



สมบัติเชิงแม่เหล็กของนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์เจือทองแดง
และแมงกานีสที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล



โดย
อนุชิต ฮันเย็ก

สนับสนุนงบประมาณโดย
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์
ประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๘

MAGNETIC PROPERTIES OF COPPER AND MANGANESE
CO-DOPED COBALT FERRITES NANOPARTICLES
BY SOL-GEL METHOD



By
ANUCHIT HUNYEK

Granted by
Rajamangala University of Technology Rattanakosin
Fiscal year 2015

กิตติกรรมประกาศ

รายงานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีเพราะได้รับทุนอุดหนุนจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์ ภายใต้สัญญาเลขที่ Inno002/2558 พร้อมทั้งความกรุณาช่วยเหลือของบุคคลซึ่งผู้วิจัยขอขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร . ธาณินทร์ ปัจจุโส ผู้ร่วมวิจัย ที่ได้กรุณาให้ข้อคิด คำปรึกษา และข้อเสนอแนะ รวมทั้งปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความความเอาใจใส่อย่างดียิ่ง

เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการเคมี คณะศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัย เทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์ วิทยาเขตวังไกลกังวล ที่ให้ความสะดวก ในการสังเคราะห์สารตัวอย่าง

คุณค่าและประโยชน์ใด ๆ อันพึงมีจากรายงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยขอมอบเป็นเครื่องบูชาพระคุณบิดา มารดา และครูอาจารย์ทุกท่าน ที่ให้การสนับสนุนเป็นกำลังใจ และให้การอบรมสั่งสอน แก่ผู้วิจัยมาตลอด

อนุชิต ฮันเย็ก และคณะ
กันยายน 2558



บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : Inno 002/2558
 ชื่อโครงการ : สมบัติเชิงแม่เหล็กของนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์เจือทองแดงและแมงกานีสที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล
 ชื่อนักวิจัย : ดร.อนุชิต ฮันเย็ก และ ผศ.ดร.ธานินทร์ ปัจจุโส

การสังเคราะห์วัสดุแม่เหล็กนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่เจือร่วมด้วยคอปเปอร์และแมงกานีสตามสูตรโครงสร้าง $Co_{1-(x+y)}Cu_xMn_yFe_2O_4$ เป็นการแทนที่โคบอลต์ด้วยคอปเปอร์และแมงกานีสที่มีปริมาณรวมเป็น 0.08 ($x+y = 0.08$) ด้วยวิธีโซล-เจล สารตัวอย่างที่ได้นำไปวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD พบว่าปรากฏเพียงพีคที่แสดงเฟสของ นาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ในทุกตัวอย่าง โดยมีขนาดผลึกที่คำนวณด้วยสมการของเชอเรอร์เป็น 31 – 45 นาโนเมตร ส่วนค่า Lattice parameters ลดลง ตรงข้ามกับค่า X-ray density ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากอิทธิพลของรัศมีไอออนิก ขณะที่ภาพถ่ายจากกล้อง SEM แสดงการกระจายขนาดที่แคบลงใน โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่มีการเจือร่วม ส่วนการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วย EDX บ่งชี้ว่ามีธาตุโคบอลต์ (Co), คอปเปอร์ (Cu), แมงกานีส (Mn), ไอรอน (Fe) และออกซิเจน (O) กับธาตุอื่นเจือปนเล็กน้อย กราฟฮีสเทอรีซิสลูปที่วัดด้วย VSM พบสภาวะแม่เหล็กแบบ เฟอร์รี ที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าแมกนีไทเซชันอิมิตัว ค่าลบล้างทางแม่เหล็กและ Squareness ตามความแตกต่างของคอปเปอร์และแมงกานีสที่เจือ แบบไม่เป็นเชิงเส้น



คำสำคัญ : คอปเปอร์โคบอลต์เฟอร์ไรต์, PVA โซล-เจล, การเจือร่วม

E-mail Address : anuchit.hun@rmutr.ac.th, ahunyek@gmail.com
 ระยะเวลาโครงการ : ตุลาคม 2557 – กันยายน 2558

Abstract

Code of project : Inno 002/2558

Project name : Magnetic Properties of Copper and Manganese Co-doped Cobalt Ferrites Nanoparticles by Sol-Gel Method

Researcher : Dr.Anuchit Hunyek and Asst. Prof. Dr.Thanin Putjuso

Cobalt ferrite nanoparticles with nominal formula of $\text{Co}_{1-(x+y)}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ have been synthesized by sol-gel method. The cobalt ion are replaced by copper and manganese ion ($x + y = 0.08$). Phase identification was performed by XRD techniques and crystallite sizes were obtained using Scherrer's formula. All sample indicated that single phase of cobalt ferrite nanoparticles with crystallite sizes in the range of 31-45 nm. Lattice parameters (a) and X-ray density (d_x) were calculated by Rietveld refinement technique. Results inversely display between lattice parameters and X-ray density due to difference elements ionic radius. The SEM image shows a narrow particle size distribution in co-doping sample. In addition, the EDX results indicate that cobalt (Co), copper (Cu), manganese (Mn), iron (Fe) oxygen (O) and impurity phase. The Hysteresis loops are measured by VSM showed ferrimagnetic behavior. The saturation magnetization, coercive field and squareness were non-linearly changing with copper and manganese.



Keywords: Copper Cobalt Ferrite, PVA Sol-Gel, Co-Doped

E-mail Address : anuchit.hun@mutr.ac.th, ahunyek@gmail.com

Period of project : October 2014 – September 2015

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 แม่เหล็กเฟอร์ไรต์	4
2.1.1 โครงสร้างเฟอร์ไรต์	4
2.1.2 การประยุกต์ใช้งานเฟอร์ไรต์	7
2.1.3 การสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล	8
2.2 เทคนิควิเคราะห์ที่ใช้ในการวิจัย	11
2.2.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)	11
2.2.2 การวิเคราะห์การสั่นตัวอย่างภายใต้สนามแม่เหล็ก (VSM)	16
2.2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	18
2.2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)	20
บทที่ 3 ระเบียบวิธีการวิจัย	21
3.1 วัสดุและอุปกรณ์	21
3.1.1 วัสดุและสารเคมี	21
3.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	23
3.2 ขั้นตอนการวิจัย	24
3.2.1 การสังเคราะห์ผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์เจือคอปเปอร์และแมงกานีส	24
3.2.2 การวิเคราะห์ผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์เจือคอปเปอร์และแมงกานีส	25
บทที่ 4 ผลและอภิปรายผลการวิจัย	27
4.1 ผลการวิเคราะห์ผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์	27
4.2 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา	30
4.3 ผลการวัดฮิสเทอรีซิสลูป	32

สารบัญ (ต่อ)

บทที่ 5 บทสรุป	35
5.1 ผลการศึกษาเฟสของผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์	35
5.2 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและองค์ประกอบธาตุ	35
5.3 ผลการวัดฮีสเทอรีซิสลูป	35
5.4 ข้อเสนอแนะ	36
บรรณานุกรม	37
ประวัติผู้วิจัย	42



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ไอออนของโลหะในแต่ละไซต์	7
3.1 สัดส่วนและเงื่อนไขของสารตั้งต้นในการเตรียมโคบอลต์เฟอร์ไรต์	25
4.1 สรุปรูปปริมาณธาตุหลักในองค์ประกอบของแต่ละตัวอย่าง	32
4.2 สมบัติเชิงแม่เหล็กของผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ของแต่ละตัวอย่าง	33



สารบัญญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 การเรียงตัวของไอออนออกซิเจนในชั้นแรก	4
2.2 การเรียงตัวของไอออนออกซิเจนในชั้นที่สอง	5
2.3 การเรียงตัวของไอออนออกซิเจนในชั้นที่สามแบบ HCP (ก) และ CCP (ข)	5
2.4 ลักษณะโครงสร้างผลึกเฟอร์ไรต์ 3 มิติ แบบ HCP (ก) และ CCP (ข)	6
2.5 ลักษณะของ A-ไซต์, B-ไซต์ และตำแหน่งในโครงสร้างเฟอร์ไรต์แบบสปินเนล	6
2.6 การเปลี่ยนสถานะของสารละลายเป็นเจล	9
2.7 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ผ่านระนาบของอะตอม	12
2.8 ความเข้มพีคที่ปรากฏจากการสแกนที่มุม 2 θ ต่าง ๆ	13
2.9 แนวการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุม θ_b ของวัสดุจากระนาบ m ใด ๆ	13
2.10 ตำแหน่งของ FWHM เมื่อค่าความเข้มรังสีเอ็กซ์ จำกัด (ก) และอนันต์ (ข)	14
2.11 ลักษณะการวางชั้นตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์การสั่นภายใต้สนามแม่เหล็ก	16
2.12 ความสัมพันธ์ของค่าแมกนีไทเซชัน (M) กับสนามแม่เหล็กภายนอก (H) ของแม่เหล็กเฟอร์โรและเฟอร์รี	17
2.13 ฮีสเทอรีซิสลูปของวัสดุแม่เหล็กแบบซอฟต์แวร์ (ก) และแบบฮาร์ด (ข)	18
2.14 ไดอะแกรมของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	19
2.15 ไดอะแกรมของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	20
3.1 กาวน้ำ PVA	21
3.2 โคลบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรท	21
3.3 เหล็กไนเตรทแอนเนียไฮเดรท	22
3.4 แมงกานีสไนเตรทแอนเนียไฮเดรท	22
3.5 คอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรท	22
3.6 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	23
3.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	23
3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	24
3.9 เครื่องวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กโดยวิธีการสั่นตัวอย่างภายใต้สนามแม่เหล็ก	24
3.10 แผนภาพสรุปการสังเคราะห์และวิเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์	26
4.1 ลักษณะทางกายภาพของผงที่สังเคราะห์ได้	27
4.2 XRD Pattern ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์เจือคอปเปอร์และแมงกานีส	28
4.3 ค่า Lattice parameter และ X-ray density ของตัวอย่าง a - f	29
4.4 ภาพถ่ายอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์จากตัวอย่าง a - f ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	30
4.5 EDX Spectra ของนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์เจือคอปเปอร์และแมงกานีส	31
4.6 กราฟฮีสเทอรีซิสลูปของผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์	32

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

สารแม่เหล็ก (Magnetic materials) เป็นวัสดุที่แสดงความเป็นแม่เหล็ก (Magnetism) เนื่องจากภายในมีการจัดเรียงโมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic moment) จึงส่งสนามแม่เหล็ก (Magnetic field) ออกมาภายนอกได้ ด้วยสมบัติพิเศษนี้จึงสามารถใช้ประโยชน์วัสดุแม่เหล็กในการติดของ บัน ทึกข้อมูล และเป็นส่วนประกอบ ของมอเตอร์ เครื่องกำเนิดไฟฟ้า หม้อแปลง ลำโพง ทีวี สวิตช์ เซนเซอร์ และทรานส์ดิวเซอร์ เป็นต้น

เฟอร์ไรต์ (Ferrite) เป็นวัสดุแม่เหล็กเฟอร์ริ (Ferrimagnetic materials) ซึ่งมีการใช้งานอย่างกว้างขวาง นิยมแบ่งออกเป็น 2 ชนิดตามสมบัติเชิงแม่เหล็กที่นำไปประยุกต์ใช้ได้ต่างกัน (Jiles, 1996, p. 74) ได้แก่ ฮาร์ดเฟอร์ไรต์ (Hard ferrite) ซึ่งโครงสร้างเป็นแบบ เฮกซะโกนัล (Hexagonal) และ ซอฟต์เฟอร์ไรต์ (Soft ferrite) ที่โครงสร้างเป็นแบบ สปินเนล (Spinel) สำหรับโคบอลต์เฟอร์ไรต์ (CoFe_2O_4) เป็นซอฟต์เฟอร์ไรต์ ที่มีโครงสร้างแบบ สปินเนล (Huixia, et al. 2014) มีฮีสเทอรีซิสลูปแคบ เนื่องจากเกิดการแมกนีไทซ์และดีแมกนีไทซ์ได้ง่ายตามสนามแม่เหล็กภายนอก ค่าลบล้างทางแม่เหล็กต่ำ ความต้านทานทางไฟฟ้าสูง รวมถึงความเสถียรทางกายภาพและทางเคมีที่ดี (Mozaffari, et al. 2014) จึงนิยมใช้เป็นแกนหม้อแปลงความถี่สูง หัวอ่านเขียนข้อมูลฮาร์ดดิสก์ และตัวดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟที่มีประสิทธิภาพ (Goldman, 2006, pp. 51-60) ขนาดอนุภาคแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ระดับนาโนจะมีคุณสมบัติที่แตกต่างไปจากระดับไมโคร สามารถประยุกต์ใช้ได้หลากหลายมากขึ้น โดยเฉพาะทางการแพทย์ ที่ใช้พัฒนาระบบการนำส่งยาตรงเป้าหมาย (Target drug delivery) และเครื่องตรวจวัดทางชีวภาพ (Biosensor) (Sanpo, et al. 2013) เป็นต้น ด้วยโครงสร้างที่เป็นแบบสปินเนล จึงสามารถดัดแปลงได้ดีกว่า หากเทียบกับโครงสร้างผลึกของอนุภาคแม่เหล็กชนิดอื่นๆ (Elemental, Intermetallic) (Assar, et al. 2012) ซึ่งนำไปสู่สมบัติเชิงกายภาพ และสมบัติเชิงแม่เหล็กที่แตกต่างกัน จากการสังเคราะห์โคบอลต์ไรต์โดย Hunyek และคณะ (Hunyek, et al. 2012 และ 2013) ด้วยวิธีโซล-เจล ที่ใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) เป็นคีเลตติ้งเอเจนต์ (Chelating agent) ใช้สารตั้งต้นในกลุ่มไนเตรท แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ได้ ผสมกับพอลิไพร์โพลีน (Hunyek, et al. 2011) เพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดกลืนคลื่น ไมโครเวฟ แต่สมบัติทางแม่เหล็กที่ได้ ยังไม่เพียงพอที่จะใช้เป็นวัสดุดังกล่าว และจากการเจือ คอปเปอร์ไอออน (Cu^{2+}) โดย Balavijayalakshmi และคณะ (Balavijayalakshmi, et al. 2012) ลงในโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method) ใช้สารตั้งต้นในกลุ่มคลอไรด์ เตรียมสารตามสัดส่วน $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดย $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,$ และ 1 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เพื่อปรับเปลี่ยนโครงสร้างแล้วศึกษาสมบัติเชิงแม่เหล็กของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ พบว่าขนาดผลึกอยู่ในช่วง 37 – 52 นาโนเมตร ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว แมกนีไทเซชันคงค้าง และค่าลบล้างทางแม่เหล็กลดลงเมื่อสัดส่วนของคอปเปอร์ไอออนเพิ่มขึ้น ขณะที่ Mozaffari และคณะ (Mozaffari, et al. 2014) ได้ผสมนิกเกิลไอออน

(Ni²⁺) ลงในโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ใช้สารตั้งต้นในกลุ่มไนเตรท มีกรดซิตริก (Citric acid) เป็น คีเลตตั้งเอเจนต์ เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200 – 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สัดส่วนการผสมเป็น Ni_xCo_{1-x}Fe₂O₄ โดย x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7 และ 0.9 คำนวณขนาดผลึกด้วยสมการของเดอริบาย-เชอร์เรอร์ (Debye Scherrer formula) ได้เป็น 30 นาโนเมตร ค่าแมกนีไทเซชันอิมิตัว และค่าสลับทางแม่เหล็กลดลงเมื่อสัดส่วนของนิกเกิลเพิ่มขึ้น

จากผลการวิจัยข้างต้น พบว่าการเจือไอออนของโลหะนั้นทำให้ค่าแมกนีไทเซชันอิมิตัว และค่าสลับทางแม่เหล็กลดลง ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดในการเจือร่วมคอปเปอร์และแมงกานีส ซึ่งมีสภาพเป็นไดอะแมกเน็ติก (Muthurani, et al. 2010) และนอนแมกเน็ติก ตามลำดับ เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงแม่เหล็กของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่มีพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นคีเลตตั้งเอเจนต์ โดยคาดว่าจะได้เฟสของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สมบูรณ์ โดยค่าสลับทางแม่เหล็กและค่า Squareness (สัดส่วนของค่าแมกนีไทเซชันคงค้างต่อแมกนีไทเซชันอิมิตัว) ลดลงจนสามารถนำไปใช้งาน เป็นตัวดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟ ที่มีประสิทธิภาพได้ (Goldman, 2006, p. 224) ดังนั้นงานวิจัยจึงต้องการผลิต วัสดุแม่เหล็กโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่มีการเจือร่วม ระหว่าง คอปเปอร์และแมงกานีส ซึ่งเข้าไปแทนที่โคบอลต์ ตามสัดส่วน Co_{1-(x+y)}Cu_xMn_yFe₂O₄ โดยที่ x+y = 0.08 ด้วยวิธีโซล-เจล ซึ่งเป็นกระบวนการสังเคราะห์วัสดุที่มีประสิทธิภาพ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความเสถียรสูง ควบคุมขนาดอนุภาคได้ ใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่นำมาเปลี่ยนสภาพเป็น กาวน้ำ (PVA glue) ที่มีขายตามท้องตลาด ซึ่งไม่ระบุน้ำมันซึมซับจากผู้ผลิต เป็นคีเลตตั้งเอเจนต์ ใช้สารตั้งต้นในกลุ่มไนเตรท ได้แก่ คอปเปอร์ [Cu(NO₃)₂·3H₂O] โคบอลต์ [Co(NO₃)₂·6H₂O] ไอรอน [Fe(NO₃)₃·9H₂O] และแมงกานีส [Mn(NO₃)₂·4H₂O] ผลิตภัณฑ์ที่ได้ นำไปวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-rays diffraction) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) พร้อมทั้งวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) หรือใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM) ศึกษากราฟฮิสเทอรีซิสลูปที่วัดด้วยเทคนิคการ สั่นตัวอย่างภายใต้สนามแม่เหล็ก (Vibrating sample magnetometer, VSM) โดยคาดว่าจะมีข้อมูลพื้นฐานในการต่อยอดการวิจัยเกี่ยวกับ การปรับปรุงสมบัติวัสดุแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ชนิดต่าง ๆ เพื่อเสริมศักยภาพและสร้างองค์ความรู้ใหม่ทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของแม่เหล็กเฟอร์ไรต์

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.2.1 เพื่อเตรียมและศึกษาอิทธิพลของการเจือร่วมคอปเปอร์และแมงกานีสต่อสมบัติเชิงแม่เหล็กของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล โดยมีกาวน้ำ PVA เป็นคีเลตตั้งเอเจนต์

1.2.2 เพื่อนำความรู้ที่ได้ไปตีพิมพ์เผยแพร่ให้เกิดประโยชน์กับการศึกษาทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ในระดับชาติหรือนานาชาติ

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1.3.1 สังเคราะห์ผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์เจือคอปเปอร์และแมงกานีส โดย แคลไซด์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

1.3.2 วิเคราะห์เฟสของผง โคบอลต์เฟอร์ไรต์เจือร่วม คอปเปอร์แมงกานีส ที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิค XRD

1.3.3 ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและหาขนาดอนุภาคด้วย SEM หรือ TEM ตามลำดับ

