

อิทธิพลความเข้มข้นสารเมือกจากเมล็ดแมงลักต่อพารามิเตอร์ทางแม่เหล็กของอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล

Influence of Hairy Basil Seed Mucilage Concentrations on Cobalt Ferrite Nanoparticle Magnetic Parameters Synthesized by the Sol-Gel Method

อนุชิต ฮันเย็ก^{1*}
Anuchit Hunyek^{1*}

Received: 23 April 2023

Revised: 12 June 2023

Accepted: 4 July 2023

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ต้องการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์โดยใช้สารเมือกจากเมล็ดแมงลักเป็นสารที่เล็ดด้วยวิธีโซล-เจล ศึกษาผลของความเข้มข้นสารเมือกที่มีต่อค่าพารามิเตอร์ทางแม่เหล็กได้แก่ ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (Ms) ค่าแมกนีไทเซชันคงค้าง (Mr) ค่าลบล้างทางแม่เหล็ก (Hc) และค่า Squareness นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสิ้นสุดปฏิกิริยาโซล-เจลตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วย TGA แล้วกำหนดอุณหภูมิแคลไซน์เพื่อเตรียมตัวอย่างที่ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 ชั่วโมง ผลการทดสอบ XRD ปรากฏเฟสของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สมบูรณ์เมื่อมีระดับความเข้มข้น 20% ขึ้นไป ภาพถ่ายจากกล้อง SEM แสดงลักษณะตัวอย่างเป็นเกล็ดและกลายเป็นคลัสเตอร์ใหญ่ขึ้นตามระดับความเข้มข้น ส่วนกราฟฮิสเทอรีซิสลูปที่วัดด้วยเทคนิค VSM ใช้วิเคราะห์หาค่าพารามิเตอร์ทางแม่เหล็ก พบค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวที่ดีที่สุดเป็น 71.41 emu/g และค่า Squareness เป็น 0.47 ที่ระดับความเข้มข้นของสารที่เล็ด 25%

คำสำคัญ: โคบอลต์เฟอร์ไรต์ สารเมือกจากเมล็ดแมงลัก โซล-เจล

¹สาขาวิชาศึกษาทั่วไป-วิทยาศาสตร์ (ฟิสิกส์) คณะศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์ วิทยาเขตวังไกลกังวล ประจวบคีรีขันธ์ ประเทศไทย 77110

¹Program of General Education - Science (Physics), Faculty of Liberal Arts, Rajamangala University of Technology Rattanakosin, Wang Klai Kangwon Campus, Prachuap Khiri Khan, Thailand 77110

*ผู้รับผิดชอบประสานงาน (Corresponding author) e-mail: anuchit.hun@rmutr.ac.th

ABSTRACT

In this work, the desire to synthesize cobalt ferrite nanoparticles. Using the sol-gel technique with basil seed mucilage as a chelating agent. Study of the correlation between the gel concentration and magnetic parameters such as saturated magnetization (M_s), remanence magnetization (M_r), coercivity (H_c), and squareness. The final product of the sol-gel reaction is used to measure thermal behavior with TGA. The calcine temperature was then set to prepare the samples at 600°C for 10 hours. The cobalt ferrite phase is fully visible in the XRD pattern when the gel concentration is 20% or higher. The sample shows up as a flake in the SEM image and transforms into a larger cluster as the gel concentration increases. The hysteresis loop curve was measured using the VSM technique, which is used to investigate magnetic properties. The best saturation magnetization was measured at 71.41 emu/g, and squareness is 0.47 with a 25% chelating concentration.

Keywords: Cobalt ferrite; Hairy basil seed mucilage; Sol-gel

บทนำ

เฟอร์ไรต์ (Ferrites) มีคุณสมบัติทางแม่เหล็กที่น่าสนใจเช่นค่าลบล้างทางแม่เหล็ก (Coercivity) ต่ำ มีฮิสเทอรีซิสลูป (Hysteresis loop) แคบเนื่องจากเกิดการแมกนีโตซ์และดีแมกนีโตซ์ได้ง่ายตามสนามแม่เหล็ก ภายนอกมีความต้านทานทางไฟฟ้าสูงมีการสูญเสียพลังงานจากกระแสเอ็ดดี้ (Eddy current) น้อย [1] รวมถึงความเสถียรทางกายภาพและทางเคมีที่ดี [2] จึงนิยมใช้ผลิตหัวอ่านเขียนข้อมูลฮาร์ดดิสก์และเป็นแกนหม้อแปลงความถี่สูง [3] มีโครงสร้างการจัดเรียงออกซิเจนชนิดที่สี่ชนิดลูกบาศก์แบบสปินเนล [4] ที่มีสูตรเป็น $MeFe_2O_4$ โดย Me เป็นไอออนของโลหะที่มีเวเลนซ์ 2+ เช่น Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , และ Zn^{2+} เป็นต้น ส่วน Fe ในสูตรเดียวกันมีเวเลนซ์เป็น 3+ โดยไอออนของ Me^{2+} และ Fe^{3+} ในโครงสร้างแบบสปินเนลมีไซต์การเชื่อมต่อของแกนผลึก (Crystallographic sites) 2 ไซต์คือเตตระฮีดรอลไซต์ (Tetrahedral sites) และออกตะฮีดรอลไซต์ (Octahedral sites) หรือ A และ B ไซต์ตามลำดับการจัดเรียงตัวภายในไซต์ของ Me และ Fe ทำให้เกิดเฟอร์ไรต์ที่มีโครงสร้างแบบสปินเนลแตกต่างกันเช่นโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ($CoFe_2O_4$) และนิเกิลเฟอร์ไรต์ ($NiFe_2O_4$) มีโครงสร้างแบบอินเวอร์สสปินเนล (Inverse spinels) ขณะที่ซิงค์เฟอร์ไรต์ ($ZnFe_2O_4$) มีโครงสร้างแบบนอร์มอลสปินเนล (Normal spinels) สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย เช่นการใช้เป็นตัวนำส่งยาตรงเป้าหมาย (Target drug delivery) [5] ใช้เป็นสารแยกความแตกต่างเพื่อเพิ่มความคมชัดของภาพ MRI (MRI contrast agent) และการบำบัดมะเร็งด้วยวิธีทางร้อน (Hyperthermia) [6] หรือสารต้านเนื้องอกและแยกโปรตีน (Antitumor and protein separation) [7] เป็นต้น

วิธีโซล-เจล (Sol-gel method) เป็นเทคนิคสำคัญในการผลิตวัสดุอนุโนวัสดุอนินทรีย์วัสดุคอมโพสิตของอินทรีย์และอนินทรีย์ เป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่มีประสิทธิภาพสูง ปฏิกิริยาที่เกิดในกระบวนการทำให้ได้โครงข่ายของสารอนินทรีย์หลากหลายรูปแบบ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความเสถียรและบริสุทธิ์สูง สามารถควบคุมขนาดอนุภาคความพรุนหรือความหนาได้ กระบวนการเริ่มจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) ที่เร็วมากทำให้เกิดตะกอนจึงต้องป้องกันไม่ให้

