



การพัฒนาและศึกษาลักษณะสมบัติเฉพาะของ
วัสดุร่วมเคลย์ - อนุภาคแม่เหล็กนาโน
**Development and Characterization of
Magnetic Nanoparticles - Clay Composite**

นุชรีย์ ชมเชย
Nucharee Chomchoey

วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
**A Thesis Submitted in Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Physics
Prince of Songkla University**

2553

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

Thesis Title Development and characterization of magnetic nanoparticles - clay composite
Author Miss Nucharee Chomchoey
Major Program Physics
Academic Year 2009

ABSTRACT

This study aims at the preparation of the magnetic nanoparticles (MNP) - clay composite. The optimum conditions for preparations were investigated among the four methods which were commonly used to synthesize the magnetic nanoparticles, namely, precipitation of ferrous sulfate/ferric chloride solution (Method A), precipitation of ferrous/ferric chloride solution (Method B), modified sol-gel process (Method C) and oxidative alkaline hydrolysis of the atomized iron powder precursor (Method D). The product MNPs and the MNP-Clay composites were examined for phase structures, morphologies, particle sizes, stability in different pH and magnetic properties using XRD, BET, TEM, the initial magnetic susceptibility, magnetic hysteresis, acquisition of the isothermal remanent magnetization (IRM), AF and thermal demagnetization of IRM and time dependence behavior of IRM in zero field. The results show that the MNPs prepared from all methods have an excellent chemical stability in a wide pH ranges and their crystal structures are observed to be octahedral morphology. The product MNPs with $d_{\text{BET}}=12$ nm exhibit superparamagnetic behavior of magnetite at room temperature whereas the MNPs with $d_{\text{BET}}=25-70$ nm exhibit stable single domain behavior of magnetite. The MNPs - clay composites prepared with weight ratios of 1:2.5, 1:2, 1:1.5 and 1:1 can be used as adsorbent for Cu, Ni, Pb, Zn and Cd in laboratory and can be subsequently removed from the medium by simple magnetic process. The results found that the best ratio of the composite is 1:1.5 (MNP:clay) and the highest adsorption capacities for Cu and Ni are 9218 and 18062 $\mu\text{g/g}$ respectively (Method A). However, for the composite produced by Method D, the adsorption capacity for Zn is highest at 10935 $\mu\text{g/g}$. We conclude that the MNPs function in the composite probably help to increase the surface area and microporosity of the clay resulting to higher the adsorption capacities for Cu, Ni and Zn ions a medium-sized ions but for heavy ions for example Pb and Cd the addition of MNPs reduce their adsorption capacity. (4)

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างสมบูรณ์ โดยได้รับความอนุเคราะห์และการสนับสนุนอย่างดียิ่งจากหน่วยงานและบุคคลหลายฝ่าย ซึ่งผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้ คือ

รองศาสตราจารย์ ดร.ไตรภพ ผ่องสุวรรณ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณี ผ่องสุวรรณ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์กิตติมศักดิ์ สำหรับความรู้ คำแนะนำเกี่ยวกับแนวทางการแก้ไขปัญหา ตลอดจนตรวจสอบและแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชิตณรงค์ ศิริสถิตย์กุล และดร.กำแหง วัฒนเสน ที่กรุณารับเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และให้ข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ สำหรับทุนอุดหนุนการศึกษา ระดับบัณฑิตศึกษาภายในประเทศ (ทุนพัฒนาบุคลากร) ประจำปีการศึกษา 2551-2552

ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (ศน.) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) สำหรับทุนสนับสนุนการวิจัย

ภาควิชาฟิสิกส์ และภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ได้สนับสนุนด้านอุปกรณ์การทดลอง สถานที่ และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ที่ให้ความอนุเคราะห์ฝังเหล็ก AHC 100.29

เจ้าของเอกสาร บทความ ตำรา และหนังสือ ทุกท่านที่ผู้วิจัยใช้ในการสืบค้นข้อมูลที่ไม่ได้กล่าวนามไว้ ณ ที่นี้

คุณค่าและประโยชน์อันเกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบบูชาพระคุณ บิดา มารดา และบูรพาจารย์ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ ประสาทวิชาความรู้ทั้งหลายแก่ผู้วิจัย

นุชรีย์ ชมเชย

สารบัญ

	หน้า
ปกใน	(1)
หน้าอำนวยการ	(2)
บทคัดย่อ	(3)
Abstract	(4)
กิตติกรรมประกาศ	(5)
สารบัญ	(6)
รายการตาราง	(10)
รายการภาพประกอบ	(11)
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 บทนำตั้งเรื่อง	1
1.2 การตรวจเอกสาร	3
1.3 วัตถุประสงค์	6
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย	6
1.5 สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	7
บทที่ 2 วิธีการวิจัย	
2.1 สารเคมี	8
2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	9
2.3 วิธีการทดลอง	11
2.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์	11
2.3.1.1 การสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยวิธีตกตะกอนร่วมวิธี A	11
2.3.1.2 การสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยวิธีตกตะกอนร่วมวิธี B	13
2.3.1.3 การสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยวิธีโซล-เจลดัดแปลง วิธี C	13
2.3.1.4 การสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยกระบวนการออกซิเดชันที่ฟอสเฟตคาไลไนไฮโดรไลซิสของผงเหล็กบริสุทธิ์ วิธี D	15
	(6)

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.2 การศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคเหล็กออกไซด์	18
2.3.2.1 สมบัติทางกายภาพ	18
2.3.2.1.1 สี และสถานะของสาร	18
2.3.2.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	18
2.3.2.1.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิค BET	19
2.3.2.1.4 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	19
2.3.2.2 สมบัติแม่เหล็ก	20
2.3.2.2.1 การดูดติดแม่เหล็ก	20
2.3.2.2.2 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้น (ค่า k)	20
2.3.2.2.3 การทดสอบเสถียรภาพที่ระดับ pH ต่างๆ	21
2.3.2.2.4 การเหนี่ยวนำอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM	21
2.3.2.2.5 การลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM โดยใช้สนามแม่เหล็กสลับ	22
2.3.2.2.6 การลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM โดยใช้ความร้อน	23
2.3.2.2.7 สมบัติฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็ก	24
2.3.2.2.8 พฤติกรรมการสลายตัวของอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ในบริเวณไร้สนามแม่เหล็ก	24
2.3.3 การสังเคราะห์วัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน	24
2.3.4 การศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน	25
2.3.4.1 สี และสถานะของสาร	25
2.3.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	25
2.3.4.3 การวิเคราะห์หาปริมาณสารแม่เหล็กในวัสดุร่วม	25

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.4.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และค่าความจุแคตไอออน ที่แลกเปลี่ยนได้ ด้วยเทคนิคการดูดซับเมทิลีนบลู	25
2.3.5 การนำวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโนประยุกต์ใช้เป็นวัสดุ ดูดซับโลหะหนัก Cu, Ni, Pb, Zn และ Cd ในห้องปฏิบัติการ	26
2.3.5.1 การหาเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับโลหะหนัก	26
2.3.5.2 การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักในห้อง ปฏิบัติการ	27
2.3.5.3 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของวัสดุดูดซับหลังการดูดซับ	27
2.3.5.4 การศึกษาการแยกกลับของวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็ก นาโน หลังการดูดซับโดยเทคนิคแม่เหล็ก	28
2.4 การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาสมบัติแม่เหล็ก	28
บทที่ 3 ผลและการอภิปรายผล	
3.1 ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพ	29
3.1.1 สี และสถานะของสาร	29
3.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	31
3.1.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิค BET	33
3.1.4 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	34
3.2 ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะด้านอำนาจแม่เหล็ก	36
3.2.1 การทดสอบการดูดติดแม่เหล็ก	36
3.2.2 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้น	36
3.2.3 การทดสอบเสถียรภาพที่ระดับ pH ต่าง ๆ	37
3.2.4 การเหนี่ยวนำอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM	38
3.2.5 การลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM โดยสนามแม่เหล็กสลับ	39
3.2.6 การลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM โดยใช้ความร้อน	40
3.2.7 สมบัติฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็ก	41
3.2.8 การศึกษาพฤติกรรมกรรมการสลายตัวของอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ในบริเวณไร้นามแม่เหล็ก	44

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3 ผลการสังเคราะห์วัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคแม่เหล็กนาโน	45
3.4 ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคแม่เหล็กนาโน	46
3.4.1 สี และสถานะของสาร	46
3.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	46
3.4.3 การวิเคราะห์หาปริมาณสารแม่เหล็กในวัสดุร่วม	47
3.4.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและค่าความจุแคตไอออน ที่แลกเปลี่ยนได้ โดยใช้เทคนิคการดูดซับเมทีลีนบลู	48
3.5 ผลการนำวัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคแม่เหล็กนาโนประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดซับ โลหะหนัก Cu, Ni, Pb, Zn และ Cd ในห้องปฏิบัติการ	49
3.5.1 เวลาที่เหมาะสมในการดูดซับของวัสดุดูดซับ	49
3.5.2 ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักในห้องปฏิบัติการ	49
3.5.3 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของวัสดุดูดซับหลังการดูดซับ	52
3.5.4 การแยกกลับของวัสดุดูดซับหลังการดูดซับโดยเทคนิคแม่เหล็ก	54
บทที่ 4 บทสรุปและข้อเสนอแนะ	
4.1 สรุปผล	55
4.2 ข้อเสนอแนะ	56
บรรณานุกรม	57
ภาคผนวก	61
ภาคผนวก ก ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย	62
ภาคผนวก ข หลักการของเครื่องมือและเทคนิคที่ใช้ในการทดสอบ	80
ภาคผนวก ค การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน	89
ประวัติผู้เขียน	124

รายการตาราง

ตาราง	หน้า
1.1 สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	7
3.1 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี C อุณหภูมิเผา 300, 400 และ 500°C ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน	30
3.2 ค่าพื้นที่ผิว (As) ขนาดอนุภาค (d_{BET}) และขนาดผลึก (d_{XRD}) ของอนุภาค เหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D	33
3.3 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้นของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์ โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C	36
3.4 ค่าพื้นที่ผิว ขนาดอนุภาค ค่า k และสมบัติฮิสเทอรีซิสของอนุภาคเหล็กออกไซด์ สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C	44
3.5 ค่าอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ที่สลายตัวและค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิ ตกตะกอน 70°C	45
3.6 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน ที่อัตราส่วนเคลย์ต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ต่างๆ สังเคราะห์โดยวิธี A, B และวิธี D	47
3.7 ค่า Specific surface area และ Methylene blue index ของวัสดุร่วมเคลย์ - อนุภาคแม่เหล็กนาโน ที่อัตราส่วนเคลย์ต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ต่างๆ สังเคราะห์โดยวิธี A และวิธี B	48
3.8 ความจุในการดูดซับโลหะหนัก Cd, Zn, Cu, Ni และ Pb ของวัสดุร่วมเคลย์ - อนุภาคแม่เหล็กนาโน ที่อัตราส่วนเคลย์ต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ต่างๆ สังเคราะห์โดยวิธี A, B และวิธี D	51
3.9 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก ภายหลังจากการดูดซับโลหะหนัก Cd, Zn, Cu, Ni และ Pb ของวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน ที่อัตราส่วนเคลย์ต่ออนุภาค เหล็กออกไซด์ต่างๆ สังเคราะห์โดยวิธี A, B และวิธี D	53
ก-1 คุณสมบัติของวัสดุเชิงแม่เหล็ก	71
ก-2 หน่วยที่ใช้ในการศึกษาปริมาณทางแม่เหล็ก	79

รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยวิธีตกตะกอนร่วม วิธี A	11
2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยวิธีโซล-เจลดัดแปลง วิธี C	14
2.3 ขั้นตอนการเตรียม Fe^{2+} จากผงเหล็ก AHC 100.29	15
2.4 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยใช้ Fe^{2+} ที่เตรียมจากผงเหล็ก AHC 100.29 เป็นสารตั้งต้น (กรณีอุณหภูมิตกตะกอน $70^{\circ}C$)	17
2.5 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน	18
2.6 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน	19
2.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	20
2.8 เครื่องวัดสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กชนิดสนามต่ำ Kappabridge	20
2.9 ชุดเหนี่ยวนำอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM	21
2.10 เครื่องวัดแมกนีไทเซชันตกค้างแบบ Spinner magnetometer	22
2.11 เครื่องลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM โดยใช้สนามแม่เหล็กสลับ	22
2.12 เครื่องลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM โดยใช้ความร้อน	23
2.13 เครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง	23
2.14 เครื่อง Vibrating Sample Magnetometer (VSM)	24
2.15 ชุดให้ออกซิเจนและเครื่องเขย่า	26
2.16 เครื่องพลาสมาเหนี่ยวนำคู่ควบ-สเปกโตรสโกปีแบบเปล่งแสง	27
2.17 (a) เباءัดขึ้นรูปแบบกลม (b) ชิ้นตัวอย่างหลังอัดขึ้นรูป	28
2.18 อุปกรณ์ใส่ชิ้นตัวอย่างสำหรับศึกษาสมบัติแม่เหล็ก	28
3.1 ลักษณะสีของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดย (a) วิธี A, (b) วิธี B	29
3.2 ลักษณะสีของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี C อุณหภูมิเผา (a) $300^{\circ}C$, (b) $400^{\circ}C$ และ (c) $500^{\circ}C$	30
3.3 ลักษณะสีของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน (a) $25^{\circ}C$, (b) $50^{\circ}C$, (c) $70^{\circ}C$ และ (d) $90^{\circ}C$	30
3.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดย (a) วิธี A, (b) วิธี B, (c) วิธี C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน (d) $25^{\circ}C$, (e) $50^{\circ}C$, (f) $70^{\circ}C$ และ (g) $90^{\circ}C$	32

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
3.5 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี D กับอุณหภูมิที่ใช้ในการตกตะกอน	33
3.6 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์โดย (a) วิธี A, (b) วิธี B, (c) วิธี C และ (d) วิธี D เฉพาะที่อุณหภูมิตกตะกอนที่ 70°C	35
3.7 การเกิดโครงสร้างใหม่ของอนุภาคระดับนาโนของโลหะทรานซิชัน (a) รูปทรงเรขาคณิตของผลึกนาโน cubo-octahedral ที่อัตราการเติบโตต่างๆ (b) การพัฒนาการของรูปทรงเมื่อระนาบผลึกมีการเปลี่ยนแปลง (c) รูปทรงเรขาคณิตของอนุภาคนาโนเชิงซ้อน decahedral และ icosahedral	35
3.8 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า k/k_0 เป็นฟังก์ชันกับเวลา ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดย (a) วิธี A, (b) วิธี B, (c) วิธี C และ (d) วิธี D เฉพาะที่อุณหภูมิตกตะกอน 70°C ในสารละลาย pH 3 ถึง 9	37
3.9 ความสัมพันธ์ระหว่างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์ โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C กับสนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำ	38
3.10 กราฟการลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้าง IRM (M/Mo) ด้วยสนามแม่เหล็กสลับของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C	39
3.11 ความสัมพันธ์ระหว่างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดไอโซเทอร์มัล (IRM) กับอุณหภูมิ ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C	40
3.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กกับอุณหภูมิ ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B และวิธี C หลังการลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ	41
3.13 วงฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C	42
3.14 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติแม่เหล็กกับขนาดอนุภาค (a) k กับ d_{BET} , (b) M_r กับ d_{BET} , (c) M_s กับ d_{BET} และ (d) H_c กับ d_{BET} ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C	43

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
3.15 ความสัมพันธ์ระหว่างพฤติกรรมการสลายตัวของอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ในบริเวณไร้สนามแม่เหล็กกับเวลา ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์ โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 70°C	45
3.16 สีของวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน ที่อัตราส่วนเคลย์ต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ต่างๆ สังเคราะห์โดยวิธี A, B และวิธี D	46
3.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A (a) กรณีไม่ผสมเคลย์ และ (b) อัตราส่วนเคลย์ต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ 1:1	47
3.18 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักมาตรฐาน Zn และ Cd กับเวลา หลังถูกดูดซับด้วยเคลย์เบนโทไนต์บริสุทธิ์ที่เวลาดูดซับต่างๆ	49
3.19 ความสัมพันธ์ระหว่างความจุในการดูดซับโลหะหนัก (a) Cd, (b) Zn, (c) Cu, (d) Ni และ (e) Pb ของวัสดุร่วมที่เตรียมจาก วิธี A, B และวิธี D ที่อัตราส่วนเคลย์ต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ต่างๆ	50
ก-1 ค่าการละลายของผลึกแบบต่างๆ	62
ก-2 กระบวนการที่เกิดขึ้นในการตกตะกอน	63
ก-3 การเปลี่ยนสถานะจากโซลเป็นเจล	65
ก-4 กระบวนการโซล-เจล	66
ก-5 สภาพแม่เหล็กอิมิตัวเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ของแมกนีไทต์และแมกนีไมต์	72
ก-6 ภาพจินตนาการที่อธิบายถึงโดเมนในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โร หรือเฟอร์ริ	73
ก-7 การจัดเรียงตัวของโดเมน	73
ก-8 พฤติกรรมระหว่างระหว่าง B กับ H	74
ก-9 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็กกับความเข้มสนามแม่เหล็ก ในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรซึ่งถูกเหนี่ยวนำจนถึงจุดอิมิตัว ในทิศทางหน้าและย้อนกลับ	76
ก-10 ขนาดของโดเมนประเภทต่างๆ ลูกศรแสดงลักษณะของโมเมนต์แม่เหล็ก ในแต่ละโดเมน	77
ก-11 เส้นโค้งการเหนี่ยวนำสภาพแม่เหล็ก สำหรับวัสดุแม่เหล็กอ่อนและวัสดุแม่เหล็กแข็ง	78

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
ก-12 เส้นโค้งการเหนี่ยวนำสภาพแม่เหล็กที่ทำให้เกิดวงรอบฮิสเทอรีซิส ภายใน ควอดแรนต์ที่สอง	78
ข-1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อตกกระทบระนาบของผลึก	81
ข-2 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง TEM	83
ข-3 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง SEM	84
ข-4 โครงสร้างหลักของ VSM (Vibrating Sample magnetometer)	85

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

อนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนเมตร (Magnetic nanoparticles; MNPs) ได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากอนุภาคแม่เหล็กกลุ่มนี้มีสมบัติด้านแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic properties) และสมบัติด้านเคมี (Chemical properties) ที่ดีเลิศ ดังนั้นจึงมีการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนมาประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เช่น ด้านการแพทย์มีการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนมาใช้เป็นสารนำวิถีควบคุมการนำส่งยา (Drug delivery) การบำบัดรักษามะเร็งด้วยความร้อน (Magnetic hyperthermia) และช่วยเพิ่มความคมชัดในการถ่ายภาพ MRI (Magnetic resonance imaging) (Gupta et al., 2004; Gupta et al., 2005; Mornet et al., 2006; Hsu et al., 2008; Yu et al., 2008; Kallumadil et al., 2009) ด้านวงการอิเล็กทรอนิกส์มีการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนมาใช้เป็นตัวกลางบันทึกข้อมูลในอุปกรณ์บันทึกข้อมูลเชิงแม่เหล็ก (Magnetic recording media) เช่น เทปบันทึกภาพและเสียง ดิสเก็ตบันทึกข้อมูลคอมพิวเตอร์ เป็นต้น ด้านสิ่งแวดล้อม มีการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนมาผลิตเป็นวัสดุดูดซับโลหะหนัก (Cation adsorption) และใช้เป็นตัวติดตามศึกษาการชะล้างของดิน (Magnetic tracer) ซึ่งการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนไปประยุกต์ใช้ต้องคำนึงถึงสมบัติเฉพาะของอนุภาคเป็นหลัก เนื่องจากสมบัติของอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่ใช้จะแตกต่างกันขึ้นอยู่กับลักษณะงาน เช่น งานด้านการแพทย์ ส่วนใหญ่ใช้อนุภาคนาโนซึ่งอยู่ในรูปอนุภาคเหล็กออกไซด์แมกนีไทต์ หรือแมกนีไมต์ ขนาดอนุภาค 5 ถึง 25 นาโนเมตร และมีสมบัติแม่เหล็กชนิดพาราแมกนีไทต์ (Super Paramagnetic; SP) เนื่องจากอนุภาคนาโนชนิดนี้มีสมบัติแม่เหล็กที่ไม่เสถียร ไม่มีอำนาจแม่เหล็กตกค้าง หรืองานด้านสิ่งแวดล้อมขนาดของอนุภาคแม่เหล็กนาโนมีผลต่อการนำไปผลิตเป็นวัสดุรวม และการมีสมบัติแม่เหล็กชนิดโดเมนเดี่ยวเสถียร (Stable Single Domain; SSD) ทำให้ง่ายต่อการติดตามและแยกกลับ ซึ่งปัจจัยสำคัญที่ส่งผลโดยตรงต่อขนาดอนุภาคและสมบัติแม่เหล็ก คือ วิธีและเงื่อนไขต่างๆ ที่ใช้การสังเคราะห์ ดังนั้นจึงพบว่ามีงานวิจัยที่ศึกษาและรายงานเกี่ยวกับวิธีการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนหลายวิธี แต่ละวิธีจะมีจุดเด่นและจุดด้อยแตกต่างกันไป โดยงานวิจัยส่วนใหญ่เน้นให้ข้อมูลเกี่ยวกับสมบัติทางกายภาพมากกว่าสมบัติแม่เหล็ก ทำให้ผู้วิจัยสนใจที่จะสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนในรูปของอนุภาคเหล็กออกไซด์โดยเลือกใช้วิธีการสังเคราะห์ที่เคยมีผู้วิจัยมาแล้ว เปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ที่ดัดแปลง

ขึ้นใหม่ ทั้งนี้เพื่อลดค่าใช้จ่ายและกระบวนการสังเคราะห์ที่ซับซ้อน โดยเน้นศึกษาสมบัติแม่เหล็กควบคู่กับสมบัติทางกายภาพ และการนำอนุภาคเหล็กออกไซด์ประยุกต์เป็นวัสดุร่วมในรูปวัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคแม่เหล็กนาโน โดยเลือกใช้ดินเคลย์เป็นวัสดุร่วม เนื่องจากดินเคลย์เป็นวัสดุที่ที่มีการคัดแยกโดยธรรมชาติ ดินเคลย์บางแหล่งมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cation Exchange Capacity; CEC) ที่ดี และเคยมีการใช้เป็นวัสดุดูดซับมลพิษโลหะหนักในสิ่งแวดล้อม ความสามารถในการดูดซับของเคลย์ เนื่องจากมีประจุลบในโครงสร้างผลึก และมีพื้นที่ผิวสูง ทำให้สามารถดูดซับและยึดเกาะไอออนบวก เช่น โลหะหนักได้ดี โดยการทดลองครั้งนี้เลือกใช้เคลย์เบนโทไนต์ชนิดไซเตียมเบนโทไนต์ เนื่องจากเป็นเคลย์ในกลุ่มสเมกไทต์ (Smectites) ที่มีส่วนประกอบของแร่มอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite) ซึ่งเป็นแร่ที่มีผลึกขนาดเล็ก มีพื้นที่ผิวและมีค่า CEC สูง ทำให้สามารถดูดซับโลหะหนักได้ดี และสามารถใช้สมบัติแม่เหล็กในการแยกวัสดุร่วมกลับคืนเพื่อการบำบัด

กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่นิยมมากวิธีหนึ่งคือวิธีการตกตะกอนร่วมของเฟอร์รัส (Fe^{2+}) กับ เฟอร์ริก (Fe^{3+}) ไอออนในสารละลายต่าง และสัดส่วนโมลเฟอร์รัสไอออนต่อเฟอร์ริกไอออนเท่ากับ 1 : 2 เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุด เนื่องจากให้ขนาดอนุภาคในช่วง 2 ถึง 20 นาโนเมตร (Iida et al., 2007) นอกจากนี้ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายและอุณหภูมิที่ใช้ในการตกตะกอนเป็นปัจจัยสำคัญที่ต้องคำนึง (Murbe et al., 2008) โดยงานวิจัยส่วนใหญ่จะควบคุมการเกิดปฏิกิริยาในสุญญากาศและการเติมสารลดแรงตึงผิว ตัวเติมออกซิเจน ตัวลดออกซิเจน หรือสารช่วยในการกระจายตัว เพื่อลดขนาดอนุภาคและเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไปประยุกต์ใช้

กระบวนการโซล-เจล เป็นอีกวิธีที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน เนื่องจากสารที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 30 นาโนเมตร และมีความบริสุทธิ์สูง แต่สารที่สังเคราะห์ได้จำเป็นต้องผ่านกระบวนการเผาในสุญญากาศเพื่อเปลี่ยนเฟสของสาร ดังนั้นอุณหภูมิการเผาจึงเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อขนาดอนุภาคและสมบัติเฉพาะของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ขึ้น (Tang et al., 2004; Xu et al., 2007)

ปัญหาที่เกิดขึ้น คือ วิธีการตกตะกอนร่วมของเฟอร์รัสกับเฟอร์ริกไอออนในสารละลายต่าง ต้องมีการควบคุมอัตราส่วนเฟอร์รัสไอออนต่อเฟอร์ริกไอออน ซึ่งหมายถึงสารตั้งต้นที่ใช้ต้องเพิ่มปริมาณไปตามสัดส่วนที่กำหนด และมีค่าใช้จ่ายสูงตามไปด้วย ดังนั้นเพื่อลดปัญหาเกี่ยวกับค่าใช้จ่ายในการซื้อสารเคมี ผู้วิจัยจึงได้ทดลองสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนโดยใช้เฉพาะเฟอร์รัสไอออนที่ได้จากการละลายผงเหล็กบริสุทธิ์ และนำเฟอร์รัสไอออนมาทำปฏิกิริยาตกตะกอนในสารละลายต่าง เรียกกระบวนการนี้ว่ากระบวนการออกซิเดทีฟแอลคาไลน์ไฮโดรไลซิสของผงเหล็กบริสุทธิ์ ส่วนกระบวนการโซล-เจล ผู้วิจัยได้ทดลองใช้บรรยากาศของก๊าซอาร์กอนในการเผาเปลี่ยนแปลงเฟสของสารแทนการเผาในระบบสุญญากาศ ศึกษาสมบัติทางกายภาพ และสมบัติแม่เหล็ก และเลือกใช้เงื่อนไขที่ดีที่สุดในแต่ละวิธีเตรียมเป็นวัสดุร่วม

เคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน โดยแปรค่าอัตราส่วนเคลย์ต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ 0:1, 1:1, 1.5:1, 2:1 และ 2.5:1 ประยุกต์ใช้วัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโนเป็นวัสดุดูดซับโลหะหนัก (Cu, Ni, Pb, Zn และ Cd) ในห้องปฏิบัติการ เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการเลือกใช้เป็นวัสดุดูดซับและไม่ทำให้สูญเสียสมบัติเฉพาะด้านแม่เหล็ก พร้อมทั้งศึกษาความเป็นไปได้ในการแยกกลับของวัสดุร่วมหลังการดูดซับ

1.2 การตรวจเอกสาร

Kim และคณะ (2008) สังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนแมกนีไทต์ โดยใช้เฟอร์ริกคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เป็นสารตั้งต้น ควบคุมอัตราการตกตะกอนในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) คนสารละลายอย่างสม่ำเสมอโดยใช้แท่งแก้วคน ร่วมกับการใช้คลื่นอัลตราโซนิก ความถี่ $28 \text{ kHz} \pm 200 \text{ Hz}$ (หลีกเลี่ยงการใช้แท่งแม่เหล็กคนสาร) ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของสารที่สังเคราะห์ได้ พบว่าอนุภาคของสารกระจาย ไม่เกาะกลุ่ม มีขนาดอนุภาคประมาณ 6 นาโนเมตร สอดคล้องกับผลทดสอบจากการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) โดยมีค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็กและแมกนีไทเซชันอิ่มตัว 114 Oe และ 3.7 emu/g ตามลำดับ

Sun และคณะ (2004) สังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนแมกนีไทต์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของอนุภาคแม่เหล็กนาโนแมกนีไทต์ โดยใช้วิธีตกตะกอนร่วมและการประยุกต์ใช้วิธีของ Massart ผลทดสอบจากการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าอนุภาคแม่เหล็กแมกนีไทต์และแมกนีไทต์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาค 7.6 และ 8.6 นาโนเมตร ตามลำดับ ความเสถียรของอนุภาคแม่เหล็กแมกนีไทต์สามารถนำไปประยุกต์ใช้ใน Magnetic ferrofluids hyperthermia (MFH)

Jeong และคณะ (2004) สังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนแมกนีไทต์โดยใช้กระบวนการตกตะกอนร่วมของเฟอร์รัสคลอไรด์ (FeCl_2) กับเฟอร์ริกคลอไรด์ (FeCl_3) ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยเปรียบเทียบระหว่างการใช้ปิเปตต์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2000 ไมโครเมตร หยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ มีปริมาตร 0.04 มิลลิลิตรต่อหยด กับการใช้ Piezoelectric nozzle ขนาด 50 ไมโครเมตร หยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาตร 0.01 มิลลิลิตรต่อหยด พบว่าอนุภาคแม่เหล็กนาโนแมกนีไทต์ที่สังเคราะห์ได้แสดงสมบัติแม่เหล็กชนิดพาราแมกเนติก ขนาดอนุภาคแม่เหล็กนาโนแมกนีไทต์กรณีใช้ Piezoelectric nozzle หยดโซเดียมไฮดรอกไซด์มีขนาด 3 ถึง 5 นาโนเมตร ซึ่งเล็กกว่าการใช้ปิเปตต์หยดโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งมีขนาด 5 ถึง 8 นาโนเมตร

lida และคณะ (2007) สังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนแมกนีไมต์ ควบคุมขนาดอนุภาคและสมบัติแม่เหล็ก โดยใช้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารละลายเฟอร์ริสและเฟอร์ริก ร่วมกับ 1,6 hexanediamine ที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่าเมื่ออัตราส่วนของเฟอร์ริสและเฟอร์ริก ไอออนเพิ่มขึ้น ทำให้ขนาดอนุภาคแม่เหล็กนาโนแมกนีไทต์เพิ่มขึ้นจาก 9 นาโนเมตร (กรณีใช้การตกตะกอนร่วมของเฟอร์ริสและเฟอร์ริก) เป็น 37 นาโนเมตร (กรณีใช้เฉพาะเฟอร์ริสไอออน) และมีสมบัติแม่เหล็กเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดอนุภาค

Xu และคณะ (2008) ศึกษาผลอุณหภูมิจากแอนเนลและบรรยากาศการเผาในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนแมกนีไทต์ด้วยวิธีโซล-เจล โดยการเผาแอนเนลสารที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 400°C ในระบบสูญญากาศ และการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารในบรรยากาศธรรมดา พบว่าขนาดอนุภาคและสมบัติแม่เหล็กของอนุภาคแม่เหล็กนาโนแมกนีไทต์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้เผา

Mürbe และคณะ (2008) สังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนของเหล็กออกไซด์ (แมกนีไทต์) ขนาดอนุภาค 15 ถึง 130 นาโนเมตร เพื่อประยุกต์ใช้ในด้านชีวการแพทย์ โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ไฮโดรไลซิสของเฟอร์ริสซัลเฟตกับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และการตกตะกอนร่วมของสารละลายเฟอร์ริสและเฟอร์ริกคลอไรด์ ควบคุมขนาดอนุภาคโดยการแปรค่าความเป็นกรด-ด่าง และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา พบว่าการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของแมกนีไทต์มีบางส่วนเกิดการรวมตัวกับออกซิเจน โดยดูจากความเข้มข้นที่น้อยกว่า 24 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของเฟอร์ริส และความยาวด้านของยูนิตเซลล์ไม่เกิน 8.39 อังสตรอม ซึ่งเล็กกว่าเมื่อเทียบกับ 8.39 อังสตรอม ของแมกนีไทต์สมมูล การรวมตัวกับออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดอนุภาคเล็กลง และการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 ถึง 350°C ทำให้อนุภาคนาโนของแมกนีไทต์เปลี่ยนเป็นแมกนีไมต์สมมูล ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอลแต่ไม่ส่งผลต่อขนาดอนุภาค การเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทต์เป็นแมกนีไมต์ศึกษาโดยใช้การวิเคราะห์ทางความร้อน เครื่อง XRD และเครื่อง IR spectroscopy การศึกษาสมบัติแม่เหล็ก พบว่าอนุภาคนาโนของแมกนีไทต์และแมกนีไมต์มีค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (Ms) ลดลงเมื่อขนาดอนุภาคเล็กลง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของค่า Ms กับขนาดอนุภาค สามารถนำมาสร้างเป็นแบบจำลองอนุภาค magnetic core-shell โดยอนุภาคแมกนีไทต์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางไม่เกิน 16 นาโนเมตร แสดงพฤติกรรมพาราแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง ส่วนอนุภาคที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 16 นาโนเมตร แสดงพฤติกรรมฮิสเทอรีซิส

Tuutijärvi และคณะ (2009) ศึกษาการดูดซับแบบใหม่โดยใช้อนุภาคนาโนของแมกนีไมต์ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) เป็นตัวแยกสารหนู (As^{5+}) โดยอนุภาคนาโนของแมกนีไมต์ที่ใช้ทดสอบการดูดซับมี 3 ชนิด คือ ชนิดที่ 1 ผงทางการค้า ชนิดที่ 2 สังเคราะห์โดยกระบวนการตกตะกอนทางเคมี ชนิดที่ 3 สังเคราะห์โดยใช้กระบวนการโซล-เจล อนุภาคนาโนของแมกนีไมต์เป็นวัสดุดูดซับที่มีความพิเศษ เนื่องจากมีสมบัติความเป็นแม่เหล็กและมีความจุในการดูดซับสูง โดยเน้น

ศึกษาความเหมาะสมของอนุภาคนาโนของแมกนีไมต์ในการใช้เป็นวัสดุดูดซับสารหนู และเปรียบเทียบสมบัติและประสิทธิภาพในการดูดซับของแมกนีไมต์ชนิดต่างๆ สมบัติเฉพาะของอนุภาคนาโนแมกนีไมต์ศึกษาโดยใช้ XRD, XPS, TEM, VSM, BET และ Zeta potential ขนาดอนุภาคที่ได้มีค่าตั้งแต่ 3.8 ถึง 18.4 นาโนเมตร ซึ่งทั้ง 3 วิธีประสบผลสำเร็จในการแยกสารหนูออกจากน้ำ โดยมี 1 วิธีที่มีความสามารถดูดซับได้สูงถึง 50 มิลลิกรัมต่อกรัม

Oliveira และคณะ (2003) ผลิตวัสดุร่วมเบนโทไนต์กับเหล็กออกไซด์ และใช้เป็นวัสดุดูดซับทดสอบการดูดซับไอออนโลหะหนัก Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} และ Cu^{2+} พบว่าวัสดุร่วมเบนโทไนต์เหล็กออกไซด์มีความสามารถในการดูดซับโลหะหนักได้ดี มีเสถียรภาพดีในช่วงความเป็นกรด-ด่างกว้าง และสามารถใช้สมบัติแม่เหล็กของวัสดุร่วมในการแยกวัสดุดูดซับออกเมื่อดูดซับโลหะหนักได้เต็มความจุแล้ว

Ventura และคณะ (2001) ศึกษาการชะล้างของดิน (Soil erosion) โดยใช้ตัวติดตามแม่เหล็ก (Magnetic tracer) ที่เตรียมขึ้นจากเม็ดพลาสติกโพลีสไตรีนและอนุภาคแม่เหล็กแมกนีไทต์ และใช้เครื่องแมกนีโทมิเตอร์ตรวจวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของดินในบริเวณที่ทดสอบ พบว่าสามารถกำหนดอัตราการชะล้างของดินในบริเวณที่ดินมีการชะล้างและหาอัตราการสะสมของดินในบริเวณที่มีการสะสมตัวได้ดี

Bhongsuwan และ Chittrakarn (1997) ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กกับความเข้มข้นของโลหะหนักในตะกอนทะเลสาบสงขลา พบว่าความแตกต่างของค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของตะกอนในทะเลสาบสงขลาตอนนอก กับค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของตะกอนจากทะเลหลวงมีความสัมพันธ์กับสัดส่วนของตะกอนขนาดละเอียดและสัมพันธ์กับความเข้มข้นโลหะหนักในตะกอน

นอกจากนี้ พบว่ามีการพัฒนาวัสดุร่วมแม่เหล็ก และนำมาประยุกต์ใช้ในด้านอื่นๆ ได้แก่ Booker และคณะ (1991) ใช้อนุภาคแมกนีไทต์เร่งการตกตะกอนของน้ำเน่าเสีย Sing (1994) ใช้วัสดุร่วมเรซินเคลือบแมกนีไทต์ (Magnetite coated resin) เพื่อกำจัดสารกัมมันตรังสีในน้ำนม Orbell และคณะ (1997) ใช้วัสดุร่วมพอลิเมอร์เคลือบอนุภาคแม่เหล็กในการแก้ปัญหาคราบน้ำมัน Oliveira และคณะ (2002) พัฒนาวัสดุร่วมจากอนุภาคเหล็กออกไซด์และผงถ่านกัมมันต์เพื่อใช้ในการกำจัดมลพิษโลหะหนักในน้ำ เป็นต้น ด้านวิทยาศาสตร์สุขภาพมีการใช้สารติดตามชนิดแม่เหล็กเช่นกัน เนื่องจากสารติดตามแม่เหล็กไม่เป็นพิษต่อร่างกายต่างจากสารติดตามชนิดกัมมันตรังสีหรือโลหะหนักที่ยังคงมีการใช้กันอยู่ในปัจจุบัน เช่น Carneiro และคณะ (1999) และ Cordova-Fraga และคณะ (2004) ใช้สารติดตามแม่เหล็กศึกษาการเคลื่อนตัวของกระเพาะอาหารโดยตรวจวัดด้วยเครื่องแมกนีโทมิเตอร์ชนิดฟลักซ์เกต

1.3 วัตถุประสงค์

- (1) เพื่อสังเคราะห์และศึกษาสมบัติเฉพาะของอนุภาคเหล็กออกไซด์
- (2) เพื่อสังเคราะห์และศึกษาสมบัติเฉพาะของวัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคแม่เหล็กนาโน
- (3) เพื่อศึกษาความเป็นไปได้และรูปแบบการใช้วัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคแม่เหล็กนาโนในสิ่งแวดล้อม เช่น ประสิทธิภาพการดูดซับสารพิษโลหะหนักและประสิทธิภาพการแยกกลับคืน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

- (1) เพิ่มมูลค่าผลผลิตดินเคลือบ เนื่องจากปัจจุบันมีการใช้งานดินเคลือบจำกัดเฉพาะในงานเครื่องปั้นดินเผา เซรามิก และสุขภัณฑ์ ทำให้มีราคาสูง หากสามารถพัฒนาเป็นวัสดุร่วมเคลือบได้ และมีการใช้ในกิจการต่างๆ เพิ่มขึ้น จะทำให้มีความต้องการวัสดุดินเคลือบที่มีสมบัติเฉพาะมากขึ้น เช่น มีความสะอาด หรือมีความบริสุทธิ์ของแร่เคลือบบางชนิดสูง เป็นต้น
- (2) สามารถแนะนำวัสดุร่วมแม่เหล็กที่พัฒนาขึ้นเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานในสาขาต่างๆ เป็นพื้นฐานในการพัฒนาวัสดุร่วมอื่นๆ
- (3) พึ่งพาตนเอง ลดการสั่งซื้อสารเคมี และอนุภาคแม่เหล็กนาโนจากต่างประเทศ ทำให้ลดค่าใช้จ่ายและสามารถควบคุมความบริสุทธิ์ ขนาดอนุภาค สมบัติเคมี และสมบัติแม่เหล็กได้ตามต้องการ

1.5 สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

ตาราง 1.1 สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

เทอม (ภาษาไทย)	เทอม (ภาษาอังกฤษ)	สัญลักษณ์คำย่อ
อนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนเมตร	Magnetic nanoparticles	MNPs
แมกนีไทต์	Magnetite	Fe_3O_4
แมกฮีไมต์	Maghemite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
เกอร์ไทต์	Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$
ฮีมาไทต์	Hematite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
เหล็ก	Iron	$\alpha\text{-Fe}$
ขนาดผลึก	Crystallite size	d_{XRD}
ขนาดอนุภาค	Particle size	d_{BET}
แม่เหล็กพาราแมกเนติก	Super Paramagnetic	SP
โดเมนเดี่ยวเสถียร	Stable Single Domain	SSD
โดเมนเดี่ยวเทียม	Pseudo Single Domain	PSD
มัลติโดเมน	Multi Domain	MD
สภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก	Magnetic susceptibility	k
สภาพลบล้างทางแม่เหล็ก	Coercivity	Hc
แมกนีไทเซชันตกค้างอิมิตัว	Retentivity	Mr
แมกนีไทเซชันอิมิตัว	Saturation Magnetization	Ms
อำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดไอโซเทอร์มัล	Isothermal Remanent Magnetization	IRM
อำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM อิมิตัว	Saturation of IRM	SIRM
ความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนบวก	Cation Exchange Capacity	CEC
อุณหภูมิคูรี	Curie temperature	T_c

บทที่ 2

วิธีการวิจัย

บทนี้ กล่าวถึงวิธีการวิจัยโดยให้ข้อมูลเกี่ยวกับการทดลอง ได้แก่ สารเคมี อุปกรณ์ เครื่องมือ วิธีการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ วิธีการสังเคราะห์วัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน การศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคเหล็กออกไซด์และวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน การนำวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโนประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดซับโลหะหนัก Cu, Ni, Pb, Zn และ Cd และการแยกวัสดุดูดซับออกจากตัวถูกดูดซับในห้องปฏิบัติการ

2.1 สารเคมี

1. เฟอร์ริกคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต (Iron (III) chloride hexahydrate: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99% ยี่ห้อ Ridel-deHaën
2. เฟอร์รัสซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต (Iron (II) sulfate heptahydrate : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99.5% ยี่ห้อ Scharlau
3. เฟอร์รัสคลอไรด์เตตระไฮเดรต (Iron (II) chloride tetrahydrate : $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99% ยี่ห้อ BDH PROLABO
4. เฟอร์ริกไนเตรตโนนะไฮเดรต (Iron (III) nitrate nonahydrate : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 98.5% ยี่ห้อ QRèC™
5. เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) ความบริสุทธิ์ 95% ยี่ห้อ UNILAB
6. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide : NaOH) ความบริสุทธิ์ 97% ยี่ห้อ Lab-Scan
7. โพแทสเซียมไนเตรต (Potassium nitrate : KNO_3) ความบริสุทธิ์ 99.5% ยี่ห้อ UNIVAR Ajax Finechem
8. ไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid : HCl) ความบริสุทธิ์ 37% ยี่ห้อ JHD
9. แคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate : CaCO_3) ความบริสุทธิ์ 95% ยี่ห้อ เซอร์นิค อินเตอร์เนชันแนล
10. โซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate : Na_2SiO_3) ความบริสุทธิ์ 95% ยี่ห้อ เซอร์นิค อินเตอร์เนชันแนล

11. สารละลายมาตรฐาน Cu, Ni, Pb, Zn และ Cd ความบริสุทธิ์ 99.5% ความเข้มข้น 1000 mg/l ยี่ห้อ Merck
12. เคลย์เบนโทไนต์ ชนิดโซเดียมเบนโทไนต์
13. ผงเหล็ก AHC 100.29 (Fe 99.97% C 0.01% Mn 0.008% และ S 0.006%)

2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. น้ำกลั่น (Distilled water)
2. ชุดจับ-ยึดอุปกรณ์ (Stand clamp)
3. กระดาษกรอง Whatman เบอร์ 42
4. กระดาษกรองใยแก้ว Whatman GF-F
5. ครกบดสารทำด้วยอะลูมินา
6. ชุดกรอง (Suction pump)
7. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
8. ปิเปต (Pipette) ขนาด 2 5 10 และ 25 ml
9. กรวยกรองบุคเนออร์ (Buchner funnel)
10. ถ้วยกรอง (Gooch crucible)
11. เบ้าอัดขึ้นรูปแบบกลม
12. อุปกรณ์ที่จำเป็นอื่นๆ เช่น ช้อนตักสาร กระดาษชั่งสาร ปีกเกอร์ กระบอกตวง ขวดวัดปริมาตร ขวดแก้วรูปชมพู่ แท่งแก้วคน เป็นต้น
13. เครื่องชั่งทศนิยม 3 และ 4 ตำแหน่ง รุ่น PL303 และ รุ่น AB204S ตามลำดับ ยี่ห้อ Mettler
14. เตาไฟฟ้า (Hot plate) รุ่น SLK2 ยี่ห้อ Schott Glas
15. เครื่องกวนผสมสาร รุ่น RW20 digital ยี่ห้อ IKA
16. เครื่องเขย่า Flask shaker รุ่น 3527 ยี่ห้อ Lab-Line
17. ตู้ดูดความชื้น (Desiccator) รุ่น OD-10 ยี่ห้อ Shin-ei
18. ตู้อบความร้อน (Drying oven) รุ่น 200 ยี่ห้อ Memmert
19. เครื่องวัดความเป็นกรดต่าง (pH-Meter) รุ่น 713 ยี่ห้อ Metrohm
20. อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ รุ่น TW20 ยี่ห้อ Julabo
21. เตาเผาอุณหภูมิสูง รุ่น UAF 16/10/24/16/CG ยี่ห้อ Lenton
22. เครื่องอัดไตรลิก รุ่น HP-30 ยี่ห้อ TMC
23. เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน โดยใช้เทคนิคของ Brunauer–Emmett–Teller; BET รุ่น SA3100 ยี่ห้อ Coulter

24. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (Powder X-Ray Diffractometer; XRD) รุ่น D/Max-RA ยี่ห้อ Rigaku ประเทศญี่ปุ่น
25. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM) รุ่น JEM 2010 ยี่ห้อ JEOL
26. เครื่องพลาสมาเหนี่ยวนำคู่ควบ-สเปกโตรสโกปีแบบเปล่งแสง (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy; ICP-OES) รุ่น Optima 4300 DV ยี่ห้อ PERKIN ELMER
27. เครื่องวัดสภาพรีไวได้ทางแม่เหล็กชนิดสนามต่ำ Kappabridge รุ่น KLY-3 ยี่ห้อ AGICO ประเทศสาธารณรัฐเช็ก
28. ชุดเหนี่ยวนำอำนาจแม่เหล็กตกค้าง IRM ประกอบด้วยเครื่อง Electromagnet รุ่น 79641-002 ยี่ห้อ CENCO Power supply รุ่น 79551 ยี่ห้อ CENCO และ Digital Multimeter รุ่น DM-870A
29. เครื่องวัดแมกนีไทเซชันตกค้างแบบ Spinner magnetometer รุ่น JR-6 ยี่ห้อ AGICO ประเทศสาธารณรัฐเช็ก
30. เครื่องลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างโดยใช้สนามแม่เหล็กสลับ 0 – 100 mT รุ่น AC Shielded demagnetizer ยี่ห้อ Molspin ประเทศสหราชอาณาจักร
31. เครื่องลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างโดยใช้ความร้อน รุ่น MMTD-18 ยี่ห้อ Magnetic Measurements ประเทศสหราชอาณาจักร
32. เครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (DC power supply) รุ่น GPR-1810HD ยี่ห้อ GW instek ประเทศไต้หวัน
33. เครื่อง Vibrating Sample Magnetometer (VSM) รุ่น 7400 ยี่ห้อ Lakeshore ประเทศสหรัฐอเมริกา

2.3 วิธีการทดลอง

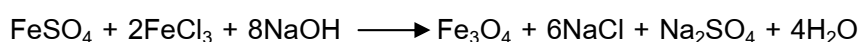
2.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์

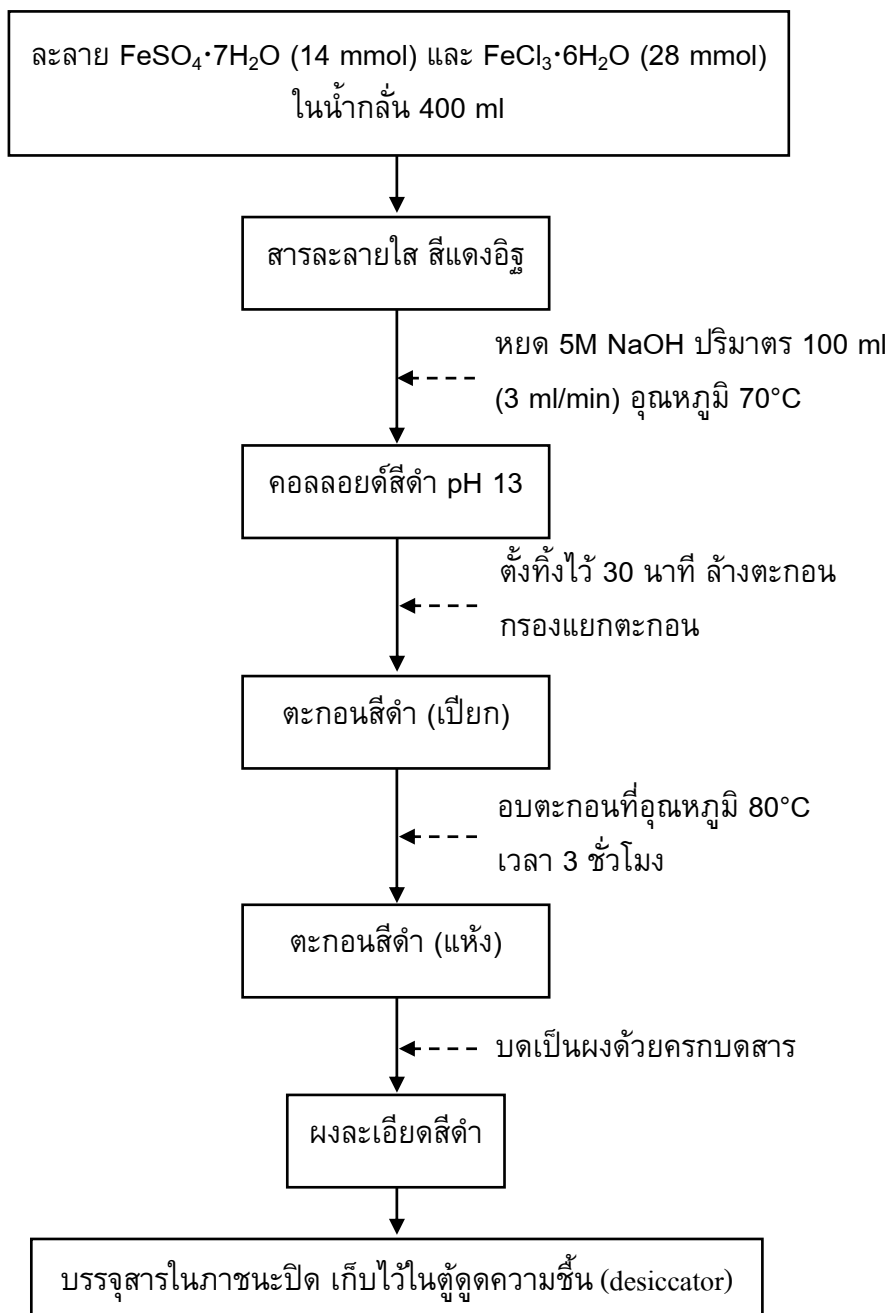
งานวิจัยนี้เลือกใช้การสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ จาก 4 วิธี คือวิธี A และวิธี B ใช้วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method) ของสารละลายเฟอร์รัส กับ เฟอร์ริก ไอออนในสารละลายต่าง โดยใช้อัตราส่วนโมลเฟอร์รัสไอออน ต่อเฟอร์ริกไอออนเท่ากับ 1 : 2 วิธี A และวิธี B มีข้อแตกต่างตรงเฟอร์รัสไอออนที่ใช้ โดยวิธี A ใช้เฟอร์รัสซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต และวิธี B ใช้เฟอร์รัสคลอไรด์เตตระไฮเดรต วิธี C ใช้วิธีโซล-เจลตัดแปลง (Sol-gel method) โดยแปรค่าอุณหภูมิเผา 300, 400 และ 500°C ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน และ วิธี D ใช้กระบวนการออกซิเดทีฟแอลคาไลน์ไฮโดรไลซิสของผงเหล็กบริสุทธิ์ (Oxidative alkaline hydrolysis of the iron powder) และแปรค่าอุณหภูมิของสารละลายขณะทำปฏิกิริยาตกตะกอน

2.3.1.1 การสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยวิธีตกตะกอนร่วม วิธี A

1. ละลายเฟอร์รัสซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต 3.9 กรัม (14 มิลลิโมล) และเฟอร์ริกคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต 7.6 กรัม (28 มิลลิโมล) ในน้ำกลั่น 400 มิลลิลิตร วัดค่าความเป็นกรด-ด่าง ของสารละลาย
2. เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5 โมลาร์ โดยชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 20 กรัม ปริมาณสารละลายเป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น
3. ให้ความร้อนแก่สารละลายในข้อ 1 โดยนำไปวางในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ จนสารละลายมีอุณหภูมิ 70°C
4. หยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 5 โมลาร์ ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ลงในสารละลายในข้อ 3 ด้วยอัตราการหยด 3 มิลลิลิตรต่อนาที จนสารละลายอย่างสม่ำเสมอด้วยเครื่องกวนผสมสาร (450 รอบต่อนาที) วัดค่าความเป็นกรด-ด่าง ของสารละลาย
5. ตั้งสารละลายทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 30 นาที เพื่อให้เกิดตะกอนอย่างสมบูรณ์
6. กรองตะกอนด้วยกระดาษกรอง Whatman เบอร์ 42 และล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น หลายๆ ครั้ง เพื่อกำจัดไอออนที่ไม่ต้องการออกจากตะกอน
7. อบตะกอนที่อุณหภูมิ 80°C เวลา 3 ชั่วโมง บันทึกน้ำหนักสารหลังอบ
8. บดสารให้ละเอียด บรรจุสารในภาชนะปิด เก็บในตู้ดูดความชื้น

ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยวิธีตกตะกอนร่วม วิธี A สรุปได้ดังสมการด้านล่าง และภาพประกอบ 2.1



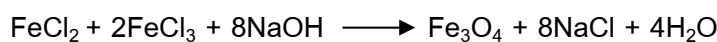


ภาพประกอบ 2.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยวิธีตกตะกอนร่วม วิธี A

2.3.1.2 การสังเคราะห์ห้อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยวิธีตกตะกอนร่วม วิธี B

ทำการทดลองในลักษณะเดียวกับ วิธี A แต่ใช้เฟอร์ริสคลอไรด์เตตระไฮเดรต แทนเฟอร์ริสซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต โดยใช้เฟอร์ริสคลอไรด์เตตระไฮเดรต 2 กรัม (0.01 โมล) และเฟอร์ริกคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต 5.4 กรัม (0.02 โมล) เป็นสารตั้งต้น ละลายสารตั้งต้นในน้ำกลั่นและปรับปริมาตรสารละลายเป็น 300 มิลลิลิตร ตกตะกอนในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2.5 โมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

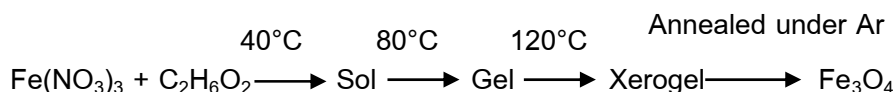
ขั้นตอนการสังเคราะห์ห้อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยวิธีตกตะกอนร่วม วิธี B สรุปได้ดังสมการด้านล่าง

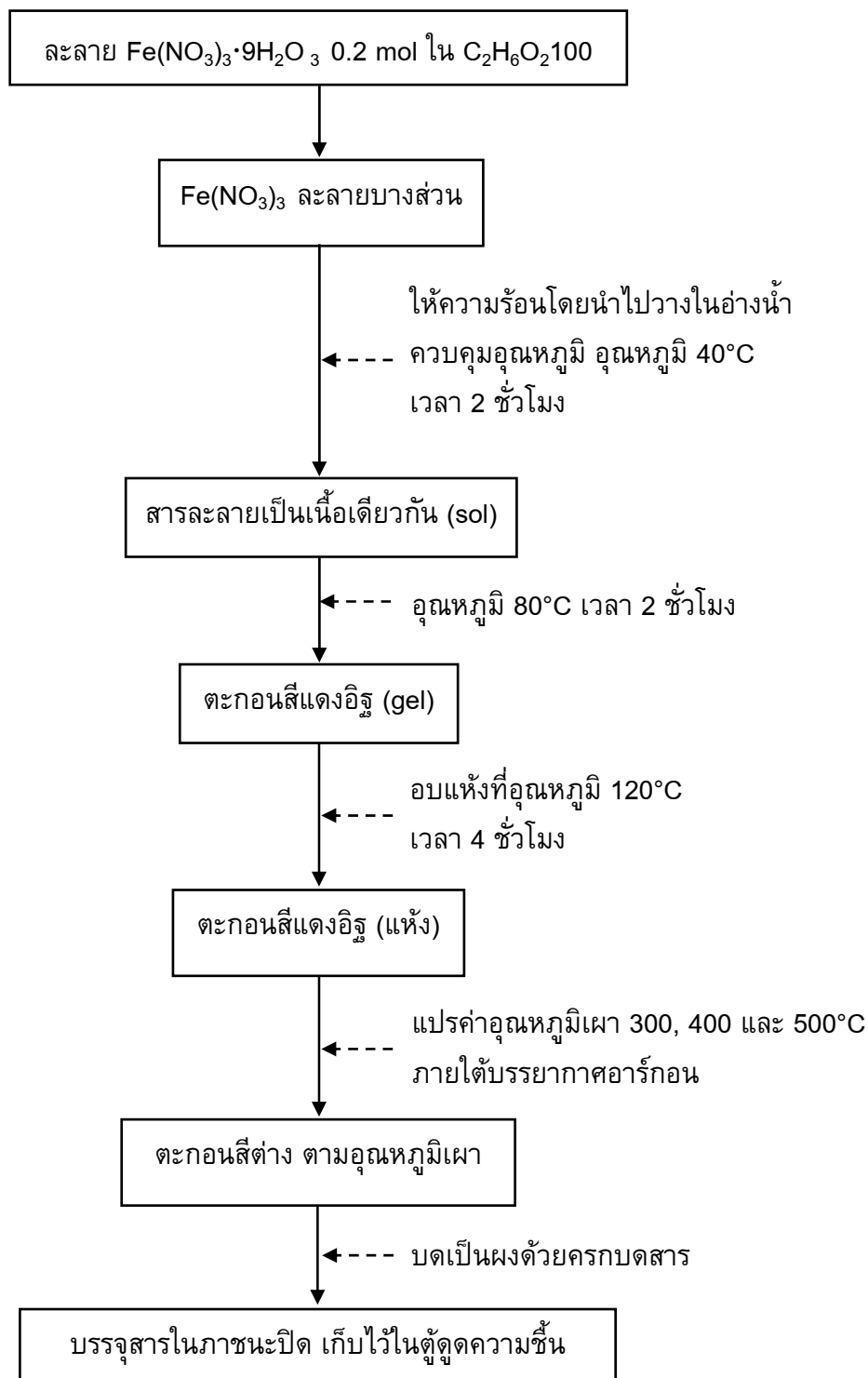


2.3.1.3 การสังเคราะห์ห้อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยวิธีโซล-เจลดัดแปลง วิธี C

1. ละลายเฟอร์ริกไนเตรตโนนะไฮเดรต 80 กรัม (0.2 โมล) ในเอทิลีนไกลคอล 100 มิลลิลิตร
2. ให้ความร้อนแก่สารละลายในข้อ 1 โดยนำไปวางในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ อุณหภูมิ 40°C เวลา 2 ชั่วโมง กวนผสมจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
3. เพิ่มอุณหภูมิของสารละลาย 80°C เวลา 2 ชั่วโมง
4. อบแห้งที่อุณหภูมิ 120°C เวลา 4 ชั่วโมง
5. นำสารที่ได้ไปเผา โดยแปรค่าอุณหภูมิ 300, 400 และ 500°C ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน
6. บดสารให้ละเอียด บรรจุสารในภาชนะปิด เก็บในตู้ดูดความชื้น

ขั้นตอนการสังเคราะห์ห้อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยวิธีโซล-เจลดัดแปลง วิธี C สรุปได้ดังสมการด้านล่าง และภาพประกอบ 2.2



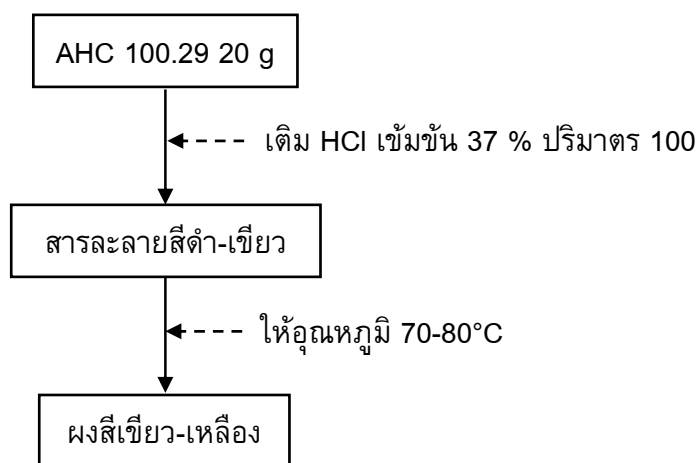
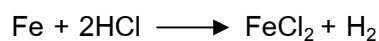


ภาพประกอบ 2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยวิธีโซล-เจลตัดแปลง วิธี C

2.3.1.4 การสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยกระบวนการออกซิเดทีฟแอลคาไลน์ไฮโดรไลซิสของผงเหล็กบริสุทธิ์ วิธี D

- 1) การเตรียม Ferrous precursor (Fe^{2+}) จากผงเหล็ก AHC 100.29
1. ละลายผงเหล็ก AHC 100.29 (<75 μm) 20 กรัม ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 100 มิลลิลิตร
2. ให้อุณหภูมิ 70-80°C กวนผสมสารโดยใช้แท่งแก้วคน จนสารแห้งสนิทเป็นผงสีเขียว-เหลือง

ขั้นตอนการเตรียม Ferrous precursor (Fe^{2+}) จากผงเหล็ก AHC 100.29 สรุปได้ดังสมการด้านล่าง และภาพประกอบ 2.3



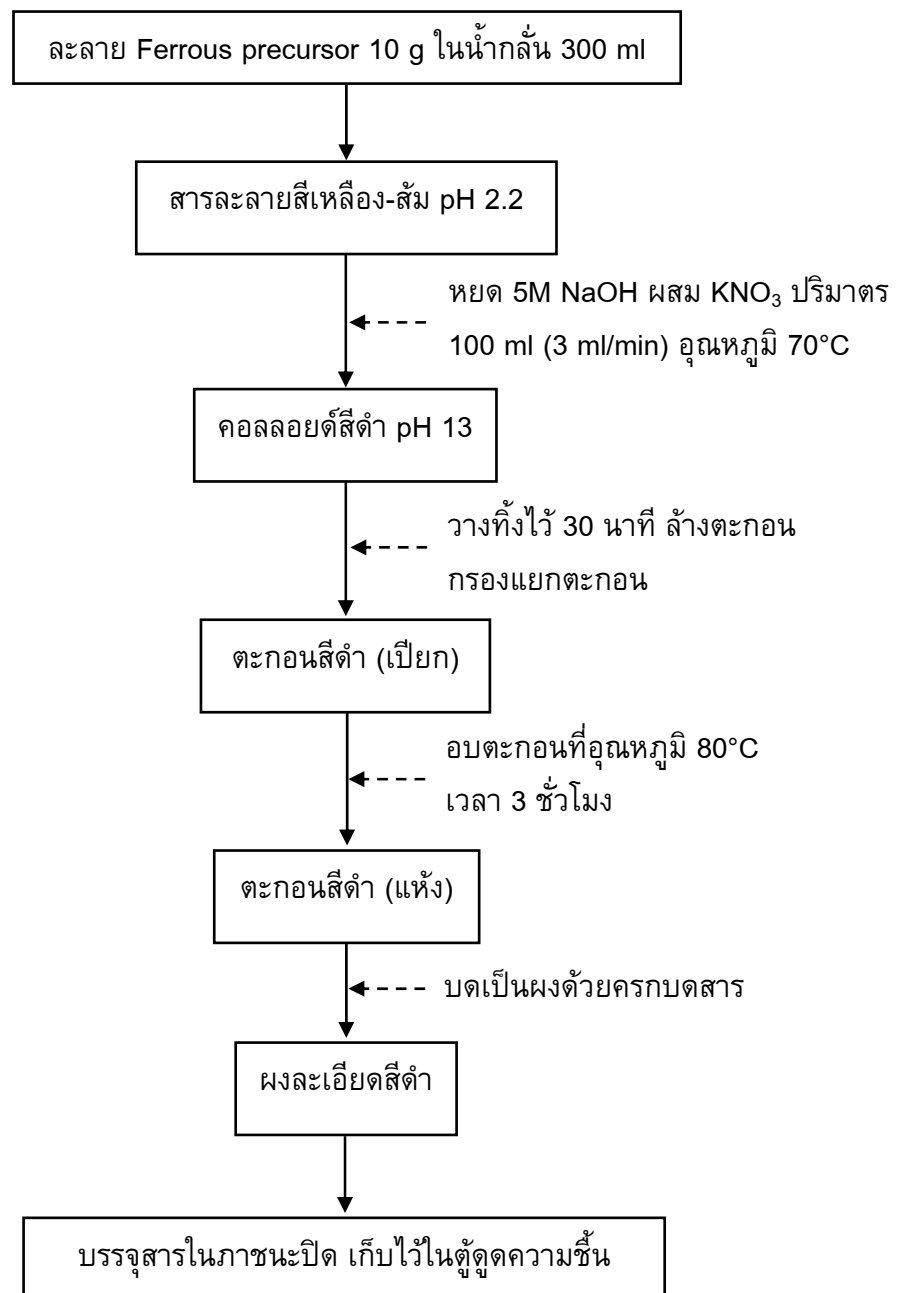
ภาพประกอบ 2.3 ขั้นตอนการเตรียม Fe^{2+} จากผงเหล็ก AHC 100.29

2) การสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยใช้ Fe^{2+} ที่เตรียมจากผงเหล็ก AHC 100.29 เป็นสารตั้งต้น

1. ละลาย Ferrous precursor 10 กรัม ในน้ำกลั่น 300 มิลลิลิตร
2. เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 5 โมลาร์ โดยชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 20 กรัม ปริมาณสารละลายเป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น
3. ใส่โพแทสเซียมไนเตรต 3 กรัม ในสารละลายข้อ 2 จนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
4. ให้ความร้อนแก่สารละลายในข้อ 1 โดยนำไปวางในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ จนสารละลายมีอุณหภูมิเท่ากับ 25°C
5. หยดสารละลายที่เตรียมได้จากข้อ 3 ลงในสารละลายข้อ 4 ด้วยอัตราการหยด 3 มิลลิลิตรต่อนาที คนอย่างสม่ำเสมอด้วยเครื่องกวนผสมสาร (450 รอบต่อนาที) วัดความเป็นกรด-ด่าง ของสารละลาย
6. วางสารละลายทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 30 นาที เพื่อให้เกิดตะกอนอย่างสมบูรณ์
7. กรองตะกอนด้วยกระดาษกรอง Whatman เบอร์ 42 และล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง เพื่อกำจัดไอออนที่ไม่ต้องการออกจากตะกอน
8. อบตะกอนที่อุณหภูมิ 80°C เวลา 3 ชั่วโมง บันทึกน้ำหนักสารหลังอบ
9. บดสารให้ละเอียด บรรจุสารในภาชนะปิด เก็บในตู้ดูดความชื้น
10. ทำการทดลองเหมือนข้อ 1-9 โดยแปรค่าอุณหภูมิตกตะกอน 50, 70 และ 90°C

ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยใช้ Fe^{2+} ที่เตรียมจากผงเหล็ก AHC 100.29 เป็นสารตั้งต้น สรุปได้ตั้งสมการด้านล่าง และภาพประกอบ 2.4





ภาพประกอบ 2.4 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยใช้ Fe^{2+} ที่เตรียมจากผงเหล็ก AHC 100.29 เป็นสารตั้งต้น (กรณีอุณหภูมิตกตะกอน 70°C)

2.3.2 การศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคเหล็กออกไซด์

การศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคเหล็กออกไซด์ เน้นศึกษาสมบัติทางกายภาพควบคู่กับสมบัติแม่เหล็ก

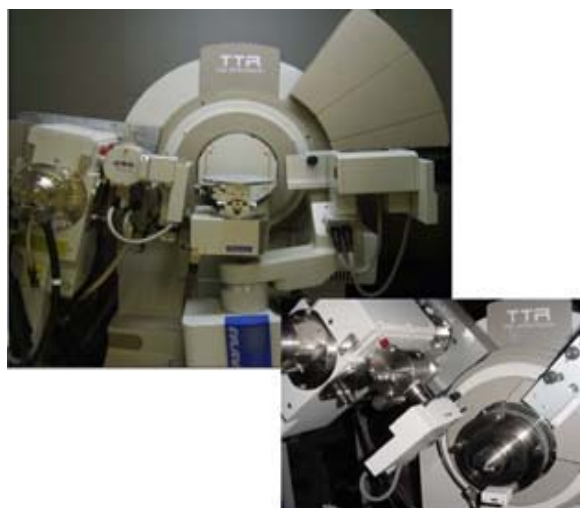
2.3.2.1 สมบัติทางกายภาพ

2.3.2.1.1 สี และสถานะของสาร

สี และสถานะของสาร ศึกษาโดยใช้สายตาและการสัมผัส

2.3.2.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer; XRD) ศึกษาโดยใช้เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน และใช้เป้าทองแดง (Cu, $K_{\alpha 1}$) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้เท่ากับ 0.154059 นาโนเมตร ความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและเป้าทองแดงในการกำเนิดรังสีเอกซ์เท่ากับ 50 kV กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 300 มิลลิแอมแปร์ โดยทำการวัดมุม 2θ ในช่วง 15 ถึง 80 องศา ความละเอียดในการวัดรังสีเอกซ์ของการหมุนวัสดุตัวอย่างคือ θ เท่ากับ 0.02 องศา โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องที่ตั้งอยู่ที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ จังหวัดปทุมธานี (ภาพประกอบ 2.5)



ภาพประกอบ 2.5 เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน

2.3.2.1.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิค BET

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิค BET ศึกษาโดยใช้เครื่องวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและรูพรุน ซึ่งมีพารามิเตอร์ที่ใช้วิเคราะห์ได้แก่

- BET เป็นการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว (Surface area)
- BJH Adsorb เป็นการวัดหาขนาดรูพรุนแบบกระจาย (Pore size distribution)
- T-Plot เป็นการประมาณค่าปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore volume) และพื้นที่ของรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore area)

วิธีการวิเคราะห์จะใช้วิธีการ Outgas ซึ่งเป็นการไล่ความชื้นออกจากสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 120°C วัดการดูดซับ (Adsorption) แก๊สไนโตรเจนบนผิวของสารที่อยู่ในสถานะของแข็งที่มีลักษณะเป็นโมเลกุลหลายชั้นภายใต้อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (STP) โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องที่ตั้งอยู่ที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ จังหวัดสงขลา (ภาพประกอบ 2.6)



ภาพประกอบ 2.6 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน

2.3.2.1.4 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM) ศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ซึ่งมีความแยกชัดเมื่อวัดแบบ Lattice image ในระดับ 0.14 นาโนเมตร ศักย์เร่งอิเล็กตรอนสูงที่สุดเท่ากับ 200 kV สามารถเอียงชิ้นงานได้ 30 องศา ทั้งในแนวแกน x และแกน y ขนาดของลำอิเล็กตรอนปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 1.5 ถึง 35 นาโนเมตร โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องที่ตั้งอยู่ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา (ภาพประกอบ 2.7)



ภาพประกอบ 2.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองผ่าน

2.3.2.2 สมบัติแม่เหล็ก

2.3.2.2.1 การดูดติดแม่เหล็ก

การดูดติดแม่เหล็กศึกษาโดยการนำอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ทดสอบความสามารถในการดูดติดแม่เหล็ก

2.3.2.2.2 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้น (ค่า k)

ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้น (ค่า k) ศึกษาโดยใช้เครื่องวัดสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กชนิดสนามต่ำ Kappabridge ซึ่งมีความไวในระดับ 10^{-8} SI ความถูกต้อง $\pm 3\%$ เชื่อมต่อกับเครื่องคอมพิวเตอร์ประมวลผลโดยใช้โปรแกรม SUSAM โดยชิ้นตัวอย่างบรรจุใน Holder ซึ่งมีขนาดพอดีกับอุปกรณ์สำหรับวัด (ภาพประกอบ 2.18) โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องที่ตั้งอยู่ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ จังหวัดสงขลา (ภาพประกอบ 2.8)



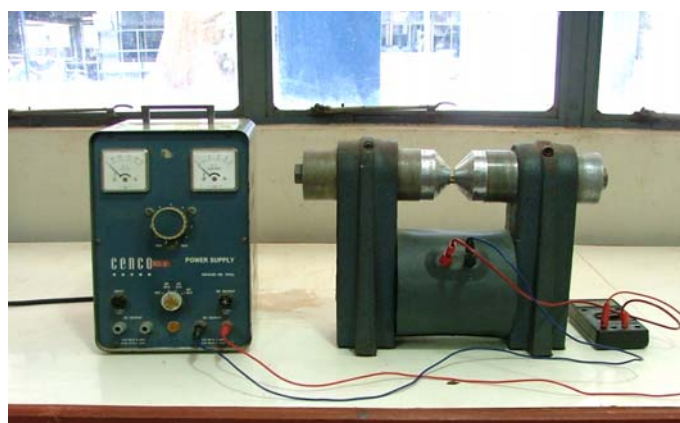
ภาพประกอบ 2.8 เครื่องวัดสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กชนิดสนามต่ำ Kappabridge

2.3.2.2.3 การทดสอบเสถียรภาพที่ระดับ pH ต่างๆ

การทดสอบเสถียรภาพที่ระดับ pH ต่างๆ ศึกษาโดยการเตรียมสารละลายที่ pH 3, 5, 7 และ 9 และเติมอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในแต่ละวิธี เติมนลงในสารละลายที่เตรียม บันทึกค่า k ของสารละลายที่เวลาต่างๆ

2.3.2.2.4 การเหนี่ยวนำอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM

การเหนี่ยวนำอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดไอโซเทอร์มัล (IRM) ศึกษาโดยใช้เครื่อง Electromagnet ร่วมกับ Power supply และ Digital Multimeter (ภาพประกอบ 2.9) โดยนำชิ้นตัวอย่างวางระหว่างขั้วแม่เหล็กไฟฟ้าของเครื่อง Electromagnet เหนี่ยวนำให้เกิดอำนาจแม่เหล็กตกค้างในชิ้นตัวอย่าง โดยจ่ายค่ากระแสไฟฟ้าแบบพัลส์ (เปิด-ปิดอย่างรวดเร็ว) กำหนดค่าสนามแม่เหล็ก 0 ถึง 300 mT การเปลี่ยนค่ากระแสไฟฟ้าเป็นการเปลี่ยนค่าความแรงของสนามแม่เหล็กที่ก่อให้เกิดแมกนีไทเซชันค่าต่างๆ ในวัสดุตัวอย่าง วัดค่าแมกนีไทเซชันตกค้างโดยใช้เครื่องวัดแมกนีไทเซชันตกค้างแบบ Spinner magnetometer ซึ่งมีความไวระดับ 2.4×10^{-6} A/m ความถี่ในการหมุน 89.2 Hz มีช่วงในการวัด 0.1 ถึง 1000 mA/m ภายนอกมีกำบังแม่เหล็กทำด้วยโลหะผสม mu-metal 3 ชั้น เชื่อมต่อกับเครื่องคอมพิวเตอร์ ประมวลผลโดยใช้โปรแกรม JR-6 (ภาพประกอบ 2.10) บันทึกค่าแมกนีไทเซชันที่ค่ากระแสไฟฟ้าต่างๆ และเขียนเป็นกราฟ IRM Magnetization Curve โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องที่ตั้งอยู่ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ จังหวัดสงขลา



ภาพประกอบ 2.9 ชุดเหนี่ยวนำอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM



ภาพประกอบ 2.10 เครื่องวัดแมกนีไทเซชันตกค้างแบบ Spinner magnetometer

2.3.2.2.5 การลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM โดยใช้สนามแม่เหล็กสลับ

การลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM โดยใช้สนามแม่เหล็กสลับ ศึกษาโดยใช้เครื่องลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดสนามแม่เหล็กสลับ 0 ถึง 100 mT โดยนำชิ้นตัวอย่างที่ผ่านการเหนี่ยวนำจนถึงจุดอิ่มตัว (Saturation IRM; SIRM) วัดค่าแมกนีไทเซชันตกค้างอิ่มตัว (M_r) จากนั้นนำมาลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้าง โดยทำให้ชิ้นตัวอย่างหมุนรอบตัวเองใน 3 ทิศทาง ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็กสลับ ปรับตั้งค่าสนามแม่เหล็กสลับของเครื่องลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดสนามแม่เหล็กสลับ ตั้งแต่ 5 ถึง 50 mT วัดค่าแมกนีไทเซชันตกค้างด้วยเครื่องวัดแมกนีไทเซชันตกค้างแบบ Spinner magnetometer ที่สนามแม่เหล็กค่าต่างๆ โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องที่ตั้งอยู่ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ จังหวัดสงขลา (ภาพประกอบ 2.11)



ภาพประกอบ 2.11 เครื่องลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM โดยใช้สนามแม่เหล็กสลับ

2.3.2.2.6 การลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM โดยใช้ความร้อน

การลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM โดยใช้ความร้อน ศึกษาโดยใช้เครื่องลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดใช้ความร้อน ซึ่งภายนอกมีกำบังแม่เหล็กทำด้วยโลหะผสม mu-metal 4 ชั้น กำหนดอุณหภูมิได้สูงสุด 800°C อัตราเพิ่มอุณหภูมิ 0 ถึง 150°C /min ให้สนามแม่เหล็กคงที่ 0 ถึง 300 μT (ภาพประกอบ 2.12) และใช้เครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (ภาพประกอบ 2.13) เป็นตัวควบคุมการจ่ายกระแสไฟฟ้า โดยเริ่มจากเหนี่ยวนำขึ้นตัวอย่างให้เกิดอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM จนถึงจุดอิ่มตัว ด้วยสนามแม่เหล็กขนาด 1T และนำไปลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ด้วยพลังงานความร้อน (Thermal demagnetization) โดยเผาที่อุณหภูมิ 520, 540, 560, 580, 600, 620, 640, 660, 680, 700 และ 720°C ตามลำดับปล่อยให้เย็นตัวในบริเวณไร้สนามแม่เหล็ก (zero field) บันทึกค่าอำนาจแม่เหล็กตกค้างที่เหลืออยู่ที่แต่ละอุณหภูมิเผา รวมทั้งวัดค่า k ที่อาจเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารที่อุณหภูมิสูง โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องที่ตั้งอยู่ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ จังหวัดสงขลา



ภาพประกอบ 2.12 เครื่องลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM โดยใช้ความร้อน



ภาพประกอบ 2.13 เครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง

2.3.2.2.7 สมบัติอิทธิพลของแม่เหล็ก

สมบัติอิทธิพลของแม่เหล็กศึกษาโดยใช้เครื่อง Vibrating Sample Magnetometer (VSM) กำหนดค่าสนามแม่เหล็กภายนอกแก่สารตัวอย่างสูงสุด ± 10 kG ที่อุณหภูมิห้อง โดยงานวิจัยนี้ใช้เครื่องที่ตั้งอยู่ที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น (ภาพประกอบ 2.14)



ภาพประกอบ 2.14 เครื่อง Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

2.3.2.2.8 พฤติกรรมการสลายตัวของอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ในบริเวณไร้นามแม่เหล็ก

พฤติกรรมการสลายตัวของอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ในบริเวณไร้นามแม่เหล็ก ศึกษาโดยการนำสารแม่เหล็กสังเคราะห์จากทั้ง 4 วิธี เหนี่ยวนำให้เกิดอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM จนถึงจุดอิ่มตัว ก่อนนำไปวัดค่าอำนาจแม่เหล็กตกค้างด้วยเครื่องวัดแมกนีไทเซชันตกค้างแบบ Spinner magnetometer แล้วปล่อยให้อำนาจแม่เหล็กตกค้างสลายตัวในบริเวณไร้นามแม่เหล็ก ทำการวัดอำนาจแม่เหล็กตกค้างที่สลายไปที่เวลาต่างๆ

2.3.3 การสังเคราะห์วัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน

การสังเคราะห์วัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน ศึกษาโดยนำอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์จากทั้ง 4 วิธี มาผลิตเป็นวัสดุร่วมเคลย์ โดยทำการทดลองลักษณะเดียวกับการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ แต่เพิ่มเคลย์ (เป็นไทไนต์) เข้าไปร่วมในการเกิดปฏิกิริยาใช้อัตราส่วนโดยมวลของเคลย์ต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ 1:1, 1.5:1, 2:1 และ 2.5:1 บันทึกน้ำหนักวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เตรียมได้

2.3.4 การศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน

2.3.4.1 สี และสถานะของสาร

สี และสถานะของสาร ศึกษาโดยใช้สายตาและการสัมผัส

2.3.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ศึกษาโดยการทดสอบลักษณะเดียวกับการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของอนุภาคเหล็กออกไซด์

2.3.4.3 การวิเคราะห์หาปริมาณสารแม่เหล็กในวัสดุร่วม

การวิเคราะห์หาปริมาณสารแม่เหล็กในวัสดุร่วม ศึกษาโดยวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก หรือค่า k ของวัสดุร่วม แล้วเปรียบเทียบกับค่าปรับเทียบมาตรฐานที่ได้จากการวัดค่า k ของสารแม่เหล็กบริสุทธิ์ที่เตรียมด้วยวิธีเดียวกัน

2.3.4.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และค่าความจุแคตไอออนที่แลกเปลี่ยนได้ ด้วยเทคนิคการดูดซับเมทิลีนบลู

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และค่าความจุแคตไอออนที่แลกเปลี่ยนได้ ศึกษาโดยใช้เทคนิคการดูดซับเมทิลีนบลู (Methylene blue adsorption technique) โดยใช้สมการที่เสนอโดย Hang and Brindley (1970) ดังแสดงในสมการที่ 1

$$S = M \times A \times 6.02 \times 10^{-2} \quad (1)$$

เมื่อ

S คือ พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) หน่วย m^2/g

M คือ Methylene Blue Index (MBI) หน่วย meq/100g

A คือ พื้นที่ผิวของ Methylene blue cation ซึ่งมีค่าเท่ากับ 129.2 square angstroms

ดังนั้น

$$\text{Specific surface area} \quad S(m^2/g) = M(\text{meq}/100g) \times 7.826 \quad (2)$$

ในการทดลองใช้เคลย์ (เบนโทไนต์) อนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์ และวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน ปริมาณ 0.500 กรัม ในน้ำกลั่นปริมาตร 50 มิลลิลิตร ไตเตรตโดยใช้เมทิลีนบลู ความเข้มข้น 0.01 N ครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร จนถึงจุด optimum flocculation (End point) สังเกตจะเห็นเมทิลีนบลูที่ไม่ถูกดูดซับแพร่กระจายเป็นวง มีสีฟ้าอมเขียว เรียกว่า Halo แสดงว่าถึงจุด End point บันที่กปริมาตรเมทิลีนบลูที่ใช้

2.3.5 การนำวัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคแม่เหล็กนาโนประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดซับโลหะหนัก Cu, Ni, Pb, Zn และ Cd ในห้องปฏิบัติการ

2.3.5.1 การหาเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับโลหะหนัก

การหาเวลาที่เหมาะสมของการดูดซับโลหะหนัก ศึกษาโดยนำวัสดุดูดซับ (เคลือบเบนโทไนต์) 0.200 กรัม บรรจุในขวดแก้วรูปชมพู่ ขนาด 500 มิลลิลิตร เติมน้ำละลายมาตรฐาน Zn ความเข้มข้น 4000 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 150 มิลลิลิตร ผสมลงในวัสดุดูดซับที่ต้องการทดสอบ ต่อชุดให้ออกซิเจนและนำไปเข้าเครื่องเขย่า ความเร็วรอบ 100 รอบต่อ นาที ที่อุณหภูมิห้อง (ภาพประกอบ 2.15) แปรค่าเวลาในการดูดซับ คือ 10, 30, 60, 90 และ 120 นาที กรองสารละลายส่วนที่ใสด้วยกระดาษกรองใยแก้ว Whatman GF-F วิเคราะห์ปริมาณ Zn ในสารละลายหลังการดูดซับ ด้วยเครื่อง ICP-OES โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องที่ตั้งอยู่ที่หน่วยเครื่องมือกลาง คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ จังหวัดสงขลา (ภาพประกอบ 2.16) เปลี่ยนวัสดุดูดซับเป็นอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์และวัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคแม่เหล็กนาโน ที่อัตราส่วนต่างๆ และเพิ่มเวลาที่ใช้ในการดูดซับเป็น 30, 60, 90, 180, 300 และ 420 นาที



ภาพประกอบ 2.15 ชุดให้ออกซิเจนและเครื่องเขย่า



ภาพประกอบ 2.16 เครื่องพลาสมาเหนี่ยวนำคู่ควม-สเปกโตรสโกปีแบบเปล่งแสง

2.3.5.2 การทดสอบประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักในห้องปฏิบัติการ

การทดสอบประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักในห้องปฏิบัติการ ศึกษาโดยนำวัสดุดูดซับ (เคลย์เบนโทไนต์ อนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์ และวัสดุรวมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์โดยวิธี A วิธี B และวิธี D) 0.200 กรัม ทดสอบการดูดซับสารละลายมาตรฐาน Cd, Zn, Cu, Ni และ Pb ความเข้มข้น 4000 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 150 มิลลิลิตร ผสมวัสดุดูดซับและสารละลายโลหะแต่ละชนิดลงในขวดแก้วรูปชมพู่ ขนาด 500 มิลลิลิตร ต่อดูดให้ออกซิเจนและนำไปเข้าเครื่องเขย่า ความเร็วรอบ 100 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลาคงที่ 15 นาที (จากการทดลองหาเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับ) กรองแยกสารละลายส่วนที่ใสด้วยกระดาษกรองใยแก้ว Whatman GF-F วิเคราะห์ปริมาณ Cd, Zn, Cu, Ni และ Pb ในสารละลายหลังการดูดซับด้วยเครื่อง ICP-OES ทำการทดลองเหมือนข้างต้น แต่เปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน Cd, Zn, Cu, Ni และ Pb เป็น 5000 ไมโครกรัมต่อลิตร และ 25000 ไมโครกรัมต่อลิตร คำนวณหาค่าความจุในการดูดซับโลหะหนักของวัสดุดูดซับในแต่ละวิธี

2.3.5.3 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของวัสดุดูดซับหลังการดูดซับ

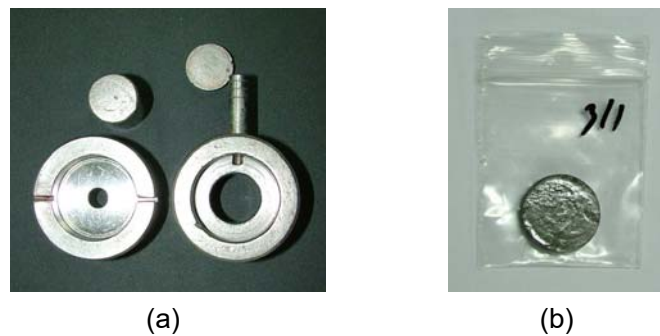
ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของวัสดุดูดซับหลังการดูดซับ ศึกษาโดยนำวัสดุรวมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโนหลังดูดซับโลหะหนักมาตรฐาน อบแห้งที่อุณหภูมิ 80°C เวลา 3 ชั่วโมง และนำไปตรวจวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก

2.3.5.4 การศึกษาการแยกกลับของวัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคแม่เหล็กนาโน หลังการดูดซับโดยเทคนิคแม่เหล็ก

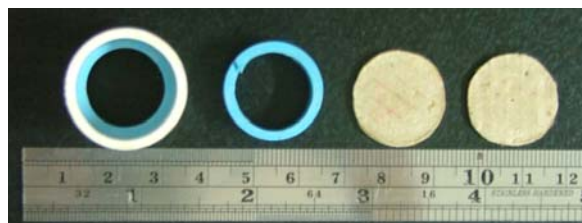
การแยกกลับวัสดุร่วมหลังการดูดซับโลหะหนัก อาศัยสมบัติแม่เหล็กอย่างง่าย โดยใช้แท่งแม่เหล็กดูดวัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคแม่เหล็กนาโนกลับคืนจากสารละลายโลหะหนัก

2.4 การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาสมบัติแม่เหล็ก

ซึ่งอนุภาคเหล็กออกไซด์ผสมกับแคลเซียมคาร์บอเนต น้ำหนักรวมประมาณ 3 กรัม (น้ำหนักอนุภาคเหล็กออกไซด์ไม่เกิน 0.5000 กรัม) ผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน อัดขึ้นรูปเป็นแผ่นกลม (เส้นผ่านศูนย์กลาง 2 เซนติเมตร หนา 0.5 เซนติเมตร) โดยใช้เครื่องอัดไฮดรอลิกแรงอัด 5 ตัน เคลือบผิวด้วยโซเดียมซิลิเกต และวางทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง (ภาพประกอบ 2.17)



ภาพประกอบ 2.17 (a) เบ้าอัดขึ้นรูปแบบกลม (b) ชิ้นตัวอย่างหลังอัดขึ้นรูป



ภาพประกอบ 2.18 อุปกรณ์ใส่ชิ้นตัวอย่างสำหรับศึกษาสมบัติแม่เหล็ก

บทที่ 3

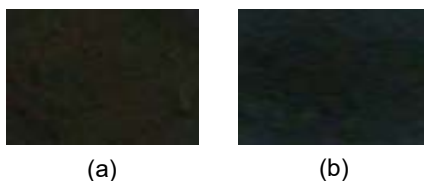
ผลและการอภิปรายผล

บทนี้ กล่าวถึงผลการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ วัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน และผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพ ลักษณะเฉพาะด้านอำนาจแม่เหล็ก รวมถึงผลการนำวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโนประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดซับโลหะหนัก Cu, Ni, Pb, Zn และ Cd และการแยกวัสดุดูดซับออกจากตัวถูกดูดซับในห้องปฏิบัติการ พร้อมทั้งการอภิปรายผลที่ได้

