

การใช้พอลิเมอร์ชีวภาพเป็นสารคีเลตในกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็ก นาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์

Use of Biopolymers for Chelating Agents in the Synthesis of Magnetic Cobalt Ferrite Nanoparticles

อนุชิต ฮันเย็ก*

คณะศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์ วิทยาเขตวังไกลกังวล
อ.หัวหิน จ.ประจวบคีรีขันธ์ 77110 E-mail: ahunyek@gmail.co.th , anuchit.hun@rmutr.ac.th

Anuchit Hunyek*

Faculty of Liberal Arts, Rajamangala University of Technology Rattanakosin, Wang Klai Kangwon Campus,
Hua Hin, Prachuap Khiri Khan 77110 E-mail: ahunyek@gmail.co.th , anuchit.hun@rmutr.ac.th

บทคัดย่อ

ศึกษาการใช้พอลิเมอร์ชีวภาพ 3 ชนิด ได้แก่ แป้งข้าวโพด แป้งมันสำปะหลัง และเจลวุ้นหางจระเข้เป็นสารคีเลตในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ (CoFe_2O_4) ด้วยวิธีโซล-เจล สารตัวอย่างที่ได้จากทำปฏิกิริยาโซล-เจลจนแห้งสนิท นำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA เพื่อเลือกช่วงอุณหภูมิการแคลไซน์ (Calcine) ที่เหมาะสม พบว่าอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 600 – 800 องศาเซลเซียส แล้วพิสูจน์ว่าเป็นเฟสของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ด้วยเทคนิค XRD พบฟีกที่แสดงเฟสของโคบอลต์เฟอร์ไรต์จากสารคีเลตบางชนิด และสามารถคำนวณหาขนาดผลึกโดยใช้สมการเชอเรอร์ได้ขนาดผลึกในช่วง 28 – 30 นาโนเมตร ส่วนภาพถ่ายสัณฐานวิทยาที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (SEM) แสดงการเกาะกันเป็นคลัสเตอร์ ที่สามารถวิเคราะห์การกระจายขนาดด้วยเทคนิค LPSA พบว่ามีการกระจายขนาดที่ค่อนข้างกว้างเมื่อใช้แป้งข้าวโพด ส่วนการวิเคราะห์กราฟฮิสเทอรีซิสลูป ซึ่งวัดด้วยเทคนิค VSM พบว่า ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวสูง สำหรับการใช้แป้งมันสำปะหลัง ในทำนองเดียวกันค่าลบเส้นทางแม่เหล็กและค่า Squareness มีการเปลี่ยนแปลงตามอิทธิพลของชนิดสารคีเลตด้วย

คำสำคัญ: โคบอลต์เฟอร์ไรต์, โซล-เจล, พอลิเมอร์ชีวภาพ

Abstract

The three types of biopolymer consist of corn starch tapioca starch and aloe vera gel were studied for using as chelating agent in the synthesis of magnetic cobalt ferrite nanoparticles (CoFe_2O_4) by sol-gel method. The samples were obtained from sol-gel reaction until completely dry. Appropriate calcine temperature range were selected by TGA technique analysis, found that it was temperature range of 600-800 $^{\circ}\text{C}$. The cobalt ferrite phase was proved by XRD technique. The XRD patterns showed peak of cobalt ferrite phase from some chelating agents. The crystallite size can be calculated by Scherrer's equation. The range of crystallite size was 28 - 30 nm. The morphologies obtained from the SEM image showed clustering. The size distribution can be analysis by LPSA, found that, the size distribution was relatively wide when using corn starch. Hysteresis loops were measured by VSM technique showed high saturated magnetization for the use of tapioca starch. Likewise, the coercive field and squareness have been altered by influence of chelating agent types.

Keywords: Cobalt Ferrite, Sol-Gel, Biopolymers

1. บทนำ

โคบอลต์เฟอร์ไรต์ (CoFe_2O_4) เป็นวัสดุแม่เหล็กแบบซอฟต์แวร์ไรต์ ที่มีฮิสเทอรีซิสลูป (Hysteresis loop) แฉก เนื่องจากเกิดการแมกนีไตซ์และดีแมกนีไตซ์ได้ง่ายตามสนามแม่เหล็กภายนอก ค่าลบล้างทางแม่เหล็ก (Coercivity) ต่ำ ความต้านทานทางไฟฟ้าสูง รวมถึงความเสถียรทางกายภาพและทางเคมีที่ดี จึงนิยมใช้เป็นแกนหม้อแปลงความถี่สูง และหัวอ่านเขียนข้อมูลฮาร์ดดิสก์ [1] โดยมีโครงสร้างการจัดเรียงแบบซิคที่สตรูคตูลูกบาศก์แบบสปินเนล [2] ที่มีสูตรคือ CoFe_2O_4 โดย Co เป็นไอออนของโลหะที่มีเวเลนซ์ $2+$ สามารถเปลี่ยนเป็นไอออนของโลหะอื่น ๆ ได้ เช่น Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , และ Zn^{2+} เป็นต้น ส่วน Fe ในสูตรเดียวกันมีเวเลนซ์เป็น $3+$ โดยไอออนของ Co^{2+} และ Fe^{3+} ในโครงสร้างแบบสปินเนล มีไซต์การเชื่อมต่อของแกนผลึก (Crystallographic sites) 2 ไซต์ คือ เตตระฮีดรอลไซต์ (Tetrahedral sites) และออกตะฮีดรอลไซต์ (Octahedral sites) หรือเรียกว่า A และ B ไซต์ตามลำดับ ซึ่งการจัดเรียงตัวภายในไซต์ของ Co หรือไอออนโลหะชนิดอื่น ๆ กับ Fe ทำให้เกิดโครงสร้างเฟอร์ไรต์แบบต่างๆ ที่ส่งผลต่อสมบัติทางแม่เหล็ก โดยมีปัจจัยมาจากสารคีเลต (Chelating agent) ที่มีหน้าที่ป้องกันการตกตะกอนของไอออนโลหะ และควบคุมการยึดเกาะกันขององค์ประกอบทางเคมีในกระบวนการเตรียมตัวอย่าง และก่อนการเผาแคลไซน์ ดังนั้นความสามารถในการป้องกันการตกตะกอนและควบคุมองค์ประกอบทางเคมีของสารคีเลตที่ใช้ จึงมีความสำคัญ โดยมีปัจจัยสำคัญจากน้ำหนักโมเลกุลที่หมายถึงความยาวสายโซ่โมเลกุลที่แตกต่างไปตามชนิด ทำให้ความสามารถในการเกี่ยวพันระหว่างสายโซ่แตกต่างกัน [3] นั่นคือสารคีเลตที่มีสายโซ่ยาวจะมีโอกาสเกี่ยวพันได้มากกว่าสายโซ่สั้น ซึ่งเป็นเงื่อนไขของคุณสมบัติที่เรียกว่าความหนืด (Viscosity) และลักษณะการเกี่ยวพันดังกล่าวทำให้เกิดระยะห่าง ช่องว่างหรือปริมาตรว่าง (Free volume) ภายในสายโซ่ ซึ่งเป็นบริเวณที่