1.3.4 ศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กจากกราฟฮิสเทอรีซิสลูปที่วัดได้จากเทคนิค VSM

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สมบัติเชิงแม่เหล็กที่เปลี่ยนไปของโคบอลต์เฟอร์ไรต์เมื่อเจือคอปเปอร์และแมงกานีส

1.4.2 เกิดองค์ความรู้ในการปรับเปลี่ยนและพัฒนาประสิทธิภาพของวัสดุกลุ่มแม่เหล็กเฟอร์ไรต์

1.4.3 ก่อให้เกิดประโยชน์กับมหาวิทยาลัยในการพัฒนางานวิจัยด้านวัสดุแม่เหล็ก และสามารถผลิตผลงานที่สามารถตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารวิชาการระดับชาติหรือนานาชาติได้



บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้ได้นำเสนอทฤษฎีของวัสดุแม่เหล็ก หลักการทำงานเบื้องต้น ของเทคนิควิเคราะห์ที่ใช้ในการวิจัย รวมถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับ การเจือธาตุต่างๆ ใน วัสดุแม่เหล็ก เฟอร์ไรต์ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล และวิธีอื่นๆ

2.1 แม่เหล็กเฟอร์ไรต์

เฟอร์ไรต์ (Ferrite) เป็นวัสดุแม่เหล็กเฟอร์ริ (Ferrimagnetic materials) ซึ่งมีการใช้งานอย่างกว้างขวาง นิยมแบ่งออกเป็น 2 ชนิดตามสมบัติเชิงแม่เหล็กที่นำไปประยุกต์ใช้ได้ต่างกัน (Jiles, 1996, p. 74) คือ

1. ฮาร์ดเฟอร์ไรต์ (Hard ferrite) เช่น แบเรียมเฟอร์ไรต์ ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) และสตรอนเชียมเฟอร์ไรต์ ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) มีฮีสเทอรีซิสลูปกว้าง และพลังงานแม่เหล็กสะสมสูงสุด (Maximum energy product) มาก จึงนิยมใช้เป็นแม่เหล็กถาวรในอุปกรณ์ต่าง ๆ เช่น มอเตอร์ และลำโพง

2. ซอฟต์เฟอร์ไรต์ (Soft ferrite) เช่น โคบอลต์เฟอร์ไรต์ (CoFe_2O_4) นิกเกิลซิงก์เฟอร์ไรต์ ($\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$) และแมงกานีสซิงก์เฟอร์ไรต์ ($\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$) มีฮีสเทอรีซิสลูปแคบ เนื่องจากเกิดการแมกนีไทซ์และดีแมกนีไทซ์ได้ง่ายตามสนามแม่เหล็กภายนอก จึงนิยมใช้เป็นแกนของตัวเหนี่ยวนำ หม้อแปลง และหัวเขียนบันทึกข้อมูล

2.1.1 โครงสร้างเฟอร์ไรต์

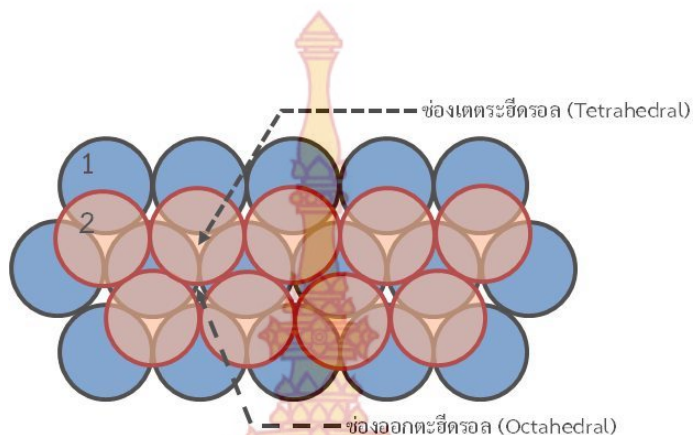
เฟอร์ไรต์เป็นแม่เหล็กเซรามิกส์ที่มีโครงสร้างผลึก ขึ้นอยู่กับการจัดเรียงไอออนของออกซิเจน โดยการจัดเรียงไอออนออกซิเจนในชั้นแรกเป็นแบบชิดที่สุด (Closest-packed pattern) และฟอร์มตัวเชื่อมต่อกันจากจุดศูนย์กลางของไอออนเป็นโครงข่ายรูปสามเหลี่ยมด้านเท่าแสดงดังรูปที่

2.1



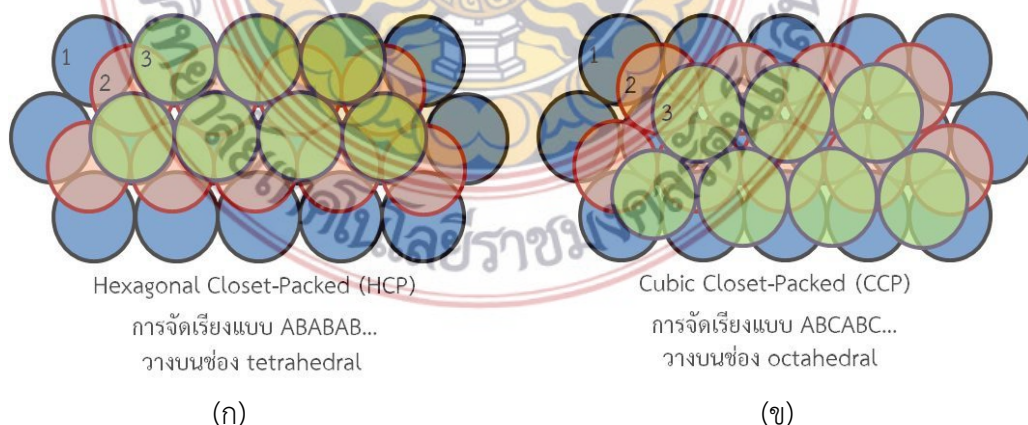
ภาพที่ 2.1 การเรียงตัวของไอออนออกซิเจนในชั้นแรก

การเรียงตัวของไอออนออกซิเจนในชั้นที่สองมีการจัดเรียงแบบชิดที่สุดเช่นกัน แต่ออกซิเจนจะอยู่เหนือช่องเตตระฮีดรอลของชั้นแรก และมีโครงข่ายแบบสามเหลี่ยมด้านเท่าเหมือนชั้นแรกแสดงดังภาพที่ 2.2

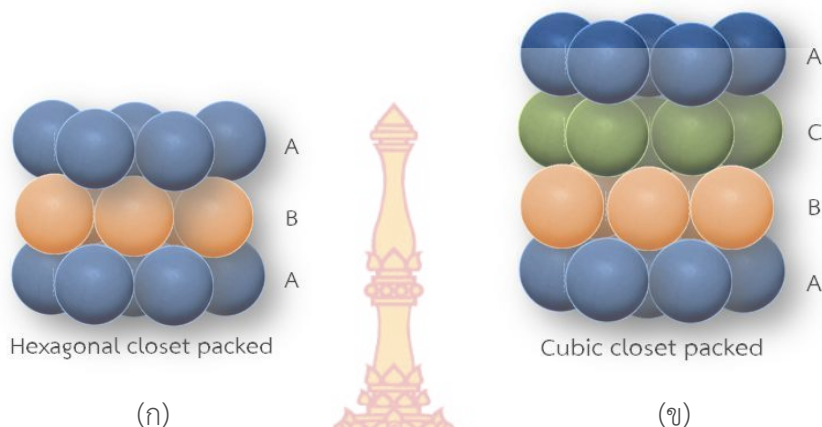


ภาพที่ 2.2 การเรียงตัวของไอออนออกซิเจนในชั้นที่สอง

การเรียงตัวของไอออนออกซิเจนในชั้นที่สาม (ภาพที่ 2.3 (ก)) จะจัดเรียงแตกต่างกันได้ 2 แบบ แบบแรก คือ ไอออนของออกซิเจนแทนตำแหน่งของชั้นแรก หรือวางบนช่องเตตระฮีดรอลของชั้นที่สอง ทำให้เกิดการจัดเรียงแบบชิดที่สุดชนิดเฮกซะโกนัล (Hexagonal closet packed, HCP) เรียกการจัดเรียงแบบ ABABAB... แบบที่สอง (ภาพที่ 2.3 (ข)) คือ ไอออนของออกซิเจนวางบนช่องออกตะฮีดรอลของชั้นที่สอง เป็นการจัดเรียงแบบชิดที่สุดชนิดลูกบาศก์ (Cubic closet packed, CCP) และจะมีชั้นที่สี่ที่จัดวางแทนที่ตำแหน่งของชั้นแรก เรียกการจัดเรียงแบบ ABCABCABC... โดยที่โครงสร้างแบบสปินเนลเฟอร์ไรต์ (Spinel ferrite) เป็นตัวอย่างการจัดเรียงแบบชิดที่สุดชนิดลูกบาศก์ แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกเฟอร์ไรต์ 3 มิติ ดังภาพที่ 2.4 อย่างไรก็ตามรูปแบบของโครงสร้างผลึกจะถูกกำหนดโดยขนาดและประจุของโลหะที่จะทำให้เกิดความสมดุลกับประจุของไอออนออกซิเจน

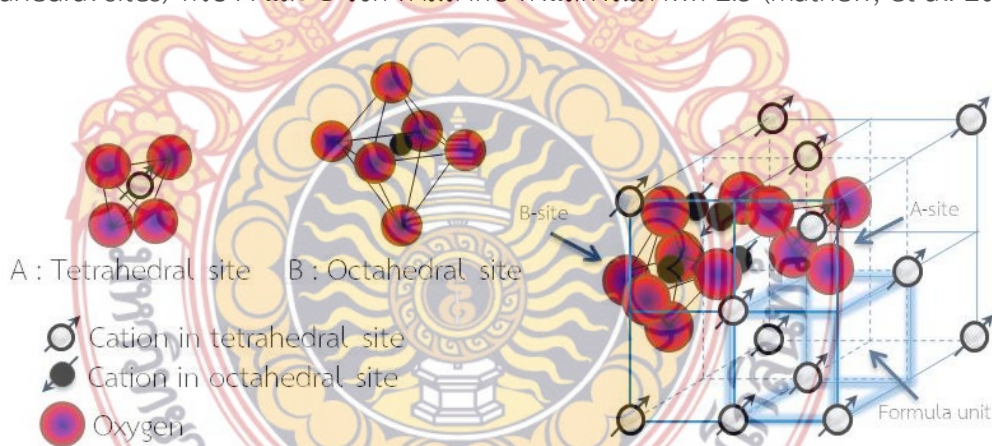


ภาพที่ 2.3 การเรียงตัวของไอออนออกซิเจนในชั้นที่สามแบบ HCP (ก) และ CCP (ข)



ภาพที่ 2.4 ลักษณะโครงสร้างผลึกเฟอร์ไรต์ 3 มิติ แบบ HCP (ก) และ CCP (ข)

โคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ใช้ในโครงการวิจัยนี้มีการจัดเรียงแบบชิดที่สุดชนิดลูกบาศก์แบบสปินเนลที่มีสูตรคือ CoFe_2O_4 โดย Co เป็นไอออนของโลหะที่มีเวเลนซ์ $2+$ สามารถเปลี่ยนเป็นไอออนของโลหะอื่น ๆ ได้ เช่น Fe, Mn, Mg, Zn, Cu เป็นต้น ส่วน Fe ในสูตรเดียวกันมีเวเลนซ์เป็น $3+$ โดยไอออนของ Co^{2+} และ Fe^{3+} ในโครงสร้างแบบสปินเนล มีไซต์การเชื่อมต่อของแกนผลึก (Crystallographic sites) 2 ไซต์ คือ เตตระฮีดรอลไซต์ (Tetrahedral sites) และออกตะฮีดรอลไซต์ (Octahedral sites) หรือ A และ B ไซต์ ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 2.5 (Mathew, et al. 2007)



ภาพที่ 2.5 ลักษณะของ A-ไซต์, B-ไซต์ และตำแหน่งในโครงสร้างเฟอร์ไรต์แบบสปินเนล

โครงสร้างแบบสปินเนลจะบรรจุไอออนของโลหะที่จุดศูนย์กลางของไซต์ได้ 2 ชนิด โดยมี A ไซต์ 8 จุดที่แกนเชื่อมต่อของออกซิเจนเป็นแบบเตตระฮีดรอล และมี B ไซต์ 16 จุดที่แกนเชื่อมต่อของออกซิเจนเป็นแบบออกตะฮีดรอล เมื่อ A ไซต์ที่ถูกบรรจุด้วย Co^{2+} และ B ไซต์บรรจุด้วย Fe^{3+} จะได้เฟอร์ไรต์ที่เรียกว่านอร์มอลสปินเนล (Normal spinels) แต่ถ้า A ไซต์ที่ถูกบรรจุด้วย Fe^{3+} โดยสมบูรณ์ ส่วน B ไซต์บรรจุแบบสุ่ม (Random) ด้วย Co^{2+} กับ Fe^{3+} หรือกล่าวอีกนัยหนึ่ง คือ ครึ่งหนึ่ง

ของไอออนที่มีเวเลนซ์ 3+ อยู่ในเตตระฮีดรอลไซต์ ส่วนอีกครึ่งหนึ่งของไอออนที่มีเวเลนซ์ 3+ จะบรรจุร่วมกับไอออนที่มีเวเลนซ์ 2+ ในออกตะฮีดรอลไซต์ เฟอร์ไรต์ที่ได้เรียกว่า อินเวิร์สสปินเนล (Inverse spinels)

ยูนิตเซลล์ (Cell unit) ของนอร์มอลสปินเนลมีเตตระฮีดรอลไซต์ 8 ชุด และออกตะฮีดรอลไซต์ 16 ชุด ที่บรรจุด้วยไอออนของโลหะ และแต่ละฟอร์มูลายูนิต (Formula unit) มีเตตระฮีดรอล 1 ชุด และออกตะฮีดรอล 2 ชุด เช่น กรณีของซิงค์เฟอร์ไรต์ เตตระฮีดรอลไซต์ เกิดจากซิงค์ไอออน ซึ่งเป็นนอนพาราแมกเนติก (Non-paramagnetic) คือ ไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว และไอออนของ Fe^{3+} ไม่ได้จัดเรียงตัวแบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติก (Anti-ferromagnetic) ในออกตะฮีดรอลไซต์ อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นจึงเป็นแบบอ่อน ดังนั้นซิงค์เฟอร์ไรต์จึงไม่เป็นวัสดุแม่เหล็กเฟอร์รี ดังแสดงในตารางที่ 2.1 (Goldman, 2006, pp. 51-60)

ตารางที่ 2.1 ไอออนของโลหะในแต่ละไซต์

ชนิดของเฟอร์ไรต์	ไอออนของโลหะในไซต์				โมเมนต์สุทธิ
	เตตระฮีดรอลไซต์ (A ไซต์)		ออกตะฮีดรอลไซต์ (B ไซต์)		
	ไอออน	โมเมนต์	ไอออน	โมเมนต์	
ซิงค์เฟอร์ไรต์ ($ZnFe_2O_4$) (นอร์มอลสปินเนล)	Zn^{2+}	-	Fe^{2+}	↓ ↑	0
นิกเกิลเฟอร์ไรต์ ($NiFe_2O_4$) (อินเวิร์สสปินเนล)	Fe^{3+}	↓	Fe^{3+} Ni^{2+}	↑ ↑	↑
นิกเกิลซิงค์เฟอร์ไรต์ ($Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$)	Zn^{2+}	-	Fe^{3+} Ni^{2+}	↑ ↑	↑
โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ($CoFe_2O_4$)	Fe^{3+}	↓	Fe^{3+} Co^{2+}	↑ ↑	↑

โดยปกติแล้วสปินเนลที่พบทั่วไปจะเป็นแบบนอร์มอลสปินเนล อย่างไรก็ตามยังพบว่าหลายกรณีที่มีไอออนที่มีเวเลนซ์ 3+ เลื่อนเข้าไปในเตตระฮีดรอลไซต์ หรือ A ไซต์ ซึ่งเรียกโครงสร้างแบบนี้ว่า อินเวิร์สสปินเนล ซึ่งมีอยู่หลายชนิด เช่น โคบอลต์เฟอร์ไรต์ นิกเกิลเฟอร์ไรต์ สำหรับอินเวิร์สสปินเนล การแทนที่ของไอออนที่ไม่ใช่แม่เหล็กบางชนิด เช่น Zn^{2+} , Cd^{2+} , In^{2+} ในเตตระฮีดรอลไซต์ จะเพิ่มแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (Saturation magnetization) แต่อีกหลายชนิด เช่น Al^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} เมื่อเข้าไปบรรจุในออกตะฮีดรอลไซต์ จะไปลดค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (กฤษณา แจ่มมลกุลชัย และคณะ, 2532)

2.1.2 การประยุกต์ใช้งานเฟอร์ไรต์

เฟอร์ไรต์เป็นวัสดุแม่เหล็กแบบขอฟต์ที่ง่ายต่อการทำให้เกิดหรือหมดสถานะแม่เหล็กด้วยการแมกนีไทซ์หรือดีแมกนีไทซ์ ตามลำดับ มีสมบัติสำคัญ คือ ค่าเฟอร์ริตวิตี ค่าเฟอร์ริมิวบิลิตี และแมกนีไทเซชันอิ่มตัวสูง ส่วนค่าลบล้างทางแม่เหล็กต่ำ เมื่อแมกนีไทซ์หรือดีแมกนีไทซ์ซ้ำๆ กัน จะมีการสูญเสียพลังงานจากฮิสเทอรีซิส (Hysteresis) และกระแสเอ็ดดี้ (Eddy current) น้อย

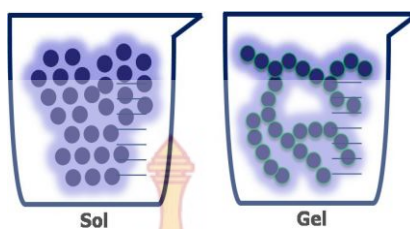
การสูญเสียเนื่องจากฮีสเทอรีซิส เป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงขนาดและทิศทางของ กระแสไฟฟ้าสลับที่มีการเปลี่ยนแปลงอยู่ตลอดเวลา ดังนั้นสนามแม่เหล็กจึงกลับทิศไปมาตลอดเวลา จึงต้องใช้พลังงานบางส่วน เพื่อเอาชนะแรงเสียดทานระหว่างโมเลกุล พลังงานที่ใช้คือพลังงานสูญเสีย ในรูปของพลังงานความร้อน

การสูญเสียเนื่องจากกระแสเอ็ดดี้ เป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงสนามแม่เหล็กทำให้เกิดการเหนี่ยวนำไฟฟ้าตามกฎของฟาราเดย์ (Faraday's law) เนื่องจากแกนเหล็กนั้นเป็นตัวนำชนิดหนึ่ง ที่มีสมบัติเป็นวงจรมีความต้านทานอยู่ด้วย จึงทำให้เกิดกระแสเอ็ดดี้ขึ้นในแกนเหล็ก การสูญเสียเนื่องจากผลของกระแสไฟฟ้ายกกำลังสองกับความต้านทานของแกนเหล็ก จะแสดงผลในรูปของความร้อน ซึ่งสามารถทำให้ลดลงได้ โดยการใช้แผ่นเหล็กบาง ๆ เป็นแกน

