1. บทนำ

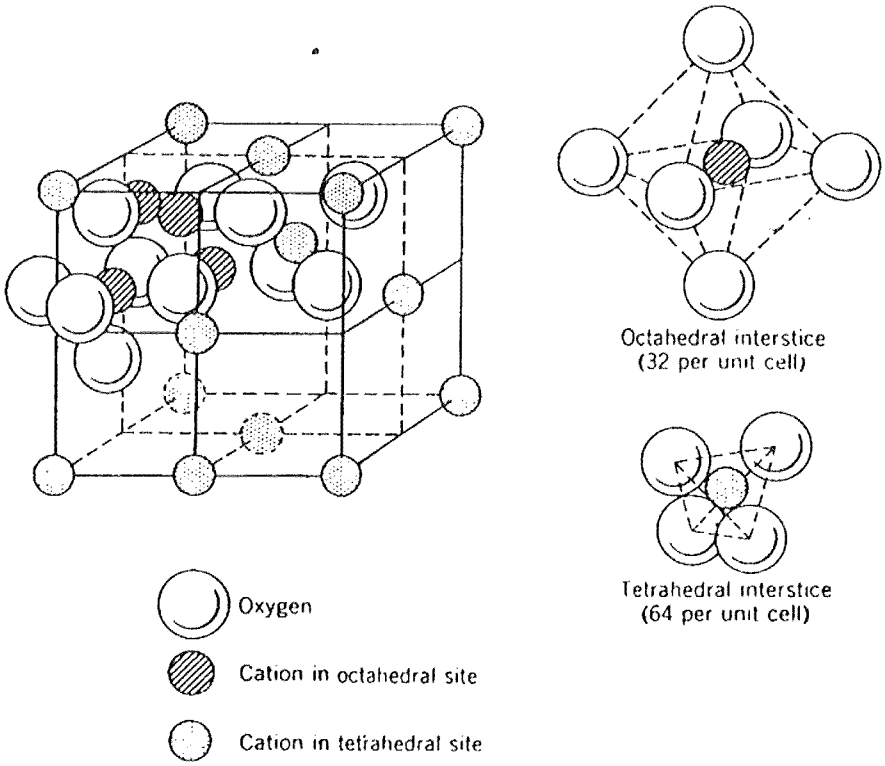
1.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเฟอร์ไรท์ (ferrite)

เฟอร์ไรท์ แบ่งตามลักษณะโครงสร้างของผลึกได้เป็น 3 ชนิด คือ

- สปิเนล เฟอร์ไรท์ (spinel ferrite)
- การ์เนต เฟอร์ไรท์ (garnet ferrite)
- แมกนีโต พลัมไบท์ เฟอร์ไรท์ (magneto plumbite ferrite)

สปิเนล เฟอร์ไรท์ และ การ์เนต เฟอร์ไรท์ เป็นแม่เหล็กชั่วคราว เรียก soft ferrite สำหรับแมกนีโต พลัมไบท์ เฟอร์ไรท์ เป็นแม่เหล็กถาวร เรียกว่า hard ferrite

สปิเนล เฟอร์ไรท์ มีสูตรทั่วไปเป็น MFe_2O_4 โดยที่ M แทนไอออนที่มีประจุ +2 โครงสร้างสปิเนล เฟอร์ไรท์ ประกอบด้วยออกซิเจนเรียงตัวแบบ cubic closed – packed โดยมีการจัดตัวของ 32 ออกซิเจนไอออนในหนึ่ง unit cell ระหว่างชั้นของออกซิเจนไอออน จะมีช่องว่าง (interstices) ที่สามารถแยกออกเป็น 2 ชนิดคือ tetrahedral site (A) และ octahedral site (B) ขึ้นกับการโคออร์ดิเนตของออกซิเจนไอออนที่อยู่ใกล้ที่สุด ถ้าช่องว่างทั้งหมดถูกเติมด้วยไอออนของโลหะไม่ว่าจะเป็น +2 หรือ +3 ประจุบวกจะมีมากกว่าประจุลบมาก โครงสร้างจะไม่เป็นกลางทางไฟฟ้า ดังนั้นในหนึ่ง unit cell จะมีเพียง 8 tetrahedral site ของทั้งหมด 64 และ 16 octahedral sites ของทั้งหมด32 ที่ถูกครอบครองโดยไอออนของโลหะเท่านั้น [1]