ไอออนของโลหะเข้าไปแทรกตัวอยู่ หากปริมาตรว่างมีมาก กล่าวคือ มีการเกี่ยวพันของสายโซ่น้อย ย่อมทำให้โอกาสที่ไอออนอิสระจะเข้าไปแทรกตัวอยู่ได้จำนวนมาก จนเกิดเป็นคลัสเตอร์ของสารได้หลายชนิด หลังจากแคลไซน์ ทำนองเดียวกันถ้าสายโซ่ยาว จะมีการเกี่ยวพันได้มากขึ้น ทำให้ปริมาตรว่างน้อยลง (ความหนาแน่นสูง) โอกาสที่ไอออนของโลหะจะแทรกตัว ทำให้โอกาสเกิดเป็นคลัสเตอร์ของสารชนิดอื่นๆ น้อยลง โอกาสที่จะได้สารบริสุทธิ์หรือสารที่ต้องการหลังจากแคลไซน์สูงขึ้น

จากการสังเคราะห์นิกเกิลเฟอร์ไรต์โดยกลุ่ม Maensiri 2007 [4] ด้วยวิธีโซล-เจล ที่ใช้ไข่ขาว (Ovalbumin) เป็นสารที่เล็ดใช้สารตั้งต้นในกลุ่มไนเตรท เคาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450-650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้เฟอร์ไรต์แบบอินเวอร์สสปินเนล ที่มีค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวเพิ่มขึ้นตามขนาดอนุภาค 54-107 นาโนเมตร หรือการสังเคราะห์นาโนสปินเนลเฟอร์ไรต์ชนิดต่าง ๆ ของกลุ่ม Laokul 2011 [5] ได้แก่ CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 และ ZnFe_2O_4 โดยวิธีโซล-เจล ใช้สารที่เล็ดจากว่านหางจระเข้ (Aloe vera) เคาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้เฟอร์ไรต์ระดับนาโนขนาด 15-70 นาโนเมตร โดยค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ อีกทั้งแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกนีติกใน ZnFe_2O_4 และพาราแมกนีติกใน CuFe_2O_4 กับ NiFe_2O_4 สารที่เล็ดที่กลุ่มนักวิจัยส่วนใหญ่เลือกนำมาศึกษา มีลักษณะเป็นสารพอลิเมอร์ที่มีอยู่ในธรรมชาติจากทั้งพืชและสัตว์ เป็นสารประเภทคาร์โบไฮเดรตที่มีสายโซ่โมเลกุลยาว (น้ำหนักโมเลกุลสูง) ได้แก่ พอลิเพปไทด์ (Polypeptide) และสารพอลิแซ็กคาไรด์ (Polysaccharide) ที่ไม่เป็นสารพิษต่อร่างกาย หาได้ง่าย ราคาถูก และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และเพิ่มความมั่นใจในการนำไปใช้ทางด้านการแพทย์ เช่น การใช้เป็นตัวนำส่งยาตรงเป้าหมาย (Target drug delivery) หรือใช้เป็นส่วนประกอบในเครื่องตรวจวัดทางชีวภาพ (Biosensor) [6] และสามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติเป็นแม่เหล็กได้

ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีแนวคิดในการสังเคราะห์นาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์จากสารที่เล็ดที่เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพ ซึ่งมีกลไกการเป็นสารที่เล็ด ด้วยอิทธิพลของความร้อนที่เข้าไปทำลายพันธะไฮโดรเจน ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ภายในเม็ดแป้งคลายตัวออก แล้วเกิดการรวมตัวกับน้ำที่อยู่โดยรอบกลายเป็นสารที่เล็ด ในขั้นตอนของกระบวนการโซล-เจล เพื่อศึกษาสมบัติเชิงแม่เหล็กของนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ได้แก่ แป้งข้าวโพด แป้งมันสำปะหลัง เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่หาได้ง่าย ราคาถูก ในท้องถิ่นจังหวัดประจวบคีรีขันธ์ พร้อมทั้งเปรียบเทียบผลที่ได้กับสารที่เล็ดว่านหางจระเข้ด้วย ผลิตภัณฑ์ที่ได้ คาดว่าจะพบเฟสของนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สามารถระบุสมบัติเชิงแม่เหล็กเป็นค่าแมกนีไทเซชัน ค่าลบถ่วงทางแม่เหล็ก และค่า Squareness (สัดส่วนของค่าแมกนีไทเซชันคงค้างต่อแมกนีไทเซชันอิ่มตัว) ได้ โดยใช้สารตั้งต้นกลุ่มไนเตรท ได้แก่ โคบอลต์ไนเตรท $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ไอรอนไนเตรท $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ และสารที่เล็ดที่เตรียมจาก แป้งข้าวโพด แป้งมันสำปะหลัง และว่านหางจระเข้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำไปหาอุณหภูมิการแคลไซน์ โดยการวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermo Gravimetric Analysis (TGA) แล้ววิเคราะห์โครงสร้างพื้นฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-rays diffraction หรือ XRD) และคำนวณขนาดผลึกด้วยสมการของเชอเรอร์ (Scherrer's formula) ดัง

