

ฉันทน์ เอกวงษา : การพัฒนาเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนด้วยรังสีเอกซ์แบบ *in situ* ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (DEVELOPMENT OF *in situ* TEMPERATURE DEPENDENT X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY). อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.ประยูร ส่งศิริฤทธิกุล, 129 หน้า

วิทยานิพนธ์นี้มุ่งเน้นการพัฒนาเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) แบบ *in situ* เพื่อตรวจสอบสถานะออกซิเดชันและโครงสร้างเฉพาะบริเวณของอะตอมที่สนใจในวัสดุที่มีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิ ณ ระบบลำแสงที่ 5.2 ซึ่งเป็นสถานีร่วมวิจัยของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ และสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ในงานนี้ได้ออกแบบสร้างและทดสอบอุปกรณ์สำหรับการติดตั้งสารตัวอย่างสำหรับการวัดแบบ *in situ* เรียบร้อยแล้ว อุปกรณ์ดังกล่าวสามารถสร้างสภาพแวดล้อมสำหรับตัวอย่างของเทคนิคการดูดกลืนด้วยรังสีเอกซ์ให้อยู่ในบรรยากาศของก๊าซที่ต้องการ และอุณหภูมิ ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 1000 องศาเซลเซียส ในการทดสอบการใช้งานอุปกรณ์ดังกล่าว ได้มีการเลือกใช้สารตัวอย่างคือ เหล็กออกไซด์ (FeO) ลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์ (LiCoO₂) และโคบอลต์เฟอร์ไรท์ (CoFe₂O₄) เนื่องจากมีต้นทุนที่ต่ำ สามารถจัดหาได้ง่าย และที่สำคัญมีการใช้งานในอุตสาหกรรมแบตเตอรี่ และฮาร์ดดิสก์

จากการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ บริเวณใกล้ระดับชั้น K ของอะตอมเหล็ก พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงลักษณะสเปกตรัม โดยขอบการดูดกลืนแสงมีการขยับสูงขึ้นตามพลังงานโฟตอนกระตุ้น ซึ่งบ่งชี้ว่ามีการเพิ่มขึ้นของเลขออกซิเดชันของอะตอมเหล็กในวัสดุ การวิเคราะห์เชิงปริมาณเลขออกซิเดชันของเหล็กถูกกำหนดโดยการคำนวณเชิงปริมาณตามการขยับของขอบการดูดกลืนเปรียบเทียบกับตัวอย่างมาตรฐาน (FeO และ Fe₂O₃) พบว่าเลขออกซิเดชันมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงจาก 2.00+ เป็น 2.65+ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องเป็น 800 องศาเซลเซียส และคงที่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของ LiCoO₂ โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และ XAS ถูกพบว่า มีสัดส่วนของผลึก LiCoO₂ เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิของการเผาผลาญที่เพิ่มขึ้น สเปกตรัมของ XANES ที่ขอบการดูดกลืนชั้น K ของอะตอมโคบอลต์แสดงให้เห็นถึงการเลื่อนของขอบพลังงานการดูดกลืนทในทิศทางลดลงของพลังงานในลักษณะเป็นเส้นตรงเมื่ออุณหภูมิ

เพิ่มขึ้น ในงานนี้ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการโครงสร้างรอบอะตอมของ Co ในผง LiCoO_2 โดยการวิเคราะห์สเปกตรัมบริเวณใกล้ขอบการดูดกลืนและบริเวณที่ห่างจากขอบการดูดกลืนของชั้น K ของอะตอม Co พบว่าสเปกตรัมรอบขอบพลังงานการดูดกลืนมีการเลื่อนในทิศที่มีการลดลงของพลังงานเป็นเส้นตรงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลจากการลดลงของเลขออกซิเดชันของ Co จาก Co^{3+} ไปเป็น Co^{2+} นอกจากนี้ ผลวิเคราะห์ของสเปกตรัม EXAFS ยังให้หลักฐานที่ชัดเจนเกี่ยวกับความยาวพันธะที่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