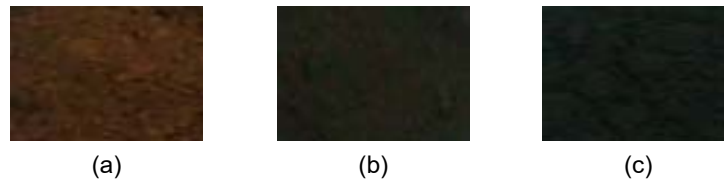
3.1 ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพ

3.1.1 สีและสถานะของสาร

จากผลการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ พบว่าสารที่สังเคราะห์จากทั้ง 4 วิธี มีลักษณะเป็นผง โดยสารที่สังเคราะห์โดยวิธี A และวิธี B มีสีใกล้เคียงกัน คือ สีดำถึงน้ำตาลดำ ดังแสดงในภาพประกอบ 3.1 วิธี C ที่อุณหภูมิเผา 300, 400 และ 500°C มีสีดำถึงน้ำตาลเข้ม สีดำถึงน้ำตาลดำ และสีดำถึงน้ำตาลดำ ตามลำดับ (ภาพประกอบ 3.2) และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 70 และ 90°C มีสีดำสนิท ยกเว้นวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25 และ 50°C มีสีน้ำตาล และน้ำตาลเข้ม ตามลำดับ (ภาพประกอบ 3.3) ซึ่งจากลักษณะสีของสารสามารถใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นในการระบุชนิดของอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ เนื่องจากอนุภาคแม่เหล็กแมกนีไทต์ (Magnetite; Fe_3O_4) มีสีดำ ส่วนแมกฮีไมต์ (Maghemite; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) มีสีน้ำตาลเข้ม เกอร์ไทต์ (Goethite; $\alpha\text{-FeOOH}$) มีสีเหลืองน้ำตาลถึงแดง และฮีมาไทต์ (Hematite; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) มีสีแดงถึงน้ำตาลเข้ม ดังนั้นสารที่สังเคราะห์จากทั้ง 4 วิธี มีอนุภาคเหล็กออกไซด์ชนิดแมกนีไทต์และแมกฮีไมต์ประกอบอยู่ รวมทั้งอาจมีเกอร์ไทต์ และฮีมาไทต์เกิดขึ้นด้วยในวิธี C และวิธี D



ภาพประกอบ 3.1 ลักษณะสีของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดย (a) วิธี A และ (b) วิธี B



ภาพประกอบ 3.2 ลักษณะสีของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี C อุณหภูมิเผา (a) 300°C, (b) 400°C และ (c) 500°C



ภาพประกอบ 3.3 ลักษณะสีของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี D ที่อุณหภูมิติดตะกอน (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 70°C และ (d) 90°C

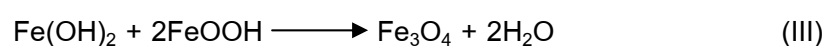
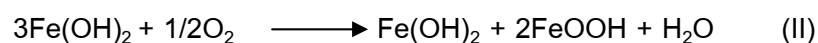
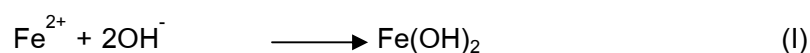
เมื่อเปรียบเทียบวิธีและขั้นตอนสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ พบว่าวิธี C มีความยุ่งยากซับซ้อนมากกว่าวิธี A, B และวิธี D จึงพิจารณาเลือกเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่ดีที่สุดของวิธี C เพื่อนำไปทดสอบสมบัติอื่นต่อไป โดยการตรวจวัดค่า k (ตาราง 3.1) พบว่าสารที่สังเคราะห์โดยวิธี C ที่อุณหภูมิเผา 300, 400 และ 500°C มีค่า k เท่ากับ 4353.0, 113207.5 และ 81776.7 μSI ตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิเผา 400°C มีค่า k สูงสุด จึงเป็นอุณหภูมิเผาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยวิธี C เนื่องจากสารที่สังเคราะห์ได้มีความแรงและอำนาจแม่เหล็กสูงสุด

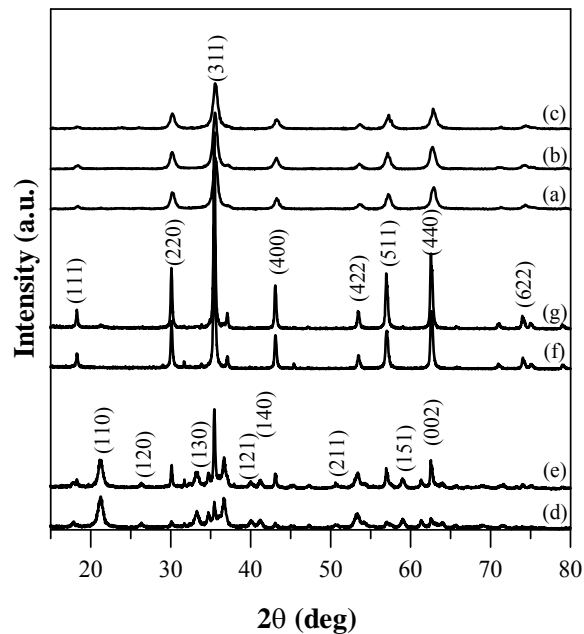
ตาราง 3.1 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี C อุณหภูมิเผา 300, 400 และ 500°C ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน

อุณหภูมิแอนเนล (°C)	k (μSI)
300	4353.0
400	113207.5
500	81776.7

3.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

จากภาพประกอบ 3.4 พบว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D เฉพาะที่อุณหภูมิตกตะกอน 70 และ 90°C มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ลักษณะเดียวกัน และตรงกับรูปแบบมาตรฐาน (International Centre for Diffraction Data; ICDD) หมายเลข 019-0629 ของเหล็กออกไซด์ชนิดแมกนีไทต์ (Fe_3O_4) ที่มีโครงสร้างผลึกในระบบลูกบาศก์ หรือมีมลทินอื่นในปริมาณน้อย จนไม่สามารถแสดงรูปแบบ XRD ของสารมลทินนั้นได้ หรือเป็นเหล็กออกไซด์ชนิดแมกนีไมต์ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกและระยะห่างแลตทิซ (Lattice spacing) ใกล้เคียงกับแมกนีไทต์ (Lv et al., 2008) ดังนั้นเป็นไปได้ที่เหล็กออกไซด์ทั้ง 2 ชนิดจะเกิดร่วมกันในการสังเคราะห์ทั้ง 4 วิธี เมื่อพิจารณารูปแบบ XRD ของอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25 และ 50°C พบว่ามีรูปแบบ XRD ของผลึกเกอร์ไทต์ ($\alpha\text{-FeOOH}$; ICDD 29-0713) และแมกนีไทต์ (ICDD 19-0629) จากผลการวิเคราะห์พบว่าอุณหภูมิตกตะกอนมีผลต่อการเกิดเกอร์ไทต์ในวิธี D ซึ่งอธิบายได้จากปฏิกิริยาการเกิดแมกนีไทต์ โดยกระบวนการออกซิเดทีฟแอลคาไลน์ไฮโดรไลซิสของเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) ในสมการที่ I, II และ III เนื่องจากที่อุณหภูมิตกตะกอน 25 และ 50°C มีปริมาณออกซิเจนไม่เพียงพอ ทำให้ปฏิกิริยาในสมการที่ II และ III เกิดได้ไม่สมบูรณ์ สอดคล้องกับปฏิกิริยาที่ศึกษาโดย Olowe และ Refait (Olowe et al., 1991; Refait et al., 1993)





ภาพประกอบ 3.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดย (a) วิธี A, (b) วิธี B, (c) วิธี C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน (d) 25°C, (e) 50°C, (f) 70°C และ 90°C (g)

จากข้อมูลเชิงตัวเลขในตาราง 3.2 แสดงขนาดผลึก (Crystallite size; d_{XRD}) ที่คำนวณด้วยวิธี X-ray line broadening โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) โดยใช้สมการความสัมพันธ์

$$d_{XRD} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

เมื่อ

- d_{XRD} คือ Crystallite size ที่คำนวณจาก XRD (นาโนเมตร)
- K คือ ค่าคงที่ ขึ้นกับขนาดและรูปร่างของเม็ดผลึก ใช้ค่า $K \sim 1$
- λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
- β คือ Full width at half maximum (FWHM)
- θ คือ มุมเลี้ยวเบน

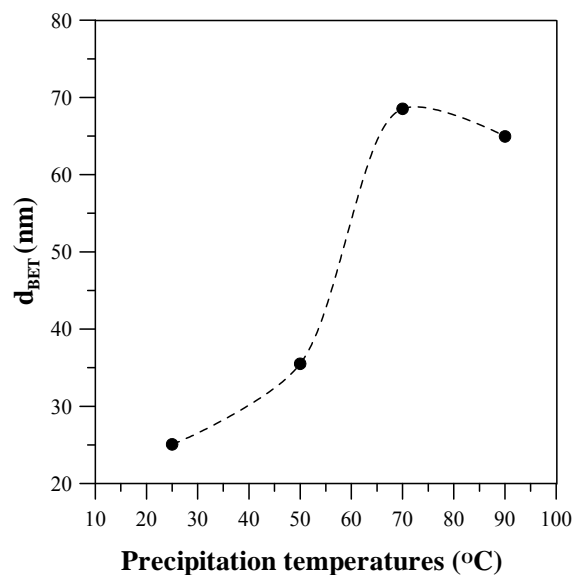
ผลการคำนวณพบว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธี A, B และ วิธี C มีขนาดผลึกประมาณ 12 นาโนเมตร ในขณะที่วิธี D มีขนาดผลึกในช่วง 30 ถึง 40 นาโนเมตร

ตาราง 3.2 ค่าพื้นที่ผิว (As) ขนาดอนุภาค (d_{BET}) และขนาดผลึก (d_{XRD}) ของอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D

วิธี	As ($m^2 g^{-1}$)	d_{BET} (nm)	d_{XRD} (nm)
A	104.49	11.48	12.70
B	114.22	10.50	12.71
C	106.50	11.26	12.23
D (25°C)	47.86	25.07	39±1
D (50°C)	33.79	35.51	36±3
D (70°C)	17.51	68.53	33±2
D (90°C)	18.47	64.95	31±1

3.1.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิค BET

จากการศึกษาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิค BET (Brunauer–Emmett–Teller) (Dutz et al., 2007) และคำนวณขนาดอนุภาค d_{BET} ด้วยสมการ $d_{BET} = 6/\rho As$ เมื่อ ρ คือ ความหนาแน่น As คือ พื้นที่ผิว ผลการวิเคราะห์แสดงในตาราง 3.2 พบว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธี A, B และวิธี C มีพื้นที่ผิวมากเมื่อเทียบกับวิธี D



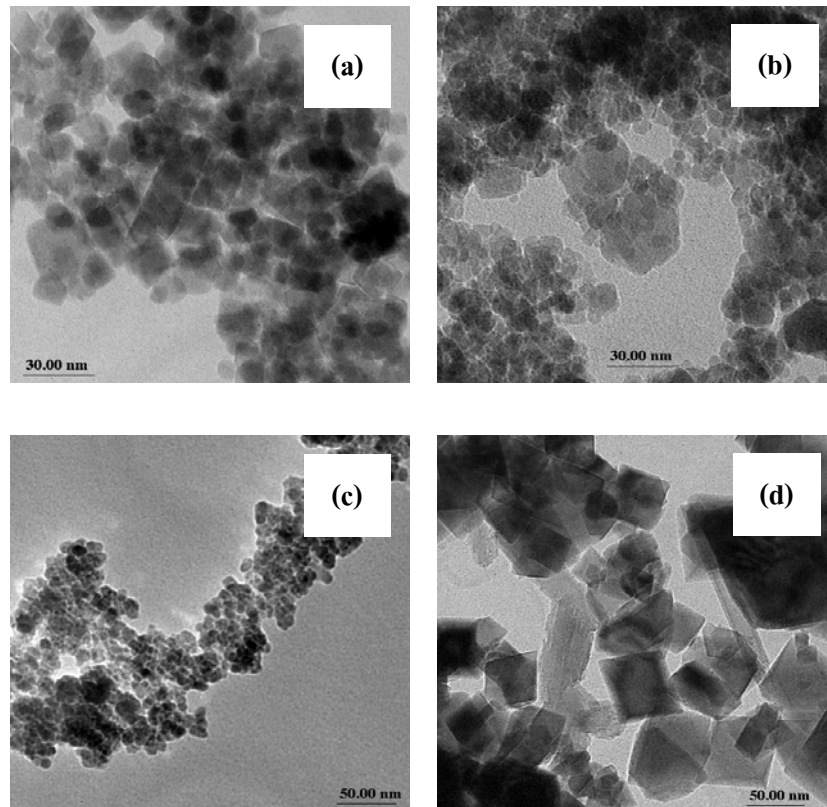
ภาพประกอบ 3.5 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี D กับอุณหภูมิที่ใช้ในการตกตะกอน

ผลการคำนวณพบว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B และวิธี C มีขนาดอนุภาค d_{BET} ประมาณ 11 นาโนเมตร ใกล้เคียงกับขนาดผลึก d_{XRD} ที่คำนวณจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ขณะที่ขนาดอนุภาค d_{BET} ที่สังเคราะห์โดยวิธี D (ตาราง 3.2) มีขนาดแตกต่างจากขนาดผลึก d_{XRD} โดย Mürbe และคณะ (2007) ได้เคยรายงานไว้ว่าขนาดผลึก d_{XRD} และขนาดอนุภาคมีค่าใกล้เคียงกันเฉพาะกรณีอนุภาคมีขนาดเล็กกว่า 40 นาโนเมตร

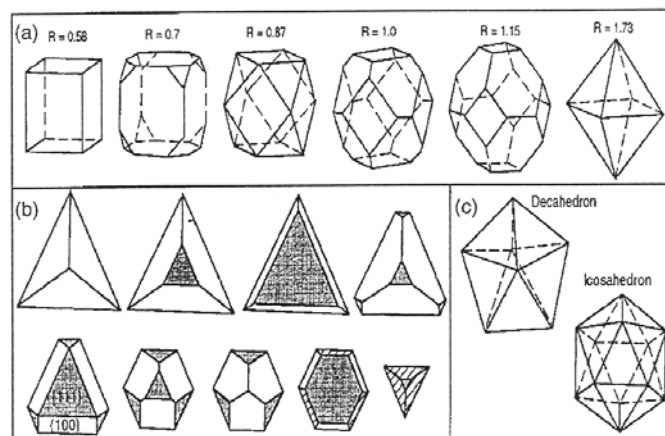
จากผลการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาค d_{BET} กับอุณหภูมิตกตะกอน (ภาพประกอบ 3.5) พบว่าที่อุณหภูมิตกตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C อนุภาคมีขนาด 25.07, 35.31, 68.53 และ 64.95 นาโนเมตร ตามลำดับ สรุปได้ว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิตกตะกอนเพิ่มขึ้น จนถึงค่าอุณหภูมิตกตะกอนสูงกว่า 70°C ที่อนุภาคเริ่มมีขนาดเล็กลง ซึ่งเชื่อว่าจะมีสาเหตุมาจากความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้นที่มีค่าสูงขึ้นเมื่อน้ำระเหยออกไปมากขึ้น ตามทฤษฎีการเกิดผลึกของไวมารีน (รัชนีวรรณ, 2536)

3.1.4 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

จากลักษณะโครงสร้างของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D เฉพาะที่อุณหภูมิตกตะกอน 70°C แสดงในภาพประกอบ 3.6 พบว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์ทั้ง 4 วิธี มีอัตราการเติบโตของรูปผลึกทรงเรขาคณิตที่แตกต่างกัน โดยมีการเติบโตของรูปผลึกสมบูรณ์มาก กรณีอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธี D (ภาพประกอบ 3.6d) เนื่องจากผลึกมีโครงสร้างรูปทรงลูกบาศก์แปดหน้าชัดเจน (Cubooctahedral morphology) โครงสร้างดังกล่าวเป็นโครงสร้างผลึกใหม่ที่แตกต่างไปจากก่อนผลึกเดิมที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ซึ่งการเกิดโครงสร้างใหม่เป็นสมบัติเฉพาะของอนุภาคนาโนของโลหะทรานซิชัน ดังแสดงในภาพประกอบ 3.7 จากการวัดขนาดอนุภาคจากภาพถ่าย TEM (ภาพประกอบ 3.6) พบว่า อนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 10 ถึง 15 นาโนเมตร 5 ถึง 10 นาโนเมตร 5 ถึง 10 นาโนเมตร และ 60 ถึง 70 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งขนาดอนุภาคที่ประมาณจากภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านมีขนาดใกล้เคียงกับขนาดอนุภาคที่คำนวณด้วยเทคนิคของ BET แสดงว่า เทคนิคของ BET สามารถประมาณขนาดอนุภาคเหล็กออกไซด์ระดับนาโนได้ใกล้เคียงความเป็นจริง



ภาพประกอบ 3.6 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์โดย (a) วิธี A, (b) วิธี B, (c) วิธี C และ (d) วิธี D เฉพาะที่อุณหภูมิตกตะกอน 70°C



ภาพประกอบ 3.7 การเกิดโครงสร้างใหม่ของอนุภาคระดับนาโนของโลหะทรานซิชัน
 (a) รูปทรงเรขาคณิตของผลึกนาโน Cubo-octahedral ที่อัตราการเติบโตต่างกัน
 (b) การพัฒนาการของรูปทรงเมื่อระนาบผลึกมีการเปลี่ยนแปลง
 (c) รูปทรงเรขาคณิตของอนุภาคนาโนเชิงซ้อน Decahedral และ Icosahedral

3.2 ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะด้านอำนาจแม่เหล็ก

3.2.1 การทดสอบการดูดติดแม่เหล็ก

จากผลการทดสอบการดูดติดแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์ พบว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์จากทั้ง 4 วิธี สามารถดูดติดโดยแท่งแม่เหล็ก แสดงว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติเป็นสารแม่เหล็ก

3.2.2 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้น

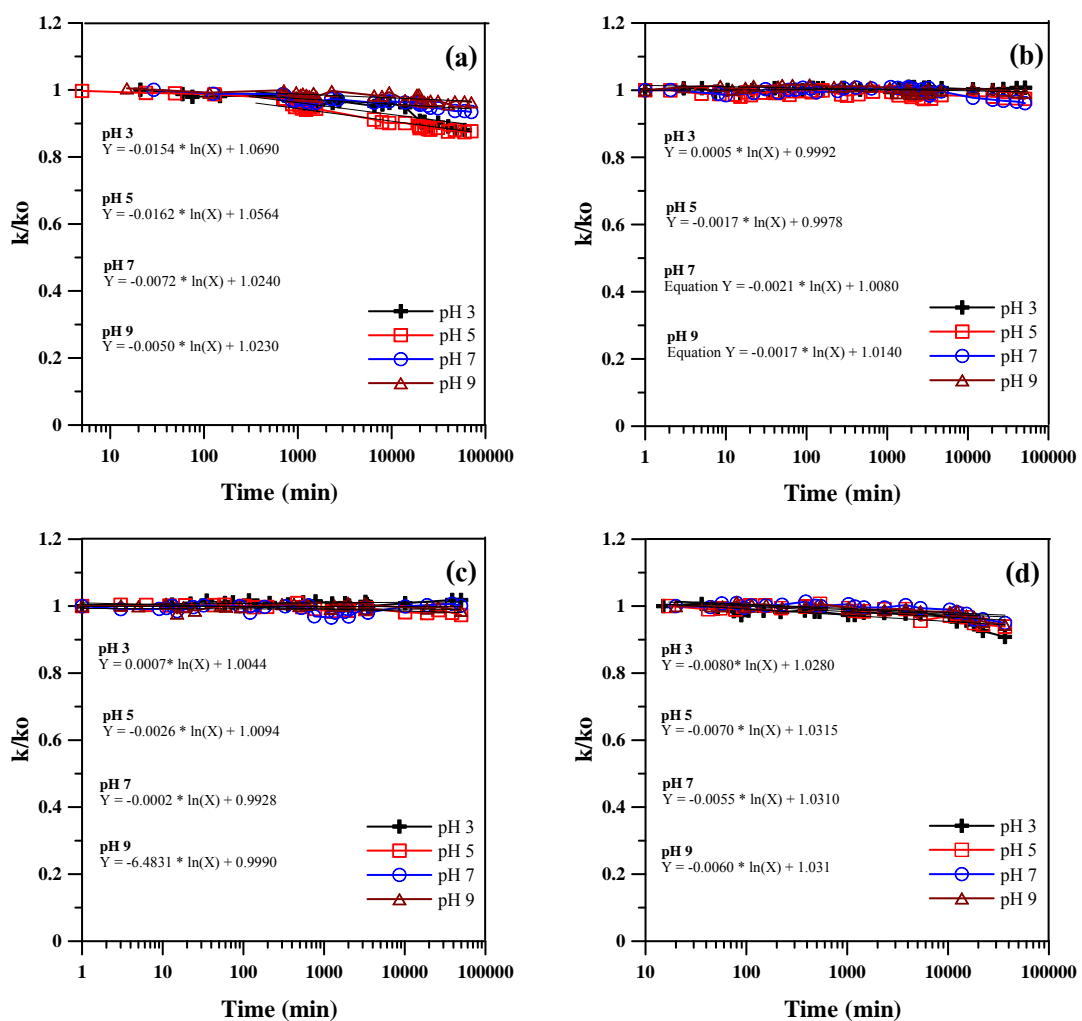
จากผลการทดสอบทางแม่เหล็ก ในตาราง 3.3 พบว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C มีค่า k เท่ากับ 69986±1333, 78608±2419, 113207±2413, 10159±65, 19412±32, 52891±1469 และ 43726±799 μSI ตามลำดับ จากค่า k ที่วัดได้บ่งชี้ว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์จากทั้ง 4 วิธี มีสมบัติเป็นอนุภาคแม่เหล็ก และอาจจัดอยู่ในกลุ่มพาราแมกเนติก หรือเฟอร์โรแมกเนติก เนื่องจากอนุภาคแม่เหล็กทั้ง 2 กลุ่ม มีค่า k มากกว่าศูนย์ ต้องอาศัยข้อมูลการทดสอบอำนาจแม่เหล็กตกค้างช่วยในการจำแนก เนื่องจากอำนาจแม่เหล็กตกค้างเป็นสมบัติเฉพาะของอนุภาคแม่เหล็กเฟอร์โรที่มีโดเมนชนิดโดเมนเดี่ยวเสถียร (SSD), โดเมนเดี่ยวเทียม (PSD) และ มัลติ-โดเมน (MD) ที่สามารถรักษาอำนาจแม่เหล็กตกค้างไว้ได้นาน ส่วนอนุภาคแม่เหล็กที่มีโดเมนชนิดพาราอิมยวด (SP) ไม่สามารถเก็บรักษาอำนาจแม่เหล็กตกค้างไว้ได้นาน จึงไม่มีอำนาจแม่เหล็กตกค้างให้ตรวจวัดได้ไม่ว่าจะตรวจวัดสมบัติฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กหรือสมบัติแม่เหล็กตกค้างในสนามภายนอกที่เป็นศูนย์ (Zero field)

ตาราง 3.3 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้นของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C

วิธี	k (μSI)
A	69986±1333
B	78608±2419
C	113207±2413
D (25°C)	10159±65
D (50°C)	19412±32
D (70°C)	52891±1469
D (90°C)	43726±799

3.2.3 การทดสอบเสถียรภาพที่ระดับ pH ต่างๆ

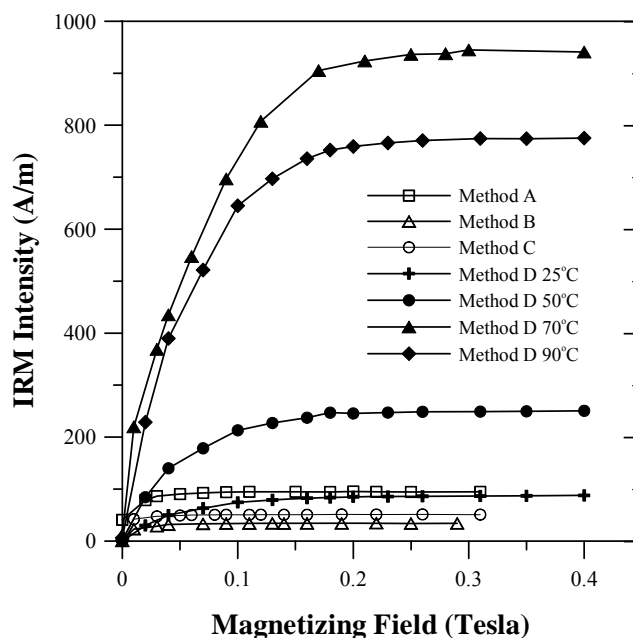
จากการศึกษาผลของสภาวะความเป็นกรด-ด่างต่อสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (ค่า k) ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์เทียบกับเวลา (ภาพประกอบ 3.8) พบว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์จากทั้ง 4 วิธี มีเสถียรภาพดี เมื่ออยู่ในสารละลายกรดและด่าง (pH 3-9) โดยเฉพาะวิธี B รองลงมาเป็นวิธี C วิธี D และวิธี A ตามลำดับ เมื่อพิจารณาในแต่ละวิธี พบว่าวิธี A มีเสถียรภาพดีที่สุดในสารละลายที่เป็นด่าง ส่วนวิธี B วิธี D และวิธี C มีเสถียรภาพใกล้เคียงกันที่ระดับ pH ต่างๆ



ภาพประกอบ 3.8 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า k/k_0 เป็นฟังก์ชันกับเวลา ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดย (a) วิธี A, (b) วิธี B, (c) วิธี C และ (d) วิธี D เฉพาะที่อุณหภูมิตกตะกอน 70°C ในสารละลาย pH 3 ถึง 9

3.2.4 การเหนี่ยวนำอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM

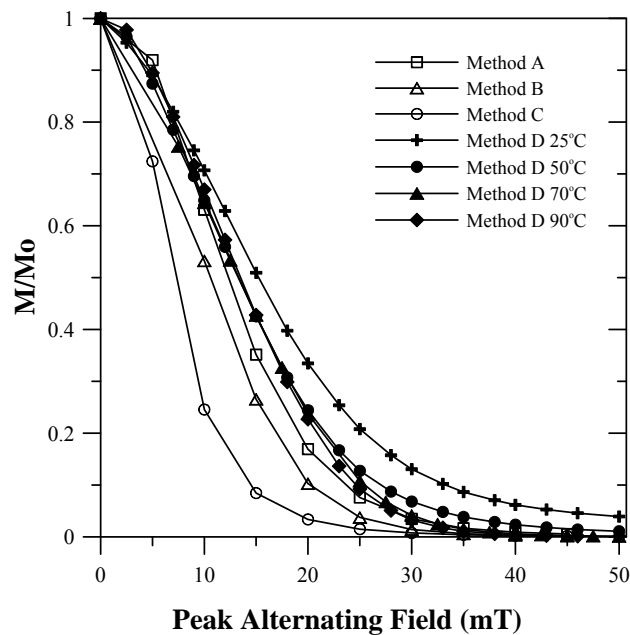
จากภาพประกอบ 3.9 แสดงลักษณะกราฟการเหนี่ยวนำอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D ซึ่งสามารถถูกเหนี่ยวนำให้เกิดอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM จนถึงค่าสูงสุดหรืออิ่มตัว (Saturation of IRM; SIRM) ได้ง่าย ด้วยค่าสนามเหนี่ยวนำเพียง 0.3T แสดงความเป็นอนุภาคแม่เหล็กเฟอร์โรชนิดอ่อน (Soft ferromagnetic materials) โดย SIRM มีค่า 94.881, 34.134, 50.842, 87.817, 250.534, 940.909 และ 775.192 A/m สำหรับวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิติดตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C ตามลำดับ โดยค่า SIRM ของอนุภาคที่สังเคราะห์โดยวิธี D มีค่าสูงมาก เมื่อเทียบกับวิธี A, B และวิธี C ยกเว้นวิธี D ที่อุณหภูมิติดตะกอน 25°C ซึ่งมีค่า SIRM ใกล้เคียงกับวิธี A, B และวิธี C ซึ่งให้เห็นว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี D อุณหภูมิติดตะกอน 50, 70 และ 90°C มีสัดส่วนของอนุภาคแม่เหล็กชนิด SSD มากกว่าที่มีอยู่ในอนุภาคแม่เหล็กสังเคราะห์โดยวิธี A, B และวิธี C หรือกล่าวในทางกลับกัน อนุภาคแม่เหล็กสังเคราะห์โดยวิธี D ที่อุณหภูมิติดตะกอน 50, 70 และ 90°C มีสัดส่วนของอนุภาคแม่เหล็กชนิด SP น้อยกว่าที่มีในอนุภาคแม่เหล็กสังเคราะห์โดยวิธี A, B และวิธี C หลายเท่า เนื่องจากวิธี A, B และวิธี C มีค่า k สูงมาก แต่กลับมีค่า SIRM ต่ำ แสดงว่าอนุภาคแม่เหล็กส่วนใหญ่เป็นชนิด SP เนื่องจากค่า IRM จะแสดงสมบัติเฉพาะของอนุภาคแม่เหล็กที่มีขนาด SSD ขึ้นไปเท่านั้น



ภาพประกอบ 3.9 ความสัมพันธ์ระหว่างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์ โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิติดตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C กับสนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำ

3.2.5 การลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM โดยใช้สนามแม่เหล็กสลับ

ภาพประกอบ 3.10 แสดงลักษณะกราฟการลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM โดยใช้สนามแม่เหล็กสลับ พบว่าสนามแม่เหล็กสลับขนาด 30 mT สามารถลบล้าง IRM ของอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D ได้มากกว่า 95 เปอร์เซ็นต์ ยกเว้นวิธี D อุณหภูมิตกตะกอน 25°C และ 50°C ที่ยังคงมีอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM เหลืออยู่แม้ถูกลบล้างด้วยสนามแม่เหล็กสลับขนาด 50 mT แสดงว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์ด้วยวิธี D อุณหภูมิการตกตะกอน 25°C และ 50°C มีอนุภาคแม่เหล็กชนิดแข็ง เช่น อีมาไทต์ หรือเกอร์ไทต์ เกิดร่วมในการสังเคราะห์ด้วย ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งตรวจพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของอนุภาคแม่เหล็กเกอร์ไทต์เกิดขึ้นในวิธี D ที่อุณหภูมิการตกตะกอน 25°C และ 50°C



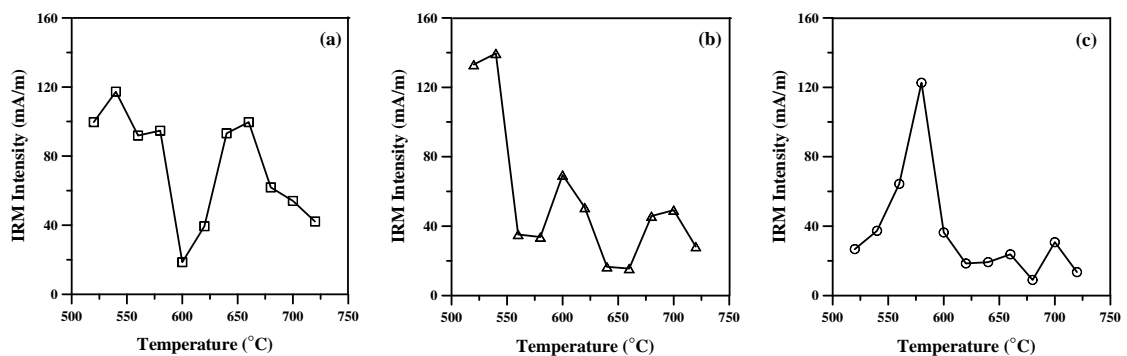
ภาพประกอบ 3.10 กราฟการลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้าง IRM (M/M_0) ด้วยสนามแม่เหล็กสลับ ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C

ผลการลบล้างแสดงด้วยค่า MDF (Median Destructive Field, MDF) ซึ่งเป็นค่าสนามที่สามารถลบล้าง IRM ให้ลดลงเหลือครึ่งหนึ่ง อย่างไรก็ตาม พบว่าค่า MDF ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B และวิธี C (ขนาดอนุภาค 12 นาโนเมตร) และวิธี D (ขนาดอนุภาค 25 ถึง 70 นาโนเมตร) มีค่าใกล้เคียงกัน แม้ว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์

สังเคราะห์โดยวิธี D มีโดเมนแม่เหล็กชนิด SSD ที่ควรมีค่า MDF สูง แต่ค่า MDF ไม่ได้มีความสัมพันธ์เป็นสัดส่วนโดยตรงกับขนาดอนุภาคสังเคราะห์อย่างชัดเจน

3.2.6 การลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM โดยใช้ความร้อน

เนื่องจากมีความเป็นไปได้ที่จะเกิดอนุภาคแม่เหล็กแมกนีไทต์และแมกนีไมต์ในการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์โดยวิธี A, B และวิธี C เพื่อพิสูจน์สมมุติฐานดังกล่าว จึงทดสอบด้วยการลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อวิเคราะห์หาอุณหภูมิคูรี (T_C) ของอนุภาคแม่เหล็กสังเคราะห์ ผลการทดสอบพบว่าอนุภาคแม่เหล็กสังเคราะห์โดยวิธี A มีค่า T_C ระหว่าง 580 ถึง 600°C (ภาพประกอบ 3.11a) ซึ่งเป็นช่วงค่า T_C ของแมกนีไมต์ และเนื่องจากค่า k ของสารไม่เปลี่ยนแปลงมากเมื่อเทียบกับค่า k ของสารก่อนเผา (ตาราง 3.3 และภาพประกอบ 3.12) แสดงว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A เป็นแมกนีไมต์ตั้งแต่ก่อนนำมาเผาทดสอบ

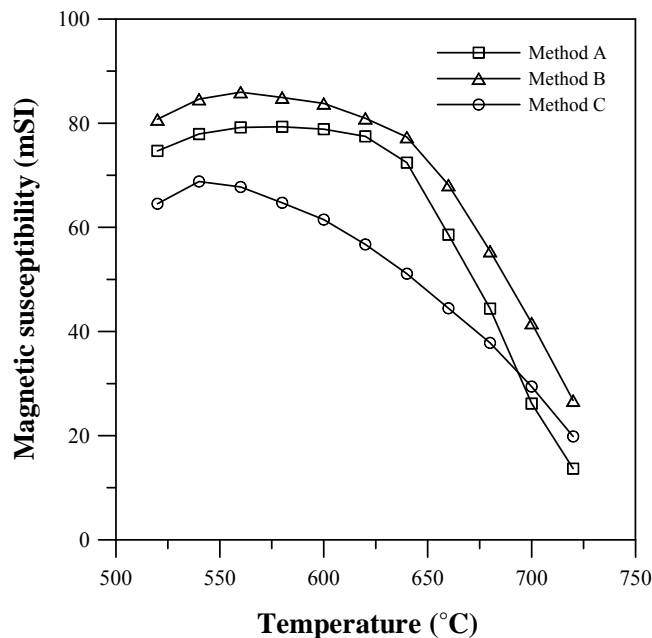


ภาพประกอบ 3.11 ความสัมพันธ์ระหว่างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดไอโซเทอร์มัล (IRM) กับอุณหภูมิ ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิติดตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C

ส่วนอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี B มีค่า T_C ประมาณ 560°C ซึ่งเป็น T_C ของแมกนีไทต์ (ภาพประกอบ 3.11b) เนื่องจากค่า k ของสารไม่เปลี่ยนแปลงมากเมื่อเทียบกับค่า k ของสารก่อนเผา (ตาราง 3.3 และภาพประกอบ 3.12) แสดงว่าสารสังเคราะห์โดยวิธี B เป็นแมกนีไทต์ โดยมีอนุภาคขนาดใหญ่ของ SSD แมกนีไทต์ในสัดส่วนสูง ทำให้การ oxidation ของแมกนีไทต์ เป็นไปได้ยาก จึงเกิดเป็นแมกนีไมต์ได้น้อย

ในทำนองเดียวกันอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี C มีค่า T_C ระหว่าง 580 ถึง 600°C (ภาพประกอบ 3.11c) ซึ่งเป็นช่วง T_C ของแมกนีไมต์ อย่างไรก็ตามแมกนีไมต์ที่เกิดขึ้นน่าจะเกิดจาก oxidation ของ SP แมกนีไทต์ที่เป็นสารสังเคราะห์เดิมที่มีอยู่มาก เมื่อ

สังเคราะห์ด้วยวิธี C โดยสังเกตจากค่า k ของสารก่อนเผาจะมีค่าสูงมากกว่าค่า k ของสารหลังเผา (ตาราง 3.3 และภาพประกอบ 3.12) ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นน่าจะเป็น SP แมกนีไทต์ที่เป็นสารสังเคราะห์ตั้งต้นเดิม เกิด oxidation กลายเป็น SP แมกนีไมต์แล้วเปลี่ยนเป็น SSD แมกนีไมต์ จากผลการลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้าง IRM ซึ่งให้เห็นว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธี มีแมกนีไทต์และแมกนีไมต์เป็นองค์ประกอบหลัก โดยสัดส่วนของแมกนีไทต์ต่อแมกนีไมต์ในวิธี B มีมากกว่าวิธี A ขณะที่สารสังเคราะห์ด้วยวิธี C มี SP แมกนีไทต์ (Fe_3O_4) เป็นส่วนใหญ่ โดยค่าอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ที่เหลือค้างอยู่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 675°C น่าจะแสดงเฟสของ $\alpha\text{-Fe}$ ซึ่งมีค่า T_c 765°C

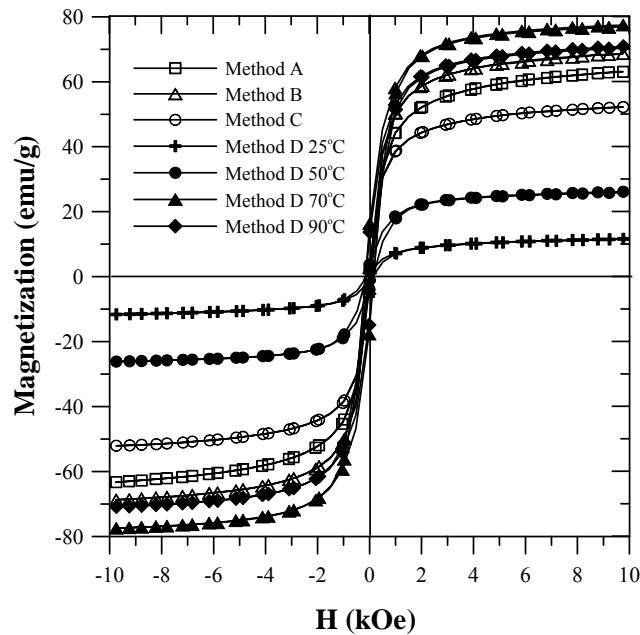


ภาพประกอบ 3.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กกับอุณหภูมิ ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B และวิธี C หลังการลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ

3.2.7 สมบัติฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็ก

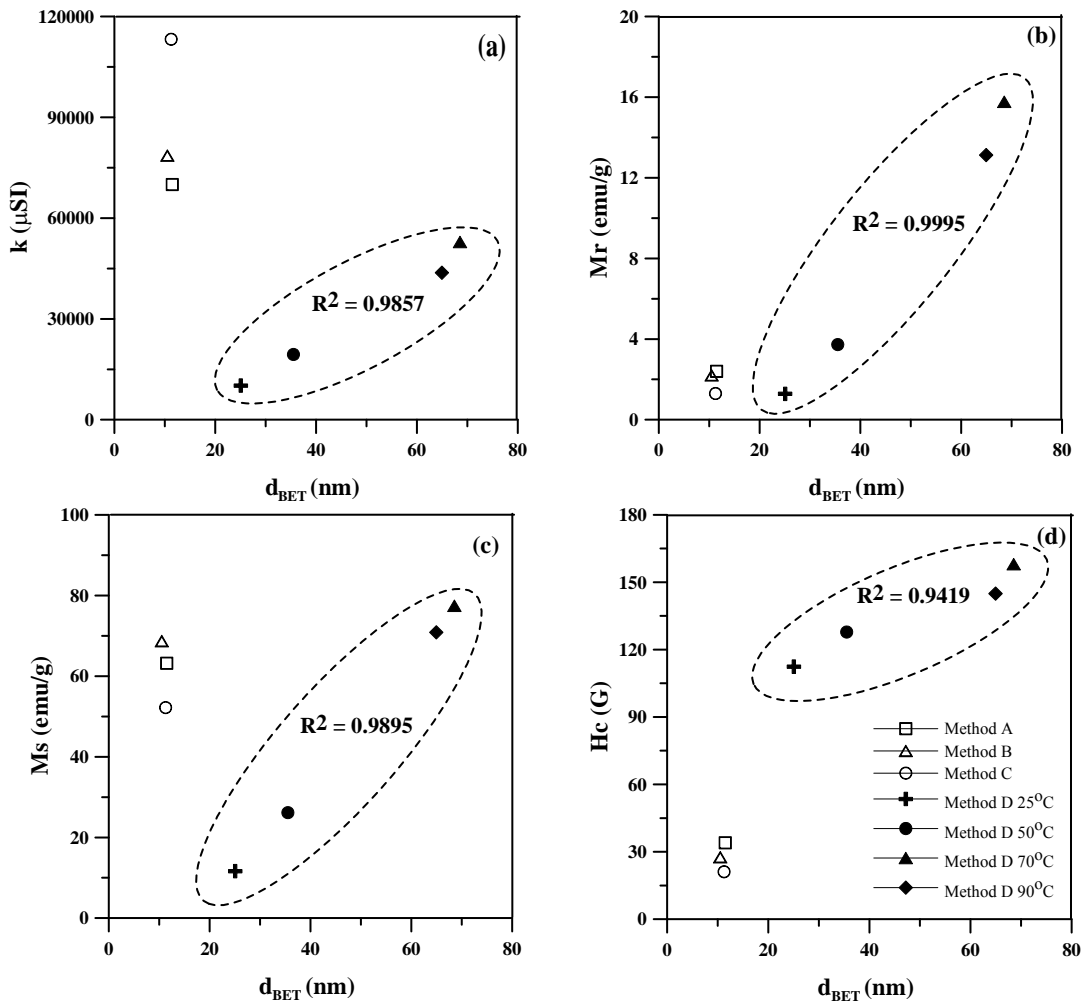
จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าแมกนีไทเซชัน (M) กับค่าสนามแม่เหล็กภายนอก (H) หรือวงฮิสเทอรีซิสแม่เหล็ก (magnetic hysteresis loop) ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C (ภาพประกอบ 3.13) พบว่า ที่อุณหภูมิจากอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์จากทั้ง 4 วิธี มีวงฮิสเทอรีซิสเรียวและแคบ แสดงพฤติกรรมสารแม่เหล็กแบบเฟอร์โร ชนิดอ่อน สัมพันธ์กับค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก (H_c) และอัตราส่วนระหว่างค่าแมกนีไทเซชันตกค้างอิมิตัวต่อค่า

แมกนีไทเซชันอิมพัลส์ (Mr/Ms) (ตาราง 3.4) ซึ่งมีค่าต่ำและใกล้เคียงกันของอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธี A, B และวิธี C บ่งชี้ว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธี มีลักษณะโดเมนแม่เหล็กชนิดเดียวกัน คือ SP เป็นส่วนใหญ่ โดยมีบางส่วนมีลักษณะโดเมนแม่เหล็กชนิด SSD และจากค่า k พบว่าวิธี C มีสัดส่วนของอนุภาค SP มากที่สุด รองลงมาเป็นวิธี B และวิธี A ตามลำดับ



ภาพประกอบ 3.13 วงฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C

ส่วนกรณีวิธี D มีผลการวิเคราะห์ที่ต่างออกไป คือการที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ คือ 25 ถึง 70 นาโนเมตร และมีค่า Mr/Ms และค่า H_c ที่สูงมากเมื่อเทียบกับวิธี A, B และวิธี C ซึ่งเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงของขนาดเกรนที่ใหญ่ขึ้น บ่งชี้ได้ว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธี D มีลักษณะโดเมนแม่เหล็กชนิด SSD ยกเว้นวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25°C มีลักษณะโดเมนทั้งชนิด SSD และชนิด SP ผสมกัน สอดคล้องกับผลวิจัยหลายงานวิจัยที่สามารถยืนยันได้ว่า Critical size ของโดเมนแม่เหล็กชนิด SP มีค่าต่ำกว่า 30 นาโนเมตร (McNab et al., 1968; Dunlop, 1973; Dunlop and Bina, 1977) และต่ำกว่า 60 นาโนเมตร สำหรับอนุภาคแม่เหล็กแมกนีไทต์ที่มีโดเมนแม่เหล็กชนิด SSD (Dunlop, 1973) ขณะที่ตามทฤษฎีมีค่าต่ำกว่า 84 นาโนเมตร (Enkin and Dunlop, 1987; Enkin and Williams, 1994)