สมการที่ (1) ศึกษาภาพถ่ายเชิงลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy หรือ SEM) และศึกษาลักษณะการกระจายขนาดของคลัสเตอร์ด้วย Laser Particle Size Analyzer (LPSA)

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

เมื่อ λ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

β Full Width at Half Maximum (FWHM)

แล้วหากกราฟฮิสเทอรีซิสลูปที่วัดโดยวิธีการสั่นตัวอย่างภายใต้สนามแม่เหล็ก (Vibrating sample magneto-meter หรือ VSM)

2. วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

2.1 การสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์จากเจลวุ้นหางจระเข้

ตัดวุ้นหางจระเข้เป็นชิ้นๆ ยาวประมาณ 2 เซนติเมตร ใส่ในบีกเกอร์ เติมน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ตามสัดส่วน วุ้นหางจระเข้ 35 กรัมต่อน้ำปราศจากไอออน 100 มิลลิลิตร [4] ปิดปากด้วยแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ที่เจาะรูขนาดเล็ก ประมาณ 5 - 8 ช่อง คั้นทิ้งไว้บนเครื่องให้ความร้อน (Hot plate) จนน้ำเดือด แล้วเริ่มจับเวลาจนครบ 30 นาที วางไว้ให้เย็น แล้วเขย่าเฉพาะเนื้อเจลไปบ้นประมาณ 1 นาที ใส่กลับลงในน้ำที่ใช้ต้ม แล้วกวนทิ้งไว้ ณ อุณหภูมิห้อง ประมาณ 10 - 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติมโคบอลต์ไนเตรทและไอรอนไนเตรท ตามสัดส่วนน้ำหนักไนเตรทต่อปริมาตรเจลวุ้นหางจระเข้ เป็น 1:12 [7-8] เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องให้ความร้อนเป็น 70 - 80 องศาเซลเซียส ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยา ประมาณ 6 - 12 ชั่วโมง หรือจนกว่าผลิตภัณฑ์แห้งสนิท แล้วนำไปเคลือบไซน จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผง บดแล้วเก็บไว้เพื่อวิเคราะห์ต่อไป

2.2 การสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์จากแป้งข้าวโพดและแป้งมันสำปะหลัง

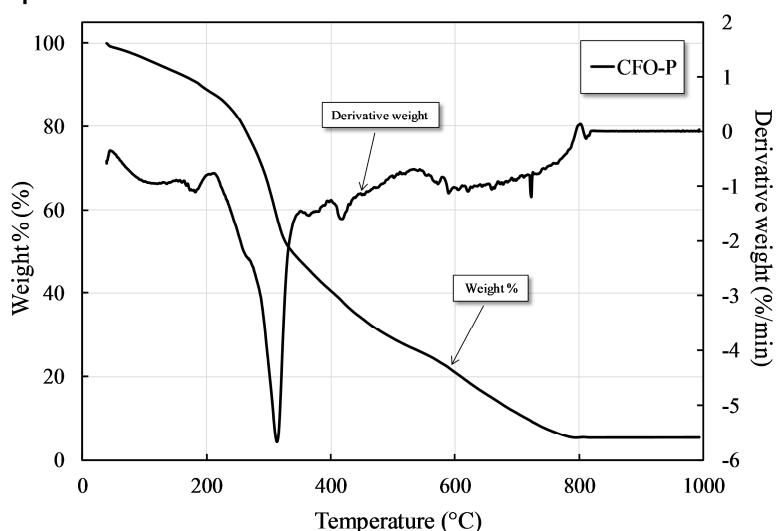
ใส่น้ำปราศจากไอออนพร้อมกับแท่งกวนแม่เหล็กในบีกเกอร์ที่วางบนเครื่องให้ความร้อน ใส่แป้งข้าวโพด (หรือแป้งมันสำปะหลัง) ตามสัดส่วน แป้ง 35 กรัมต่อน้ำปราศจากไอออน 100 มิลลิลิตร กวนทิ้งไว้ 4 ชั่วโมง แล้วเติมโคบอลต์ไนเตรทและไอรอนไนเตรท ตามสัดส่วนน้ำหนักไนเตรทต่อปริมาตรสารละลายแป้ง เป็น 1: 12 [7-8] เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องให้ความร้อนเป็น 70 - 80 องศาเซลเซียส ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยา ประมาณ 6 - 12 ชั่วโมง หรือจนกว่าผลิตภัณฑ์แห้งสนิท แล้วนำไปเคลือบไซน จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผง บดแล้วเก็บไว้เพื่อวิเคราะห์ต่อไป

ผลิตภัณฑ์เป็นผง 3 ตัวอย่าง คือ โคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์จากแป้งข้าวโพด (CFO-C) โคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์จากแป้งมันสำปะหลัง (CFO-P) และ โคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์จากเจลวุ้นหางจระเข้ (CFO-

A) สุ่มเลือกตัวอย่าง (ในงานวิจัยนี้เลือก CFO-P) ไปทดสอบ TGA เพื่อใช้วิเคราะห์หาอุณหภูมิการแคลไซน์ที่เหมาะสม เมื่อแคลไซน์เสร็จแล้ว นำไปหา XRD patterns ด้วยเครื่อง XRD เพื่อวิเคราะห์หาเฟสของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ โดยพิกสูงสุดที่ได้จากการวิเคราะห์ สามารถคำนวณขนาดผลึก (Crystallite sizes) โดยใช้สมการของเชอเรอร์ ดังสมการที่ (1) แล้วตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่งกราด (SEM) และศึกษาการกระจายขนาดด้วย LPSA วิเคราะห์กราฟฟิสเทอร์วีสสลุบที่ได้จากเครื่อง VSM เพื่อศึกษาสมบัติเชิงแม่เหล็ก