การเกิดเฟสของโคบอลต์เฟอร์ไรท์ได้รับการตรวจสอบโดยเทคนิค XRD และ XAS พบว่าสัดส่วนปริมาณของผลึก CoFe_2O_4 เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการเผาผนึก สเปกตรัม XANES ที่รอบขอบพลังงานการดูดกลืนของชั้น K ของอะตอม โคบอลต์และเหล็กแสดงการลดลงเชิงเส้นตรงของขอบพลังงานการดูดกลืนเมื่ออุณหภูมิมิค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลเนื่องจากการลดลงของเลขออกซิเดชันของโคบอลต์และเหล็ก



สาขาวิชาฟิสิกส์

ปีการศึกษา 2563

ลายมือชื่อนักศึกษา จิรวรรณ เอมองดา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อภิสิทธิ์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม กวีสิทธิ์ กิจนพ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม นิพนธ์ กิจนพ

CHINAWAT EKWONGSA : DEVELOPMENT OF *in situ* TEMPERATURE
DEPENDENT X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY. THESIS ADVISOR
: ASSOC. PROF. PRAYOON SONGSIRIRITTHIGUL, Ph.D. 129 PP.

DEVELOPMENT/LOCAL STRUCTURE/XANES/EXAFS

This thesis focused on the development *in situ* X-ray absorption spectroscopy techniques for determining temperature-dependent oxidation state and local structural of interested atoms in materials at the SUT-NANOTEC-SLRI beamline (BL5.2) at the Synchrotron Light Research Institute. An *in situ* cell for XAS measurements was successfully designed, constructed and tested. The cell provides environments for XAS samples to be in required gas species atmosphere and at any temperature ranging from room temperature to 1000 °C. In commissioning test of this home-developed temperature-dependent XAS set up, Iron oxide (FeO), lithium cobalt oxide (LiCoO₂) and cobalt ferrite (CoFe₂O₄) were used mainly due to its low cost, commercial availability, and more importantly, its applications in batteries and hard disks industries.

Fe K-edge XANES spectra were taken and analyzed. The results showed that there are gradual changes in feature in the XANES and the shift in absorption edge towards higher with increasing excitation photon energy, indicating the increase in the average oxidation state of Fe atoms in the materials. Quantitative analysis of the valence states of Fe was determined performed using the empirical edge-shift calculations making with comparisons to known standard samples (FeO and Fe₂O₃). The oxidation state was found to increase linearly from +2.00 to +2.65 when the temperature increases from room temperature to 800 °C and remains constant at higher temperatures.

X-ray diffraction (XRD) was used, along with X-ray absorption spectroscopy (XAS), to study the crystal structure of LiCoO_2 . The XRD results indicate that the concentration of LiCoO_2 crystals increases with sintering temperature. The XANES spectra at the Co K-edge show a linearly decrease of the absorption edge energy when increasing temperature. Temperature-dependent on local structure of the LiCoO_2 powders was successfully studied *in situ* by the analyses of the *in situ* Co K-edges taken XANES and EXAFS spectra. The XANES spectra at the Co K-edge show a linearly decrease of edge energy when increasing temperature. This is consistent with a reduction in the Co oxidation state from higher Co^{3+} to Co^{2+} . Additionally, the EXAFS data provide the clear evidence of the increasing bond lengths with temperature.

In the cobalt ferrite system, the phase information was investigated by XRD and XAS techniques. It was found that the concentration of CoFe_2O_4 crystals increases with the sintering temperature. The XANES spectra at Co K-edge and Fe K-edge show a linear decrease of edge energy during increasing temperature. This is consistent with a reduction in Co and Fe oxidation state.

School of Physics

Academic Year 2020

Student's signature Chinawat Ekwongsa

Advisor's signature Song Rajirawat

Co-advisor's signature Pimit U.

Co-advisor's signature Pimit U.