รูปที่ 1.1 แสดงโครงสร้างสปิเนล เฟอร์ไรท์ (spinel ferrite)

โครงสร้างของสปิเนล แบ่งเป็น 3 แบบ คือ

ก. นอร์มอล สปิเนล (normal spinel)

สัญลักษณ์ คือ $X^{2+}Y_2^{3+}O_4^{2-}$ โดยที่ X^{2+} จะอยู่ใน tetrahedral site และ Y_2^{3+} จะอยู่ใน octahedral site ตัวอย่าง สปิเนลชนิดนี้ เช่น $ZnFe_2O_4$

ข. อินเวอร์ส สปิเนล (inverse spinel) มีการเรียงตัวของไอออนดังนี้

X^{2+} ทั้งหมดอยู่ใน octahedral site

$\frac{1}{2}Y^{3+}$ อยู่ใน octahedral site

$\frac{1}{2}Y^{3+}$ อยู่ใน tetrahedral site

เขียนเป็นสัญลักษณ์ได้เป็น $Y^{3+}X^{2+}Y^{3+}O_4^{2-}$ ตัวอย่างเช่น $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$

ค. อินเตอร์มีเดียท สปิเนล (intermediate spinel) มีโครงสร้างผสมระหว่าง นอร์มอล สปิเนล และ อินเวอร์ส สปิเนล

1.2 สมบัติของเฟอร์ไรท์

1.2.1 สมบัติทางเคมี เฟอร์ไรท์เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะออกไซด์เกิดจากออกไซด์หลายชนิดมาผสมกันจนเกิดโครงสร้างใหม่ สมบัติคล้ายกับสารประกอบไอออนิก ดังนี้

ก. ไม่ละลายน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ต่างๆ

ข. เป็นของแข็งมีจุดหลอมเหลวสูง

ค. ที่อุณหภูมิสูง สามารถเกิดปฏิกิริยากับสารบางอย่างได้ เช่น การเกิดปฏิกิริยากับสารพวกคาร์บอเนต เกิดการสูญเสียออกซิเจน ทำให้องค์ประกอบและสมบัติเปลี่ยนแปลงไป

ง. มีโครงสร้างเป็นตาข่าย ตลอดเนื้อวัตถุเมื่อถูกเผาที่อุณหภูมิสูง ก่อให้เกิดความแข็ง ทนแรงกระแทกได้ดี

1.2.2 สมบัติทางกายภาพ เฟอร์ไรท์จัดเป็นสารแม่เหล็กชนิดเฟอริแมกนิติก (ferrimagnetic) มีสมบัติทางด้านกายภาพ มีดังนี้

ก. เป็นฉนวนไฟฟ้า มีค่าต้านทานสูง (high resistivity)

ข. ไม่มีการสูญเสียพลังงานไฟฟ้าจากกระแสไหลวน (eddy current) และไม่เกิดความร้อนจากกระแสนี้อีกด้วย เนื่องจากเฟอร์ไรท์เป็นฉนวนไฟฟ้า

ค. ถูกเหนี่ยวนำให้มีอำนาจแม่เหล็กได้

ง. เฟอร์ไรท์ชนิดแม่เหล็กชั่วคราว (soft ferrite) จะมีการสูญเสียพลังงานในการกลับขั้วแม่เหล็ก (hysteresis loss) น้อย

จ. ส่วนผสมที่เหมาะสมและการเตรียมที่ดีจะทำให้ได้เนื้อเฟอร์ไรท์ที่มีความสามารถในการซึมผ่านแม่เหล็ก (magnetic permeability) สูง

ฉ. เฟอร์ไรท์ชนิดแม่เหล็กถาวร (hard ferrite) มีความคงทนในการเป็นแม่เหล็กได้ดี

ช. สามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้ (capacitor)