เกิดตะกอนเร็วเกินไป โดยทำให้เป็นโซลหรือเจลก่อนด้วยการเติมลิแกนด์อินทรีย์เพื่อทำหน้าที่เป็นสารคีเลต ช่วยให้การไฮโดรไลซิสและการควบแน่นเกิดขึ้นอย่างช้าๆ

สำหรับสารคีเลตเป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติหรือจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ที่มีความเข้มข้นขึ้นอยู่กับความยาวหรือจำนวนของสายโซ่พอลิเมอร์ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรโดยสายโซ่ที่มีความยาวหรือมีจำนวนมากจะมีโอกาสเกิดการเกี่ยวพันกันได้ดี [8] เป็นปัจจัยที่กำหนดระยะห่างและปริมาตรว่างภายในเนื้อสารคีเลตที่ส่งผลต่อการจัดเรียงโครงสร้างของอนุภาคความสมบูรณ์ของผลึก การกระจายขนาดอนุภาคที่ดีและการทำปฏิกิริยาระหว่างการแคลไซน์ที่ต่อเนื่องไปยังค่าพารามิเตอร์ทางแม่เหล็ก

จากการสังเคราะห์นิกเกิลเพอร์ไรต์ด้วยวิธีโซล-เจลที่ใช้ไข่ขาว (Ovalbumin) เป็นสารคีเลต [9] ใช้สารตั้งต้นในกลุ่มไนเตรทเพาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450-650 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้เพอร์ไรต์อินเวอร์สสปินเนลที่มีค่าแมกนีไทเซชันอิมิตัวเพิ่มขึ้นตามขนาดอนุภาค 54-107 นาโนเมตร หรือการสังเคราะห์นาโนสปินเนลเพอร์ไรต์ชนิดต่างๆ ได้แก่ CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 และ ZnFe_2O_4 โดยวิธีโซล-เจลใช้สารคีเลตจากว่านหางจระเข้ [10] (Aloe vera) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้เพอร์ไรต์ระดับนาโนขนาด 15-70 นาโนเมตร โดยค่าแมกนีไทเซชันอิมิตัวเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอีกทั้งแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกนีติกใน ZnFe_2O_4 และพาราแมกนีติกใน CuFe_2O_4 , กับ NiFe_2O_4 หรือการใช้แป้งข้าวโพด [11] แป้งสา쿠 [12] และแป้งมันสำปะหลัง [13] เป็นสารคีเลตเพื่อสังเคราะห์ อนุภาคโคบอลต์เพอร์ไรต์ที่ได้อนุภาคและเฟสสมบูรณ์ภายใต้การกำหนดเงื่อนไขที่เหมาะสมมีค่าพารามิเตอร์ทางแม่เหล็กแตกต่างกัน งานข้างต้นใช้สารคีเลตสกัดจากธรรมชาติไม่เป็นพิษต่อร่างกาย หาได้ง่าย ราคาถูกและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ช่วยควบคุมการยึดเกาะกันขององค์ประกอบทางเคมีในขั้นตอนการทำปฏิกิริยา สามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้ นอกจากสารคีเลตจะใช้ในกระบวนการสังเคราะห์วัสดุด้วยวิธีโซล-เจลแล้วยังสามารถนำไปใช้ประโยชน์ด้านสิ่งแวดล้อมหรือทางการแพทย์ได้อีกด้วย เช่น ใช้สำหรับการล้างพิษที่เกิดจากโลหะหนักภายในร่างกายที่มากเกินไป [14] ช่วยบำบัดน้ำเสียที่เกิดจากการปนเปื้อนด้วยโลหะหนัก [15] หรือใช้เพื่อจับตัวกับแร่ธาตุที่เป็นโลหะบางชนิดสำหรับทำเป็นอาหารเสริมให้ฟาร์มเลี้ยงสัตว์ [16] เป็นต้น

ผู้วิจัยต้องการหาสารคีเลตจากธรรมชาติชนิดใหม่ที่แตกต่างจากผลงานวิจัยก่อนหน้า [9-13] สำหรับใช้ในกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโคบอลต์เพอร์ไรต์โดยศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติทางแม่เหล็กกับความเข้มข้นของสารคีเลตสำหรับเป็นแนวทางในการเลือกสารคีเลตสกัดจากธรรมชาติ หรือสารคีเลตสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นเหมาะสมในการปรับปรุงโครงสร้างและสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคนาโนโคบอลต์เพอร์ไรต์ โดยโครงการวิจัยนี้เลือกใช้สารเมือกจากเมล็ดแมงลัก (Hairy basil seed) ที่มีชื่อทางพฤกษศาสตร์คือ *Ocimum canum sims* ซึ่งเป็นสารคีเลตจากธรรมชาติที่ได้จากเมล็ดของต้นแมงลักที่เป็นพืชล้มลุกชนิดหนึ่ง เม็ดมีลักษณะกลมเรียวยาวสีดำ มีเมือกห่อหุ้มผิว ภายในเม็ดมีคาร์โบไฮเดรตเมื่อแช่น้ำแล้ววางทิ้งไว้เม็ดแมงลักจะพองตัวโดยคายคาร์โบไฮเดรตออกมาบริเวณเปลือก [17-18] ได้เป็นเจลสารเมือกที่ใช้เป็นสารคีเลต โดยคาดว่าจะได้เฟสของโคบอลต์เพอร์ไรต์ขนาดอนุภาคระดับนาโน แมกนีไทเซชันอิมิตัว ค่าแมกนีไทเซชันคงที่และค่า Squareness เปลี่ยนแปลงไปตามค่าความเข้มข้น ช่วยขยายการใช้ประโยชน์จากวงการอาหารสู่กระบวนการสังเคราะห์วัสดุแม่เหล็กเพอร์ไรต์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ช่วยเพิ่มมูลค่าและความสำคัญทางเศรษฐกิจของเม็ดแมงลัก

การใช้สารเมือกจากเมล็ดแมงลักเป็นสารคีเลตสำหรับสังเคราะห์อนุภาคนาโนโคบอลต์เพอร์ไรต์ ผู้วิจัยต้องการผลิตภัณฑ์ตามสูตร CoFe_2O_4 ด้วยวิธีโซล-เจล ใช้สารตั้งต้นกลุ่มไนเตรท ผลิตภัณฑ์หลังการทำปฏิกิริยานำไปวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วย Thermogravimetric Thermal Analysis (TGA) เพื่อ

