



รายงานวิจัย

การศึกษาสมบัติของอนุภาคนาโนแมกนีไมต์เพื่อใช้ทำแม่เหล็กเหลว

Studies of maghemite nanoparticles properties for Ferro-fluid
Preparation

นายวิฑูรย์ ตั้งวัฒนกุล

มหาวิทยาลัยราชภัฏนครศรีธรรมราช

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยราชภัฏนครศรีธรรมราช

สำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา

ความเห็นในรายงานผลการวิจัยเป็นของผู้วิจัย มหาวิทยาลัยไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแมกนีไมต์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมจากสารตั้งต้น FeSO_4 และ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ที่อุณหภูมิ 25, 60 และ 90 องศาเซลเซียส จำนวน 2 ชุดการทดลอง โดยชุดที่หนึ่งสังเคราะห์ในสถานะที่มีออกซิเจน (ชุด A) และชุดที่สองสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศก๊าซอาร์กอน (ชุด B) ตั้งชื่อตัวอย่างตามชุดและอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้เป็นผงสีน้ำตาลเข้ม มีรูปร่าง 2 ลักษณะคือเป็นทรงกลมและแบบแท่งปะปนกันอยู่ อนุภาคทรงกลมมีขนาดต่ำกว่า 100 นาโนเมตร อนุภาคที่มีรูปร่างแบบแท่งมีความยาวอยู่ในช่วง 100-200 นาโนเมตร จากการวิเคราะห์เฟสของอนุภาคด้วยเทคนิค XRD และ XANES พบว่าอนุภาคในชุด A ได้เป็นเหล็กออกไซด์ชนิด $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ แต่ชุด B มีเฟสฮีมาไทต์ร่วมด้วย อนุภาคทั้งหมดแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบซูเปอร์พาราแมกเนติก จากการวิเคราะห์ EXAFS พบว่าโครงสร้างของตัวอย่าง A25 ที่สังเคราะห์ภายใต้สถานะที่มีออกซิเจนที่อุณหภูมิห้องมีโครงสร้างตรงกับโครงสร้างของ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ มาตรฐานและให้ค่าแมกเนไทเซชันสูงสุดที่ 26 emu/g ตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นอนุภาคมีโครงสร้างที่ผิดรูปไปและมีความเป็นผลึกลดลงส่งผลให้ค่าแมกเนไทเซชันลดลง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	ก
สารบัญ	ข
สารบัญตาราง	ค
สารบัญภาพ	ง
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
2 ทบทวนวรรณกรรม.....	3
2.1 สมบัติความเป็นแม่เหล็กของอนุภาคนาโน	3
2.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์	6
2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน	8
2.4 มาตรการสิ่งแวดล้อมรังสีเอกซ์	11
2.5 เครื่องแมกนีโทมิเตอร์แบบสั่นตัวอย่าง	12
2.6 เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากแสงซินโครตรอน	13
3 วิธีดำเนินการวิจัย	19
3.1 วัสดุอุปกรณ์	19
3.1.1 วัสดุและอุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคนาโน	19
3.1.2 เครื่องมือสำหรับการศึกษาสมบัติของอนุภาค	19
3.2 วิธีสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์	22
3.3 การศึกษาสมบัติของอนุภาค	22
3.3.1 การเตรียมตัวอย่างสำหรับวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากแสงซินโครตรอน	22
3.3.2 การวิเคราะห์ EXAFS จากสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์	23
4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล	25
4.1 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้าง	25
4.1.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา	25
4.1.2 ลักษณะโครงสร้าง	26
4.2 สมบัติแม่เหล็ก	33
5 สรุปผลการวิจัย	34
เอกสารอ้างอิง	35

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
4.1	พารามิเตอร์ที่ได้จากการฟิต EXAFS ได้แก่ ระยะระหว่างอะตอม (R_j) จำนวนอะตอมรอบข้าง (N_j) Debye-Waller factor (σ^2)	32

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	แผนภาพฮีสเทอรีสิสสำหรับวัสดุแม่เหล็กชนิด (ก) ไดอามแมกเนติก (ข) พาราแมกเนติก (ค) เฟอร์โรแมกเนติก และ (ง) ซูเปอร์พาราแมกเนติก	4
2.2	สมบัติแม่เหล็กของอนุภาคนาโนที่ขึ้นอยู่กับขนาด	5
2.3	กระบวนการเกิดอนุภาคในสภาวะสารละลาย	8
2.4	ระบบการทำงานของ TEM	9
2.5	รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนผ่าน (ก) ผลึกเดี่ยวแทนทาลัมเทลลูไรด์ (Ta ₉₀ Te ₆₀) (ข) พหุผลึกอนุภาคพลาทินัม (Pt nanoparticles)	9
2.6	รังสีเอกซ์เลี้ยวเบนจากชุดระนาบ hkl ที่มีระยะระหว่างระนาบ d _{hkl}	11
2.7	หลักการการทำงานของเครื่อง VSM	12
2.8	ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ซึ่งเรียกชื่อตามระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่ดูดกลืนรังสีเอกซ์	13
2.9	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอม Fe ในชั้น K โดยแสดงส่วนของโครงสร้าง XANES และ EXAFS	14
2.10	สเปกตรัม XANES ของแมงกานีสออกไซด์เฟสต่างๆ	15
2.11	(ก) สัญญาณ EXAFS ที่แยกออกจากสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (ข) EXAFS function หรือ $\chi(k)$ และ (ค) การแปลงฟูเรียร์ของ $\chi(k)$	16
2.12	กราฟการแปลงฟูเรียร์ของสเปกตรัม EXAFS สำหรับอนุภาคนาโนแมกเนไทต์ที่เตรียมที่ความเข้มข้นของแป้งที่แตกต่างกัน	18
3.1	ฮอตเพลตพร้อมเครื่องกวณสารแบบแม่เหล็กใช้ในการสังเคราะห์อนุภาค	20
3.2	กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ยี่ห้อ Zeiss รุ่น Merlin Compact	20
3.3	เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบเส้นตัวอย่าง ยี่ห้อ Lakeshore รุ่น 2000	21
3.4	เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ยี่ห้อ Philips รุ่น X'Pert MPD	21
3.5	เครื่องวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากแสงซินโครตรอน ณ ส่วนลำแสงที่ 8 สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์กรมมหาชน)	21
3.6	ตัวอย่างที่เตรียมเรียบร้อย พร้อมสำหรับนำไปวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์	23
3.7	ขั้นตอนการแยกข้อมูล EXAFS ออกจากสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของโลหะ Cu	24
4.1	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง A25	25
4.2	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง A60	26
4.3	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง A90	26
4.4	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง B60	27

4.5	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้น	28
4.6	สเปกตรัม XANES ของ Fe metal, α -Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO และ γ -Fe ₂ O ₃	29
4.7	(ก) สเปกตรัม XANES ของตัวอย่างชุด A เทียบกับสเปกตรัมของเหล็กออกไซด์มาตรฐาน (ข) อนุพันธ์อันดับหนึ่งของสเปกตรัม XANES ของตัวอย่างชุด A เทียบกับสเปกตรัมของเหล็กออกไซด์มาตรฐาน	29
4.8	(ก) สเปกตรัม XANES ของตัวอย่างชุด A เทียบกับสเปกตรัมของ γ -Fe ₂ O ₃ (ข) อนุพันธ์อันดับหนึ่งของสเปกตรัม XANES ของตัวอย่างชุด A เทียบกับสเปกตรัมของ γ -Fe ₂ O ₃	30
4.9	ฟูรีเยร์ทรานสฟอร์ม และผลการฟิตสเปกตรัมกับสมการ EXAFS ของ (ก) ตัวอย่าง A25 (ค) ตัวอย่าง A60 (จ) ตัวอย่าง A90 และ k^3 -weight $\chi(k)$ ของ (ข) ตัวอย่าง A25 (ง) ตัวอย่าง A60 (ฉ) ตัวอย่าง A90	31
4.10	(ก) วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่างชุด A (ข) ภาพขยายวงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของตัวอย่าง A90	33

บทที่ 1

บทนำ

อนุภาคแม่เหล็กนาโน (magnetic nanoparticles; MNPs) เป็นวัสดุแม่เหล็กที่มีขนาดในช่วง 1 ถึง 100 นาโนเมตร โดยวัสดุในกลุ่มนี้มีสมบัติที่โดดเด่นและแตกต่างจากวัสดุแม่เหล็กขนาดใหญ่ (bulk material) ทั้งทางด้านแม่เหล็กและทางด้านเคมี จึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากวัสดุในกลุ่มนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย เช่น ด้านการแพทย์ มีการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนเป็นวัสดุนำส่งตัวยา (drug delivery) ไปยังบริเวณเป้าหมายในร่างกายโดยใช้สนามแม่เหล็กภายนอกช่วยนำทาง การบำบัดด้วยความร้อน (magnetic hyperthermia) และการใช้เป็นสารช่วยเพิ่มความชัด (contrast reagent) ในเทคนิคการถ่ายภาพ magnetic resonance imaging (MRI) [1-6] สำหรับทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ อนุภาคแม่เหล็กนาโนได้รับความสนใจเป็นอย่างยิ่งเพื่อใช้เป็นวัสดุสำหรับอุปกรณ์บันทึกข้อมูลความจุสูง (ultrahigh magnetic recording media) [7] และแม่เหล็กถาวรประสิทธิภาพสูง (nanostructured permanent magnetic) [8] ทางด้านสิ่งแวดล้อมมีการใช้อนุภาคแม่เหล็กนาโนเป็นวัสดุดูดซับโลหะหนัก (cation adsorption) [9] แต่อย่างไรก็ตาม การนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนไปประยุกต์ใช้ต้องคำนึงถึงสมบัติทางแม่เหล็กที่แตกต่างกันของอนุภาคแต่ละชนิด กล่าวคือ ทางด้านการแพทย์ต้องการอนุภาคแม่เหล็กที่แสดงสมบัติแม่เหล็กชนิดซูเปอร์พาราแมกเนติก (superparamagnetic) แต่ในทางอิเล็กทรอนิกส์ต้องการอนุภาคที่แสดงสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetic) อีกทั้งอนุภาคแม่เหล็กนาโนมีสมบัติที่ขึ้นกับขนาด (size dependence properties) ดังนั้นจึงพบได้ว่าในปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับอนุภาคแม่เหล็กนาโนอย่างกว้างขวางทั้งในด้านวิธีการสังเคราะห์และด้านการวิเคราะห์สมบัติด้านต่างๆ เพื่อให้ได้อนุภาคที่มีขนาดและสมบัติแม่เหล็กตรงตามวัตถุประสงค์การใช้งาน นอกจากนี้รูปร่างของอนุภาคแม่เหล็กยังส่งผลให้สมบัติแม่เหล็กของอนุภาคแตกต่างกันไปอีกด้วย โดยหากแบ่งอนุภาคแม่เหล็กนาโนออกเป็นกลุ่มตามรูปร่าง สามารถแบ่งได้เป็น อนุภาคนาโน (nanoparticles) ผลึกนาโน (nanocrystals) เส้นใยนาโน (nanowire) เส้นใยนาโนแบบขนแมว (nanowhiskers) ท่อนาโน (nanotube) และควอนตัมดอท (quantum dot)

