

# โครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์

## Microstructure and Magnetic Properties of Cobalt Ferrites Nanoparticles

พรชนก กุลไชย<sup>1\*</sup>, ขวัญฤทัย<sup>2</sup>, ปวีณา เหลลากุล<sup>3</sup>

Pornchanok Kulchai<sup>1\*</sup>, Kwanruthai<sup>2</sup>, Paveena Laokul<sup>3</sup>

### บทคัดย่อ

ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยใช้อัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิวต่อเฟสของน้ำมันที่แตกต่างกัน คือ 1/10 และ 1/20 กำหนดให้เป็นสารตัวอย่าง A และ B ตามลำดับ ทำการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของอนุภาคผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค TG-DTA เตรียมอนุภาค  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ที่มีผลึกระดับนาโน-เมตร โดยการแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิในช่วง 650-800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ผลจากการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ซึ่งให้เห็นว่า สารตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์มีโครงสร้างเป็นแบบสปีเนลของ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ขนาดผลึกเฉลี่ยซึ่งคำนวณจากสมการเชอร์เรอร์ของตัวอย่าง A และ B มีค่าอยู่ในช่วง 21.9-45.9 และ 20.5-41.7 นาโน-เมตร ตามลำดับ ผลการศึกษาจากภาพถ่าย TEM ของตัวอย่างซึ่งถูกแคลไซน์ที่ 650 และ 750 องศาเซลเซียส พบว่า สารตัวอย่าง A มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย  $21 \pm 2.4$  และ  $37.89 \pm 3.9$  นาโนเมตร ส่วนสารตัวอย่าง B มีขนาดเฉลี่ยเป็น  $19.93 \pm 1.7$  และ  $41.2 \pm 2.6$  นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้สนาม  $\pm 30$  kOe ของผงตัวอย่าง B ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 650, 700, 750 และ 800 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค VSM พบว่า สภาพลบล้างแม่เหล็ก (coercivity,  $H_c$ ) มีค่าเป็น 660.03, 936.86, 1186.23 และ 1236.56 Oe ตามลำดับ และสภาพความเป็นแม่เหล็กจำเพาะ (specific magnetization,  $M$ ) ซึ่งวัดที่สนามสูงสุดมีค่าเป็น 34.076, 72.19, 78.97 และ 103.38 emu/g ตามลำดับ ค่าสภาพความเป็นแม่เหล็กและค่าสภาพลบล้างแม่เหล็กที่มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์เกิดจากอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งทำให้ขนาดของโดเมนแม่เหล็กมีค่ามากขึ้น

<sup>1</sup> นิสิต ป.โท, <sup>2,3</sup> อาจารย์, ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

ตำบลขามเรียง อำเภอกันทรวิชัย จังหวัดมหาสารคาม 44150

<sup>1</sup> Graduated Student, <sup>2,3</sup> Lecturer, Department of physics, Faculty of science, Mahasarakham University, Kham Riang, Kantharawichai, Mahasarakham, 44150, Thailand.

\* Corresponding author: Pornchanok Kulchai, Department of physics, Faculty of science, Mahasarakham University, Khamriang Kantharawichai Mahasarakham, 44150, Thailand.

**คำสำคัญ:** อนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ไมโครอิมัลชัน โครงสร้างทางจุลภาค สภาพลบล้างแม่เหล็ก สภาพความเป็นแม่เหล็ก

### Abstract

Cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles was synthesized by microemulsion method by varying the volume ratio of an anionic surfactant and oil phase to be 1/10 and 1/20 representing of sample A, and B, respectively. The thermal behavior of the synthesized powders was characterized by thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) technique. To prepare nanocrystalline  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , the precursor powder was calcined in air at the temperature range of 650-800°C for 3 hours. The diffraction patterns investigated by XRD technique indicated that the calcined samples were a cubic spinel structure of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . After calcinations, the crystalline sizes of sample A and B evaluated by Scherrer' equation were in the range of 21.9-45.9 nm and 20.5-41.7 nm, respectively. From TEM images, the average grain sizes of the particles calcined at 650 and 750°C were  $21 \pm 2.4$  nm and  $37.89 \pm 3.9$  nm and  $19.93 \pm 1.7$  nm and  $41.2 \pm 2.6$  nm for the sample A and B, respectively. The room temperature magnetic properties of the prepared samples were observed by VSM technique under applied field  $\pm 30$  kOe. The results showed that the coercivity ( $H_c$ ) of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powder prepared by using SDS/hexane as 1/20 and calcined at 650, 700, 750, and 800°C were 660.03, 936.86, 1186.23 and 1236.56 Oe, respectively. The specific magnetization (M) measured at the maximum magnetic field of those samples were 34.076, 72.19, 78.97 and 103.38 emu/g, respectively. The increase of magnetization and coercivity with increasing calcination temperature is contributed to the larger particle size is, the greater magnetic domain formed.