3. ผลการวิจัยและอภิปรายผล

3.1 ผลการทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

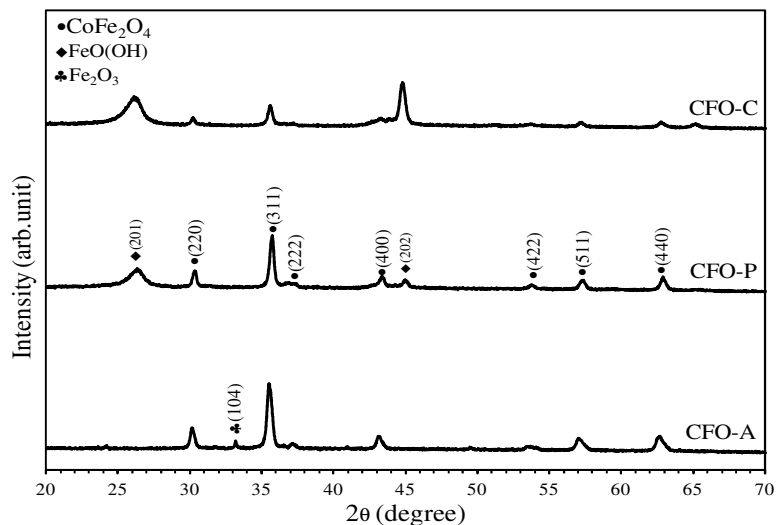


รูปที่ 1 กราฟ TGA ของ Weight% และ Derivative weight% เทียบกับอุณหภูมิ ของสารตัวอย่าง

พิจารณากราฟ TGA ที่แสดงเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก เทียบกับตอนเริ่มต้น (Weight%) และอนุพันธ์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (Derivative weight %) ที่อุณหภูมิห้องจนถึง 1000 องศาเซลเซียสของฟิโรเซอร์ (รูปที่ 1) เพื่อประเมินอุณหภูมิของการสลายตัวและการเปลี่ยนแปลงเฟส ที่ใช้เป็นอุณหภูมิสำหรับแคลไซน์ โดยสุ่มเลือกฟิโรเซอร์ที่ใช้เป้งมันสำปะหลังเป็นสารกึ่งเลด จะเห็นว่าฟิโรเซอร์มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักแบ่งออกเป็น 3 ช่วง โดยมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่อง เมื่อพลังงานความร้อนของระบบมีค่าเพิ่มขึ้น และอนุพันธ์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสูงสุดที่อุณหภูมิ 312 องศาเซลเซียส ช่วงแรกของตัวอย่าง CFO-P จากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส คิดเป็นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปเทียบกับน้ำหนักเริ่มต้นประมาณ 17 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าลดลงต่อเนื่องจากอุณหภูมิ 270 - 790 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักมากที่สุด ประมาณ 75.5 เปอร์เซ็นต์ ขณะที่ช่วงสุดท้ายที่อุณหภูมิมากกว่า 790 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่ไม่มีการสูญเสีย น้ำหนัก อุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์จึงเป็นช่วงระหว่าง 600 - 800 องศาเซลเซียส ผู้วิจัยจึงเลือกแคลไซน์ที่

อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สารตัวอย่างที่ได้จากการแคลไซน์นำมาวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อพิสูจน์ว่าเป็นโคบอลต์เฟอร์ไรต์