1.1 อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (iron oxide nanoparticles, IONPs) ได้รับความสนใจจากนักวิจัยทั้งในด้านการวิจัยความรู้พื้นฐาน และการนำไปประยุกต์ใช้ เนื่องจากอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์มีสมบัติโดดเด่นเฉพาะตัวที่แตกต่างไปจากวัสดุแม่เหล็กขนาดใหญ่ เมื่ออนุภาคเหล็กออกไซด์มีขนาดเล็กลงจนต่ำกว่าขนาดวิกฤติ (critical size) ซึ่งโดยทั่วไปมีค่าประมาณ 20-30 นาโนเมตร จะมีสมบัติแม่เหล็กซูเปอร์พาราแมกเนติก ซึ่งให้ค่าสภาพแม่เหล็กอิ่มตัว (saturation magnetization; M_s) สูง จึงตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอกได้ดีและไม่มีค่าสนามแม่เหล็กคงค้าง (remanent magnetization, M_r) เหลืออยู่ในอนุภาคเมื่อนำสนามแม่เหล็กภายนอกออก ทำให้ได้รับความสนใจในการนำไปประยุกต์ใช้ทางการแพทย์ เช่น การนำส่งยา สารเพิ่มความชัดในการถ่ายภาพด้วยเทคนิค

MRI เป็นต้น โดยจัดเตรียมอนุภาคนาโนแมกเนไทต์ให้อยู่ในรูปแม่เหล็กเหลว (Ferro-fluid) [10-12] เพื่อเก็บรักษาและนำไปใช้งานต่อไป

แมกเนไทต์ (Magnetite, Fe_3O_4) และแมกฮีไมต์ (Maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) เป็นอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ชนิดที่ได้รับความนิยมในการประยุกต์ใช้งานในหลากหลายด้านรวมทั้งทางด้าน การแพทย์ โดยแมกเนไทต์สามารถสังเคราะห์ได้โดยวิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) จาก สารละลายตั้งต้นที่มีเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) และเฟอร์ริกไอออน (Fe^{3+}) อัตราส่วนโมล 1:2 ใน สารละลายเบสของโลหะอัลคาไลน์ [13-14] แต่อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ให้ได้อนุภาคที่มีขนาด และสมบัติแม่เหล็กตามต้องการยังต้องควบคุมพารามิเตอร์ในกระบวนการสังเคราะห์ และมีการศึกษา เพิ่มเติมต่อไป [15-17] สำหรับแมกฮีไมต์สามารถเตรียมได้จากการออกซิไดซ์ของแมกเนไทต์

โครงการวิจัยนี้มุ่งศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแมกฮีไมต์โดยวิธีตกตะกอนร่วม พร้อมทั้ง ตรวจสอบพารามิเตอร์ในการสังเคราะห์ที่ส่งผลต่อโครงสร้างและสมบัติแม่เหล็กของอนุภาคแม่เหล็ก นาโนที่สังเคราะห์ได้ เพื่อนำไปใช้เป็นแม่เหล็กเหลว

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

งานวิจัยนี้ มีวัตถุประสงค์สองประการ คือ

1. สังเคราะห์อนุภาคนาโนแมกฮีไมต์ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมจากสารตั้งต้น $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ และ FeSO_4 ในสารละลาย NaOH
2. ศึกษาโครงสร้างและสมบัติแม่เหล็กของอนุภาคนาโนแมกฮีไมต์ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากแสงซินโครตรอนเป็นเทคนิคหลักร่วมกับเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสี เอกซ์ในการศึกษาเฟสและโครงสร้างของอนุภาค

บทที่ 2

ทบทวนวรรณกรรม

2.1 สมบัติความเป็นแม่เหล็กของอนุภาคนาโน

สมบัติแม่เหล็กในวัสดุเกิดจากอิเล็กตรอนโคจรรอบนิวเคลียส ทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กจากการเคลื่อนที่รอบวงโคจร และขณะเดียวกันอิเล็กตรอนก็หมุนรอบแกนของอิเล็กตรอนเองเกิดเป็นสปินขึ้น ค่าโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมเป็นผลรวมแบบเวกเตอร์ของโมเมนต์จากการโคจรและจากสปิน ผลรวมของโมเมนต์แม่เหล็กทั้งหมดเรียกว่าค่าแมกเนโตเซชัน (magnetization) ของวัสดุ โดยหากผลรวมดังกล่าวมีค่าไม่เป็นศูนย์ วัสดุนั้นจะเป็นแม่เหล็กถาวร แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากทิศทางการเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กของแต่ละอะตอมที่ไม่เป็นระเบียบจึงเกิดการหักล้างกัน ทำให้ค่าโมเมนต์แม่เหล็กรวมมีค่าเป็นศูนย์ได้

เมื่อวัสดุแม่เหล็กถูกวางในบริเวณที่มีความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก H โมเมนต์แม่เหล็กของแต่ละอะตอมจะตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอกโดยเกิดการเหนี่ยวนำแม่เหล็ก

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (1)$$

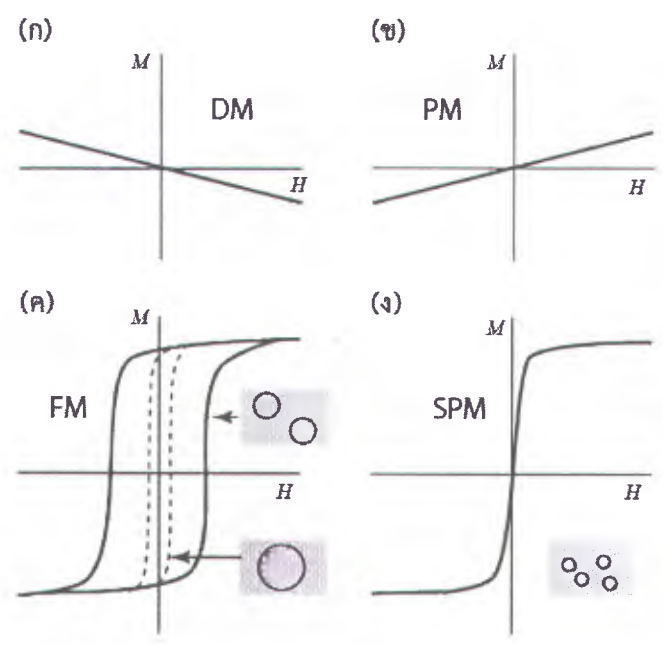
เมื่อ μ_0 คือความสามารถซึมซับแม่เหล็กในสุญญากาศ (permeability of free space) และค่าแมกเนโตเซชัน $M = m/V$ คือค่าโมเมนต์แม่เหล็กต่อหน่วยปริมาตร m คือค่าโมเมนต์แม่เหล็กในวัสดุที่มีปริมาตร V โดยวัสดุต่างๆ สามารถจำแนกประเภทตามการตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอก หรือค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็ก (magnetic susceptibility) χ โดย

$$M = \chi H \quad (2)$$

คือค่าแมกเนโตเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำโดยสนามแม่เหล็กภายนอก H ในระบบเอสไอ χ เป็นปริมาณที่ไม่มีหน่วย ดังนั้นทั้ง M และ H จึงมีหน่วยเป็น Am^{-1}

วัสดุแต่ละชนิดสามารถตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอกได้แตกต่างกัน โดยสามารถแบ่งประเภทของวัสดุแม่เหล็กได้เป็นสองกลุ่มใหญ่ กลุ่มแรกเป็นกลุ่มที่มีสภาพแม่เหล็กอย่างอ่อนและไม่ถาวร คงสภาพแม่เหล็กไว้ได้เฉพาะเมื่อมีสนามแม่เหล็กภายนอกมากกระทำเท่านั้น ได้แก่วัสดุไดอะแมกเนติก (Diamagnetic material) และวัสดุพาราแมกเนติก (Paramagnetic material) โดยวัสดุไดอะแมกเนติกจะแสดงสมบัติแม่เหล็กต้านสนามแม่เหล็กภายนอก ทำให้กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอกและค่าแมกเนโตเซชันของวัสดุ หรือ $M-H$ curve มีลักษณะเป็นเส้นตรงที่มีความชันเป็นลบดังภาพที่ 2.1(ก) สำหรับวัสดุพาราแมกเนติก โมเมนต์แม่เหล็กในอะตอมมีการเรียงตัวแบบสุ่ม แต่เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กภายนอกจะถูกเหนี่ยวนำให้เรียงตัวในทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก วัสดุทั้งสองชนิดนี้มีค่า χ น้อย อยู่ในช่วงประมาณ $10^{-6} - 10^{-1}$

