ผลของ SiO_2 ต่อการเกิดสีของ MnO_2 ในแก้วบอเรต

Influence of SiO_2 on coloration of MnO_2 in borate glass

ยศกิต เรืองทวีป[1,2*], บวรรัตน์ สาวสวรรค์[2], เพ็ญนภาสายสร้อย[2],
สโรชา สมบุญลาภ[2] และจักรพงษ์ แก้วขาว[1,3]

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

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อการศึกษาผลของ SiO_2 ต่อการเกิดสีของ MnO_2 ในแก้วบอเรต ระบบ $(39.4-x)B_2O_3$: $20Al_2O_3$:$20CaO$:$20Na_2O$:$0.6MnO_2$:$xSiO_2$ mol% เมื่อ x เท่ากับ 0.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 และ 12.5 mol% ตามลำดับ จากผลการศึกษาที่ได้พบว่าแก้วที่ได้มีสีออกไปทางโทนน้ำตาลแดงเล็กน้อยเมื่อมองด้วยตาเปล่าจะมีสีเข้มขึ้นตามความเข้มข้นของ SiO_2 ที่เพิ่มมากขึ้นตามลำดับ ค่าดรรชนีหักเหและค่าความหนาแน่นไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจน เมื่อปริมาณความเข้มข้นของ SiO_2 เพิ่มขึ้น โดยค่าดัชนีหักเหมีค่าอยู่ระหว่าง 1.5453-1.5485 ส่วนค่าความหนาแน่นมีค่าอยู่ระหว่าง 2.4992-2.5417 g/cm^3 ค่าการดูดกลืนแสงวัดด้วยเครื่อง ยูวี-วิซิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ในช่วงความยาวคลื่น 300-1,050 nm พบพีคการดูดกลืนแสงของแก้วตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 460 nm สอดคล้องกับค่าการดูดกลืนแสงของ Mn^{3+} โดยค่าการดูดกลืนแสงของ Mn^{3+} มีค่าสูงขึ้น เมื่อปริมาณความเข้มข้นของ SiO_2 เพิ่มขึ้นค่าโคออดิเนตสีในระบบ CIE L a* b* พบว่า (L) จะมีค่าอยู่ระหว่าง 26.9676 ถึง 33.9676 ค่า (a*) จะมีค่าอยู่ระหว่าง 19.3022 ถึง 24.6901 ส่วน (b*) มีค่าอยู่ระหว่าง 26.9676 ถึง 33.9494 1090 โดยค่า L* a* และ b* จะมีค่าแนวโน้มไม่ชัดเจนเมื่อปริมาณความเข้มข้นของ SiO_2 เพิ่มขึ้น*

คำสำคัญ: แก้วบอเรต การดูดกลืนแสง แมงกานีส

Abstract

In this work, the effect of SiO_2 on coloration of MnO_2 in borate glasses has been investigated. The glass samples were prepared in composition $(39.4-x)B_2O_3$:$20Al_2O_3$:$20CaO$:$20Na_2O$:$0.6MnO_2$:$xSiO_2$ (where x= 0.0, 2,.5, 5.0, 7.5, 10.0, and 12.5 mol%). The results showed that the glass samples produce the brownish red color that the intensity increases with increasing SiO_2 content. The density and refractive index of glass samples were not depend on the concentration of SiO_2. The refractive index values were between 1.5453-1.5485 and density values were between 2.4992-2.5417g/cm^3. The optical absorption spectra of glass samples were measured by UV-visible spectrophotometer in the wavelength range of 300-1,050 nm. The absorption peak of all of glasses located around 460 nm that are associated to Mn^{3+}

*ions. The intensity of Mn^{3+} absorption band increases with increasing SiO_2 concentration. The color coordinates in CIEL*a*b* system measured by UV-visible spectrophotometer were between 26.9676 to 33.9676, between 19.3022 to 24.6901, and between 26.9676 to 33.9494 1090 for L*, a* and b*, respectively.*