วิเคราะห์ช่วงอุณหภูมิการแคลไซน์ที่เหมาะสม หลังการแคลไซน์แล้ววิเคราะห์ขนาดอนุภาคและเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-rays diffraction, XRD) ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาจากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) และศึกษาพารามิเตอร์ทางแม่เหล็กจากกราฟฮิสเทอรีซิสลูปที่วัดโดยวิธีการสั่นตัวอย่างภายใต้สนามแม่เหล็ก (Vibrating sample magneto-meter, VSM) โดยคาดว่าจะมีข้อมูลพื้นฐานในการต่อยอดงานวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมวัสดุแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ด้วยสารคีเลตชนิดอื่นๆ

วิธีดำเนินการวิจัย

นำเม็ดแมงลัก (ยี่ห้อข้าวทองผลิตโดยบริษัทอุตสาหกรรมอาหารไทย (1964) จำกัด) มาร่อนผ่านตะแกรงเพื่อแยกสิ่งปนเปื้อนออกแล้วชั่งให้น้ำหนักประมาณ 300 กรัม เทใส่บีกเกอร์ที่มีน้ำกลั่น 1000 มิลลิลิตร แล้วปล่อยทิ้งไว้ให้พองตัวเป็นเวลา 1 คืนที่อุณหภูมิห้อง นำมาปั่นด้วยเครื่องปั่นเป็นเวลา 30 วินาที เทใส่ผ้าขาวสะอาดรวบและบีบรัดผ้าจนสารเมือกหลุดออกมา

เตรียมตัวอย่างโคบอลต์เฟอร์ไรต์ด้วยวิธีโซล-เจล ใช้สารเมือกเป็นสารคีเลตที่ปรับระดับความเข้มข้นด้วยการผสมสารเมือกเป็น 5%, 10%, 15%, 20% และ 25% (v/v) ของน้ำกลั่น กำหนดสัดส่วนผสมสารตั้งต้นโคบอลต์ไนเตรท ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และไอรอนไนเตรท ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ต่อสารคีเลตในแต่ละระดับความเข้มข้นเป็น 1:12 (ไนเตรท : สารคีเลต) ซึ่งเป็นสัดส่วนที่เหมาะสมต่อการเกิดเฟสโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สมบูรณ์โดยเป็นผลจากการศึกษาและเผยแพร่ในงานวิจัยก่อนหน้า [11-13, 19-20] พร้อมกำหนดรหัสตัวอย่างเป็น HbsC05, HbsC10, HbsC15, HbsC20 และ HbsC25 ตามลำดับสรุปดังตารางที่ 1

Table 1 Mixing ratio of nitrate and chelating agent

Sample code	Cobalt nitrate (g)	Iron nitrate (g)	Chelating agent (ml)	Mucilage Concentrations (v/v)
HbsC05	9.93	27.56	449.88	5%
HbsC10	9.93	27.56	449.88	10%
HbsC15	9.93	27.56	449.88	15%
HbsC20	9.93	27.56	449.88	20%
HbsC25	9.93	27.56	449.88	25%

ผสมสารตั้งต้นตามสัดส่วนที่กำหนดที่ละลายตัวอย่าง กวนทิ้งไว้ 1 ชั่วโมงเพื่อให้สารตั้งต้นกระจายตัวที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นจึงปรับอุณหภูมิเป็น 80 องศาเซลเซียส ปล่อยทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยาจนได้ผลิตภัณฑ์แห้งสนิท นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น TGA7 เพื่อหาอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่เหมาะสม ตรวจสอบโครงสร้างและยืนยันเฟสของโคบอลต์เฟอร์ไรต์จาก XRD pattern ที่วัดด้วยเครื่อง XRD ยี่ห้อ Phillips รุ่น X'Pert MPD ซึ่งใช้ทองแดงเป็นเป้าสำหรับกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (K_α , wavelength = 1.54058 Å) ความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดกับเป้า 40 กิโลโวลต์ สแกนมุม 2θ จาก 20 ถึง 70° และคำนวณหาขนาดผลึกโดยใช้สมการของเชอเรอร์ (Scherrer's formula) [21] ดังสมการที่ (1)

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (1)$$

เมื่อ λ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์
 β Full Width at Half Maximum (FWHM)

ศึกษาภาพถ่ายเชิงลึกและลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM6301F และวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์แม่เหล็กจากกราฟฮิสเทอรีซิสลูป ที่วัดด้วยเทคนิค VSM สรุปขั้นตอนการวิจัยดังรูปที่ 1

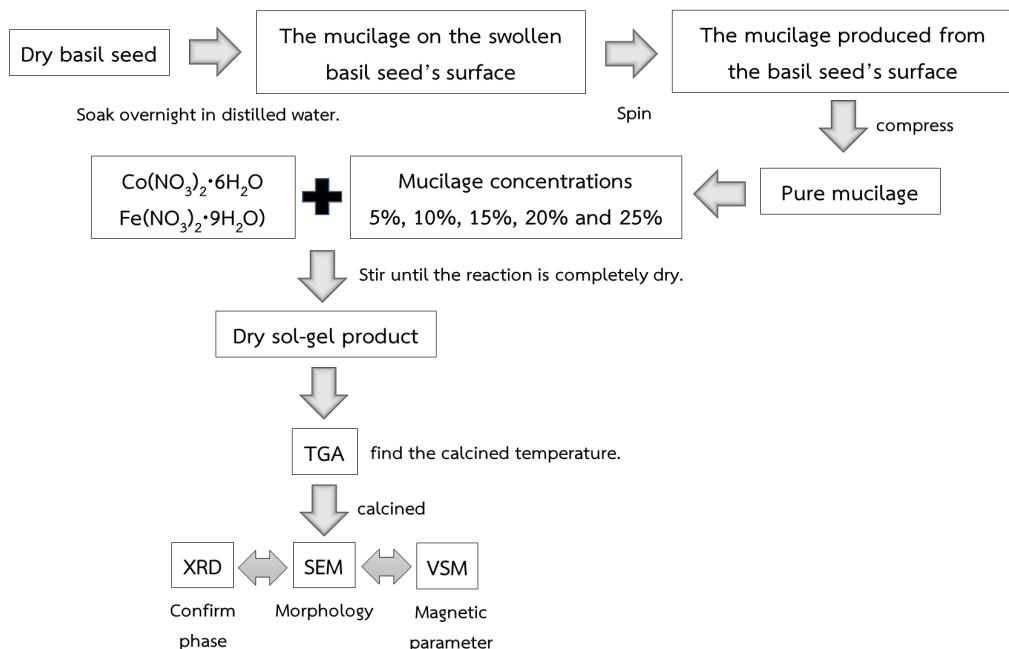


Figure 1 Diagram for the sol-gel process of producing cobalt ferrite, using the mucilage of hairy basil seeds as a chelating agent.

ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

3.1 ผลการทดสอบพฤติกรรมทางความร้อน

เลือกตัวอย่างรหัส HbsC25 ทดสอบหาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่อุณหภูมิต่างๆ ของผลิตภัณฑ์ผงแห้งสนิทที่ได้จากการสิ้นสุดปฏิกิริยาโซล-เจลด้วยเทคนิค TGA เนื่องจากเป็นตัวอย่างที่มีสารเมือกเข้มข้นมากกว่าตัวอย่างอื่นๆ ผลการทดสอบดังรูปที่ 2 แสดงความสัมพันธ์ของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (Weight %) ในแกนปฐมภูมิและอนุพันธ์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (Derivative weight) แกนทุติยภูมิ กับ

อุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงจาก 100 – 1000 องศาเซลเซียส ใช้อภิปรายและวิเคราะห์หาอุณหภูมิการแคลไซน์ที่เหมาะสมสำหรับการสลายตัวของสารเมือกจนหมดและเกิดเฟสโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สมบูรณ์

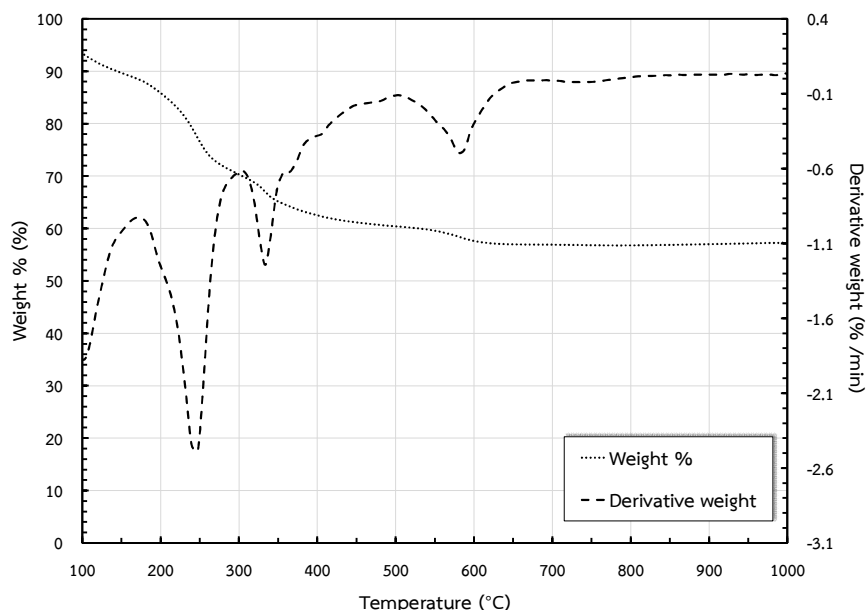


Figure 2 TGA curves of the sol-gel derived product from 100 to 1000 °C

กราฟผลการทดสอบชี้ให้เห็นว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเป็น 3 ช่วงหลักๆ ตามพีคของอนุพันธ์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก คือ ช่วงแรก ช่วงอุณหภูมิ 200 - 300 องศาเซลเซียส ช่วงนี้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักจาก 85% ลดลงผกผันกับอุณหภูมิเหลือ 70% รวมถึงอนุพันธ์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่เห็นได้ว่ามีค่ามาก โดยเป็นช่วงที่ปรากฏอนุพันธ์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสูงสุดที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ขณะที่ช่วงกลาง ช่วงอุณหภูมิ 300 - 350 องศาเซลเซียส ช่วงนี้แสดงให้เห็นเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักค่อนข้างต่ำกว่าช่วงแรกแต่ยังลดลงอย่างต่อเนื่อง มีน้ำหนักเปลี่ยนแปลงจาก 70% เหลือ 65% ส่วนช่วงสุดท้าย คือช่วงอุณหภูมิ 550 - 600 องศาเซลเซียส เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักค่อนข้างต่ำเปลี่ยนไปแค่ 2% และเริ่มคงที่แต่ยังมีค่าสูงกว่า 50% อยู่ จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์จึงเป็นอุณหภูมิหลังจากค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักคงที่ คือ ตั้งแต่ 600 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป

ดังนั้นอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จึงเป็นอุณหภูมิที่ถูกเลือกสำหรับการแคลไซน์ผลิตภัณฑ์ผงแห้งสนิทที่ได้จากการสิ้นสุดปฏิกิริยาโซล-เจล เพราะเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าช่วงอุณหภูมิที่ทำให้ค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสูงสุด และเป็นอุณหภูมิที่ทำให้ค่าอนุพันธ์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่ำสุดที่เวลาแคลไซน์ 10 ชั่วโมง เพราะต้องการให้ได้ขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรซึ่งเกิดที่อุณหภูมิไม่สูงมากนักและเฟสของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สมบูรณ์ตามเวลาการแคลไซน์ ผลิตภัณฑ์ผงที่ได้หลังการแคลไซน์นำมาวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เพื่อพิสูจน์ว่าเป็นโคบอลต์เฟอร์ไรต์พร้อมทั้งคำนวณหาขนาดผลึก

3.2 ผลการวิเคราะห์ XRD pattern

ผลิตภัณฑ์หลังการแคลไซน์มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีดำเข้ม วิเคราะห์และยืนยันเฟสด้วย XRD pattern ที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังรูปที่ 3 เปรียบเทียบตำแหน่งการเกิดพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุม 2θ ใดๆ ในแต่ละตัวอย่างกับฐานข้อมูล XRD pattern อ้างอิงของเฟอไรต์แต่ละชนิดและอภิปราย ปรับเปลี่ยนหรือปรับปรุงเงื่อนไขความเข้มข้นสารเนื่องจากเม็ดแมงลักให้เหมาะสมกับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอไรต์