วัสดุแม่เหล็กกลุ่มที่สองมีโมเมนต์แม่เหล็กแบบถาวรอยู่ในตัวจึงสามารถแสดงสมบัติแม่เหล็กได้แม้ไม่ได้อยู่ภายใต้สนามแม่เหล็กภายนอก ได้แก่ วัสดุเฟอร์โรแมกเนติก (Ferromagnetic material) วัสดุแอนติเฟอร์โรแมกเนติก (Antiferromagnetic material) และ วัสดุเฟอร์ริแมกเนติก (Ferrimagnetic material) โดยวัสดุเฟอร์โรแมกเนติกมีโมเมนต์แม่เหล็กเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในทิศทางเดียวกัน แต่วัสดุแอนติเฟอร์โรแมกเนติกมีโมเมนต์แม่เหล็กเรียงตัวในทิศทางตรงกันข้าม มีขนาดเท่ากัน และวัสดุเฟอร์ริแมกเนติกมีโมเมนต์แม่เหล็กในทิศทางตรงกันข้าม ขนาดไม่เท่ากัน วัสดุในกลุ่มที่สองนี้เมื่อมีการเพิ่มความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก H จะถูกเหนี่ยวนำจนถึงสภาพแม่เหล็กอิ่มตัว (saturation magnetization, M_s) แต่เมื่อลดค่า H ลง เส้นกราฟจะไม่ย้อนกลับทับเส้นเดิม ทำให้ได้กราฟแมกเนไตเซชันเป็นเส้นโค้งดังภาพที่ 2.1(ค) โดยค่า M จะลดลงด้วยอัตราที่ช้ากว่า ทำให้เกิดวงรอบที่เรียกว่าวงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) รูปร่างของวงฮิสเทอรีซิสมีความสัมพันธ์กับขนาดของอนุภาคแม่เหล็ก โดยหากเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่จะมีรูปร่างแคบ แต่หากอนุภาคมีขนาดเล็กกว่าจะเกิดวงฮิสเทอรีซิสที่กว้างกว่า ดังภาพที่ 2.1(ค)



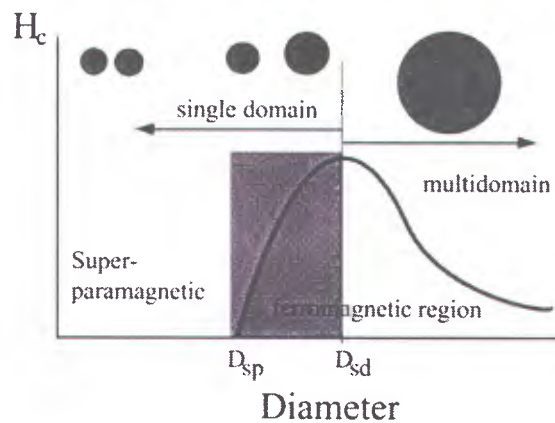
ภาพที่ 2.1 แผนภาพฮิสเทอรีซิสสำหรับวัสดุแม่เหล็กชนิด (ก) ไดอะแมกเนติก (ข) พาราแมกเนติก (ค) เฟอร์โรแมกเนติก และ (ง) ซูเปอร์พาราแมกเนติก [18]

วัสดุแม่เหล็กแบบเฟอร์โรหรือเฟอร์ริทุกชนิดที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature; T_c) จะประกอบด้วยบริเวณย่อยๆ ภายในเนื้อวัสดุเรียกว่าโดเมนแม่เหล็ก (magnetic domain) ซึ่งโดยปกติแล้วสารแม่เหล็กทั่วไปจะประกอบด้วยโดเมนแม่เหล็กหลายๆ โดเมน และถูกแบ่งแยกโดยกำแพงโดเมน (domain wall) การจัดเรียงตัวของแมกเนไตเซชันในโดเมนเดียวกันจะมีทิศทางเดียวกัน และอาจมีทิศทางแตกต่างกันเมื่ออยู่คนละโดเมน เมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กลงจะส่งผลให้กำแพงโดเมนมีพลังงานไม่มั่นคงพอ ทำให้ทั้งอนุภาคนั้นเกิดเป็นโดเมนแม่เหล็กเดี่ยว (single magnetic domain) ขึ้น ซึ่งจะมีการจัดเรียงตัวของแมกเนไตเซชันในทิศทางเดียวกันตลอดทั้งอนุภาค

ดังภาพที่ 2.2 และเมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กกว่าค่าวิกฤตค่าหนึ่งจะทำให้อนุภาคแสดงสมบัติแม่เหล็กแบบใหม่เรียกว่าซูเปอร์พาราแมกเนติก (superparamagnetism) กล่าวคือ เมื่อไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอก โมเมนต์แม่เหล็กภายในอนุภาคจะมีการจัดเรียงตัวแบบสุ่มทำให้ไม่มีค่าแมกเนไตเซชันสุทธิ และเมื่อมีสนามแม่เหล็กภายนอกกระทำกับอนุภาค โมเมนต์แม่เหล็กจะจัดเรียงตัวใหม่ตามทิศทางของสนามแม่เหล็กภายนอก เมื่อนำสนามแม่เหล็กภายนอกออกไป โมเมนต์แม่เหล็กก็จะมีการจัดเรียงตัวแบบสุ่มอีกครั้ง ทำให้ $M-H$ curve มีลักษณะดังภาพที่ 2.1(ง) และขนาดวิกฤติ (critical size) ที่ทำให้เกิดสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกขึ้น มีนิยามคือ

$$D_s \approx 18 \frac{\sqrt{AK_{eff}}}{\mu_0 M_s^2} \quad (3)$$

โดย A คือ ค่าคงที่ของการแลกเปลี่ยน (exchange constant) และ K_{eff} คือ ค่าคงที่แอนไอโซโทรปี (anisotropy constant) [19]

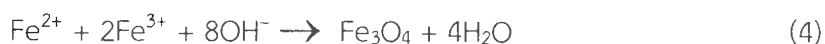


ภาพที่ 2.2 สมบัติแม่เหล็กของอนุภาคนาโนที่ขึ้นอยู่กับขนาด [19]

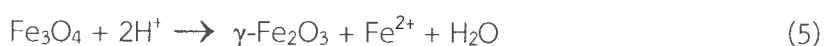
อนุภาคนาโนแม่เหล็กสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย เนื่องจากสมบัติแม่เหล็กที่แตกต่างกันของอนุภาค งานทางด้านอุปกรณ์เก็บข้อมูลความจุสูงหรือแม่เหล็กประสิทธิภาพสูง ต้องการอนุภาคที่แสดงสมบัติแม่เหล็กแบบแม่เหล็กเฟอร์โรแมกเนติก แต่สำหรับการประยุกต์ใช้ทางการแพทย์แล้วต้องการอนุภาคที่มีสมบัติแม่เหล็กแบบซูเปอร์พาราแมกเนติก ซึ่งเกิดขึ้นเมื่ออนุภาคมีขนาดต่ำกว่าค่าวิกฤตค่าหนึ่ง เรียกว่าขีดจำกัดซูเปอร์พารา ดังภาพที่ 2.2 วัสดุกลุ่มออกไซด์ของโลหะจะแสดงสมบัติแม่เหล็กซูเปอร์พาราแมกเนติกเมื่อมีขนาดต่ำกว่า 100 นาโนเมตร ลักษณะสำคัญของสมบัติแม่เหล็กซูเปอร์พาราแมกเนติก คือไม่มีอำนาจแม่เหล็กตกค้างเมื่อนำสนามแม่เหล็กภายนอกออก

2.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

อนุภาคนาโนแมกเนไทต์สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมของสารตั้งต้นที่มีเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) และเฟอร์ริกไอออน (Fe^{3+}) ในสารละลายเบสของโลหะอัลคาไลน์ ด้วยอัตราส่วนโมล 1:2 ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุด ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดเป็นอนุภาคนาโนแมกเนไทต์สามารถเขียนได้ดังสมการ



ในการควบคุมขนาด รูปร่างและส่วนประกอบของอนุภาค จำเป็นต้องควบคุมปัจจัยต่างๆ ในกระบวนการสังเคราะห์ ได้แก่ ค่า pH ต้องมีค่าอยู่ประมาณ 9-14 ต้องสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจน อัตราส่วน $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ชนิดของสารตั้งต้น ปัจจัยอื่นได้แก่อุณหภูมิที่ใช้ในการตกตะกอนและความแรงของตัวทำละลาย [2] อย่างไรก็ตามแมกเนไทต์สามารถออกซิไดซ์เป็นแมกนีไทต์ได้ในสภาวะที่มีออกซิเจนหรือสภาวะที่เป็นกรด [14] ดังสมการ