**Keywords:** cobalt ferrite nanoparticles, microemulsion, microstructure, coercivity, magnetization

### บทนำ

วัสดุแม่เหล็กที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรเป็นวัสดุที่มีบทบาทสำคัญต่อการพัฒนาอุตสาหกรรมเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีสมบัติความเป็นแม่เหล็กที่มีประสิทธิภาพสูง มีเสถียรภาพทางเคมี และมีความแข็งแรงเชิงกลที่ดี จากสมบัติดังกล่าวจึงทำให้วัสดุแม่เหล็กนาโนถูกพัฒนาและนำมาใช้เป็นแม่เหล็กเพื่อการเก็บข้อมูล<sup>1</sup> นอกจากนี้ วัสดุ

แม่เหล็กนาโนยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานด้านอื่นๆ ได้หลากหลาย เช่น การพัฒนาแม่เหล็กของไหล (magnetic fluid)<sup>2</sup> การเร่งปฏิกิริยาทางเคมี (catalysis)<sup>3,4</sup> เทคโนโลยีเชิงชีวภาพหรือชีวการแพทย์ (biomedicine)<sup>5,6</sup> การสร้างภาพจากการก่ทอนแม่เหล็ก<sup>7</sup> และการบำบัดมลพิษที่ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม<sup>8</sup> เป็นต้น เพื่อให้ได้อนุภาคแม่เหล็กที่มีขนาดและลักษณะทางสัณฐานที่

แตกต่างกัน นักวิจัยจำนวนมากจึงมุ่งเน้นพัฒนาวิธีการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กระดับนาโน เพื่อให้ได้วัสดุแม่เหล็กที่แสดงสมบัติเฉพาะตัวและสามารถนำไปใช้งานในด้านต่างๆ ได้อย่างเหมาะสม

อนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนที่มีองค์ประกอบทางเคมีและระบบผลึกแตกต่างกันได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาหลายชนิดซึ่งมีทั้งที่อยู่ในรูปแบบของสารประกอบออกไซด์ของเหล็ก เช่น  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>9,11</sup> โลหะบริสุทธิ์ เช่น Fe, Co<sup>12</sup> สารแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ในกลุ่มสปีเนลที่มีสูตรทั่วไปเป็น  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  เมื่อ M เป็นโลหะที่มีวาเลนซ์เป็น  $2^+$  เช่น  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  และ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ <sup>13</sup> รวมทั้งอัลลอยด์ของโลหะ เช่น  $\text{CoPt}_3$  และ  $\text{FePt}$ <sup>14</sup> เป็นต้น ในช่วงหลายทศวรรษที่ผ่านมางานวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนได้ถูกนำมาศึกษาอย่างจริงจังและมีงานตีพิมพ์จำนวนมากเกี่ยวกับวิธีการสังเคราะห์ที่สามารถควบคุมรูปร่าง ขนาด การกระจายตัว และเสถียรภาพของอนุภาคแม่เหล็กได้เป็นอย่างดีวิธีการที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรมีหลายวิธี ได้แก่ เทคนิคการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) การสลายตัวเชิงความร้อน (thermal decomposition) เทคนิคไมเซลล์ (micelle synthesis) เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) รวมไปถึงเทคนิคการสลายทางเคมีด้วยเลเซอร์ (laser pyrolysis)<sup>9</sup> อย่างไรก็ตาม การคิดค้นและพัฒนาวิธีการเตรียมอนุภาคระดับนาโนแบบใหม่ที่มีความสะดวก ไม่ซับซ้อน ราคาถูก และสามารถเตรียมสารได้ปริมาณมากนั้นยังถือว่ามีความจำเป็นเพื่อเป็นแนวทางในการผลิตวัสดุเพื่อใช้ในการผลิตอุปกรณ์ในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

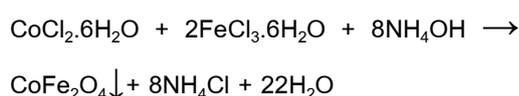
การเตรียมอนุภาคแม่เหล็กโดยกระบวนการไมโครอิมัลชันเป็นวิธีเตรียมที่อาศัยสารซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวช่วยเพิ่มเสถียรภาพ (stabilizing agent) ของอนุภาค โดยสารดังกล่าวมีบทบาทในการป้องกันการเกาะตัวของกลุ่มอนุภาค ทำให้วัสดุที่เตรียมได้โดยวิธีนี้มีขนาดที่เล็ก และการแจกแจงขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงแคบ มีความบริสุทธิ์เชิงโครงสร้างสูง เนื่องจากเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาระดับโมเลกุลสูง<sup>9</sup> สำหรับการเตรียมอนุภาคด้วยเทคนิคนี้จะใช้สารลดแรงตึงผิวขณะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งพบว่าปริมาณของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้เป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการแจกแจงของขนาดอนุภาค<sup>10</sup> และจะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคที่เตรียมได้

ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะศึกษาผลของอัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิวกับเฟสน้ำมันที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุแม่เหล็กโคบอลเฟอร์ไรต์โดยอาศัยเทคนิคไมโครอิมัลชันแบบรีเวิร์สไมเซลล์ เพื่อให้ได้อนุภาคผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่มีขนาดเล็กในระดับ นาโนเมตรและมีการแจกแจงขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงแคบ มีความสม่ำเสมอเชิงโครงสร้างผลึกสูง และมีสมบัติทางแม่เหล็กที่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้ทางการแพทย์และการผลิตชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ รวมถึงเป็นวัตถุดิบสำหรับการพัฒนาอุปกรณ์จัดเก็บข้อมูล