พีคของรังสีเอกซ์ตามรูปที่ 3 สามารถเทียบกับฐานข้อมูลอ้างอิง JCPDS 22-1086 ว่าเกิดเฟสโคบอลต์เฟอไรต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบสปินเนลลูกบาศก์ โดยมีพีคหลักที่มุม 30.08° , 35.44° , 37.06° , 43.06° , 53.45° , 56.97° , 62.59° สอดคล้องกับการเลี้ยวเบนจากระนาบ (220) (311) (222) (400) (422) (511) และ (440) ตามลำดับ ทำให้ประเมินเบื้องต้นได้ว่าสารเนื่องจากเม็ดแมงลักเป็นสารคิเลตที่สามารถสังเคราะห์โคบอลต์เฟอไรต์ที่มีเฟสสมบูรณ์เมื่อใช้สารเมือก HbsC20 - HbsC25 และพบพีครองที่แสดงเฟสฮีมาไทต์ (Fe_2O_3) (JCPDS 33-0664) [20] จากการเลี้ยวเบนผ่านระนาบ (104) เกิดพีคที่มุม 33.1° ในตัวอย่าง HbsC05 -HbsC15 ซึ่งเป็นสิ่งที่เกิดขึ้นได้ [22] แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของสารคิเลต มีส่วนสำคัญในการปรับปรุงความเป็นผลึก และองค์ประกอบของการเกิดโคบอลต์เฟอไรต์เนื่องจากโครงสร้างเครือข่ายแบบสามมิติภายในสารคิเลตทำหน้าที่ควบคุมระยะห่างและปริมาตรว่าง ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาซึ่งนำไปสู่ความสมบูรณ์ของผลึกและการกระจายขนาดอนุภาคที่ดี

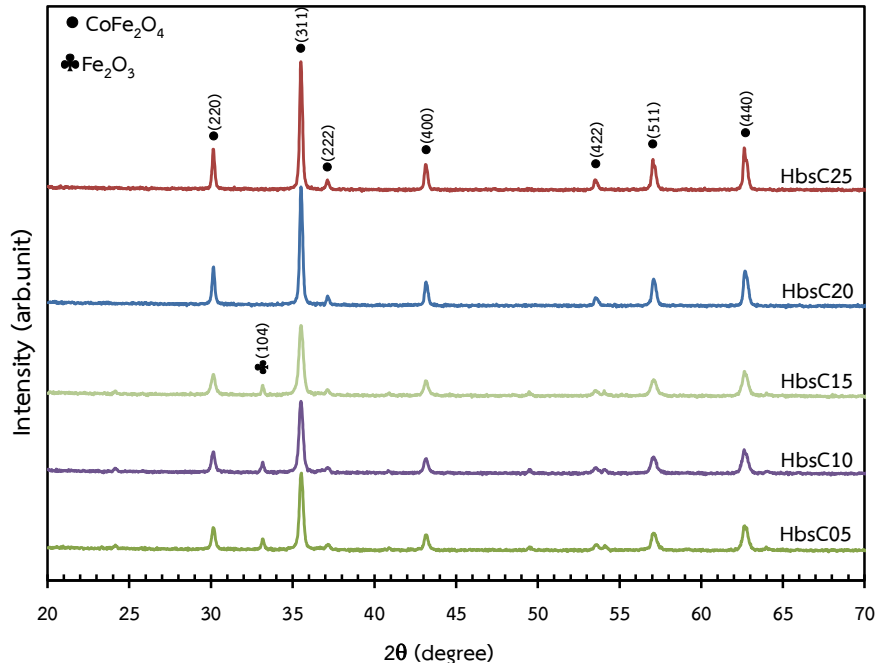


Figure 3 XRD Pattern of the samples

เมื่อคำนวณขนาดผลึกจากระนาบการเลี้ยวเบน (311) ด้วยสมการของเชอเรอร์ (Sherrer 's equation) ในแต่ละรหัสตัวอย่าง พบว่าขนาดผลึกอยู่ที่ประมาณ 36 - 47 นาโนเมตร ดังตารางที่ 2 และหากเปรียบเทียบกับการใช้สารเคลือบอื่นๆ ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ ขนาดผลึกที่คำนวณได้โดยเฉลี่ยจะใหญ่กว่าการใช้สารเคลือบจากวางหางจระเข้ [11] ซึ่งมีขนาดเพียง 21.66 นาโนเมตร อย่างไรก็ตามหากใช้สารเคลือบเป็นแป้งมันสำปะหลัง [13] ขนาดที่คำนวณได้เป็น 57.74 นาโนเมตร หรือพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 69.47 นาโนเมตร [12,20] และแป้งข้าวโพด 188.70 นาโนเมตร [11] จะได้ขนาดผลึกที่ใหญ่กว่าการใช้สารเมื่อจากเม็ดแมงลักเป็นสารเคลือบ

Table 2 Crystallite size of the samples

Sample code	Crystallite size (nm)
HbsC05	40.73
HbsC10	36.20
HbsC15	36.20
HbsC20	46.56
HbsC25	46.55

การปรับปรุงให้ได้เฟสที่สมบูรณ์ยิ่งขึ้น มีหลักการพิจารณา คือ HbsC20 และ HbsC25 ไม่ปรากฏเฟสของฮีมาไทต์เจือปนอยู่เลย ขณะที่รหัสตัวอย่าง HbsC05 HbsC10 และ HbsC15 มีเฟสฮีมาไทต์ปรากฏอยู่ หมายความว่าความเข้มข้น HbsC20 และ HbsC25 เป็นเงื่อนไขที่ทำให้เฟสของโคบอลต์เฟอร์ไรต์สมบูรณ์ ดังนั้นเพื่อให้เฟสฮีมาไทต์หรือเฟสอื่นๆหายไป ความเข้มข้นของสารเคลือบตั้งแต่ 20% - 25% โดยควบคุมอัตราส่วนน้ำหนักรวมของไนเตรท (Co+Fe) ต่อปริมาตรสารเคลือบเป็น 1:12 มีความเหมาะสมที่จะทำให้ได้ฟิสิกส์หลักของเฟสโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สมบูรณ์ เนื่องจากความเข้มข้นของเจลเป็นตัวกำหนดความหนืดที่มีผลต่อการทำปฏิกิริยาระหว่างที่มีการระเหยของน้ำ ซึ่งทำให้เกิดผลึกของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ดีขึ้น

3.3 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา

ถ่ายภาพผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่เตรียมได้ ตามเงื่อนไขความเข้มข้นของสารเคลือบแต่ละรหัสตัวอย่าง ดังรูปที่ 4 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อให้เห็นลักษณะภาพร่างของสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคพอสังเขป

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ดังรูปที่ 4 พบตัวอย่างมีลักษณะเป็นเกล็ด เมื่อรหัสตัวอย่างเป็น HbsC05 HbsC10 และ HbsC15 สอดคล้องกับ XRD pattern ที่แสดงเฟสบนพื้นของฮีมาไทต์ได้โคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ไม่สมบูรณ์ และมีการยึดเกาะกันของเกล็ดเป็นคลัสเตอร์มากขึ้นในรหัสตัวอย่าง HbsC20 ส่วนรหัสตัวอย่าง HbsC25 จะเห็นลักษณะเกล็ดน้อยลงมาก กลายเป็นคลัสเตอร์ชัดเจน เนื่องจากอันตรกิริยาของแม่เหล็กสถิตที่ดีขึ้น [23] หมายความว่าความเข้มข้นของสารเคลือบสูง จะได้ขนาดอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์ใหญ่ขึ้น พร้อมกับเฟสที่สมบูรณ์และจะเห็นว่ามีการกระจายขนาดไม่เกิน 500 นาโนเมตร บ่งชี้ถึงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโคบอลต์เฟอร์ไรต์มีการเปลี่ยนแปลงสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารเคลือบ นำไปสู่โครงสร้างของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ดีขึ้นและขนาดอนุภาคที่สังเกตจากภาพถ่าย ต่างกับขนาดที่คำนวณจากฟิสิกส์ของ XRD pattern เนื่องจากการเกาะกันเป็นคลัสเตอร์ของผลึก [24] และผลจากการบิดเชิงกล [25] ในแต่ละตัวอย่าง