ภาพประกอบ 3.14 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติแม่เหล็กกับขนาดอนุภาค (a) k กับ d_{BET} , (b) M_r กับ d_{BET} , (c) M_s กับ d_{BET} และ (d) H_c กับ d_{BET} ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C

จากการพิจารณาค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (M_s) ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C พบว่ามีค่าเท่ากับ 63.20, 68.70, 52.20, 11.64, 26.14, 77.45 และ 70.84 emu/g ตามลำดับ แสดงถึงปริมาณอนุภาคเหล็กออกไซด์แมกนีไทด์สังเคราะห์โดยวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25 และ 50°C มีปริมาณต่ำกว่าวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 70 และ 90°C มาก และผลการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคกับ ค่า k ค่า M_s ค่า M_r และค่า H_c (ภาพประกอบ 3.14) พบว่ามีความสัมพันธ์เชิงเส้นด้วยสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) 0.9857, 0.9995, 0.9895 และ 0.9419 ตามลำดับ ดังนั้นจึงสามารถใช้สมบัติแม่เหล็กดังกล่าว (ค่า k , M_s , M_r และค่า H_c)

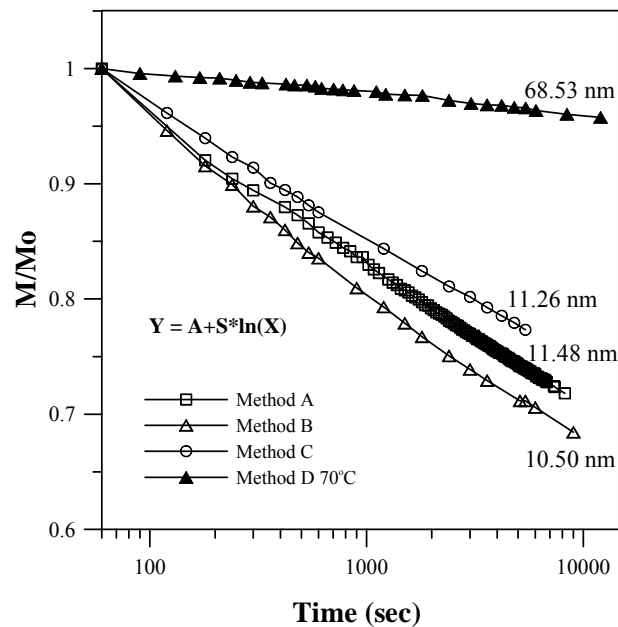
เป็นค่าประมาณขนาดอนุภาคของอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่มีลักษณะโดเมนเดี่ยวเสถียร หรือ SSD ได้

ตาราง 3.4 ค่าพื้นที่ผิว ขนาดอนุภาค ค่า k และสมบัติฮิสเทอรีซิส ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 25, 50, 70 และ 90°C

วิธี	As (m^2g^{-1})	d_{BET} (nm)	d_{XRD} (nm)	k (μSI)	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (G)	Mr/Ms
A	104.49	11.48	12.70	69986±1333	63.20	2.40	34.00	0.0387
B	114.22	10.50	12.71	78608±2419	68.70	2.20	27.60	0.0325
C	106.50	11.26	12.23	113207±2413	52.20	1.30	21.10	0.0258
D 25°C	47.86	25.07	39±1	10159±65	11.64	1.28	112.42	0.1102
D 50°C	33.79	35.51	36±3	19412±32	26.14	3.72	127.83	0.1425
D 70°C	17.51	68.53	33±2	5289±1469	77.45	15.76	158.03	0.2036
D 90°C	18.47	64.95	31±1	43726±799	70.84	13.12	144.93	0.1852

3.2.8 การศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวของอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ในบริเวณไร้สนามแม่เหล็ก

จากการศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวของอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ในบริเวณไร้สนามแม่เหล็ก (zero field) ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D (ภาพประกอบ 3.15) พบว่าวิธี D มีการสลายตัวของอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ต่ำมาก โดยมีค่า Magnetic viscosity coefficient (S) เท่ากับ 0.0078 sec^{-1} แสดงว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธี D มีลักษณะโดเมนแม่เหล็กชนิด SSD จำนวนมาก เมื่อเทียบกับวิธี A, B และวิธี C ซึ่งมีค่า S เท่ากับ 0.0546, 0.0619 และ 0.0493 sec^{-1} ตามลำดับ สอดคล้องกับขนาดอนุภาคที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคของ BET ที่มีขนาด 10 ถึง 12 นาโนเมตร กรณีวิธี A, B และวิธี C ส่วนวิธี D มีขนาดใหญ่มาก คือ 60.53 นาโนเมตร



ภาพประกอบ 3.15 ความสัมพันธ์ระหว่างพฤติกรรมสลายตัวของอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ในบริเวณไร้นามแม่เหล็กกับเวลา ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 70°C

ตาราง 3.5 ค่าอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM ที่สลายตัวและค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A, B, C และวิธี D ที่อุณหภูมิตกตะกอน 70°C

วิธี	viscosity coefficient (S) (sec^{-1})	สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2)
A	0.0546	0.9982
B	0.0619	0.9945
C	0.0493	0.9983
D (70°C)	0.0078	0.9895

3.3 ผลการสังเคราะห์วัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน

เมื่อเปรียบเทียบวิธีและขั้นตอนสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ พบว่าวิธี C มีความยุ่งยากซับซ้อนมากกว่าวิธี A, B และวิธี D จึงพิจารณาเลือกใช้วิธี A, B และวิธี D เฉพาะที่อุณหภูมิตกตะกอน 70°C สังเคราะห์วัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน

3.4 ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคแม่เหล็กนาโน

3.4.1 สี และสถานะของสาร

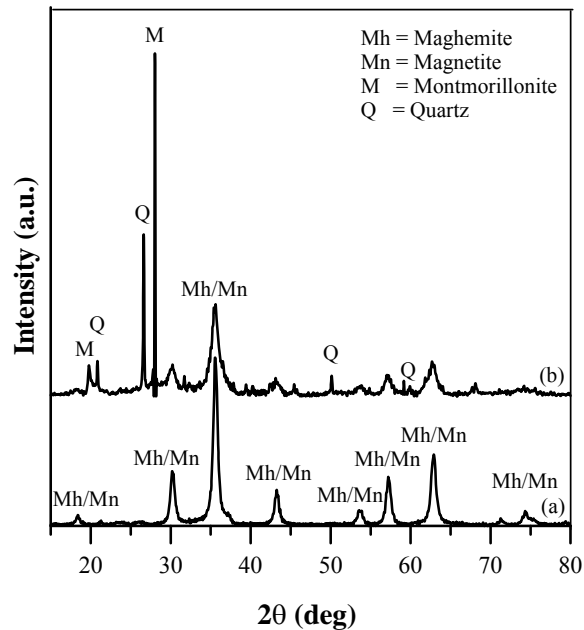
จากผลการสังเคราะห์วัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคแม่เหล็กนาโนโดยวิธี A, B และวิธี D (ภาพประกอบ 3.16) พบว่าวัสดุร่วมที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผง สีของวัสดุร่วมวิธี B มีสีดำเข้ม (สีของแมกนีไทต์) มากกว่าวิธี A และวิธี D เมื่อมีอัตราส่วนผสมของเคลือบมากขึ้นจะมีสีน้ำตาล (สีของแมกนีไมต์) เพิ่มมากขึ้น โดยเห็นชัดเจนในวิธี D มากกว่าวิธี A และวิธี B เป็นไปได้ว่าวิธี A และวิธี B แมกนีไทต์ที่เกิดขึ้นมีการออกซิไดซ์กลายเป็นแมกนีไมต์ และมีแนวโน้มการออกซิเดชันเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของเคลือบ หรือมีสารแม่เหล็กชนิดอื่นร่วมด้วย

วิธี	อัตราส่วนเคลือบ : อนุภาคเหล็กออกไซด์				
	0:1	1:1	1.5:1	2:1	2.5:1
A					
B					
D					

ภาพประกอบ 3.16 สีของวัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคแม่เหล็กนาโน ที่อัตราส่วนเคลือบต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ต่างๆ สังเคราะห์โดยวิธี A, B และวิธี D

3.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคแม่เหล็กนาโน กรณีไม่ผสมเคลือบที่อัตราส่วนเคลือบต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ 0:1 และอัตราส่วนเคลือบต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ 1:1 สังเคราะห์โดยวิธี A (ภาพประกอบ 3.17) พบรูปแบบ XRD ของควอตซ์ และมอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite) ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของเคลือบ (โซเดียมเบนโทไนต์) ที่ใช้เป็นส่วนผสมในวัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคแม่เหล็กนาโน



ภาพประกอบ 3.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคเหล็กออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธี A (a) กรณีไม่ผสมเคลย์ และ (b) อัตราส่วนเคลย์ต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ 1:1

3.4.3 การวิเคราะห์หาปริมาณสารแม่เหล็กในวัสดุร่วม

ผลการตรวจวัดค่า k ของวัสดุร่วมในตาราง 3.6 พบว่าวัสดุร่วมที่สังเคราะห์โดยวิธี A B และวิธี D มีค่า k ลดต่ำลงจากค่า k ของอนุภาคแม่เหล็กนาโนบริสุทธิ์ (0:1) โดยเฉพาะในวิธี D มีค่าลดต่ำลงอย่างรวดเร็วและไม่เป็นไปตามสัดส่วนของเคลย์ที่เติม เนื่องจากผลของขนาดอนุภาคเหล็กออกไซด์มีขนาดใหญ่ (68.53 นาโนเมตร) ไม่สามารถแทรกเข้าไปในเนื้อเคลย์ได้เต็มที่ ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางแม่เหล็ก ยกเว้นว่าจะสามารถควบคุมการสังเคราะห์เพื่อลดขนาดอนุภาคเหล็กออกไซด์ให้เล็กลง

ตาราง 3.6 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน ที่อัตราส่วนเคลย์ต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ต่างๆ สังเคราะห์โดยวิธี A, B และวิธี D

วิธี	สภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (mSI)				
	อัตราส่วนเคลย์ : อนุภาคเหล็กออกไซด์				
	0:1	1:1	1.5:1	2:1	2.5:1
A	69.86±1.33	47.24±1.64	38.50±0.75	33.12±0.27	27.88±0.25
B	78.60±2.41	40.07±0.34	34.07±0.51	30.13±0.58	29.00±0.16
D	52.89±1.47	15.58±0.07	14.18±0.53	12.15±0.90	6.98±0.49

3.4.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและค่าความจุแคตไอออนที่แลกเปลี่ยนได้โดยใช้เทคนิคการดูดซับเมทิลีนบลู

จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะและค่าความจุแคตไอออนที่แลกเปลี่ยนได้โดยใช้เทคนิคการดูดซับเมทิลีนบลู พบว่าเคลย์ (เบนโทไนต์) บริสุทธิ์มีค่า Methylene blue index และ Specific surface area เท่ากับ 72.50 ± 0.71 meq/100g และ 567.39 ± 5.53 m²/g ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับค่า Specific surface area และ Methylene blue index ของวัสดุร่วม ที่เตรียมโดยวิธี A และวิธี B (ตาราง 3.7) พบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับ Methylene blue แปรผันโดยตรงกับอัตราส่วนของเคลย์ คือ เมื่อปริมาณเคลย์สูงขึ้นประสิทธิภาพในการดูดซับเมทิลีนบลูจะเพิ่มสูงขึ้น ปริมาณอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่ผสมอยู่มีส่วนในการดูดซับเมทิลีนบลูต่ำมาก ซึ่งความสามารถในการดูดซับของเคลย์เป็นผลจากการมีประจุลบในโครงสร้างและมีพื้นที่ผิวสูง ทำให้สามารถดูดติดหรือยึดเกาะไอออนบวกที่อยู่ในโครงสร้างของเมทิลีนบลู (C₁₆H₁₈N₃S⁺) ได้ นอกจากนี้สามารถใช้ค่า Methylene blue index ประมาณค่า CEC ได้ เนื่องจากค่า Methylene blue index มีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับค่า CEC (Yukselen et al., 2008)

จากข้อมูลผลการทดลอง พบว่าเคลย์เป็นตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อการดูดซับเมทิลีนบลู โดยอนุภาคแม่เหล็กมีส่วนช่วยเพิ่มช่องว่างหรือรูพรุนให้กับเคลย์ในวัสดุร่วม ผู้วิจัยจึงพิจารณาไม่นำวัสดุร่วมในวิธี D มาวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและค่า CEC

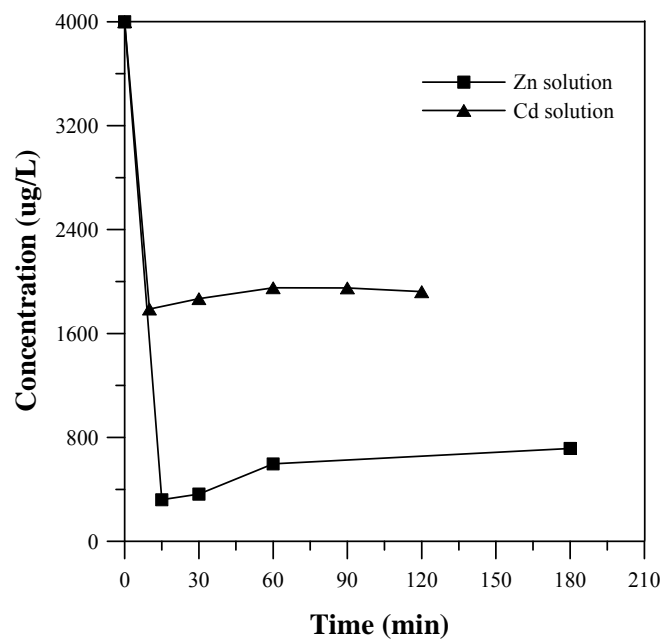
ตาราง 3.7 ค่า Specific surface area และ Methylene blue index ของวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน ที่อัตราส่วนเคลย์ต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ต่างๆ สังเคราะห์โดยวิธี A และวิธี B

อัตราส่วน	วิธี A		วิธี B	
	MBI (meq/100g)	S (m ² /g)	MBI (meq/100g)	S (m ² /g)
0:1	3.30±0.14	25.83±1.11	4.90±0.14	38.35±1.11
1:1	38.50±0.71	301.30±5.53	38.50±0.71	301.30±5.53
1.5:1	50.50±0.71	395.21±5.53	48.00±0.00	375.65±0.00
2:1	58.50±0.71	457.82±5.53	52.50±0.71	410.87±5.53
2.5:1	63.50±0.71	496.95±5.53	56.50±0.71	442.17±5.53
เบนโทไนต์	MBI = 72.50±0.71 meq/100g; S = 567.39±5.53 m ² /g			

3.5 ผลการนำวัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคแม่เหล็กนาโนประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดซับโลหะหนัก Cu, Ni, Pb, Zn และ Cd ในห้องปฏิบัติการ

3.5.1 เวลาที่เหมาะสมในการดูดซับของวัสดุดูดซับ

เนื่องจากขั้นตอนการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักมีตัวแปรจำนวนมาก ผู้วิจัยจึงอาศัยข้อมูลจากผลการทดลองในข้อ 3.5.4 ซึ่งระบุว่าเคลือบเบนโทไนด์เป็นตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อการประสิทธิภาพการดูดซับ ดังนั้นจึงเลือกใช้เฉพาะเคลือบเบนโทไนด์ ทดสอบหาเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับของวัสดุร่วมเคลือบ-อนุภาคแม่เหล็กนาโน โดยศึกษาการดูดซับโลหะ Zn และ Cd ที่ความเข้มข้น 4000 $\mu\text{g/g}$ พบว่าเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับอยู่ในช่วง 10 ถึง 15 นาที และเมื่อผ่านไป 30 นาที เริ่มมีการคายหรือปล่อยสารที่ดูดซับไว้ออกมา (ภาพประกอบ 3.18)

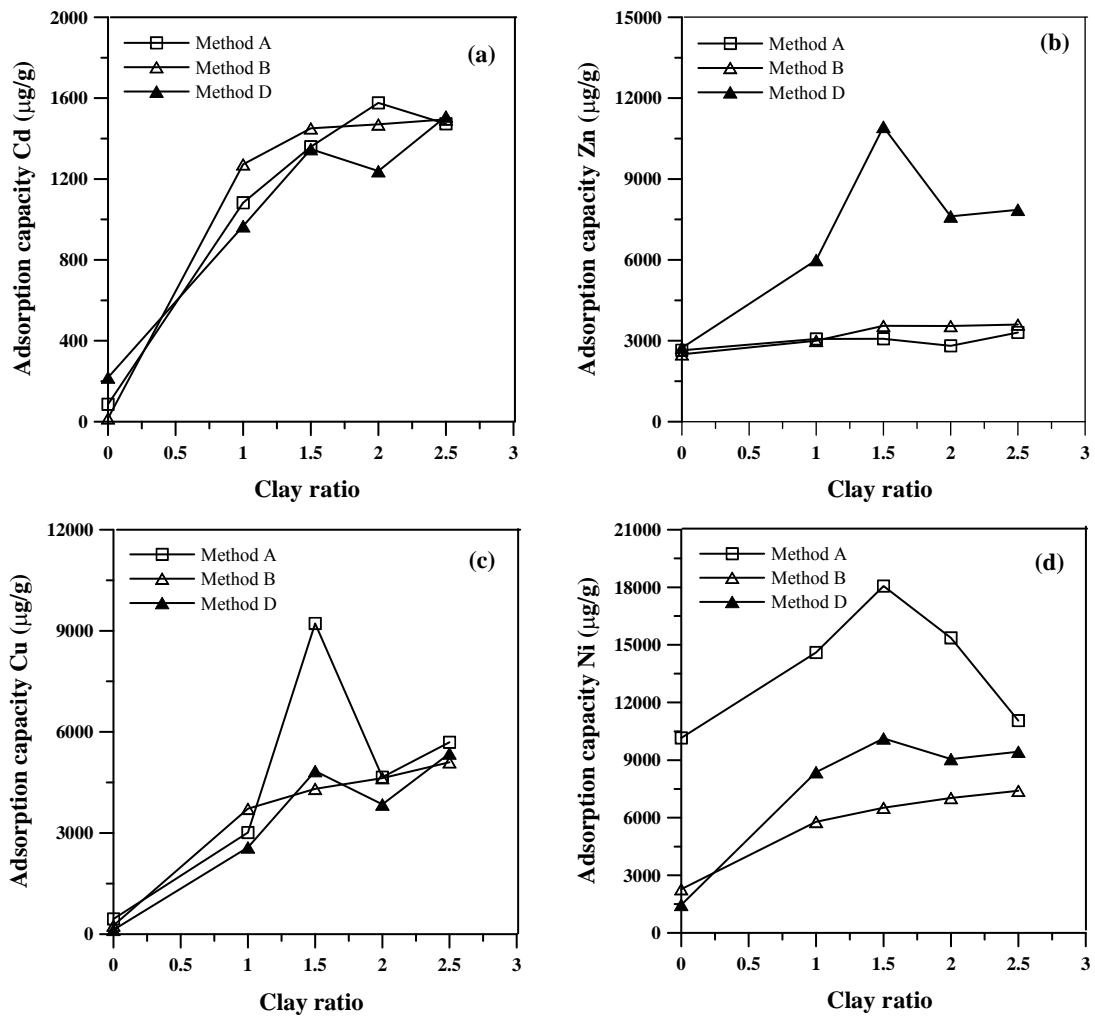


ภาพประกอบ 3.18 ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักมาตรฐาน Zn และ Cd กับเวลา หลังถูกดูดซับด้วยเคลือบเบนโทไนด์บริสุทธิ์ที่เวลาดูดซับต่างๆ

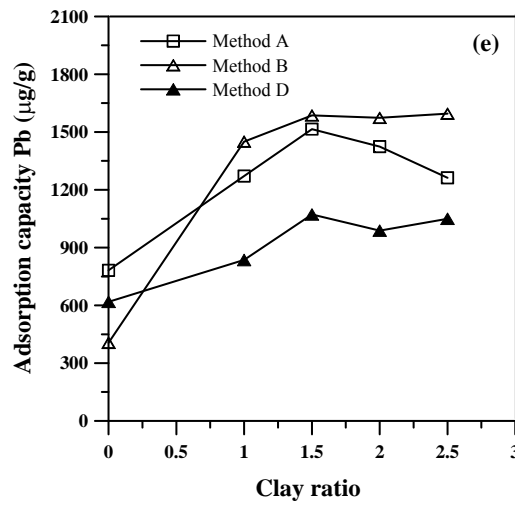
3.5.2 ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักในห้องปฏิบัติการ

จากผลการทดสอบประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนัก Cu, Ni, Pb, Zn และ Cd ในห้องปฏิบัติการ (ตาราง 3.8 และภาพประกอบ 3.19) พบว่าอัตราส่วนเคลือบต่ออนุภาคแม่เหล็กออกไซด์ 1.5:1 ของวัสดุร่วมที่สังเคราะห์โดยวิธี A และวิธี D เป็นอัตราส่วนที่ดีที่สุดในการการผลิตเป็นวัสดุร่วมและใช้เป็นตัวดูดซับ Cu Ni และ Zn โดยวัสดุร่วมที่สังเคราะห์โดยวิธี A มี

ความจุในการดูดซับโลหะหนัก Cu และ Ni สูงสุด 9218 และ 18062 $\mu\text{g/g}$ ตามลำดับ และวัสดุร่วมที่สังเคราะห์โดยวิธี D มีความจุในการดูดซับโลหะหนัก Zn สูงสุด 10935 $\mu\text{g/g}$ ส่วนวัสดุร่วมในวิธี B พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของเคลย์ โดยเฉพาะกรณีของโลหะหนัก Cd และ Pb แม้จะมีความจุในการดูดซับมากกว่าวิธี A และ วิธี D แต่ยังคงมีค่าต่ำกว่าวัสดุดูดซับดินเคลย์บริสุทธิ์ (อัตราส่วน 1:0)



ภาพประกอบ 3.19 ความสัมพันธ์ระหว่างความจุในการดูดซับโลหะหนัก (a) Cd, (b) Zn, (c) Cu, (d) Ni และ (e) Pb ของวัสดุร่วมที่เตรียมจาก วิธี A, B และวิธี D ที่อัตราส่วนเคลย์ต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ต่างๆ



ภาพประกอบ 3.19 (ต่อ) ความสัมพันธ์ระหว่างความจุในการดูดซับโลหะหนัก (a) Cd, (b) Zn, (c) Cu, (d) Ni และ (e) Pb ของวัสดุร่วมที่เตรียมจาก วิธี A, B และ D ที่อัตราส่วนเคลย์ต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ต่างๆ

ตาราง 3.8 ความจุในการดูดซับโลหะหนัก Cd, Zn, Cu, Ni และ Pb ของวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่อัตราส่วนเคลย์ต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ต่างๆ สังเคราะห์โดยวิธี A, B และวิธี D

ชนิดโลหะหนัก	ความจุในการดูดซับของสารเตรียมด้วยวิธี A (µg/g)					
	อัตราส่วนเคลย์ : อนุภาคเหล็กออกไซด์					
	1:0	0:1	1:1	1.5:1	2:1	2.5:1
Cd	2757	86	1082	1360	1577	1473
Zn	7958	2648	3068	3075	2813	3308
Cu	9248	450	3015	9218	4658	5693
Ni	10170	10155	14606	18062	15366	11055
Pb	2707	782	1271	1515	1424	1262

ตาราง 3.8 (ต่อ) ความจุในการดูดซับโลหะหนัก Cd, Zn, Cu, Ni และ Pb ของวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่อัตราส่วนเคลย์ต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ต่างๆ สังเคราะห์โดยวิธี A, B และวิธี D

ชนิดโลหะหนัก	ความจุในการดูดซับของสารเตรียมด้วยวิธี B ($\mu\text{g/g}$)					
	อัตราส่วนเคลย์ : อนุภาคเหล็กออกไซด์					
	1:0	0:1	1:1	1.5:1	2:1	2.5:1
Cd	2757	17	1273	1451	1470	1495
Zn	7958	2498	3000	3555	3548	3600
Cu	9248	255	3720	4313	4628	5100
Ni	10170	2280	5783	6518	7028	7403
Pb	2707	406	1451	1586	1574	1595

ชนิดโลหะหนัก	ความจุในการดูดซับของสารเตรียมด้วยวิธี D ($\mu\text{g/g}$)					
	อัตราส่วนเคลย์ : อนุภาคเหล็กออกไซด์					
	1:0	0:1	1:1	1.5:1	2:1	2.5:1
Cd	2757	218	967	1348	1239	1509
Zn	7958	2738	5993	10935	7613	7860
Cu	9248	128	2573	4838	3848	5363
Ni	10170	1463	8370	10125	9053	9435
Pb	2707	618	836	1072	988	1049

3.5.3 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของวัสดุดูดซับหลังการดูดซับ

ผลการตอบสนองทางแม่เหล็กของวัสดุร่วมภายหลังดูดซับโลหะหนัก Cd, Zn, Cu Ni และ Pb ศึกษาโดยการตรวจวัดค่า k ของวัสดุร่วมหลังการดูดซับ (ตารางที่ 3.9) พบว่าวัสดุร่วมที่สังเคราะห์โดยวิธี A มีค่า k สูงขึ้น (คือมีความเป็นแม่เหล็กเพิ่มขึ้น) ในทุกอัตราส่วนเคลย์ต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ แต่จะเพิ่มขึ้นชัดเจนที่อัตราส่วน 1:1 และ 1.5:1 แต่วัสดุร่วมในวิธี B มีค่า k ต่ำกว่า ค่า k เริ่มต้น (ตาราง 3.6 และตาราง 3.9) และต่ำกว่าวัสดุร่วมที่สังเคราะห์โดยวิธี A ซึ่งสาเหตุมาจากสารตั้งต้นเกิดการ Oxidation โดยเฉพาะ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ สำหรับวัสดุร่วมในวิธี D พบว่าหลังการดูดซับ ค่า k ของวัสดุร่วมมีการเปลี่ยนแปลงต่ำมาก เนื่องจากอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่เป็นวัสดุร่วมมีโดเมนแม่เหล็กชนิด SSD เพราะการเปลี่ยนแปลงค่า k ส่วนใหญ่เป็นผลจากขนาดเกรนและความเข้มข้นของอนุภาคแม่เหล็ก

ตาราง 3.9 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก ภายหลังจากดูดซับโลหะหนัก Cd, Zn, Cu, Ni และ Pb ของวัสดุรวมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน ที่อัตราส่วนเคลย์ต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ต่างๆ สั้เคราะห์โดยวิธี A, B และวิธี D

อัตราส่วน เคลย์ : อนุภาค เหล็กออกไซด์	วิธี A					
	ค่า k (mSI) ก่อนการดูดซับ	ค่า k (mSI) หลังการดูดซับโลหะ				
		Cd	Zn	Cu	Ni	Pb
0:1	50.03 ±0.27	54.10 ±0.00	53.61 ±0.06	53.41 ±0.09	51.64 ±0.01	54.23 ±0.08
1:1	43.73 ±0.03	47.36 ±0.01	46.76 ±0.05	46.97 ±0.12	47.64 ±0.08	48.48 ±0.01
1.5:1	34.74 ±0.05	48.75 ±0.02	42.89 ±0.02	42.64 ±0.01	42.66 ±0.06	40.79 ±0.02
2:1	31.17 ±0.01	33.52 ±0.01	32.79 ±0.05	32.48 ±0.08	34.22 ±0.06	33.54 ±0.02
2.5:1	24.60 ±0.01	27.30 ±0.01	27.25 ±0.02	27.78 ±0.01	29.63 ±0.01	26.97 ±0.02

อัตราส่วน เคลย์ : อนุภาค เหล็กออกไซด์	วิธี B					
	ค่า k (mSI) ก่อนการดูดซับ	ค่า k (mSI) หลังการดูดซับโลหะ				
		Cd	Zn	Cu	Ni	Pb
0:1	51.92 ±0.04	54.47 ±0.08	52.48 ±0.10	52.19 ±0.03	53.86 ±0.04	52.81 ±0.08
1:1	40.08 ±0.05	41.62 ±0.04	36.94 ±0.02	39.37 ±0.06	36.64 ±0.05	40.14 ±0.04
1.5:1	28.40 ±0.01	29.30 ±0.02	30.03 ±0.02	26.34 ±0.02	28.08 ±0.03	31.26 ±0.00
2:1	28.64 ±0.03	29.89 ±0.01	28.06 ±0.05	28.84 ±0.02	26.82 ±0.04	28.45 ±0.01
2.5:1	26.80 ±0.02	28.89 ±0.02	27.12 ±0.04	26.93 ±0.01	26.94 ±0.03	27.35 ±0.04

ตาราง 3.9 (ต่อ) ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก ภายหลังจากการดูดซับโลหะหนัก Cd, Zn, Cu, Ni และ Pb ของวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน ที่อัตราส่วนเคลย์ต่ออนุภาคเหล็กออกไซด์ต่างๆ สังเคราะห์โดยวิธี A, B และวิธี D

อัตราส่วน เคลย์ : อนุภาค เหล็กออกไซด์	วิธี D					
	ค่า k (mSI) ก่อนการดูดซับ	ค่า k (mSI) หลังการดูดซับโลหะ				
		Cd	Zn	Cu	Ni	Pb
0:1	52.89 ± 1.47	49.470 ±0.007	50.17 ±0.09	50.07 ±0.03	48.94 ±0.04	52.027 ±0.041
1:1	15.58 ± 0.07	16.385 ±0.008	17.46 ±0.01	16.65 ±0.00	15.69 ±0.00	17.016 ±0.004
1.5:1	14.18 ± 0.53	15.786 ±0.001	16.23 ±0.01	14.91 ±0.01	14.58 ±0.01	15.014 ±0.002
2:1	12.15 ±0.90	13.488 ±0.004	14.35 ±0.00	14.93 ±0.00	13.49 ±0.00	13.751 ±0.002
2.5:1	6.98 ± 0.49	6.802 ±0.001	7.04 ±0.00	6.65 ±0.00	6.66 ±0.00	7.303 ±0.001

3.5.4 การแยกกลับของวัสดุดูดซับหลังการดูดซับโดยเทคนิคแม่เหล็ก

ผลการทดลองพบว่าวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่ใช้เป็นวัสดุดูดซับหลังการดูดซับ สามารถใช้คุณสมบัติทางแม่เหล็ก (อำนาจแม่เหล็ก) ของอนุภาคเหล็กออกไซด์แยกกลับออกจากสารละลาย โดยใช้แท่งแม่เหล็กแยกออกมาได้ เนื่องจากภายหลังจากการดูดซับยังคงมีค่าสภาพรับไว้ได้ที่สูง

บทที่ 4

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

4.1 สรุปผล

อนุภาคเหล็กออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกรูปทรงลูกบาศก์แปดหน้า มีพฤติกรรมเป็นสารแม่เหล็กเฟอร์โร แบบอ่อน ขนาดอนุภาค 11 ถึง 12 นาโนเมตร แสดงสมบัติของโดเมนแม่เหล็กพารายิ่งยวด โดยมีค่าแมกนีไทเซชันตกค้าง 1.3 ถึง 2.4 emu/g ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว 52.20 ถึง 68.70 emu/g และค่าสภาพบล้างทางแม่เหล็ก 21.10 ถึง 34.00 G สามารถสังเคราะห์ได้โดยกระบวนการตกตะกอนร่วม (วิธี A และวิธี B) และกระบวนการโซล-เจลดัดแปลงที่อุณหภูมิแอนเนิล 400°C (วิธี C) โดยอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี C มีโดเมนแม่เหล็กพารายิ่งยวดในสัดส่วนที่สูงกว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A และวิธี B ตามลำดับ

กระบวนการออกซิเดทีฟแอลคาไลน์ไฮโดรไลซิสของผงเหล็กบริสุทธิ์ (วิธี D) สามารถใช้สังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ที่มีขนาดระหว่าง 25 ถึง 70 นาโนเมตร แสดงสมบัติของโดเมนแม่เหล็กชนิดโดเมนเดี่ยวเสถียร มีค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว 11.64 ถึง 77.45 emu/g ค่าแมกนีไทเซชันตกค้าง 1.28 ถึง 15.769 emu/g และค่าสภาพบล้างทางแม่เหล็ก 112.42 ถึง 158.03 G

ขนาดอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ได้โดยวิธี D ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ตกตะกอน ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อค่าสภาพไว้ได้ทางแม่เหล็ก สมบัติฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กและสมบัติอำนาจแม่เหล็กตกค้างของอนุภาคแม่เหล็กนาโนสังเคราะห์ ค่าสูงสุดของขนาดเกรน สภาพไว้ได้ทางแม่เหล็ก และสมบัติฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กได้จากการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่อุณหภูมิการตกตะกอน 70°C โดยมีขนาดอนุภาค 68.53 นาโนเมตร

ขนาดผลึกคำนวณจากเทคนิค XRD และขนาดอนุภาคคำนวณจากเทคนิค BET มีค่าใกล้เคียงกันเฉพาะกรณีอนุภาคเหล็กออกไซด์มีโดเมนแม่เหล็กพารายิ่งยวดเท่านั้น โดยอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากทั้ง 4 วิธี มีเสถียรภาพที่ดีในสภาวะความเป็นกรด-ด่าง และมีพฤติกรรมการสลายตัวของอำนาจแม่เหล็กตกค้าง IRM ในบริเวณไร้นามแม่เหล็กแยกชัดเจน ระหว่างอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่มีโดเมนแม่เหล็กพารายิ่งยวดกับอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่มีโดเมนเดี่ยวเสถียร สอดคล้องกับขนาดอนุภาคที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET

ผลการทดสอบลักษณะเฉพาะทางแม่เหล็ก ได้แก่ ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว ค่าแมกนีไทเซชันตกค้าง และค่าสภาพปลบล้างทางแม่เหล็ก พบว่า มีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับขนาดอนุภาคของเหล็กออกไซด์ชนิดที่มีลักษณะโดเมนเดี่ยวเสถียร

เมื่อนำเงื่อนไขที่ดีที่สุดของแต่ละวิธีมาผลิตเป็นวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน โดยผลการวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก พบว่าวัสดุร่วมที่เตรียมด้วยวิธี A และวิธี B มีค่า สภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กลดลงตามสัดส่วนของเคลย์ที่เติม แต่ในกรณีที่เตรียมด้วยวิธี D ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กจะลดลงอย่างรวดเร็ว และไม่เป็นที่ไปตามสัดส่วนของเคลย์ที่เติม เนื่องจากอนุภาคแม่เหล็กที่เตรียมโดยวิธี D มีขนาดค่อนข้างใหญ่ ยากที่จะแทรกเข้าไปในช่องว่างในเนื้อเคลย์ได้เต็มที่

ผลการทดสอบประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนัก Cu, Ni, Pb, Zn และ Cd ในห้องปฏิบัติการ พบว่าวัสดุร่วมที่เตรียมโดยวิธี A และวิธี D มีแนวโน้มไปทางเดียวกัน คือ อัตราส่วนเคลย์ต่อสารแม่เหล็ก 1.5: 1 เป็นสัดส่วนที่ดีที่สุดในการผลิตวัสดุร่วม และใช้เป็นตัวดูดซับ โดยมีความจุในการดูดซับโลหะหนัก Cu และ Ni สูงสุด 9218 และ 18062 $\mu\text{g/g}$ ตามลำดับ ซึ่งเป็นวัสดุร่วมที่เตรียมโดยวิธี A ส่วนวัสดุร่วมที่เตรียมโดยวิธี D มีความจุในการดูดซับโลหะหนัก Zn สูงสุด 10935 $\mu\text{g/g}$ แต่พบว่าวัสดุร่วมที่เตรียมโดยวิธี B มีความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของเคลย์ที่เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะกรณี Cd และ Pb ที่สามารถดูดซับได้มากกว่าวิธี A และ วิธี D แต่ยังคงถือว่าต่ำกว่าเมื่อใช้วัสดุดูดซับที่เป็นดินเคลย์บริสุทธิ์ นอกจากนี้พบว่าหลังการดูดซับโลหะหนัก วัสดุร่วมยังคงมีค่า k สูง สามารถใช้แม่เหล็กดูดวัสดุร่วมแยกออกจากสารละลาย เพื่อนำมาบำบัดภายหลัง

4.2 ข้อเสนอแนะ

การสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์และวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน โดยกระบวนการออกซิเดทีฟแอลคาไลน์ไฮโดรไลซิสของผงเหล็กบริสุทธิ์ เป็นวิธีที่น่าสนใจ เนื่องจากมีต้นทุนการผลิตต่ำมาก กระบวนการผลิตไม่ซับซ้อน ไม่ต้องพิจารณาเรื่องสัดส่วน Fe^{2+} ต่อ Fe^{3+} และสามารถควบคุมขนาดของอนุภาคที่ต้องการได้ อนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้แสดงสมบัติโดเมนเดี่ยวเสถียร ซึ่งมีประโยชน์มากต่อการนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวติดตามการทับถมของตะกอนในแหล่งน้ำธรรมชาติ หรืองานที่ต้องการใช้อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่มีเสถียรภาพสูง

การปรับปรุงอนุภาคเหล็กออกไซด์โดยเฉพาะอนุภาคขนาดเล็กที่มีโดเมนแม่เหล็กพารายังยวด ให้มีความบริสุทธิ์สูงมาก ๆ อาจต้องดำเนินการในสภาวะสุญญากาศสูง เพื่อลดปัญหาสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์เกิดปฏิกิริยาเคมีรวมตัวกับออกซิเจน

บรรณานุกรม

- รัชนีวรรณ จิระนคร. 2536. คุณภาพวิเคราะห์สารอินทรีย์ (ฉบับปรับปรุง). สงขลา: วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- สรินทร์ ลีมนาท. 2543. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน, เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์: ทฤษฎี และหลักการทางงานเบื้องต้นสถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ. กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย.
- สุคนธ์ พานิชพันธ์. 2549. การสังเคราะห์วัสดุขนาดต่ำกว่าไมครอนและวัสดุนาโนด้วย กระบวนการเคมี. เชียงใหม่: มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- สุวันชัย พงษ์สุกิจวัฒน์, เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร และมาวิน สุประดิษฐ์ ณ อยุธยา. 2548. วัสดุ ศาสตร์และวิศวกรรมวัสดุพื้นฐาน. กรุงเทพฯ: พิมพ์ที่ออป.
- ไทรภพ ผ่องสุวรรณ. 2551. คู่มือปฏิบัติการแม่เหล็กตกค้าง. สงขลา: คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., and Adrian, D.D. 1999. A review of potentially low cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33(11): 2469-2479.
- Barbier, F., Duc, G., and Ramel, M.P. 2000. Adsorption of Pb and Cd ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 166: 153– 159.
- Bhongsuwan, T., and Chittrakarn, T. 1997. Magnetic susceptibility stratigraphy of bottom core-sediments from Songkhla Lake. *Songklanakarin Journal of Science and Technology* 19: 363 – 373.
- Booker, N.A., Keir, D., Priestley, A., Rithchie, C.D., Sudarmana, D.L., and Woods, M.A. 1991. Sewage clarification with magnetite particles. *Water Science and Technology* 123: 1703-1711.
- Cadena, F., Rizvi, R., and Peter, R.W. 1990. Feasibility studies for the removal of heavy metal from solution using tailored bentonite, hazardous and industrial wastes. *Proceedings 22nd Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, Drexel University.* 77 pp.
- Carneiro, A.A., Baffa, O., and Oliveira, R.B. 1999. Study of stomach motility using the relaxation of magnetic tracers. *Physics in Medicine and Biology* 44: 1691–7.

- Cordova -Fraga, T., Bernal-Alvarado, J.J., Gutierrez-Juarez, G., Sosa, M., and Vargas-Luna, M. 2004. Gastric activity studies using a magnetic tracer. *Physiological Measurement* 25:1261–1270.
- Compeán-Jasso, M.E., Ruiz, F., Martínez, J.R., and Gómez, A.H. 2008. Magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis. *Materials Letters* 62: 4248-4250.
- Dunlop, D.J. 1973. Superparamagnetic and single-domain threshold size in magnetite. *Journal of Geophysical Research* 78: 1780-1793.
- Dunlop, D.J., and Bina, M.-M. 1977. The coercive force spectrum of magnetite at high temperature: Evidence for thermal activation below the blocking temperature. *Geophysical Journal. Royal Astronomical Society* 51: 121-147.
- Dutz, S., Hergt, R., Mürbe, J., Müller, R., Zeisberger, M., Andrä, W., Töpfer, J., and Bellemann, M.E. 2007. Hysteresis losses of magnetic nanoparticle powders in the single domain size range. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308: 305-312.
- Enkin, R.J. and Dunlop, D.J. 1987. A micromagnetic study of pseudo-single-domain remanence in magnetite. *Journal of Geophysical Research* 92: 12726-12740.
- Enkin, R.J. and Williams, W. 1994. Three dimensional micromagnetic analysis of stability in fine magnetic grains. *Journal of Geophysical Research* 99: 611-618.
- Gier, S., and Johns, W.D. 2000. Heavy metal adsorption on micas and clay minerals studied by XPS. *Applied Clay Science* 16: 289– 299.
- Gupta, A.K. and Gupta, M. 2005. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials* 26: 3995-4021.
- Gupta, A.K. and Wells, S. 2004. Surface-modified superparamagnetic nanoparticles for drug delivery: preparation, characterization, and cytotoxicity studies. *IEEE Transactions on Nanobioscience* 3: 66-73.
- Hsu, M.-H., and Su, Y.-C. 2008. Iron-oxide embedded solid lipid nanoparticles for magnetically controlled heating and drug delivery. *Biomedical Microdevices* 10: 785-793.
- Iida, H., Takayanagi, K., Nakanishi, T., and Osaka, T. 2007. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. *Journal of Colloid and Interface Science* 314: 274-280.

- Iwasaki, T., Kosaka, K., Mizutani, N., Watano, S., and Yanagida, T. 2008. Mechanochemical preparation of magnetite nanoparticles by coprecipitation. *Materials Letters* 62: 4155-4157.
- Jeong, J.-R., Shin, S.-C., Lee, S.-J., and Kim, J.-D. 2005. Magnetic properties of superparamagnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by coprecipitation technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 286: 5-9.
- Kallumadil, M., Tada, M., Nakagawa, T., Abe, M., Southern, P., and Pankhurst, Q.A. 2008. Suitability of commercial colloids for magnetic hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321: 1509-1513.
- Mahadevan, S., Gnanaprakash, G., Philip, J., Rao, B.P.C., and Jayakumar, T. 2007. X-ray diffraction-based characterization of magnetite nanoparticles in presence of goethite and correlation with magnetic properties. *Physica E* 39: 20-25.
- Ma, X., Xu, F., Chen, L., Zhang, Z., Du, Y., and Xie, Y. 2005. Magnetic fluids for synthesis of the stable adduct T-Fe₂O₃/CTAB/Clay. *Journal of Crystal Growth*, 280: 118–125.
- McNab, T.K., Fox, R.A., and Boyle, A.J.F. 1968. Some magnetic properties of magnetite microcrystals. *Journal of Applied Physics* 39: 5703-5711.
- Mornet, S., Vasseur, S., Grasset, F., Veverka, P., Goglio, G., Demourgues, A., Portier, J., Pollert, E., and Duguet, E. 2006. Magnetic nanoparticle design for medical applications. *Progress in Solid State Chemistry* 34: 237-247.
- Mürbe, J., Rechtenbach, A., and Töpfer, J. 2008. Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications. *Materials Chemistry and Physics* 110: 426-433.
- Oliveira, L.C.A., Rios, R.V.R.A., Fabris, J.D., Garg, V., Sapag, K., and Lago, R.M. 2002. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon* 40: 2177-2183.
- Oliveira, L.C.A., Rios, R.V.R.A., Fabris, J.D., Sapag, K., Garg, V.K., and Lago, R.M. 2003. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Applied Clay Science* 22: 169-177.
- Orbell, J.D., Godhino, L., Bigger, S.W., Nguyen, T.M., and Ngeh, L.N. 1997. Oil spill remediation using magnetic particles. *Journal of Chemical Education* 74: 1446-1448.