3.2 วิเคราะห์ผลจากเครื่อง XRD

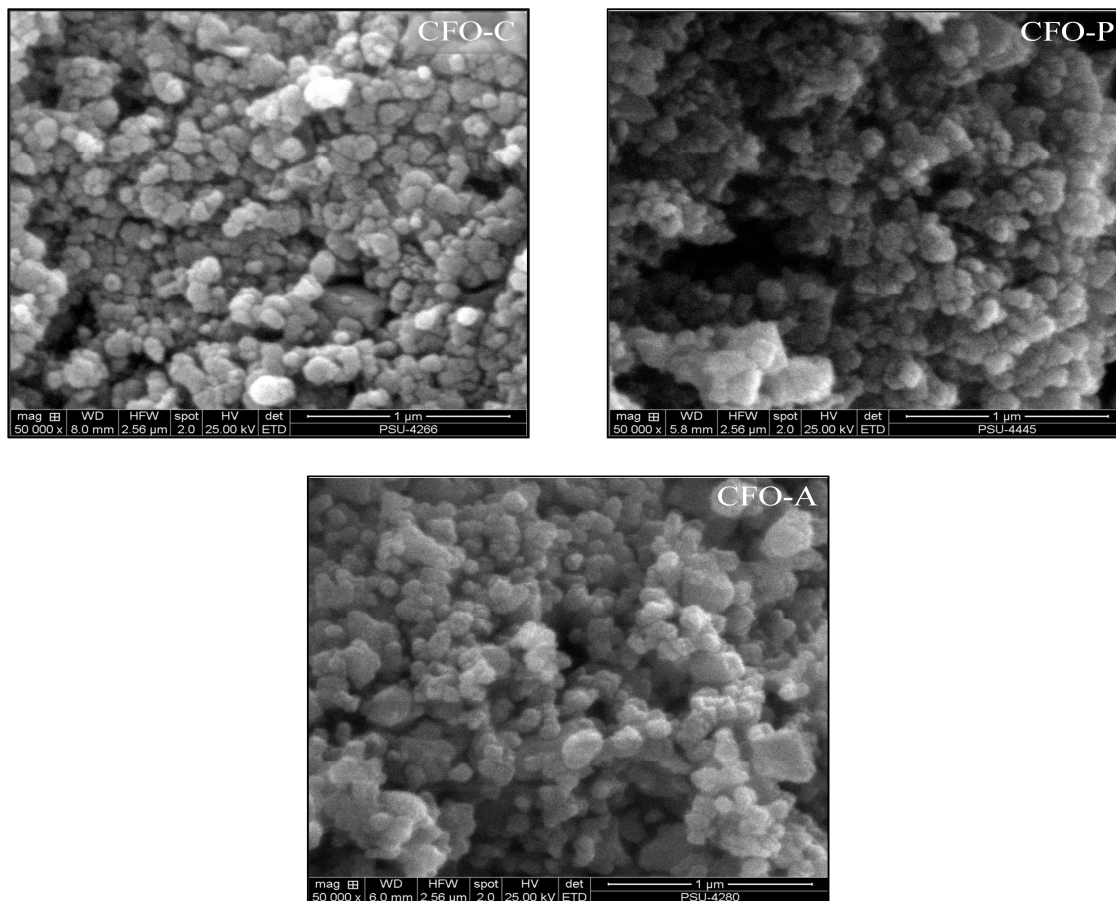


รูปที่ 2 พิกัดรังสีเอกซ์ (XRD Patterns) ของสารแต่ละตัวอย่าง

จากพิกัดของรังสีเอกซ์ (รูปที่ 2) สามารถเทียบกับฐานข้อมูลอ้างอิง (JCPDS 22-1086) ว่าเกิดเฟสโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบสปีเทลลูกบาศก์ โดยพิกัดที่มุม 30.1° , 35.4° , 37.0° , 43.0° , 53.4° , 56.9° , 62.6° สอดคล้องกับการเลี้ยวเบนจากระนาบ (220) (311) (222) (400) (422) (511) และ (440) ตามลำดับ ทำให้สรุปได้ว่าการสังเคราะห์ด้วยสารกึ่งตัวนำที่เปราะบาง สามารถได้เฟสของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ แต่ในการวิจัยนี้ ใช้แป้งเป็นสารกึ่งตัวนำส่วนเดียวกับการนำทางจะเข้า จึงทำให้มีเฟสของไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์ (FeO(OH)) (JCPDS 01-076-7155) เจือปนค่อนข้างสูง ซึ่งยืนยันได้จากพิกัดการเลี้ยวเบนสูงสุดผ่านระนาบ (201) และ (202) เกิดพิกัดที่ 26.9° และ 44.4° ตามลำดับ โดยเฉพาะตัวอย่าง CFO-C จะเกิดพิก (202) ที่ชัดเจนและสูงสุด ไม่ใช่พิก (311) เหมือนตัวอย่างอื่นๆ อาจเกิดจากสารตกค้างในกระบวนการทำปฏิกิริยาโซล-เจล หรือความบริสุทธิ์ของแป้ง และปรากฏในตัวอย่างที่ใช้แป้งเป็นสารกึ่งตัวนำนั้น ขณะที่การใช้วุ้นจะเข้าเป็นสารกึ่งตัวนำ ปรากฏเฟสของไฮดรอกไซด์ (FeO(OH)) หรือฮีมาไทต์ (JCPDS 33-0664) เจือปนเล็กน้อย ยืนยันได้จากการเลี้ยวเบนผ่านระนาบ (104) เกิดพิกที่ 33.1° สอดคล้องกับงานของ Qim และคณะ [9] ที่แสดงให้เห็นว่าเจลมีส่วนสำคัญในการปรับปรุงความเป็นผลึก และองค์ประกอบของการเกิดโคบอลต์เฟอร์ไรต์ เนื่องจากโครงสร้างเครือข่ายแบบสามมิติ ทำหน้าที่ควบคุมระยะห่างและปริมาตรว่างภายในเจล ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งนำไปสู่ความสมบูรณ์ของผลึก และการกระจายขนาดอนุภาคที่ดี โดยการใช้วุ้นจะเข้าเป็นสารกึ่งตัวนำจะเกิดเฟสที่สมบูรณ์กว่า เมื่อเปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำจากแป้งสาลีและแป้งข้าวโพด แสดงว่าสัดส่วนของแป้งหรือเจือปนในการแคลไซน์ยังไม่เหมาะสมมากนัก

เมื่อคำนวณขนาดผลึกจากระนาบการเลี้ยวเบน (311) ด้วยสมการของเชอเรอร์ได้ขนาดอยู่ที่ประมาณ 28-30 นาโนเมตร ยกเว้น ตัวอย่าง CFO-C ที่คำนวณขนาดผลึกจากพีคสูงสุดคือ (202) ได้ขนาดเป็น 81 นาโนเมตร เนื่องจากผลึกมีแนวโน้มจะเกิดการเกาะกันเป็นคลัสเตอร์ในระดับไมโคร และสารตกค้างจากการทำปฏิกิริยา ซึ่งมีโอกาสเกิดได้สูงในการสังเคราะห์เฟอร์ไรต์ด้วยวิธีโซล-เจล [10]

3.3 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา

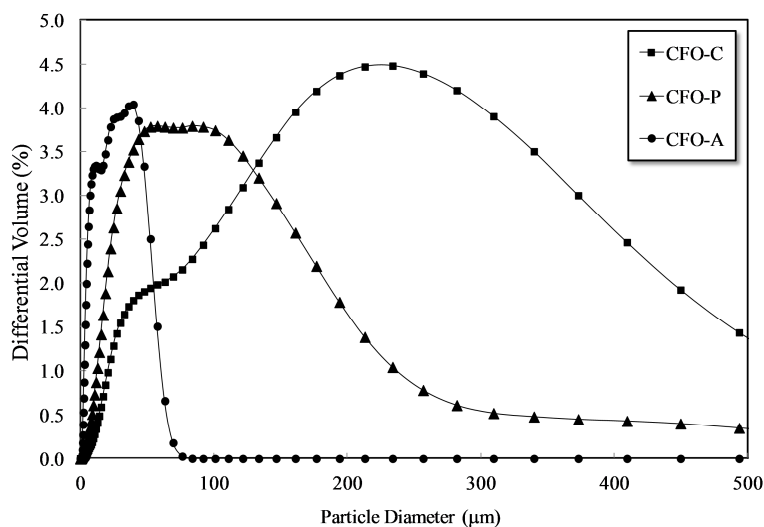


รูปที่ 3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์จากแป้งข้าวโพด (CFO-C) แป้งมันสำปะหลัง (CFO-P) และวุ้นหางจระเข้ (CFO-A)