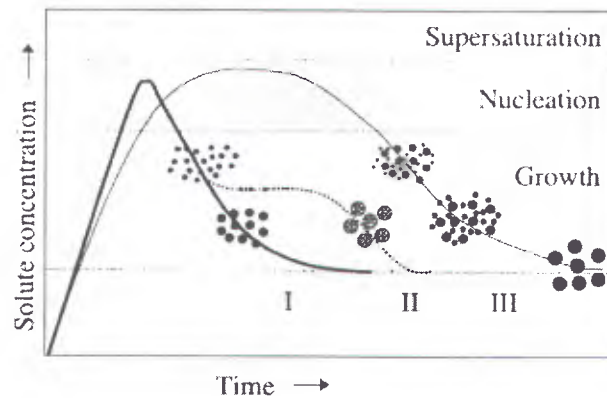


ถึงแม้ว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมจะเป็นวิธีที่สะดวกและประหยัด แต่อนุภาคที่ได้มีขนาดแตกต่างกันมาก จึงจำเป็นต้องมีการควบคุมการคัดแยกขนาดอีกขั้นตอนหนึ่ง และวิธีนี้จำเป็นต้องมีการควบคุมให้ค่า pH อยู่ในช่วงที่เหมาะสม แต่อย่างไรก็ตามวิธีนี้ยังได้รับความนิยมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนอยู่มาก ตัวอย่างเช่น ในกรณีอนุภาคนาโนแมกเนไทต์ Nedkov และคณะ (2006) ได้ตรวจสอบผลของพารามิเตอร์ต่างๆ ในกระบวนการตกตะกอนร่วมที่ส่งผลต่อรูปร่างและสมบัติแม่เหล็กของอนุภาคนาโนแมกเนไทต์ ที่เตรียมจากสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน คือ เงื่อนไขที่หนึ่งใช้ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เงื่อนไขที่สองใช้ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ NaNO_2 พบว่าในกรณีที่สองเมื่อเพิ่มปริมาณสารละลาย NaNO_2 ขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นและรูปร่างอนุภาคเปลี่ยนจากทรงกลมเป็นลูกบาศก์ Faiyas และคณะ (2010) ตรวจสอบผลของ pH ต่อกระบวนการเกิดอนุภาคนาโนแมกเนไทต์ รวมทั้งผลการใช้ mercaptoethanol เป็นสารเคลือบผิว พบว่าอนุภาคมีขนาดเล็กลงจาก 15.03 เป็น 8.02 นาโนเมตร Mohammadi และ Barikani (2014) สังเคราะห์อนุภาคนาโนแมกเนไทต์ที่เคลือบผิวด้วย thiodiglycol ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจน พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กกว่าและจับเป็นก้อนน้อยกว่ากรณีไม่ใช้สารเคลือบผิว และให้ค่าแมกเนไทเซชันอิมิตซ์ที่ 44 emu/g นอกจากนี้ การสังเคราะห์อนุภาคนาโนด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมยังสามารถใช้ร่วมกับเทคนิคอื่นๆ ได้ เช่น Kim และคณะ (2005) ใช้คลื่นอัลตราโซนิก (sonochemical method) ในกระบวนการตกตะกอนร่วมของ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ พบว่าได้อนุภาคแมกเนไทต์ที่มีสมบัติแม่เหล็กซูเปอร์พาราแมกเนติก ขนาดประมาณ 15 นาโนเมตร อนุภาคที่ได้สามารถแขวนลอยในไคโตซาน (chitosan) เพื่อทำแม่เหล็กเหลวใช้ในการถ่ายภาพ MRI และเมื่อ

เปรียบเทียบค่าแมกเนโตเซชันอิมิตัว อนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกมีค่าแมกเนโตเซชันอิมิตัว 83 emu/g ซึ่งสูงกว่าอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้การตกตะกอนร่วมเพียงอย่างเดียวที่มีค่าแมกเนโตเซชันอิมิตัว เท่ากับ 51 emu/g

สำหรับอนุภาคนาโนแมกนีไมต์ Lee และคณะ (2004) สังเคราะห์อนุภาคนาโนแมกนีไมต์โดยใช้กระบวนการตกตะกอนร่วมของ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยเปรียบเทียบระหว่างการใช้หลอดปิเปตและท่อไพโซอิเล็กทริกซ์ (piezoelectric nozzle) ในอัตราการหยด 0.04 มิลลิลิตรต่อหยดและ 0.01 มิลลิลิตรต่อหยด ตามลำดับ พบว่าเมื่อใช้ท่อไพโซอิเล็กทริกซ์ อนุภาคที่เตรียมได้แสดงสมบัติแม่เหล็กซูเปอร์พาราแมกเนติก โดยมีขนาด 3-5 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าการใช้หลอดปิเปตซึ่งมีขนาด 5-8 นาโนเมตร และ Jeong (2005) ได้ตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กแบบซูเปอร์พาราแมกเนติกของอนุภาคนาโนแมกนีไมต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีของเดียวกับ Lee นอกจากนี้ Ray และคณะ (2008) พบว่าเงื่อนไขสำคัญในการสังเคราะห์อนุภาคแมกนีไมต์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมกับการใช้คลื่นเหนือเสียง (sonication-assisted precipitation technique) คือกำลังของคลื่นเหนือเสียงที่ใช้ และได้ตรวจสอบสมบัติการตรวจจับก๊าซบิวเทนของอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้น

กระบวนการเกิดอนุภาคเหล็กออกไซด์ในสภาวะสารละลาย มีกระบวนการเกิดได้ 3 ลักษณะดังภาพที่ 2.3 การเกิดอนุภาคจะเริ่มขึ้นก็ต่อเมื่อความเข้มข้นของสารละลายมีค่าถึงระดับสารละลายอิมิตัว (Supersaturation) ซึ่งจะเกิดนิวเคลียสของอนุภาคขึ้น (Nucleation) จากนั้นเกิดกระบวนการเพิ่มขนาด (Growth) อย่างสม่ำเสมอด้วยกระบวนการแพร่ ลักษณะดังเส้นโค้งที่ I ซึ่งเรียกว่ากระบวนการของลาเมอร์ (Lamer mechanism) การเกิดอนุภาคแบบที่สองลักษณะดังเส้นโค้งที่ II อนุภาคมีการเพิ่มขนาดโดยการรวมตัวกันของอนุภาคเริ่มต้น และการเกิดอนุภาคแบบที่สาม ดังเส้นโค้งที่ III อนุภาคเกิดนิวเคลียสของอนุภาคที่มีขนาดต่างกัน และเกิดการเพิ่มขนาดด้วยการรวมตัวกันของอนุภาคเริ่มต้นส่งผลให้ได้อนุภาคที่มีขนาดแตกต่างกันมาก (polydisperse) ซึ่งเรียกว่า Oswald ripening growth โดยปกติแล้วในการสังเคราะห์อนุภาคเพื่อให้ได้อนุภาคที่มีขนาดสม่ำเสมอ (monodisperse) จะต้องควบคุมกระบวนการเกิดนิวเคลียส และกระบวนการเพิ่มขนาดให้แยกจากกัน นั่นคือ ขณะเกิดการเพิ่มขนาดของอนุภาคจะต้องไม่เกิดนิวเคลียสของอนุภาคใหม่เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 2.3 กระบวนการเกิดอนุภาคในสภาวะสารละลาย [20]

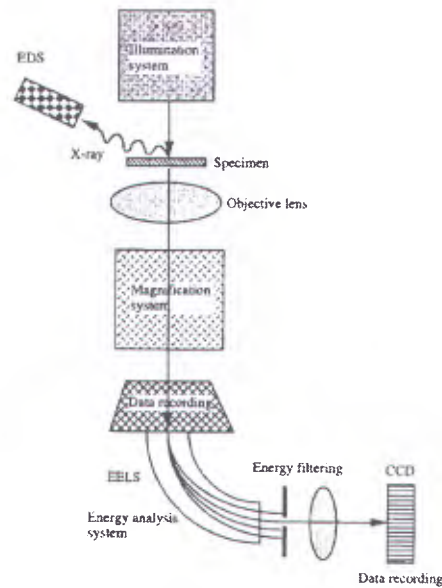
2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Electron microscope)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนเป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้อิเล็กตรอนความเร็วสูงเป็นแหล่งที่มาของการส่องสว่าง โดยอาศัยสมบัติความเป็นคลื่นของอิเล็กตรอน และเนื่องจากอิเล็กตรอนมีความยาวคลื่นสั้นกว่าความยาวคลื่นของแสงที่ตามองเห็นมาก กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนจึงมีกำลังขยายสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ที่ใช้แสงมาก ปัจจุบันมีด้วยกัน 2 ชนิด คือ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope; TEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างที่มีขนาดอนุภาคเล็กมาก (ขนาดเล็กที่สุดประมาณ 0.1 นาโนเมตร) โดยตัวอย่างที่นำมาศึกษาต้องมีความบางเพียงพอที่ให้อิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านขึ้นตัวอย่างได้ ระบบการทำงานของ TEM รุ่นใหม่ ประกอบด้วยส่วนกำเนิดแสง (illumination system) ฐานวางตัวอย่าง (specimen stage) ระบบเลนส์วัตถุ (objective lens system) ระบบขยายภาพ (magnification) ระบบบันทึกภาพและข้อมูล (data recording system) และระบบวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี (chemical analysis system) ดังแสดงในภาพที่ 2.4

ส่วนกำเนิดแสงมีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่เรียกว่าปืนอิเล็กตรอน ทำมาจากทังสเตน (W) หรือแลนทานัมเฮกซะโบไรด์ (LaB₆) ใช้ความต่างศักย์สูง 100-400 กิโลโวลต์ เพื่อเร่งอิเล็กตรอนให้ทะลุผ่านสารตัวอย่างที่วางบนฐานวางตัวอย่าง ภาพที่ได้จะถูกขยายและบันทึกในอุปกรณ์บันทึกภาพ และสามารถวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างได้จากเทคนิค Energy dispersive electron spectroscopy (EDS) และ Electron energy-loss spectroscopy (EELS)

