248655

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

248655

รายงานการวิจัย

เรื่อง

ผลของการเผาต่อการเปลี่ยนแปลงคุณลักษณะของ $MgAl_2O_4$ สปิเนล

THE EFFECTS OF HEAT TREATMENT ON $MgAl_2O_4$ SPINELS CHARACTERISITCS

อาจารย์กันต์พจน์ ทองแช่ม

ภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยรามคำแหง

ปีงบประมาณ 2552

b00 255496

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
248655

บทคัดย่อ

248655

ในงานวิจัยนี้ผลของการเผาต่อคุณลักษณะของสปิเนลถูกศึกษาโดยเทคนิครามานอีเอสอาร์ และการดูดกลืนเชิงแสง ความกว้างของพีครามานในโหมด E_g แสดงให้เห็นว่าการเกิดความไม่เป็นระเบียบของไอออนบวกในสปิเนลเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส โดยกระบวนการเกิดความไม่เป็นระเบียบนั้นมีสองรูปแบบคือ การสลับตำแหน่งของ Fe กับ Mg และ Al กับ Mg การศึกษาโดยเทคนิคอีเอสอาร์แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงสถานะประจุของ Cr^{3+} และ Mn^{2+} ภายหลังการเผา จากการวัดการดูดกลืนแสงและดัชนีสีแสดงให้เห็นถึงการลดลงของแถบการดูดกลืนเนื่องจาก (Fe^{3+}) และคู่(Fe^{3+})-[Fe^{2+}] ซึ่งทำให้เกิดการลดลงของสีฟ้าในตัวอย่างสปิเนล นอกจากนั้นแล้วเนื่องจากการบิดเบี้ยวไปเชิงโครงสร้างทำให้พีคการดูดกลืนเนื่องจากการทรานซิชัน $^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{2g}$ ของ Cr^{3+} เลื่อนไปความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นภายหลังการเผาที่ 800 องศาเซลเซียส

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ห้องสมุดงานวิจัย

ABSTRACT

248655

In this work, the effects of heat treatment on the characteristics of natural $MgAl_2O_4$ were studied by means of Raman, ESR and optical absorption techniques. The full width at half maximum (FWHM) values of E_g Raman mode showed that the cation-disorder temperature in spinel is about 600°C, and there are two order-disorder processes; Fe-Mg and Al-Mg exchanges. ESR studies revealed that Cr^{3+} and Mn^{2+} convert to diamagnetic forms after heat treatment. Optical absorption and color index measurement showed that absorption band of (Fe^{3+}) and (Fe^{3+})-[Fe^{2+}] pairs were decreased as a function of temperature. They give rise to the decrease of blue color in spinel. Additionally, due to structural distortion the absorption peak corresponding to $^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{2g}$ of Cr^{3+} shifted to the longer wavelength after heating at 800°C.

กิตติกรรมประกาศ

ขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหงที่ให้ทุนอุดหนุนโครงการวิจัย

ขอขอบคุณผู้ที่มีส่วนร่วมในการวิจัยครั้งนี้ ที่ให้คำแนะนำปรึกษาและช่วยเหลือในด้านต่างๆ ของการวิจัยฉบับนี้จนสำเร็จเป็นรูปเล่ม

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล สำหรับการอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ

กันต์พจน์ ทองแช่ม

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	(2)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	(3)
กิตติกรรมประกาศ	(4)
สารบัญ	(5)
สารบัญตาราง	(7)
สารบัญภาพประกอบ	(9)
บทที่	
1 บทนำ	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
ขอบเขตของการวิจัย	3
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
2 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	4
สีของสปีเนล	5
รามานสเปคโตรสโกปี	9
อีเอสอาร์สเปคโตรสโกปี	12
อินเวอร์สสปีเนล	23
3 วิธีดำเนินการวิจัย	25
ตัวอย่าง	25
เครื่องมือ	25
วิธีการวิจัย	26
4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ข้อมูล	27
ตอนที่ 1 ผลการศึกษาก่อนการเผา	27