- Olowe, A.A. and Génin, J.M.R. 1991. The mechanism of oxidation of ferrous hydroxide in sulphated aqueous media: Importance of the initial ratio of the reactants. *Corrosion Science* 32: 965-984.
- International Centre for Diffraction Data. 2002. Powder Diffraction File PDF-2 Database Release; ICDD: Newtown Square, PA.
- Refait, Ph. and Génin, J.M.R. 1993. The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and pourbaix diagrams of green rust one. *Corrosion Science* 34: 797-819.
- Ryachi, K., Bencheikh, A., 1998. Characterization of some materials applied to depollution of waste liquid. *Annales de Chimie Science des Matériaux* 23: 393–396.
- Sun, Y.K., Ma, M., Zhang, Y., and Gu, N. 2004. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 245: 15-19.
- Sing, K.S., 1994. Ground water monitor. *Technol. Profile* 21, 60.
- Tang, N.J., Zhong, W., Jiang, H.Y., Wu, X.L., Liu, W., and Du, Y.W. 2004. Nanostructured magnetite (Fe_3O_4) thin films prepared by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 282: 92-95.
- Ventura, E., Nearing, N.A., and Norton, L.D., 2001. Developing a magnetic tracer to study soil erosion. *Catena* 43: 277-291.
- Wu, R., Qu, J., and Chen, Y. 2005. Magnetic powder $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3$ composite -a novel material for the removal of azo-dye from water. *Water Research* 39: 630-638.
- Xu, J., Yang, H., Fu, W., Du, K., Sui, Y., Chen, J., Zeng, Y., Li, M., and Zou, G. 2007. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 309: 307-311.
- Yu, M.K., Jeong, Y.Y., Park, J., Park, S., Kim, J.W., Min, J.J., Kim, K., and Jon, S. 2008. Drug-loaded superparamagnetic iron oxide nanoparticles for combined cancer imaging and therapy in vivo. *Angewandte Chemie International Edition* 47: 5362-5365.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

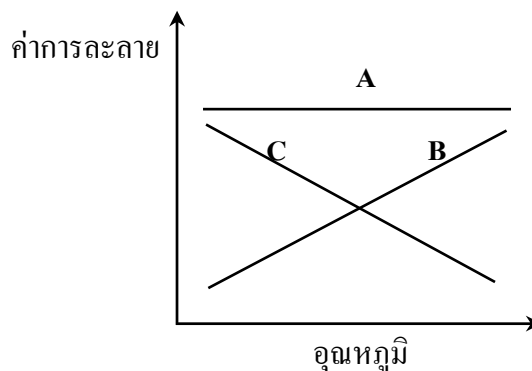
ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

การศึกษาลักษณะสมบัติเฉพาะของวัสดุร่วมเคลย์-อนุภาคแม่เหล็กนาโน จำเป็นต้องทำความเข้าใจกระบวนการทางเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ รวมถึงลักษณะเฉพาะต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับทฤษฎี และสมบัติทางแม่เหล็ก ดังต่อไปนี้

1. กระบวนการสังเคราะห์วัสดุนาโนด้วยกระบวนการเคมี

1.1 การสังเคราะห์วัสดุด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม

เทคนิคการตกตะกอนร่วมอาศัยวิธีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันของสารละลายเพื่อให้มีการตกตะกอนเกิดขึ้น ซึ่งกระบวนการหลักที่เกิดขึ้นในกระบวนการตกตะกอนประกอบด้วย การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโต (Growth) โดยทั่วไปแล้ว ถ้าระบบมีอัตราการเกิดนิวเคลียสที่สูง แต่มีอัตราการเติบโตที่ช้า อนุภาคของตะกอนที่ได้จะมีขนาดเล็ก ซึ่งตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อความบริสุทธิ์และลักษณะทางกายภาพของตะกอนที่เตรียมได้ คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ความเป็นกรด-ด่าง และอัตราการผสมของสารละลาย การทำให้เกิดสารละลายอิมตัวยิ่งยวด จะเหนี่ยวนำให้เกิดนิวเคลียสและการเติบโตขึ้นซึ่งการทำให้เกิดสารละลายอิมตัวยิ่งยวดนั้นมีหลายวิธี (ภาพประกอบ ก-1)



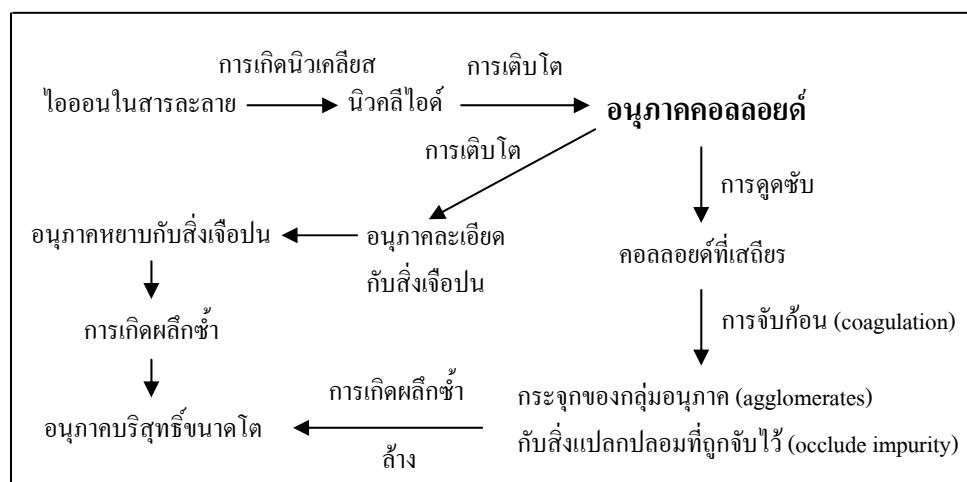
ภาพประกอบ ก-1 ค่าการละลายของผลึกแบบต่างๆ

กราฟแสดงค่าการละลายของผลึกแบบต่างๆ (ภาพประกอบ ก-1) เส้น A แสดงถึงพฤติกรรมการละลายของสารที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ (Isothermal solubility) เส้น B แสดงถึงพฤติกรรมการละลายของสารที่เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิ (Positive temperature

coefficient of solubility) และเส้น C แสดงถึงพฤติกรรมการละลายของสารที่ลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ (Negative temperature coefficient of solubility)

นอกจากนี้ยังสามารถทำให้สารละลายเกิดการอิ่มตัวยิ่งยวด และเกิดการตกตะกอนได้โดยใช้ความดันที่เหมาะสม หรือใช้วิธีการเติมสารเคมีที่เหมาะสมลงไป เรียกสารเคมีที่เติมลงไปเพื่อทำให้เกิดการตกตะกอนนี้ว่า ตัวตกตะกอน (Precipitation agent) เมื่อเติมสารเคมีนี้ลงไปจะทำให้เกิดตะกอนขององค์ประกอบที่สามารถละลายน้ำได้น้อย ทำให้สารละลายเกิดการอิ่มตัวยิ่งยวดสูงขึ้น ส่งผลทำให้ระบบมีอัตราการเกิดนิวเคลียสสูงขึ้น จนทำให้ตะกอนที่ได้มีขนาดของอนุภาคเล็กลงหรืออาจจะทำให้มีการตกตะกอนของไอออนทั้งหมดอย่างรวดเร็ว ซึ่งก็อาจจะทำให้มีโมเลกุลหรือไอออนของสารแปลกปลอมปะปนเข้ามาอยู่ในเนื้อของตะกอนได้ ดังนั้นการเติมตัวตกตะกอนจึงควรเติมอย่างช้าๆ และคนสารละลายอย่างสม่ำเสมอ เพื่อช่วยให้ระบบมีการตกตะกอนช้าๆ และเป็นไปอย่างทั่วถึง และการให้อุณหภูมิในสารละลายที่เหมาะสมจะทำให้ตะกอนที่ได้มีขนาดใหญ่ขึ้นและสะดวกต่อการกรองไปใช้งานต่อไป

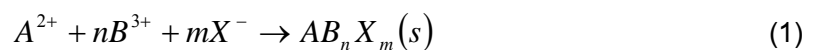
การควบคุมการตกตะกอนทำได้โดยการควบคุมอัตราการผสมกัน ความเข้มข้นของสารละลาย อุณหภูมิของสารละลาย ค่าความเป็นกรด-ด่าง (ค่า pH) รวมทั้งการคนสารละลาย ถ้าความเข้มข้นของสารละลายมากเกินไปจะทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ และหากทำการผสมกันในเครื่องอัตราไซคลิก จะทำให้ขนาดอนุภาคที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กและสม่ำเสมอ นอกจากนี้ยังต้องมีการตั้งสารละลายทิ้งไว้ให้เกิดตะกอนอย่างสมบูรณ์ ซึ่งใช้เวลาไม่เท่ากันทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยา (ภาพประกอบ ก-2)



ภาพประกอบ ก-2 กระบวนการที่เกิดขึ้นในการตกตะกอน

กระบวนการที่อาจเกิดขึ้นในการตกตะกอนร่วมมี 2 แบบที่เป็นไปได้คือ

1) การตกตะกอนร่วมแบบที่เรียกว่าการตกตะกอนร่วมแท้ (True coprecipitation) ซึ่งเป็น การตกตะกอนของผลึกโลหะผสมด้วยอัตราส่วนที่แน่นอน โดยการนำสารละลาย A และ สารละลาย B มาผสมกัน จากนั้นจึงตกตะกอนสารละลายทั้งสองโดยการเติมสารละลาย X ลง ไปในสารละลายผสมทั้งสอง ซึ่งสามารถแสดงการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ (1)



เมื่อ n และ m คือจำนวนโมลของ B และ X ตามลำดับ

จากปฏิกิริยาดังกล่าวสารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จะมีความสามารถในการละลายขึ้นอยู่กับ ค่าคงที่ของการละลาย (K_{SP}) ของ AB_nX_m

2) การตกตะกอนร่วมแบบที่เรียกว่าการตกตะกอนและจับตัวพร้อมกัน (Simultaneous precipitation and coaggregation) ซึ่งเป็นการแยกตะกอนของอนุภาคของสารให้อยู่ในรูปโลหะ ออกซาเลต (metal oxalate) ดังสมการที่ (2) และ สมการที่ (3)



ละลายได้ตามค่า (K_{SP}) ของ AX_2



ละลายได้ตามค่า (K_{SP}) ของ BX_3

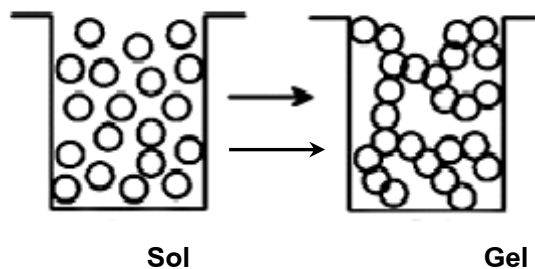
จากปฏิกิริยาข้างต้นจะเกิด AX_2 และ BX_3 ซึ่งสามารถเกาะกลุ่มกันแล้ว ตกตะกอนลงมา การตกตะกอนแบบนี้จะต้องคำนึงถึงความสามารถในการละลายของเกลือทั้งสองเพื่อให้ได้ก้อนของตะกอนที่มีสัดส่วนองค์ประกอบทางเคมีที่แน่นอน ซึ่งกระบวนการที่ เกิดขึ้นจะเป็นแบบที่ 1 หรือ 2 นั้นขึ้นอยู่กับพฤติกรรมทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารละลายเป็น สำคัญ

กระบวนการตกตะกอนเป็นเทคนิคที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์กันอย่างแพร่ หลาย ในปัจจุบัน เนื่องจากสารที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง สามารถควบคุมสัณฐานวิทยา และการ แจกแจงของอนุภาค (Particle size distribution) ได้เป็นอย่างดี แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการ

ตกตะกอนมีข้อเสีย คือ ต้องมีการแยกตะกอนออกจากสารละลาย การทำให้แห้งและการให้ความร้อนแก่ตะกอน เพื่อทำให้เกิดเป็นผงตามที่ต้องการ ซึ่งวิธีการทำให้แห้งและการแคลไซน์มักทำให้ตะกอนและผงเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน (Agglomerate) (สุคนธ์, 2549)

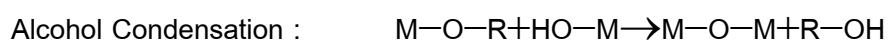
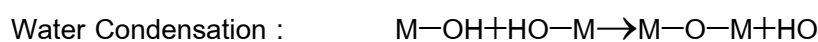
1.2 การสังเคราะห์วัสดุด้วยกระบวนการโซล-เจล

กระบวนการโซล-เจลเป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า “Sol” ซึ่งส่วนมากอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน เป็นของแข็งที่เรียกว่า “Gel” (ภาพประกอบ ก-3) กระบวนการนี้เหมาะกับวัสดุที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง

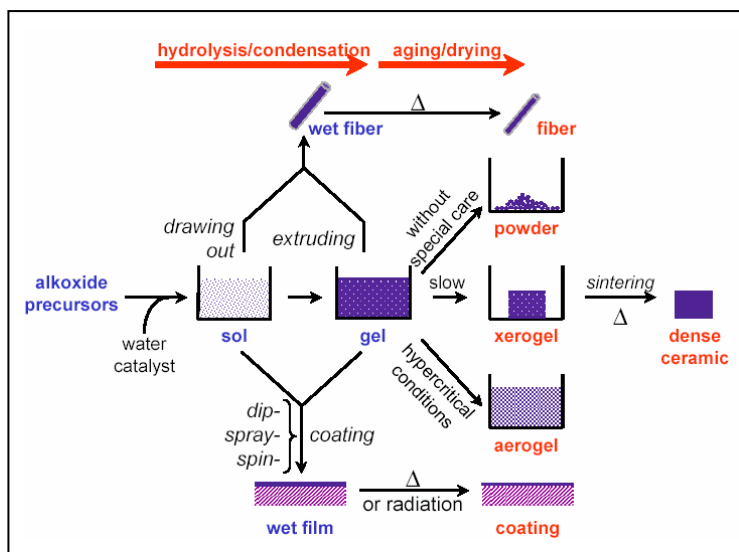


ภาพประกอบ ก-3 การเปลี่ยนสถานะจากโซลเป็นเจล

ปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการโซล-เจล มี 3 ปฏิกิริยา คือ Hydrolysis, Water Condensation และ Alcohol Condensation ดังสมการ มีปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ pH ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโมลของน้ำและโลหะ และอุณหภูมิ ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ ในสภาวะที่ต่างกันจะทำให้โซลและเจลที่ได้มีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน



ขั้นตอนแรกของการทำโซล-เจล คือ การผสมสารตั้งต้น (precursor) กับน้ำ สารตั้งต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการโซล-เจล เป็นสารประกอบโลหะและกึ่งโลหะที่ล้อมรอบด้วยลิแกนด์ที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ในกระบวนการผลิตทั้งจากสภาวะที่เป็น Sol และ Gel เมื่อเข้าสู่กระบวนการทำให้แห้งจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ เช่น Fiber, Aerogel, Xerogel, Powder และ Coating film เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมอื่นๆ ต่อไป (ภาพประกอบ ก-4)



ภาพประกอบ ก-4 กระบวนการโซล-เจล

2. ทฤษฎี และสมบัติแม่เหล็ก

2.1 แม่เหล็ก

แม่เหล็ก คือ วัตถุที่มีคุณสมบัติดูดเหล็ก หรือเหนี่ยวนำสารที่เป็นเหล็กให้มีสภาพกลายเป็นสารที่ดูดเหล็กได้ หรือมีอำนาจแม่เหล็ก ซึ่งแม่เหล็กจะมี 2 ขั้ว คือ ขั้วเหนือและขั้วใต้ หรือขั้วบวกและขั้วลบ เมื่อนำเอาวัตถุที่มีสภาพเป็นแม่เหล็กมาวางใกล้กัน กรณีที่ขั้วต่างกันวางอยู่ใกล้กันจะเกิดแรงดูดกัน กรณีที่ขั้วต่างกันวางอยู่ใกล้กันจะเกิดแรงดูดกัน กรณีขั้วเหมือนกันอยู่ใกล้กันจะเกิดแรงผลักกัน

2.2 สนามแม่เหล็ก (Magnetic field)

สนามแม่เหล็ก คือ บริเวณที่แสดงอำนาจเป็นแม่เหล็ก ซึ่งสนามแม่เหล็กในธรรมชาติเกิดจาก 3 สาเหตุ คือ

- 1) มีวัสดุที่มีธาตุแสดงอำนาจแม่เหล็กเป็นองค์ประกอบ ซึ่งมีเพียง 3 ธาตุที่สามารถเกิดสนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูงได้ในสภาวะอุณหภูมิห้อง คือ เหล็ก โคบอลต์ และนิกเกิล
- 2) มีองค์ประกอบของธาตุที่สามารถเหนี่ยวนำให้มีอำนาจแม่เหล็กได้
- 3) มีการไหลของกระแสไฟฟ้าผ่านตัวนำ ทำให้เกิดสนามแม่เหล็กขึ้น เช่น กรณีของสนามแม่เหล็กโลก

การเกิดสนามแม่เหล็กของวัสดุอธิบายได้จากทฤษฎีอะตอมคือ ภายในโครงสร้างอะตอมของวัสดุจะมีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน โดยอิเล็กตรอนในทุกๆ อะตอมจะเกิดการเคลื่อนที่ เป็นวงโคจรรอบนิวเคลียส การเคลื่อนที่นี้ก่อให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กจากการ

เคลื่อนที่รอบวงโคจร (Orbit) สัมพันธ์กับโมเมนต์เชิงมุม และในขณะเดียวกันอิเล็กตรอนจะหมุนรอบแกนของอิเล็กตรอน เป็นผลให้เกิดโมเมนต์เชิงมุมของการหมุน (Spin) ส่วนโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมเป็นผลจากการรวมเวกเตอร์โมเมนต์ของการเคลื่อนที่รอบวงโคจรและโมเมนต์ของการหมุนรอบแกนตนเองของอิเล็กตรอน ซึ่งหากผลรวมโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมไม่เป็นศูนย์ วัสดุนั้นจะมีสภาพโมเมนต์แม่เหล็กถาวร แต่ถ้าผลรวมเป็นศูนย์ วัสดุจะไม่มีโมเมนต์แม่เหล็กถาวร ดังนั้นวัสดุใดๆ จึงอาจมีโมเมนต์แม่เหล็กถาวรหรือไม่ก็ได้ และถึงแม้วัสดุบางชนิดมีโมเมนต์แม่เหล็กถาวรประกอบอยู่ก็อาจไม่แสดงสภาพแม่เหล็ก เพราะทิศทางการเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กในแต่ละอะตอมหรือโมเลกุลไม่เป็นระเบียบ จึงเกิดการหักล้างกัน มีวัสดุบางจำพวกเท่านั้นที่แสดงโมเมนต์แม่เหล็ก เพราะมีการเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กอย่างเป็นระเบียบ

2.3 ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (Magnetic susceptibility; k)

ค่า k หรือ χ เป็นสมบัติทางฟิสิกส์อย่างหนึ่งของวัสดุ แม้ว่าโดยปกติแล้วจะไม่ใช่เป็นสมบัติดัชนี (Indicating property) ของวัสดุ แต่ในขอบเขตของงานด้านอำนาจแม่เหล็กสามารถใช้ค่า k ในการจำแนกชนิดของสารแม่เหล็กที่มีอยู่ในวัสดุได้ นอกจากนี้ค่า k ยังมีความสัมพันธ์กับสมบัติอย่างอื่นของสารแม่เหล็ก เช่น ขนาด รูปร่าง ความเค้น และส่วนประกอบ (Size shape, Internal stress and composition) ดังนั้นโดยเงื่อนไขที่จำเพาะเจาะจงหนึ่งๆ การศึกษาค่า k อาจมีประโยชน์ในการเป็นสมบัติดัชนี จำแนกสมบัติของวัสดุได้เช่นกัน แสดงดังสมการที่ (4) และสมการที่ (5)

$$M_i = kH \quad (4)$$

$$J_i = \chi H = \chi \frac{B}{\mu_0} \quad (5)$$

เมื่อ M คือ Magnetization ต่อหน่วยปริมาตร หรือ J คือ Magnetization ต่อหน่วยมวล ที่ถูกเหนี่ยวนำขึ้นในวัสดุหนึ่งที่มีค่า Volume susceptibility เท่ากับ k หรือมีค่า Mass susceptibility เท่ากับ χ โดย Applied field $B = \mu_0 H$

สภาวะแม่เหล็กของวัสดุอาจจะเปลี่ยนแปลงไปแบบไม่ย้อนกลับ (Irreversible) ด้วยการใส่สนามแม่เหล็กภายนอก (B) เข้าไป โดยค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก อาจเป็นอิสระไม่ขึ้นกับสนามแม่เหล็กภายนอก หรืออาจแปรเปลี่ยนไปกับสนามแม่เหล็กภายนอก สำหรับกลุ่มวัสดุแม่เหล็กหลักๆ วัสดุในกลุ่มพาราแมกเนติก และไดอะแมกเนติกผลจากการใส่สนามแม่เหล็กภายนอก จะเป็นแบบย้อนกลับ และโดยปกติค่า k จะมีค่าคงที่ คือ เป็นอิสระไม่

ขึ้นกับค่าความเข้มสนาม B ส่วนวัสดุในกลุ่มเฟอร์โรแมกเนติก ผลจากการใส่สนามแม่เหล็กจะเป็นแบบไม่ย้อนกลับ และค่า k จะแปรเปลี่ยนขึ้นกับความแรงของสนาม ยกเว้นในกรณีพิเศษที่วัสดุเฟอร์โรแมกเนติก จะมีพฤติกรรมเป็นแบบย้อนกลับ k เป็นอิสระกับ B กรณีนี้เกิดขึ้นที่สนามแม่เหล็กภายนอก B มีค่าต่ำพอ คือ น้อยกว่าหรือเท่ากับ 1 mT และนั่นคือ Initial susceptibility จึงเป็นสมบัติของสารแม่เหล็กในย่าน Low field ซึ่งก็คือ ค่า k ในระบบ SI

ในระบบ SI พารามิเตอร์ทางแม่เหล็กถูกกำหนดในเทอมของการไหลของกระแสไฟฟ้า ถ้าป้อนกระแสให้กับขดลวดจะทำให้เกิดมีฟลักซ์แม่เหล็กไหลผ่านและไหลอยู่รอบระนาบวงแหวนของขดลวดแรงทำให้เป็นแม่เหล็ก (Magnetizing force) H ขนาดของ H จะเป็นสัดส่วนกับจำนวนรอบของขดลวดและความเข้มของกระแส และเป็นสัดส่วนผกผันกับความยาวขดลวด ดังนั้น H มีหน่วยเป็น Am^{-1} ความหนาแน่นของฟลักซ์แม่เหล็กซึ่งพุ่งผ่านและมีทิศตั้งฉากกับพื้นที่หนึ่ง เรียกว่า การเหนี่ยวนำแม่เหล็ก หรือสนามแม่เหล็ก (Magnetic induction or magnetic field) B โดย B มีขนาดเป็นสัดส่วนกับ H และค่าคงตัวของสัดส่วน μ ที่เรียกว่า สภาพให้ซึมได้ทางแม่เหล็ก (Magnetic permeability) กฎการเหนี่ยวนำของ ฟาราเดย์แสดงความสัมพันธ์ของอัตราของการเปลี่ยนฟลักซ์แม่เหล็กในวงจรรกับความต่างศักย์ซึ่งเกิดในวงจรมานั้น ดังนั้น B จึงมีหน่วย Wbm^{-2} โดยหน่วยของ Wbm^{-2} เรียกว่า เทสลา (T) สภาพให้ซึมได้ทางแม่เหล็ก (μ) มีหน่วยเป็น $\text{WbA}^{-1}\text{m}^{-1}$ หรือ Hm^{-1}

โดยทั่วไป แม่เหล็กจะประกอบด้วยขั้วแม่เหล็ก 1 คู่ เรียกว่า ไดโพลโมเมนต์แม่เหล็ก M ของไดโพล ซึ่งแต่ละขั้วของไดโพลมีความเข้ม m และอยู่ห่างกัน 1 คือ

$$M = ml \quad (6)$$

โมเมนต์แม่เหล็กของขดลวดที่มีกระแสไหลผ่านจะเป็นสัดส่วนกับจำนวนรอบในขดลวดพื้นที่หน้าตัด และขนาดของกระแส ดังนั้นโมเมนต์แม่เหล็กจึงมีหน่วยเป็น Am^{-2}

เมื่อสารอยู่ในสนามแม่เหล็ก สารจะถูกทำให้เป็นแม่เหล็กและมีทิศเดียวกับทิศทางของสนามแม่เหล็ก สภาพการเป็นแม่เหล็กของสารจะสูญหายไปเมื่อสารอยู่นอกบริเวณที่มีสนามแม่เหล็ก ปรัชญาการอ้างต้นเรียกว่า การทำให้เป็นแม่เหล็กโดยการเหนี่ยวนำ (Induced magnetization) หรือการทำให้เป็นขั้วทางแม่เหล็ก (Magnetic polarization) ซึ่งมีผลให้ไดโพลขนาดเล็กที่มีอยู่ในสารจัดวางตัวในทิศทางของแม่เหล็ก และทำให้เกิดมีขั้วแม่เหล็กกระจายอยู่ที่ผิวของสาร ความเข้มของการทำให้เป็นแม่เหล็กของสารซึ่งเกิดจากการเหนี่ยวนำ M_i กำหนดไว้เป็นโมเมนต์ของไดโพลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร

$$M_i = \frac{m}{LA} \quad (7)$$

เมื่อ m เป็นโมเมนต์แม่เหล็กของแท่งตัวอย่างซึ่งมีความยาว L และพื้นที่หน้าตัด A และ M_i มีหน่วยเป็น Am^{-1}

ความเข้มของการทำให้เป็นแม่เหล็กโดยการเหนี่ยวนำจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มของแรงทำให้เป็นแม่เหล็ก H

$$M_i = kH \quad (8)$$

เมื่อ k เป็นสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของสสาร เนื่องจาก M_i และ H มีหน่วยเป็น Am^{-1} สภาพรับไว้ได้จึงไม่มีหน่วยในระบบ SI แต่ถ้าวัดในหน่วยของระบบซีจีเอส ค่า k_{CGS} (ในระบบซีจีเอส) มีค่าเท่ากับ $k_{\text{SI}} / 4\pi$ (ในระบบเอสไอ)

2.4 วัสดุแม่เหล็กและประเภทของวัสดุแม่เหล็ก

พิจารณาคูณสมบัติเชิงแม่เหล็ก โดยดูจากค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (ค่า k) หรือความยาก-ง่ายของการที่จะถูกเหนี่ยวนำให้เป็นแม่เหล็กของวัสดุ สามารถแบ่งวัสดุแม่เหล็กออกเป็น 3 ประเภทได้แก่

1) วัสดุไดอะแมกเนติก (Diamagnetic material) เป็นวัสดุที่แสดงคุณสมบัติแม่เหล็กในเชิงต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอก ไม่มีโมเมนต์แม่เหล็กถาวรในโครงสร้างอะตอม (ตาราง ก-1) โดยที่เมื่อมีสนามแม่เหล็กภายนอกกระทำต่ออะตอมของวัสดุ จะทำให้อิเล็กตรอนที่เคลื่อนเป็นวงโคจรรอบนิวเคลียสของอะตอมเสียสมดุล เกิดขั้วแม่เหล็กขนาดเล็กขึ้นในอะตอม ขั้วแม่เหล็กจะต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอก ทำให้เกิดผลในเชิงลบ วัสดุจำพวกนี้มีคุณสมบัติค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของวัสดุมีค่าเป็นลบ ตัวอย่างวัสดุที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กประเภทนี้ ได้แก่ ควอตซ์ เกลือหิน แคลไซต์ เป็นต้น

2) วัสดุพาราแมกเนติก (Paramagnetic material) เป็นวัสดุที่เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กภายนอก จะถูกเหนี่ยวนำให้มีสภาพเป็นแม่เหล็ก นั่นคือในโครงสร้างอะตอมของวัสดุจำพวกนี้มีโมเมนต์แม่เหล็กถาวรประกอบอยู่ แต่การเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ (ตาราง ก-1) ดังนั้นเมื่อถูกเหนี่ยวนำจึงมีการเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กไปตามสนามแม่เหล็กที่เหนี่ยวนำ การเรียงตัวจะไม่เป็นระเบียบอย่างสมบูรณ์ และเมื่อนำสนามแม่เหล็กออกไป วัสดุนั้นก็จะไม่มีความเป็นแม่เหล็กอีกต่อไป วัสดุจำพวกนี้มีคุณสมบัติของสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กของวัสดุเป็นค่าบวก และมีค่าอยู่ระหว่าง 10^{-6} - 10^{-2} วัสดุที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กจำพวกนี้ได้แก่ วัสดุทุกชนิดที่ไม่ใช่วัสดุจำพวกไดอะแมกเนติก

3) วัสดุจำพวกเฟอร์โรแมกเนติก (Ferromagnetic material) เป็นวัสดุที่เมื่อถูกเหนี่ยวนำจากสนามแม่เหล็กภายนอกจะมีสภาพแม่เหล็ก และเมื่อนำสนามแม่เหล็กภายนอก

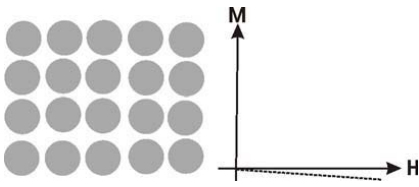
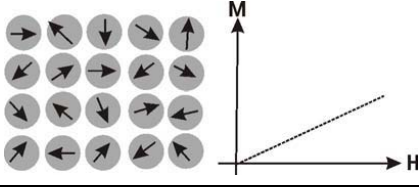
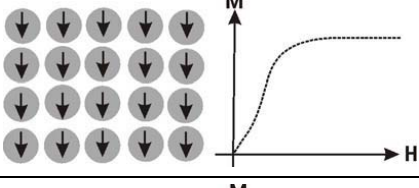
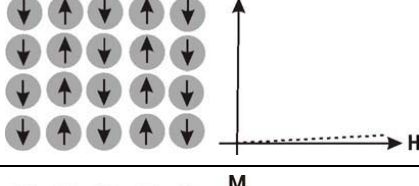
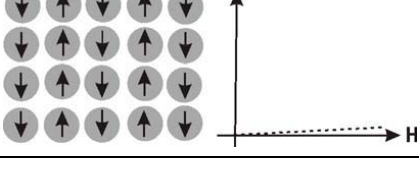
ออกไป จะยังคงมีสภาพความเป็นแม่เหล็กอยู่ นั่นคือ วัสดุโมเมนต์แม่เหล็กถาวรในโครงสร้างอะตอม วัสดุจำพวกนี้มีสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กเป็นค่าบวกและมีค่ามากกว่า 100 ขึ้นไป หรือกล่าวอีกนัยหนึ่ง คือเป็นวัสดุจำพวกพาราแมกเนติกที่มีค่าของสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กมากกว่า 100 ขึ้นไป วัสดุที่จัดว่าเป็นจำพวกเฟอร์โรแมกเนติก คือ วัสดุที่ประกอบด้วยธาตุ เหล็ก (Fe) โคบอลต์ (Co) นิกเกิล (Ni) กาโดไลเนียม (Gadolinium, Gd) และไดสพรอเซียม (Dysprosium, Dy) วัสดุจำพวกเฟอร์โรแมกเนติกแบ่งย่อยได้ 3 ประเภท คือ

3.1 ประเภทเฟอร์โรแมกเนติกบริสุทธิ์ (Pure ferromagnetism) วัสดุที่จัดในประเภทนี้จะมีทิศทางของโมเมนต์แม่เหล็กถาวรที่เรียงในโดเมนทุกๆโดเมน เรียงเป็นแนวขนานตามทิศทางของสนามแม่เหล็ก (ตาราง ก-1) ทำให้มีค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กสูงและมีค่าบวก ในธรรมชาติส่วนใหญ่พบได้เฉพาะในธาตุ เหล็ก นิกเกิล และโคบอลต์

3.2 ประเภทแอนติเฟอร์โรแมกเนติก (Antiferromagnetism) เป็นวัสดุที่ถึงแม้ว่าจะมีโมเมนต์แม่เหล็กถาวรประกอบอยู่ในวัสดุ แต่ทิศทางการเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กถาวรภายในโดเมนแต่ละโดเมน มีการเรียงในทิศทางตรงกันข้าม และมีขนาดเท่ากัน จึงหักล้างกันหมดไป (ตาราง ก-1) ทำให้มีค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กเป็นศูนย์ วัสดุที่มีคุณสมบัติประเภทนี้คือ ฮีมาไทต์

3.3 ประเภทเฟอร์ริแมกเนติก (Ferrimagnetism) เป็นวัสดุที่มีโมเมนต์แม่เหล็กถาวรประกอบอยู่ในวัสดุ และทิศทางการเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กถาวรภายในโดเมน มีการเรียงในทิศทางตรงกันข้าม แต่มีขนาดไม่เท่ากัน (ตาราง ก-1) จึงทำให้มีอำนาจแม่เหล็ก และมีค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กเป็นบวก วัสดุที่มีคุณสมบัติประเภทนี้ คือ จำพวกเฟอร์ไรต์ มีสูตรทางเคมีคือ $XOFe_2O_3$ เมื่อ X คือ Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Mg, Zn เป็นต้น

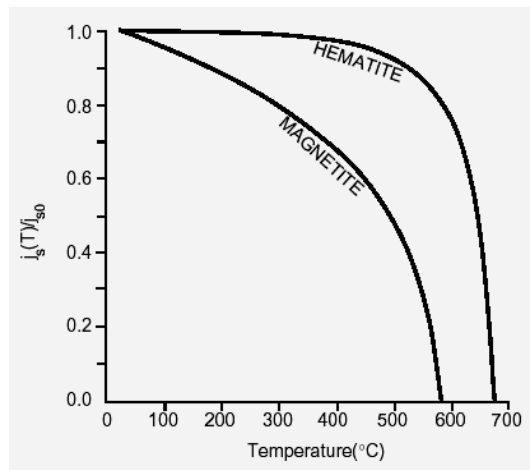
ตาราง ก-1 คุณสมบัติของวัสดุเชิงแม่เหล็ก

ประเภทของวัสดุ	สภาพปรับไว้ ได้ทาง แม่เหล็ก	โมเมนต์แม่เหล็ก ภายในอะตอม	อะตอม/กราฟลักษณะการ เหนี่ยวนำทางแม่เหล็ก
ไดอะแมกเนติก (Diamagnetic)	มีค่าต่ำและมีค่า เป็นลบ	ไม่มี	
พาราแมกเนติก (Paramagnetic)	มีค่าต่ำและมีค่า เป็นบวก	มี และมีการเรียงตัว ระเกะระกะ	
เฟอร์โรแมกเนติก (Ferromagnetic)	มีค่าสูงมากและ มีค่าเป็นบวก	มี และมีการเรียง ตัวอย่างเป็นระเบียบ ในทิศทางเดียวกัน	
แอนติเฟอร์โรแมก เนติก (Anti- ferromagnetic)	มีค่าต่ำและมีค่า เป็นบวก	มี และมีการเรียงตัว ในทิศทางตรงข้าม กัน มีขนาดเท่ากัน	
เฟอร์ริแมกเนติก (Ferrimagnetic)	มีค่าสูงและมีค่า เป็นบวก	มี และมีการเรียงตัว ในทิศทางตรงข้าม กัน ขนาดแตกต่างกัน	

สัญลักษณ์ M หมายถึง การเหนี่ยวนำให้เกิดสนามแม่เหล็ก H หมายถึง ความ
แรงของสนามแม่เหล็ก

2.5 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อพฤติกรรมทางแม่เหล็ก

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้แอมพลิจูดการสั่นสะเทือนของอะตอมในของแข็งเพิ่มขึ้น และเนื่องจากโมเมนต์แม่เหล็กในอะตอมมีอิสระที่จะหมุนทิศทางได้ ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การเคลื่อนที่ (สั่น) ของอะตอมที่เพิ่มมากขึ้น อันเนื่องมาจากความร้อนจึงมีแนวโน้มจะทำให้ทิศทางของโมเมนต์แม่เหล็ก ที่อาจเรียงตัวดีแล้ว เกิดการกระเจิงผิดทิศทางไปได้



ภาพประกอบ ก-5 สภาพแม่เหล็กอิมิตัวเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ของแมกนีไทต์และแมกนีไมต์

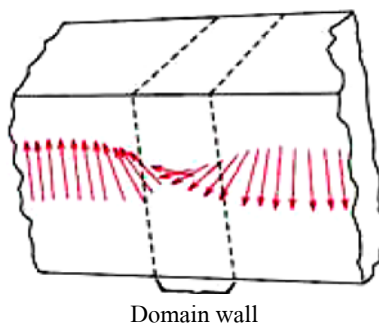
สำหรับวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โร แอนติเฟอร์โร และเฟอร์ริ การสั่นของอะตอมอันเนื่องมาจากความร้อนจะไปแทรกแซงแรงคู่ควบระหว่างโมเมนต์ของไดโพลในอะตอมที่อยู่ข้างเคียงกัน ส่งผลให้เกิดการเรียงตัวผิดทิศทางไปจากเดิม โดยไม่สนใจว่าจะมีสนามภายนอกหรือไม่ก็ตาม ผลก็คือ ทำให้แม่เหล็กชนิดเฟอร์โรและเฟอร์ริมีค่าสภาพแม่เหล็กอิมิตัวลดลง ค่าสภาพแม่เหล็กอิมิตัวสูงสุดที่อุณหภูมิ 0 K ซึ่งมีการสั่นสะเทือนจากความร้อนน้อยที่สุด เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สภาพแม่เหล็กอิมิตัวจะค่อยๆ ลดต่ำลงและลดลงเหลือศูนย์อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิที่เรียกว่า อุณหภูมิคูรี (T_C) แรงคู่ควบที่ทำให้โมเมนต์จากการหมุนรอบตัวเองเรียงตัวเป็นทิศทางเดียวกันถูกทำลายอย่างสิ้นเชิง ทำให้ ณ อุณหภูมิเหนือ T_C ขึ้นไป วัสดุที่เดิมมีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรและเฟอร์ริกกลายเป็นแบบพาราไปทั้งหมด ค่าของอุณหภูมิคูรีแตกต่างกันไปในวัสดุแต่ละชนิด เช่น เหล็ก โคบอลต์ นิกเกิล แมกนีไทต์ และแมกนีไมต์ มีค่าดังกล่าวเป็น 768, 1120, 335, 585 และ 675°C ตามลำดับ (ภาพประกอบ ก-5)

2.6 โดเมนและฮิสเทอรีซิส

วัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรหรือเฟอร์ริทุกชนิดที่อยู่ ณ อุณหภูมิต่ำกว่า T_c ประกอบด้วยอาณาบริเวณย่อยๆ ภายในเนื้อวัสดุ ซึ่งภายในอาณาเขตบริเวณย่อยเหล่านี้จะมีการจัดเรียงตัวโมเมนต์ของไดโพลแม่เหล็กในทิศทางเดียวกันทั้งบริเวณ (ภาพประกอบ ก-6) อาณาบริเวณย่อยดังกล่าวเรียกว่า โดเมนแม่เหล็ก ซึ่งภายในจะอยู่ในสภาพแม่เหล็กอิ่มตัว โดเมนที่อยู่ติดกันจะถูกแบ่งแยกออกจากกันด้วยขอบโดเมน (Domain boundary) หรือผนังโดเมน (Domain wall) ซึ่งภายในบริเวณที่เป็นขอบดังกล่าว ทิศทางของสภาพแม่เหล็กจะค่อยๆ เปลี่ยนไปที่ละน้อย (ภาพประกอบ ก-7) โดยปกติแล้วโดเมนจะมีขนาดในระดับจุลภาคและสำหรับชิ้นงานที่มีหลายผลึก (Polycrystalline) ในแต่ละเกรนของวัสดุอาจจะประกอบด้วยหลายๆโดเมน ดังนั้นในระดับมหภาคแล้ว ชิ้นวัสดุหนึ่งๆจะมีจำนวนโดเมนจำนวนมาก โดยที่แต่ละโดเมนต่างก็จะมีการจัดวางทิศทางของสนามแม่เหล็กในทุกโดเมนโดยถ่วงน้ำหนักของแต่ละโดเมนด้วยอัตราส่วนโดยปริมาตรของมันด้วยในชิ้นงานที่ยังไม่มีสภาพแม่เหล็ก ผลรวมแบบถ่วงน้ำหนักแล้วของเวกเตอร์ของสภาพแม่เหล็กของทุกโดเมนจะรวมกันเป็นศูนย์

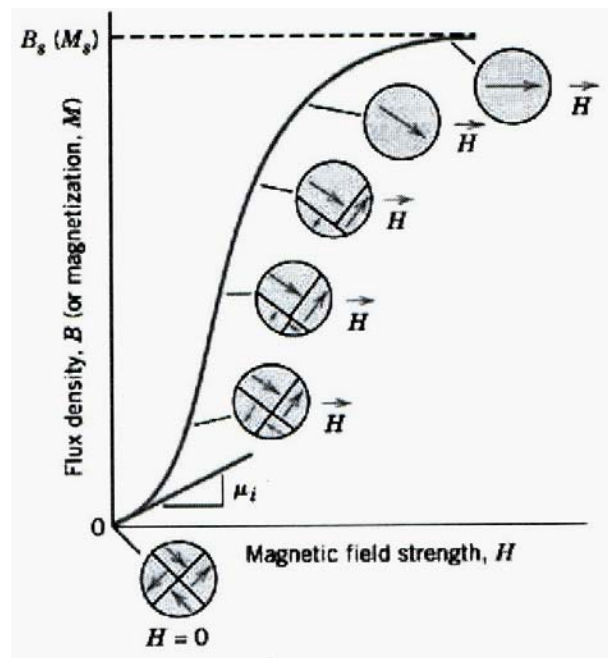


ภาพประกอบ ก-6 ภาพจินตนาการที่อธิบายถึงโดเมนในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรหรือเฟอร์ริ



ภาพประกอบ ก-7 การจัดเรียงตัวของโดเมน

ค่าความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก B และความเข้มสนามแม่เหล็ก H ในแม่เหล็กแบบเฟอร์โรและแบบเฟอร์ริจะไม่แปรผันตรงต่อกัน ในกรณีที่วัสดุนั้นเริ่มต้นจากสภาพที่ไม่เป็นแม่เหล็ก ค่า B จะแปรเป็นฟังก์ชันของ H (ภาพประกอบ ก-8) เส้นโค้งความสัมพันธ์ดังกล่าวจะเริ่มต้นจากจุดกำเนิด และเมื่อ H เพิ่มขึ้น สนาม B จะเริ่มเพิ่มขึ้นตามไปที่ละน้อยแล้วจึงเพิ่มขึ้นในช่วงต่อมาและสุดท้ายก็จะเปลี่ยนแปลงลงตามลำดับจนมีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับ H อีกต่อไป ค่าสูงสุดของ B นี้คือความหนาแน่นของฟลักซ์อิ่มตัว B_s ซึ่งในขณะนั้นสภาพแม่เหล็กที่เกิดขึ้นก็คือแมกนีไทเซชันอิ่มตัว M_s ด้วย จะเห็นได้จากกรูปร่างที่ชัดเจนว่าความสามารถซึมซับแม่เหล็กมีค่าไม่คงที่และขึ้นอยู่กับ H ในบางครั้งใช้ค่าความชันของกราฟ $B-H$ ที่ตำแหน่ง $H = 0$ เป็นสมบัติแม่เหล็กของวัสดุอย่างหนึ่ง เรียกว่า ค่าความสามารถซึมซับแม่เหล็กตั้งต้น μ_i (ค่า k)



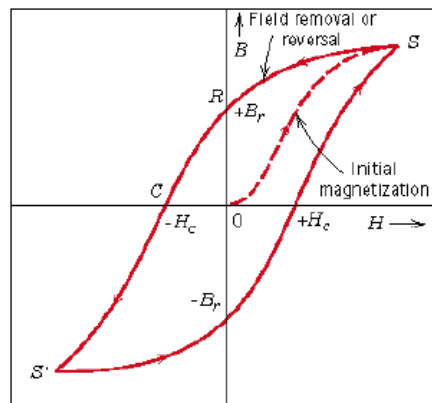
ภาพประกอบ ก-8 พฤติกรรมระหว่าง B กับ H

เมื่อสนาม H มากกระทำ บรรดาโดเมนจะเปลี่ยนรูปร่างและขนาด โดยอาศัยการเคลื่อนตัวของขอบโดเมนในภาพประกอบ ก-8 ได้แสดงภาพสังเขปของโครงสร้างโดเมน ณ จุดต่างๆ บนเส้นโค้ง $B-H$ ในตอนเริ่มต้นโมเมนต์ในโดเมนที่เป็นส่วนประกอบของวัสดุมีทิศทาง การวางตัวแบบสุ่ม ทำให้ไม่มีสนามสุทธิของ B (หรือ M) เมื่อมีสนามภายนอกมากกระทำ โดเมนที่มีทิศการวางตัวของโมเมนต์ที่สอดคล้อง (ขนานหรือใกล้เคียง) กับทิศของสนามที่มากระทำจะขยายตัวออก โดยกินอาณาบริเวณของโดเมนอื่นที่มีทิศทางไม่สอดคล้องให้เล็กลงแทน กระบวนการเช่นนี้จะดำเนินต่อไปเมื่อความเข้มสนามแม่เหล็กสูงขึ้น จนกระทั่งชิ้นงานทั้งชิ้นใน

ระดับมหภาคกลายเป็นโดเมนเดียวกันหมด โดเมนสุดท้ายนี้จะมีทิศทางใกล้เคียงกับสนามภายนอก จุดอิมิตัวจะเกิดขึ้นเมื่อโดเมนนี้หมุนทิศทางโมเมนต์ให้เป็นทิศเดียวกับสนามภายนอก H อย่างสมบูรณ์

จากจุดอิมิตัวซึ่งคือจุด S (ภาพประกอบ ก-9) เมื่อสนาม H ลดค่าต่ำลง เช่น มีการกลับทิศของสนามเส้นโค้งในรูปจะไม่ย้อนกลับตามเส้นทางเดิมแต่จะเกิดผลของฮิสเทอรีซิสขึ้น กล่าวคือ สนาม B จะเปลี่ยนแปลงตามหลังสนาม H ที่กระทำนั้นคือ ลดลงด้วยอัตราที่ช้ากว่าเมื่อสนาม H ลดลงเหลือศูนย์ (จุด R ในเส้นโค้ง) จะยังคงเหลือสนาม B ที่ค้างอยู่ในวัสดุ เรียกว่า แมกนีไทเซชันตกค้างอิมิตัว (M_r) หรือความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็กเหลือค้าง B_r สภาพนี้เรียกว่า วัสดุยังคงมีสภาพแม่เหล็กอยู่แม้จะไม่มีสนามภายนอก H อยู่แล้วก็ตาม