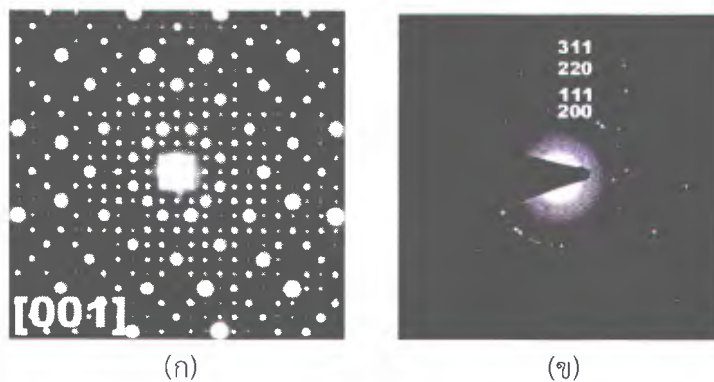
ข้อมูลที่ได้จาก TEM มี 2 ลักษณะคือ ภาพ (image) และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (electron diffraction pattern) ภาพที่ได้จาก TEM เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับตัวอย่างในขณะที่เคลื่อนที่ทะลุผ่าน เนื่องจากอิเล็กตรอนมีความยาวคลื่นเดอบรอยสั้นกว่าความยาวคลื่นของแสงที่ตามองเห็นมาก ดังนั้นจึงสามารถให้ภาพที่มีกำลังขยายสูงกว่ากล้อง

จุลทรรศน์แสงมาก โดยสามารถให้กำลังขยายภาพได้ถึง 1.5 ล้านเท่า ภาพที่ได้จึงมีความละเอียดสูง สามารถศึกษาอนุภาคในระดับขนาดนาโนเมตรได้เป็นอย่างดี



ภาพที่ 2.4 ระบบการทำงานของ TEM [21]

สำหรับข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน สามารถใช้ศึกษาวัสดุที่มีโครงสร้างแบบผลึกได้ทั้งวัสดุผลึกเดี่ยว (single crystalline) และวัสดุพหุผลึก (polycrystalline) โดยหากวัสดุที่ศึกษาเป็นผลึกเดี่ยว รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนจะมีลักษณะเป็นจุดที่เด่นชัดและมีรูปแบบที่แน่นอนดังภาพ 2.5(ก) แต่หากเป็นวัสดุพหุผลึกจะให้รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนเป็นวงซ้อนกันหลายวง ดังภาพ 2.5(ข)



ภาพที่ 2.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนผ่าน (ก) ผลึกเดี่ยวแทนทาลัมเทลลูไรด์ ($Ta_{90}Te_{60}$) (ข) พหุผลึกอนุภาคพลาทินัม (Pt nanopartilces) [22]

รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนสามารถใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุได้ เมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบบนระนาบของวัสดุจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นมุมต่างๆ ที่สอดคล้องกับสมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ดังสมการ 6

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (6)$$

เมื่อ d_{hkl} คือ ระยะระหว่างระนาบ (hkl)

θ คือ มุมตกกระทบบ

λ คือ ความยาวคลื่น

สำหรับการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนที่ศึกษากันทั่วไปในกล้องจุลทรรศน์ส่องผ่านจะใช้ค่า $n=1$

สำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (simple cubic) จะมีความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ (a) กับระยะระหว่างระนาบ เป็นไปตามสมการ 7

$$2d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (7)$$

เราสามารถหาโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ได้โดยการหาอัตราส่วนของระยะห่างระหว่างจุดเลี้ยวเบนกับจุดส่องผ่านที่ปรากฏบนภาพ ซึ่งจะมีค่าเท่ากับอัตราส่วนของส่วนกลับของระยะระนาบ แสดงดังสมการ 8

$$\frac{r_{hkl'}}{r_{hkl}} = \frac{d_{hkl}}{d_{hkl'}} = \frac{\sqrt{h'^2 + k'^2 + l'^2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (8)$$

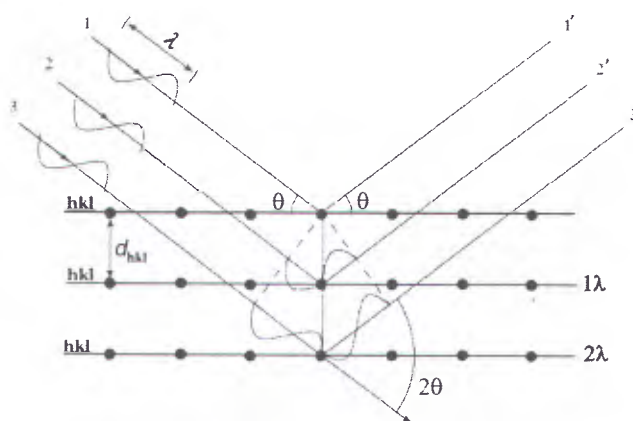
นอกจากนี้กล้อง TEM ยังสามารถใช้ร่วมกับเทคนิคสเปกโทรสโคปี (spectroscopy) อื่นๆ เช่น energy dispersive spectrometry (EDS) เพื่อวิเคราะห์ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบในตัวอย่างได้

สำหรับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายไม่สูงเท่ากล้อง TEM แต่มีข้อดีคือไม่จำเป็นต้องเตรียมตัวอย่างให้มีขนาดบางเท่ากับเมื่อดูด้วยกล้อง TEM การเกิดภาพอาศัยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวของตัวอย่าง จึงได้ข้อมูลเกี่ยวกับรายละเอียดพื้นผิวของตัวอย่าง

2.4 มาตรฐานการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)

เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างโดยอาศัยปรากฏการณ์เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากวัสดุ โดยผลึกที่ใช้ศึกษาอาจเป็นผลึกแบบเดี่ยว (single crystal) หรือเป็นตัวอย่างที่เป็นผง (powder) ก็ได้ เนื่องจากพบว่าการนำผลึกเดี่ยวไปบดเป็นผงไม่ได้ทำให้โครงสร้างความเป็นระเบียบของผลึกเสียไป เพียงแต่เป็นการย่อยผลึกเดี่ยวให้มีขนาดเล็กลงและมีจำนวนหลายๆ ผลึก ดังนั้นจึงสามารถเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้เช่นเดียวกับผลึกเดี่ยวและปัจจุบันด้วยเครื่องดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (Diffractometer) ทำให้นักวิจัยสามารถบันทึกข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนและการหาความเข้มทำได้ถูกต้องแม่นยำมากขึ้น อีกทั้งยังมีความสะดวกและรวดเร็วมากขึ้น

เนื่องจากอะตอมในผลึกจะจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและมีชุดของระนาบที่เหมือนกัน รังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากชุดของระนาบ hkl ที่มีระยะระหว่างระนาบเท่ากับ d_{hkl} ทำมุมตกกระทบ θ จะแทรกสอดแบบเสริมกันเมื่อระยะทางที่รังสีเอกซ์ 2 ลำ ที่เดินทางผ่านชุดของระนาบนั้น มีความแตกต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ ดังภาพที่ 2.6 และสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ดังสมการที่ 6 ข้อมูลที่ดิฟแฟรคโทมิเตอร์วัดได้คือค่าความเข้มที่ค่ามุมต่างๆ โดยจะแสดงออกมาในรูปกราฟระหว่างความเข้มของรังสีเลี้ยวเบนกับค่า 2θ ซึ่งสามารถนำไปเทียบกับตำแหน่งพีคมาตรฐานที่มีการเก็บรวบรวมไว้โดย Joint Committee on Powder Diffraction Standard – International Centre for Diffraction Data หรือ JCPDS – ICDD เพื่อใช้ระบุโครงสร้างหรือเฟสของสารตัวอย่าง



ภาพที่ 2.6 รังสีเอกซ์เลี้ยวเบนจากชุดระนาบ hkl ที่มีระยะระหว่างระนาบ d_{hkl}

นอกจากนี้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ยังสามารถใช้วิเคราะห์ในเชิงปริมาณได้ โดยสามารถใช้ในการวัดขนาดอนุภาคที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรได้ โดยอาศัยตำแหน่งและความกว้าง

ของยอดกราฟต่างๆ นำมาหาขนาดผลึก (Crystallite size) ได้ โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (Scherer's equation)

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

เมื่อ D คือ ขนาดผลึกที่คำนวณได้จาก XRD

K คือ ค่าคงที่ของผลึก มีค่าขึ้นอยู่กับขนาดและรูปร่าง โดย $K \approx 0.9$

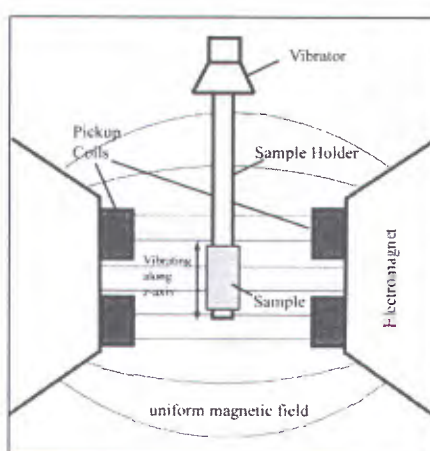
λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ รังสีเอกซ์จากเป้า Cu $K\alpha$ มีความยาวคลื่น 1.5406 Å

β คือ ความกว้างที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงยอดกราฟ (Full width at half maximum; FWHM)

θ คือ มุมเลี้ยวเบน หรือมุมของแบรกก์ (Bragg's angle)

2.4 เครื่องแมกนีโทมิเตอร์แบบสั่นตัวอย่าง (Vibrating Sample Magnetometer: VSM)

เป็นเครื่องมือในการวัดสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุโดยอาศัยหลักการเหนี่ยวนำทางแม่เหล็ก ตามกฎการเหนี่ยวนำของฟาราเดย์ ตัวอย่างที่ต้องการวัดสมบัติแม่เหล็กจะถูกทำให้สั่นในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กที่มีค่าสม่ำเสมอ โมเมนต์แม่เหล็กที่เกิดขึ้นในวัสดุจะสร้างสนามแม่เหล็กขึ้นรอบๆ วัสดุ และตรวจวัดด้วยขดลวดตรวจจับสัญญาณ (Pick up coil) ผลการวัดจะแสดงออกมาในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าแมกเนไตเซชันกับสนามแม่เหล็กภายนอก



ภาพที่ 2.7 หลักการทำงานของเครื่อง VSM

2.6 เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากแสงซินโครตรอน (X-ray Absorption Spectroscopy)