หน้า

ธาตุองค์ประกอบ : เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ 27

โครงสร้างผลึก : เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ 30

การสั่นของโครงสร้างผลึก : เทคนิครามาน 33

Cr^{3+} และ Mn^{2+} ในสปิเนล : เทคนิคอีเอสอาร์ 34

การดูดกลืนแสงและการวัดสี 51

ตอนที่ 2 ผลการศึกษาหลังการเผา 55

เทคนิครามาน 55

เทคนิคอีเอสอาร์ 60

การดูดกลืนแสงและการวัดสี 65

5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ 72

สรุปผลการวิจัย 72

ข้อเสนอแนะ 73

บรรณานุกรม 74

สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
1	ระดับพลังงานของการทรานซิชันของ Fe^{2+} ที่เข้าแทนที่ Mg ในตัวอย่างสปิเนล	7
2	ตำแหน่งของพีคการดูดกลืนในตัวอย่างสปิเนลที่มี Fe	8
3	คาแรกเตอร์สำหรับ O_h	9
4	ตัวดำเนินการ และผลคูณของอันดับของคลาสกับคาแรกเตอร์	10
5	ข้อจำกัดสมมาตรองค์ประกอบของแมทริกซ์ g และ A	20
6	พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนวงในและพลังงานรังสีเอกซ์เฉพาะตัวสำหรับบางธาตุ	28
7	ธาตุองค์ประกอบในตัวอย่างสปิเนล ในรูปของเปอร์เซ็นต์น้ำหนัก (wt%)	29
8	สูตรโครงสร้างของตัวอย่างสปิเนล	29
9	ตำแหน่งของพีคอีเอสอาร์ที่มุมต่างๆ	39
10	ตำแหน่งของพีคอีเอสอาร์จากการทดลอง	46
11	ระยะห่างระหว่างพีคอีเอสอาร์ที่อยู่ติดกัน จากการทดลอง	46
12	ค่าคงที่ไฮเปอร์ไฟน์ (G)	47
13	ตำแหน่งของพีคอีเอสอาร์จากการคำนวณ	48
14	ระยะห่างระหว่างพีคอีเอสอาร์ที่อยู่ติดกัน จากการคำนวณ	48
15	ระยะห่างระหว่างพีคย่อยในตัวอย่าง spB	50
16	ตำแหน่งของพีคการดูดกลืน nm(cm^{-1})	52
17	ค่าดัชนีสีของตัวอย่างสปิเนล	53
18	ความกว้างของพีค (FWHM) ของพีค 410 cm^{-1}(E_g)	58
19	ตำแหน่งของพีคการดูดกลืนเนื่องจาก $^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{2g}$ (^4E_g, $^4A_{1g}$)	68

สารบัญภาพ

ภาพ		หน้า
1	แผนภาพทานาเบ-ซูกาโน (Tanabe-Sugano diagram) สำหรับ d^3	6
2	เบซิส (basis) ของเซลล์ (primitive cell) ของสปีเนล	10
3	ระดับพลังงานของระบบซึ่งมีสปินอิเล็กตรอน S = ½ และสปินนิวเคลียร์ I = ½ เป็นฟังก์ชันของสนามแม่เหล็ก และลูกศรแสดงการทรานซิชันที่เป็นไปได้	17
4	โครงสร้างของความบกพร่องหรือสารเจือปน ที่สอดคล้องกับกรุปย่อย 6 แบบในผลึกที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (1) เตตระโกนัล (2) ไตรโกนัล (3) รอมบิก I (4) รอมบิก II (5) มอโนคลินิก I and (6) มอโนคลินิก II	19
5	ลักษณะเฉพาะของสเปกตรัม ESR สำหรับแต่ละรูปแบบของสมมาตร (a) ลูกบาศก์ (b) เตตระโกนัล (c) รูปสี่เหลี่ยมข้าวหลามตัด I (d) ไตรโกนัล (e) รอมบิก II (f) มอโนคลินิก I, (g) มอโนคลินิก II และ (h) ไตรคลินิก ในระนาบ (110)	21
6	ลักษณะเฉพาะของสเปกตรัม ESR สำหรับแต่ละรูปแบบของสมมาตร (a) ลูกบาศก์ (b) เตตระโกนัล (c) รูปสี่เหลี่ยมข้าวหลามตัด I (d) ไตรโกนัล (e) รอมบิก II (f) มอโนคลินิก I, (g) มอโนคลินิก II และ (h) ไตรคลินิก ในระนาบ (100)	22
7	สเปคตรัมเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (EDXRF) ของตัวอย่าง spP	28
8	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ของตัวอย่างสปีเนล (a) ชมพู (b) แดง (c) ม่วง (d) ฟ้า	30
9	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างสปีเนลสีชมพู	31
10	โครงสร้างผลึกของสปีเนล	32