1.3 copper ferrite

copper ferrite ($CuFe_2O_4$) เป็นหนึ่งใน สปิเนล เฟอร์ไรท์ (MFe_2O_4) ที่มีความสำคัญเช่นกัน เนื่องจากมันแสดงการเปลี่ยนแปลงเฟส (phase transition) ภายใต้สภาวะต่างๆ จึงมีผลทำให้สมบัติการเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconducting property) และสมบัติทางไฟฟ้าเปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างยังมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติแม่เหล็ก ความเสถียรทางเคมีและความเสถียรเนื่องจากความร้อนอีกด้วย

copper ferrite มีประโยชน์มากมาย เช่น ใช้ในการเป็นตัวตรวจจับแก๊ส (gas sensing), เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic application), ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่, อุปกรณ์บันทึกสมบัติแม่เหล็กและแสง, การทำภาพสี, กระบวนการทางชีวะ (bio processing), magnetic refrigeration, ใช้ทำของเหลวที่มีสมบัติเฟอร์โร (ferro fluids)

$CuFe_2O_4$ จะเกิดโครงสร้างที่เป็น tetragonal และ cubic ถ้าทำให้เย็นลงอย่างช้าๆ ผลึกของ copper ferrite จะมีโครงสร้างเป็น tetragonal ที่มีค่าอัตราส่วนของ lattice parameter ของc/a ประมาณ 1.06 เฟสที่เป็น tetragonal ของ copper ferrite จะมีโครงสร้างแบบอินเวอร์ส สปิเนล ที่ไอออนเกือบทั้งหมดของ Cu^{2+} เข้าไปครอบครองใน octahedral sublattice ในขณะที่ Fe^{3+} จะแบ่งเป็น 2 ส่วนเท่าๆ กันและเข้าไปอยู่ใน tetrahedral และ octahedral sublattice สำหรับโครงสร้าง tetragonal จะเสถียรที่อุณหภูมิห้องและเปลี่ยนเป็นเฟสที่เป็น cubic ได้ที่อุณหภูมิ 360°C และที่สูงกว่า เนื่องจาก Jahn – Teller distortion การ distortion จะมีความสัมพันธ์กับสมบัติแม่เหล็ก สำหรับโครงสร้างแบบ cubic จะมีค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่มากกว่าของ tetragonal เนื่องจากมี cupric ions (Cu^{2+}) ที่ช่อง tetrahedral ในโครงสร้าง cubic เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีโครงสร้างแบบ tetragonal สำหรับ copper spinel ferrite ที่มีโครงสร้างนาโน จะแสดงสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไป เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีของเฟอร์ไรท์ ที่มีขนาดใหญ่(bulk) จึงเป็นที่น่าสนใจมากในรอบสิบปีที่ผ่านมา เนื่องจากประโยชน์การใช้งานของมันนั่นเอง[2]

1.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเฟอร์ไรท์

เฟอร์ไรท์เป็นสารที่มีความสำคัญต่อเทคโนโลยีที่เกี่ยวกับวัสดุเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีค่า magnetic permeability ที่สูง และมี core loss ที่ต่ำ ปัจจุบันได้มีการนำสารเฟอร์ไรท์มาประยุกต์ในทาง electronic ต่าง ๆ เป็นจำนวนมากมาย เช่นใช้ทำ magnetic storage media, transformers, noise filters และ catalysts [3,4] สปิเนล เฟอร์ไรท์ ที่มีขนาดนาโนเมตรและไมโครเมตร เป็นสารที่มีศักย์ภาพสูงในการนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่าง ๆ เนื่องจากมีความ เฉื่อย และสามารถปรับเปลี่ยนสมบัติแม่เหล็กได้โดยการปรับเปลี่ยนกระบวนการทางเคมี การมีขนาดและ composition ที่แตกต่างกันอาจทำให้สารเฟอร์ไรท์มีสมบัติที่แตกต่างกันได้ เช่น Mn–Zn ferrites จะมี Curie temperature และ magnetization ที่แตกต่างกันได้ [4] เมื่อไม่นานมานี้ นักวิจัยได้ให้ความสนใจกับการเตรียมสปิเนล เฟอร์ไรท์ ที่มีขนาดนาโนเมตรและไมโครเมตร และเป็น monod isperse particle เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ใน biomedicine and biotechnology เพื่อเพิ่ม contrast แก่ magnetic resonance imaging