### วิธีการดำเนินงานวิจัย

สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) ด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน ได้แก่  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

(ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.9%, Sigma-Aldrich) โดยกำหนดอัตราส่วนโดย โมลของ  $\text{Co}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$  เป็น 1: 2 และใช้สารละลาย sodium dodecyl sulfate (SDS) (BDH Prolabo) ความเข้มข้น 0.5 M เป็นสารลดแรงตึงผิว n-Hexane (ความบริสุทธิ์ 97%, Ajax) เป็นเฟสน้ำมัน และสารละลายแอมโมเนีย (30%  $\text{NH}_4\text{OH}$ , BDH Prolabo) เป็นตัวช่วยตกตะกอน สารเคมีทั้งหมดที่ใช้ในการทดลองไม่ได้ผ่านกระบวนการเพิ่มบริสุทธิ์แต่อย่างใด ในงานวิจัยนี้การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์เตรียมจากคอลลอยด์ที่ผสมระหว่าง SDS และ n-Hexane โดยเลือกใช้อัตราส่วนโดยปริมาตร SDS/n-Hexane แตกต่างกันคือ 1/10 และ 1/20 กำหนดให้เป็นตัวอย่าง A และ B ตามลำดับ สารอิมัลชันที่เตรียมได้ในแต่ละอัตราส่วนจะถูกแบ่งเป็นสองส่วนเท่าๆ กัน คือ ไมโครอิมัลชันที่ 1 (ME I) ซึ่งเป็นสารผสมที่ประกอบด้วยสารละลายอิมัลชันปริมาณ 66 มิลลิลิตร และสารละลาย  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 มิลลิลิตร และน้ำ 2.4 มิลลิลิตร ส่วนไมโครอิมัลชันที่ 2 (ME II) ประกอบด้วย สารละลายอิมัลชัน 66 มิลลิลิตร และสารละลายเกลือของโลหะในน้ำปริมาณ 8 มิลลิลิตร เมื่อผสม ME I เข้ากับ ME II โดยคนส่วนผสมเข้ากันอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 25 นาที จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นไปตามสมการ



หลังจากนั้นนำสารที่ได้ ไปแยกตกตะกอนด้วยเครื่องเหวี่ยงหนีศูนย์กลางความเร็ว 15,000 รอบ/นาที เป็นเวลานาน 15 นาที จากนั้นทำการล้างตะกอนเพื่อกำจัดองค์ประกอบของสารลดแรง

ตึงผิวและคลอไรด์ด้วยน้ำปราศจากไอออน และเมทิลแอลกอฮอล์ จากนั้นนำอนุภาคผงที่ได้ไปอบให้แห้งในเตาอบลมร้อนที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำอนุภาคผงที่ได้ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650, 700, 750 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยกำหนดอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็น 1 องศาเซลเซียส/นาที

## ผลการทดลอง และอภิปราย

### 1. การวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTA

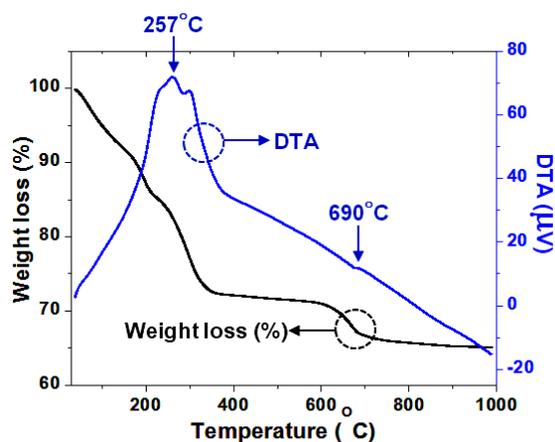


Figure 1 TG-DTA curves of cobalt ferrite (sample A) precursor powder

เมื่อพิจารณาเส้นโค้ง TG ใน Figure 1 จะเห็นว่ามวลของสารตัวอย่าง A มีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อพลังงานความร้อนของระบบมีค่าเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องจนถึง 200 องศาเซลเซียส และมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วอีกครั้งที่อุณหภูมิในช่วง 200-350 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นมวลของสารตัวอย่างค่อยๆ ลดลงที่อุณหภูมิในช่วง 350-650 องศาเซลเซียส และมีค่ามวลคงที่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 690 องศาเซลเซียส