2.1.3 การสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล

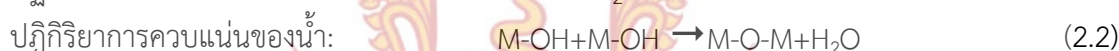
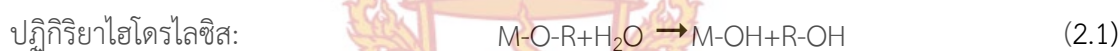
วิธีโซล-เจลเป็นเทคนิคสำคัญในการผลิตวัสดุนาโน วัสดุอินทรีย์ วัสดุคอมโพสิต ของอินทรีย์และอนินทรีย์ ปฏิกิริยาที่เกิดในกระบวนการทำให้ได้โครงข่ายของสารอนินทรีย์หลากหลายรูปแบบ ซึ่งเกิดจากการฟอร์มตัวของสารละลายอัลคอกไซด์โลหะ (Metal alkoxide) เป็นกระบวนการสังเคราะห์วัสดุที่มีประสิทธิภาพสูง ผลิตภัณฑ์มีความเสถียรสูง สามารถควบคุมขนาดอนุภาค ความพรุนหรือความหนา ซึ่งจะส่งผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์ เช่น น้ำหนักเบา ทนความร้อน ทนแรงกระแทก เหนียวและแข็งแรง นำไปใช้งานหลากหลาย เช่น เป็นสีทาบ้านที่ควบคุมความพรุนเพื่อใช้เป็นวัสดุกรองน้ำ ได้แก่ ยูรีเทนไซเลน (Silane urethanes) สำหรับทำกาว ได้แก่ อีพอกซีไซเลน (Silane epoxies) เป็นเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ ซีโอไลต์ไซเลน (Silane zeolites) เป็นตัวช่วยให้เกิดการเข้ากันได้ของสารอินทรีย์กับสารอนินทรีย์ในการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิต ได้แก่ วัสดุซิลิไซด์ควอออกเซน (Silsesquioxane) เป็นต้น (Young, 2002)

วิธีโซล-เจลมี กระบวนการทางเคมีที่มีความหมายสอดคล้องตามชื่อ คือ กระบวนการเปลี่ยนแปลงสถานะจากสารละลายเหลว (Solution; Sol) ซึ่งส่วนใหญ่อยู่ในรูปสารแขวนลอยที่มีอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน เป็นเจล (Gel) ดังภาพที่ 2.6 โดยเริ่มจากการเตรียมสารละลายตั้งต้นที่เหมาะสมและสอดคล้องกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เพราะผลิตภัณฑ์ที่ได้ จะขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของสารตั้งต้นที่เลือก สารตั้งต้นที่นิยมใช้ ได้แก่ อัลคอกไซด์โลหะหรือเกลือของโลหะที่ละลายน้ำ เป็นต้น จากนั้นจะปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ตามด้วยปฏิกิริยาควบแน่น (Condensation) ที่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้เป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น อย่างเช่น โอลิโกเมอร์ (Oligomer) และออกโซพอลิเมอร์ (Oxopolymer) จนกลายเป็นเจล โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชัน ระดับการออกซิเดชัน (Oxidation degree) และรัศมีไอออนิก (Ionic radius) (Dimitriev, et al. 2008)



ภาพที่ 2.6 การเปลี่ยนสถานะของสารละลายเป็นเจล
ที่มา: “(อนุชิต, 2556: 11)”

ปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการโซล-เจล มี 3 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ปฏิกิริยาการควบแน่นของน้ำ และปฏิกิริยาการควบแน่นของแอลกอฮอล์ ดังสมการที่ (2.1) – (2.3) มีปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนโมลของน้ำกับสารตั้งต้น ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา และชนิดของตัวทำละลาย ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ ในสภาวะที่ต่างกันจะทำให้โซลและเจลที่ได้มีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน



เมื่อ M แทน โลหะ เช่น Si, Zr, Ti, Co

OR แทน หมู่อัลคอกไซด์

อัตราส่วนโมลของน้ำกับสารตั้งต้น จะต้องม้ออัตราส่วนที่สมดุลกันเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่สมบูรณ์ อย่างน้อยที่สุดจะต้องมี 1 โมลน้ำต่อทุกหมู่สารตั้งต้น แต่มีบางครั้งอาจจะใช้น้ำมากกว่า 1 โมล เช่น กรณีการทำปฏิกิริยาแบบย้อนกลับ (Reverse reaction) หรือแบบรีเอสเทอริฟิเคชัน (Re-esterification) ซึ่งจะเกิดขึ้นเร็วกว่าปฏิกิริยาแบบไปข้างหน้า (Forward reaction) เพื่อให้ได้สภาวะที่ต้องการ โดยน้ำเปรียบเสมือนตัวเร่ง

ปฏิกิริยาแบบไปข้างหน้า คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาการควบแน่น สามารถเกิดขึ้นได้โดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดเร็วมาก แต่หากเป็นหมู่อัลคอกซิลซิลีน (Alkoxysilanes) อัตราการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างช้า จึงมักจะใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่ง โดยปฏิกิริยาที่ใช้กรดมีการรวมตัวของอนุภาคเกิดเป็นนิวเคลียส (Particle nucleation) เป็นปัจจัยกำหนดอัตราปฏิกิริยาในกระบวนการ และมีแนวโน้มที่จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเส้น มากกว่าจะเป็นโครงข่าย เนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดเร็ว ดังนั้นจึงเป็นปฏิกิริยาที่มีพันธะเชื่อมต่อเป็นโครงข่ายอย่างสมบูรณ์ได้น้อย แต่สำหรับปฏิกิริยาที่ใช้เบส ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นวัสดุที่มีความหนาแน่นสูง เนื่องจากมีเวลามากพอที่จะทำให้อนุภาคภายในสารละลายจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนและเรียงตัวได้เองตามหลักการจัดเรียงทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Young, 2002)

ตัวทำละลายที่นิยมใช้ในการทำปฏิกิริยาโซล-เจล คือ น้ำหรือแอลกอฮอล์ ซึ่งไม่ได้เป็นน้ำหรือแอลกอฮอล์ที่เกิดภายในปฏิกิริยา แต่เป็นน้ำหรือแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นตัวทำละลายอัลคอกไซด์โลหะ ซึ่งมีความสำคัญและมีอิทธิพลต่อการควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาควบแน่น โดยอัตราการเกิดจะแตกต่างกัน ตามชนิดและปริมาณของตัวทำละลาย

การสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ด้วยวิธีโซล-เจล จะได้ขนาดอนุภาคอยู่ในระดับไมโครเมตรหรือนาโนเมตร ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลาการแคลไซน์ (Toksha, et al. 2008) ดังงานของ Ai และ Jiang (Ai & Jiang, 2010) ที่ใช้กรดซิตริก (Citric acid) เป็นสารตั้งต้น สามารถคำนวณขนาดอนุภาคเฉลี่ยด้วยสมการของเดออร์บาย-เซอร์เรอร์ ได้ขนาดอยู่ในช่วง 25-30 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 700 องศาเซลเซียส และมีขนาดใหญ่ขึ้นถึงช่วง 40 – 50 นาโนเมตร เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์ 900 องศาเซลเซียส สอดคล้องกับงานของ Gopalan และคณะ (Gopalan, et al. 2009) ที่ใช้เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) และงานของ Cui และคณะ (Cui, et al. 2010) ที่ใช้โพรพิลีนออกไซด์ (Propylene oxide) อย่างไรก็ตามยังคงมีเฟสอื่นปะปน เช่น ฮีมาไตต์ (Fe_2O_3) ไอรอนออกไซด์ (Fe_3O_4) หรืออาจจะเป็นโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4 , CoO) (Sajjia, et al. 2010) แต่จะไม่ปรากฏเมื่อสังเกตจากพีคของ XRD ที่ปริมาณตัวทำละลายหรืออุณหภูมิสูงขึ้น งานวิจัยของ Qin และคณะ (Qin, et al. 2009) ได้แสดงให้เห็นว่าปริมาณของ PVA ส่งผลต่อการเกิดผลึกของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่บริสุทธิ์ ในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอน ส่วนงานของ Akl และคณะ (Akl, et al. 2009) พบว่าอุณหภูมิแคลไซน์ สูงทำให้พีคที่แสดงผลึกโคบอลต์เฟอร์ไรต์ชัดเจนขึ้น ขณะที่ Silva และคณะ (Silva, et al. 2004) รายงานความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาค กับคุณสมบัติเชิงแม่เหล็กที่อนุภาคขนาด 4 – 50 นาโนเมตร มีค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวอยู่ในช่วง 30 - 80 emu/g และค่าลบล้างทางแม่เหล็กอยู่ในช่วง 0.5 – 5.4 kOe เมื่อวัดค่าที่อุณหภูมิห้อง สอดคล้องกับงานของ Ai และ Jiang (Ai & Jiang, 2010) ที่ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว 48.8 emu/g และค่าลบล้างทางแม่เหล็กที่ได้สูงสุด 1.25 kOe แต่จะต่ำลงเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์ สูงเกิน 800 องศาเซลเซียส ส่วนงานของ Gopalan และคณะ (Gopalan, et al. 2009) ได้นำเสนอการวัดสมบัติทางไฟฟ้าแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 303 K – 403 K พบว่าค่า Squaresness ที่อุณหภูมิ 100 K (0.82) สูงกว่าที่อุณหภูมิ 300 K (0.33)

การวิจัยที่ปรับปรุงสมบัติของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ด้วยการเจือไอออนของโลหะทรานซิชัน เช่น งานของ Balavijayalakshmi และคณะ (Balavijayalakshmi, et al. 2012) เจือคอปเปอร์ไอออนลงในโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ใช้สารตั้งต้นในกลุ่ม คลอไรด์ ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ และ $FeCl_3$) สัดส่วน $Co_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ โดย $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$, และ 1 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส คำนวณขนาดผลึกด้วยสมการของ เดออร์บาย-เซอร์เรอร์ อยู่ในช่วง 37 – 52 นาโนเมตร ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว แมกนีไทเซชันคงค้าง และค่าลบล้างทางแม่เหล็กลดลงพผันกับสัดส่วนคอปเปอร์ไอออน ส่วน Briceno และคณะ (Briceno, et al. 2012) เจือคอปเปอร์ไอออนลงในโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ด้วยวิธีโซล-เจล ตามสัดส่วน $Co_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ เมื่อ $0 \leq x \leq 1$ โดยใช้กรดซิตริกเป็นคีเลตตั้งเอนต์เช่นเดียวกัน แต่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าขนาดอนุภาคที่ประเมินจาก ภาพถ่าย SEM อยู่ที่ 10 – 40 นาโนเมตร ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวลดลงพผันกับคอปเปอร์ไอออน ทำนองเดียวกับงานของ Ahmad และคณะ (Ahmad, et al. 2013) แต่สัดส่วนเป็น $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ เมื่อ $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ และ 0.9 ขณะที่งานของ Hashim และ

คณะ (Hashim, et al. 2012) ใช้คีเลตตั้งเอเจนต์เป็น ไดมัทิลฟอร์มมารีไมด์ (Dimethyl formamide, C_3H_7NO) เจือคอปเปอร์ไอออนตามสัดส่วน $CoFe_{2-x}Cu_xO_4$ เมื่อ $0.0 \leq x \leq 0.5$ แคลไซด์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง พบว่าแมกนีไทเซชันอิมิตัวลดลงผกผันกับสัดส่วนของ คอปเปอร์ไอออน หรือการเจือโลหะทรานซิชันชนิดอื่น ๆ เช่น Cojocariu และคณะ (Cojocariu, et al. 2012) เจือโครเมียมและแมงกานีสปริมาณ 0.2 ส่วน ลงในโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ด้วยวิธีการตกตะกอน ตามสัดส่วน $CoCr_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ และ $CoMn_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ ได้ขนาดผลึกอยู่ในช่วง 44 – 79 นาโนเมตร ขณะที่ค่า Squareness และค่าลบล้างทางแม่เหล็กสูงกว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ปราศจากการเจือ ส่วนงานของ Koseoglu และคณะ (Koseoglu, et al. 2012) เจือแมงกานีสลงในโคบอลต์เฟอร์ไรต์เช่นกัน ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ตามสัดส่วน $Mn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ โดยที่ $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,$ และ 1 ได้ขนาดผลึก 14 – 22 นาโนเมตร แต่ค่า Squareness และค่าลบล้างทางแม่เหล็กลดลงตามปริมาณของแมงกานีส (ค่า x) เมื่อวัดค่าที่อุณหภูมิห้อง เนื่องจากสารที่ได้มีพฤติกรรมแบบสารแม่เหล็กเฟอร์โร (Ferromagnetism) โดยที่ $x < 1$ และมีแนวโน้มที่จะมีพฤติกรรมแบบเป็นซูเปอร์พารา (Superparamagnetism) หากแมงกานีสเพิ่มขึ้น ($x = 1$) หรือเป็นงานของ Mozaffari และคณะ (Mozaffari, et al. 2014) ที่เจือ निकิลลงในโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ด้วยวิธีโซล - เจล ใช้สารตั้งต้นในกลุ่ม ไนเตรท และมีกรดซัลฟิวริกเป็น คีเลตตั้งเอเจนต์ แคลไซด์ที่อุณหภูมิ 200 – 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สัดส่วนการเจือเป็น $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ โดย $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ และ 0.9 คำนวณขนาดผลึกได้เป็น 30 นาโนเมตร ค่าแมกนีไทเซชันอิมิตัวและค่าลบล้างทางแม่เหล็กลดลง ผกผันกับปริมาณ निकิล ส่วนการเจือร่วมของโคบอลต์และแมงกานีสลงใน निकิลเฟอร์ไรต์จากงานของ Arabi และคณะ (Arabi, et al. 2013) ตามสัดส่วน $Ni_{(1-x)}Co_xMn_yFe_{(2-y)}O_4$ ($x=y=0.01, 0.02$) เพื่อปรับปรุง निकิลเฟอร์ไรต์สำหรับตรวจจับแก๊ส LPG ได้ค่าแมกนีไทเซชันอิมิตัวลดลงตามแมงกานีส แต่ค่าลบล้างทางแม่เหล็กเพิ่มขึ้น หรือการเจือร่วม ของ निकิลและซิงค์ ในงานของ Sathishkumar และคณะ (Sathishkumar, et al. 2011) ตามสัดส่วน $Co_{0.5-x}Ni_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ โดย $x = 0 - 0.3$ สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน พบว่าแมกนีไทเซชันลดลงกับการเพิ่มขึ้นของ निकิลไอออน และข้อมูลฮิสเทอรีซิสลูป แสดงให้เห็นว่าไม่มีค่าลบล้างทางแม่เหล็กและแมกนีไทเซชันคงค้างที่อุณหภูมิห้อง จึงได้วัสดุที่มีพฤติกรรมเป็นแบบซูเปอร์พารา

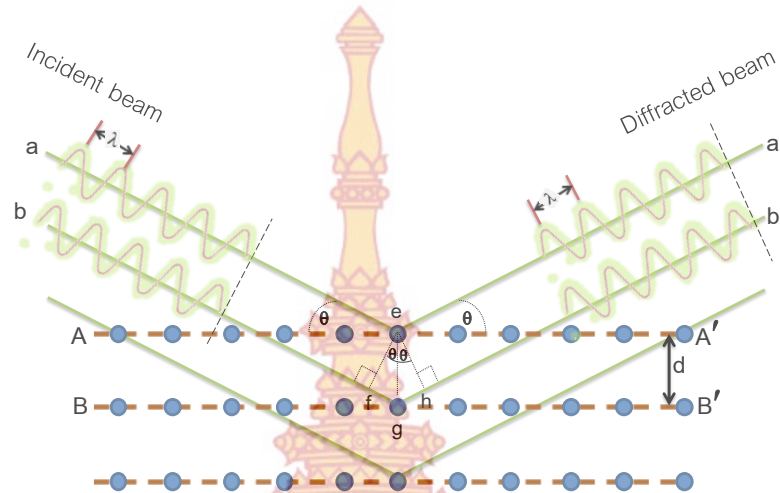
จากรายงานการวิจัยข้างต้นจะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่เจือโลหะทรานซิชันและคีเลตตั้งเอเจนต์หลายชนิดด้วยวิธีการแตกต่างกัน ดังนั้นเป้าหมายคือการสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่มีการเจือร่วมของคอปเปอร์และแมงกานีส เพื่อให้ค่า Squareness และค่าลบล้างทางแม่เหล็กลดลง เหมาะสมกับการใช้เป็นตัวดูดคลื่นไมโครเวฟ โดยใช้ ผลิตภัณฑ์กาวน้ำจาก พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นคีเลตตั้งเอเจนต์ ซึ่งเริ่มต้นด้วยการศึกษาอิทธิพลการเจือคอปเปอร์และแมงกานีส

2.2 เทคนิควิเคราะห์ที่ใช้ในการวิจัย

2.2.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) รังสีเอ็กซ์สามารถเลี้ยวเบนผ่านวัสดุที่มีการจัดเรียงด้วยโครงสร้างผลึกที่เป็นระเบียบ ประกอบขึ้นเป็นชั้นหรือระนาบเส้นตรงขนานกัน ด้วยช่องระหว่างระนาบอะตอม (d) ขนาดแตกต่างกัน การเลี้ยวเบน (Diffraction) ผ่านช่องระหว่างระนาบในโครง

สร้างผลึกของอะตอมที่แสดงดังภาพที่ 2.7 คล้ายกับแสงเลี้ยวเบนผ่านช่องสลิตของเกรตติง (ศุภสรโรช หมีนสิทธิ์, 2537)



ภาพที่ 2.7 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ผ่านระนาบของอะตอม
ที่มา: “(อนุชิต, 2556: 39)”

พิจารณาจากภาพที่ 2.7 จะได้ว่าระยะทางที่คลื่นทั้งสองขบวน (คลื่น a และ b) เคลื่อนไปจะต่างกันอยู่ เท่ากับ $fg + gh$ และเมื่อพิจารณาสามเหลี่ยมมุมฉาก geh จะได้ว่า $\sin\theta = \frac{gh}{d}$ หรือ $gh = d \sin\theta$ และ $fg = gh$ จึงได้สมการเป็น

$$fg + gh = 2d \sin\theta \quad (2.4)$$

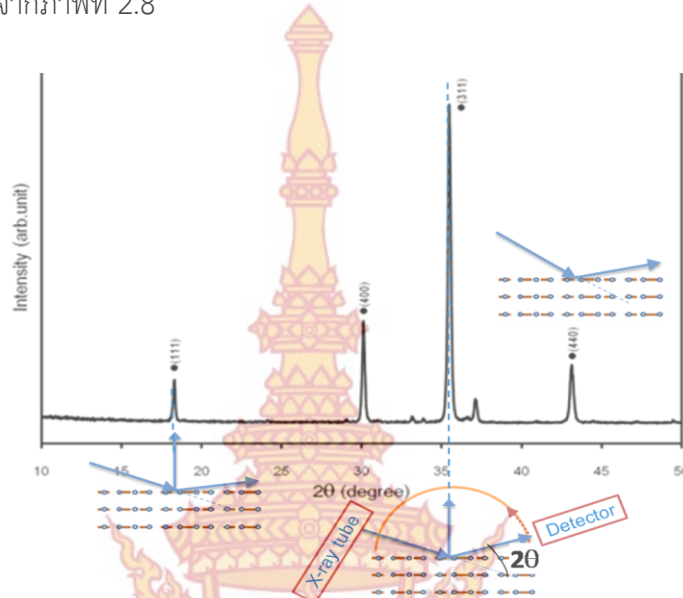
หลังจากที่คลื่นผ่านระนาบผลึกออกมาจะเกิดการแทรกสอด (Interference) แบบเสริมมากที่สุด เมื่อมีการเลี้ยวเบนออกจากแต่ละระนาบด้วยความยาวคลื่นที่แตกต่างกัน เป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์ ที่มุมตกกระทบ θ แล้วได้ความสัมพันธ์ตามสมการ