พฤติกรรมที่เกิดฮิสเทอรีซิสและสภาพแม่เหล็กถาวร อาจจะอธิบายได้ด้วย การเคลื่อนที่ของผนังโดเมน กล่าวคือ ขณะที่มีการกลับทิศ (ลดค่า) ของสนามจากจุดอิมิตัว (จากจุด S ในภาพประกอบ ก-9) กระบวนการที่โครงสร้างของโดเมนเปลี่ยนไปในทางย้อนกลับด้วยเช่นกัน แรกสุดจะมีการหมุนของโดเมนเดี่ยวภายในสนามที่กลับทิศ จากนั้นโดเมนที่มีโมเมนต์แม่เหล็กในทิศเดียวกัน สนามใหม่จะเกิดขึ้นและขยายตัวโดยกินเนื้อของโดเมนเดิมไป ประเด็นสำคัญในที่นี้ คือ การที่มีความต้านทานเกิดขึ้นในการที่จะเคลื่อนผนังโดเมนให้สนองต่อการเพิ่มสนามแม่เหล็กในทิศตรงข้ามที่กำลังเกิดขึ้นทำให้ B ล้าหลัง H หรือเกิดฮิสเทอรีซิสนั่นเอง เมื่อสนามภายนอกลดลงเหลือศูนย์ยังคงเหลืออัตราส่วนของโดเมนสุทธิอยู่ปริมาณหนึ่งที่ยังคงมีการวางตัวในทิศทางในตอนแรกเป็นที่มาของการเหนี่ยวนำแม่เหล็กเหลือค้าง B_r เพื่อที่จะลดค่าสนาม B ในชิ้นงานให้เหลือศูนย์ (จุด C ในภาพประกอบ ก-9) สนามแม่เหล็ก H ซึ่งมีขนาด $-H_c$ และมีทิศทางตรงข้ามกับสนามในตอนแรกจะต้องถูกใส่เข้าไปในระบบ ค่า H_c นี้เรียกว่า สนามแม่เหล็กหักล้าง (Coercivity) หรือ บางครั้งเรียกว่าแรงแม่เหล็กหักล้าง (Coercive force) หรือสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก (H_c) และหากยังคงให้สนามกระทำในทิศตรงข้ามนี้แรงขึ้นเรื่อยๆ ดังรูปจะทำให้ถึงสภาพอิมิตัวอีกครั้งหนึ่งในทิศตรงข้ามกับของเดิมได้แก่จุด S' หากให้สนามที่กลับทิศตรงข้ามอีกครั้ง (คือ มีทิศเหมือนกับที่ใช้ในการเหนี่ยวนำสภาพแม่เหล็กในครั้งแรกสุด) จะทำให้สภาพแม่เหล็กในวัสดุนี้ย้อนกลับไปถึงสภาพอิมิตัวในครั้งแรก (จุด S) อีกครั้ง โดยมีเส้นทางที่สมมาตรกับขามาเกิดเป็นวงรอบฮิสเทอรีซิสที่สมบูรณ์ขึ้นและระหว่างทางวงรอบนี้จะผ่านจุดที่แสดงค่าการเหนี่ยวนำแม่เหล็กเหลือค้างที่เป็นลบ $-B_r$ และค่าสนามแม่เหล็กหักล้างที่เป็นบวก ($+H_c$) ตามลำดับ (สุวันชัย และคณะ, 2548)



ภาพประกอบ ก-9 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็กกับความเข้มสนามแม่เหล็กในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรซึ่งถูกเหนี่ยวนำจนถึงจุดอิ่มตัวในทิศไปข้างหน้าและย้อนกลับ

2.7 การจำแนกประเภทของโดเมนแม่เหล็ก

สมบัติต่าง ๆ ทางแม่เหล็กของวัสดุ รวมทั้งการเกิดวงฮีสเทอรีซิส และการตกค้างของอำนาจแม่เหล็กในวัสดุใดๆ จะขึ้นอยู่กับขนาดของเกรนแม่เหล็ก ซึ่งเกี่ยวข้องกับโดเมนแม่เหล็กของวัสดุ สามารถจำแนกประเภทของโดเมนแม่เหล็กออกเป็นแม่เหล็กพารา-ยิ่งยวด โดเมนเดี่ยว โดเมนเดี่ยวเทียม และมัลติโดเมน โดย

3.1) แม่เหล็กพารา-ยิ่งยวด (Super Paramagnetic; SP) เกิดจากการก่อดั้วของโมเลกุลแม่เหล็ก 1 โมเลกุล ภายใต้สนามแม่เหล็ก เกิดเป็นวัสดุแม่เหล็กซึ่งมีค่าอำนาจแม่เหล็กตกค้างที่ไม่เสถียร จนเข้าสู่สภาวะที่เป็นพารา-ยิ่งยวด ซึ่งมีพฤติกรรมที่เกิดจากการวางตัวในสนามแม่เหล็กคล้ายกับวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โร แต่มีค่า Relaxation time; τ (เวลาที่ค่าอำนาจแม่เหล็กตกค้างลดลง $1/e$ จากค่าเดิม) น้อยกว่ามาก รวมทั้งมีค่าอำนาจแม่เหล็กและค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กสูงกว่าวัสดุพารา-ยิ่งยวด เมื่อขนาดเม็ดตะกอนมีขนาดใหญ่ขึ้นค่าความเป็นแม่เหล็กของวัสดุพารา-ยิ่งยวด จะมีค่าเพิ่มขึ้น แต่ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กจะลดลง โดยขนาดเม็ดตะกอนจะโตขึ้นจนถึงระดับหนึ่ง จากนั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงจากแม่เหล็กพารา-ยิ่งยวดไปเป็นโดเมนเดี่ยวเสถียร

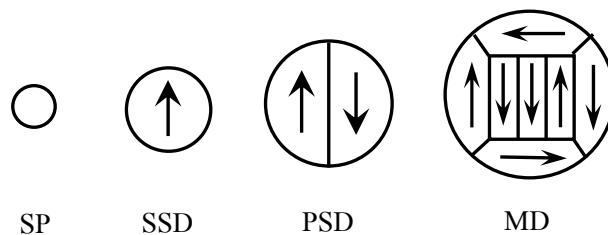
3.2) โดเมนเดี่ยวเสถียร (Stable Single domain; SSD) เกิดจากการเปลี่ยนแปลงขนาดเม็ดตะกอนของพารา-ยิ่งยวดที่มีขนาดใหญ่ขึ้นและมีการเกิดข้อใดโพลขึ้นในโดเมน โดยใดโพลโมเมนต์แม่เหล็กที่เกิดขึ้นจะมีทิศของใดโพลเพียงทิศเดียว ค่าอำนาจแม่เหล็กตกค้างเริ่มมีความเสถียรมากขึ้น

3.3) โดเมนเดี่ยวเทียม (Pseudo Single domain; PSD) เกิดจากการโตขึ้นของโดเมนเดี่ยวเป็นคู่โดเมนเทียม มีทิศทางของโมเมนต์ใดโพลแม่เหล็กที่ตรงข้ามกัน โดยมีผนังโดเมนเป็น

ตัวกันระหว่างไดโพลทั้งสอง ค่าความเป็นแม่เหล็กจะมีน้อยมาก เนื่องจากไดโพลโมเมนต์แม่เหล็กมีทิศทางที่ตรงกันข้ามกัน

3.4) มัลติโดเมน (Multi-domain; MD) เกิดจากการโตขึ้นของคู่โดเมนเทียม และมีการจับตัวกันเป็นหลาย ๆ โดเมน จนมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยการวางตัวของคู่ไดโพลจะมีลักษณะที่เป็นระเบียบและไม่เป็นระเบียบปะปนกัน โดยมีผนังโดเมนเป็นตัวกันระหว่างไดโพลทั้งหมด ค่าความเป็นแม่เหล็กของมัลติโดเมนจะเป็นค่าลัพธ์ของทั้งระบบ

การกำเนิดของโดเมนเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีโดยเริ่มจาก 1 โมเลกุล หรือ 1 ไดโพล เป็นหลาย ๆ โมเลกุล หรือหลาย ๆ ไดโพล เข้าสู่สภาวะพาราแมกเนติก คือมีค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กสูงแต่ไม่มีอำนาจแม่เหล็กตกค้าง จากสภาวะพาราแมกเนติก เมื่อเม็ดโดเมนโตขึ้นจนเข้าสู่ย่านโดเมนเดี่ยว ตรงนี้ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กจะลดลงแต่ยังคงมีค่าอยู่ และเริ่มแสดงอำนาจแม่เหล็กถาวรหรืออำนาจแม่เหล็กตกค้าง เมื่อโตขึ้นก็จะเปลี่ยนเป็นโดเมนเดี่ยวเทียม และมัลติโดเมน ตามลำดับ (ภาพประกอบ ก-10)

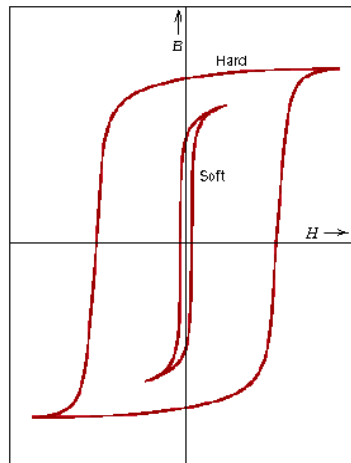


ภาพประกอบ ก-10 ขนาดของโดเมนประเภทต่าง ๆ ลูกศรแสดงลักษณะของโมเมนต์แม่เหล็กในแต่ละโดเมน

2.8 วัสดุแม่เหล็กอ่อนและวัสดุแม่เหล็กแข็ง

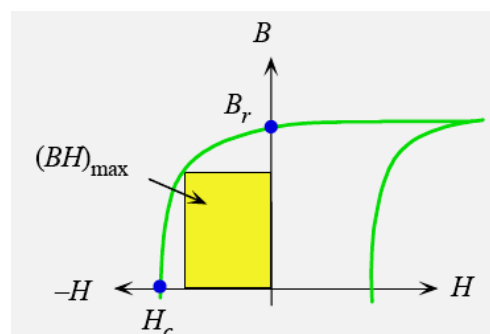
วัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรและแบบเฟอร์ริ ถูกแบ่งประเภทว่าเป็นชนิดอ่อนหรือชนิดแข็ง ขึ้นอยู่กับลักษณะเฉพาะทางฮิสเทอรีซิส วัสดุแม่เหล็กอ่อน (Soft magnetic materials) ถูกใช้ในอุปกรณ์ที่ต้องอยู่ภายใต้สนามแม่เหล็กที่เปลี่ยนแปลงกลับไปกลับมาและต้องมีการสูญเสียพลังงานต่ำที่สุด เช่น แกนหม้อแปลง ด้วยเหตุผลนี้พื้นที่ภายในวงรอบฮิสเทอรีซิสจึงต้องแคบที่สุด นั่นคือ รูปร่างของเส้นโค้งฮิสเทอรีซิสจะเป็นแบบรีียวแคบ (ภาพประกอบ ก-11) วัสดุแม่เหล็กอ่อนจะต้องมีค่าความสามารถซึมซับตั้งต้นที่สูง และมีค่าสนามแม่เหล็กหักล้างต่ำ วัสดุที่มีสมบัติเช่นนี้ จะสามารถไปถึงสภาพแม่เหล็กอิ่มตัวได้ภายใต้สนามกระทำที่มีความเข้มต่ำ (ถูกเหนี่ยวนำและปลดปล่อยแม่เหล็กได้ง่าย) และยังมีการสูญเสียพลังงานในฮิสเทอรีซิสน้อยด้วย ส่วนวัสดุแม่เหล็กแข็ง (Hard magnetic materials) ต้องมีค่าของการเหนี่ยวนำ

แม่เหล็กเหล็ค้ำง สนามแม่เหล็กหักล้างและความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็กอิมตัวที่สูง และมีค่าความสามารถซึมซับตั้งต้นที่ต่ำ รวมทั้งมีการสูญเสียพลังงานเนื่องจากฮิสเทอรีซิสสูง (ภาพประกอบ ก-11)



ภาพประกอบ ก-11 เส้นโค้งการเหนี่ยวนำสภาพแม่เหล็ก สำหรับวัสดุแม่เหล็กอ่อนและวัสดุแม่เหล็กแข็ง

เปรียบเทียบลักษณะเฉพาะทางฮิสเทอรีซิสของวัสดุแม่เหล็กอ่อนและวัสดุแม่เหล็กแข็ง ลักษณะเฉพาะที่สำคัญที่สุดในการพิจารณาใช้งานวัสดุประเภทนี้มี 2 ประเด็น คือ ค่าสนามแม่เหล็กหักล้างและสิ่งที่เรียกว่า “ผลคูณพลังงาน” ซึ่งนิยามจาก $(BH)_{\max}$ หรือพื้นที่ของสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่ใหญ่ที่สุดที่จะบรรจุเข้าไปในควอดแรนต์ที่สองของเส้นโค้งฮิสเทอรีซิสได้ (ภาพประกอบ ก-12) หน่วยของพื้นที่นี้คือ kJ/m^3 ค่าของผลคูณพลังงานนี้บ่งบอกถึงพลังงานที่จำเป็นในการปลดสภาพแม่เหล็กของแม่เหล็กถาวรนั้น ซึ่งหมายความว่ายังมี $(BH)_{\max}$ สูงเท่าไร วัสดุนั้นก็ยิ่งเป็นแม่เหล็กที่ “แข็ง” มากเท่านั้น



ภาพประกอบ ก-12 เส้นโค้งการเหนี่ยวนำสภาพแม่เหล็กที่ทำให้เกิดวงรอบฮิสเทอรีซิส ภายในในควอดแรนต์ที่สอง

2.9 หน่วยทั่วไปที่ใช้ในการศึกษาปริมาณทางแม่เหล็ก

หน่วยทั่วไปที่ใช้ในการศึกษาปริมาณทางแม่เหล็กประกอบด้วย 2 หน่วยหลัก คือ หน่วย cgs (emu) และหน่วย SI ซึ่งจะมีความสัมพันธ์ดังตาราง ก-2

ตาราง ก-2 หน่วยที่ใช้ในการศึกษาปริมาณทางแม่เหล็ก

เทอม	สัญลักษณ์	ระบบเอสไอ	ระบบซีจีเอส
สนามแม่เหล็ก, ความเข้มสนามแม่เหล็ก หรือ ความหนาแน่น ฟลักซ์แม่เหล็ก	B	1 tesla = 1 Wb/m ² = 1 N/A-m	= 10 ⁴ Gauss = 10 ⁹ Gamma = 10 ⁴ Maxwell/cm ²
ขั้วแม่เหล็ก	P	A-m	=10 ⁸ unit poles
โมเมนต์ขั้วคู่	M	A-m ²	=10 ¹⁰ cm
ฟลักซ์แม่เหล็ก	ϕ	1 Wb=volt-s	=10 ⁸ Maxwell
ความแรงสนามแม่เหล็ก	H	A/m	= 4 π 10 ⁻³ Oersted = 4 π 10 ⁻³ Gilbert/cm ²
การเหนี่ยวนำให้เกิดสนามแม่เหล็ก หรือ ความเข้มของการเป็นแม่เหล็ก	M	A/m	= 4 π 10 ⁻³ Oersted = 4 π 10 ⁻³ Gilbert/cm ²
สภาพยอมให้ซึมได้	μ	Wb/A-m หรือ Henry/m	Gauss/Oersted
สภาพยอมให้ซึมได้สัมพันธ์	μ_r	ไม่มีหน่วย	ไม่มีหน่วย
สภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กเชิงปริมาตร	k	ไม่มีหน่วย	ไม่มีหน่วย
สภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กเชิงมวล	χ	M ³ /kg	= 4 π K cm ³ /g

ซึ่งบางครั้งจะสะดวกกว่าที่จะแปลงหน่วยจากแอมแปร์ต่อเมตร (Am⁻¹) เป็นหน่วยเทสลา (T) โดยอาศัยความสัมพันธ์ดังนี้

$$1 \text{ mAm}^{-1} = 1.256 \text{ nT}$$

ภาคผนวก ข

หลักการของเครื่องมือและเทคนิคที่ใช้ในการทดสอบ

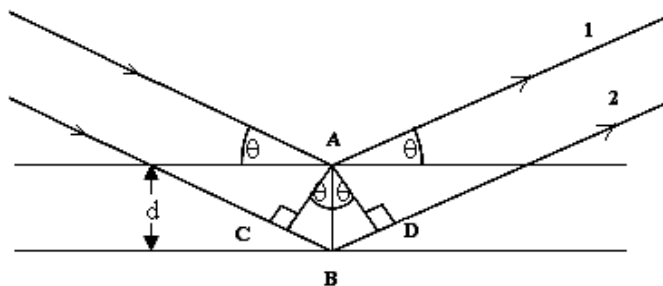
1. เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction; XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ เทคนิค XRD เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึก เพื่อดูการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ซึ่งสามารถวิเคราะห์หาองค์ประกอบของสารประกอบนั้นๆ ได้ทั้งเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ โดยอาศัยปรากฏการณ์ X-ray diffraction (ปรากฏการณ์เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากวัตถุใดๆ) และใช้กฎของแบรกก์ที่กล่าวว่า รังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากระนาบชุดหนึ่งๆ จะแทรกสอดแบบเสริมสร้างกัน เมื่อระยะทางที่แต่ละลำรังสีที่ตกกระทบบนต่างระนาบกันนั้นมีความแตกต่างกันเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (ภาพประกอบ ข-1) ตามความสัมพันธ์ในสมการที่ (1)

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ θ คือ มุมสะท้อนจากระนาบของอะตอมซึ่งเท่ากับมุมตกกระทบ และ λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้ และแบรกก์ได้แสดงให้เห็นว่าปรากฏการณ์เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยอะตอมในผลึกเป็นลักษณะเดียวกันกับการสะท้อนของแสงบนกระจกเงาระนาบ เนื่องจากอะตอมในผลึกจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ จะมีชุดระนาบของอะตอมที่เหมือนกัน ห่างกันด้วยระยะทางที่เท่ากันและมีหลายชุดระนาบในโครงสร้างผลึก ในการทดลองรังสีเอกซ์ที่ใช้เกิดจากการให้กระแสไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดและแอโนดเพื่อให้อิเล็กตรอนหลุดออกมา ขณะเดียวกันก็ให้ความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดเพื่อให้อิเล็กตรอนจากขั้วแคโทดวิ่งเข้าชนเป้าที่ขั้วแอโนด เมื่อนำรังสีเอกซ์มาฉายลงบนผลึกที่ต้องการศึกษา ลำรังสีส่วนใหญ่ผ่านผลึกไปโดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง บางส่วนสะท้อนและกระจายออกไปในหลายทิศทางแล้วเป็นรูปแบบที่ไม่ต่อเนื่อง มุมของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมาจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับขนาด รูปร่างและสมมาตรของหน่วยเซลล์ และพบว่าจะเกิดรูปแบบการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ขึ้นหากใช้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะห่างของอะตอมภายในผลึก และเมื่อผลึกถูกหมุน รูปแบบการเลี้ยวเบนจะเปลี่ยนไป นั่นคือการหมุนผลึกจะทำให้ได้ข้อมูลจากการเลี้ยวเบนเพิ่มขึ้น ซึ่งเทคนิคนี้ใช้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียวตกกระทบสารตัวอย่าง โดยในการวัดสารตัวอย่างจะหมุนไปเป็นมุม θ ขณะที่อุปกรณ์การตรวจวัดสัญญาณรังสีเอกซ์จะเคลื่อนที่ไปเป็นมุม 2θ เพื่อให้การเลี้ยวเบนสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ เนื่องจากสาร

ตัวอย่างมีผลึกเดี่ยวเล็กๆ จำนวนมาก และจัดเรียงตัวในทิศทางที่แตกต่างกันอย่างสุ่ม ทำให้แต่ละชุดระนาบ hkl มีตำแหน่งแตกต่างกันและสามารถทำให้เกิดการสะท้อนของรังสีเอกซ์ได้เมื่อทำมุมกับทิศทางของรังสีเอกซ์ θ_{hkl} ตามกฎของแบรกก์ ในขณะที่บันทึกข้อมูลผลึกจะถูกหมุนเพื่อเพิ่มโอกาสในการเกิดการสะท้อน เครื่องวัดรังสีจะถูกเลื่อนไปในตำแหน่งต่างๆ เพื่อวัดรังสีที่สะท้อนออกมาจากผลึก แล้วบันทึกความเข้มที่ค่ามุมต่างๆ ไว้ในคอมพิวเตอร์ ข้อมูลเหล่านี้จะถูกแสดงออกมาเป็นกราฟระหว่างความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมากับมุมที่ทำการวัด เมื่อได้ค่า θ จะทำให้สามารถคำนวณหาค่า d ได้ตามสมการของแบรกก์ และจะสามารถบอกชนิดของสารประกอบที่ทำการศึกษาและโครงสร้างผลึกได้โดยการนำไปเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐาน Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) หรือ International Centre for Diffraction Data (ICDD) (สรินทร ลิ้มปนาท 2543)



ภาพประกอบ ข-1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อตกกระทบระนาบของผลึก

นอกจากนี้เทคนิค XRD ยังสามารถคำนวณหาขนาดผลึก โดยใช้สมการเชอร์-เรอร์ (Scherer equation) ด้วยวิธี X-ray line broadening ซึ่งอาศัยข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ทั้งมุมการเลี้ยวเบน θ และความกว้างที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงของยอดกราฟการเลี้ยวเบนหรือ Full width at half maximum (FWHM) ดังสมการที่ (2) (Sun. et al., 2004)

$$d_{XRD} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

โดยที่

d_{XRD} คือ Crystallite size ที่คำนวณจาก XRD (นาโนเมตร)

K คือ ค่าคงที่ ขึ้นกับขนาดและรูปร่างของเม็ดผลึก ใช้ค่า $k \sim 1$

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

β คือ Full width at half maximum (FWHM)

θ คือ มุมเลี้ยวเบน

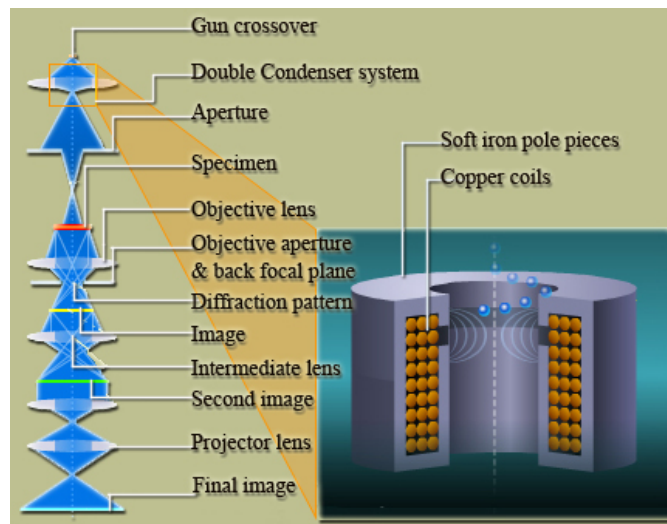
2. เทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Electron microscope)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนพลังงานสูงในการตรวจสอบวัตถุแทนแสงธรรมดา เนื่องจากความยาวคลื่นของลำอนุภาคอิเล็กตรอนนั้นสั้นกว่าความยาวคลื่นแสงถึง 100,000 เท่า ทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนสามารถให้ประสิทธิภาพของกำลังขยาย และการแจกแจงรายละเอียดได้เหนือกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง โดยสามารถแยกกระจายละเอียดของวัตถุที่เล็กขนาด 10 อังสตรอม หรือ 0.1 นาโนเมตร (กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงจะแจกแจงรายละเอียดได้ประมาณ 0.2 ไมโครเมตร) จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมีกำลังขยายสูงมากถึง 500,000 เท่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมี 2 ชนิด ได้แก่ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM : Transmission electron microscope) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM : Scanning electron microscope)

2.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบาง ซึ่งเตรียมขึ้นโดยวิธีพิเศษเพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้จะทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนั่นเอง เครื่อง TEM เหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่าง เช่น องค์ประกอบภายในเซลล์ ลักษณะของเยื่อหุ้มเซลล์ ผนังเซลล์ เป็นต้น ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก (กำลังขยายสูงสุดประมาณ 0.1 นาโนเมตร)

หลักการทำงานของเครื่อง TEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่างที่จะศึกษา (Specimen) ซึ่งตัวอย่างที่จะศึกษาจะต้องมีลักษณะที่แบนและบางมาก (บ่อยครั้งที่พบว่าอยู่ในช่วงระหว่าง 1 ถึง 100 นาโนเมตร) จากนั้นจะเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างไป และอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้ก็จะถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จากนั้นจะได้รับการขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอรับ (Projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากเรืองแสง สุดท้ายจะเกิดการสร้างภาพขึ้นมาได้ (ภาพประกอบ ข-2)



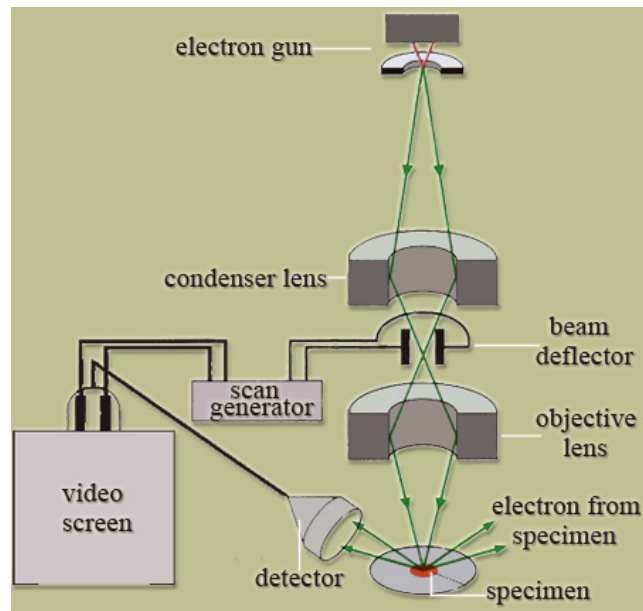
ภาพประกอบ ข-2 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง TEM

2.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM นี้ไม่จำเป็นต้องที่ตัวอย่างจะต้องมีขนาดบางเท่ากับเมื่อดูด้วยเครื่อง TEM ก็ได้ (เพราะไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง) การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาพื้นฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น ข้อดีของเครื่อง SEM เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่อง TEM คือ ภาพโครงสร้างที่เห็นจากเครื่อง SEM จะเป็นภาพลักษณะ 3 มิติ ในขณะที่ภาพจากเครื่อง TEM จะให้ภาพลักษณะ 2 มิติ อีกทั้งวิธีการใช้งานเครื่อง SEM จะมีความรวดเร็วและใช้งานง่ายกว่าเครื่อง TEM มาก

หลักการการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์

และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไป และสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอตีพิมพ์ได้
เลย (ภาพประกอบ ข-3)

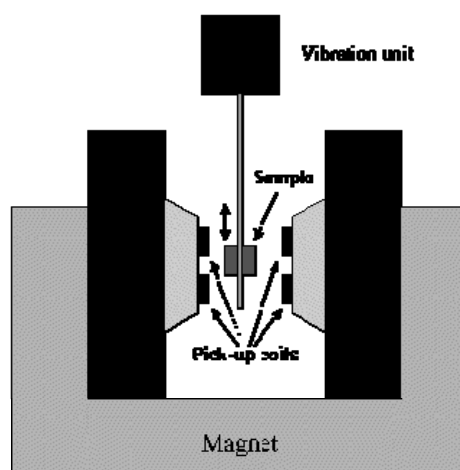


ภาพประกอบ ข-3 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง SEM

3. เทคนิค Vibrating Sample magnetometer (VSM)

เทคนิค VSM เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของสารตัวอย่าง ในการตรวจสอบความเป็นแม่เหล็กของสารตัวอย่างโดยเทคนิคนี้ สารตัวอย่างที่บรรจุในแท่งทรงกระบอกที่เรียกว่า Sample holder ถูกวางในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กส่งผ่านตลอดเวลา (ภาพประกอบ ข-4) โดยสนามแม่เหล็กนี้ถูกสร้างขึ้นและควบคุมโดยแท่งแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnet) ที่อยู่ด้านข้าง เมื่อสารตัวอย่างอยู่ในสนามแม่เหล็กจะถูกทำให้เกิดสภาพแม่เหล็ก หรือเรียกว่าถูกแมกนีไทซ์ โดยสารตัวอย่างที่ถูกแมกนีไทซ์จะสร้างฟลักซ์แม่เหล็กตัดผ่าน pick-up coil (ตามกฎของฟาราเดย์) และความต่างศักย์ที่ได้จะถูกนำมาใช้ในการค้นหาและวัดค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic moment) ดังนั้น VSM จึงเป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับการยอมรับในการหาค่าแมกนีไทเซชันของสารตัวอย่างโดยอาศัยการสั้นของสารตัวอย่าง นอกจากนี้ VSM ยังสามารถวัดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นอย่างช้า ๆ ในขณะที่มีการแมกนีไทเซชันได้อีกด้วย เมื่อมีการให้สนามที่คงที่ ซึ่งผลที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคนี้จะแสดงในรูปความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมเมนต์แม่เหล็กกับสนามแม่เหล็กที่ให้เข้าไป (Applied field) ซึ่งข้อมูลที่ต้องการนำไปใช้ในการวิเคราะห์จึงเป็นค่าแมกนีไทเซชัน ดังนั้นจึงต้องมีการชั่งน้ำหนักของสารตัวอย่างทุกครั้ง และ

นำมาหารกับค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่วัดได้ จึงจะได้ค่าแมกนีไทเซชันที่ขึ้นกับสนามแม่เหล็กภายนอกที่ให้เข้าไป



ภาพประกอบ ข-4 โครงสร้างหลักของ VSM (Vibrating Sample magnetometer)

4. เทคนิคการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุด้วยเครื่องพลาสมาเหนี่ยวนำคู่ควบ-สเปกโตรสโกปีแบบเปล่งแสง (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy; ICP-OES)

เทคนิค ICP-OES เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณธาตุ ที่รู้จักและนิยมกันอย่างแพร่หลายมาเป็นระยะเวลากว่า 30 ปี โดยใช้หลักการวัดการคายแสงที่มีความยาวคลื่นเฉพาะตัวของอะตอมหรือไอออนของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ แสงที่คายออกมาจากอะตอม หรือไอออนของธาตุจะมีจำนวนมากมายหลายพันหลายหมื่นความยาวคลื่น ทำให้เทคนิค ICP-OES จำเป็นต้องมีเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพในการแยกแสงที่สูงมาก มีแหล่งกำเนิดพลาสมา ซึ่งเป็นเปลวความร้อนสูง (6000 ถึง 10000 K) โดยจะทำให้เกิดจากชนกันของอนุภาคอาร์กอนที่แตกตัวโดยการเร่งพลังงานด้วยสนามแม่เหล็ก และขดลวดทองแดง (Inductive Coupling) ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดพลังงานที่ทำให้ธาตุในตัวอย่างที่ผ่านมาการสเปรย์ให้เป็นละอองฝอย ถูกเผาให้แตกตัวและคายแสงออกมา แสงที่ได้จะเป็นแสงที่มีหลายความยาวคลื่น (Polychromatic Light) ซึ่งต้องผ่านการแยกแสงด้วยระบบแยกแสงประสิทธิภาพสูงให้เป็นความยาวคลื่นเดี่ยว (Monochromatic Light) ตามในแต่ละธาตุที่ต้องการวิเคราะห์

เทคนิค ICP-OES เป็นเทคนิคที่มีสิ่งรบกวนน้อยเนื่องจากอุณหภูมิของพลาสมาค่อนข้างสูง มีช่วงความเข้มข้นของการสร้าง Calibration curve กว้างมาก (Linear Dynamic range สูง) ทำให้ ICP-OES ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายในช่วงหลัง ประกอบกับลักษณะ

ของเทคนิคสามารถวิเคราะห์ธาตุในตัวอย่างได้มากกว่า 1 ธาตุในการวิเคราะห์แต่ละครั้ง ทำให้การวิเคราะห์เป็นไปได้อย่างรวดเร็ว สามารถนำไปใช้งานได้ในหลากหลายสายงานเช่น งานทางสิ่งแวดล้อม เกษตรและอาหาร การแพทย์และเภสัชกรรม ธรณีวิทยา งานศึกษาวิจัย และอุตสาหกรรมต่าง ๆ อาทิเช่น งานปิโตรเคมี งานชุบเคลือบผิวด้วยไฟฟ้า ผลิตภัณฑ์ส่วนต่าง ๆ ทางอุตสาหกรรม เป็นต้น

เทคนิค ICP-OES แบ่งออกตามชนิดของระบบแยกแสงได้ 2 ชนิดใหญ่ๆ ดังต่อไปนี้

1) Sequential ICP-OES

เป็นเครื่อง ICP-OES ที่ทำการแยกแสงเพื่อวิเคราะห์ที่ละความยาวคลื่นอย่างต่อเนื่อง โดยใช้การเคลื่อนที่ของระบบ Optic มาใช้ในการ Scan ซึ่งระบบนี้จะใช้เวลาในการวิเคราะห์ตามจำนวนธาตุที่วิเคราะห์ และไม่จำเป็นต้อง Warm เครื่องมือ ดังนั้นจึงเหมาะกับงานที่มีจำนวนธาตุและจำนวนตัวอย่างไม่มากนัก (5-8 ธาตุต่อตัวอย่าง หรือไม่เกิน 100 ตัวอย่างต่อวัน)

2) Simultaneous ICP-OES

เป็นเครื่อง ICP-OES ที่ทำการแยกแสงเพื่อวิเคราะห์ทุกความยาวคลื่นพร้อมกันโดยไม่มีการเคลื่อนที่ของระบบแยกแสง และใช้ Detector ขนาดใหญ่ ระบบนี้จะใช้เวลาวิเคราะห์รวดเร็วและใช้เวลาวิเคราะห์เท่ากันไม่ว่าจะวิเคราะห์จำนวนธาตุเท่าไร โดยต้องอุ่นเครื่องมือก่อนเริ่มการวิเคราะห์ทำให้เหมาะกับงานที่มีจำนวนธาตุและจำนวนตัวอย่างมาก

5. เทคนิคการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยวิธีการของ BET (Specific surface area analysis by BET method)

พื้นที่ผิวของสารเป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำสารนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามต้องการหรือตามมาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่จะกล่าวในที่นี้อาศัยการวัดจากปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (Adsorb) บนผิวของสาร แล้วนำมาคำนวณเป็นพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ของสารต่อไป

5.1 ทฤษฎีพื้นฐาน

บรูเนอร์ เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์ (Brunauer- Emmelt-Teller; BET) ได้ศึกษาการดูดซับ (Adsorption) แก๊สไนโตรเจนบนผิวของสารที่อยู่ในสถานะของแข็งที่มีลักษณะเป็นโมเลกุลหลายชั้นภายใต้อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (Standard Temperature and

Pressure; STP) พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ จะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (Monolayer) และในขณะเดียวกันแก๊สไนโตรเจนส่วนที่เหลือ จะเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ซึ่งผลจากการศึกษาสามารถเขียนเป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET (BET equation)” ได้ดังนี้

$$P/V(P_0 - P) = [1/(V_m C)] + [(C - 1)/V_m C] \cdot (P/P_0) \quad (1)$$

โดยที่

P	คือ	ความดันของแก๊ส (ตัวถูกดูดซับ) ที่ใช้ขณะทำการทดลอง (มิลลิเมตรปรอท)
P_0	คือ	ความดันอิ่มตัวของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ (มิลลิเมตรปรอท)
V	คือ	ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับทั้งหมดที่ความดัน P (ลูกบาศก์เมตร)
V_m	คือ	ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสารด้วยความหนา 1 ชั้นโมเลกุลเต็มพอดี (ลูกบาศก์เมตร)
C	คือ	ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

จากสมการของ BET สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารได้ โดยนำค่าปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสาร หรือค่า V_m ที่ได้จากสมการที่ (1) ไปคำนวณหาจำนวนโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล แล้วจึงนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการที่ (2) ดังนี้

$$S_{SP} = N_A \cdot a_{\max} \cdot S_0/W \quad (2)$$

โดยที่

S_{SP}	คือ	พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (ตารางเมตรต่อกรัม)
N_A	คือ	เลขอาโวกาโด (6.023×10^{23})
a_{\max}	คือ	จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล หรือเท่ากับ $V_m/22414$
S_0	คือ	พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลแก๊สที่ถูกดูดซับ (16.2×10^{-20}) (ตารางเมตร)
W	คือ	น้ำหนักของสารหรือตัวดูดซับ (กรัม)

5.2 การคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้ทฤษฎีของ BET

ในการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสาร สามารถวัดได้โดยวิธีวัดจุดเดียว (single point method) หรือวิธีวัดหลายจุด (Multipoint method) แต่โดยทั่วไปจะใช้วิธีวัดหลายจุด เพราะให้ผลที่ถูกต้องแม่นยำกว่าวัดจุดเดียว สำหรับวิธีวัดหลายจุดจะใช้ความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนในอัตราส่วนตามต้องการ (ไม่เกิน 30 เปอร์เซ็นต์) ดังนั้นข้อมูลที่ได้จะเป็นปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับหรือคาย (Desorb) ออกจากผิวของสารที่ความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนต่างๆ กัน หลังจากนั้นจึงนำข้อมูลที่ได้ในแต่ละจุดหรือความเข้มข้นของไนโตรเจนไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ โดยใช้โดยใช้ทฤษฎีของ BET ตามสมการที่ (1) โดยใช้ทฤษฎีของ BET ซึ่งสามารถเขียนในรูปสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$Y = a + bX \quad (3)$$

โดยที่

$$Y = P/V(P_0 - P)$$

$$X = P/P_0$$

$$a = 1/(V_m C)$$


$$b = (C - 1)/(V_m C)$$

ซึ่งมีจุดตัดแกน (intercept) แกน Y เป็น $1/(V_m C)$ และความชัน (slope) เป็น $(C - 1)/(V_m C)$ และค่าความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนแต่ละค่าที่ใช้ในการวัดสามารถนำไปคำนวณค่า P/P_0 ได้ ในขณะที่ค่า V เป็นค่าที่ได้จากเครื่อง ดังนั้นเมื่อนำข้อมูลไปเขียนกราฟระหว่าง P/P_0 กับ $P/V(P_0 - P)$ หรือ P/P_0 กับ $(P/P_0)/V[1 - P/P_0]$ ตามสมการที่ (3) จะได้กราฟเส้นตรงที่สามารถหาค่า V_m และค่า C ได้จากส่วนตัดแกน Y และความชัน แล้วจึงนำค่า V_m ที่ได้จากกราฟนี้ไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารโดยใช้สมการที่ (2)

ภาคผนวก ค
การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

รวมบทความการประชุมเสนอผลงานวิจัย
ระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติครั้งที่ 12
ณ อาคารเพียรวิจิตร คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
12-13 กุมภาพันธ์ 2552

The 12th National Graduate
Research Conference
co-organized by
CGAU and Khon Kaen University
February 12-13, 2009



The 12th National Graduate Research Conference
co-organized by
CGAU and Khon Kaen University

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น
GRADUATE SCHOOL KHON KAEN UNIVERSITY
ร่วมกับ
ที่ประชุมคณะผู้บริหารบัณฑิตศึกษา
มหาวิทยาลัยของรัฐและมหาวิทยาลัยในกำกับของรัฐ (ทคปร.)
Council of the Graduate Studies Administrators of
Public and Autonomous Universities (CGAU)



PMO55

ลักษณะเฉพาะด้านอำนาจแม่เหล็กตกค้างของอนุภาคแม่เหล็กนาโนสังเคราะห์

Remanent Magnetization Characteristics of Synthetic Magnetic Nanoparticles

นุชรีย์ ชมเชย (Nucharee Chomchoey) *

ดร. ไตรภพ ผ่องสุวรรณ (Dr. Tripob Bhongsuwan) **

ดรุณี ผ่องสุวรรณ (Darunee Bhongsuwan) ***

บทคัดย่อ

สังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนจาก 3 วิธี ได้แก่ การตกตะกอนร่วมของสารละลาย FeSO_4 กับ FeCl_3 (วิธี A) การตกตะกอนร่วมของสารละลาย FeCl_2 กับ FeCl_3 (วิธี B) และ กระบวนการโซล-เจล (วิธี C) จากค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้นของสารพบว่าอุณหภูมิ 400°C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจล ลักษณะเฉพาะทางแม่เหล็กตรวจสอบโดยการวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก การศึกษาสมบัติฮิสเทอรีซิสแม่เหล็ก การเหนี่ยวนำและการลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดไอโซเทอร์มัล (IRM) และชนิดเทอร์มัล (TRM) พบว่าที่อุณหภูมิห้องสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธี แสดงสมบัติของโดเมนแม่เหล็กพาราที่ยังขาดเป็นส่วนใหญ่ โดยมีโดเมนเดี่ยวเสถียรผสมเล็กน้อย สารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจลจะมีสัดส่วนของอนุภาคแม่เหล็กพาราที่ยังขาดมากกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles were synthesized by three methods, namely, precipitation of ferrous sulfate/ferric chloride solution (Method A), precipitation of ferrous/ferric chloride solution (Method B), and sol-gel process (Method C). The magnetic susceptibility of synthetic particles prepared by sol-gel process showed that the annealing temperature of 400°C was the optimum. Characterizations of the synthetic magnetic nanoparticles by using the measurement of the initial magnetic susceptibility, magnetic hysteresis, acquisition of the isothermal remanent magnetization (IRM) and thermoremanent magnetization (TRM), AF and thermal demagnetization of TRM and IRM showed that at room temperature, the synthetic magnetic nanoparticles prepared from the three methods were in the range of unstable single domain state or superparamagnetic with small amount of the stable single domain particles. The magnetic nanoparticles prepared by the sol-gel gave a higher proportion of superparamagnetic particles than those from coprecipitation routes.