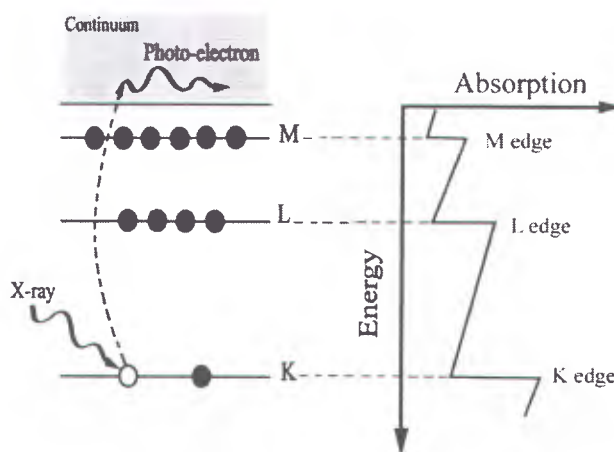
เป็นการศึกษาการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมในสารตัวอย่าง โดยการวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ตกกระทบและรังสีเอกซ์หลังทะลุผ่านตัวอย่าง ซึ่งมีความสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ (absorption coefficient: μ) ตามกฎของเบียร์แลมเบิร์ต (Beer-Lambert law) ดังสมการที่ 10

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad (10)$$

โดย x คือความหนาของตัวอย่าง I_0 คือความเข้มรังสีตกกระทบ และ I คือความเข้มรังสีที่ทะลุผ่านตัวอย่าง และเนื่องจากตัวแปรที่มีความสำคัญคือสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ซึ่งมีค่าขึ้นกับพลังงานของรังสีเอกซ์ และไม่ขึ้นกับความหนาของตัวอย่าง ดังนั้นเราสามารถจัดรูปสมการที่ 10 เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ได้คือ

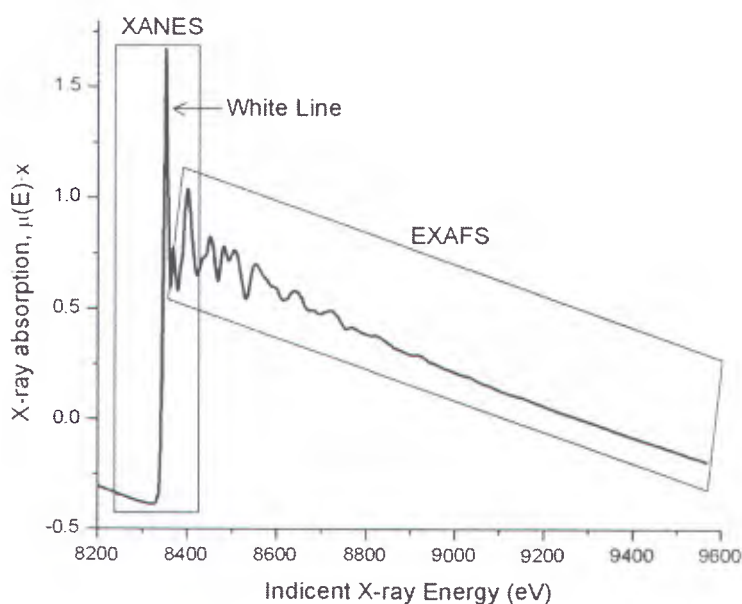
$$\mu(E)x = \ln \frac{I_0}{I} \quad (11)$$

โดยปกติแล้วสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์จะมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อพลังงานของรังสีมีค่าเพิ่มมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม จะมีค่าพลังงานที่เหมาะสมค่าหนึ่งที่ทำให้สารตัวอย่างสามารถดูดกลืนรังสีได้อย่างมากมาย ดังนั้นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง μ กับพลังงานจะมีลักษณะเป็นขอบขั้นขึ้นอย่างกะทันหัน ซึ่งเรียกว่าขอบการดูดกลืน (absorption edge) ดังภาพ 2.8 ซึ่งสามารถมีได้หลายขอบการดูดกลืนขึ้นกับระดับพลังงาน และเรียกชื่อตามระดับชั้นพลังงานที่อิเล็กตรอนที่ดูดกลืนรังสีเอกซ์ นั่นคือ เราจะเรียกขอบการดูดกลืนนี้ว่า K, L และ M edge ถ้าหากอิเล็กตรอนที่ดูดกลืนรังสีอยู่ในระดับชั้น $n = 1, 2$ และ 3 ตามลำดับ



ภาพที่ 2.8 ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ซึ่งเรียกชื่อตามระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่ดูดกลืนรังสีเอกซ์

สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์จะแบ่งออกไปเป็นสองส่วนหลักตามกลไกการเกิด ส่วนแรกเรียกว่า โครงสร้างการดูดกลืนรังสีเอกซ์ใกล้ขอบ (X-ray Absorption Near-edge Structure; XANES) ซึ่งเป็นสเปกตรัมในช่วงระดับพลังงานตั้งแต่ประมาณ 50 eV ก่อนและหลังขอบการดูดกลืน และสเปกตรัมส่วนที่สองคือโครงสร้างละเอียดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS) เป็นส่วนที่มีพลังงานประมาณ 50-1000 eV เนื้อขอบการดูดกลืน แสดงดังภาพ 2.9

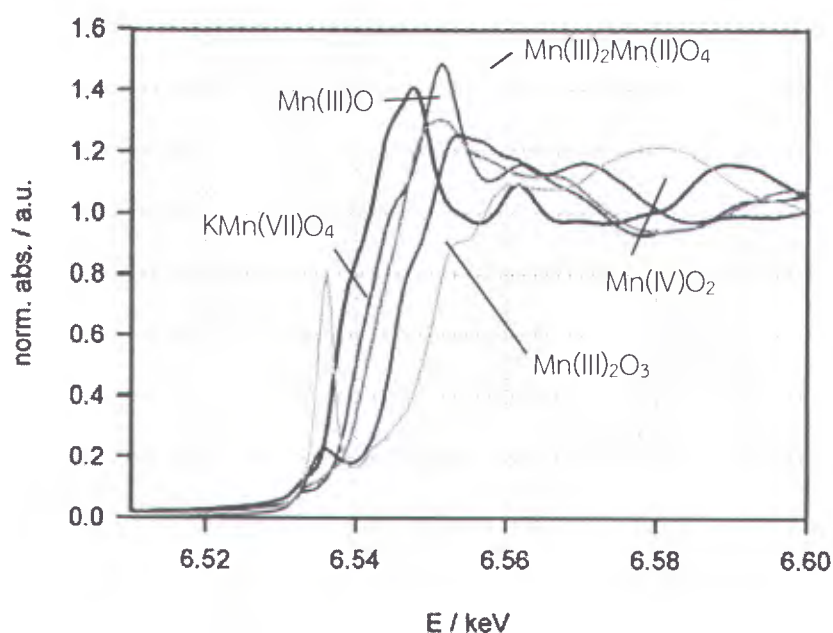


ภาพที่ 2.9 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอม Fe ในชั้น K โดยแสดงส่วนของโครงสร้าง XANES และ EXAFS [24]

สเปกตรัมส่วน XANES มีประโยชน์ในการบอกเลขออกซิเดชัน เฟส และโครงสร้างของสารตัวอย่าง โดยการเทียบสเปกตรัมสารตัวอย่างกับสเปกตรัมของสารมาตรฐาน ซึ่งเรียกว่า fingerprint method โดยอาศัยลักษณะเฉพาะตัว 4 ประการของสเปกตรัมส่วน XANES ได้แก่ ส่วนแรกคือขอบการดูดกลืน ซึ่งจะมีค่าขึ้นกับสถานะออกซิเดชันของอะตอมดูดกลืนในสารตัวอย่าง โดยปกติแล้วขอบการดูดกลืนจะมีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 3 eV ถ้าสถานะออกซิเดชันเพิ่มจาก +2 เป็น +3 ดังนั้นจึงสามารถใช้ XANES แยกแยะระหว่างเหล็กออกไซด์แต่ละชนิดได้ เนื่องจากเหล็กที่อยู่ในเหล็กออกไซด์แต่ละเฟสมีเลขออกซิเดชันแตกต่างกัน ส่วนที่สองเรียกว่า pre edge เป็นส่วนที่เล็ก ๆ ก่อนขอบการดูดกลืน ซึ่งจะมีความสูงมากถ้าอะตอมเหล็กอยู่ในบริเวณที่มีโครงสร้างที่มีสมมาตรน้อย เช่น โครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral sites) และจะมีความสูงของพีคต่ำถ้าอะตอมเหล็กอยู่ในบริเวณที่มีสมมาตรมาก เช่น โครงสร้างทรงเหลี่ยมแปดหน้า (octahedral sites) จึงเห็นได้ว่า Fe_3O_4

และ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ มีพีค pre edge ที่สูงเนื่องจากมีเหล็กไอออนอยู่ใน tetrahedral sites ในขณะที่เหล็กไอออนใน FeO และ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ จะอยู่ที่ octahedral sites เท่านั้น

ลักษณะเฉพาะตัวของสเปกตรัม XANES อีกสองประการ คือยอดแหลมของสเปกตรัมที่เรียกว่า white line และส่วนบริเวณหลังจากยอดแหลมซึ่งเกิดจากการกระเจิงของโฟโตอิเล็กตรอนโดยอะตอมรอบข้างหลายอะตอม (multiple scattering) จากลักษณะเฉพาะตัวทั้ง 4 แบบนี้เองทำให้เราสามารถใช่ XANES แยกแยะเฟสของเหล็กออกไซด์ รวมทั้งออกไซด์ของโลหะอื่นได้ ดังแสดงในภาพที่ 2.10 โดยเฉพาะอย่างยิ่ง Fe_3O_4 และ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ซึ่ง XRD ไม่สามารถแยกได้เมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กในระดับอนุภาคนาโน