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.5)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบในโครงสร้างผลึก
 θ คือ มุมตกกระทบและมุมเลี้ยวเบนที่ทำกับระนาบของอะตอม
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้

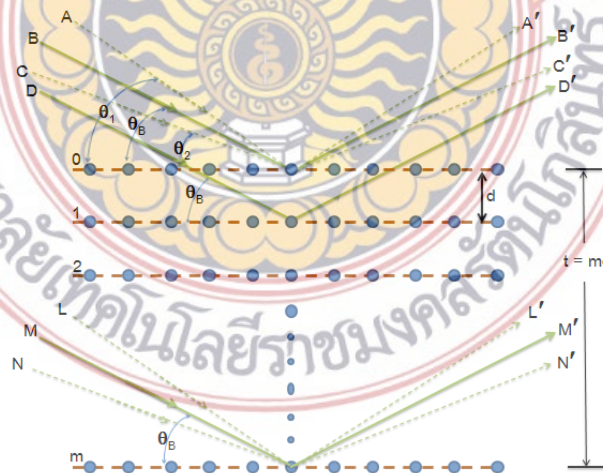
เนื่องจากวัสดุแต่ละชนิดจะมีระนาบห่างกันเป็นระยะ d ต่างต่างกัน ดังนั้นเมื่อให้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบระนาบเฉพาะของวัสดุชนิดนั้น ๆ จึงสามารถระบุโครงสร้างของวัสดุได้จากข้อมูลของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกมา

พิจารณามุม 2θ (มุมระหว่างแนวคลื่นตกกระทบกับแนวของตัวรับสัญญาณ) ตั้งแต่ 0 – 90 องศา จะมีมุม 2θ ค่าต่าง ๆ ที่ปรากฏพีคของความเข้มรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนผ่านระนาบผลึกของวัสดุ ไม่เท่ากันสังเกตได้จากภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 ความเข้มพีคที่ปรากฏจากการสแกนที่มุม 2θ ต่าง ๆ
ที่มา: “(อนุชิต, 2556: 40)”

เมื่อนำพีคใดๆ ที่มีค่าความเข้มสูงที่สุดมาพิจารณาตามภาพที่ 2.9 โดยให้ $2\theta_0$ แทนค่ามุมที่ปรากฏพีคความเข้มสูงที่สุดนั้น สามารถพิจารณาเพื่อคำนวณหาขนาดของผลึกได้จากความสัมพันธ์ตามสมการของดอร์บาย-เชอเรอร์ ดังนี้

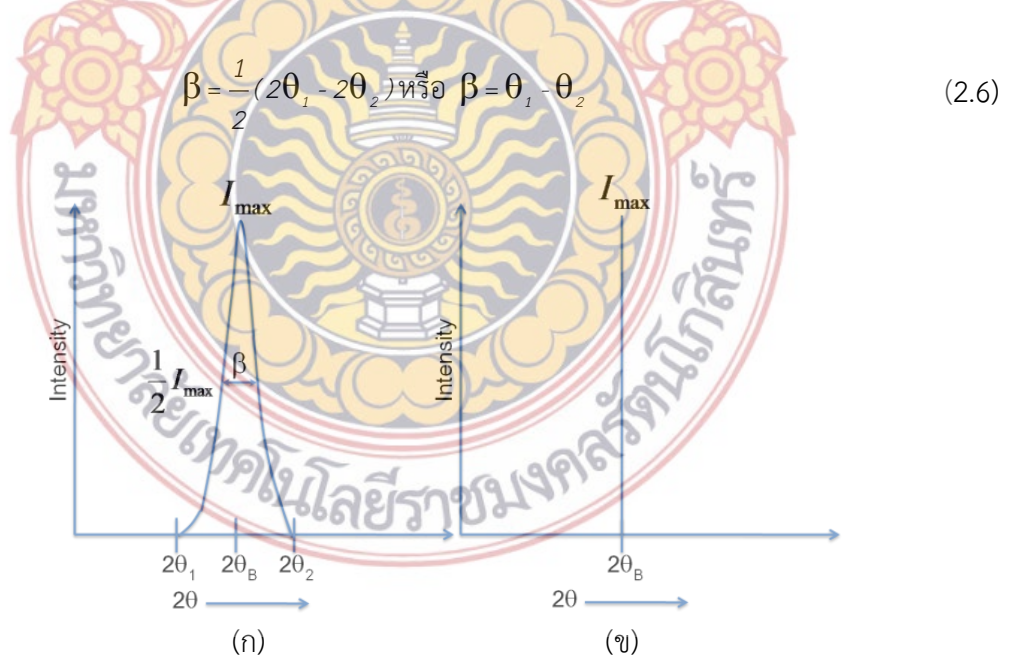


ภาพที่ 2.9 แนวการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุม θ_B ของวัสดุจากระนาบ m ใด ๆ
ที่มา: “(อนุชิต, 2556: 40)”

รังสีเอ็กซ์ B, D และ M ตกกระทบเป็นมุม θ_B บนระนาบ 0 (ผิวของวัสดุด้านที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบ), 1, และ m (ผิวของวัสดุด้านตรงข้ามที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบ) ของอะตอม แล้วเลี้ยวเบนจากระนาบเป็นรังสี B', D' และ M' ตามลำดับ ถ้า D' เป็นแนวรังสีที่เลี้ยวเบนออกมาจากระนาบของอะตอมที่อยู่ถัดลงไปจากผิวห่างกันเป็นระยะ d เรียกช่วงระยะจากระนาบใด ๆ กับระนาบติดกันว่าเฟส (Phase) เช่น ระนาบที่เลี้ยวเบนรังสี B' กับ D' คือเฟสที่ 1 และมีความยาวคลื่นเป็น λ เช่นเดียวกับ M' เป็นรังสีที่เลี้ยวเบนจากเฟส m ความยาวคลื่นกำหนดให้เป็น $m\lambda$

พิจารณาที่มุมการเลี้ยวเบนที่ $2\theta_B$ รังสีเลี้ยวเบนจากแต่ละเฟสจะรวมกันเป็นรังสีเลี้ยวเบนที่มีค่าความเข้มสูงสุด เกิดจากการแทรกสอดแบบเสริมกันมากที่สุด ถ้ารังสี A ตกกระทบด้วยมุมที่ใหญ่กว่า θ_B เป็นมุม θ_1 บนระนาบเดียวกัน เช่นเดียวกับที่รังสี L ที่ตกกระทบบนระนาบ m ใด ๆ และมีความยาวคลื่นเป็น $m\lambda$ หมายความว่าตรงกลางของแต่ละเฟสจะมีรังสีเลี้ยวเบนที่มีความยาวคลื่นที่เลขจำนวนเต็มเป็นครึ่งหนึ่งของรังสีเลี้ยวเบน A' ซึ่งทำให้เกิดการแทรกสอดแบบหักล้างกัน และมุม θ_1 เป็นมุมเล็กที่สุด ที่ทำให้เกิดการหักล้างกันอย่างสมบูรณ์ เช่นเดียวกับมุม θ_2 แต่เล็กกว่า θ_B โดยมีความยาวคลื่นเป็น $m\lambda/2$ ซึ่ง θ_1 และ θ_2 เป็นมุมที่ทำให้ความเข้มของรังสีเลี้ยวเบนเป็นศูนย์

จากการพิจารณาข้างต้นได้ว่า ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนเพิ่มขึ้นเมื่อความหนาของผลึกลดลง เนื่องจากช่วงของมุม $2\theta_1 - 2\theta_2$ เพิ่มขึ้นเมื่อ m ลดลง และสามารถวัดความกว้างของพีคตรงตำแหน่งครึ่งของค่าความเข้มสูงสุด (Full width at half maximum, FWHM, β) เมื่อกรณีความหนาของวัสดุไม่เป็นอนันต์ (สามารถหาความกว้างได้) และเป็นอนันต์ (หาความกว้างไม่ได้) แสดงดังภาพที่ 2.10 และจากหลักการของเกาส์เซียน (Gaussian) ประมาณค่าเป็น



ภาพที่ 2.10 ตำแหน่งของ FWHM เมื่อค่าความเข้มรังสีเอ็กซ์ จำกัด (ก) และอนันต์ (ข)

ที่มา: “(อนุชิต, 2556: 41)”

เขียนสมการความสัมพันธ์ของมุม θ_1 และ θ_2 กับความหนาของผลึก (d) ได้ดังสมการ (2.7) และสมการ (2.8)

$$2d \sin \theta_1 = (m+1)\lambda \quad (2.7)$$

$$2d \sin \theta_2 = (m-1)\lambda \quad (2.8)$$

นำสมการที่ (2.7) ลบ (2.8) ได้เป็น

$$d(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda \quad (2.9)$$

และเอกลักษณ์ตรีโกณมิติจัดรูปใหม่ (2.9) เป็นสมการ (2.10)

$$2d \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (2.10)$$

เนื่องจาก θ_1 และ θ_2 เป็นมุมเล็ก ๆ และต่างกัน θ_B เล็กน้อย จึงประมาณได้ว่า $\theta_1 = \theta_2 = \theta_B$ ทำให้ได้ค่าเป็นดังสมการที่ (2.11) และ (2.12)

$$\sin \theta_1 + \sin \theta_2 = 2\theta_B \quad (2.11)$$

$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \quad (2.12)$$

จึงประมาณสมการที่ (2.12) ได้เป็นสมการที่ (2.13)

$$2d\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos \theta_B = \lambda \quad (2.13)$$

จัดรูปสมการ (2.13) ใหม่ จะได้เป็นสมการของเดอว์บาย-เชอเรอร์ แสดงดังสมการที่ (2.14)

$$d = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2.14)$$

หรือสมการที่ (2.15)

$$d = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2.15)$$

เมื่อ K คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นอยู่กับรูปทรงของผลึก มีค่าประมาณในทางทฤษฎี 0.89 – 1.39 อย่างเช่น แลตทิซ (Lattice) ที่จัดเรียงตัวแบบสองมิติโดยสมบูรณ์ สามารถคำนวณได้ เป็น 0.89 หรือถ้าเป็น ผลึกรูปลูกบาศก์ 3 มิติ สามารถคำนวณได้เป็น 0.94 เป็นต้น

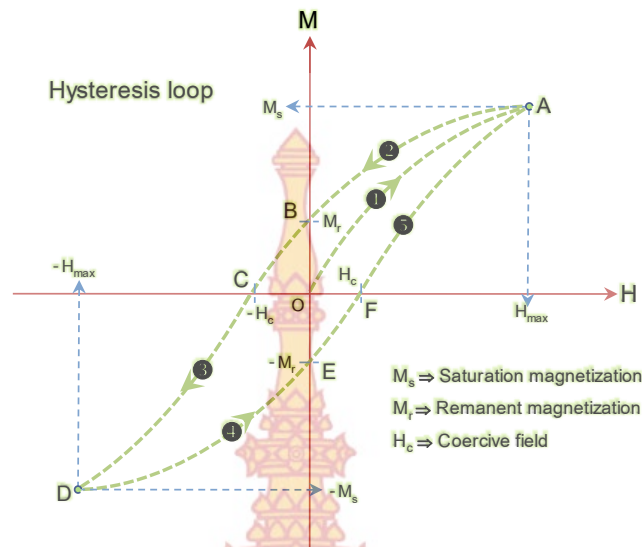
2.2.2 การวิเคราะห์การสั่นตัวอย่างภายใต้สนามแม่เหล็ก

เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็กโดยวิธีการสั่นตัวอย่าง (Vibrating sample magneto-meter) อาศัยการสั่นตัวอย่างสารแม่เหล็กภายใต้สนามแม่เหล็กของแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnet) ดังแสดงในภาพที่ 2.11 การสั่นทำให้ฟลักซ์แม่เหล็กตัดผ่านชุดขดลวดตรวจจับ (Pickup coils set) ตามกฎของฟาราเดย์ จึงเกิดสัญญาณไฟฟ้าสัมพันธ์กับสมบัติแม่เหล็กของชิ้นตัวอย่าง เครื่องทำงานโดยการสั่นของชิ้นตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ ภายใต้การให้สนามแม่เหล็กสถิต ถ้าชิ้นตัวอย่างที่วัดเป็นแม่เหล็ก จะเกิดการแมกนีไทซ์ทำให้มีการจัดเรียงโดเมนแม่เหล็กในทิศเดียวกับสนามแม่เหล็กที่คงที่นั้น หากสนามแม่เหล็กเพิ่มขึ้น การแมกนีไทซ์ก็จะเพิ่มขึ้นด้วยพร้อมกับสร้างสนามแม่เหล็กรอบ ๆ ชิ้นตัวอย่างนั้น เรียกว่า Magnetic stray field กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการตรวจจับสนามแม่เหล็กจะเป็นสัดส่วนกับการแมกนีไทซ์ของชิ้นตัวอย่าง สัญญาณจากกระแสเหนี่ยวนำ จะได้รับการขยายและเทียบเป็นค่าแมกนีไทเซชัน แสดงเป็นฟังก์ชันของสนามแม่เหล็กภายนอกที่แมกนีไทซ์ตัวอย่าง (Dodrill, 2010)



ภาพที่ 2.11 ลักษณะการวางชิ้นตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์การสั่นภายใต้สนามแม่เหล็ก
ที่มา: “(อนุชิต, 2556: 43)”

กราฟฮีสเทอรีซิสลูป คือ กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำ (B) กับสนามแม่เหล็กสถิตภายนอกที่ใช้แมกนีไทซ์ชิ้นตัวอย่าง (H) หรืออาจแสดงเป็นกราฟระหว่างแมกนีไทเซชัน (M) กับสนามแม่เหล็กภายนอกที่ให้ (ในกรณีนี้จึงอาจเรียกได้อีกชื่อหนึ่งว่ากราฟแมกนีไทเซชัน) ภาพที่ 2.12 แสดงกราฟฮีสเทอรีซิสลูปของแม่เหล็กเฟอร์โรและเฟอร์ริ ซึ่งสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชันได้ง่าย แต่เนื่องจากแมกนีไทเซชันขึ้นกับปริมาตรของชิ้นตัวอย่าง ซึ่งในบางกรณีวัดค่าที่แม่นยำได้ยากจึงนิยมหารค่าโมเมนต์แม่เหล็กด้วยมวลของวัสดุแทนปริมาตร



ภาพที่ 2.12 ความสัมพันธ์ของค่าแมกนีไทเซชัน (M) กับสนามแม่เหล็กภายนอก (H) ของแม่เหล็กเฟอร์โรและเฟอร์ริ

ที่มา: “(อนุชิต, 2556: 44)”

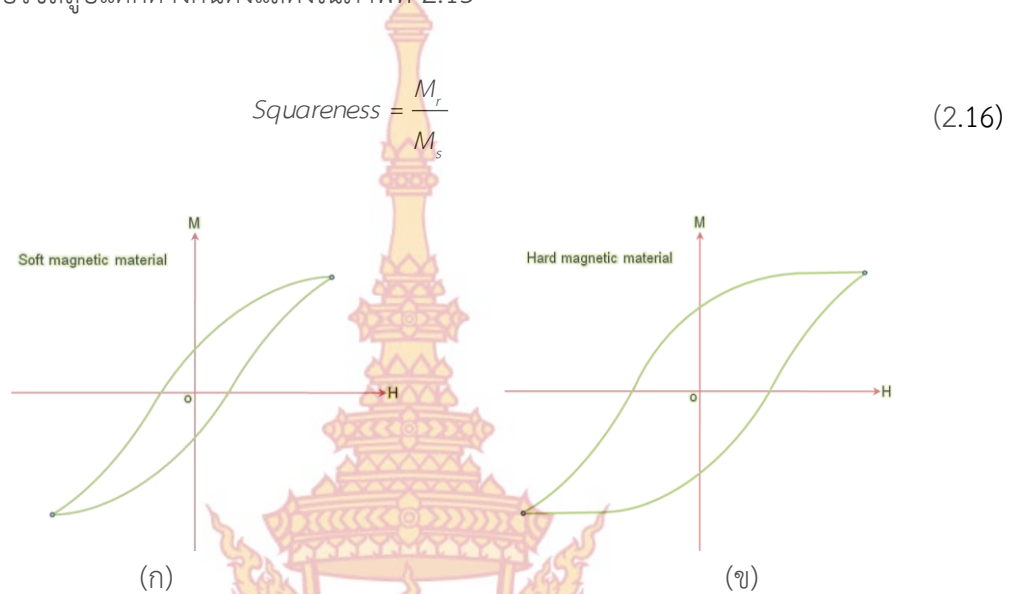
จากกราฟฮีสเทอรีซิสที่ครอบรอบในภาพที่ 2.12 อธิบายได้ว่า เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอก H สารแม่เหล็กถูกแมกนีไทเซชัน M เพิ่มขึ้น (๑) จนกระทั่งถึงจุดหนึ่ง (จุด A) ที่แม่เหล็กเพิ่มสนามแม่เหล็ก H ขึ้นอีก ก็ไม่ได้ทำให้สารแม่เหล็กถูกแมกนีไทเซชันเพิ่มขึ้นอีกแล้ว เรียกค่าที่จุดนี้ว่า แมกนีไทเซชันอิ่มตัว (M_s) สอดคล้องกับสถานะที่โมเมนต์แม่เหล็กทั้งหมดในวัสดุมีการเรียงตัวในทิศทางเดียวกับทิศของสนามแม่เหล็ก H

จากนั้นเมื่อลดสนามแม่เหล็กภายนอก H ลงมาจนเป็นศูนย์ (๒) จะพบว่าแมกนีไทเซชัน ไม่ได้ลดลงตามเส้นกราฟ ในตอนเริ่มต้นและกลับเป็นศูนย์ แต่จะลดลงมาค้างอยู่ที่จุดหนึ่ง (จุด B) เรียกค่าแมกนีไทเซชัน ณ ตำแหน่งที่กราฟฮีสเทอรีซิสตัดแกน Y นี้ว่าแมกนีไทเซชันคงค้าง (M_r)

หากต้องการให้ค่าแมกนีไทเซชันลดลงจนเป็นศูนย์ ต้องทำการดีแมกนีไทซ์วัสดุโดยการให้สนามแม่เหล็กภายนอก H ที่มีทิศตรงกันข้ามกับทิศเดิมและมีขนาดเท่ากับค่าลบข้างทางแม่เหล็ก (H_c) จนวัสดุหมดสภาพความเป็นแม่เหล็กอีกครั้ง ที่ตำแหน่งกราฟฮีสเทอรีซิสตัดแกน X (จุด C) ค่าแมกนีไทเซชันลดลงจนกลายเป็นศูนย์ เป็นเพราะโมเมนต์แม่เหล็กจะเรียงตัวแบบสุ่มเหมือนเดิมก่อนถูกแมกนีไทซ์