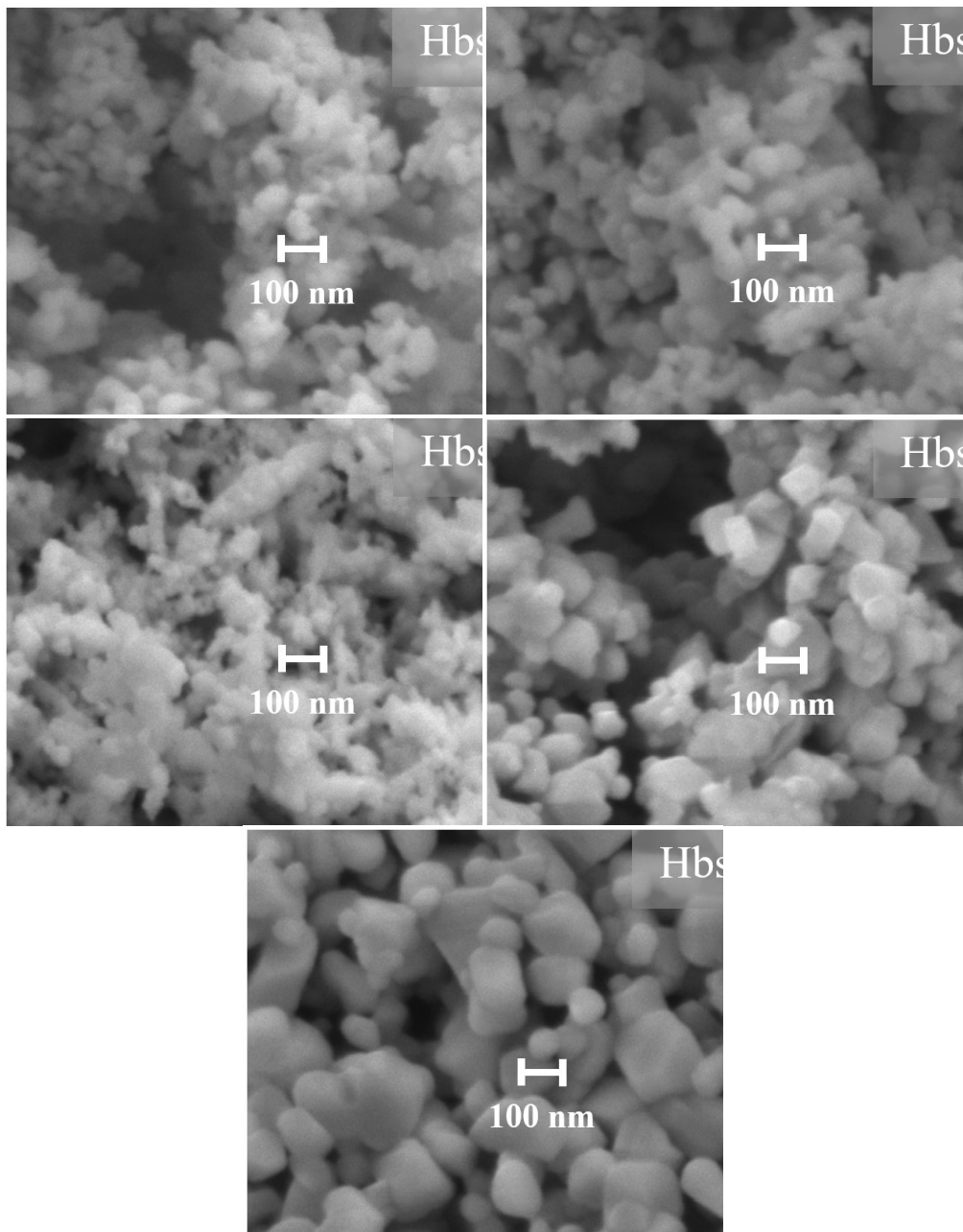


Figure 4 SEM images of the samples

3.4 ผลการวิเคราะห์กราฟฮีสเทอรีซิสลูป

กราฟฮีสเทอรีซิสลูปที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคการสั่นตัวอย่างภายใต้สนามแม่เหล็ก (VSM) ของผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่เตรียมจากสารตั้งต้นระดับความเข้มข้นต่างๆ ดังรูปที่ 5 นำเสนอและอภิปรายอิทธิพลของ

ความเข้มข้นสารคีเลตต่อพารามิเตอร์ทางแม่เหล็ก ได้แก่ ค่าแม่เหล็กไตเซชันอิ่มตัว (M_s) ค่าแม่เหล็กไตเซชันคงค้าง (M_r) ค่าลบล้างทางแม่เหล็ก (H_c) และค่า Squareness (สัดส่วนระหว่างค่าแม่เหล็กไตเซชันคงค้าง (M_r) ต่อค่าแม่เหล็กไตเซชันอิ่มตัว $Squareness = M_r/M_s$) ข้อมูลสรุปในตารางที่ 3