และ ใช้เป็น drug carriers เพื่อใช้สมบัติแม่เหล็ก(magnetic property) นำยาไปยัง specific sites [3,4] สารเฟอร์ไรท์รูปร่างต่าง ๆ กัน ที่เตรียมได้ในปัจจุบันได้แก่ microspheres [3], nanoparticles [4,5], fibers [6], nanocrystalline [7,8], nanowires [9], โดยมีวิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกันเช่น ในการสังเคราะห์ MFe_2O_4 (M = Mg, Cu, Ni) โดย solvothermal route [3], สังเคราะห์ Mn–Zn ferrite, $ZnAl_2O_4$ และ Fe_3O_4 โดยวิธี hydrothermal [4,7,9], สังเคราะห์ Zinc ferrite fiber โดย sol-gel synthesis [6], สังเคราะห์ γ – Fe_2O_3 nanoparticle โดย microwave-hydrothermal synthesis [5], สังเคราะห์ $Ni_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ โดยวิธี reflux (refluxing route) [8] และ อื่น ๆ

สำหรับ copper ferrite ($CuFe_2O_4$) ที่ผ่านมาได้มีการสังเคราะห์โดยวิธีต่างๆ หลายวิธี เช่น Marinescu และคณะ ได้สังเคราะห์โดยผ่านกระบวนการสลายด้วยความร้อน (thermal decomposition) ของสารประกอบโคออร์ดิเนชันที่เป็นพอลินิวเคลียร์ 2 ชนิด คือ $(NH_4)_8[Fe_2Cu(C_2O_4)_8]$(I) และ $[Fe_2Cu(C_2O_4)_2(OH)_4]$ (II) ปรากฏว่าได้ของผสม tetragonal ของ $CuFe_2O_4$, α – Fe_2O_3 และ CuO ซึ่งได้จากการให้ความร้อนสาร (I) ในขณะที่ $CuFe_2O_4$ ที่มีโครงสร้างเป็น tetragonal ที่มีค่า saturation magnetization 26.89 emu/g ได้จากสารประกอบ (II) [10] Maensiri และคณะ ได้สังเคราะห์ MFe_2O_4 (โดยที่ M = Cu, Ni และ Zn) ซึ่งเป็นอนุภาคนาโนโดยประยุกต์จากวิธี sol-gel method โดยใช้โลหะไนเตรตที่มีความบริสุทธิ์สูงและสารสกัดจากพืช (aloevera plant) นำสารที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิในช่วง 600 – 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ผลึกที่มีโครงสร้างแบบสปิเนลที่มีขนาด 15 – 70 nm [11] Deraz และคณะ ได้สังเคราะห์ $CuFe_2O_4$ โดยวิธี combustion route โดยผ่านกระบวนการ glycine – nitrate และโดย ceramic method เพื่อศึกษาผลของความเป็นผลึก (crystallinity) และขนาดของผลึก (crystallite size) ของระบบ $CuFe_2O_4$ ที่มีผลต่อสมบัติแม่เหล็ก โดยการสังเคราะห์อนุกรมของสารตัวอย่างของ copper ferrite ที่มีความเป็นผลึกต่างๆ กัน และขนาดของผลึกต่างๆ กัน โดยวิธีปรับเปลี่ยนอุณหภูมิที่สังเคราะห์ผ่านการเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่าง glycine และ nitrate ผลการสังเคราะห์ปรากฏว่าได้สารที่มีโครงสร้างนาโนรูปร่างคล้ายเข็มที่ประกอบด้วยอนุภาคหลายเหลี่ยม (polygon particles) อยู่ข้างใน จากการศึกษาสมบัติแม่เหล็กโดย VSM แสดงให้เห็นว่าค่า saturation magnetization ของ $CuFe_2O_4$ มีความสัมพันธ์โดยตรงกับความเป็นผลึกและขนาดของผลึกที่ได้ [12] Jia และคณะ ได้สังเคราะห์ $CuFe_2O_4$ ที่มีขนาดนาโน ซึ่งมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) โดยกระบวนการให้ความร้อนในสภาวะของแข็งที่อุณหภูมิต่ำ (low-heating solid state reaction) ของสารอนินทรีย์ของ $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ และ NaOH กระบวนการดังกล่าวค่อนข้างสะดวก ปลอดภัย