จากนั้นถ้าเพิ่มสนามแม่เหล็กในทิศตรงข้ามนี้ขึ้นอีก ก็จะทำให้วัสดุมีค่า M เพิ่มขึ้น (๓) จนถึงจุดอิ่มตัว (จุด D) โดยมีค่าแมกนีไทเซชัน ในทิศตรงกันข้ามกับตอนแรก เมื่อลดสนามแม่เหล็กกลับทิศนี้ลงจนเป็นศูนย์ จะทำให้ค่าแมกนีไทเซชัน M ลดลงตามเส้นโค้ง (๔) จนตัดแกน Y และเมื่อให้สนามแม่เหล็กกับวัสดุนี้ขึ้นอีกก็จะทำให้ค่าแมกนีไทเซชัน M เพิ่มขึ้นไปตามเส้นโค้ง (๕) ไปครอบรอบพอดีที่จุดเริ่มอิ่มตัว (จุด A)

เมื่อนำค่าแมกนีไทเซชันคงค้างหารด้วยแมกนีไทเซชันอิ่มตัวดังสมการที่ (2.16) เรียกว่าค่า Squareness ที่นำไปสู่คุณสมบัติของแม่เหล็กแบบซอฟต์แวร์หรือแบบฮาร์ด และสารแม่เหล็กทั้งสองชนิดจะมีฮิสเทอรีซิสลูปแตกต่างกันดังแสดงในภาพที่ 2.13



ภาพที่ 2.13 ฮิสเทอรีซิสลูปของวัสดุแม่เหล็กแบบซอฟต์แวร์ (ก) และแบบฮาร์ด (ข)
ที่มา: “(อนุชิต, 2556: 45)”

ค่าแมกนีไทเซชันที่ปรากฏบนกราฟฮิสเทอรีซิสลูป สามารถแสดงความสัมพันธ์เชิงทฤษฎีกับค่าสนามแม่เหล็กภายนอกดังสมการที่ (2.17)

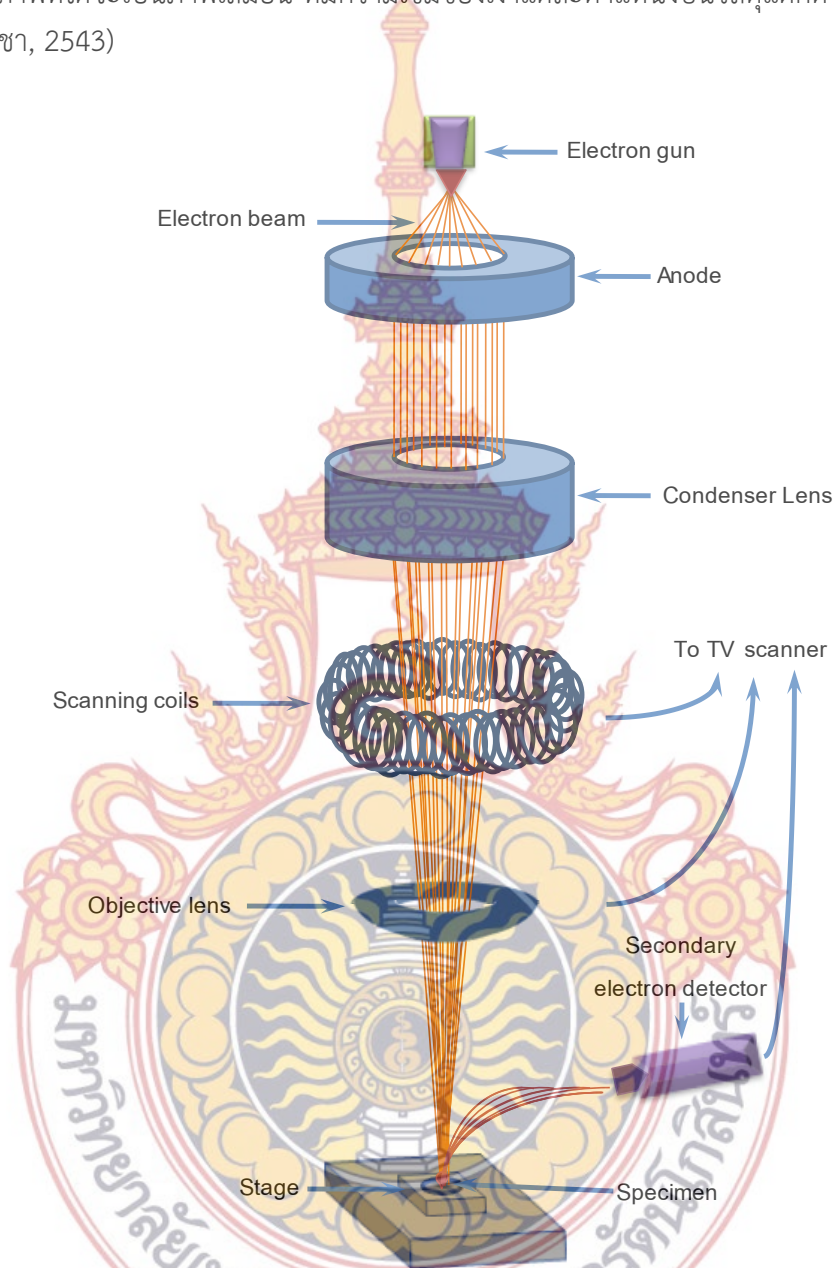
$$M = (\mu_r - 1)H \quad (2.17)$$

เมื่อ μ_r คือ ค่าเพอร์มิวบิลิตีสัมพัทธ์ของวัสดุ ซึ่งสอดคล้องกับการตอบสนองต่อค่าสนามแม่เหล็กที่ได้รับ รวมถึงสนามแม่เหล็กที่ได้รับก่อนหน้าด้วย

2.2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) หรือ SEM ใช้ศึกษาวัสดุที่มีขนาดเล็กมาก ๆ เช่น เซลล์หรือจุลภาคของวัตถุ โดยอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าผ่าน Condenser lens เพื่อบีบกลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) แล้วส่องกราดไปบนผิว ทำให้ได้ภาพ 3 มิติ แสดงโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของวัสดุได้ ตัวอย่างที่นำมาใช้กับ SEM จะได้รับการเคลือบผิวด้วยทองคำ เพื่อให้อิเล็กตรอนสะท้อนจากผิววัสดุได้ดี แล้วบรรจุในห้องวางวัสดุที่เป็นสุญญากาศ เพื่อให้อิเล็กตรอนเคลื่อนได้โดยไม่กระเจิงกับโมเลกุลอากาศ การโฟกัสและกราดลำอิเล็กตรอนไปตามผิวตัวอย่าง จะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

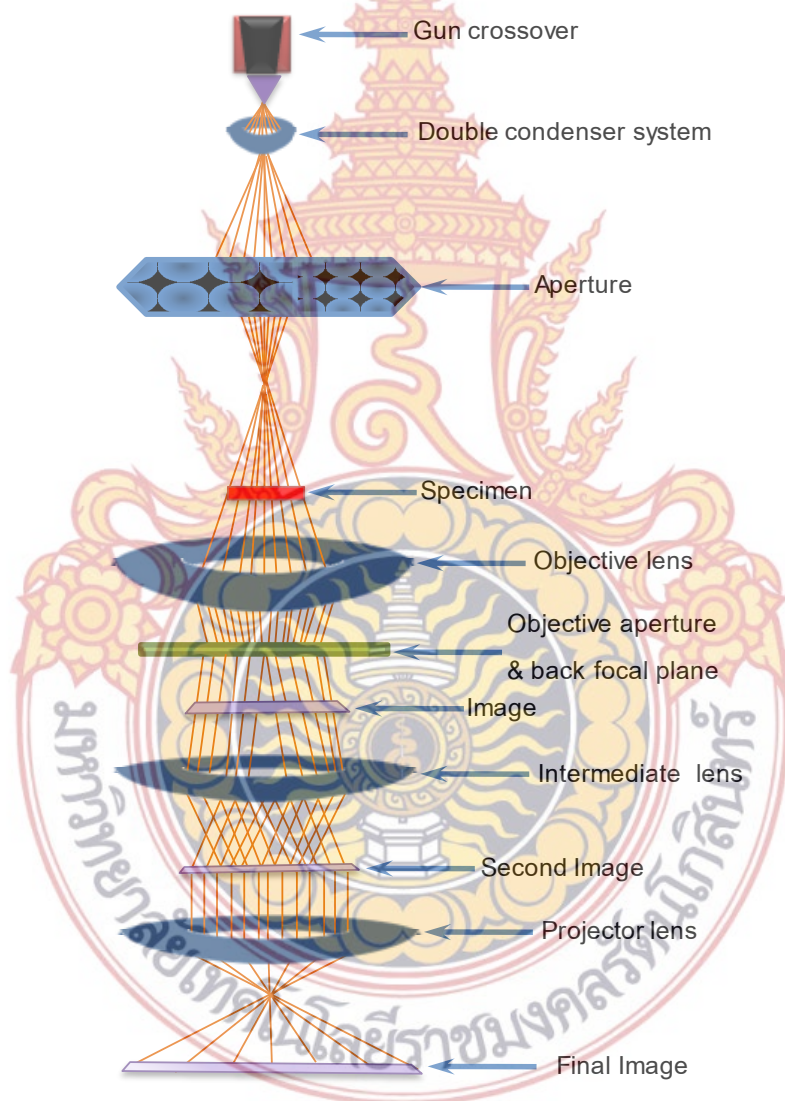
(Secondary electron) ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอที่ฉาบด้วยสารเรืองแสงเช่นเดียวกับจอรับภาพโทรทัศน์ ภาพที่ได้จะเป็นภาพเสมือน ที่มีความเข้มของเงาแต่ละตำแหน่งบนวัสดุแตกต่างกัน (วีรศักดิ์ อุดมกิจเดชา, 2543)



ภาพที่ 2.14 ไดอะแกรมของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
ที่มา: “(อนุชิต, 2556: 46)”

2.2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope) หรือ TEM เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ศึกษาตัวอย่างที่แบนและบางมาก ซึ่งเตรียมขึ้นเป็นพิเศษเพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ TEM ใช้หลักการในส่วนสร้างลำอิเล็กตรอนเหมือนกับ SEM แต่การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้ใช้การตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง TEM จึงเหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่าง เช่น องค์ประกอบภายในเซลล์ ลักษณะของเยื่อหุ้มเซลล์ ผนังเซลล์ เป็นต้น ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ ด้วยกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก (ธรณินทร์ ไชยเรืองศรี, 2555)



ภาพที่ 2.15 ไดอะแกรมของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน
ที่มา: “(อนุชิต, 2556: 47)”

บทที่ 3

ระเบียบวิธีการวิจัย

3.1 วัสดุและอุปกรณ์

3.1.1 วัสดุและสารเคมี

1. กาวน้ำ PVA ยี่ห้อ ม้า (Horse) ผลิตโดย บริษัท นานมีอุตสาหกรรม จำกัด ลักษณะโดยทั่วไปเป็นสารละลายสีใส ผลิตจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinylalcohol)



ภาพที่ 3.1 กาวน้ำ PVA

2. โคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรท (Cobalt nitrate hexahydrate, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99.90% ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ลักษณะโดยทั่วไปเป็นผงละเอียดสีน้ำตาลแดง



ภาพที่ 3.2 โคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรท

3. ไอรอนไนเตรทเอนเนียไฮเดรท (Iron(III)nitrate enneahydrate, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
 ความบริสุทธิ์ 99.95% ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ลักษณะโดยทั่วไปเป็นเม็ดละเอียดสีม่วงอ่อน



ภาพที่ 3.3 เหล็กไนเตรทเอนเนียไฮเดรท

4. แมงกานีสไนเตรทไฮเดรท (Manganeses (II) nitrate hydrate, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)
 ความบริสุทธิ์ 98% ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ลักษณะโดยทั่วไปเป็นเม็ดละเอียดสีชมพูอ่อน



ภาพที่ 3.4 แมงกานีสไนเตรทเอนเนียไฮเดรท

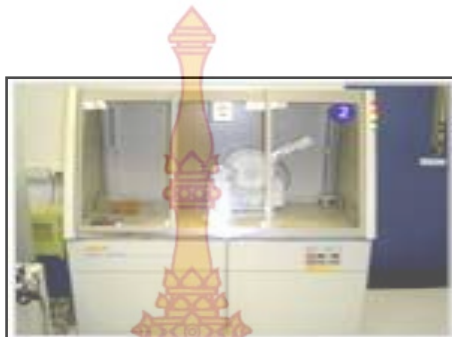
5. คอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรท (Copper (II) nitrate trihydrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
 ความบริสุทธิ์ 98% ผลิตโดยบริษัท Qrec” ลักษณะโดยทั่วไปเป็นเม็ดละเอียดสีน้ำเงิน



ภาพที่ 3.5 คอปเปอร์ไนเตรทไตรไฮเดรท

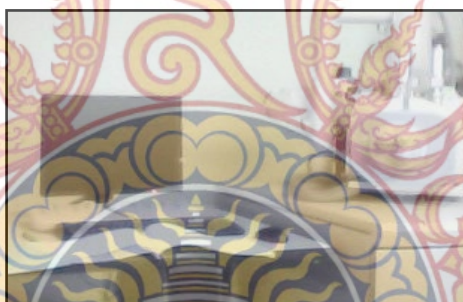
3.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, Rigaku TTRAXIII)



ภาพที่ 3.6 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, JEOL JSM-5910LV และ FEI Quanta400) มีความแยกชัด (Resolution) ในภาวะสุญญากาศต่ำเท่ากับ 4.5 nm และ 1.5 nm ตามลำดับ



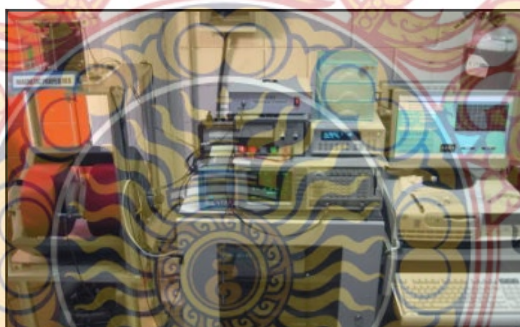
ภาพที่ 3.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron micro-scope, JEOL JEM-2010) มีความแยกชัดเท่ากับ 0.194 nm



ภาพที่ 3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

4. เครื่องวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กโดยวิธีการสั่นตัวอย่างภายใต้สนามแม่เหล็ก (Vibrating sample magneto-meter, VSM) ความถี่การสั่น 42 Hz พัฒนาขึ้นโดยห้องปฏิบัติการวิจัยสมบัติทางไฟฟ้าแม่เหล็กของวัสดุ ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (บางเขน)



ภาพที่ 3.9 เครื่องวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กโดยวิธีการสั่นตัวอย่างภายใต้สนามแม่เหล็ก

3.2 ขั้นตอนการวิจัย

3.2.1 การสังเคราะห์ผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์เจือคอปเปอร์และแมงกานีส

1. นำกาวน้ำ ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ใส่ในบีกเกอร์ แล้วอุ่นในช่วงอุณหภูมิ 70 - 80 องศาเซลเซียส
2. เติมคอปเปอร์ไนเตรท แมงกานีสไนเตรท โคบอลต์ไนเตรท และไอรอนไนเตรท ตามสัดส่วนที่แสดงในตารางที่ 3.1 ทิ้งไว้เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา ภายใต้กระบวนการโซล-เจล ที่อุณหภูมิ 70 - 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หรือจนได้ผลิตภัณฑ์ที่แห้งสนิท

ตารางที่ 3.1 สัดส่วนและเงื่อนไขของสารตั้งต้นในการเตรียมโคบอลต์เฟอร์ไรต์

ชุดตัวอย่าง	สูตรสัดส่วน	Cu : Mn	Cu : Mn
a	CoFe_2O_4	0 : 0	-
b	$\text{Co}_{0.92}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.08 : 0	Cu
c	$\text{Co}_{0.92}\text{Cu}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.06 : 0.02	Cu > Mn
d	$\text{Co}_{0.92}\text{Cu}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.04 : 0.04	Cu = Mn
e	$\text{Co}_{0.92}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.06}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.02 : 0.06	Cu < Mn
f	$\text{Co}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0 : 0.08	Mn

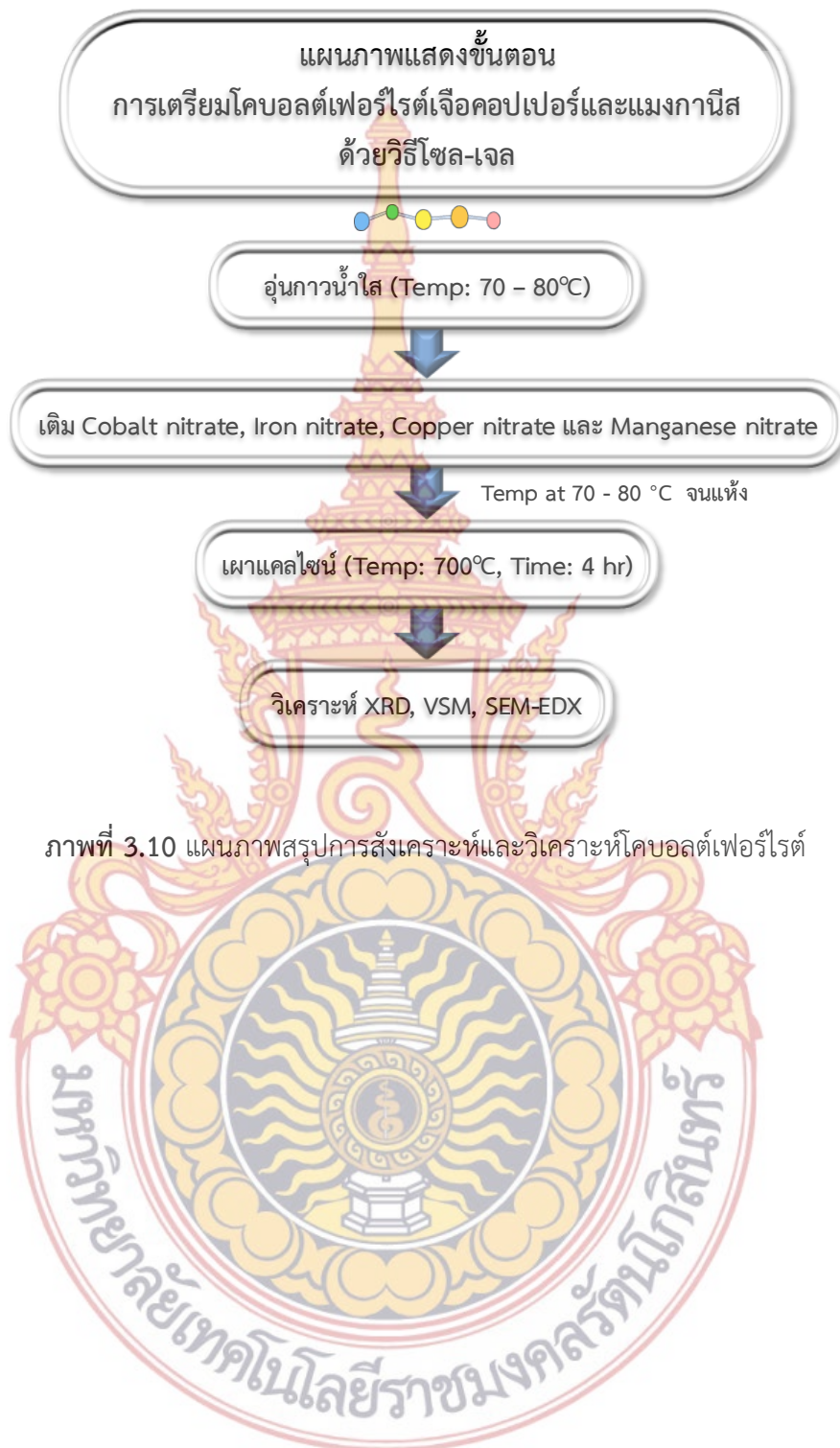
3. นำผลิตภัณฑ์ที่แห้งสนิทบรรจุ ถ้วยครุซิบิล ปิดฝาแล้วนำไป แคลไซต์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่ออุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผง นำมาบดอีกครั้งด้วยครกบดสาร แล้วนำไปวิเคราะห์