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่กำลังขยายประมาณ 50000 เท่า พบการยึดเกาะกันของอนุภาคเป็นคลัสเตอร์ ที่มีลักษณะรูปทรงแบบเหลี่ยมหลายหน้า ก่อนข้างกลม สามารถสังเกตเห็นขนาดอยู่ในระดับต่ำกว่าไมโครเมตร ในแต่ละตัวอย่าง แนวโน้มการกระจายขนาดไม่แตกต่างกัน แม้ว่า XRD patterns จะบ่งชี้ว่าการเตรียมโคบอลต์เฟอร์ไรต์จากแป้ง จะเจือปนสารออกไซด์อื่นๆ ด้วย และสามารถบ่งชี้การกระจายขนาดได้ชัดเจนขึ้นจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค LPSP (รูปที่ 4) ทั้งในกรณีใช้แป้งและวุ้นหางจระเข้ จึงได้ว่าลักษณะสัณฐานวิทยาของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงตามชนิดของสารคิเลต และไม่ส่งผลต่อขนาดของคลัส

เตอร์ โดยสามารถคาดการณ์ขนาดอนุภาคที่สังเกตจากภาพถ่ายว่ามีระดับต่ำกว่า 200 นาโนเมตร ต่างจากขนาดผลึกที่คำนวณได้จากพีคของ XRD patterns เนื่องจากการเกาะกันเป็นคลัสเตอร์ของผลึก [11] ที่มีสาเหตุจากอันตรกิริยาของแม่เหล็กสถิต [12] และผลจากการบดเชิงกล [13] ในทุกตัวอย่าง และยังไม่สามารถสังเกตเห็นขอบและพื้นผิวที่ชัดเจนมากนักในเงื่อนไขการเคลือบนี้

3.4 ผลการศึกษาการกระจายขนาดคลัสเตอร์



รูปที่ 4 กราฟการกระจายขนาดคลัสเตอร์ของสารแต่ละตัวอย่าง

ตารางที่ 1 ขนาดคลัสเตอร์ของสารตัวอย่าง

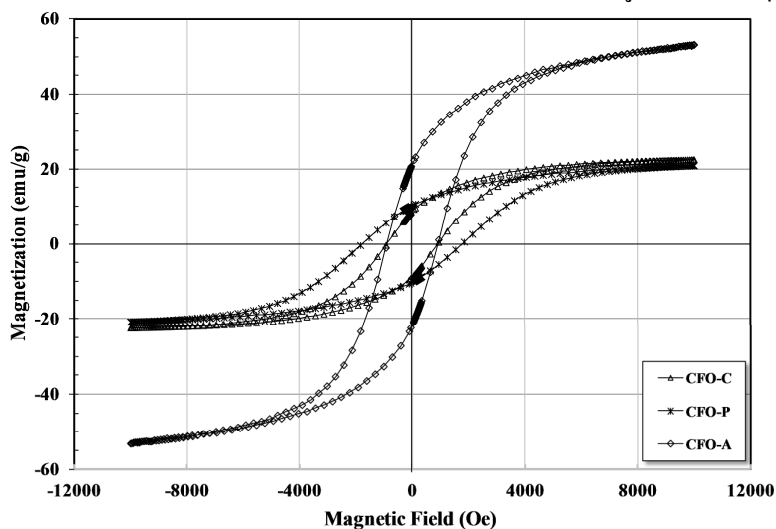
Sample name	Size range (μm)	Mean (μm)	S.D. (μm)
CFO-C	0.55 - 1143	188.70	150.0
CFO-P	0.45 - 863.9	90.25	91.45
CFO-A	1.15 - 83.89	21.66	15.80

กราฟรูปที่ 4 แสดงให้เห็นเส้นโค้ง ตามชนิดของสารที่เล็ด และสรุปดังตารางที่ 1 โดยเจลดจากว่่านางจระเข้ (CFO-A) เป็นกลุ่มที่เส้นโค้งแคบสุด และเจลดจากแป้งข้าวโพด (CFO-C) และแป้งมันสำปะหลัง (CFO-P) แสดงเส้นโค้งข้อมูลที่กว้างกว่า นั่นคือการกระจายขนาดในกลุ่มสารที่เล็ดที่เป็นแป้งจะกว้าง โดยค่า S.D. สูงถึง 150 และ 91.45 ไมโครเมตร ตามลำดับ ดังนั้นชนิดของสารที่เล็ดจึงมีผลต่อการกระจายขนาด โดยเจลดจากว่่านางจระเข้มีเครือข่ายพอลิเมอร์ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารแม่เหล็กโคบอลต์เฟอร์ไรต์ มากกว่าเจลดจากแป้ง โดยสามารถสร้างและควบคุมขนาดปริมาตรว่างภายในเจลได้ดี เฉพาะเงื่อนไขสัดส่วนสารละลายและอุณหภูมิการเคลือบในการทดลองนี้เท่านั้น หากวิเคราะห์ทดลองโดยการกำหนดตัวแปรควบคุมอื่นๆ ที่เหมาะสม คาดว่าจะ

ปรากฏเฟสและการกระจายขนาดอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์ของเจลจากแป้งข้าวโพดและแป้งมันสำปะหลังที่ชัดเจนโดยไม่มีสารอื่นๆ เจือปน

3.5 ผลการวัดฮิสเทอรีซิสลูป

กราฟฮิสเทอรีซิสลูปของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์จากแป้งข้าวโพด (CFO-C) แป้งมันสำปะหลัง (CFO-P) และเจลจากวุ้นหางจรเข้ (CFO-A) วัดด้วยเทคนิค VSM แสดงดังในรูปที่ 5 และสรุปผลดังตารางที่ 2



รูปที่ 5 ฮิสเทอรีซิสลูปของสารตัวอย่าง

ตารางที่ 2 ขนาดผลึกและค่าที่แสดงถึงคุณสมบัติเชิงแม่เหล็กของสารแต่ละตัวอย่าง

Sample name	Crystallite size (nm)	Saturation Magnetization (emu/g)	Coercive field (Oe)	Squareness
CFO-C	81.30	22.47	898.5	0.39
CFO-P	28.20	20.90	1772.5	0.49
CFO-A	29.41	53.10	891.5	0.40

หมายเหตุ: คำนวณขนาดผลึก (Crystallite size) ด้วยสมการของเชอเรอร์ที่แสดงดังตารางที่ 2 ของตัวอย่าง CFO-P และ CFO-A ใช้พีคสูงสุดเป็น (311) ส่วนตัวอย่าง CFO-C ใช้พีคสูงสุดเป็น (202)