การเปลี่ยนแปลงค่ามวลของสารตัวอย่างในช่วงอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส นั้นสอดคล้องกับงานวิจัยของ Subhasis et al.<sup>15</sup> ที่ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ด้วยวิธีไมโครอิมัลชันโดยใช้ diisooctylsulfosuccinate (AOT) เป็นสารลดแรงตึงผิว ซึ่งจากผลการทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนของเขาพบว่า สารตัวอย่างมีการลดลงของมวลอย่างมากในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส Figure 1 เส้นโค้ง DTA แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในสารตัวอย่างเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องโดยมีการเปลี่ยนแปลงสูงสุดอยู่ 3 ตำแหน่ง ตำแหน่งแรกที่อุณหภูมิประมาณ 257 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับการสลายตัวของสารอินทรีย์ เช่น น้ำ และสารลดแรงตึงผิว<sup>12</sup> ที่มีอยู่ในสารก่อนการแคลไซน์ เมื่อพิจารณาเส้นโค้ง TG ที่อุณหภูมิดังกล่าวพบว่า มวลของสารตัวอย่างมีค่าลดลงเหลือเพียงประมาณร้อยละ 85 ของสารตั้งต้น ตำแหน่งที่ 2 เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 420 องศาเซลเซียส สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างจากออสทราไนต์ไปเป็นโครงสร้างผลึกของสารประกอบโลหะออกไซด์<sup>11</sup> โดยมวลของสารตัวอย่างมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเหลือเพียงประมาณร้อยละ 75 ของสารตั้งต้น และตำแหน่งที่ 3 เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 690 องศาเซลเซียส ซึ่งเมื่อพิจารณาเส้นโค้ง TG มวลของสารตัวอย่างมีค่าคงเหลือประมาณร้อยละ 70 ของสารตั้งต้น เมื่อเปรียบเทียบกับผลที่เกิดขึ้นพบว่ามีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Subhasis et al.<sup>15</sup> และ Kosak et al.<sup>16</sup> ที่ได้สังเคราะห์ผลึกนาโนสังกะสี-แมงกานีสเฟอร์ไรต์ ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชันโดยใช้ n-hexane เป็นเฟสน้ำมันและใช้ n-

hexadecyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) เป็นสารลดแรงตึงผิว ในงานวิจัยดังกล่าว ได้รายงานผลการจากศึกษาด้วยเทคนิค TG-DTA ไว้ว่า สารตัวอย่างมีการลดลงของมวลอย่างต่อเนื่องและมีค่าคงที่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 650 องศาเซลเซียส ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ อุณหภูมิที่ 650, 700, 750 และ 800 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกกับอุณหภูมิแคลไซน์

## 2. การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ผงสารตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์แล้วได้ถูกนำไปศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) โดยกำหนดมุมการเลี้ยวเบนในช่วง 10-70 องศา นอกจากนี้ ข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนยังสามารถนำไปใช้หาขนาดของผลึกเฉลี่ย โดยอาศัยสมการของ Scherrer<sup>2</sup> ซึ่งเป็นไปตามสมการ (1)

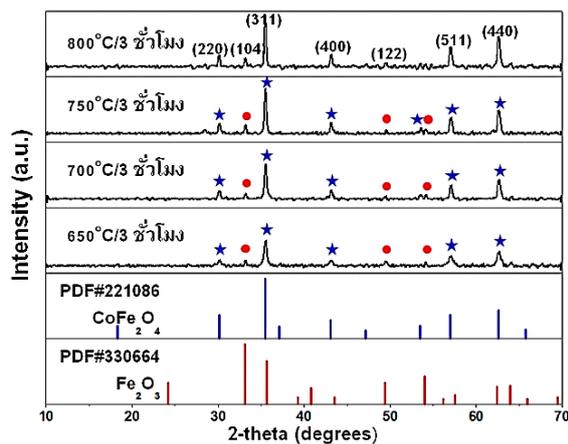
$$D_x = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

เมื่อ  $D_x$  คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ( $Cu_K\alpha = 0.15405$  nm)  $\theta$  คือ มุมของแบรกก์ (Bragg's angle)  $\beta$  คือ ความกว้างเฉลี่ยของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูง (Full width at half maximum, FWHM)

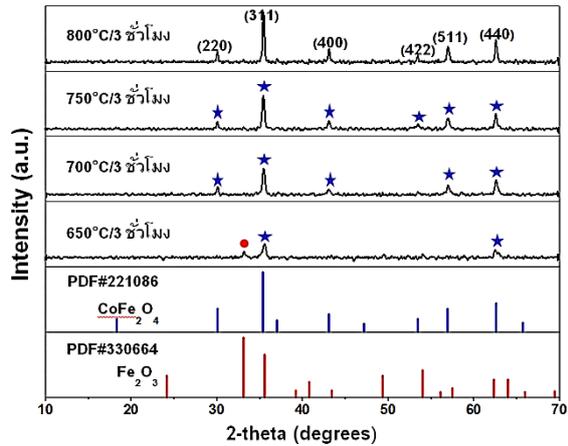
ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของอนุภาคผงตัวอย่าง A และ B ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650, 700, 750 และ 800 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค XRD แสดงดัง Figure 2 และ 3 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาลวดลายการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่า ที่อุณหภูมิ 650°C ตัวอย่าง A มีมุมแบรกก์เกิดขึ้นที่ 2 $\theta$  ประมาณ 30.13, 33.17, 35.49, 43.13, 49.43, 54.15, 57.05 และ 62.61