Keywords: borate glass, optical absorption spectra, manganese

1. บทนำ

แก้วบอเรตมีการใช้งานอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีความแข็งแรงและทนต่อความร้อน สามารถปรับเปลี่ยนคุณสมบัติตามความต้องการในการนำมาใช้งานจึงมีผู้สนใจนำแก้วบอเรต ที่อยู่ในรูปของโบรอนไตรออกไซด์ (B_2O_3) เป็นองค์ประกอบหลักในการขึ้นรูปของแก้ว ได้แก่ การใช้ในด้านอุตสาหกรรม การใช้งานในด้านครัวเรือนและการใช้งานในด้านการประดับตกแต่ง เป็นต้น การเติม SiO_2 จะทำให้เกิดการผสมของแก้วบอเรตและซิลิเกตกลายเป็นแก้วบอโรซิลิเกต นิยมเรียกว่าแก้วไพเรก (Pyrex) มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนต่ำ ทนต่อการเปลี่ยนแปลงความร้อน เมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงแล้วรูปร่างของแก้วจะไม่เปลี่ยนแปลง และยังทนต่อการกัดกร่อนของสารเคมีต่างๆ ได้หลายชนิด รวมทั้งสารละลายเบสด้วย แก้วประเภทนี้เหมาะสำหรับทำเครื่องแก้ววิทยาศาสตร์ หรือทำภาชนะแก้วสำหรับใช้ในเตาไมโครเวฟ เป็นต้น (มนัส ใจมะสิทธิ์, 2550)

แต่อย่างไรก็ตามมีการพัฒนาการใช้ประโยชน์และเพิ่มมูลค่าให้แก่แก้วบอเรตโดยการเติมธาตุ ทรานซิชันซึ่งโลหะทรานซิชันมีบทบาทสำคัญในการพัฒนาด้านต่างๆทั้งทางตรงและทางอ้อมที่เห็นได้อย่างชัดเจนโดยตรงในรูปของโลหะ เช่น เหล็ก (Fe) ทองแดง (Cu) ทองคำ (Au) และเงิน (Ag) ซึ่งเป็นธาตุโลหะทรานซิชันที่โครงสร้างอิเล็กตรอนของอะตอมและไอออนของโลหะทรานซิชันสัมพันธ์เกี่ยวข้องกับสมบัติทางกายภาพและทางแสงของแก้ว เช่น ความหนาแน่น คุณสมบัติทางแม่เหล็ก โดยเฉพาะการเกิดสีเป็นสมบัติทางเคมีที่สำคัญที่สุดของโลหะทรานซิชันคือ มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่าห่างกัน 1 หน่วยหรือมากกว่า และแต่ละเลขออกซิเดชันจะมีสีแตกต่างกัน ซึ่งจะส่งผลต่อคุณสมบัติทางแก้วได้โดยเฉพาะคุณสมบัติทางแสงซึ่งอาจให้เกิดการผลิตแก้วบอเรตที่มีสีสันต่างๆมากขึ้น 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 อย่างไรก็ตามการเกิดสีของ MnO_2 ในแก้วแต่ละชนิดแตกต่างกันโดยเฉพาะในแก้วบอเรตและซิลิเกต ดังนั้นในงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษากระบวนการเกิดสีของ MnO_2 โดยเพิ่มปริมาณ SiO_2 ทีละน้อย นอกจากนี้ยังได้ศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางแสงด้วย

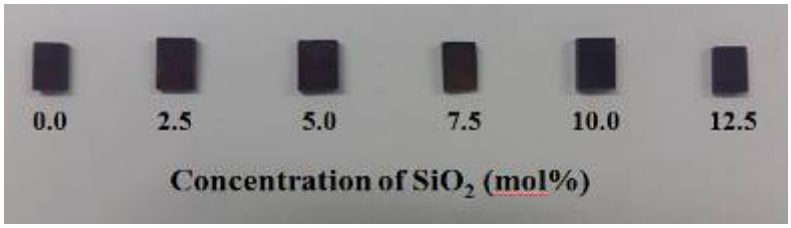
2. วิธีดำเนินการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมการหลอมแก้ว ในสูตร $(39.4-x)B_2O_3{:}20Al_2O_3{:}20CaO{:}20Na_2O{:}0.6MnO_2{:}xSiO_2$ โดยที่ x คือ ปริมาณความเข้มข้น ซึ่งมีค่าตั้งแต่ 0.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 และ 12.5 เปอร์เซ็นต์โมล นำส่วนผสมที่เตรียมไว้ใส่ในเบ้าหลอมและนำเข้าเตาไฟฟ้าโดยหลอมที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 4.87 องศาเซลเซียสต่อนาที และค้างของอุณหภูมิไว้ 3 ชั่วโมง เมื่อครบตามเวลาที่กำหนด นำเบ้าหลอมออกจากเตาอุณหภูมิสูง เพื่อทำให้แก้วเหลวได้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว และเทน้ำแก้วลงบนแม่พิมพ์เหล็กกล้าไร้สนิม เพื่อขึ้นรูปแก้ว จากนั้นนำแก้วที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ

สูงสุดที่ 500 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง จากนั้นปิดเตาอบให้ความร้อนลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง จึงนำแก้วออกจากเตาไปวัดคุณสมบัติแก้วทางวิทยาศาสตร์ด้วยเครื่องมือชนิดต่างๆ

3. ผลการวิจัย

จากการทดลองเตรียมแก้วบอเรตที่เติม SiO_2 ในปริมาณความเข้มข้น 0.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 และ 12.5 เปอร์เซ็นต์โมล พบว่าแก้วที่ได้มีสีออกไปทางโทนน้ำตาลแดงเล็กน้อยโดยจะมีสีเข้มขึ้นตามความเข้มข้นของ SiO_2 ที่เพิ่มมากขึ้นตามลำดับ เมื่อมองด้วยตาเปล่าซึ่งแสดงได้ดังรูปภาพที่ 1

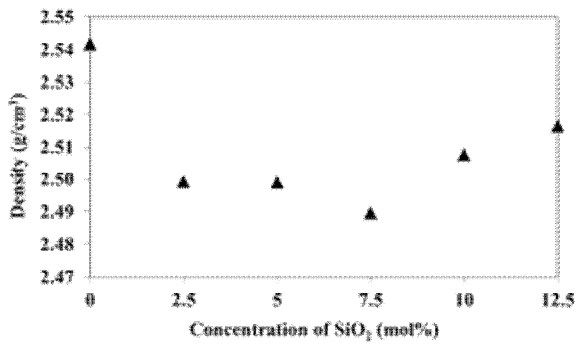


รูปภาพที่ 1 แสดงลักษณะของแก้วบอเรตที่เติม SiO_2ที่ความเข้มข้นต่างๆ

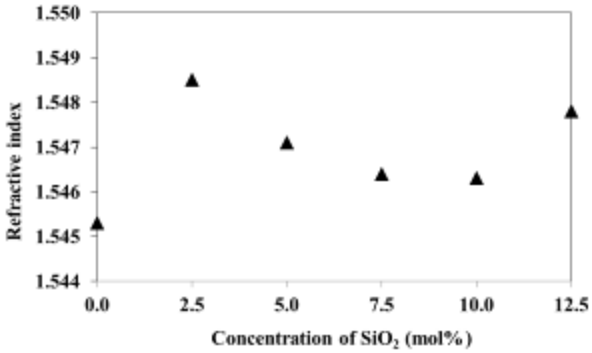
จากการวิเคราะห์หาค่าความหนาแน่นของแก้วบอเรตที่เติม SiO_2 ซึ่งมีความเข้มข้นต่างๆ 0.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 และ 12.5 เปอร์เซ็นต์โมล พบว่าค่าความหนาแน่นของแก้วไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจนเมื่อปริมาณความเข้มข้นของ SiO_2 เพิ่มขึ้น โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 2.4896 ถึง 2.5417 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดย SiO_2 ที่ปริมาณความเข้มข้นเท่ากับ 0.0 เปอร์เซ็นต์โมล มีค่าความหนาแน่นสูงสุด 2 และ SiO_2 ที่ปริมาณความเข้มข้นเท่ากับ 7.5 เปอร์เซ็นต์โมล มีค่าความหนาแน่นน้อยสุด ส่วนค่าดรรชนีหักเหของแก้วตัวอย่างไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจนเมื่อปริมาณความเข้มข้นของ SiO_2 เพิ่มขึ้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณความเข้มข้นของ SiO_2 เพิ่มขึ้น โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 1.5453 ถึง 1.5485 โดย SiO_2 ที่ปริมาณความเข้มข้นเท่ากับ 0.0 เปอร์เซ็นต์โมล มีค่าความหนาแน่นสูงสุด และ SiO_2 ที่ปริมาณความเข้มข้นเท่ากับ 7.5 เปอร์เซ็นต์โมล มีค่าความหนาแน่นน้อยสุด แสดงตารางที่ 1 และดังรูปภาพที่ 2 และ 3 ตามลำดับ