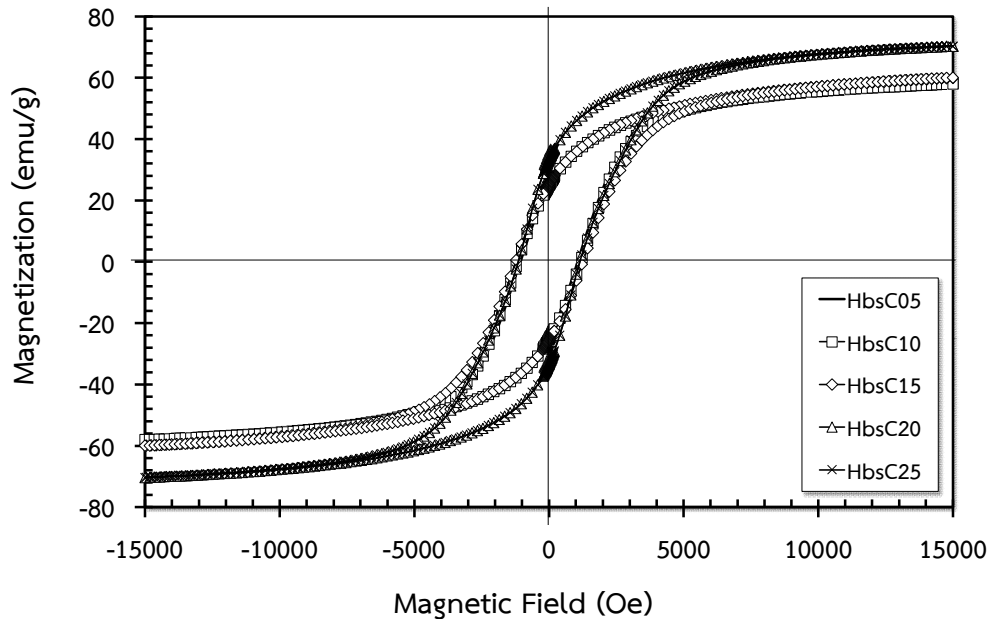


Figure 5 Hysteresis loops of the samples

Table 3 Magnetic parameters of the samples

Sample code	Saturation magnetization (emu/g)	Remanent magnetization (emu/g)	Coercivity (Oe)	Squareness
HbsC05	57.41	23.94	1065	0.42
HbsC10	58.03	25.10	1170	0.43
HbsC15	60.02	25.46	1249	0.42
HbsC20	70.32	33.39	1149	0.47
HbsC25	71.41	33.65	1301	0.47

ผลการวิเคราะห์พารามิเตอร์ทางแม่เหล็กของผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ เมื่อใช้ระดับความเข้มข้นของสารคีเลตต่างๆ จากการฟิตทฤษฎีสี่สปีน พบลักษณะกราฟบ่งชี้สภาวะแม่เหล็กแบบเฟอร์รี [26] เนื่องจากไอออนของธาตุชนิดต่าง ๆ ภายในผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ มีบอร์แมกนีตอน (Bohr magneton, μ_B) หรือผลรวมของโมเมนต์แม่เหล็กเชิงสปิน (Spin magnetic moment) กับโมเมนต์แม่เหล็กเชิงออร์บิทัล (Orbital magnetic moment) แตกต่างกัน เมื่อมีการให้สนามแม่เหล็กภายนอก ไอออนแต่ละชนิดจะมีการตอบสนองแตกต่างกัน ทำให้ผลรวมโมเมนต์แม่เหล็กสุทธิอยู่ในทิศทางใดทางหนึ่ง เกิดเป็นสภาวะแม่เหล็กแบบเฟอร์รี

นอกจากนี้การนำกราฟฮิสเทอรีซิสลูปของแต่ละตัวอย่าง มาเปรียบเทียบกับรูปที่ 5 จะสามารถแยกกลุ่มตามค่าพารามิเตอร์ทางแม่เหล็ก และขนาดผลึกได้เป็น กลุ่มแมกนีไทเซชันอิมิตัว และ Squareness ต่ำ ขนาดผลึกเล็ก รหัสตัวอย่าง HbsC05 HbsC10 และ HbsC15 และกลุ่มแมกนีไทเซชันอิมิตัว และ Squareness สูงกว่า ขนาดผลึกใหญ่กว่า รหัสตัวอย่าง HbsC20 และ HbsC25

ค่าแมกนีไทเซชันอิมิตัว และ Squareness มีอิทธิพลมาจากความสมบูรณ์ของเฟสและขนาดผลึก โดยจาก XRD pattern ดังรูปที่ 3 จะพบว่ารหัสตัวอย่าง HbsC20 และ HbsC25 เป็นเฟสโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สมบูรณ์ ส่วนรหัสตัวอย่างอื่นๆมีเฟสเจอปน [11] ทำให้เกิดแอนไอโซทรอปี (Anisotropy) แม่เหล็กสูงกว่ากรณีที่มีเฟสเจือ [27] ส่วนขนาดผลึกที่มีการก่อตัวแตกต่างกัน ส่งผลต่อพารามิเตอร์ทางแม่เหล็กเช่นเดียวกัน เช่นในงานของ Chinnasamy และคณะ [28] ที่แสดงค่าแมกนีไทเซชันอิมิตัวอยู่ระหว่าง 60 – 71 emu/g ที่ขนาดอนุภาคระหว่าง 30 - 40 นาโนเมตร เนื่องจากเป็นช่วงที่อนุภาคเริ่มก่อตัวเป็นโดเมนแม่เหล็กเดี่ยว (Single magnetic domain) และจะลดลงเมื่อขนาดอนุภาคกลายเป็นโดเมนแม่เหล็กหลายโดเมน (Multi magnetic domain) ผลที่ได้สอดคล้องกับงานของ Baldi และคณะ [29] ที่พบว่าขนาดอนุภาคในช่วง 5 – 7 นาโนเมตร ทำให้ค่า Squareness มีการเปลี่ยนแปลงอยู่ระหว่าง 0.6 – 0.7 หรือในงานของ Silva และคณะ [30] ที่อนุภาคขนาด 4 – 50 นาโนเมตร ได้ค่าแมกนีไทเซชันอิมิตัวอยู่ในช่วง 30 - 80 emu/g ดังนั้นพารามิเตอร์ทางแม่เหล็กจึงขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาค ที่เป็นผลจากการก่อตัวของโดเมนแม่เหล็กนั่นเอง [31]

สรุปผลการวิจัย

ผลิตภัณฑ์หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาโซล-เจลเป็นผงสีดำเข้ม นำมาตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนพบว่าอุณหภูมิการสลายตัวเริ่มคงที่ตั้งแต่ 600 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป จึงเลือกอุณหภูมิแคลไซน์ที่ 600 องศาเซลเซียส ในการเตรียมตัวอย่างผลปรากฏให้เห็นว่าสามารถใช้เงื่อนไขต่างๆที่กำหนดขึ้นแล้วปรากฏเฟสของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ตรงตามวัตถุประสงค์หลักของโครงการวิจัยที่ต้องการนำสารเมือกจากเม็ดแมงลักมาใช้ ในการสังเคราะห์แม่เหล็กโคบอลต์เฟอร์ไรต์แม่ในบางรหัสตัวอย่างจะมีเฟสเจอปนของเฟอร์ไรต์ชนิดอื่นบ้างก็ตาม โดยเฟสโคบอลต์เฟอร์ไรต์สมบูรณ์เมื่อระดับความเข้มข้นตั้งแต่ 20% เป็นต้นไป ส่วนภาพถ่ายลักษณะสัญญาณวิทยาแสดงตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นเกล็ดและเริ่มเป็นคลัสเตอร์ตามระดับความเข้มข้น ขณะที่ค่าพารามิเตอร์ทางแม่เหล็กที่วิเคราะห์จากกราฟฮิสเทอรีซิสลูปพบว่าค่าแมกนีไทเซชันอิมิตัวและค่า Squareness เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารเคลือบ ส่วนค่าลบล้างทางแม่เหล็กค่อนข้างคงที่ แสดงว่าความเข้มข้นของสารเคลือบส่งผลต่อโครงสร้างและต่อเนื่องไปยังค่าพารามิเตอร์ทางแม่เหล็ก

สำหรับในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักคือการนำสารเมือกจากเม็ดแมงลักมาสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ซึ่งมีความคิดริเริ่มจากห้องปฏิบัติการสังเคราะห์แม่เหล็กโดยสามารถสังเคราะห์ได้จริงแต่การนำไปใช้งานยังต้องปรับปรุงเงื่อนไขเพื่อให้ควบคุมขนาดอนุภาคและคุณสมบัติทางแม่เหล็กอื่นๆให้แม่นยำมากขึ้น ดังนั้นในการวิจัยครั้งต่อไปควรจะสังเคราะห์แม่เหล็กเฟอร์ไรต์ชนิดที่นิยมใช้และหาได้ง่ายตามท้องตลาดแล้วเปรียบเทียบ (Benchmark) ค่าพารามิเตอร์ทางแม่เหล็กกับข้อมูลจากงานวิจัยนี้เพื่อให้เกิดประโยชน์ในเชิงพาณิชย์มากขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนจากงบประมาณเงินรายได้ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์ ประจำปี 2563 ภายใต้เลขที่สัญญา C7/2563

References

- [1] Raghavender, A. T. & Jadhav, K. M. (2009). Dielectric properties of Al-substituted Co ferrite nanoparticles. *Bulletin of Materials Science*, 32(6), 575 – 578.
- [2] Young, S. K. (2002). *Overview of Sol-Gel Science and Technology*. Available from <http://www.arl.army.mil>. Accessed date: 27 June 2004.
- [3] Goldman, A. (2006). *Modern Ferrite Technology*. 2nd ed. Pittsburgh: Springer.
- [4] Mathew, D. S. & Juang, R. S. (2007). An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in micromulsions. *Chemical Engineering Journal*, 129, 51-65.
- [5] Dey, C., et al. (2017). Improvement of drug delivery by hyperthermia treatment using magnetic cubic cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 427, 168 – 174.
- [6] Sharifi, I., et al. (2012). Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 903 – 915.
- [7] Zhang, K., et al. (2011). Magnetic behavior of nanocrystalline CoFe_2O_4 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323, 1616 – 1622.
- [8] Puttajukr, S. (2003). *Physical, Rheological and Engineering Properties of Rubber*. Pattani: Office of Academic Resources, Prince of Songkla University, Pattani Campus. (in Thai)
- [9] Maensiri, S., et al. (2007). A simple route to synthesize nickel ferrite (NiFe_2O_4) nanoparticles using egg white. *Scripta Materialia*, 56, 797 – 800.
- [10] Laokul, P., et al. (2011). Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 powders prepared by the Aloe vera extract solution. *Current Applied Physics*, 11, 101 – 108.
- [11] Hunyek, A. (2018). Use of biopolymers for chelating agent in the synthesis of magnetic cobalt ferrite nanoparticles. *Pathumwan Academic Journal*, 8(21), 45 - 56. (in Thai)
- [12] Hunyek, A., et al. (2017). Sago starch: chelating agent in Sol-gel synthesis of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 53, 173 – 176.
- [13] Hunyek, A., et al. (2022). Tapioca starch in the sol-gel synthesis of cobalt ferrites with divalent cation substitutions. *Karbala International Journal of Modern Science*, 8, 397 – 405.
- [14] Sears, M.E. (2013). Chelation: Harnessing and enhancing heavy metal detoxification – a review. *The Scientific World Journal*, 2013, 219840.
- [15] Al-Qahtani, K. M. A. (2017). Extraction heavy metals from contaminated water using chelating agents. *Oriental journal of Chemistry*, 33, 1698 – 1704.
- [16] Jacob, R.H., et al. (2022). Chelated amino acids: biomass sources, preparation, properties and biological activities. *Biomass Conversion and Biorefinery*, unpagged.
- [17] Western, T. L. (2012). The sticky tale of seed coat mucilages: production, genetics, and role in seed germination and dispersal. *Seed Science Research*, 22, 1 – 25.

-
- [18] Zhou, D. (2022). Production, composition, and ecological function of sweet-basil-seed mucilage during hydration. *Horticultutae*, 8(4), 327.
 - [19] Hunyek, A., et al. (2011). Formation of cobalt ferrites from aqueous solutions of metal nitrates containing PVA: effects of the amount of PVA and annealing temperature. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 119(6), 541 – 543.
 - [20] Hunyek, A., et al. (2012). Structural and magnetic properties of cobalt ferrites synthesized using sol-gel techniques. *Material Science-Poland*, 30, 278 – 281.
 - [21] Adeela, A., et al. (2015). Influence of manganese substitution on structural and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 639, 533 – 540.
 - [22] Qin, R., et al. (2009). Synthesis of well-dispersed CoFe_2O_4 nanoparticles via PVA-assisted low-temperature solid state process. *Journal of Alloys and Compounds*, 482, 508–511.
 - [23] Reddy, C. V., et al. (2015). Investigation of structural, thermal and magnetic properties of cadmium substituted cobalt ferrite nanoparticles. *Superlattices and Microstructures*, 82, 165 – 173.
 - [24] Aswani, T., et al. (2014). Spectral characterizations of undoped and Cu^{2+} doped CdO nanopowder. *Journal of Molecular Structure*, 1063, 178 – 183.
 - [25] Gaffoor, A. & Ravinder, D. (2014). Characterization of magnesium substituted nickel nano ferrites synthesized by citrate-gel auto combustion method. *International Journal of Engineering Research and Applications*, 4, 60 – 66.
 - [26] Rakshit, R., et al. (2015). Charge transfer mediated magnetic response of cobalt ferrite nanoparticles. *Materials Letters*, 151, 64 – 67.
 - [27] Naseri, M. G., et al. (2010). Simple synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles by a thermal treatment method. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 907686.
 - [28] Chinnasamy, C. N., et al. (2003). Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio. *Journal of Colloid and Interface Science*, 263(1), 80-83.
 - [29] Baldi, G., et al. (2007). Cobalt ferrite nanoparticles: The control of the particle size and surface state and their effects on magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311, 10- 16.
 - [30] Silva, J. B., et al. (2004). Influence of heat treatment on cobalt ferrite ceramic powders. *Materials Science and Engineering B*, 112(2-3), 182-187.
 - [31] Parekh, K. (2010). Effect of preparative conditions on magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 48, 581-585.