พิจารณาสมบัติเชิงแม่เหล็กของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ ด้วยค่าที่เกิดขึ้นจากการตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอก ดังตารางที่ 2 คุณสมบัติของสารโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มซอฟต์แวร์เฟอร์ไรต์จะต้องมีค่าแมกนีไตเซชันอิ่มตัวสูง ค่าลบด้านทางแม่เหล็ก และ Squareness ต่ำ ซึ่งสังเกตได้จากลักษณะกราฟฮิสเทอรีซิสลูป ที่จะต้องมีระยะห่างระหว่างจุดตัดแกนนอนทั้งสองจุดสั้น ในงานวิจัยนี้พบว่า การให้สนามแม่เหล็กภายนอก

สูงถึง 10 kOe จากเครื่อง VSM กอปรกับลักษณะพิกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่บอกเฟสแม่เหล็ก และลักษณะการกระจายขนาด พบว่าลักษณะของกราฟฮิสเทอรีซิสลูปบอกถึงสภาวะแม่เหล็กแบบเฟอร์รี [14] จากการเกาะกันเป็นคลัสเตอร์ (Cluster) ของแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ ที่สามารถเห็นในรูปที่ 3 โดยผลรวมของโมเมนต์แม่เหล็กเชิงออร์บิทัล (Orbital magnetic moment) กับโมเมนต์แม่เหล็กเชิงสปิน (Spin magnetic moment) หรือเรียกอีกชื่อว่า บอห์ร์แมกนีตอน (Bohr magneton, μ_B) ของไอออนแต่ละชนิดแตกต่างกัน เมื่อมีการให้สนามแม่เหล็กภายนอก ไอออนของธาตุแต่ละชนิดในสารตัวอย่างจะมีการตอบสนองแตกต่างกัน จนมีสภาวะแม่เหล็กแบบเฟอร์รี ที่มีค่าโมเมนต์แม่เหล็กสุทธิในทิศทางใดทางหนึ่ง ส่วนใหญ่มักจะพบสภาวะแม่เหล็กแบบดังกล่าว ในวัสดุเซรามิกซ์ที่ประกอบด้วยกลุ่มเหล็กออกไซด์ [15] ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (Saturation magnetization) โดยผลจากกราฟแสดงให้เห็นว่าการใช้วานหางจระเข้เป็นสารเคลือบ (CFO-A) ทำให้ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (53.10 emu/g) มีค่าสูงกว่าการใช้สารเคลือบชนิดแป้งมันสำปะหลัง (20.90 emu/g) และแป้งข้าวโพด (22.47 emu/g) เป็นพาดำ และเมื่อเทียบกับผลการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สามารถตีความได้ว่า โครงข่ายสามมิติจากสายโซ่พอลิเมอร์จากวานหางจระเข้ มีน้ำหนักโมเลกุลเพียงพอ และเหมาะสมในการสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ระดับหนึ่ง เพราะยังปรากฏพิกเจ็ปของฮิมาไดต์ที่เป็นสาเหตุให้แมกนีไทเซชันอิ่มตัวสูง หากใช้เงื่อนไขการเคลือบที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เวลา 4 ชั่วโมง ส่วนผลการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แสดงพิกเจ็ปของเฟสอื่นๆ ในสารตัวอย่างที่ใช้สารเคลือบจากแป้งมันสำปะหลังและแป้งข้าวโพด ทำให้สันนิษฐานในเบื้องต้น ถึงค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวที่มีค่าต่ำกว่า เพราะอิทธิพลจากเฟสเจ็ปของไฮดรอกไซด์นั่นเอง ส่วนค่าคลั่งทางแม่เหล็กหรือการให้สนามแม่เหล็กภายนอกที่มีทิศตรงข้ามกับทิศเดิม จนวัสดุหมดสภาพความเป็นแม่เหล็กอีกครั้ง พบว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยสารเคลือบจากแป้งมันสำปะหลัง (CFO-P) มีค่าสูงถึง 1772 Oe สูงกว่าเป็นพาดำของค่าที่ได้จากสารเคลือบจากวานหางจระเข้และแป้งข้าวโพด (CFO-C) สันนิษฐานว่าเกิดจากการเจ็ปของสารอื่นๆ ดังปรากฏใน XRD patterns โดยตัวอย่างที่ได้จากเจลวานหางจระเข้ (CFO-A) เป็นเฟสที่มีพิกของฮิมาไดต์เล็กๆ เพียงพิกเดียว ไม่มีนัยต่อค่าคลั่งทางแม่เหล็กส่วนที่ได้จากแป้งข้าวโพด การปรากฏของพิกไฮดรอกไซด์ชัดเจนกว่าพิกของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ค่าคลั่งทางแม่เหล็กจึงมีค่าน้อยกว่าค่าของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ได้จากแป้งมันสำปะหลัง ที่มีพิกของไฮดรอกไซด์ถึงสองพิก อีกทั้งยังปรากฏพิกของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ชัดเจนกว่าอีกด้วย จึงทำให้ค่าคลั่งทางแม่เหล็กสูง ดังนั้นจึงพอสรุปได้ว่าค่าคลั่งทางแม่เหล็กของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ได้จากแป้งมันสำปะหลังมีค่าสูงเนื่องจากพิกของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ร่วมกับไฮดรอกไซด์ที่มีความคมชัดพอๆกัน แตกต่างกับโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ได้จากแป้งข้าวโพดและเจลจากวานหางจระเข้ที่มีพิกของไฮดรอกไซด์ และพิกของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ตามลำดับ ปรากฏชัดเพียงอย่างชนิดเดียว ขณะที่ค่า Squareness ของสารเคลือบจากแป้งมันสำปะหลังมีค่ากว้างกว่า (0.49) สารเคลือบจากแป้งข้าวโพดและเจลจากวานหางจระเข้ที่มีค่าใกล้เคียงกันมาก อธิบายทำนองเดียวกับค่าคลั่งทางแม่เหล็ก