ต่อสิ่งแวดล้อม, ประหยัดและเป็นวิธีเตรียมที่ได้ผล สำหรับวัสดุนาโนของ $CuFe_2O_4$ และเขายังนำไปศึกษา โดยใช้เทคนิคต่างๆ เช่น X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) นอกจากนั้นยังทำการศึกษาสมบัติในการเป็น sensors ที่มีต่อแก๊สชนิดต่างๆ เช่น แอมโมเนีย (NH_3), acetone (CH_3COCH_3), ไฮโดรเจน (H_2), ethanol gas (C_2H_5OH) ที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งผลที่ได้แสดงการตอบสนองเป็นอย่างดี [13] Liu และคณะ ได้รายงานการสังเคราะห์ผลึกเดี่ยวของ copper ferrite ซึ่งมีลักษณะเป็นแท่งนาโน (nanorod) และแผ่นนาโน (nanodisk) โดยใช้อนุภาคนาโนที่เป็น amorphous ของ copper ferrite ที่สังเคราะห์โดย reverse micelle เป็น precursor กรณีผลึกเดี่ยวของ copper ferrite ที่เป็นแท่งนาโน สังเคราะห์โดยผ่านกระบวนการ hydrothermal โดยมี polyethylene glycol (PEG) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวอยู่ด้วย สำหรับแผ่นนาโนของ copper ferrite เตรียมโดยวิธีที่เหมือนกัน แต่ไม่ได้ใส่ PEG จากผลการทดลองที่ได้นำไปวิเคราะห์โดยเทคนิคต่างๆ เช่น X-ray diffraction (XRD), selected electron area diffraction (SAED) และ transmission electron microscopy (TEM) และองค์ประกอบของสารตัวอย่างนำไปหาโดย วิธี X-ray photo electron spectroscopy (XPS) [14] Lv และคณะ ได้สังเคราะห์ copper ferrite ที่มีโครงสร้างสปิเนลที่มีขนาดนาโนเมตร โดยผ่าน precursor โดยกระบวนการ ultrasound radiation และศึกษาอิทธิพลของพารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อ $CuFe_2O_4$ ที่สังเคราะห์ได้โดยพารามิเตอร์ต่างๆ ได้แก่ ความเข้มข้นของตัวที่ทำให้เกิดตะกอน (precipitation agents), เกลือ copper, เวลาที่ใช้ในปฏิกิริยา (sono chemical reaction time), อุณหภูมิและเวลาที่เผา และศึกษาปฏิกิริยาการเกิด $CuFe_2O_4$ โดยผ่านการวิเคราะห์ด้วย XRD ที่สภาวะต่างๆ (15) Jiang และคณะ ได้ทำการศึกษาโครงสร้างและสมบัติแม่เหล็กของอนุภาคนาโนของ copper ferrite ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธี high – energy ball milling ในภาชนะเปิด โดยใช้ X-ray diffraction, Mossbauer spectroscopy และการวัดสมบัติทางแม่เหล็ก (magnetization measurement) จากผลที่ได้ พบว่าอนุภาคนาโนของ $CuFe_2O_4$ มีโครงสร้างเป็นอินเวอร์ส สปิเนลบางส่วน และมีขนาดอยู่ระหว่าง 9 – 61 nm นอกจากนั้น ยังสังเกตพบ superparamagnetic relaxation effect ที่อุณหภูมิห้องของสารตัวอย่างที่บดแล้วอีกด้วย [16] Maensiri และคณะ ได้สังเคราะห์ copper ferrite ที่มีโครงสร้างเป็น tetragonal โดย electrospinning method โดยใช้สารละลายของ poly(vinylpyrrrolidone) (PVP) และเกลือไนเตรตของ Cu และ Fe จากนั้นนำสารตัวอย่างของวัสดุผสมของ $CuFe_2O_4$/PVP ไปเผาและวิเคราะห์โดย TG – DTA, X-ray diffraction, FTIR และ SEM ตามลำดับ และศึกษาสมบัติแม่เหล็กของเส้น นาโนของ $CuFe_2O_4$ ที่ได้หลังจากเผาแล้ว [17]