ภาพที่ 2.10 สเปกตรัม XANES ของแมงกานีสออกไซด์เฟสต่างๆ [25]

สเปกตรัมส่วน EXAFS เกิดจากการกระเจิงโฟโตอิเล็กตรอนโดยอะตอมรอบข้างทำให้เกิดรูปแบบการแทรกสอดแบบเสริมและหักล้าง สามารถใช้วิเคราะห์ชนิดและตำแหน่งของอะตอมรอบข้างของอะตอมดูดกลืน (absorbing atom) ได้โดยมีขั้นตอนคือ พิตสเปกตรัมส่วนก่อนและหลังขอบการดูดกลืน จากนั้นลบแบ็คกราวด์ (background) เพื่อทำการนอร์มอลไลต์ (normalization) สเปกตรัม จะได้สเปกตรัมที่มีส่วนก่อนขอบการดูดกลืนอยู่ที่ศูนย์ และสเปกตรัมส่วนหลังขอบการดูดกลืนมีการกระเพื่อมอยู่รอบๆ ค่าการดูดกลืนเท่ากับ 1 จะได้ฟังก์ชัน $\chi(E)$ ซึ่งเรียกว่า EXAFS function และมีนิยามคือ

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (12)$$

เมื่อ $\mu_0(E)$ คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์เมื่อไม่มีอะตอมอื่นล้อมรอบ หรือแบ็คกราวด์

$\Delta\mu_0(E)$ คือ ความสูงเมื่อวัดจากเส้นก่อนการดูดกลืนไปยังเส้นหลังขอบการดูดกลืน เรียกว่า edge jump

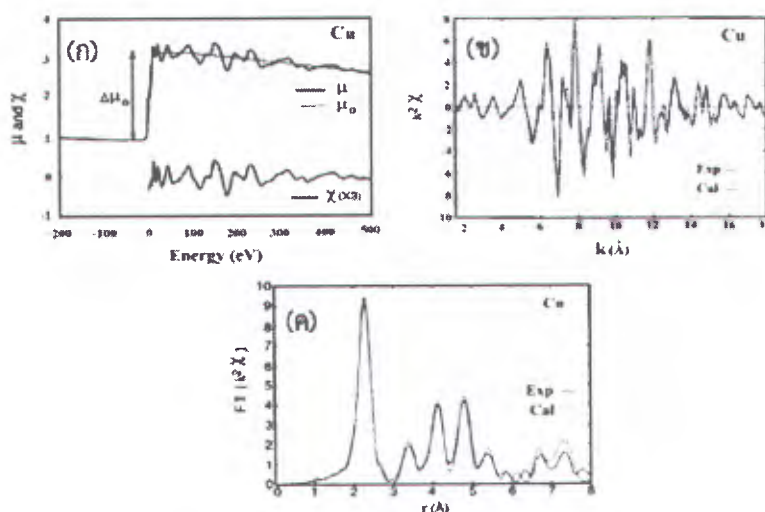
เนื่องจากสัญญาณ EXAFS เป็นการรวมกันของคลื่นโฟโตอิเล็กตรอน จึงนิยมให้ EXAFS function ขึ้นอยู่กับเลขคลื่น (wave number; k) มากกว่าพลังงาน ดังนั้นขั้นตอนต่อมาคือการแปลงให้อยู่ใน k -space โดยเลขคลื่นมีความสัมพันธ์กับพลังงาน คือ

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (13)$$

เมื่อ m คือ มวลอิเล็กตรอน

E_0 คือ ค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืน

เมื่อแปลงสัญญาณ EXAFS ให้อยู่ใน k -space จะได้ฟังก์ชันที่ขึ้นกับเลขคลื่นหรือ $\chi(k)$ ดังแสดงในภาพ 2.11(ข) ซึ่งโดยทั่วไปแล้วนิยามถ่วงน้ำหนัก k^2 หรือ k^3 เนื่องจากสัญญาณ EXAFS มีค่าต่ำบริเวณที่ค่า k สูง และขั้นตอนสุดท้ายคือการแปลงฟูเรียร์ (Fourier transform) ดังแสดงในภาพที่ 2.11(ค)



ภาพ 2.11 (ก) สัญญาณ EXAFS ที่แยกออกจากสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (ข) EXAFS function หรือ $\chi(k)$ และ (ค) การแปลงฟูเรียร์ของ $\chi(k)$ [26]

ในการวิเคราะห์หาชนิดและระยะทางของอะตอมรอบข้าง (neighboring atom) อื่นๆ ที่อยู่รอบอะตอมดูดกลืน (absorbing atom) ใช้แนวคิดที่ว่าอะตอมเพื่อนบ้านแต่ละชนิดจะมีสเปกตรัมเฉพาะตัวและ $\chi(k)$ เป็นผลรวมของสเปกตรัมทั้งหมด ซึ่งอธิบายได้ดังสมการ EXAFS

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j |f_j(k)|}{k |R_j^2|} e^{-2k^2 \sigma_j^2} \cdot e^{-2R_j / \lambda_j(k)} \cdot \sin[2kR_j + \phi_j(k)] \quad (14)$$

เมื่อ N_j คือ จำนวนอะตอมรอบข้างที่อยู่ในระยะห่าง R_j จากอะตอมดูดกลืนเท่านั้น

$|f_j(k)|$ คือ ค่าแอมพลิจูดของการกระเจิงโดยอะตอมในชั้น j

S_0^2 คือ แฟกเตอร์การลดลงของแอมพลิจูด

$\phi_j(k)$ คือ ฟังก์ชันแสดงการเลื่อนของเฟส

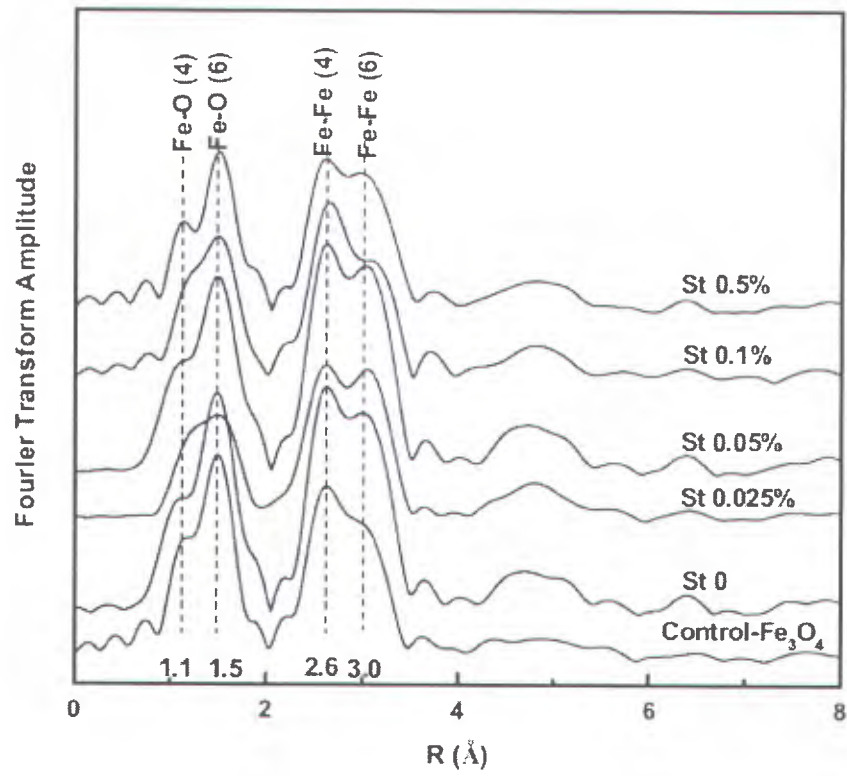
σ_j^2 คือ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของระยะ R_j

$\lambda_j(k)$ คือ ระยะเฉลี่ยของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ได้ก่อนชนกับอะตอมอื่น

เนื่องจาก EXAFS ประกอบไปด้วยคลื่นรูปไซน์ที่มีหลายความถี่ โดยแต่ละความถี่จะสอดคล้องกับอะตอมแต่ละชนิดที่อยู่รอบอะตอมดูดกลืน ดังนั้นเราจึงสามารถทำการแปลงฟูเรียร์เพื่อวิเคราะห์หาชนิดและระยะห่างได้ดังสมการ

$$\text{FT}(k^n \chi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n \chi(k) e^{2ikR} dk \quad (15)$$

ทั้ง XANES และ EXAFS สามารถนำมาวิเคราะห์โครงสร้างของเหล็กออกไซด์ได้เป็นอย่างดี เช่น คณะของ Hidaka (2009) ใช้ EXAFS ศึกษาโครงสร้างของ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ที่ใช้เป็นเม็ดสีแดงในเครื่องลายครามโบราณของญี่ปุ่น และคณะของ Zhang (2011) ใช้ EXAFS แสดงให้เห็นว่าจำนวนอะตอมรอบข้างอะตอมดูดกลืนมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแบ่งที่ใช้เคลือบผิวอนุภาค Fe_3O_4 แสดงว่าโครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลงไป ดังแสดงในภาพที่ 2.12



ภาพ 2.12 กราฟการแปลงฟูเรียร์ของสเปกตรัม EXAFS สำหรับอนุภาคนาโนแมกเนไทต์ที่เตรียมที่ความเข้มข้นของแป้งที่แตกต่างกัน [27]

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ แบ่งออกเป็นสองส่วนที่สำคัญ ได้แก่ การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแมกนีไมต์ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมจากสารละลาย FeSO_4 และ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ โดยใช้ สารละลาย NaOH เป็น สารละลายเบสและการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์และสมบัติแม่เหล็กของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้