คำสำคัญ : อำนาจแม่เหล็กตกค้าง ฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กแม่เหล็กพาราที่ยังขาด

Key Words : Remanent magnetization, Magnetic hysteresis, Superparamagnetic

* มหามบัณฑิต หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

** รองศาสตราจารย์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

*** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ หลักสูตรวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



บทนำ

อนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนเมตร (MNPs : magnetic nanoparticles) ได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนมาประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เช่น ด้านการแพทย์ มีการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนมาใช้เป็นสารนำวิถีควบคุมการนำส่งยา (drug delivery) การรักษามะเร็งด้วยความร้อน (magnetic hyperthermia) เพิ่มความคมชัดในการถ่ายภาพ MRI (magnetic resonance imaging) (Gupta et al., 2005) ด้านสิ่งแวดล้อมมีการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนเป็นวัสดุร่วมในการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสีย (Oliveira et al., 2003) หรือใช้เป็นตัวติดตามศึกษาการชะล้างของดิน (Ventura et al., 2001) นอกจากนี้พบว่าการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนมาใช้กันอย่างกว้างขวางในวงการอิเล็กทรอนิกส์ โดยใช้เป็นตัวกลางบันทึกข้อมูลในอุปกรณ์บันทึกข้อมูลเชิงแม่เหล็ก (magnetic record) เช่น เทปบันทึกภาพและเสียง ดิสก์เก็บบันทึกข้อมูลคอมพิวเตอร์ เป็นต้น

กระบวนการสังเคราะห์รวมถึงเงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์ และการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคแม่เหล็กนาโนจึงมีความสำคัญ เพราะส่งผลโดยตรงต่อขนาดอนุภาค โครงสร้างผลึก สมบัติทางแม่เหล็ก ฯลฯ ดังนั้นจึงพบว่ามีการวิจัยที่รายงานเกี่ยวกับวิธีการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนหลายวิธี โดยส่วนใหญ่เน้นการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กให้มีขนาดอนุภาคเล็กมิกกาๆ (เล็กกว่า 30 นาโนเมตร) และมีสมบัติแม่เหล็กแบบพาราแมกเนติก (superparamagnetism)

กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่นิยมมากที่สุดวิธีหนึ่งคือวิธีการตกตะกอนร่วมของ ferrous iron (Fe^{2+}) กับ ferric iron (Fe^{3+}) ในสารละลายเบส และสัดส่วนโมล $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ เท่ากับ 1 : 2 เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน เนื่องจากให้ขนาดอนุภาคในช่วง 2-20 นาโนเมตร (Iida et al., 2007) นอกจากนี้ค่าความเป็นกรดเบสของสารละลายและอุณหภูมิที่ใช้ในการตกตะกอนเป็นปัจจัยสำคัญที่

PMO55-2

ต้องคำนึงถึง (Murbe et al., 2008) โดยงานวิจัยส่วนใหญ่จะควบคุมการเกิดปฏิกิริยาในสูญญากาศและเติมสารลดแรงตึงผิว ตัวเติมออกซิเจน ตัวลดออกซิเจน หรือสารที่ช่วยในการกระจายตัว เพื่อลดขนาดอนุภาคและเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไปประยุกต์ใช้

กระบวนการโซล-เจล ก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน เนื่องจากสารที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 30 นาโนเมตรและมีความบริสุทธิ์สูง แต่สารที่สังเคราะห์ได้ต้องผ่านกระบวนการเผาในสูญญากาศเพื่อเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร ดังนั้นอุณหภูมิในการเผาจึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อขนาดอนุภาคและสมบัติเฉพาะของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ขึ้น (Xu et al., 2007)

งานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีตกตะกอนร่วมและวิธีโซล-เจล ในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน โดยเน้นการศึกษาลักษณะเฉพาะของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยการศึกษาอำนาจแม่เหล็กตกค้างของสารในสถานะต่างๆ ร่วมกับการศึกษาสมบัติฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กที่นิยมใช้กันอยู่ในปัจจุบัน

วัตถุประสงค์

เพื่อสังเคราะห์และศึกษาลักษณะเฉพาะทางแม่เหล็กของอนุภาคแม่เหล็กนาโน

อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

งานวิจัยนี้ใช้เงื่อนไขในการสังเคราะห์ 3 วิธี คือ

วิธี A ละลาย 14 mmol $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ และ 28 mmol $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ในน้ำกลั่น 400 ml หยด 5M NaOH ปริมาตร 100 ml (0.05 ml/s) (pH 13) อุณหภูมิในการตกตะกอนเท่ากับ $70^{\circ}C$ ทำการทดลองในอ่างควบคุมอุณหภูมิ กวนผสมอย่างสม่ำเสมอ (450 rpm) นำตะกอนที่ได้มากรองด้วยกระดาษกรอง ล้างด้วยน้ำกลั่น และอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ $80^{\circ}C$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

วิธี B ทำการทดลองในลักษณะเดียวกับ วิธี A แต่ใช้ ferrous iron คือ $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ แทน $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ โดย



ใช้ $0.01 \text{ mol FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ $0.02 \text{ mol FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น

วิธี C (Sol-gel process) ละลาย $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.2 mol ใน ethylene glycol 100 ml ที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง กวนผสมจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน (sol) ปรับอุณหภูมิเป็น 80°C หลังจากสารเปลี่ยนสถานะเป็น gel นำไปอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำสารที่ได้มาเผาโดยการแปรค่าอุณหภูมิเผาเป็น 300, 400 และ 500°C ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสปลอมปนของสารศึกษาโดยใช้เครื่อง X-ray diffraction (XRD, Rigaku, D/Max-RA, Japan) ขนาดผลึก (crystallite size) และขนาดอนุภาคศึกษาโดยใช้วิธี X-ray line broadening ร่วมกับเทคนิคของ Brunauer-Emmett-Teller : BET (Coulter, SA3100, USA) คุณสมบัติเฉพาะทางแม่เหล็กศึกษาโดยวิธีการทำฮิสเตอร์ซิสแม่เหล็กด้วย Vibrating Sample Magnetometer (VSM, Lakeshore, 7400, USA) โดยทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง วัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้น (ค่า k) ด้วยเครื่องวัดสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก Spinning Kappabridge (KLY-3S, AGICO, Czech Republic) ซึ่งมีความไวในระดับ 10^{-8} SI และใช้เครื่องวัดแมกนีไทเซชันคั่งแบบ Spinner magnetometer (JR-6, AGICO, Czech Republic) ในการเหนี่ยวนำอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดไอโซเทอร์มัล (IRM) และชนิดเทอร์มัล (TRM) การลบอำนาจแม่เหล็กตกค้างศึกษาโดยใช้เครื่องลบอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดใช้ความร้อน (Magnetic measurement, MMTD 18, UK) ร่วมกับเครื่องลบอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดสนามแม่เหล็กสลับ (Molspin, AC Shielded demagnetizer, UK)

PMO55-3

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

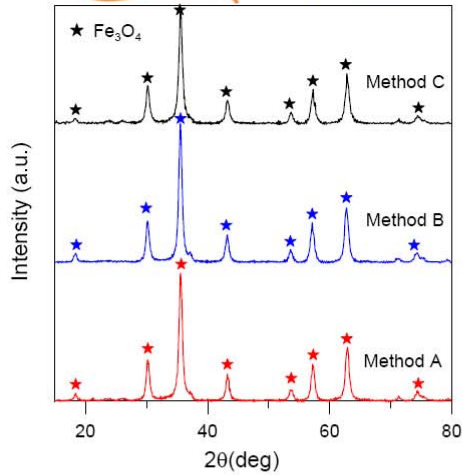
1. ผลการวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้น

จากการวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้นของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A วิธี B และวิธี C ที่อุณหภูมิเผา 300, 400 และ 500°C พบว่ามีค่า k เท่ากับ 69866.0, 78608.4, 4353.0, 113207.5 และ 81776.7 μSI ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่สูงมาก สามารถสรุปได้ว่าสารสังเคราะห์ดังกล่าวเป็นสารแม่เหล็ก หากพิจารณาเฉพาะสารที่สังเคราะห์โดยวิธี C จะพบว่าที่อุณหภูมิเผา 300 และ 500°C สารจะมีค่า k น้อยกว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400°C มาก ดังนั้นในลำดับต่อไปผู้วิจัยจะแสดงผลการทดสอบสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี C เฉพาะที่อุณหภูมิเผา 400°C เท่านั้น

(หมายเหตุ ค่า k คือ สภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (magnetic susceptibility) ไม่มีหน่วยในระบบ SI, μSI คือ $\times 10^{-6} \text{ SI}$)

2. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD

ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าสารแม่เหล็กสังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธี แสดงแบบฉบับ XRD ของ magnetite (Fe_3O_4) (PDF # 019-0629) (รูปที่ 1) ที่ค่อนข้างบริสุทธิ์ หรือหากมีมลทินอื่นก็มีในปริมาณน้อยจนไม่สามารถแสดงแบบฉบับ XRD ของสารมลทินนั้นได้ หรืออาจเป็นสารอื่นที่มีแบบฉบับ XRD คล้ายกับของ magnetite เนื่องจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD อาจมีขีดจำกัดที่ไม่สามารถวิเคราะห์แยกสารที่มีแบบฉบับ XRD เหมือนกันได้ เช่น กรณีสารแม่เหล็กแมกนีไทต์ (magnetite, Fe_3O_4) และแมกฮีไมต์ (maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) เป็นต้น (Lv et al., 2008) อย่างไรก็ตามสารแม่เหล็กทั้ง 2 ชนิด อาจเกิดร่วมกันในการสังเคราะห์ครั้งนี้ก็เป็นได้



รูปที่ 1 แบบฉบับ XRD สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี A, B และ C

จากข้อมูลเชิงเลขแสดงแบบฉบับ XRD ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธีสามารถคำนวณหาขนาดผลึก (crystallite size) โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ในสมการที่ (1) ด้วยวิธี X-ray line broadening (Sun et al., 2007)

$$d_{XRD} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

โดยที่

d_{XRD} คือ crystallite size ที่คำนวณจาก XRD (นาโนเมตร)

K คือ ค่าคงที่ขึ้นกับขนาดและรูปร่างของเม็ดผลึก

$$(K \sim 0.90)$$

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้ (กรณีนี้คือ

Cu,

$$K\alpha_1 \text{ เท่ากับ } 0.154059 \text{ นาโนเมตร})$$

B คือ full width at half maximum (FWHM)

เนื่องจาก

ขนาดของผลึก

θ_B คือ มุมการเลี้ยวเบน

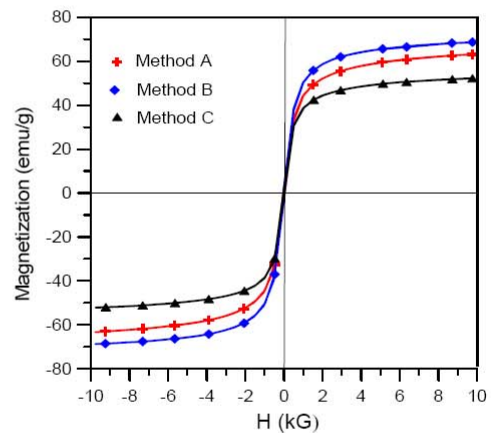
PMO55-4

พบว่าสารแม่เหล็กจากทั้ง 3 วิธี มีขนาดผลึกประมาณ 12 nm ซึ่งมีขนาดใกล้เคียงกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller : BET (Dutz et al., 2007) โดยสมการที่ (2)

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho A_s} \quad (2)$$

(เมื่อ ρ คือ ความหนาแน่น และ A_s คือ พื้นที่ผิว) ซึ่งมีขนาดอนุภาค ประมาณ 11 nm (ตารางที่ 1) สอดคล้องกับงานวิจัยที่ระบุว่า ขนาดผลึก และขนาดอนุภาคจะมีค่าใกล้เคียงกันในกรณีที่อนุภาคมีขนาดเล็กกว่า 40 nm (Murbe et al., 2007)

3. ผลการทดสอบสมบัติฮิสเตอรีซิสแม่เหล็ก



รูปที่ 2 วงฮิสเตอรีซิส (hysteresis loop) ของสารแม่เหล็ก สังเคราะห์ด้วยวิธี A, B และ C

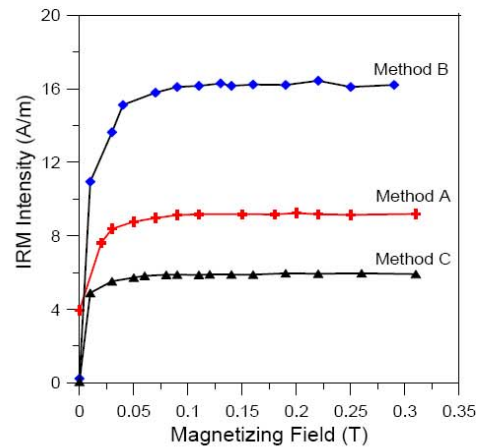
จากราฟฮิสเตอรีซิสแม่เหล็ก (รูปที่ 2) แสดงให้เห็นว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วย วิธี A วิธี B และ วิธี C มีพฤติกรรมเป็นสารแม่เหล็กแบบเฟอร์โร (ferromagnetic) โดยมีค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (M_s) เท่ากับ 63.2, 68.7 และ 52.2 emu/g ตามลำดับ (ตารางที่ 1) แม้จะมีค่าต่ำกว่าค่า M_s ของแมกนีไทซ์บริสุทธิ์ (93

emu/g) (Iida et al., 2007) โดยคาดว่าจะเกิดแมกนีไมต์ร่วมด้วยในการสังเคราะห์

อัตราส่วนระหว่างค่าแมกนีไทเซชันตกค้างอิมิตัวต่อค่าแมกนีไทเซชันอิมิตัว (M_r/M_s) และค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก (coercivity, H_c) ของสารสังเคราะห์พบว่ามีความค่ามากและใกล้เคียงกันทั้ง 3 วิธี (ตารางที่ 1) บ่งชี้ว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธี มีลักษณะหรือชนิดของโดเมนแม่เหล็ก (magnetic domain) ชนิดเดียวกัน คือ Unstable Single Domain (USD) หรือที่เรียกว่าสภาพแม่เหล็กพาราแมกเนติก (superparamagnetic, SP) เป็นส่วนใหญ่ และมีบางส่วนที่มีลักษณะโดเมนแบบ Stable Single Domain (SSD) (Dunlop et al., 1997) อย่างไรก็ตาม ค่า critical size ของ SP อยู่ที่ประมาณ 30 nm ส่วนของ SSD จะอยู่ที่ประมาณ 50 nm (Dunlop et al., 1973) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสารแม่เหล็กสังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธี มีลักษณะโดเมนเป็นแบบ SP ที่อุณหภูมิห้อง และจากค่า k พบว่าสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี C ด้วยกระบวนการโซล-เจล จะมีสัดส่วนของอนุภาค SP มากกว่าสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A และ วิธี B ขณะที่สารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี B จะมีสัดส่วนของอนุภาค SSD มากกว่าอีกสองวิธี

4. ผลการเหนี่ยวนำอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดไอโซเทอร์มัล

จากกราฟการเหนี่ยวนำ IRM (รูปที่ 3) พบว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธี แสดงความเป็นสารแม่เหล็กชนิดเฟอร์โร ชนิดอ่อน (soft) เนื่องจากสามารถเหนี่ยวนำ IRM จนถึงค่าอิมิตัว (SIRM) ได้ง่าย โดยมีค่า SIRM เป็น 9.194, 16.210 และ 5.918 A/m สำหรับวิธี A วิธี B และ วิธี C ตามลำดับ โดยสารแม่เหล็กสังเคราะห์ที่มีสภาพโดเมนแบบ SP อาจจะมีการสลายตัวไปก่อนวัดการเหนี่ยวนำ IRM (เนื่องจากระยะเวลานับจากเวลาเหนี่ยวนำถึงเวลาวัด IRM ห่างกันประมาณ 5 นาที) ดังนั้นค่า IRM ที่วัดได้จึงแสดงถึงสมบัติของสัดส่วนของอนุภาคแม่เหล็กที่อยู่ในสภาพโดเมนแบบ SSD



รูปที่ 3 การเหนี่ยวนำ IRM ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี A, B และ C

ตารางที่ 1 ค่าพื้นที่ผิว ขนาดอนุภาค ค่า k และสมบัติฮิสเตอรีซิสแม่เหล็กของสารแม่เหล็กที่เตรียมด้วยวิธี A, B และ C

วิธี	As (m^2g^{-1})	d_{BET} (nm)	d_{XRD} (nm)	k (μSI)	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (G)	Mr/Ms
A	104.49	11.48	12.7	69986.6	63.2	2.4	34.0	0.0387
B	114.22	10.50	12.7	78608.4	68.7	2.2	27.6	0.0325
C	106.50	11.26	12.2	113207.5	52.2	1.3	21.1	0.0258

โดยที่

As คือ พื้นที่ผิว (specific surface area)

d_{BET} คือ particle size ที่วิเคราะห์ตามวิธี ของ BET

d_{XRD} คือ crystallite size ที่คำนวณจาก XRD

k คือ สภาวะปรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้น

Ms คือ Saturation magnetization

Mr คือ Remanent magnetization

Hc คือ Coercivity

5. ผลการลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้าง IRM ด้วยพลังงานความร้อน

ผลการวิเคราะห์กราฟการลบล้าง IRM ด้วยความร้อนพบว่า สารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A น่าจะเป็นแมกนีไทต์ เนื่องจากมีค่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature : T_c) ในช่วง $580 - 600^\circ\text{C}$ (รูปที่ 4) ซึ่งเป็นค่า T_c ของแมกนีไทต์ นอกจากนั้น ค่า k ของสารระหว่างการเผามีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเทียบกับค่า k ของสารก่อนเผา (ตารางที่ 1 รูปที่ 5) จึงสรุปได้ว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A เป็นแมกนีไทต์ตั้งแต่ก่อนนำมาเผา โดยอาจมีบางส่วนเกิดการออกซิไดซ์ของแมกนีไทต์ (SP) ที่มีปนอยู่

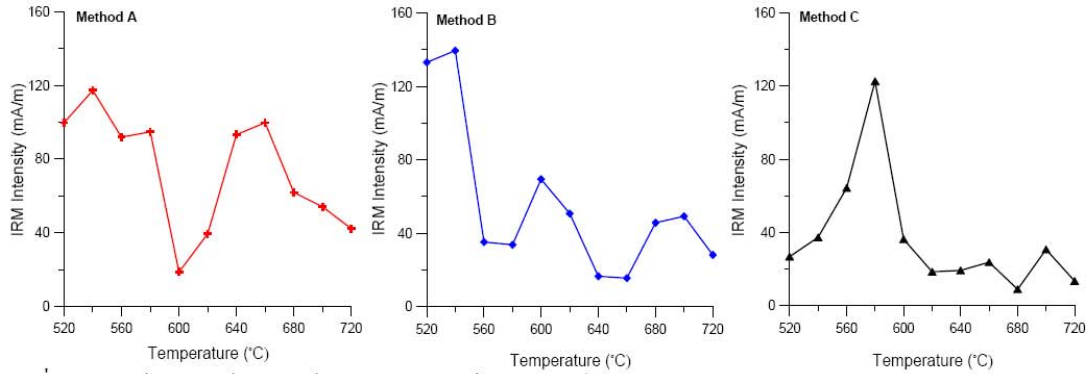
เกิดเป็นแมกนีไทต์ (SP) และเปลี่ยนเป็นแมกนีไทต์ (SSD) ค่า IRM ที่เหลืออยู่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 675°C น่าจะแสดงถึงเฟสของ $\alpha\text{-Fe}$ ที่มีค่า T_c 765°C (Dunlop et al., 1997)

กรณีสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี B ผลการวิเคราะห์กราฟการลบล้าง IRM ด้วยความร้อนพบว่า น่าจะเป็นแมกนีไทต์ เนื่องจากพบว่ามี T_c ประมาณ 560°C (รูปที่ 4) และค่า k ของสารมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเทียบกับค่า k ของสารก่อนเผา (ตารางที่ 1 รูปที่ 5) โดยมีอนุภาคขนาดใหญ่ของแมกนีไทต์ (SSD) ในสัดส่วนที่มากพอสมควร ค่า IRM ที่เหลืออยู่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 675°C น่าจะแสดงถึงเฟสของ $\alpha\text{-Fe}$ ที่มีค่า T_c 765°C (Dunlop et al., 1997)

ส่วนสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี C พบว่าน่าจะเป็นแมกนีไทต์ที่เกิดจากแมกนีไทต์ (SP) ที่เป็นสารสังเคราะห์เดิมที่มีอยู่มากเมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธี C แต่เกิดการออกซิไดซ์กลายเป็นแมกนีไทต์ (SP) ในระหว่างการเผา โดยสังเกตจากค่า k ของสารก่อนเผามีค่าสูงมากกว่าค่า k ของสารหลังเผา (ตารางที่ 2 รูปที่ 5) ค่า IRM ที่เหลืออยู่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 675°C น่าจะแสดงถึงเฟสของ $\alpha\text{-Fe}$ เช่นเดียวกัน



PMO55-7



รูปที่ 4 การลบล้าง IRM ด้วยความร้อนของสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี A, B และ C

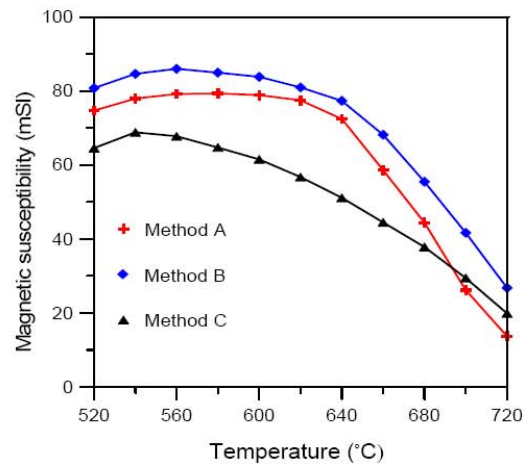
6. การลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM และ TRM ด้วยสนามแม่เหล็กสลับ

พบว่าสนามแม่เหล็กสลับขนาด 30 mT สามารถลบล้าง IRM ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์จากวิธี A, B และ C ได้เกือบทั้งหมด (รูปที่ 6) แสดงว่าสารแม่เหล็กสังเคราะห์ที่จัดขึ้นประกอบด้วยสารแม่เหล็กชนิด “อ่อน” เช่น แมกนีไทต์ (SP-SSD) และแมกนีไมต์ (SP-SSD) โดยไม่มีสารแม่เหล็กชนิด “แข็ง”(hard) เช่น ฮีมาไทต์ (hematite, α -Fe₂O₃)

ค่าสนามลบล้างกึ่งกลาง (Median Destructive Field, MDF) ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์ด้วยวิธี A, B และ C มีค่าประมาณ 12.5, 10 และ 7.5 mT ตามลำดับ แสดงถึงสัดส่วนของอนุภาค SSD ต่อ SP นั่นคือสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A และวิธี B มีสัดส่วนของอนุภาค SSD สูงกว่าในสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี C ซึ่งสัมพันธ์กับค่า k และ crystallite size ที่บ่งชี้ว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี C แสดงพฤติกรรมเป็น SP สูงสุด

ส่วนผลการลบล้าง TRM พบว่าสารแม่เหล็กสังเคราะห์จากวิธี A วิธี B และ วิธี C มีค่าแมกนีไทเซชันตกค้าง TRM ที่มีความแข็งแรงมากกว่า IRM ทั้งนี้เนื่องจาก TRM เกิดโดยการเหนี่ยวนำขึ้นที่อุณหภูมิสูงทำให้สารสังเคราะห์เดิมถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย เช่น กรณีที่ 1 อนุภาค SP เปลี่ยนสภาพเป็นอนุภาค SSD ที่คงทนต่อ

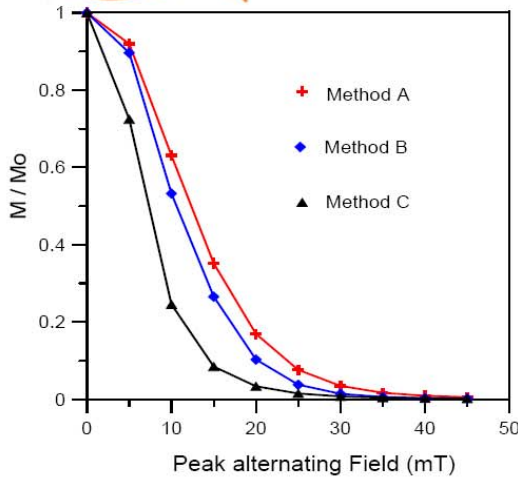
สนามแม่เหล็กลบล้างที่สูงขึ้น และกรณีที่ 2 แมกนีไทต์และแมกนีไมต์ เกิดการออกซิไดซ์กลายเป็นฮีมาไทต์ ซึ่งเป็นสารแม่เหล็กชนิดแข็ง (hard magnetic) ที่สามารถคงทนต่อสนามลบล้างระดับ 100 mT (รูปที่ 7) แสดงให้เห็นว่าสารแม่เหล็กสังเคราะห์ที่จัดขึ้นจากทั้ง 3 วิธี มีการแปรสภาพเมื่อผ่านการเผา เกิดองค์ประกอบของ hard magnetic ขึ้นในสาร เรียงจากน้อยไปมากคือ วิธี A วิธี C และ วิธี B ตามลำดับ



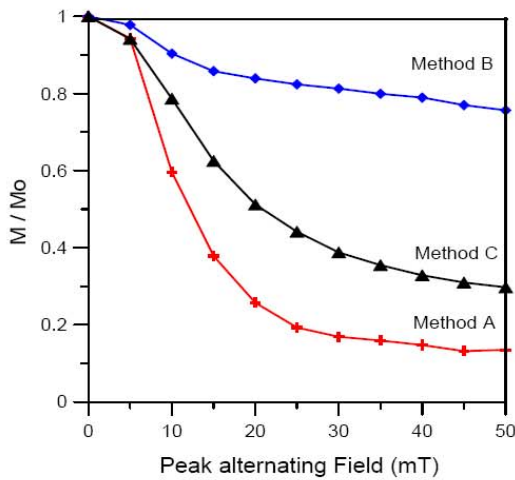
รูปที่ 5 การเปลี่ยนแปลงของค่า k ในระหว่างการลบล้าง IRM ด้วยความร้อน ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี A, B และ C



PMO55-8



รูปที่ 6 การลบสิ่ง IRM ด้วยสนามแม่เหล็กสลับ 0-100 mT ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี A, B และ C



รูปที่ 7 การลบสิ่ง TRM ด้วยสนามแม่เหล็กสลับ 0-100 mT ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี A, B และ C

สรุปผลการวิจัย

จากการวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้นพบว่าอุณหภูมิต่ำที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยวิธีโซล-เจล คืออุณหภูมิ 400°C ขนาดผลึก (crystallite size) ที่คำนวณจากเทคนิค XRD และขนาดอนุภาคที่คำนวณจากเทคนิค BET มีค่าใกล้เคียงกัน โดยมีค่าประมาณ 11-12 nm และจากการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคแม่เหล็กนาโนสังเคราะห์โดยใช้เทคนิคฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กร่วมกับการวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้น และการทดสอบการเหนี่ยวนำและการลบสิ่งอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดไอโซเทอร์มัล (IRM) และชนิดเทอร์มัล (TRM) พบว่า สารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A เป็นแมกนีไทต์ วิธี B เป็นแมกนีไทต์ และวิธี C เป็นแมกนีไทต์ และมีแนวโน้มเกิดร่วมกันทั้งสองชนิดจากกระบวนการออกซิเดชัน ลักษณะโดเมนแม่เหล็กส่วนใหญ่ของสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธีมีสภาพแม่เหล็กพาราแมกเนติก (SP) และมีบางส่วนเป็นโดเมนเดี่ยวเสถียร (SSD) ที่อุณหภูมิต่ำ โดยสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี C มีสัดส่วนของ SP ในสัดส่วนที่สูงกว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A และวิธี B

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (ศน.) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) สำหรับทุนสนับสนุนการวิจัยในครั้งนี้ และขอขอบคุณหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ด้านสถานที่และอุปกรณ์ที่จำเป็นในการทำปฏิบัติการ ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่อนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องทดสอบสมบัติทางแม่เหล็ก



เอกสารอ้างอิง

- Dunlop, DJ. 1973. Superparamagnetic and single-domain threshold size in magnetite. *J. Geophys. Res.* 78(11), 1780-1793.
- Dunlop, DJ., Ozdemir, O. 1997. *Rock Magnetism, Fundamentals and Frontiers*, Cambridge University Press. 573.
- Dutz, S., Hergt, R., Murbe, J., Muller, R., Zeisberger, M., Andra, W., Topfer, J., Bellemann, ME. 2007. Hysteresis losses of magnetic nanoparticle powders in the single domain size range. *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 308:305-312.
- Gupta, AK., Gupta, M. 2005. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *J. Biomaterials.* 26:3995-4021.
- Iida, H., Takayanagi, K., Nakanishi, T., Osaka, T. 2007. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. *J. Colloid and Interface Science.* 314:274-280.
- Lv, B., Xu, Y., Wu, D., San, Y. 2008. Preparation and properties of magnetic iron oxide nanotubes. *J. Particuology.* 6:334-339.
- Murbe, J., Rechtenbach, A., Topfer, J. 2008. Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications. *J. Materials Chemistry and Physics.* 110:426-433.
- Oliveira, Luiz CA., Rios, Rachel VRA., Fabris, Jose D., Sapag, K., Garg, Vijayendra K., Lago, Rochel M. 2003. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *J. Applied Clay Science.* 22:169-177.
- Sun, YK., Ma, M., Zhang, Y., Gu, N. 2005. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite. *J. Colloids and Surface.* 245:15-19.
- Ventura, E., Nearing, NA., Norton, LD. 2001. Developing a magnetic tracer to study soil Erosion. *Catena.* 43: 277 – 291.
- Xu, J., Yang, H., Fu, W., Du, K., Sui, Y., Chen, J., Zeng, Y., Li, M., Zou, G. 2007. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method. *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 309:307-311.



ที่ ศช 0514.10/ ๐๙๖๗

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น
อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น 40002

3๐ เมษายน 2552

เรื่อง ตอบรับการส่งบทความวิจัยเพื่อตีพิมพ์ใน วารสารวิจัย มข. (ฉบับบัณฑิตศึกษา)

เรียน คุณชูศรี ชมเชย

ตามที่ท่านได้ส่งบทความวิจัย เรื่อง “ลักษณะเฉพาะด้านอำนาจแม่เหล็กตกค้างของอนุภาคแม่เหล็กนาโนสังเคราะห์ (Remanent Magnetization Characteristics of Synthetic Magnetic Nanoparticles)” เพื่อลงตีพิมพ์ในวารสารวิจัย มข. (ฉบับบัณฑิตศึกษา) นั้น บัณฑิตวิทยาลัยต้นฉบับของท่านผ่านการตรวจความถูกต้องทางวิชาการโดยกองบรรณาธิการ และผู้ทรงคุณวุฒิแล้ว และกองบรรณาธิการยินดีที่จะตีพิมพ์บทความของท่านลงใน วารสารวิจัย มข. (ฉบับบัณฑิตศึกษา) ปีที่ 9 ฉบับที่ 1 มกราคม-มีนาคม 2552

จึงเรียนมาเพื่อโปรดทราบ

ขอแสดงความนับถือ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อัญชลี ตัดตะวะศาสตร์)
บรรณาธิการ วารสารวิจัย มข. (ฉบับบัณฑิตศึกษา)โทร. 0-4320-2420 ต่อ 29
โทรสาร 0-4320-2421
เจ้าของเรื่อง หมายึก พระชัย

ลักษณะเฉพาะด้านอำนาจแม่เหล็กตกค้างของอนุภาค แม่เหล็กนาโนสังเคราะห์

Remanent Magnetization Characteristics of Synthetic Magnetic Nanoparticles

นุชรีย์ ชมเชย (Nucharee Chomchoey) * ดร. ไตรภพ ผ่องสุวรรณ (Dr. Tripob Bhongsuwan) **

ดร.ณิ ผ่องสุวรรณ (Darunee Bhongsuwan) ***

บทคัดย่อ

สังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนจาก 3 วิธี ได้แก่ การตกตะกอนร่วมของสารละลาย FeSO_4 กับ FeCl_3 (วิธี A) การตกตะกอนร่วมของสารละลาย FeCl_2 กับ FeCl_3 (วิธี B) และ กระบวนการโซล-เจล (วิธี C) จากค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้นของสารพบว่าอุณหภูมิ 400°C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจล ลักษณะเฉพาะทางแม่เหล็กตรวจสอบโดยการวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก การศึกษาสมบัติฮิสเตอร์ซิสแม่เหล็ก การเหนี่ยวนำและการลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดไอโซเทอร์มัล (IRM) และชนิดเทอร์มัล (TRM) พบว่าที่อุณหภูมิห้องสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธี แสดงสมบัติของโดเมนแม่เหล็กพาราอิมิตเป็นส่วนใหญ่ โดยมีโดเมนเดี่ยวเสถียรผสมเล็กน้อย สารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจลจะมีสัดส่วนของอนุภาคแม่เหล็กพาราอิมิตมากกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles were synthesized by three methods, namely, precipitation of ferrous sulfate/ferric chloride solution (Method A), precipitation of ferrous/ferric chloride solution (Method B), and sol-gel process (Method C). The magnetic susceptibility of synthetic particles prepared by sol-gel process showed that the annealing temperature of 400°C was the optimum. Characterizations of the synthetic magnetic nanoparticles by using the measurement of the initial magnetic susceptibility, magnetic hysteresis, acquisition of the isothermal remanent magnetization (IRM) and thermoremanent magnetization (TRM), AF and thermal demagnetization of TRM and IRM showed that at room temperature, the synthetic magnetic nanoparticles prepared from the three methods were in the range of

* มหบัณฑิต หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

** รองศาสตราจารย์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

*** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ หลักสูตรวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

unstable single domain state or superparamagnetic with small amount of the stable single domain particles. The magnetic nanoparticles prepared by the sol-gel gave a higher proportion of superparamagnetic particles than those from co-precipitation routes.

คำสำคัญ : อำนาจแม่เหล็กตกค้าง ฮีสเทอรีซิสแม่เหล็ก แม่เหล็กพาราแมกเนติก

Key Words : Remanent magnetization, Magnetic hysteresis, Superparamagnetic

บทนำ

อนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนเมตร (MNPs : magnetic nanoparticles) ได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนมาประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เช่น ด้านการแพทย์ มีการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนมาใช้เป็นสารนำวิถีควบคุมการนำส่งยา (drug delivery) การรักษามะเร็งด้วยความร้อน (magnetic hyperthermia) เพิ่มความคมชัดในการถ่ายภาพ MRI (magnetic resonance imaging) (Gupta et al., 2005) ด้านสิ่งแวดล้อมมีการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนเป็นวัสดุร่วมในการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสีย (Oliveira et al., 2003) หรือใช้เป็นตัวติดตามศึกษาการชะล้างของดิน (Ventura et al., 2001) นอกจากนี้พบว่ามีการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนมาใช้กันอย่างกว้างขวางในวงการอิเล็กทรอนิกส์ โดยใช้เป็นตัวกลางบันทึกข้อมูลในอุปกรณ์บันทึกข้อมูลเชิงแม่เหล็ก (magnetic record) เช่น เทปบันทึกภาพและเสียง ดิสเก็ตบันทึกข้อมูลคอมพิวเตอร์ เป็นต้น

กระบวนการสังเคราะห์รวมถึงเงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์ และการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคแม่เหล็กนาโนจึงมีความสำคัญ เพราะส่งผลโดยตรงต่อขนาดอนุภาค โครงสร้างผลึก สมบัติทางแม่เหล็ก ฯลฯ ดังนั้นจึงพบว่ามีงานวิจัยที่รายงานเกี่ยวกับวิธีการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนหลายวิธี โดยส่วนใหญ่เน้นการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กให้มีขนาดอนุภาคเล็กมากๆ (เล็กกว่า 30 นาโนเมตร) และมีสมบัติแม่เหล็กแบบพาราแมกเนติก (superparamagnetism)

กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่นิยมมากวิธีหนึ่งคือวิธีการตกตะกอนร่วมของ ferrous iron (Fe^{2+}) กับ ferric iron (Fe^{3+}) ในสารละลายเบส และสัดส่วนโมล $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ เท่ากับ 1 : 2 เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน เนื่องจากให้ขนาดอนุภาคในช่วง 2-20 นาโนเมตร (Iida et al., 2007) นอกจากนี้ค่าความเป็นกรดเบสของสารละลายและอุณหภูมิที่ใช้ในการตกตะกอนเป็นปัจจัยสำคัญที่ต้องคำนึงถึง (Murbe et al., 2008) โดยงานวิจัยส่วนใหญ่จะควบคุมการเกิดปฏิกิริยาในสุญญากาศและเติมสารลดแรงตึงผิว ตัวเติมออกซิเจน ตัวลดออกซิเจน หรือสารที่ช่วยในการกระจายตัว เพื่อลดขนาดอนุภาคและเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไปประยุกต์ใช้

กระบวนการโซล-เจล ก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน เนื่องจากสารที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 30 นาโนเมตร และมีความบริสุทธิ์สูง แต่สารที่สังเคราะห์ได้ต้องผ่านกระบวนการเผาในสุญญากาศเพื่อเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร ดังนั้นอุณหภูมิในการเผาก็เป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อขนาดอนุภาคและสมบัติเฉพาะของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ขึ้น (Xu et al., 2007)

งานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีตกตะกอนร่วมและวิธีโซล-เจล ในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน โดยเน้นการศึกษาลักษณะเฉพาะของสารที่สังเคราะห์ด้วยการศึกษาอำนาจแม่เหล็กตกค้างของสารในสภาวะต่างๆ ร่วมกับการศึกษาสมบัติฮีสเทอรีซิสแม่เหล็กที่นิยมใช้กันอยู่ในปัจจุบัน

วัตถุประสงค์

เพื่อสังเคราะห์และศึกษาลักษณะเฉพาะทางแม่เหล็กของอนุภาคแม่เหล็กนาโน

อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

งานวิจัยนี้ใช้เงื่อนไขในการสังเคราะห์ 3 วิธี คือ

วิธี A ละลาย 14 mmol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ และ 28 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ในน้ำกลั่น 400 ml หยด 5M NaOH ปริมาตร 100 ml (0.05 ml/s) (pH 13) อุณหภูมิในการตกตะกอนเท่ากับ 70°C ทำการทดลองในอ่างควบคุมอุณหภูมิ กวนผสมอย่างสม่ำเสมอ (450 rpm) นำตะกอนที่ได้มากรองด้วยกระดาษกรอง ล้างด้วยน้ำกลั่น และอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

วิธี B ทำการทดลองในลักษณะเดียวกับ วิธี A แต่ใช้ ferrous iron คือ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ แทน $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้ 0.01 mol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ 0.02 mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น

วิธี C (Sol-gel process) ละลาย $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.2 mol ใน ethylene glycol 100 ml ที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง กวนผสมจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน (sol) ปรับอุณหภูมิเป็น 80°C หลังจากสารเปลี่ยนสถานะเป็น gel นำไปอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำสารที่ได้มาเผาโดยการแปรค่าอุณหภูมิเผาเป็น 300, 400 และ 500°C ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสปลอมปนของสารศึกษาโดยใช้เครื่อง X-ray diffraction (XRD, Rigaku, D/Max-RA, Japan) ขนาดผลึก (crystallite size) และขนาดอนุภาคศึกษาโดยใช้วิธี X-ray line broadening ร่วมกับเทคนิคของ Brunauer-Emmett-Teller : BET (Coulter, SA3100, USA) คุณสมบัติเฉพาะทางแม่เหล็กศึกษาโดยวิธีการทำฮีสเตอร์ซิสแม่เหล็กด้วย Vibrating Sample Magnetometer (VSM, Lakeshore, 7400, USA) โดยทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง วัดค่าสภาพรับไว้ได้ทาง

แม่เหล็กตั้งต้น (ค่า k) ด้วยเครื่องวัดสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก Spinning Kappabridge (KLY-3S, AGICO, Czech Republic) ซึ่งมีความไวในระดับ 10^{-8} SI และใช้เครื่องวัดแมกนีโทเซนซิงตักต่างแบบ Spinner magnetometer (JR-6, AGICO, Czech Republic) ในการเหนี่ยวนำอำนาจแม่เหล็กตักต่างชนิดไอโซเทอร์มัล (IRM) และชนิดเทอร์มัล (TRM) การลบล้างอำนาจแม่เหล็กตักต่างศึกษาโดยใช้เครื่องลบล้างอำนาจแม่เหล็กตักต่างชนิดใช้ความร้อน (Magnetic measurement, MMTD 18, UK) ร่วมกับเครื่องลบล้างอำนาจแม่เหล็กตักต่างชนิดสนามแม่เหล็กสลับ (Molspin, AC Shielded demagnetizer, UK)

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

1. ผลการวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้น

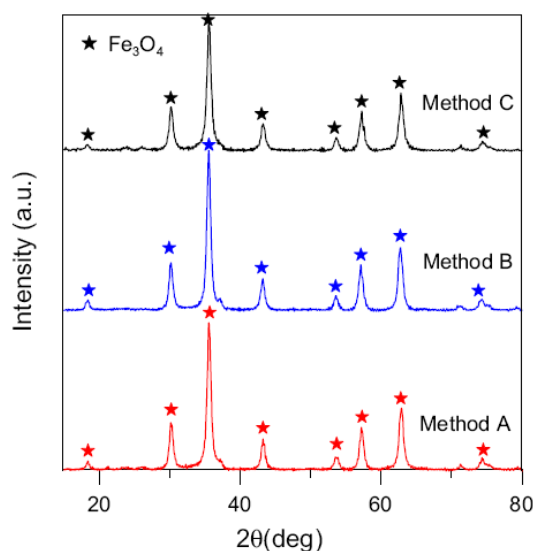
จากการวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้นของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A วิธี B และวิธี C ที่อุณหภูมิเผา 300, 400 และ 500°C พบว่ามีค่า k เท่ากับ 69866.0, 78608.4, 4353.0, 113207.5 และ 81776.7 μSI ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่สูงมากสามารถสรุปได้ว่าสารสังเคราะห์ดังกล่าวเป็นสารแม่เหล็ก หากพิจารณาเฉพาะสารที่สังเคราะห์โดยวิธี C จะพบว่าที่อุณหภูมิเผา 300 และ 500°C สารจะมีค่า k น้อยกว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400°C มาก ดังนั้นในลำดับต่อไปผู้วิจัยจะแสดงผลการทดสอบสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี C เฉพาะที่อุณหภูมิเผา 400°C เท่านั้น

(หมายเหตุ ค่า k คือ สภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (magnetic susceptibility) ไม่มีหน่วยในระบบ SI, μSI คือ $\times 10^{-6}\text{SI}$)

2. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD

ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าสารแม่เหล็กสังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธี แสดงแบบฉบับ XRD ของ magnetite (Fe_3O_4) (PDF # 019-0629)

(รูปที่ 1) ที่ค่อนข้างบริสุทธิ์ หรือหากมีมลทินอื่นก็มีในปริมาณน้อย จนไม่สามารถแสดงแบบฉบับ XRD ของสารมลทินนั้นได้ หรืออาจเป็นสารอื่นที่มีแบบฉบับ XRD คล้ายกับของ magnetite เนื่องจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD อาจมีขีดจำกัดที่ไม่สามารถวิเคราะห์แยกสารที่มีแบบฉบับ XRD เหมือนกันได้ เช่น กรณีสารแม่เหล็กแมกนีไทต์ (magnetite, Fe_3O_4) และแมกฮีไมต์ (maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) เป็นต้น (Lv et al., 2008) อย่างไรก็ตามสารแม่เหล็กทั้ง 2 ชนิด อาจเกิดร่วมกันในการสังเคราะห์ครั้งนี้ก็เป็นได้



รูปที่ 1 แบบฉบับ XRD สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี A, B และ C

จากข้อมูลเชิงเลขแสดงแบบฉบับ XRD ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธีสามารถคำนวณหาขนาดผลึก (crystallite size) โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ในสมการที่ (1) ด้วยวิธี X-ray line broadening (Sun et al., 2007)

$$d_{XRD} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

โดยที่

d_{XRD} คือ crystallite size ที่คำนวณจาก XRD (นาโนเมตร)

K คือค่าคงที่ขึ้นกับขนาดและรูปร่างของเม็ดผลึก ($K \sim 0.90$)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้ (กรณีนี้คือ Cu, $K_{\alpha 1}$ เท่ากับ 0.154059 นาโนเมตร)

B คือ full width at half maximum (FWHM) เนื่องจากขนาดของผลึก

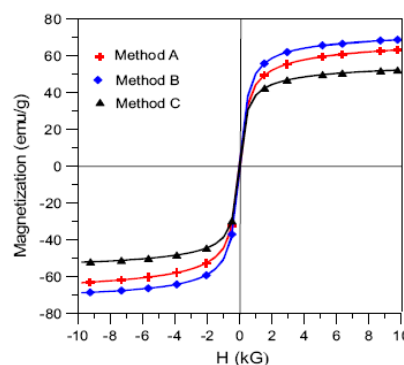
θ_B คือ มุมการเลี้ยวเบน

พบว่าสารแม่เหล็กจากทั้ง 3 วิธี มีขนาดผลึกประมาณ 12 nm ซึ่งมีขนาดใกล้เคียงกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller : BET (Dutz et al., 2007) โดยสมการที่ (2)

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho A_s} \quad (2)$$

(เมื่อ ρ คือ ความหนาแน่น และ A_s คือ พื้นที่ผิว) ซึ่งมีขนาดอนุภาค ประมาณ 11 nm (ตารางที่ 1) สอดคล้องกับงานวิจัยที่ระบุว่า ขนาดผลึก และขนาดอนุภาคจะมีค่าใกล้เคียงกันในกรณีที่อนุภาคมีขนาดเล็กกว่า 40 nm (Murbe et al., 2007)

3. ผลการทดสอบสมบัติฮิสเทอรีซิสแม่เหล็ก



รูปที่ 2 วงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ของสารแม่เหล็ก สังเคราะห์ตามวิธี A, B และ C

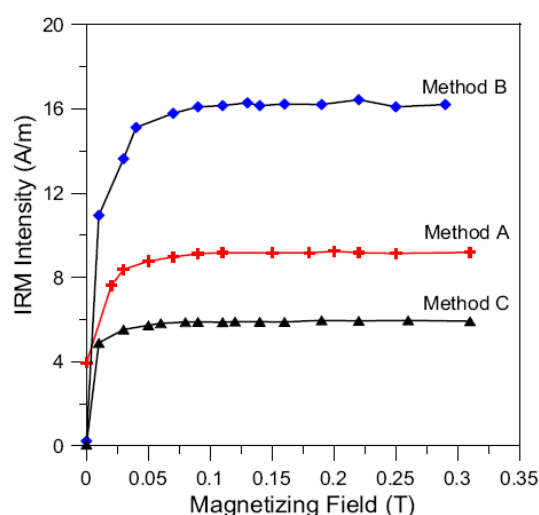
จากกราฟฮิสเตอร์ีซิสแม่เหล็ก (รูปที่ 2) แสดงให้เห็นว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วย วิธี A วิธี B และ วิธี C มีพฤติกรรมเป็นสารแม่เหล็กแบบเฟอร์โร (ferromagnetic) โดยมีค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (Ms) เท่ากับ 63.2, 68.7 และ 52.2 emu/g ตามลำดับ (ตารางที่ 1) แม้จะมีค่าต่ำกว่าค่า Ms ของแมกนีไทซ์บริสุทธิ์ (93 emu/g) (Iida et al., 2007) โดยคาดว่าจะเกิดแมกนีไต์ร่วมด้วยในการสังเคราะห์