1.5 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ปัจจุบันวัสดุที่มีโครงสร้างในระดับนาโนและไมโครเมตร กำลังเป็นที่สนใจกันมากทั้งในและต่างประเทศ สำหรับในประเทศไทย ได้มีการนำเข้าจากต่างประเทศเป็นจำนวนมากมายทั้งในลักษณะที่เป็นวัตถุดิบและสำเร็จรูป เฟอร์ไรท์ เป็นสารที่มีสมบัติแม่เหล็กที่น่าสนใจทั้งในทางการค้าและอุตสาหกรรมเป็นอย่างมาก สามารถนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านที่เกี่ยวกับ high density magnetic storage media, ferrofluids, biological filters และ catalysts [3,4] และอื่น ๆ ในปัจจุบันนี้ได้มีการทำวิจัยกันอย่างกว้างขวางเพื่อสังเคราะห์สารดังกล่าวให้เป็น nano- และ micro-crystal ที่มีรูปร่างต่าง ๆ กัน เนื่องจาก ขนาด และลักษณะรูปร่างที่แตกต่างกัน ทำให้สารมีสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ที่แตกต่างกัน ซึ่งจะแสดงสมบัติที่แตกต่างกันด้วย การมีขนาดและลักษณะรูปร่างที่แตกต่างกันนี้ขึ้นอยู่กับกระบวนการสังเคราะห์ วิธีการสังเคราะห์ สภาวะที่ใช้สังเคราะห์ และอื่น ๆ ในการสังเคราะห์วัสดุเหล่านี้มีหลายวิธี เพื่อให้ได้สารที่มีรูปร่างต่าง ๆ กัน เช่น microspheres, nanoparticles, fibers [3,4,6] และอื่น ๆ สำหรับในงานวิจัยนี้จะเตรียม สารเฟอร์ไรท์ (copper ferrite) ที่มีโครงสร้างนาโน โดยวิธีทางเคมี จากนั้นนำสารที่เตรียมได้ไปหาองค์ประกอบ โครงสร้าง ศึกษาสมบัติต่าง ๆ เพื่อให้ได้สารที่มีสมบัติดีที่สุดและสามารถนำไปใช้เป็นสารแม่เหล็กอย่างมีประสิทธิภาพเพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ได้อย่างมีประสิทธิ์ภาพ เป็นการลดการนำเข้าจากต่างประเทศ และมีความสอดคล้องกับปรัชญาเศรษฐกิจพอเพียง

1.6 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

สังเคราะห์ copper ferrite ที่มีโครงสร้างนาโน จากนั้นทำการวิเคราะห์หาเฟส ลักษณะของสารที่เตรียมได้ ศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของสาร และเผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการในต่างประเทศ และในการประชุมทางวิชาการต่าง ๆ ตลอดจนผลิตบัณฑิตระดับปริญญาโทและเอก ได้เป็นผลสำเร็จ

1.7 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1 สร้างและติดตั้งเครื่องมือต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลอง

2 สังเคราะห์สารเฟอร์ไรท์ ได้แก่ copper ferrite ที่มีโครงสร้างนาโน โดยใช้เกลือของ copper ชนิดต่างๆ โดยวิธีต่างๆ ได้แก่ วิธีรีฟลักซ์ (reflux), วิธี microwave – hydrothermal และวิธี solvothermal จากนั้นนำไปเผา (calcine) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

3 วิเคราะห์สารตัวอย่างที่เตรียมได้ กล่าวคือหา phase โดยใช้ XRD และ SAED, หาลักษณะรูปพรรณสัณฐานโดยใช้ SEM และ TEM และอื่น ๆ

4 วิเคราะห์และสรุปผลการวิจัย

1.8 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถสังเคราะห์สารเฟอร์ไรท์ที่มีโครงสร้างนาโนที่บริสุทธิ์ได้สำเร็จ เพื่อใช้เป็น magnetic materials ที่มีคุณภาพดี นำไปประยุกต์เพื่อการผลิตในทางการแพทย์และอุตสาหกรรมคอมพิวเตอร์ magnetic storage media, transformers, biological filters และ catalysts ในประเทศและเพื่อการส่งออกได้ และยังสามารถเผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารนานาชาติในต่างประเทศได้ เป็นการยกระดับทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี อุตสาหกรรม และการศึกษาของประเทศ เป็นการลดการนำเข้าจากต่างประเทศ และมีความสอดคล้องกับปรัชญาเศรษฐกิจพอเพียงเป็นอย่างดี