3.2.2 การวิเคราะห์ผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์เจือคอปเปอร์และแมงกานีส

1. วิเคราะห์เฟสของผงด้วย XRD โดยนำผงที่สังเคราะห์ได้ในแต่ละชุด ไปติดตั้งบนที่วางชิ้นตัวอย่างของเครื่อง XRD ซึ่งใช้ทองแดงเป็นเป้าสำหรับกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ($K\alpha$, wavelength = 1.54058 Å) ความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดกับเป้า 40 กิโลโวลต์ สแกนมุม 2θ จาก 10 ถึง 80 องศา โดยสแกนมุมครึ่งละ 0.02 องศา

2. วัดสมบัติทางแม่เหล็กของผงด้วย VSM โดยนำผงเฟอร์ไรต์บรรจุลงในแคปซูลเบอร์ 0 ที่ใช้สำหรับบรรจุยา โดยอัดผงให้แน่น แล้วนำไปติดตั้งบนที่ติดตั้งทดสอบของเครื่อง VSM โดยให้ทั้งแคปซูลอยู่ในสนามแม่เหล็กจากแม่เหล็กไฟฟ้า วัดค่าสมบัติแม่เหล็กด้วยการสั่นชิ้นตัวอย่าง ในขณะที่มีการสแกนค่าสนามแม่เหล็กระหว่าง -10 kOe และ +10 kOe เพื่อให้เกิดแมกนีไทซ์ และดีแมกนีไทซ์ จนได้กราฟฮิสเทอรีซิสลูป

3. วิเคราะห์ลักษณะผงด้วย SEM-EDX โดยนำผงที่สังเคราะห์ได้ โรยบนภาชนะที่มีกาวติดอยู่ แล้วเทผงส่วนที่ไม่ติดกาวออกเหลือน้อยที่สุด แล้วนำภาชนะดังกล่าวไปติดตั้งบนจานวางของกล้อง SEM ส่องดูลักษณะรูปร่างของอนุภาคผงจากกำลังขยายต่ำ ๆ แล้วค่อย ๆ เพิ่มกำลังขยายขึ้นจนเห็นลักษณะและการกระจายอนุภาคชัดเจนที่สุด แล้วเลือกพื้นที่เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในสารตัวอย่าง



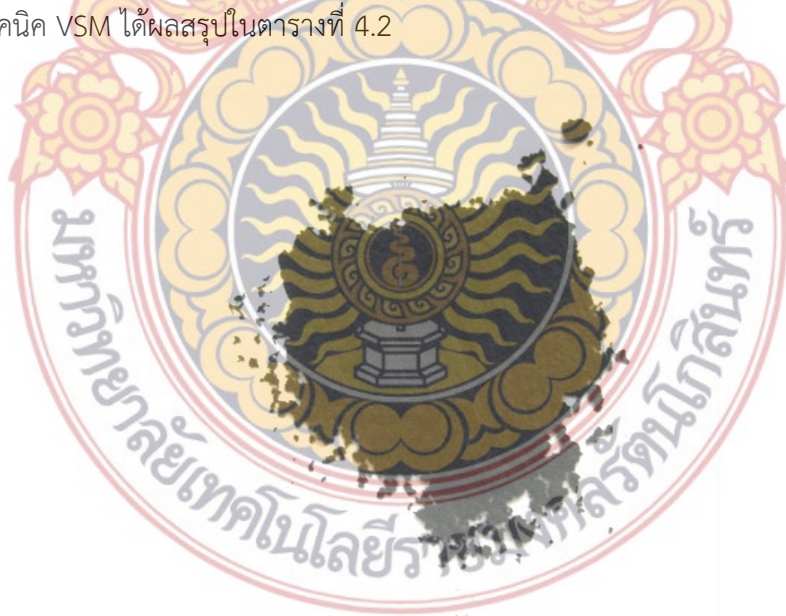
บทที่ 4

ผลและอภิปรายผลการวิจัย

จากการวิเคราะห์ผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์เจือร่วมของคอปเปอร์และแมงกานีสที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ซึ่งใช้ กาวน้ำ เป็นคิเลตตั้งเอเจนต์ ในบทนี้ จะนำเสนอผลและอภิปราย ผลของผงที่สังเคราะห์ได้ ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงแม่เหล็กในหัวข้อ 4.1 – 4.3 ตามลำดับ

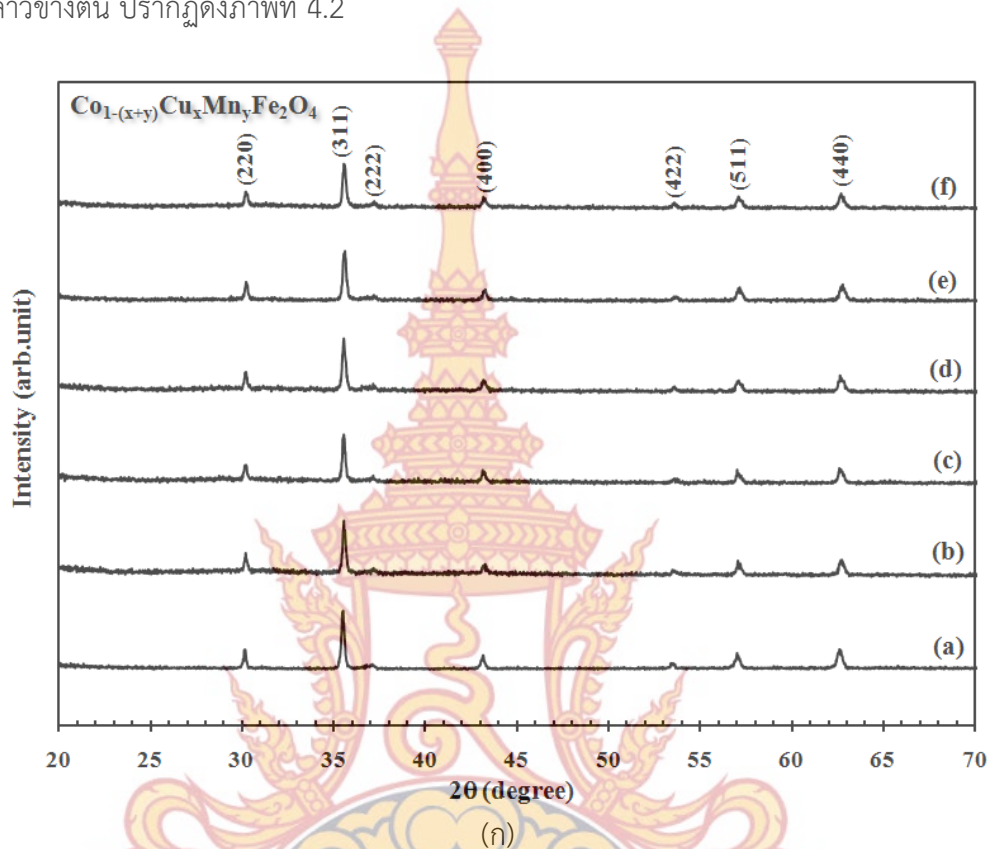
4.1 ผลการวิเคราะห์ผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์

ผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์เจือร่วมของคอปเปอร์และแมงกานีสที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลในงานวิจัยนี้ แบ่งออกเป็น 6 ตัวอย่าง ได้แก่ ชื่อตัวอย่าง a – f เรียงตามอิทธิพลของปริมาณการเจือเดี่ยวและเจือร่วมของคอปเปอร์และแมงกานีส โดยมีตัวแปรต้นเป็น ความแตกต่างของปริมาณธาตุทั้งสองในกรณีนี้ เจือเดี่ยว และกรณีเจือร่วมที่ไม่เท่ากันหรือเท่ากัน ว่า จะมีผลอย่างไรต่อสมบัติเชิงแม่เหล็ก (ตัวแปรตาม) ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ ทั้งหมดเป็นผงละเอียดสีดำเข้ม ลักษณะดังภาพที่ 4.1 วิเคราะห์และยืนยันเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (ภาพที่ 4.2) พร้อมทั้งวิเคราะห์ค่า Lattice Parameter และ X-ray density ด้วยวิธีการของเรียทเวลด์ (Rietveld method) ได้ผลสรุปดังตารางที่ 4.1 ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ภาพที่ 4.6) ตรวจสอบคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็ก ด้วยกราฟฮีสเทอรีซิส ลูปจากเทคนิค VSM ได้ผลสรุปในตารางที่ 4.2



ภาพที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของผงที่สังเคราะห์ได้

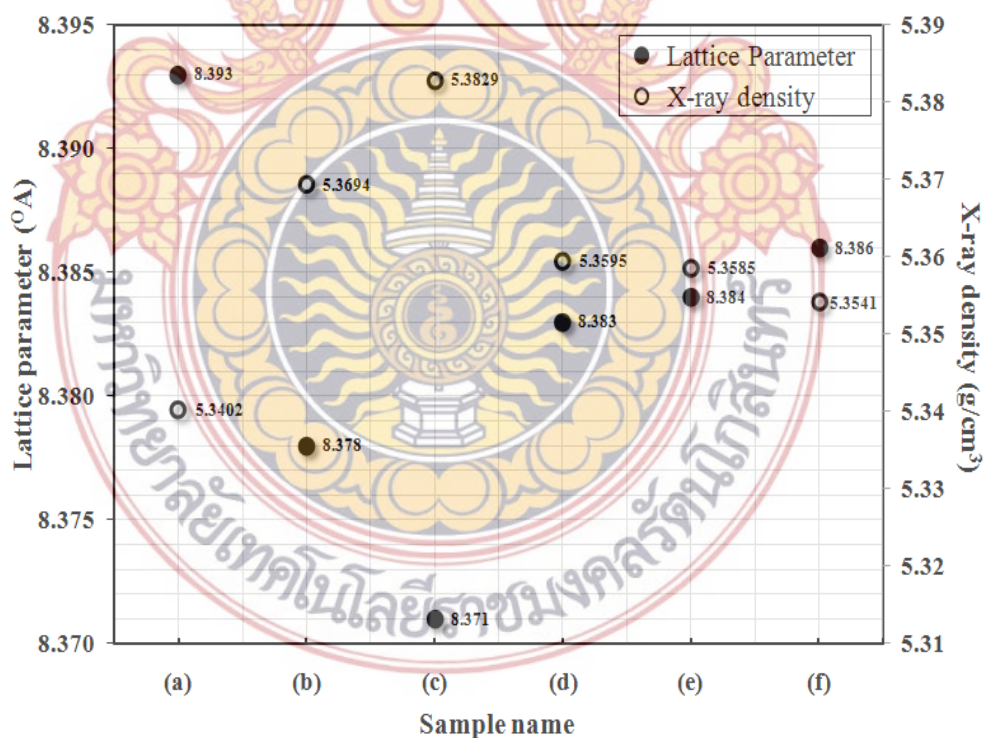
ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ (a) และผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์เจือเดี่ยว (b, f) และเจือร่วมของคอปเปอร์และแมงกานีส (c-d) ที่สังเคราะห์ตามเงื่อนไขตัวแปรต้นดังกล่าวข้างต้น ปรากฏดังภาพที่ 4.2



ภาพที่ 4.2 XRD Pattern ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์เจือคอปเปอร์และแมงกานีส

จากพีคของรังสีเอ็กซ์ตามภาพที่ 4.2 สามารถเทียบกับฐานข้อมูลอ้างอิง (JCPDS 22-1086) ว่าเกิดเฟสโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบสปีเนลลูกบาศก์ในทุกตัวอย่าง โดยพีคที่มุม 30.1° , 35.4° , 37.0° , 43.0° , 53.4° , 56.9° , 62.6° สอดคล้องกับการเลี้ยวเบนจากระนาบ (220) (311) (222) (400) (422) (511) และ (440) ตามลำดับ ทำให้สามารถประเมินเบื้องต้นได้ว่าการสังเคราะห์ตามเงื่อนไขตัวแปรต้นดังกล่าวข้างต้น ด้วยวิธีโซล-เจล จากกาวน้ำ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ปรากฏเพียงพีคที่แสดงเฟสของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ โดยไม่ปรากฏพีคที่แสดงถึงการเจือปนของเฟสอื่นๆ หมายความว่าเครือข่ายแบบสามมิติของเจลสำเร็จรูปจาก ผลิตภัณฑ์กาวน้ำ ที่ไม่ระบุข้อมูลของความเข้มข้น สามารถทำหน้าที่ควบคุมระยะห่างและปริมาตรว่างภายในเจล ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาและช่วยปรับปรุงความเป็นผลึกและสร้างองค์ประกอบของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ จนได้ผลึกที่สมบูรณ์และการกระจายขนาดอนุภาคที่ดี ดังนั้นความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์กาวน้ำจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการวิจัยนี้ สามารถสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์เป็นเฟสที่สมบูรณ์ได้ เพราะหากความเข้มข้นของสารตั้งต้นพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ไม่เหมาะสม จะทำให้ปรากฏเฟสเจือปน อย่างไรก็ตาม รอนออกไซด์หรือฮีมาไตต์ได้ (Hunyek, et al. 2012) สอดคล้องกับงานของ Raut และคณะ (Raut, et al. 2014) ที่ปรากฏเพียงพีคของโคบอลต์เฟอร์ไรต์เพียงอย่างเดียวแม้จะมีการเจือด้วย Zn^{2+} ลงไป

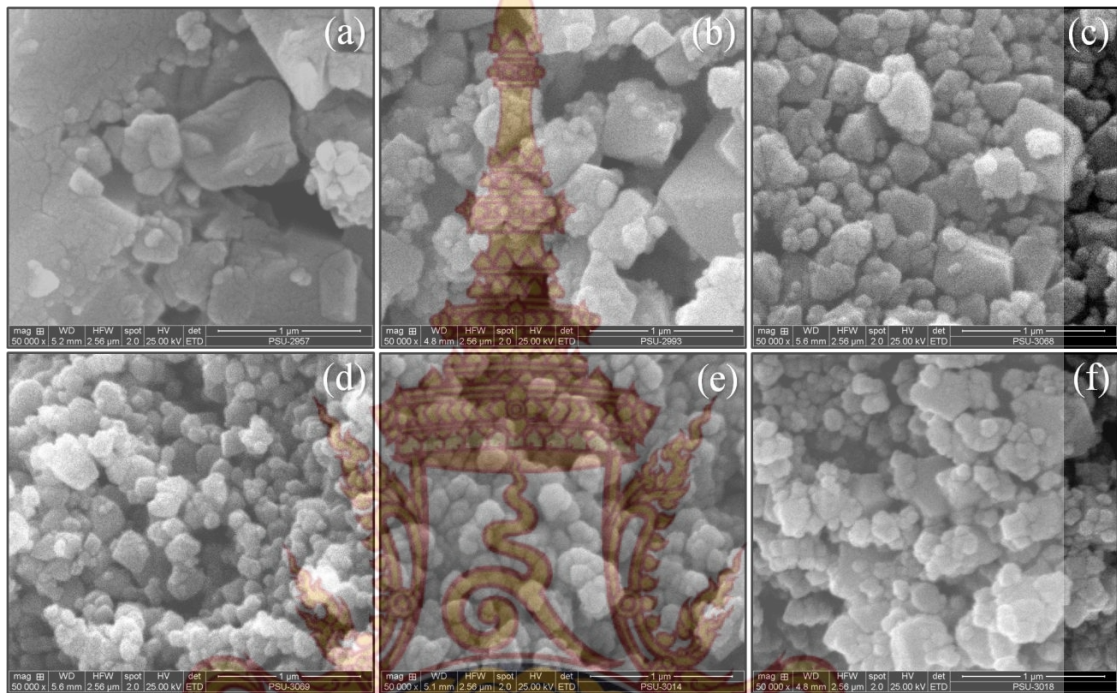
ด้วย หรือการคำนวณขนาดจากระนาบการเลี้ยวเบน (311) ของ XRD Pattern ในการวิจัยนี้ ได้ขนาดผลึกที่ประมาณ 31-45 นาโนเมตร (ตารางที่ 4.1) เนื่องจากผลึกมีแนวโน้มจะเกิดการเกาะกันเป็นคลัสเตอร์ในระดับไมโคร ซึ่งมีโอกาสเกิดได้สูงในการสังเคราะห์เฟอร์ไรต์ด้วยวิธีโซล-เจล (Chand et al., 2011) โดยสามารถสังเกตเห็นขอบและพื้นผิวที่ชัดเจน จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบกราดดังภาพที่ 4.4 ซึ่งการก่อตัวของคลัสเตอร์จะเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณคีเลตตั้งเอเจนต์ในปฏิกิริยาโซล-เจลเริ่มลดลง ขณะที่ Lattices parameters (a) และ X-ray density (d_x) คำนวณด้วยวิธีการของเรียทเวลด์แสดงดังภาพที่ 4.3 พบว่า Lattice parameter ลดลงเมื่อตัวอย่างมีเจือคอปเปอร์และแมงกานีส โดยตัวอย่าง b มีการเจือเตียวกอปเปอร์ ตัวอย่าง c มีเจือร่วมคอปเปอร์มากกว่าแมงกานีส ตัวอย่าง d เจือร่วมคอปเปอร์เท่ากับแมงกานีส ตัวอย่าง e เจือร่วมคอปเปอร์น้อยกว่าแมงกานีส และตัวอย่าง f เจือเตียวกแมงกานีส โดยเปรียบเทียบกับกรณีที่เป็นโคบอลต์เฟอร์ไรต์ปราศจากการเจือ (ตัวอย่าง a) ในกรณีตัวอย่าง d ที่คอปเปอร์เท่ากับแมงกานีส Lattice parameter จะแสดงค่าต่ำกว่าตัวอย่าง e ซึ่งเจือร่วมคอปเปอร์น้อยกว่าแมงกานีส สามารถอธิบายได้ด้วยความแตกต่างกันของรัศมีไอออนิกของสารที่เจือลงไป (Murugadoss, 2012) โดยรัศมีไอออนิกของ Mn^{2+} ไอออน (0.83\AA) มีค่าสูงกว่ารัศมีไอออนิกของ Co^{2+} ไอออน (0.78\AA) และ Cu^{2+} ไอออน (0.73\AA) (Kurmude, et al. 2013 ; Mozaffari, et al. 2014) ในทำนองเดียวกัน Lattice parameters จะลดลงเนื่องจากรัศมีไอออนิก Cu^{2+} ไอออนมีค่าเล็กที่สุด ขณะที่ X-ray density (d_x) มีพฤติกรรมที่ตรงข้ามกับ Lattice parameter (Adeela, et al. 2015)