อัตราส่วนระหว่างค่าแมกนีไทเซชันตกค้างอิ่มตัว ต่อค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (M_r/M_s) และค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก (coercivity, H_c) ของสารสังเคราะห์ พบว่ามีค่าต่ำมากและใกล้เคียงกันทั้ง 3 วิธี (ตารางที่ 1) บ่งชี้ว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธี มีลักษณะหรือชนิดของโดเมนแม่เหล็ก (magnetic domain) ชนิดเดียวกัน คือ Unstable Single Domain (USD) หรือ ที่เรียกว่าสภาพแม่เหล็กพาราอิมิต (superparamagnetic, SP) เป็นส่วนใหญ่ และมีบางส่วนที่มีลักษณะโดเมนแบบ Stable Single Domain (SSD) (Dunlop et al., 1997) อย่างไรก็ตาม ค่า critical size ของ SP อยู่ที่ประมาณ 30 nm ส่วนของ SSD จะอยู่ที่ประมาณ 50 nm (Dunlop et al., 1973) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสารแม่เหล็กสังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธี มีลักษณะโดเมนเป็นแบบ SP ที่อุณหภูมิห้อง และจากค่า k พบว่าสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี C ด้วยกระบวนการโซล-เจล จะมีสัดส่วนของอนุภาค SP มากกว่าสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A และ วิธี B ขณะที่สารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี B จะมีสัดส่วนของอนุภาค SSD มากกว่าอีกสองวิธี

4. ผลการเหนี่ยวนำอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดไอโซเทอร์มัล

จากกราฟการเหนี่ยวนำ IRM (รูปที่ 3) พบว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธี แสดงความเป็นสารแม่เหล็กชนิดเฟอร์โร ชนิดอ่อน (soft)

เนื่องจากสามารถเหนี่ยวนำ IRM จนถึงค่าอิ่มตัว (SIRM) ได้ง่าย โดยมีค่า SIRM เป็น 9.194, 16.210 และ 5.918 A/m สำหรับวิธี A วิธี B และ วิธี C ตามลำดับ โดยสารแม่เหล็กสังเคราะห์ที่มีสภาพโดเมนแบบ SP อาจจะมีการสลายตัวไปก่อนวัดการเหนี่ยวนำ IRM (เนื่องจากระยะเวลานับจากเวลาเหนี่ยวนำถึงเวลาวัด IRM ห่างกันประมาณ 5 นาที) ดังนั้นค่า IRM ที่วัดได้จึงแสดงถึงสมบัติของสัดส่วนของอนุภาคแม่เหล็กที่อยู่ในสภาพโดเมนแบบ SSD



รูปที่ 3 การเหนี่ยวนำ IRM ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี A, B และ C

5. ผลการลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้าง IRM ด้วยพลังงานความร้อน

ผลการวิเคราะห์กราฟการลบล้าง IRM ด้วยความร้อนพบว่า สารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A น่าจะเป็นแมกนีไต์ เนื่องจากมีค่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature : T_c) ในช่วง 580 - 600°C (รูปที่ 4) ซึ่งเป็นค่า T_c ของแมกนีไต์ นอกจากนั้นค่า k ของสารระหว่างการเผามีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเทียบกับค่า k ของสารก่อนเผา (ตารางที่ 1 รูปที่ 5) จึงสรุปได้ว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A เป็นแมกนีไต์ตั้งแต่ก่อนนำมาเผา

โดยอาจมีบางส่วนเกิดการออกซิไดซ์ของแมกนีไทต์ (SP) ที่มีปนอยู่ เกิดเป็นแมกนีไมต์ (SP) และเปลี่ยนเป็นแมกนีไมต์ (SSD) ค่า IRM ที่เหลืออยู่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 675 °C น่าจะแสดงถึงเฟสของ α -Fe ที่มีค่า T_c 765 °C (Dunlop et al., 1997)

กรณีสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี B ผลการวิเคราะห์กราฟการลบล้าง IRM ด้วยความร้อนพบว่า น่าจะเป็นแมกนีไทต์ เนื่องจากพบว่ามี T_c

ประมาณ 560 °C (รูปที่ 4) และค่า k ของสารมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเทียบกับค่า k ของสารก่อนเผา (ตารางที่ 1 รูปที่ 5) โดยมีอนุภาคขนาดใหญ่ของแมกนีไทต์ (SSD) ในสัดส่วนที่มากพอสมควร ค่า IRM ที่เหลืออยู่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 675 °C น่าจะแสดงถึงเฟสของ α -Fe ที่มีค่า T_c 765 °C (Dunlop et al., 1997)

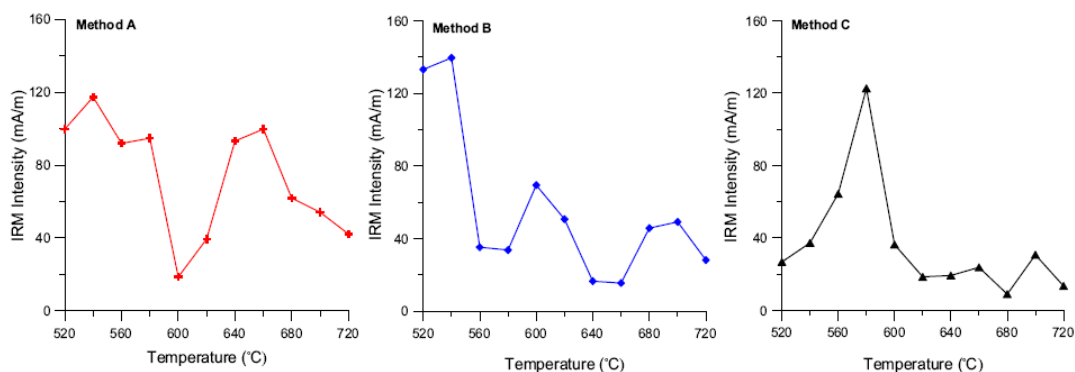
ตารางที่ 1 ค่าพื้นที่ผิว ขนาดอนุภาค ค่า k และสมบัติฮิสเตอร์ซิสแม่เหล็กของสารแม่เหล็กที่เตรียมด้วยวิธี A, B และ C

วิธี	As (m^2g^{-1})	d_{BET} (nm)	d_{XRD} (nm)	k (μSI)	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (G)	Mr/Ms
A	104.49	11.48	12.7	69986.6	63.2	2.4	34.0	0.0387
B	114.22	10.50	12.7	78608.4	68.7	2.2	27.6	0.0325
C	106.50	11.26	12.2	113207.5	52.2	1.3	21.1	0.0258

โดยที่

- As คือ พื้นที่ผิว (specific surface area)
- d_{BET} คือ particle size ที่วิเคราะห์ตามวิธี ของ BET
- d_{XRD} คือ crystallite size ที่คำนวณจาก XRD
- k คือ สภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้น
- Ms คือ Saturation magnetization
- Mr คือ Remanent magnetization
- Hc คือ Coercivity

ส่วนสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี C พบว่าน่าจะเป็นแมกนีไมต์ที่เกิดจากแมกนีไทต์ (SP) ที่เป็นสารสังเคราะห์เดิมที่มีอยู่มากเมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธี C แต่เกิดการออกซิไดซ์กลายเป็นแมกนีไมต์ (SP) ในระหว่างการเผาโดยสังเกตจากค่า k ของสารก่อนเผามีค่าสูงมากกว่าค่า k ของสารหลังเผา (ตารางที่ 2 รูปที่ 5) ค่า IRM ที่เหลืออยู่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 675 °C น่าจะแสดงถึงเฟสของ α -Fe เช่นเดียวกัน



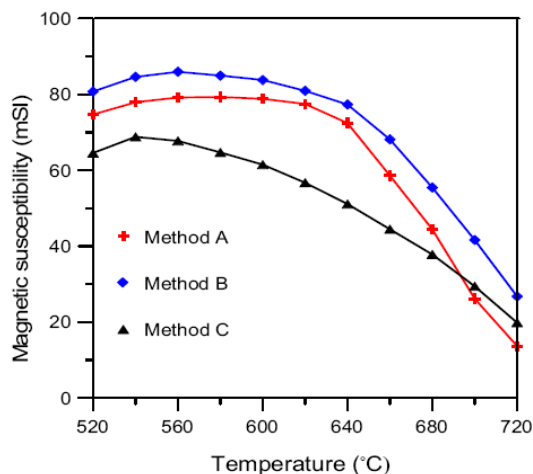
รูปที่ 4 การลบล้าง IRM ด้วยความร้อนของสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี A, B และ C

6. การลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM และ TRM ด้วยสนามแม่เหล็กสลับ

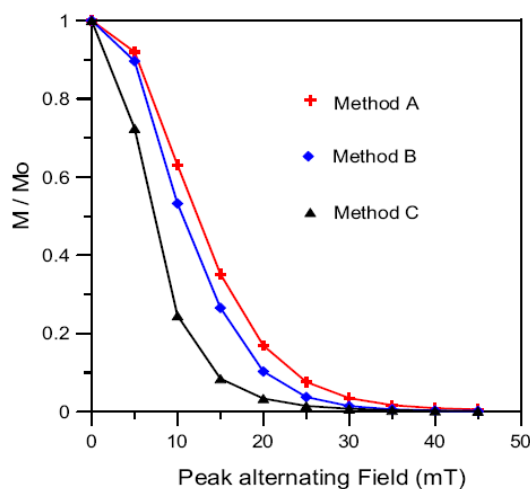
พบว่าสนามแม่เหล็กสลับขนาด 30 mT สามารถลบล้าง IRM ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์จากวิธี A, B และ C ได้เกือบทั้งหมด (รูปที่ 6) แสดงว่าสารแม่เหล็กสังเคราะห์ที่ติดตั้งประกอบด้วยสารแม่เหล็กชนิด อ่อนเช่น แมกนีไทต์ (SP-SSD) และแมกนีไมต์ (SP-SSD) โดยไม่มีสารแม่เหล็กชนิด “แข็ง” (hard) เช่น ฮีมาไทต์ (hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

ค่าสนามลบล้างกึ่งกลาง (Median Destructive Field, MDF) ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์ด้วยวิธี A, B และ C มีค่าประมาณ 12.5, 10 และ 7.5 mT ตามลำดับ แสดงถึงสัดส่วนของอนุภาค SSD ต่อ SP นั้นคือสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A และวิธี B มีสัดส่วนของ อนุภาค SSD สูงกว่าในสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี C ซึ่งสัมพันธ์กับค่า k และ crystallite size ที่บ่งชี้ว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี C แสดงพฤติกรรมเป็น SP สูงสุด

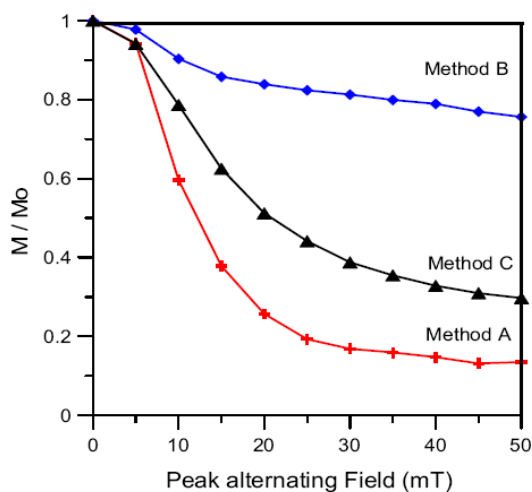
ส่วนผลการลบล้าง TRM พบว่าสารแม่เหล็กสังเคราะห์จากวิธี A วิธี B และ วิธี C มีค่าแมกนีไทเซชันตกค้าง TRM ที่มีความแข็งแรงมากกว่า IRM ทั้งนี้เนื่องจาก TRM เกิดโดยการเหนี่ยวนำขึ้นที่อุณหภูมิสูงทำให้สารสังเคราะห์เดิมถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย เช่น กรณีที่ 1 อนุภาค SP เปลี่ยนสภาพเป็นอนุภาค SSD ที่คงทนต่อสนามแม่เหล็กลบล้างที่สูงขึ้น และกรณีที่ 2 แมกนีไทต์และแมกนีไมต์เกิดการออกซิไดซ์กลายเป็นฮีมาไทต์ ซึ่งเป็นสารแม่เหล็กชนิดแข็ง (hard magnetic) ที่สามารถคงทนต่อสนามลบล้างระดับ 100 mT (รูปที่ 7) แสดงให้เห็นว่าสารแม่เหล็กสังเคราะห์ดั้งเดิมจากทั้ง 3 วิธี มีการแปรสภาพเมื่อผ่านการเผา เกิดองค์ประกอบของ hard magnetic ขึ้นในสาร เรียงจากน้อยไปมากคือ วิธี A วิธี C และ วิธี B ตามลำดับ



รูปที่ 5 การเปลี่ยนแปลงของค่า k ในระหว่างการลบล้าง IRM ด้วยความร้อน ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์ วิธี A, B และ C



รูปที่ 6 การลบล้าง IRM ด้วยสนามแม่เหล็กสลับ 0-100 mT ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี A, B และ C



รูปที่ 7 การลบล้าง TRM ด้วยสนามแม่เหล็กสลับ 0-100 mT ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี A, B และ C

สรุปผลการวิจัย

จากการวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้น พบว่าอนุภาคที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยวิธีโซล-เจล คืออนุภาค 400 °C ขนาดผลึก (crystallite size) ที่คำนวณจากเทคนิค XRD และขนาดอนุภาคที่คำนวณจากเทคนิค BET มีค่าใกล้เคียงกัน โดยมีค่าประมาณ 11-12 nm และจากการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคแม่เหล็กนาโนสังเคราะห์ โดยใช้เทคนิคฮิสเตอร์ซิสแม่เหล็กกับการวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้น และการทดสอบการเหนี่ยวนำและการลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดไอโซเทอร์มัล (IRM) และชนิดเทอร์มัล (TRM) พบว่าสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A เป็นแมกนีไทต์ วิธี B เป็นแมกนีไทต์ และวิธี C เป็นแมกนีไทต์ และมีแนวโน้มเกิดร่วมกันทั้งสองชนิดจากกระบวนการออกซิเดชัน ลักษณะโดเมนแม่เหล็กส่วนใหญ่ของสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธีมีสภาพแม่เหล็กพารายิ่งยวด (SP) และมีบางส่วนเป็นโดเมนเดี่ยวเสถียร (SSD) ที่อนุภาคห่อหุ้ม โดยสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์โดยวิธี C มีสัดส่วนของ SP

ในสัดส่วนที่สูงกว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A และวิธี B

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (ศน.) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) สำหรับทุนสนับสนุนการวิจัยในครั้งนี้ และขอขอบคุณหลักสูตรวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ด้านสถานที่และอุปกรณ์ที่จำเป็นในการทำปฏิบัติการ ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่อนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องทดสอบสมบัติทางแม่เหล็ก

เอกสารอ้างอิง

- Dunlop, DJ. 1973. Superparamagnetic and single-domain threshold size in magnetite. *J. Geophys. Res.* 78(11), 1780-1793.
- Dunlop, DJ., Ozdemir, O. 1997. *Rock Magnetism, Fundamentals and Frontiers*, Cambridge University Press. 573.
- Dutz, S., Hergt, R., Murbe, J., Muller, R., Zeisberger, M., Andra, W., Topfer, J., Bellemann, ME. 2007. Hysteresis losses of magnetic nanoparticle powders in the single domain size range. *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 308:305-312.
- Gupta, AK., Gupta, M. 2005. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *J. Biomaterials.* 26:3995-4021.
- Iida, H., Takayanagi, K., Nakanishi, T., Osaka, T. 2007. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. *J. Colloid and Interface Science.* 314:274-280.

- Lv, B., Xu, Y., Wu, D., San, Y. 2008. Preparation and properties of magnetic iron oxide nanotubes. *J. Particuology*. 6:334-339.
- Murbe, J., Rechtenbach, A., Topfer, J. 2008. Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications. *J. Materials Chemistry and Physics*. 110:426-433.
- Oliveira, Luiz CA., Rios, Rachel VRA., Fabris, Jose D., Sapag, K., Garg, Vijayendra K., Lago, Rochel M. 2003. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *J. Applied Clay Science*. 22:169-177.
- Sun, YK., Ma, M., Zhang, Y., Gu, N. 2005. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite. *J. Colloids and Surface*. 245:15-19.
- Ventura, E., Nearing, NA., Norton, LD. 2001. Developing a magnetic tracer to study soil Erosion. *Catena*. 43: 277 - 291.
- Xu, J., Yang, H., Fu, W., Du, K., Sui, Y., Chen, J., Zeng, Y., Li, M., Zou, G. 2007. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 309:307-311.



บันทึกข้อความ

ส่วนราชการ สถาบันวิจัยและพัฒนา มก. ฝ่ายประยุกต์และถ่ายทอดงานวิจัย โทร. 02-5795548,1368

ที่ ศธ 0513.12504 / 133 วันที่ 6 พฤษภาคม 2553

เรื่อง การเสนอเรื่องลงในวิทยาสารเกษตรศาสตร์

เรียน นายไตรภพ พอลลิวรรณ

ตามที่ท่านได้ส่งเรื่อง *Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles Synthesized by Oxidative Alkaline Hydrolysis of the Iron Powder*

เพื่อให้พิจารณาจัดพิมพ์เผยแพร่ในวิทยาสารเกษตรศาสตร์ สาขาวิทยาศาสตร์ นั้น

บัดนี้ คณะกรรมการได้พิจารณาเรื่องของท่านแล้ว และเห็นสมควรให้ตีพิมพ์ในวิทยาสารเกษตรศาสตร์ สาขาวิทยาศาสตร์ ปีที่ 44 ฉบับที่ 5 พ.ศ. 2553 ซึ่งกำลังดำเนินการพิมพ์อยู่

จึงเรียนมาเพื่อโปรดทราบ

(นางอรอรณ วงษ์วานิช)

เลขานุการคณะกรรมการจัดทำวิทยาสารเกษตรศาสตร์

Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles Synthesized by Oxidative Alkaline Hydrolysis of the Iron Powder

Nucharee Chomchoey^{1,3}, Darunee Bhongsuwan², Tripob Bhongsuwan^{3,*}

ABSTRACT

The black MNPs of magnetite (Fe_3O_4) were synthesized by oxidative alkaline hydrolysis of the atomized iron powder precursor. The synthesized particles prepared at different precipitation temperatures are characterized using X-ray powder diffraction (XRD), Brunauer–Emmett–Teller (BET), transmission electron microscopy (TEM). Their magnetic properties are examined using a vibrating sample magnetometer (VSM), measurement of the initial magnetic susceptibility, acquisition of the isothermal remanent magnetization (IRM) and AF demagnetization of the acquired IRM. The results showed that the sizes of MNPs depended upon the precipitation temperature, which affected the magnetic susceptibility, magnetic hysteresis properties and remanance properties of the synthesized MNPs. The maximum grain size, magnetic susceptibility and magnetic hysteresis properties were obtained from the MNPs synthesized at precipitation temperature 70°C . The MNPs prepared by this method exhibit cubo-octahedral structure with the average particle sizes of 25 - 70 nm. Room temperature magnetic hysteresis properties confirmed the ferromagnetic behavior of stable single domain particles with saturation magnetizations of 11.64 - 77.45 emu/g, remanent magnetization of 1.28 - 15.769 emu/g, and coercivity of 112.42 - 158.03 G.

Keyword : cubo-octahedral, magnetite, remanent magnetization, hysteresis properties, single domain.

1 M.Sc. student, Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, 90112.

2 Department of Material Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, 90112.

3 Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, 90112.

* Corresponding author, e-mail: tripop.b@psu.ac.th

INTRODUCTION

Magnetic nanoparticles (MNPs) have attracted much interest in their applications in various fields not only in the field of medical care such as drug delivery, magnetic hyperthermia and magnetic resonance imaging (Gupta *et al.*, 2004; Yu *et al.*, 2008; Kallumadil *et al.*, 2009) but also in the environment protection (Oliveira *et al.*, 2002; Wu *et al.*, 2005). The MNPs have widely been used as a magnetic recording material.

For such practical uses of the MNPs, particle sizes, magnetic properties, and surface properties of the nanoparticles are of great importance. These properties are reported to be influenced by the method of synthesis employed. MNPs have been prepared by various methods. Most studies were focused on the preparation of very small nano-size iron oxide particles with superparamagnetic (SPM) properties. In general, nanoparticles of iron oxides such as Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with the diameter in the range of 2 to 20 nm are prepared by the common co-precipitation of ferrous and ferric ions at the ratio of 1 : 2 in an alkaline medium (Sun. *et al.*, 2004; Dutz *et al.*, 2007; Mürbe *et al.*, 2008; Chomchoey *et al.*, 2009). Recently, sol-gel method has been developed for preparation of MNPs because of their good homogeneity and high purity (Chomchoey *et al.*, 2009). However, phase transformation in sol-gel method needs a vacuum oven that is not available in many laboratories and makes the method complicated and expensive for MNPs production.

In this paper we report a detailed investigation on the synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles by oxidative alkaline hydrolysis of the iron powder, characterization and magnetic properties of Fe_3O_4 particles of the single domain size ranges which are favorable for environment applications because of their high stability.

MATERIALS AND METHODS

Preparation of Ferrous precursor

A 12M HCl (analytical reagent) 100 ml was added into 20 g of iron powder AHC 100.29 contained in a 600 ml beaker. The mixture solution was heated on a hot plate until becoming turbid solution. The turbid mixture was further heated until it was dried. The obtained muddy solid was called the ferrous precursor and then used as the starting material to synthesize the MNPs.

Preparation of the MNPs

The MNPs were prepared by dissolving ferrous precursor 10 g in 300 ml distilled water. This starting clear solution was heated and controlled at 25°C until the end of process. A 0.5 mol NaOH and oxidizing agent were dissolved in 100 ml distilled water and the mixed solution was added drop-wise into the previous solution with the rate of 2.5 ml min⁻¹ and continuing stirred at 350 rpm until the pH of the solution raise to 13. The color of solution turned to black indicating the MNPs precipitates formed. The precipitates were filtered, rinsed with 500 ml distilled water, collected and then dried in an oven at 80°C for 3 hr in air. Similar processes were performed at various starting solution temperatures of 50, 70 and 90°C, respectively.

Characterization

The crystallographic structure of the as-synthesized MNPs was characterized by high resolution powder X-ray diffraction (XRD, D/Max-RA, Rigaku, Japan) analysis. The crystallite size was calculated from the XRD pattern using the Scherrer equation (Sun *et al.*, 2004)

$$d_{XRD} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

The equation uses the reference peak width at angle θ , where λ is the X-ray wavelength (1.54059 Å), B is the width of the XRD peak at half height and K is a shape factor, about 0.90 for magnetite and maghemite. The specific surface area of the powders was determined by the Brunauer–Emmett–Teller method (BET) (Coulter SA3100, USA). A mean particle size was estimated using the following equation:

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho A_s} \quad (2)$$

Where ρ is the density and A_s is the specific surface area of the powders (Dutz *et al.*, 2007; Mürbe *et al.*, 2008). The surface morphology and grain size of the powders was observed by Transmission electron microscopy (TEM, JEOL 2010, 200 kV, Japan)

Several magnetic properties of the synthesized MNPs were examined. The magnetic susceptibility of the MNPs was measured using a Spinning Kappabridge (KLY-3S, AGICO, Czech Republic) and Magnetic hysteresis properties at room temperature were measured using a vibrating sample magnetometer (VSM, Lakeshore 7400) with the inducing field sweeping from -10 to 10 kG. The

isothermal remanent magnetization (IRM) was progressively stepwise induced with a strong magnetic field of 0 – 1 Tesla and was measured at each inducing step using a spinner magnetometer (JR-6, AGICO, Czech Republic). The IRM acquisition curve of the MNPs can be useful to distinguish among (1) superparamagnetic (SPM), single-domain (SD) or multi-domain (MD) magnetic grains, and (2) the low and high coercivity magnetic components. For example, the IRM of a low coercivity magnetite (Fe_3O_4) reached the saturation at a low inducing field of 30 mT whereas the IRM of a high coercivity hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) did not saturate even at a high field of 1 T. The alternating field (AF) demagnetization tests of IRM of the MNP samples were performed using an AF Demagnetiser (Molspin, AC Shielded demagnetizer, UK). The AF demagnetization curve can be used to distinguish a high coercivity phase (i.e. hematite, goethite) that shall be co-precipitated with the low coercivity magnetite nano-particles if the preparation conditions are not appropriate.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Phase study and morphology

The X-ray diffraction patterns of all the samples synthesized at different precipitation temperatures are shown in Figure 1. All diffraction peaks of particles synthesized at temperature of 70 and 90°C were indexed in the cubic spinel structure (space group Fd3m, 227) for magnetite (Fe_3O_4) (PDF no. 19-0629) and no additional reflections were observed. Whereas the samples synthesized at temperature of 25 and 50°C were indexed in the cubic spinel structure for magnetite (Fe_3O_4) mixed with the Orthorhombic structure for goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) (PDF no. 29-0713). However, it is noted that goethite peaks were disappeared at higher precipitation temperatures.

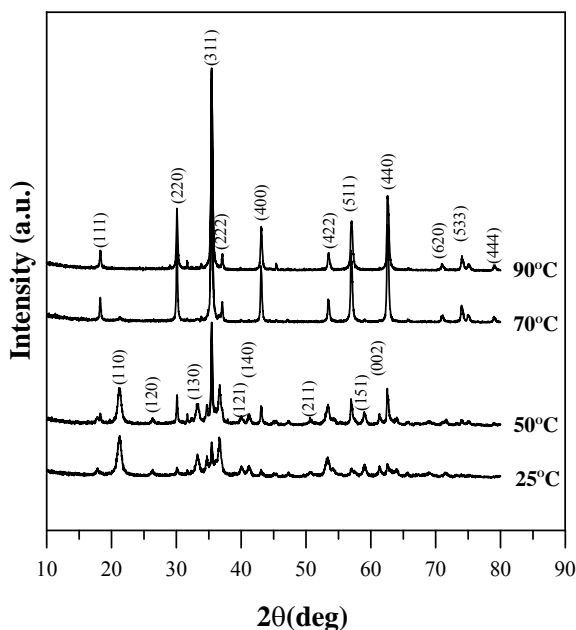
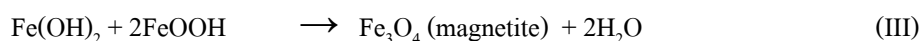
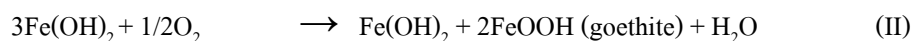
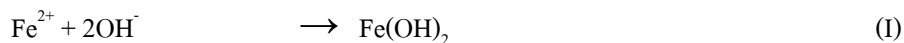


Figure 1 XRD patterns of MNPs precipitated at 25, 50, 70 and 90°C.

This MNPs production reaction is an alkalization reaction of ferrous ions. The following reactions for the mechanism of formation of magnetite (Fe_3O_4) are proposed.



Therefore, in the synthesis of Fe_3O_4 with ferrous ions alone, as in our case, Fe_3O_4 is formed as a result of the dehydration reaction of ferrous hydroxide and ferric oxyhydroxide (goethite, reaction III) in which the latter compound is produced by the partial oxidation of ferrous hydroxide by O_2 dissolved in the solution (reaction II). This mechanism controls the transformation of iron hydroxide phases to the final phase of magnetite. These alkalization reactions of ferrous ions were extensively studied by Olowe and Refait (Olowe *et al.*, 1991; Refait *et al.*, 1993).

The morphological properties of the synthesized MNPs at different preparation conditions are compared in Table 1. The crystallite sizes (d_{XRD}) as calculated with Scherrer's equation (30-40 nm) are not in agreement with those determined by BET method (d_{BET}). This is because at larger crystallite sizes of multi-layer crystals, the d_{XRD} is inaccurate and different from d_{BET} with a larger uncertainty. The TEM micrographs of the synthesized MNPs precipitated at 70°C showed a clear cubo-octahedral morphology

(Figure 2). At this precipitation temperature, the average size of the MNPs measured from the TEM image is about 60-70 nm, which is in agreement with those determined from BET technique.

Table 1 The physical properties and magnetic hysteresis properties of the MNPs synthesized at different precipitation temperatures.

Precip. Temp.	As ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	d_{BET} (nm)	d_{XRD} (nm)	k (μSI)	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (G)	Mr/Ms
25°C	47.862	25.07	39±1	10159±65	11.640	1.2830	112.42	0.1102
50°C	33.796	35.51	36±3	19412±32	26.145	3.7258	127.83	0.1425
70°C	17.510	68.53	33±2	52891±1469	77.450	15.769	158.03	0.2036
90°C	18.475	64.95	31±1	43726±799	70.843	13.123	144.93	0.1852

Note: As = specific surface area; d_{BET} = particle size; d_{XRD} = XRD crystallite size; k = magnetic susceptibility; Ms = saturation magnetization; Mr = remanent magnetization; and Hc = magnetic coercivity.

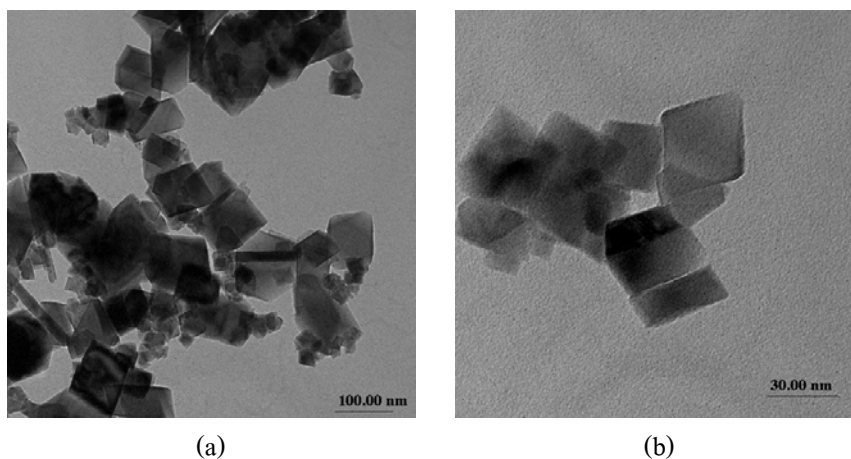


Figure 2 TEM micrographs of the synthesized MNPs precipitated at 70°C; (a) at x25,000 and (b) x100,000 magnification.

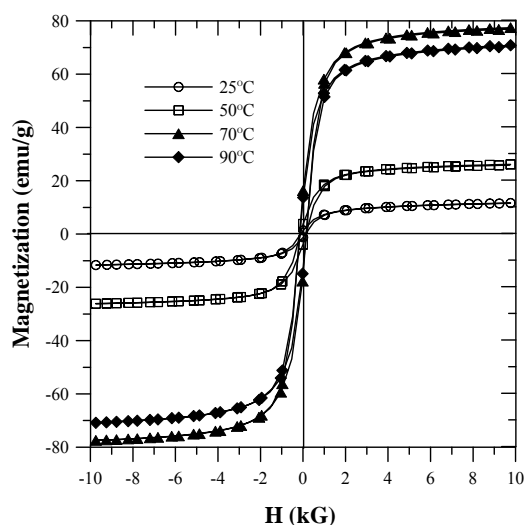


Figure 3 Magnetic hysteresis loop of the synthesized MNPs precipitated at temperatures of 25, 50, 70 and 90°C.

Magnetic properties

The M–H relation or magnetic hysteresis loops (Figure 3) of the MNPs prepared at different precipitation temperatures show the typical ferromagnetic behavior with a trace of a high coercivity phase that is interpreted as goethite (see reaction III). The saturation magnetization M_s of the MNPs increases when the precipitation temperature increases and reaches the maximum M_s (77.45 emu/g) for the MNPs precipitated at 70°C. At the precipitation temperature 90°C, the M_s of the MNPs decreases to 70.843 emu/g. This probably implies the effect of chemicals concentrations and precipitation temperature that inhibited the formation of magnetite (reaction III) resulting in reducing the MNPs grain sizes (Figure 4a) and a reduction of the total magnetization of the MNPs (Figure 4c). It can be concluded that the sizes of synthesized magnetite MNPs depended on the precipitation temperature and can be estimated from the k , M_s and M_r of them (Figure 4).

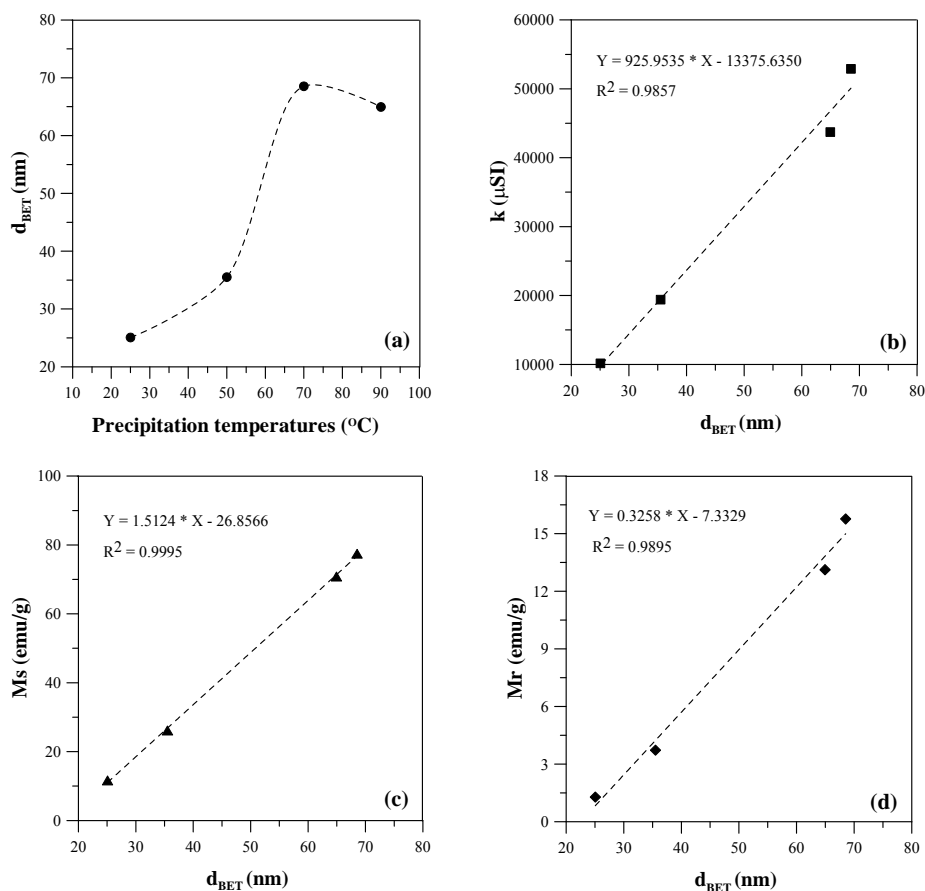


Figure 4 Relationship between the physical properties and magnetic properties of the MNPs, (a) d_{BET} vs. precipitation temperatures, (b) k vs. d_{BET} , (c) M_s vs. d_{BET} and (d) M_r vs. d_{BET} .

The magnetic hysteresis studies of the MNPs synthesized at 70°C in the present method and synthesized by two other methods, namely, the co-precipitation method (Chomchoey *et al.*, 2009) and the sol-gel method (Chomchoey *et al.*, 2009), are compared in Figure 5. The coercivity (H_c) and the saturation magnetization (M_s) of the MNPs increase with increasing particle size (reported in Table 2 by $H_c = 34.0, 21.1,$ and 158.03 G and $M_s = 63.2, 52.2,$ and 77.450 emu/g for the samples with d_{BET} 11.48, 11.26 and 68.53 nm, respectively).

The ratios M_r/M_s and the H_c of the MNPs prepared by the co-precipitation and sol-gel methods were very low, indicating a large proportion of superparamagnetic (SPM) grains consistent with an average grain diameter of 11 nm by BET method. The ratios M_r/M_s (0.2) and the H_c (158 Oe) of the MNPs prepared in the present method at the precipitation temperature of 70 °C were high indicating that they possess the magnetic properties of single domain (SD) grains. This agrees with the MNPs grain size measured by TEM (60-70 nm) and by BET technique of 68.5 nm. Several experimental

studies have confirmed a critical size of $d_{\text{SPM}} < 30$ nm for SPM grains (McNab *et al.*, 1968; Dunlop and Bina, 1977) and single domain cubic magnetite particles have been experimentally observed below 60 nm (Dunlop, 1973) while theoretically below 84 nm (Enkin and Dunlop, 1987; Enkin and Williams, 1994).

Table 2 Comparison of the physical and magnetic properties of the MNPs prepared by different method.

Method	As ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	d_{BET} (nm)	d_{XRD} (nm)	k (μSI)	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (G)	Mr/Ms
Co-precipitation	104.49	11.48	12.70	69986 \pm 1333	63.2	2.4	34.0	0.0387
Sol-gel	106.50	11.26	12.23	113207 \pm 2413	52.2	1.3	21.1	0.0258
Present method	17.51	68.53	31-35	52891 \pm 1469	77.450	15.769	158.03	0.2036

Note As=specific surface area; d_{BET} =particle size; d_{XRD} =crystallite size; k=magnetic susceptibility; Ms=saturation magnetization; Mr= remanent magnetization and Hc= coercivity.

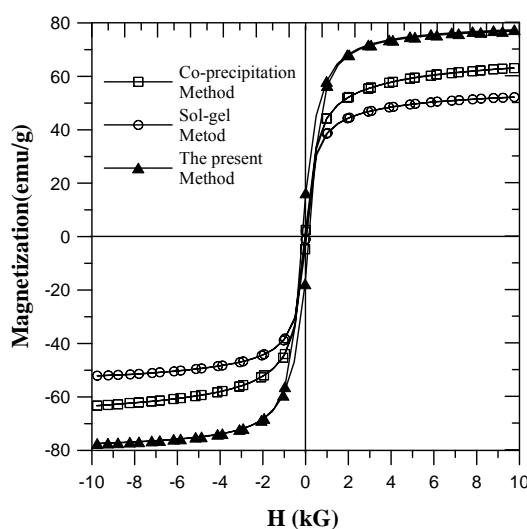


Figure 5 Magnetic hysteresis loop of the MNPs prepared by three different methods.

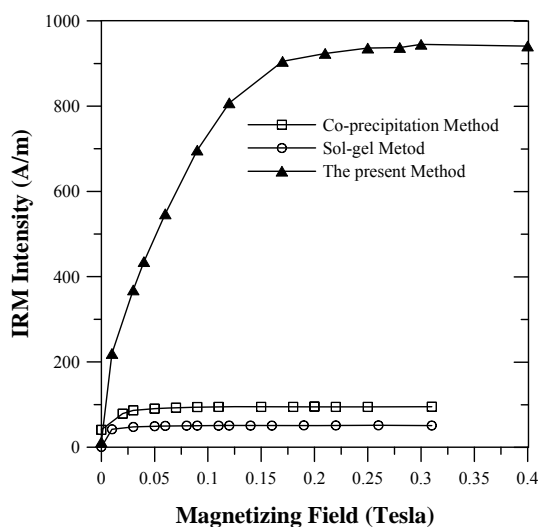


Figure 6 IRM acquisition curves of the MNPs prepared by three different methods.

Figure 6 shows the IRM acquisition curves for typical MNPs samples prepared by the three different methods. In general, with increasing applied magnetic field, all samples are easily saturated in their IRM at a low inducing field (under 0.3 T). The saturation IRM (SIRM) of samples prepared by co-precipitation, sol-gel and the present methods are 94.881, 50.842 and 940.909 A/m, respectively, indicating the presence of magnetically soft ferromagnetic phase interpreted as magnetite. It is consistent with the results of AF demagnetization of IRM shown in Figure 7. It is found that an AF field of 30 mT can almost totally demagnetize the SIRM (>95%) of all samples. This indicates no high coercivity magnetic phase (i.e. goethite and hematite) formed in the synthesized MNPs for all three methods.

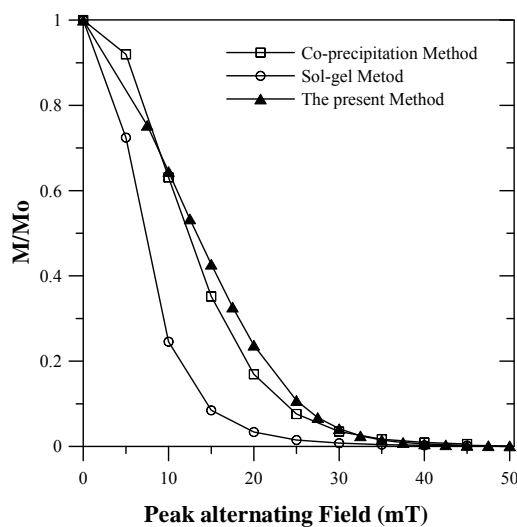


Figure 7 AF demagnetization of IRM of the MNPs prepared from the three methods.

CONCLUSIONS

Magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) of cubo-octahedral crystal structures with the average particle sizes of 25 - 70 nm have been successfully synthesized by oxidative alkaline hydrolysis of the atomized iron powder (AHC 100.29). The precipitation temperature is found to be the important factor controlling the particle sizes of the MNPs. The magnetite MNPs sized 68 nm are the biggest ones which are prepared by this method at the precipitation temperature of 70°C.

The morphology, magnetic hysteresis properties, and remanance properties of the MNPs prepared in the present method indicate that they possess the magnetite nanoparticles of single domain grains with a saturation magnetization of 77.450 emu/g, a remanent magnetization of 15.769 emu/g, a coercivity of 158.03 G and a saturation IRM of 940.909 A/m. Moreover, the analysis showed that magnetic hysteresis properties can be used as an alternative tool to estimate the average size of the single domain magnetite grains because their magnetic properties are observed to be linearly proportional to their particle sizes (d_{BET}) with the R-squared values equal to 0.9857, 0.9995 and 0.9895 for the susceptibility value, saturation magnetization and remanent magnetization, respectively.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been partially funded by the National Nanotechnology Center (NANOTEC) National Science and Technology Development Agency, THAILAND. The authors also wish to thank the Graduate School for research grant, and to the Material Science and Technology department and Physics Department, Faculty of Science, Prince of Songkla University for supporting all necessary facilities.

LITERATURE CITED

- Chomchoey, N., T. Bhongsuwan and D. Bhongsuwan. 2009. Remanent Magnetization Characteristics of Synthetic Magnetic Nanoparticles. **KKU Research Journal (Graduate Studies)** 9: 48-56.
- Dunlop, D.J. 1973. Superparamagnetic and single-domain threshold size in magnetite, **J. geophys. Res.** 78: 1780-1793.
- Dunlop, D.J. and M.-M. Bina. 1977. The coercive force spectrum of magnetite at high temperature: Evidence for thermal activation below the blocking temperature. **Geophys. J. R. Astron. Soc.** 51: 121-147.
- Dutz, S., R. Hergt, J. Mürbe, R. Müller, M. Zeisberger, W. Andrä, J. Töpfer and M.E. Bellemann. 2007. Hysteresis losses of magnetic nanoparticle powders in the single domain size range. **J. Magn. Mater.** 308: 305-312.
- Enkin, R.J. and D.J. Dunlop. 1987. A micromagnetic study of pseudo-single-domain remanence in magnetite. **J. Geophys. Res.** 92: 12726-12740.
- Enkin, R.J. and W. Williams. 1994. Three dimensional micromagnetic analysis of stability in fine magnetic grains. **J. Geophys. Res.** 99: 611-618.
- Gupta, A.K. and S. Wells. 2004. Surface-modified superparamagnetic nanoparticles for drug delivery: preparation, characterization, and cytotoxicity studies. **IEEE Transac. nanobioscience.** 3: 66-73.
- Kallumadil, M., M. Tada, T. Nakagawa, M. Abe, P. Southern and Q.A. Pankhurst. 2008. Suitability of commercial colloids for magnetic hyperthermia. **J. Magn. Mater.** 321: 1509-1513.
- McNab, T.K., R.A. Fox and A.J.F. Boyle. 1968. Some magnetic properties of magnetite microcrystals. **J. Appl. Phys.** 39: 5703-5711.
- Mürbe, J., A. Rechtenbach and J. Töpfer. 2008. Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications. **Mater. Chem. Phys.** 110: 426-433.
- Oliveira, L.C.A., R.V.R.A. Rios, J.D. Fabris, V. Garg, K. Sapag and R.M. Lago. 2002. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon.** 40: 2177-2183.
- Olowe, A.A. and J.M.R. Génin. 1991. The mechanism of oxidation of ferrous hydroxide in sulphated aqueous media: Importance of the initial ratio of the reactants. **Corros. Sci.** 32: 965-984.
- Powder Diffraction file No. 19-0629, **International Centre for Diffraction Data**, Newton Square, PA, 2002.

- Powder Diffraction file No. 29-0713, **International Centre for Diffraction Data**, Newton Square, PA, 2002.
- Refait, Ph. and J.M.R. Génin. 1993. The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and pourbaix diagrams of green rust one. **Corros. Sci.** 34: 797-819.
- Sun, Y.K., M. Ma, Y. Zhang and N. Gu. 2004. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite. **Colloids and Surf. A** 245: 15-19.
- Wu, R., J. Qu and Y. Chen. 2005. Magnetic powder MnO-Fe₂O₃ composite -a novel material for the removal of azo-dye from water. **Wat. Res.** 39: 630-638.
- Yu, M.K., Y.Y. Jeong, J. Park, S. Park, J.W. Kim, J.J. Min, K. Kim and S. Jon. 2008. Drug-Loaded Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Combined Cancer Imaging and Therapy In Vivo. **Angew. Chem. Int. Ed.** 47: 5362-5365.