องศา สอดคล้องกับระนาบ (220) (104) (311) (400) (122) (116) (511) และ (440) การปรากฏพีค (peak) ที่ตำแหน่งมุมดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างทั้งสองมีการก่อเกิดโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์<sup>16</sup> ซึ่งมีความสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของ JCPDS หมายเลข 22-1086 โดยมีเฟสของฮีมาไทต์ (hematite)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ที่มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรัล (rhombohedral) (ข้อมูลมาตรฐานของ JCPDS หมายเลข 33-0664) เจือปนอยู่เล็กน้อย เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น สารตัวอย่าง A ยังคงพบเฟสเจือปนของ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  อยู่แม้ว่าอุณหภูมิจะสูงขึ้นถึง 800 องศาเซลเซียส แล้วก็ตาม ในทางตรงข้าม สารตัวอย่าง B ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 700 องศาเซลเซียส พบว่า มีการก่อเกิดโครงสร้างผลึกลูกบาศก์ของ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  รูปแบบเดียวเท่านั้น

ผลที่เกิดขึ้นแสดงให้เห็นว่า การเตรียมอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์โดยใช้อัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิว/n-hexane เท่ากับ 1/20 สารตัวอย่าง B จะมีความบริสุทธิ์สูงกว่าสารตัวอย่าง A



**Figure 2** XRD patterns of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  prepared by using volume ratio of SDS/n-hexane of 1/10 (sample A) and calcined at different temperatures



**Figure 4** XRD patterns of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  prepared by using volume ratio of SDS/n-hexane of 1/20 (sample B) and calcined at different temperatures

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนดังแสดงใน Figure 2 และ 3 จะเห็นว่า แนวโน้มของพีคมีความเข้มสูงและคมชัดมากขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าเกิดจากผลึก  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  มีขนาดใหญ่มากขึ้นเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อพิจารณาค่า FWHM ของพีคหลักที่สอดคล้องกับโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  และนำมาคำนวณหาขนาดผลึกเฉลี่ยพบว่า ขนาดของผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์<sup>15</sup> การเปลี่ยนแปลงของขนาดผลึกที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิแคลไซน์นั้นมีความสอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลการวิเคราะห์ที่ถูกรายงานไว้โดย Sagrario et al.<sup>17</sup> ซึ่งพบว่า การแคลไซน์สารตัวอย่างอุณหภูมิสูงขึ้นจะส่งผลให้สารตัวอย่างมีความเป็นผลึกมากขึ้น โดย Sagrario et al. ได้ให้เหตุผลว่าการแคลไซน์สารตัวอย่างที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้อะตอมในโครงสร้างโคบอลต์เฟอร์ไรต์มีความเป็นระเบียบมากขึ้นและขนาดของผลึกใหญ่ขึ้น การเปลี่ยนแปลงทั้งสองแบบเป็นปัจจัยสำคัญซึ่งส่งผลให้ลดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มีพีคที่เข้มสูงและแคบลงตามอุณหภูมิแคลไซน์ที่สูงขึ้น ค่าเฉลี่ยขนาดของผลึกของสารตัวอย่าง A และ B

ที่ผ่านกระบวนการแคลไซน์ที่ 650, 700, 750 และ 800 องศาเซลเซียส แสดงไว้ใน Table 1

**Table 1** Summary of crystalline size of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by using different volume ratios of surfactant and n-hexane (SDS/n-hexane) and calcined at different temperatures

Calcination Temperature (°C)	Sample A		Sample B	
	Crystal size (nm)	Crystal size (nm)	Crystal size (nm)	Crystal size (nm)
650	21.9 ± 3.4	20.5 ± 1.4		
700	34.7 ± 2.4	30.9 ± 2.9		
850	39.9 ± 2.6	32.8 ± 3.4		
800	45.9 ± 5.8	41.7 ± 2.9		

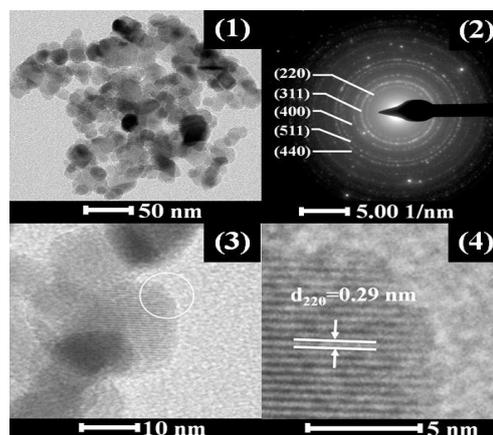
จาก Table 1 พบว่า ขนาดผลึกเฉลี่ยของ ตัวอย่าง A และ B ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 650 และ 700 องศาเซลเซียส มีค่าใกล้เคียงกัน แต่เมื่อใช้อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส ขนาดผลึกของตัวอย่าง B กลับมีค่าน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่าง A จากผลการคำนวณขนาดผลึกของสารตัวอย่างทั้งสองเงื่อนไขจึงสามารถสรุปได้ว่า นอกเหนือจากอุณหภูมิแคลไซน์แล้วสัดส่วนของ SDS ต่อ n-Hexane เป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อขนาดของผลึกของอนุภาคผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ และยังมีข้อสรุปเพิ่มเติมอีกว่า สัดส่วนของน้ำที่มีอยู่ในสารละลาย SDS ที่มีค่าเหมาะสมสามารถควบคุมขนาดของหยดน้ำในอิมัลชันและส่งผลโดยตรงต่อการเกิดผลึกภายในหยดน้ำให้มีขนาดเล็กด้วย<sup>15</sup> การเปลี่ยนแปลงของขนาดผลึกในงานวิจัยนี้มีความสอดคล้องกับรายงานของ Subhasis et al. ที่ได้กล่าวว่า อัตราส่วนของน้ำ/สารลดแรงตึงผิว เป็นตัวแปรสำคัญที่ควบคุมขนาดของหยดน้ำ โดยขนาดของหยดน้ำจะ