4. สรุป

จากพิศการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ปรากฏเฟสโคบอลต์เฟอร์ไรต์จากการใช้สารเคเลดแป้งมันสำปะหลัง และวุ้นหางจระเข้ และกำหนดขนาดผลึกอยู่ในช่วง 28-30 นาโนเมตร แม้จะมีเฟสของไฮดรอกไซด์และฮีมาไทด์เจือปน บ่งชี้ว่าแป้งมันสำปะหลังและวุ้นหางจระเข้มีคุณสมบัติเพียงพอที่จะใช้เป็นสารเคเลดได้ ยกเว้นแป้งข้าวโพดที่ต้องค้นคว้าปรับปรุงหาเงื่อนไขในการสังเคราะห์และการแคลไซน์ที่เหมาะสม ส่วนภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สามารถสังเกตการเกาะกันเป็นคลัสเตอร์ของสารตัวอย่างจากสารเคเลดแต่ละชนิด ที่มีขนาดใกล้เคียงกัน แต่เมื่อวิเคราะห์ขนาดคลัสเตอร์ด้วย LPSA พบว่าสารเคเลดจากแป้งข้าวโพดมีขนาดใหญ่ที่สุด และการกระจายขนาดค่อนข้างกว้าง ในขณะที่สารเคเลดจากวุ้นหางจระเข้มีการกระจายขนาดที่แคบที่สุด ส่วนกราฟฮิสเทอรีซิสลูป แสดงให้เห็นค่าแมกนีโตเซชันอิ่มตัวค่อนข้างต่ำสำหรับการใช้แป้งเทียบกับการใช้วุ้นหางจระเข้ ส่วนค่าลบเส้นทางแม่เหล็ก และค่า Squareness จะมีค่าสูงสุดเมื่อใช้แป้งมันสำปะหลัง ทำให้ฮิสเทอรีซิสลูปกว้างกว่าการใช้ เจลจากแป้งข้าวโพดและเจลจากวุ้นหางจระเข้ ดังนั้นในการวิจัยครั้งต่อไป จึงควรศึกษาเงื่อนไขการสังเคราะห์และการแคลไซน์ที่เหมาะสมสำหรับสารเคเลดชีวภาพแต่ละชนิด เพื่อให้ได้คุณสมบัติทางแม่เหล็กของโคบอลต์เฟอร์ไรต์หรือสารแม่เหล็กชนิดอื่น ๆ ที่ต้องการ และเพิ่มการมีทางเลือกสำหรับเทคนิคการสังเคราะห์สารแม่เหล็กที่หลากหลายมากขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนจากงบประมาณเงินแผ่นดิน มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์ ประจำปี 2559 ภายใต้เลขที่สัญญา A48/2559 และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พงศกร จันทรัตน์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ เครื่อง VSM ในการหากราฟฮิสเทอรีซิสลูป

เอกสารอ้างอิง

- [1] A. Goldman, Modern ferrite technology, 2nd ed. Pittsburgh, USA: Springer, 2006.
- [2] D. S. Mathew and R. S. Juang, "An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions," Chemical Engineering Journal, vol. 129, 2007, pp 51-65.
- [3] สมบัติ พุทธจักร, สมบัติเชิงฟิสิกส์ เจริญ โอโลยี และเชิงวิศวกรรมของยาง, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี, ปัตตานี, 2547, หน้า 25
- [4] S. Maensiri, C. Masingboon, B. Boonchom and S. Seraphin, "A simple route to synthesize nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles using egg white," Scripta Materialia, vol. 56, 2007, pp 797-800.

- [5] P. Laokul, V. Amornkitbamrung, S. Seraphin and S. Maensiri, "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, vol. 11, 2011, pp 101-108.
- [6] K. Zhang, T. Holloway and A.K. Pradhan, "Magnetic behavior of nanocrystalline CoFe_2O_4 ," Journal of Magnetism and Magnetic Materials," vol. 323, 2011, pp 1616-1622.
- [7] A. Hunyeyk, C. Sirisathitkul and P. Harding, "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, vol. 119, 2011, pp 541-543.
- [8] A. Hunyeyk, C. Sirisathitkul, P. Harding and D.J. Harding, "Structural and magnetic properties of cobalt ferrite synthesized using sol-gel techniques," Materials Science-Poland, vol. 30, 2012, pp 278-281.
- [9] R. Qin, F. Li, L. Liu and W. Jiang, "Synthesis of well-dispersed CoFe_2O_4 nanoparticles via PVA-assisted low-temperature solid state process," Journal of Alloys and Compounds, vol. 482, 2009, pp 508-511.
- [10] M. Chand, A. Kumar, Annveer, S. Kumar, A. Shankar and R.P. Pant, "Investigations on $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.1, 0.3$ and 0.5) nanoparticles synthesized by sol-gel and co-precipitation methods," Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, vol. 18, 2011, pp 385-389.
- [11] T. Aswani, V. P. Manjari, B. Babu, S. M. Begum, G. R. Sundari, K. Ravindranadh and R.V.S.S.N. Ravikumar, "Spectral characterizations of undoped and Cu^{2+} doped CdO nanopowder," Journal of Molecular Structure, vol. 1063, 2014, pp 178-183.
- [12] C. V. Reddy, C. Byon, B. Narendra, D. Baskar, G. Srinivas, J. Shim and S.V.P. Vattikuti, "Investigation of structural, thermal and magnetic properties of cadmium substituted cobalt ferrite nanoparticles," Superlattices and Microstructures, vol. 82, 2015, pp 165-173.
- [13] A. Gaffoor and D. Ravinder, "Characterization of nano-structured nickel-cobalt ferrites synthesized by citrate-gel auto combustion method," Journal of Engineering Research and Applications, vol. 4, 2014, pp 73-79.
- [14] R. Rakshit, M. Pal, M. Mandal and K. Mandal, "Charge transfer mediated magnetic response of cobalt ferrite nanoparticles," Materials Letters, vol. 151, 2015, pp 64-67.
- [15] อนุชิต อันเย็ก, "อิทธิพลการเจือคอปเปอร์และแมงกานีสต่อโครงสร้างและสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์," วารสารวิชาการ มทร.สุวรรณภูมิ. ฉบับที่ 4(2), 2559, หน้า 163 – 171.