของ MnO_2 ที่เพิ่มมากขึ้นตามลำดับ ผลการวิเคราะห์หาค่าความหนาแน่นและค่าดรรชนีหักเหของแก้วตัวอย่าง พบว่าค่าความหนาแน่นและค่าดรรชนีหักเหมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นไปในทิศทางเดียวกันเมื่อปริมาณความเข้มข้นของ MnO_2 เพิ่มขึ้น ส่วนผลการวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-1100 nm ของแก้วตัวอย่าง พบว่าพีคของค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 470 nm โดยสเปกตรัมการดูดกลืนจะมีความเข้มข้นเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ MnO_2 ที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่าสีในระบบ CIE L*a*b*

5. เอกสารอ้างอิง

มนัส ใจมะสิทธิ์. (2550). **ผลของออกไซด์บางชนิดต่อสัมประสิทธิ์การขยายตัวโดยความร้อนของแก้วบอโรซิลิเกต**. วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวัสดุศาสตร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

พนิติ รตะนานุกูล. (2549)**. เคมี 2 (ธาตุเรพรีเซนเททีฟ กลุ่ม S ธาตุพรีเซนเททีฟ กล่ม P ธาตุทรานซิชัน แลนทาไนด์และแอกทีไนด์ ของแข็ง)** (102). โครงการตำราวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์มูลนิธิ สอวน., กรุงเทพ.

“The most common oxidation states of the metal manganese are +2, +3, +4, +6, and +7; the +2 oxidation state is the most stable”. ค้นเมื่อ 20 ธันวาคม 2557 จาก https://www.boundless.com/chemistry/textbooks/boundless-chemistry-textbook/transition-metals-22/chemistry-of-selected-transition-metals-157/manganese-605-10537/

Chakradhar R.P.S., Sivaramaiah G., Rao J.L. & Gopl R.O.. (2005). EPR and Optical Investi gations of Manganese Ions in Alkali Lead Tetraborate Glasses. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 62 (4-5), 761-768.