เปลี่ยนแปลงไปตามอัตราส่วนของ CTAB/n-hexanol โดยมีสมมติฐานไว้ว่าอัตราส่วน CTAB/n-hexanol ที่มีค่ามาก จะทำให้ผงที่ตกตะกอนมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยลดลง<sup>14</sup>

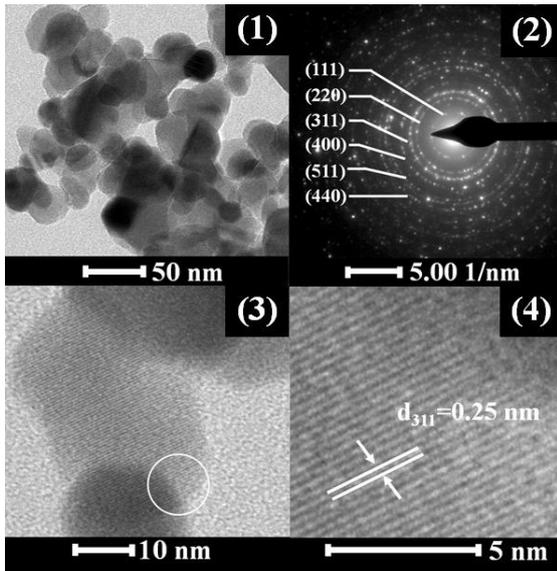
**3. การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)**

ขนาดของอนุภาคและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง A และ B ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 และ 750 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค TEM แสดงดัง Figure 4 และ Figure 5 เพื่อยืนยันผลที่ได้ด้วยเทคนิค XRD

Figure 4 และ 5 แสดงภาพถ่าย TEM ของอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์ (ตัวอย่าง B) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 และ 750 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จากภาพขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวอย่าง B ที่ได้จากการสุ่มวัดจากภาพถ่าย TEM แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 และ 750 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 19.9±2.3 และ 40.6±1.9 นาโนเมตร ตามลำดับ จาก Figure 4(1) และ 5(1) พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่ามากขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น<sup>16</sup>



**Figure 4** (1) TEM image, (2) the corresponding SAED patterns (3) and (4) HR-TEM images of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (sample B) calcined at 650°C



**Figure 4** (1) TEM image (2) the corresponding SAED patterns (3) and (4) HR-TEM images of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (sample B) calcined at  $750^\circ\text{C}$

จากการวิเคราะห์ภาพถ่าย SAED ของตัวอย่าง B ภายหลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 และ 750 องศาเซลเซียส ดังแสดงใน Figure 4(2) และ Figure 5(2) ตามลำดับ ซึ่งมีลักษณะเป็นวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนแสดงให้เห็นว่าอนุภาคผงที่เตรียมได้เป็นผลึกแบบผสม (polycrystal) จากรัตมีของวงแหวนสามารถคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบ (d) ของผลึกได้โดยอาศัยสมการที่ (2)

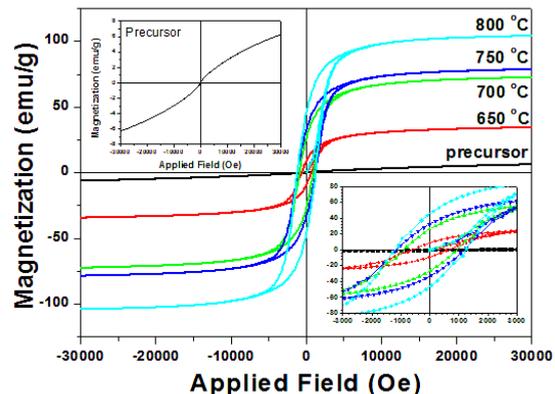
$$d = \frac{\lambda L}{D} \quad (2)$$

เมื่อ  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของลำอิเล็กตรอน  $D$  คือ รัศมีวงแหวนของรูปแบบการเลี้ยวเบน และ  $L$  คือ ระยะจากตัวอย่างถึงเลนส์ฉายภาพในเครื่อง TEM โดยในการทดลองนี้ได้ทำการปรับเทียบให้  $\lambda L$  มีค่าเท่ากับ 1 จะได้ว่า  $Dd$  เท่ากับ 1 และ  $d$  เท่ากับ  $1/D$  ดังนั้น เมื่อทราบรัศมีวงแหวนของรูปแบบการเลี้ยวเบน ( $D$ ) จะ

สามารถคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบ (d) ได้จาก Figure 4(3) และ 4(4) และ Figure 5(3) และ 5(4) ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกมีค่าเท่ากับ 0.29 และ 0.25 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (220) และ (311) ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค SAED จะเห็นว่ามีความสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

#### 4. การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของตัวอย่าง โดยเทคนิค Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

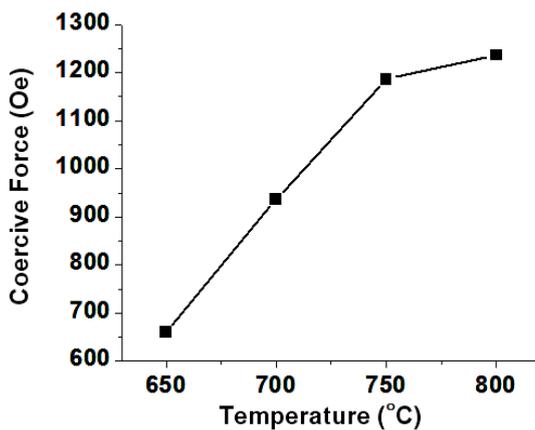
การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องด้วยเทคนิค VSM เป็นหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพความเป็นแม่เหล็กกับสนามแม่เหล็กภายนอกที่ให้กับสารตัวอย่าง ผลการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ (sample B) แสดงได้ดัง Figure 6



**Figure 6** M-H curves of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (sample B) calcined at different temperatures

จาก Figure 6 วงฮีสเตอร์รีซิส (hysteresis loop) ของสารตัวอย่างภายใต้สนามแม่เหล็กภายนอกในช่วง  $\pm 30$  kOe ภาพเล็กมุมบนด้านซ้ายมือแสดงให้เห็นว่า สารตัวอย่าง B ก่อนการแคลไซน์ มีสภาพแม่เหล็กแบบซูเปอร์พารา

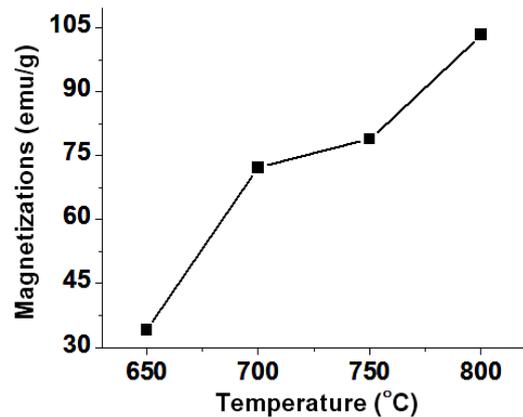
(super paramagnetic) แต่สำหรับตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650, 700, 750 และ 800 องศาเซลเซียส มีสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์รี โดยมีค่าสภาพลบล้างแม่เหล็กเป็น 660.03, 936.86, 1186.23 และ 1236.56 Oe ตามลำดับ และค่าสภาพความเป็นแม่เหล็กจำเพาะที่สนามสูงสุดเป็น 34.076, 72.19, 78.97 และ 103.38 emu/g ตามลำดับ เมื่อนำค่าสภาพลบล้างแม่เหล็ก และสภาพความเป็นแม่เหล็กจำเพาะมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์กับอุณหภูมิการเผาแคลไซน์สามารถแสดงดัง Figure 7 และ Figure 8 ตามลำดับ



**Figure 7** coercivity ( $H_c$ ) of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  samples calcined at different temperatures

จาก Figure 7 พบว่า ค่าสภาพลบล้างแม่เหล็กของตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 660.03 Oe และค่อยๆ เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิการแคลไซน์ การเปลี่ยนแปลงค่า  $H_c$  ดังกล่าวเป็นผลเนื่องมาจากขนาดของอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Nasesi et. al.<sup>18</sup> ที่ได้กล่าวว่า พฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงของค่าสภาพลบล้างแม่เหล็กเป็นผลมาจากอนุภาคแสดง

พฤติกรรมแบบโดเมนแม่เหล็กเชิงเดี่ยว (single magnetic domain) ซึ่งค่าสภาพลบล้างแม่เหล็กของอนุภาคจะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของอนุภาคใหญ่ขึ้น ด้วยเหตุนี้จึงทำให้การเปลี่ยนแปลงของ  $H_c$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ที่สูงขึ้น



**Figure 8** Magnetization (M) of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  samples calcined at different temperatures

จาก Figure 8 พบว่า สภาพความเป็นแม่เหล็กของอนุภาคผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้น การเปลี่ยนแปลงเช่นนี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Nasesi et. al.<sup>18</sup> ที่อธิบายไว้ว่า ค่าสภาพความเป็นแม่เหล็กของอนุภาคนาโน  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ที่ผ่านการให้ความร้อนในช่วง 350-650 องศาเซลเซียส มีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เกิดขึ้นเนื่องจากขนาดของอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นทำให้พื้นผิวจำเพาะมีค่าลดลงและส่งผลให้โมเมนต์แม่เหล็กที่อยู่ในบริเวณพื้นผิวนั้นมีปริมาตรลดลง ค่าสภาพแม่เหล็กสุทธิจึงมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาตรภายในเกรน (gran) ซึ่งมีค่าแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิที่ใช้แคลไซน์ เมื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างผลึกและสมบัติทางแม่เหล็กกับอุณหภูมิแคลไซน์จึงได้ข้อสรุปว่า ที่อุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นความเป็นผลึกมีค่าสูงขึ้นขนาดผลึกใหญ่ขึ้นและส่งผลให้สภาพความเป็นแม่เหล็กของสารมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย

## สรุปการทดลอง

อนุภาคผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน โดยมีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ อัตราส่วนของ SDS ต่อ n-Hexane มีผลต่อขนาดผลึก คือ เมื่ออัตราส่วนของ SDS/n-Hexane เพิ่มขึ้น ขนาดของผลึกจะมีขนาดเล็กลง โดยได้ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 20.5 นาโนเมตร แต่เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะส่งผลให้สารตัวอย่างมีขนาดผลึกใหญ่ขึ้น จึงทำให้ค่าสภาพความเป็นแม่เหล็กและค่าสภาพลบล้างแม่เหล็กมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย ผลจากการศึกษาแสดงให้เห็นว่า การสังเคราะห์อนุภาคผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน เป็นทางเลือกใหม่ที่สามารถนำไปใช้ในการเตรียมอนุภาคนาโนของสารประกอบออกไซด์อื่นๆได้ อย่างไรก็ตามยังต้องมีการพัฒนากระบวนการเตรียมที่สามารถเตรียมสารตัวอย่างที่มีความบริสุทธิ์สูง อนุภาคมีขนาดเล็ก และมีความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ขึ้นโดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ต่ำลง

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เอกพรธณ สวัสดิ์ชิตัง ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมีวัดสมบัติทางแม่เหล็ก Vibrating Sample Magnetometer (VSM) และมหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัย

## เอกสารอ้างอิง

1. Zhenfa Z, Yuping S, Xuebin Z, Zhaorong Y, Jianming D, Wenhai S. Synthesis and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ferrite nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 2009;321(19): 1251-1255.
2. Kale A, Gubbala S, Misra RDK. Magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by the reverse micelle technique. *J Magn Magn Mater* 2004;35(28):350-358.
3. Lu AH, Schmidt W, Matoussevitch N, Bill E, Bonnermann H, et. al. Nanoengineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst. *Angew Chem* 2004;116(42): 4403-4306.
4. Tsang SC, Caps V, Paraskevas I, Chadwick D, Thompsett D. Magnetically separable, carbon - supported nanocatalysts for the manufacture of fine chemicals. *Angew Chem* 2004;43(42):5645-5649.
5. Gupta AK, Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomater* 2005; 26(18):3995-4021.
6. Duguet E, Vasseur S, Mornet S, Devoisselle JM. Magnetic nanoparticle and their applications in medicine. *Nanomed UK* 2006;1(2):157-168.
7. Ajroudi L, Villain S, Madigou V, Mliki N, Leroux C. Synthesis and microstructure of cobalt ferrite nanoparticles. *J Cryst Growth* 2010;312:2465-2471.
8. Lunhong A, Jing J. Influence of annealing temperature on the formation, microstructure and magnetic properties of

- spinel nanocrystalline cobalt ferrites. *Curr Appl Phys.* 2010;10:284-288.
9. Juan Y, Shaobo M, Jiaorong N, Wenxuan C, Xinyu S. et. al. Hydrothermal synthesis of monodisperse  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles based on modulation of tartaric acid. *Colloid Surf A* 2009;340(1-3):109-114.
10. Elliott DW, Zhang WX. Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment. *Environ Sci Technol* 2001;35:4922-4926.
11. Mathew DS, Juang RS. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chem Eng J* 2007;129 (1-3): 51-65.
12. Willard MA, Nakamura Y, Laughlin DE, McHenry ME. Magnetic Properties of Ordered and Disordered Spinel-Phase Ferrimagnets. *J Am Ceram Soc* 1999;82(12):3342-3346.
13. Adam JR, Anna CS, John Z. Superparamagnetic relaxation and magnetic anisotropy energy distribution in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite nanocrystalline. *J Phys Chem B* 1999;109:6876-6880.
14. Chao L, Adam JR, John Z. Synthesis of magnetic spinel ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles from ferric salt and characterization of the size-dependent superparamagnetic properties. *Pure Appl Chem* 2000;79: 37-45.
15. Subhasis R, John P, Baldev R. Micelle based synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and its characterization using Fourier transform infrared transmission spectrometry and thermogravimetry. *Mater Chem Phys* 2010; 124(1):264-269.
16. Kosak A, Makovac D, Drogenik M, Znidarsic A. In situ synthesis of magnetic MnZn-ferrite nanoparticles using reverse micells. *Magn Magn Mater* 2004;272-276(2):1542-1544.
17. Sagrario M, Garcia LA, Torres JR. Preparation and characterization of cobalt ferrite by the polymerized complex method. *Mater Lett* 2005;59(8-9):1056-1060.
18. Naseri GM, Saion BE, Ahangar AH, Shaari HA, Hasimhim M. Simple preparation and characterization of nickel nanocrystals by a thermal treatment method. *Powder Technol* 2010;212(1):80-88.