ภาพที่ 4.3 ค่า Lattice parameter และ X-ray density ของตัวอย่าง a – f

4.2 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา

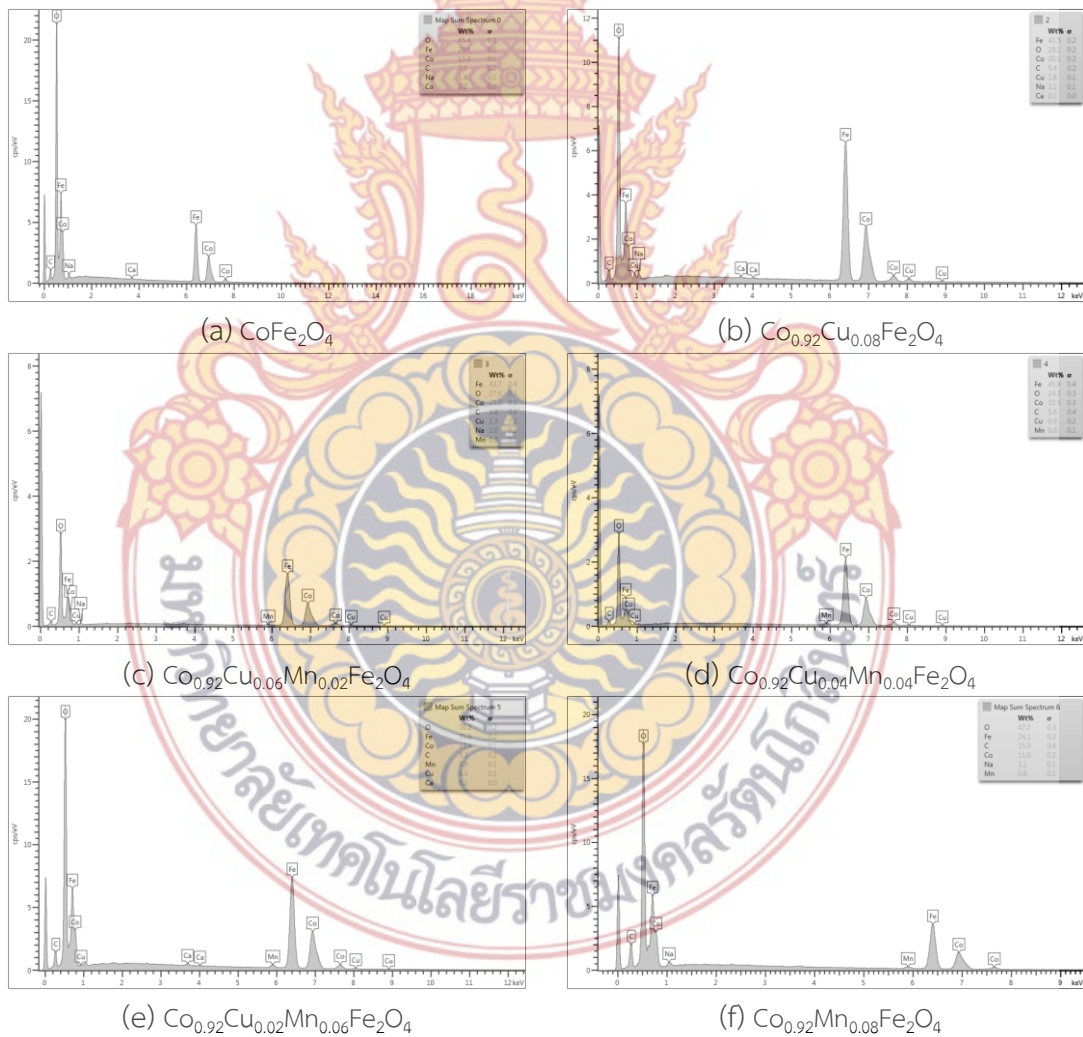
ผลการถ่ายภาพอนุภาคผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ (a) และผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์เจือคอปเปอร์และแมงกานีส (b-f) ที่สังเคราะห์ตามเงื่อนไข ตัวแปรต้นดังกล่าวข้างต้น ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ทำให้ทราบถึงลักษณะภาพร่างและขนาดอนุภาคที่สามารถสังเกตได้จากภาพที่ 4.4



ภาพที่ 4.4 ภาพถ่ายอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์จากตัวอย่าง a - f ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยายประมาณ 50000 เท่า พบการยึดเกาะกันของอนุภาคเป็นกลุ่มก้อน ที่เรียกว่า คลัสเตอร์ ลักษณะเป็นรูปทรงเหลี่ยมหลายหน้าค่อนไปทางทรงกลม สังเกตเห็นการกระจายขนาดอยู่ที่ระดับต่ำกว่า 1 ไมโครเมตรของแต่ละตัวอย่าง และสามารถสังเกตเห็นแนวโน้มการกระจายขนาดแคบลงในตัวอย่าง 4.6c, 4.6d และ 4.6e ซึ่งเป็นการเจือรวมของคอปเปอร์และแมงกานีส ต่างกับกรณีที่ปราศจากการเจือ (4.6a) ที่สามารถเห็นขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่า อย่างไรก็ตามกรณีที่เป็น การเจือเดี่ยวคอปเปอร์และเจือเดี่ยวแมงกานีสในตัวอย่าง 4.6b และ 4.6f แสดงให้เห็นการกระจายตัวที่กว้างขึ้นกว่าการเจือรวม แต่น้อยกว่ากรณีปราศจากการเจือ จากข้อมูลดังกล่าวนี้ บ่งชี้ว่าลักษณะสัณฐานวิทยาของโคบอลต์เฟอร์ไรต์เปลี่ยนแปลงสัมพันธ์กับการเจือคอปเปอร์และแมงกานีส นั่นคือการเจือรวมของคอปเปอร์และแมงกานีสนำไปสู่การเกาะกันของอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่น้อยลง ขนาดกลุ่มอนุภาคที่สังเกตได้จาก SEM มีค่าต่ำกว่า 200 นาโนเมตร ต่างจากขนาดผลึกที่คำนวณได้ จากพีคของ XRD pattern เนื่องจากการเกาะกันเป็นกลุ่มของผลึก (Aswani, et al. 2014) การเกาะกันของอนุภาคมีสาเหตุจากอันตรกิริยาของแม่เหล็กสถิต (Reddy, et al. 2015) และผลจากการบดเชิงกล (Gaffoor &

Ravinder, 2014) ในแต่ละตัวอย่าง ขณะที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักขององค์ประกอบธาตุของผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้ จากการวิเคราะห์ด้วย Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) แสดงดังภาพที่ 4.5 และสรุปปริมาณธาตุหลักในองค์ประกอบของแต่ละชั้นตัวอย่าง ดังตารางที่ 4.1 ค่าที่ได้บ่งชี้ว่ามีธาตุโคบอลต์ (Co), คอปเปอร์ (Cu), แมงกานีส (Mn), ไอรอน (Fe) และออกซิเจน (O) กับธาตุอื่น ๆ เจือปน ได้แก่ คาร์บอน (C), โซเดียม (Na) และแคลเซียม (Ca) ซึ่งไม่ปรากฏให้เห็นจากการวิเคราะห์เฟสด้วยเครื่อง XRD เพราะมีปริมาณที่น้อยมาก สำหรับคาร์บอนที่เจือปนมีความเป็นไปได้ว่าเกิดขึ้นในกระบวนการแคลไซน์ เพราะก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถูกทำให้สลายตัวระหว่างการก่อตัวของผลึก (Romero & Laserna, 1998) ขณะที่โซเดียมและแคลเซียมอาจจะเกี่ยวข้องกับกระบวนการบดที่สึกและครกตำจากหินแกรนิต ซึ่งมีองค์ประกอบของโซเดียมและแคลเซียมอยู่ (Srinivasa & Venkatesh, 2015) ตัวอย่างทั้งหมดแสดงสัดส่วนของโคบอลต์และไอรอนด้วยค่าใกล้เคียงกับ 1:2 ซึ่งเป็นสัดส่วนที่ต้องการในการผลิตโคบอลต์เฟอร์ไรต์



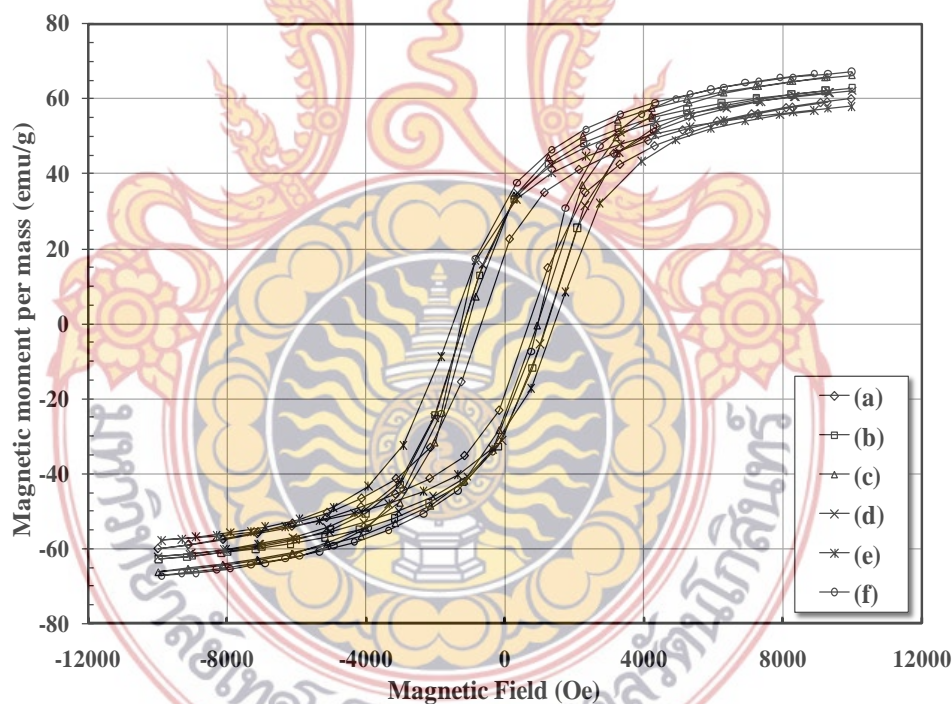
ภาพที่ 4.5 EDX Spectra ของนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์เจือคอปเปอร์และแมงกานีส

ตารางที่ 4.1 สรุปรูปปริมาณธาตุหลักในองค์ประกอบของแต่ละตัวอย่าง

ชื่อตัวอย่าง	สูตรองค์ประกอบธาตุ	ปริมาณธาตุในองค์ประกอบ (%wt)				
		Co	Cu	Mn	Fe	O
a	CoFe_2O_4	15.9	-	-	29.6	45.4
b	$\text{Co}_{0.92}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4$	20.1	1.8	-	43.5	28.1
c	$\text{Co}_{0.92}\text{Cu}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_2\text{O}_4$	21.3	1.3	0.3	43.7	27.6
d	$\text{Co}_{0.92}\text{Cu}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{Fe}_2\text{O}_4$	22.5	0.9	0.8	45.9	24.3
e	$\text{Co}_{0.92}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.06}\text{Fe}_2\text{O}_4$	17.4	0.4	0.9	35.6	36.2
f	$\text{Co}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4$	11.0	-	0.8	24.1	47.2

4.3 ผลการวัดฮีสเทอรีซิสลูป

กราฟฮีสเทอรีซิสลูปของผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ (a) และผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์เจือคอปปเปอร์และแมงกานีส (b-f) ที่สังเคราะห์ตามเงื่อนไขตัวแปรต้นดังกล่าวข้างต้น วัดด้วยเทคนิค VSM แสดงดังภาพที่ 4.6 และสรุปผลในตารางที่ 4.2



ภาพที่ 4.6 กราฟฮีสเทอรีซิสลูปของผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์

ตารางที่ 4.2 สมบัติเชิงแม่เหล็กของผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ของแต่ละตัวอย่าง

ชื่อตัวอย่าง	สัดส่วนองค์ประกอบธาตุ	Crystallite size (nm)	Saturation Magnetization (emu/g)	Coercive field (Oe)	Squareness
a	CoFe ₂ O ₄	44.86	60.09	641	0.32
b	Co _{0.92} Cu _{0.08} Fe ₂ O ₄	31.02	62.83	1169	0.46
c	Co _{0.92} Cu _{0.06} Mn _{0.02} Fe ₂ O ₄	35.06	66.22	942	0.45
d	Co _{0.92} Cu _{0.04} Mn _{0.04} Fe ₂ O ₄	43.24	62.22	1194	0.48
e	Co _{0.92} Cu _{0.02} Mn _{0.06} Fe ₂ O ₄	39.43	58.00	1458	0.50
f	Co _{0.92} Mn _{0.08} Fe ₂ O ₄	37.05	67.28	1257	0.48

พิจารณาสมบัติเชิงแม่เหล็กของสารตัวอย่าง (ตารางที่ 4.2) โดยวิเคราะห์ค่าที่ได้จากกราฟฮิสเทอรีซิสลูป จากเครื่อง VSM กอปรกับลักษณะพิกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่บอกเฟสแม่เหล็ก และลักษณะทางสัณฐานวิทยา พบว่าลักษณะของกราฟฮิสเทอรีซิสลูปบ่งถึงสภาวะแม่เหล็กแบบเฟอร์รี (Rakshit, et al. 2015) จากการเกาะกันเป็นคลัสเตอร์ (Cluster) ของแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ที่สามารถเห็นในภาพที่ 4.4 และการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในภาพที่ 4.5 โดยไอออนชนิดต่าง ๆ มีผลรวมของโมเมนต์แม่เหล็กเชิงสปิน (Spin magnetic moment) กับโมเมนต์แม่เหล็กเชิงออร์บิทัล (Orbital magnetic moment) หรือเรียกอีกชื่อว่า บอห์รแมกนีตอน (Bohr magneton, μ_B) แตกต่างกัน เมื่อมีการให้สนามแม่เหล็กภายนอก ไอออนของธาตุแต่ละชนิดในสารตัวอย่างจะมีการตอบสนองแตกต่างกัน จนมีสภาวะแม่เหล็กแบบเฟอร์รี ที่มีค่าโมเมนต์แม่เหล็กสุทธิในทิศทางใดทางหนึ่ง ส่วนใหญ่มักพบสภาวะแม่เหล็กแบบดังกล่าว ในวัสดุเซรามิกส์ที่ประกอบด้วยกลุ่มเหล็กออกไซด์ ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่าแมกนีโตเซชันอิมิตัว โดยผลจากกราฟแสดงให้เห็นว่าการเจือเดี่ยวหรือเจือร่วมของคอปเปอร์และแมงกานีส (ตัวอย่าง b-f) ทำให้แมกนีโตเซชันอิมิตัวมีค่าสูงกว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ปราศจากการเจือ (ตัวอย่าง a) เช่นเดียวกับค่าลบล้างทางแม่เหล็กและ Squareness โดยมีค่าแมกนีโตเซชันอิมิตัวสูงสุดในกรณีการเจือร่วมคอปเปอร์มากกว่าแมงกานีส (c) คือ 66.22 emu/g และลดลงตามปริมาณแมงกานีสที่เพิ่มขึ้นสอดคล้องกับงานของ Koseoglu และคณะ (Koseoglu, et al. 2012) ที่เจือเดี่ยวแมงกานีส และการเจือเดี่ยวด้วยแมงกานีสในงานวิจัยนี้ให้ได้ค่าแมกนีโตเซชันอิมิตัวสูงกว่าการเจือเดี่ยวด้วยคอปเปอร์ และสูงที่สุดของสารตัวอย่างทั้งหมด เนื่องจากความเป็นสปินของ Mn²⁺ ไอออนสูง (5 B.M.) และสูงกว่า Cu²⁺ ไอออน (1 B.M.) ตามความสัมพันธ์ดังสมการที่ (4.1) (Chakrabarty, et al. 2015)

$$\mu_B = \frac{M \times M_s}{5585} \quad (4.1)$$

เมื่อ μ_B คือ บอห์รแมกนีตอน (หน่วยเป็น B.M.)

M_s คือ แมกนีโตเซชันอิมิตัว

M คือ น้ำหนักโมเลกุลของสาร

ดังนั้นการเจือร่วมระหว่างไอออนที่มีค่าบอร์แมกนีตอนแตกต่างกันทำให้เกิดความไม่แน่นอนของ โมเมนต์แม่เหล็กสุทธิ สอดคล้องกับ ข้อมูลการที่วิเคราะห์ได้จากฮิสเทอรีซิสลูป ว่ามีความไม่เป็นเชิงเส้นของค่าขนาดผลึก (Crystallite size) ซึ่งมีเหตุผลมาจากการเชื่อมต่อระหว่าง A ไซด์กับ B ไซด์ ด้วยออกซิเจนมีการบิดเบี้ยว อันตรกิริยาทางแม่เหล็กลดลง และเกิดความไม่เป็นระเบียบของสปิน (Jadhav, et al. 2015) ส่วนค่าสลับล้างทางแม่เหล็กมีค่าน้อยที่สุดในกรณีการเจือร่วมที่มีคอปเปอร์ มากกว่าแมงกานีส คือ 942 Oe และเพิ่มขึ้นตามปริมาณของแมงกานีส ซึ่งโดยธรรมชาติ Cu^{2+} ไอออน จะมีสภาวะแม่เหล็กแบบไดอะแมกเนติก (Diamagnetism) หากเป็นการฟอร์มตัวเป็นคอปเปอร์เฟอร์ไรต์ (Copper ferrite) จะทำให้ได้ค่าสลับล้างทางแม่เหล็กที่ต่ำ (Muthurani, et al. 2010) แต่ งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าการเจือตัวของคอปเปอร์ทำให้ค่าสลับล้างทางแม่เหล็กของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ เพิ่มขึ้น และหากเป็นการเจือร่วมกับแมงกานีส ค่าสลับล้างทางแม่เหล็กจะลดลงตามปริมาณคอปเปอร์ ที่เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับงานของ Balavijayalakshmi และคณะ (Balavijayalakshmi, et al. 2012) ที่เจือตัวคอปเปอร์ในโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ซึ่งเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างโดเมน (Domain structure) ขนาด และ anisotropy ของผลึก แต่ค่าที่ได้ในงานวิจัยนี้สูงกว่าค่าในงานของ Balavijayalakshmi ซึ่งเป็นอิทธิพลจากเจือร่วมกับแมงกานีส เพราะการเจือตัวด้วยแมงกานีสทำให้ ได้ค่าสลับล้างทางแม่เหล็กสูงกว่าการเจือตัวด้วยคอปเปอร์ ส่วนค่า Squariness แสดงให้เห็นว่าการ เจือตัวหรือเจือร่วม ทำให้ฮิสเทอรีซิสลูปกว้างขึ้นนำไปสู่คุณสมบัติของแม่เหล็กฮาร์ด (Hard magnetic) ขึ้น โดยฮาร์ดที่สุดเมื่อเป็นการเจือร่วมของแมงกานีสมากกว่าคอปเปอร์ ทำนองเดียวกับ ค่าสลับล้างทางแม่เหล็ก