ตารางที่ 1 ค่าความหนาแน่นและค่าดรรชนีหักเหของแก้วตัวอย่างที่เติม SiO_2 ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้นของ SiO_2 (mol%)	ค่าความหนาแน่น (g/cm^3)	ค่าดรรชนีหักเห
0.0	2.5417	1.5453
2.5	2.4992	1.5485
5.0	2.4990	1.5471
7.5	2.4896	1.5464
10.0	2.5076	1.5463
12.5	2.5166	1.5478

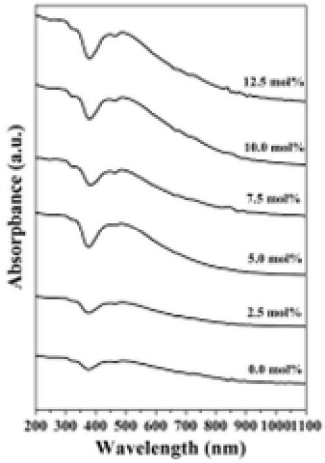


รูปภาพที่ 2 ความหนาแน่นของแก้วตัวอย่างที่เติม SiO_2 ที่ความเข้มข้นต่างๆ

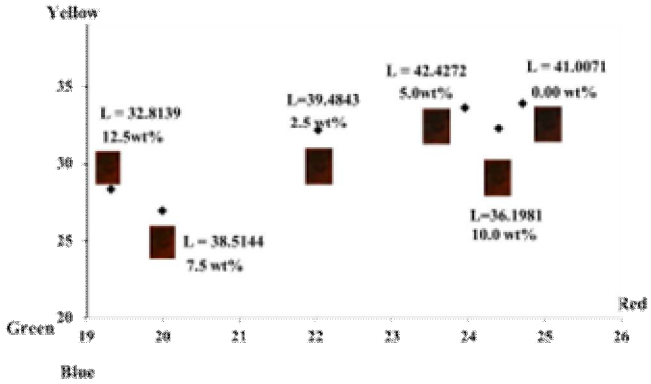


รูปภาพที่ 3 ค่าดรรชนีหักเหของแก้วตัวอย่างที่เติม SiO_2 ที่ความเข้มข้นต่างๆ

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) ของแก้วตัวอย่างจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณความเข้มข้นของ SiO_2 เพิ่มขึ้นด้วย ขณะที่ผลการวิเคราะห์สีในระบบ CIE L*a*b* พบว่าแนวโน้มการเกิดสีของแก้วตัวอย่างจะมีค่าความสว่าง (L*) จะมีค่าอยู่ระหว่าง 32.8189 ถึง 42.4272 ค่า (a*) จะมีค่าอยู่ระหว่าง 19.3022 ถึง 24.6901 ส่วน (b*) อยู่ระหว่าง 26.9676 ถึง 33.9676 โดยค่า a* และ b ไม่พบการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนเมื่อปริมาณความเข้มข้นของ SiO_2 เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปภาพที่ 5



รูปที่ภาพ 4 ค่าการดูดกลืนแสงของแก้วตัวอย่าง ในช่วงความยาวคลื่น 300-1100 นาโนเมตร



รูปภาพที่ 5 ค่าสีในระบบ CIE L*a*b* ของแก้วที่เติม MnO_2 ที่ความเข้มข้นต่างๆ

4. สรุปผลการวิจัย

จากการทดลองหลอมแก้วในสูตร $(39.4\text{-}x)B_2O_3{:}20Al_2O_3{:}20CaO{:}20Na_2O{:}0.6MnO_2{:}xSiO_2$ โดยที่ x คือ ปริมาณความเข้มข้น ซึ่งมีค่าตั้งแต่ 0.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 และ 12.5 เปอร์เซ็นต์โมล พบว่าแก้วที่ได้มีสีออกไปทางโทนน้ำตาลแดงเล็กน้อยโดยจะมีสีเข้มขึ้นตามความเข้มข้นของ SiO_2 ที่เพิ่มมากขึ้นตามลำดับเมื่อมองด้วยตาเปล่า ผลการวิเคราะห์หาค่าความหนาแน่นและค่าดรรชนีหักเหของแก้วตัวอย่าง พบว่าค่าความหนาแน่นและค่าดรรชนีหักเหไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจนเมื่อปริมาณ

ความเข้มข้นของ SiO_2 เพิ่มขึ้น ส่วนผลการวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-1100 นาโนเมตร ของแก้วตัวอย่าง พบว่าพีคของค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 470 นาโนเมตร โดยสเปกตรัมการดูดกลืนจะมีความเข้มข้นเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ SiO_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 กลม 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.