ภาพ หน้า

11 โครงสร้างของสปิเนลแสดงตำแหน่งของ Mg และ Al ซึ่งมีสมมาตรแบบเตตระโกนัล (A site) และ ออกตระฮีดรัล (B site) ตามลำดับ..... 32

12 ตำแหน่งของ Al ซึ่งมีแกน C_3 อยู่ในทิศของ [111]..... 32

13 สเปคตรัมรามานของตัวอย่างสปิเนลก่อนเผา (a) spP1 (b) spP2 (c) spR (d) spPu (e) spB..... 33

14 โครงสร้างของสปิเนลและระบบพิกัด..... 34

15 สเปคตรัมอีเอสอาร์ของตัวอย่าง spP1 ในระนาบ (110)..... 35

16 สเปคตรัมอีเอสอาร์ของตัวอย่าง spB ในระนาบที่ระบุไม่ได้..... 36

17 Roadmap ของ Cr^{3+} ในระนาบ(110) สำหรับการทรานซิชันแบบอนุญาต..... 40

18 Roadmap ของ Cr^{3+} ในระนาบ(110) สำหรับการทรานซิชันแบบห้าม.. 41

19 สเปคตรัมอีเอสอาร์ของ Mn^{2+} ในตัวอย่างสปิเนล..... 42

20 สเปคตรัมการดูดกลืนของตัวอย่างสปิเนลก่อนการเผา..... 51

21 การฟิตข้อมูลสเปคตรัมการดูดกลืนสำหรับตัวอย่าง spP1..... 52

22 แผนภาพทานาเบ-ซูกาโน สำหรับ d^5..... 54

23 สเปกตรัมรามานตัวอย่าง spP1..... 55

24 สเปกตรัมรามานตัวอย่าง spP2..... 56

25 สเปกตรัมรามานตัวอย่าง spR..... 56

26 สเปกตรัมรามานตัวอย่าง spPu..... 57

27 สเปกตรัมรามานตัวอย่าง spB..... 57

28 ความกว้าง(FWHM) ของพีค 410 cm^{-1}(E_g)..... 58

29 สเปคตรัมรามานแสดงพีคที่ 727 cm^{-1}..... 60

30 สเปคตรัมอีเอสอาร์ของตัวอย่าง spP1ที่อุณหภูมิต่างๆ..... 60

31 พื้นที่ใต้กราฟของพีคอีเอสอาร์ที่อุณหภูมิต่างๆ..... 61

ภาพ หน้า

32 สเปคตรัมอีเอสอาร์ของ Mn^{2+} ในตัวอย่าง spP1..... 62
33 สเปคตรัมอีเอสอาร์ของ Mn^{2+} ในตัวอย่าง spP2..... 62
34 สเปคตรัมอีเอสอาร์ของ Mn^{2+} ในตัวอย่าง spR..... 63
35 สเปคตรัมอีเอสอาร์ของ Mn^{2+} ในตัวอย่าง spPu..... 63
36 สเปคตรัมอีเอสอาร์ของ Mn^{2+} ในตัวอย่าง spB..... 64
37 ความเข้มของพีคอีเอสอาร์ของMn^{2+}..... 64
38 สเปคตรัมการดูดกลืนของตัวอย่าง spP1..... 65
39 สเปคตรัมการดูดกลืนของตัวอย่าง spP2..... 66
40 สเปคตรัมการดูดกลืนของตัวอย่าง spR..... 66
41 สเปคตรัมการดูดกลืนของตัวอย่าง spPu..... 67
42 สเปคตรัมการดูดกลืนของตัวอย่าง spB..... 67
43 ดัชนีสีของตัวอย่าง spP1..... 69
44 ดัชนีสีของตัวอย่าง spP2..... 69
45 ดัชนีสีของตัวอย่าง spR..... 70
46 ดัชนีสีของตัวอย่าง spPu..... 70
47 ดัชนีสีของตัวอย่าง spB..... 71