บทที่ 5

บทสรุป

จากการวิเคราะห์ผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่เจือเดี่ยวและเจือร่วมของคอปเปอร์กับแมงกานีสที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ใช้กาบน้ำเป็นคิเลตตั้งเอเจนต์ ตามเงื่อนไขตัวแปรต้นเป็นความแตกต่างของปริมาณธาตุทั้งสองในกรณีที่เจือเดี่ยว และกรณีเจือร่วมที่ไม่เท่ากันหรือเท่ากัน นำมาสู่ข้อสรุปของการทำวิจัยดังนี้

5.1 ผลการศึกษาเฟสของผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์

จากพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สามารถประเมินเบื้องต้นได้ว่า การสังเคราะห์ตามเงื่อนไขสัดส่วน ปริมาณ การเจือร่วมของคอปเปอร์และแมงกานีส ปรากฏเพียงพีคที่แสดงเฟสของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ไม่ปรากฏพีคที่แสดงถึงการเจือปนของเฟสอื่นๆ รวมทั้งเฟสที่บอกถึงการมีอยู่ของคอปเปอร์หรือแมงกานีส ขนาดผลึกที่คำนวณได้ประมาณ 31-45 นาโนเมตร ขณะที่ Lattices parameters ลดลงเมื่อตัวอย่างมีการเจือคอปเปอร์และแมงกานีส ขณะที่ X-ray density (d_x) มีพฤติกรรมที่ตรงข้ามกับ Lattice parameter

5.2 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและองค์ประกอบธาตุ

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบการยึดเกาะกันของอนุภาคเป็นกลุ่มก้อน ที่เรียกว่า คลัสเตอร์ ลักษณะเป็นรูปทรงเหลี่ยมหลายหน้า และสามารถสังเกตแนวโน้มการกระจายขนาดแคบลง เมื่อมีการเจือร่วมของคอปเปอร์และแมงกานีส ต่างกับกรณีที่ปราศจากการเจือที่สามารถเห็นขนาดอนุภาคที่กว้างกว่า อย่างไรก็ตามกรณีที่เป็นการเจือคอปเปอร์หรือแมงกานีสเพียงอย่างเดียวอย่างใดอย่างหนึ่ง แสดงให้เห็นว่าการกระจายตัวที่กว้างกว่าการเจือร่วมแต่แคบกว่าปราศจากการเจือ บ่งชี้ว่าลักษณะสัณฐานวิทยาของโคบอลต์เฟอร์ไรต์เปลี่ยนแปลงสัมพันธ์กับการเจือคอปเปอร์และแมงกานีส นั่นคือการเจือร่วมของคอปเปอร์และแมงกานีสนำไปสู่การเกาะกันของอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่น้อยลง ขณะที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักขององค์ประกอบธาตุของผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ได้ บ่งชี้ว่ามีธาตุโคบอลต์ (Co), คอปเปอร์ (Cu), แมงกานีส (Mn), ไอรอน (Fe) และออกซิเจน (O) กับธาตุอื่น ๆ เจือปนในปริมาณน้อย

5.3 ผลการวัดฮิสเทอรีซิสลูป

วิเคราะห์ค่าที่ได้จากกราฟฮิสเทอรีซิสลูป บอกถึงสถานะแม่เหล็กประเภทเฟอโรรี ที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว ค่าลบล้างทางแม่เหล็กและ Squariness ตามความแตกต่างของปริมาณธาตุทั้งสองในกรณีที่เจือเดี่ยว และกรณีเจือร่วมที่ไม่เท่ากันหรือเท่ากัน กราฟที่ได้แสดงให้เห็นว่าการเจือเดี่ยวหรือเจือร่วมของคอปเปอร์และแมงกานีส ทำให้แมกนีไทเซชันอิ่มตัวมีค่าสูงกว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ปราศจากการเจือ เช่นเดียวกับค่าลบล้างทางแม่เหล็กและ Squariness โดยมีค่า

แมงกานีสที่เพิ่มขึ้น วสูงที่สุดในกรณีการเจือร่วม คอปเปอร์มากกว่าแมงกานีส และลดลงตามปริมาณแมงกานีสที่เพิ่มขึ้น ส่วนค่าลบข้างทางแม่เหล็กมีค่าน้อยที่สุดในกรณีการเจือร่วมที่มีคอปเปอร์มากกว่าแมงกานีส และเพิ่มขึ้นตามปริมาณ คอปเปอร์ที่ลดลง ส่วนค่า Squareness แสดงให้เห็นว่าการเจือเดี่ยวหรือเจือร่วมทำให้อิสเทอริซิสลู่กว้างขึ้นนำไปสู่คุณสมบัติของแม่เหล็กแบบฮาร์ดเล็กน้อย

5.4 ข้อเสนอแนะ

การสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์เจือคอปเปอร์และแมงกานีสด้วยวิธีการโซล-เจล ใช้กาวน้ำซึ่งผลิตจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ หาซื้อได้ตามร้านค้าทั่วไป มีราคาถูกและลดขั้นตอนกระบวนการเตรียมเจลเพื่อสะดวกในการศึกษาสมบัติการเจือ ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าสามารถสังเคราะห์ได้เฟสของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ อย่างไรก็ตามได้มีการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบ ธาตุอย่างละเอียด พบว่ามีการเจือปนของคลอรีน (ไดอะแมกนีติก) โซเดียม (พาราแมกนีติก) และแคลเซียม (ไดอะแมกนีติก) ด้วย แต่น้อยมาก เมื่อเทียบกับคอปเปอร์และแมงกานีสที่เป็นธาตุเจือหลัก อย่างไรก็ตามสิ่งเจือปนเหล่านี้อาจเป็นปัจจัยส่งผลกระทบต่อสมบัติเชิงแม่เหล็ก และความไม่เป็นเชิงเส้นของข้อมูลข้างต้น ที่ยังไม่สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวดักคลื่นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าได้ หรือเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์คอมโพสิตระดับนาโน จึงมีข้อเสนอแนะที่จะพัฒนาโคบอลต์เฟอร์ไรต์ด้วยการเจือเดี่ยวหรือเจือร่วมด้วยธาตุทรานซิชันที่แจ่มแจ้งปริมาณการเจือ ให้มีความละเอียด มากขึ้น เพื่อให้ได้ ข้อมูลการเปรียบเทียบ เชิงปริมาณที่ชัดเจน และศึกษาเพิ่มเติมสมบัติการตอบสนองต่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า และความเป็นไปได้ที่จะสังเคราะห์คอมโพสิตระดับนาโนต่อไป



บรรณานุกรม

- กฤษณา แจ่มกมลกุลชัย และ ปรีดา พิมพ์ขาวขำ . “เฟอร์ไรท์ (Ferrites).” โลหะ วัสดุ และแร่. 2-1 (2532) : 63-69.
- ธรณินทร์ ไชยเรืองศรี . จุลทรรศนศาสตร์อิเล็กทรอนิกส์แบบส่องผ่านพื้นฐาน สำหรับโลหะวิทยาและวัสดุศาสตร์. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2555.
- วีรศักดิ์ อุดมกิจเดชา . เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์ : ทฤษฎีและหลักการทำงานเบื้องต้น . กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2543.
- ศุภสโรช หมั่นสิทธิ . ฟิสิกส์ของวัสดุ. กรุงเทพฯ : บริษัท พิมพ์ดี จำกัด, 2537.
- อนุชิต ฮันเย็ก . “สมบัติเชิงกลและแม่เหล็กไฟฟ้าของพอลิเมอร์คอมโพสิตที่ผสมโคบอลต์เฟอร์ไรต์.” วิทยานิพนธ์ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต , สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ , มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์, 2556.
- Adeela, N. Maaz, K., Khan, U., Karim, S., Nisar, A., Ahmad, M., Ali, G., Han, X.F., Duan, J.L. & Liu, J. “Influence of manganese substitution on structural and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles.” **Journal of Alloys and Compounds.** 639 (2015) : 533-540.
- Ahmad, I., Abbas, T., Islam, M.U. & Maqsood, A. “Study of cation distribution for Cu-Co nanoferrites synthesized by sol-gel method.” **Ceramics International.** 39 (2013) : 6735-6741.
- Ai, L., & Jiang, J. “Influence of annealing temperature on the formation, microstructure and magnetic properties of spinel nanocrystalline cobalt ferrites.” **Current Applied Physics.** 10 (2010) : 284-288.
- Akl, J., Ghaddar, T., Ghanem, A., & El-Rassy, H. “Cobalt ferrite aerogels by epoxide sol-gel addition: efficient catalysts for the hydrolysis of 4-nitrophenyl phosphate.” **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.** 312 (2009) : 18-22.
- Arabi, H. & Ganjali, F. “Structural and Magnetic Properties of Cobalt and Manganese Doped Ni-Ferrite Nanoparticles.” **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism.** 26 (2013) : 1031-1035.
- Assar, S.T. & Abosheisha, H.F. “Structure and magnetic properties of Co-Ni-Li ferrites synthesized by citrate precursor method.” **Journal of Magnetism and Magnetic Materials.** 324 (2012) : 3846-3852.
- Aswani, T. Manjari, V.P., Babu, B., Begum, Sk.M., Sundari, G.R., Ravindranadh, K. & Ravikumar, R.V.S.S.N. “Spectral characterization of undoped and Cu^{2+} doped CdO nanopowder.” **Journal of Molecular Structure.** 1063 (2014) : 178-183.
- Balavijayalakshmi, J., Suriyanarayanan, N. & Jayaprakash, R. “Influence of copper on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles.” **Material Letters.** 81 (2012) : 52-54.

- Briceno, S., Castillo, H.D., Sagredo, V., Escamilla, W.B. & Silva, P. "Structural, Catalytic and magnetic properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$." **Applied Surface Science**. 263 (2012) : 100-103.
- Chakrabarty, S., Dutta, A. & Pal, M. "Enhanced magnetic properties of doped cobalt ferrite nanoparticles by virtue of cation distribution." **Journal of Alloys and Compounds**. 625 (2015) : 216-223.
- Chand, M., Kumar, A., Annveer, Kumar, S., Shankar, A. & Pant, R.P. "Investigations on $\text{MnxZn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.1, 0.3$ and 0.5) nanoparticles synthesized by sol-gel and co-precipitation methods." **Indian Journal of Engineering & Materials Science**. 18 (2011) : 385-389.
- Cojocariu, A.M., Soroceanu, M., Hrib, L, Nica, V. & Caltun, O.F. "Microstructure and magnetic properties of substituted (Cr, Mn) – cobalt ferrite nanoparticles." **Materials Chemistry and Physics**. 135 (2012) : 728-732.
- Cui, H., Jia, Y., Ren, W., & Wang, W. "Facile and ultra large scale synthesis of nearly monodispersed CoFe_2O_4 nanoparticles by a low temperature sol-gel route." **Journal of Sol-Gel Science Technology**. 55 (2010) : 36-40.
- Dimitriev, Y., Ivanova, Y., & Iordanova, R. "History of sol-gel science and technology." **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**. 43 (2008) : 181-192.
- Dodrill, B. C. "Magnetic Media: Measurements with a VSM." <http://www.lakeshore.com>
- Gafoor, A. & Ravinder, D. "Characterization of nano-structured nickel-cobalt ferrites synthesized by citrate-gel auto combustion method." **Journal of Engineering research and applications**. 4 (2014) : 73-79.
- Goldman, A. **Modern Ferrite Technology (2nd ed)**. Pittsburgh, USA. : Springer, 2006.
- Gopalan, E. V., Joy, P. A., Al-Omari, I. A., Kumar, D. S., Yoshida, Y., & Anantharaman, M. R. "On the structural, magnetic and electrical properties of sol-gel derived nanosized cobalt ferrite." **Journal of Alloys and Compounds**. 485 (2009) : 711-717.
- Hashim, M., Alimuddin, Kumar, S., Koo, B.H., Shirsath, S.E., Mohammed, E.M., Shah, J., Kotnala, R.K., Choi, H.K., Chung, H. & Kumar, R. "Structural, electrical and magnetic properties of Co-Cu ferrite nanoparticles." **Journal of Alloys and Compounds**. 518 (2012) : 11-18.
- Huixia, F., Baiyi, C., Deyi, Z., Jianqiang, Z. & Lin, T. "Preparation and characterization of the cobalt ferrite nano-particles by reverse coprecipitation." **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 356 (2014) : 68-72.

- Hunyek, A. & Sirisathitkul, C. "Electromagnetic and dynamic mechanical properties of extruded cobalt ferrite polypropylene composite." **Polymer-Plastics Technology and Engineering**. 50 (2011) : 593-598.
- Hunyek, A., Sirisathitkul, C., Harding, P. & Harding, D.J. "Structural and magnetic properties of cobalt ferrite synthesized using sol-gel techniques." **Materials Science-Poland**. 30 (2012) : 278-281.
- Hunyek, A. & Sirisathitkul, C. "Variation in magnetic properties of sol-gel synthesized cobalt ferrites." **Materials and technology**. 47 (2013) : 137-140.
- Jadhav, P., Patankar, K., Mathe, V, Tarwal, N.L., Jang, J.H. & Puri, V. "Structural and magnetic properties of $Ni_{0.8}Co_{0.2-2x}Cu_xMn_xFe_2O_4$ spinel ferrites prepared via solution combustion route." **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 385 (2015) : 160-165.
- Jiles, D. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**. London, UK. : Chapman & Hall, 1996.
- Koseoglu, Y., Alan, F., Tan, M., Yilgin, R. & Ozturk, M. "Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles." **Ceramics International**. 38 (2012) : 3625-3634.
- Kurmude, D.V., Barkule, R.S., Raut, A.V., Shengule, D.R. & Jadhav, K.M. "X-ray diffraction and cation distribution studies in zinc-substituted nickel ferrite nanoparticles." **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**. 27 (2013) : 547-553.
- Mathew, D. S., & Juang, R. S. "An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions." **Chemical Engineering Journal**. 129 (2007) : 51-65.
- Mozaffari, M., Amighian, J. & Darsheshdar, E. "Magnetic and structural studies of nickel-substituted cobalt ferrite nanoparticles, synthesized by the sol-gel method." **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 350 (2014) : 19-22.
- Murugadoss, G. "Luminescence properties of co-doped ZnS:Ni, Mn and ZnS:Cu, Cd nanoparticles." **Journal of Luminescence**. 132 (2012) : 2043-2048.
- Muthurani, S., Balaji, M., Gautam, S., Chae, K.H., Song, J.H., Padiyan, D.P. & Asokan, K. "Magnetic and humidity sensing properties of nanostructured $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ synthesized by auto combustion technique." **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. 11 (2010) : 5850-5855.
- Qin, R., Li, F., Liu, L., & Jiang, W. "Synthesis of well-dispersed $CoFe_2O_4$ nanoparticles via PVA-assisted low-temperature solid state process." **Journal of Alloys and Compounds**. 482 (2009) : 508-511.

- Rakshit, R., Pal, M, Mandal, M. & Mandal, K. "Charge transfer mediated magnetic response of cobalt ferrite nanoparticles." **Materials Letters**. 151 (2015) : 64-67.
- Raut, A.V., Barkule, R.S., Shengule, D.R. & Jadhav, K.M. "Synthesis, structural investigation and magnetic properties of Zn²⁺ substituted cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol-gel auto-combustion technique." **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 87-92 (2014) : 358-359.
- Reddy, Ch.V., Byon, C., Narendra, B., Baskar, D., Srinivas, G., Shim, J. & Vattikuti, S.V.P. "Investigation of structural, thermal and magnetic properties of cadmium substituted cobalt ferrite nanoparticles." **Superlattices and Microstructures**. 82 (2015) : 165-173.
- Romero, D. & Laserna, J.J. "Surface and tomographic distribution of carbon impurities in photonic-grade silicon using laser-induced breakdown spectrometry." **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. 13 (1998) : 557-560.
- Sajjia, M., Oubaha, M., Prescott, T., & Olabi, A.G. "Development of cobalt ferrite powder preparation employing the sol-gel technique and its structural characterization." **Journal of Alloys and Compounds**. 506 (2010) : 400-406.
- Sanpo, N., Berndt, C.C., Wen, C. & Wang, J. "Transition metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles for biomedical applications." **Acta Biomaterialia**. 9 (2013) : 5830-5837.
- Sathishkumar, G., Venkataraju, C. & Sivakumar, K. "Effect of nickel on the structural and magnetic properties of nano structured CoZnFe₂O₄." **Journal of materials science: materials in electronics**. 22 (2011) 1715-1724.
- Silva, J.B., Brito, W., & Mohallem, N.D.S. "Influence of heat treatment on cobalt ferrite ceramic powders." **Materials Science and Engineering B**. 112 (2004) : 182-187.
- Srinivasa, C.H. & Venkatesh, Dr. "Optimization of granite powder used as partial replacement to cement in the design of ready mix concrete of M20 grade using IS10262:2009." **International Journal of Engineering Research & Technology**. 4 (2015) : 104-111.
- Toksha, B. G., Shirsath, S. E., Patange, S. M., & Jadhav, K. M. "Structural investigations and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by sol-gel auto combustion method." **Solid State Communications**. 147 (2008) : 479-483.
- Young, S. K. "Overview of Sol-Gel Science and Technology."
<http://www.arl.army.mil/arlreports/2002/ARL-TR-2650.pdf>.



ประวัติผู้วิจัย

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคล
น่าน

ประวัติผู้วิจัย

1. ชื่อ - นามสกุล ดร.อนุชิต ฮันเย็ก

2. ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์

3. หน่วยงานที่สามารถติดต่อได้

สาขาศึกษาทั่วไป คณะศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์
วิทยาเขตวังไกลกังวล โทร.032-618500 ต่อ 4053

E-mail: Anuchit.hun@rmutr.ac.th ; ahunyek@gmail.com

4. ประวัติการศึกษา

ชื่อปริญญา (สาขาวิชา)	ชื่อสถาบัน (ประเทศ)	ปี พ.ศ.
ปร.ด. (ฟิสิกส์)	มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์ (ไทย)	พ.ศ. 2556
วท.ม. (ฟิสิกส์พอลิเมอร์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ (ไทย)	พ.ศ. 2550
วท.บ. (ศึกษาศาสตร์) (ฟิสิกส์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ (ไทย)	พ.ศ. 2545

5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ นอกเหนือจากการศึกษา

- 5.1 การเตรียมวัสดุแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ด้วยวิธีโซล-เจล
- 5.2 การสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตของแม่เหล็กและพอลิเมอร์
- 5.3 กระบวนการศึกษาสมบัติทางรีโอโลยีของพอลิเมอร์หลอม

6. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัย

- 6.1 การพัฒนาวัสดุดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจากคอมโพสิตของโคบอลต์เฟอร์ไรต์และพอลิไพโรไฟลีน (2553)
หน่วยงานที่ให้ทุน : ศูนย์วิจัยร่วมเฉพาะทางด้านส่วนประกอบฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น สัญญาเลขที่ CPN-R&D 01-09-52-EF
- 6.2 การศึกษาสมบัติเชิงกายภาพของวัสดุคอมโพสิตของแม่เหล็กและพอลิเมอร์ (2554)
หน่วยงานที่ให้ทุน : สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ สัญญาเลขที่ WU54102