3.1 วัสดุอุปกรณ์

3.1.1 วัสดุและอุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์อนุภาค

สารเคมี

1. เฟอรัสซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต (Iron(II) sulfate heptahydrate: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
ยี่ห้อ Unilab
2. เฟอริกไนเตรดโนนไฮเดรต (Iron(III) nitrate nonahydrate: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
ยี่ห้อ Sigma-Aldrich
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide: NaOH) ยี่ห้อ Sigma-Aldrich

อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
2. Schlenk line
3. Schlenk flasks
4. ชุดยึดจับอุปกรณ์ (Stand Clamp)
5. ฮอตเพลตพร้อมเครื่องกวนสารแบบแม่เหล็ก (Hotplate with magnetic stirrer)
6. Dry Syn Heating Block
7. ตู้อบสาร
8. น้ำกลั่น (Distilled water)
9. น้ำดีไอไอไนซ์ (Deionized water)
10. เครื่องเหวี่ยงสารให้ตกตะกอน (Centrifuge)
11. อุปกรณ์อื่นๆ เช่น ข้อนตักสาร บีกเกอร์ ขวดวัดปริมาตร เป็นต้น

3.1.2 เครื่องมือสำหรับการศึกษาสมบัติของอนุภาค

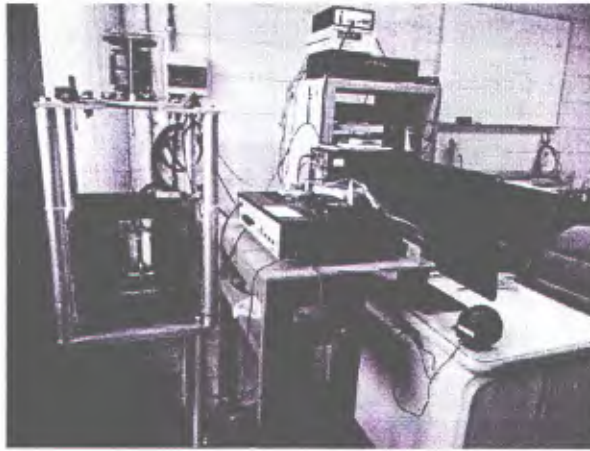
1. กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ยี่ห้อ Zeiss รุ่น Merlin Compact
2. เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง ยี่ห้อ Lakeshore รุ่น 7400
3. เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ยี่ห้อ Philips รุ่น X'Pert MPD
4. เครื่องวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากแสงซินโครตรอน ณ ส่วนลำเลียง แสงที่ 8
สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)



ภาพที่ 3.1 ฮอตเพลตพร้อมเครื่องกววนสารแบบแม่เหล็กใช้ในการสังเคราะห์อนุภาค



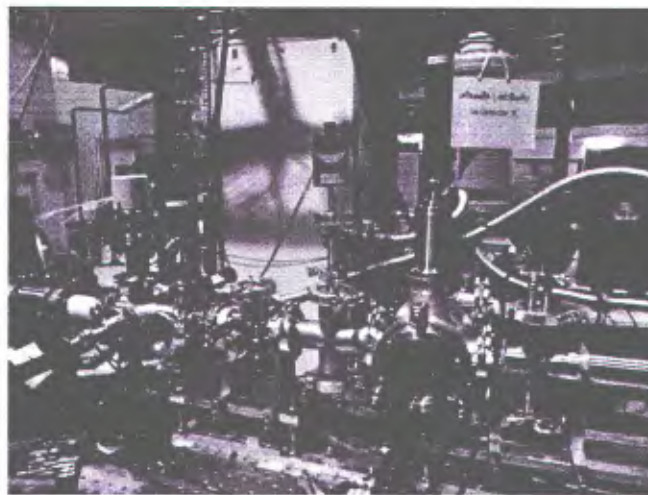
ภาพที่ 3.2 กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ยี่ห้อ Zeiss รุ่น Merlin Compact



ภาพที่ 3.3 เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง ยี่ห้อ Lakeshore รุ่น 7400



ภาพที่ 3.4 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ยี่ห้อ Philips รุ่น X'Pert MPD



ภาพที่ 3.5 เครื่องวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากแสงซินโครตรอน ณ ส่วนลำเลียงแสงที่ 8 สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)

3.2 วิธีสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

งานวิจัยนี้สังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ของสารละลายที่มีอัตราส่วน Fe^{2+} กับ Fe^{3+} เท่ากับ 1:2 โดยใช้เฟอร์รัสซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) และเฟอร์ริกไนเตรดโนนไฮเดรต ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) เป็นสารตั้งต้นละลายในน้ำดีไอโอไนซ์ ตกตะกอนในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

1. ชั่งเฟอร์รัสซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต ($\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.174 กรัม (0.125 มิลลิโมล) และเฟอร์ริกไนเตรดโนนไฮเดรต ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 0.505 กรัม (0.250 มิลลิโมล)
2. เตรียมสารละลาย NaOH โดยชั่ง NaOH 0.4 กรัม ในน้ำดีไอโอไนซ์ 10 มิลลิลิตร
3. นำสารที่เตรียมได้ในข้อที่ 1 ละลายในน้ำดีไอโอไนซ์ 10 มิลลิลิตร วัดค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ของสารละลาย
4. แบ่งการสังเคราะห์ออกเป็น 2 ชุดการทดลอง ได้แก่ ชุดที่หนึ่งสังเคราะห์ในระบบเปิด (ชุด A) ชุดที่สองสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน (ชุด B) โดยแต่ละชุดการทดลองสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างกัน คือ 25 60 และ 90 องศาเซลเซียส รวมทั้งสิ้น 6 ตัวอย่าง ตั้งชื่อสารตัวอย่างตามชุดการสังเคราะห์และอุณหภูมิ ได้แก่ A25 A60 A90 B25 B60 และ B90 ลำดับ
4. ตั้งอุณหภูมิให้ได้ตามที่กำหนดแล้วจึงหยดสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 1.00 โมลาร์ 10 มิลลิลิตร ลงในสารละลายในข้อที่ 3. ด้วยอัตราการหยด 5 มิลลิลิตรต่อ 1 นาที กวนสารละลายอย่างสม่ำเสมอด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer) เป็นเวลา 30 นาที
5. เมื่อปฏิกิริยาเสร็จสิ้นตั้งสารละลายทิ้งไว้เป็นเวลา 20 นาที เพื่อให้เกิดตะกอนอย่างสมบูรณ์ หลังจากนั้นวัดค่า pH ของสารละลายด้วยกระดาษยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์
6. เติมเอทานอลแล้วนำไปเหวี่ยงแยกตะกอนที่ 4,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที ทั้งสารละลายส่วนใส นำตะกอนอนุภาคนาล้างด้วยน้ำและเหวี่ยงที่ 4,000 รอบต่อนาที อีก 3 ครั้ง
7. นำอนุภาคไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
8. บดอนุภาคด้วยครกบดสารจนเป็นผงละเอียด จึงนำไปเก็บรักษาในขวดเก็บตัวอย่าง

3.3 การศึกษาสมบัติของอนุภาค

3.3.1 การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากแสงซินโครตรอน

1. ตัดเทปกาวหน้าเดี่ยวโพลีอิมไนด์ (polyimide) หรือเทป Kapton ลงบนแผ่นเฟรม
2. นำตัวอย่างที่เป็นผงมาบดในครกบดสาร เพื่อให้กลายเป็นผงที่ละเอียดขึ้นและมีขนาดผงใกล้เคียงกัน
3. ทาผงตัวอย่างลงบนเทปด้านที่เป็นกาวบนแผ่นเฟรม ใช้ฟู่กันที่สะอาด กลี๋ยงผง ให้ติดบนเทปเป็นชั้นบางๆอย่างสม่ำเสมอ
4. เคาะเบาๆ เพื่อกำจัดผงส่วนเกินที่ไม่ติดกาวออกไป ทำความสะอาดแผ่นเฟรมให้เรียบร้อย ตรวจสอบความสม่ำเสมอ ไม่ให้มีช่องว่าง (pinhole) ในตัวอย่างบริเวณที่รังสีเอกซ์ผ่าน
5. เมื่อทาตัวอย่างลงบนเฟรมเรียบร้อยแล้ว ใช้เทปกาวปิดทับด้านบน จากนั้นใช้ก้านสำลีกัด รีดให้เรียบทั่วบริเวณ ดังภาพที่ 3.6
6. นำตัวอย่างติดในที่ยึดตัวอย่าง เพื่อวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในโหมด transmission

โดยความเข้มของรังสีเอกซ์ตกกระทบและหลังทะลุผ่านตัวอย่างวัดด้วย ionized chamber การคัดเลือกพลังงานของรังสีเอกซ์ใช้ double crystal monochromator หรือ DCM



ภาพที่ 3.6 ตัวอย่างที่เตรียมเรียบร้อย พร้อมสำหรับนำไปวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์

3.3.2 การวิเคราะห์ EXAFS จากสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์

เมื่อทำการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอนุภาคแล้ว จะมีขั้นตอนในการเตรียมข้อมูลเพื่อแยกสัญญาณ EXAFS สำหรับการวิเคราะห์ต่อไปดังนี้

1. การเตรียมข้อมูลเบื้องต้น ได้แก่ การโหลดข้อมูลเข้าในโปรแกรม Athena ทำการลบจุดที่มีความผิดพลาดอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเรียกว่าการ deglitching จากนั้นกำหนดช่วงพลังงานที่เหมาะสมกับสเปกตรัมที่วัดมา ปรับเทียบค่าสเปกตรัมแต่ละเส้นแล้วเฉลี่ยเพื่อให้ได้สเปกตรัมที่มีสัญญาณรบกวนน้อยที่สุดสำหรับการวิเคราะห์ในขั้นตอนต่อไป

2. จากความเข้มของรังสีตกกระทบและรังสีที่ทะลุผ่านตัวอย่าง นำมาคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนตามสมการที่ 11 ได้สเปกตรัมดังภาพที่ 3.7(ก)

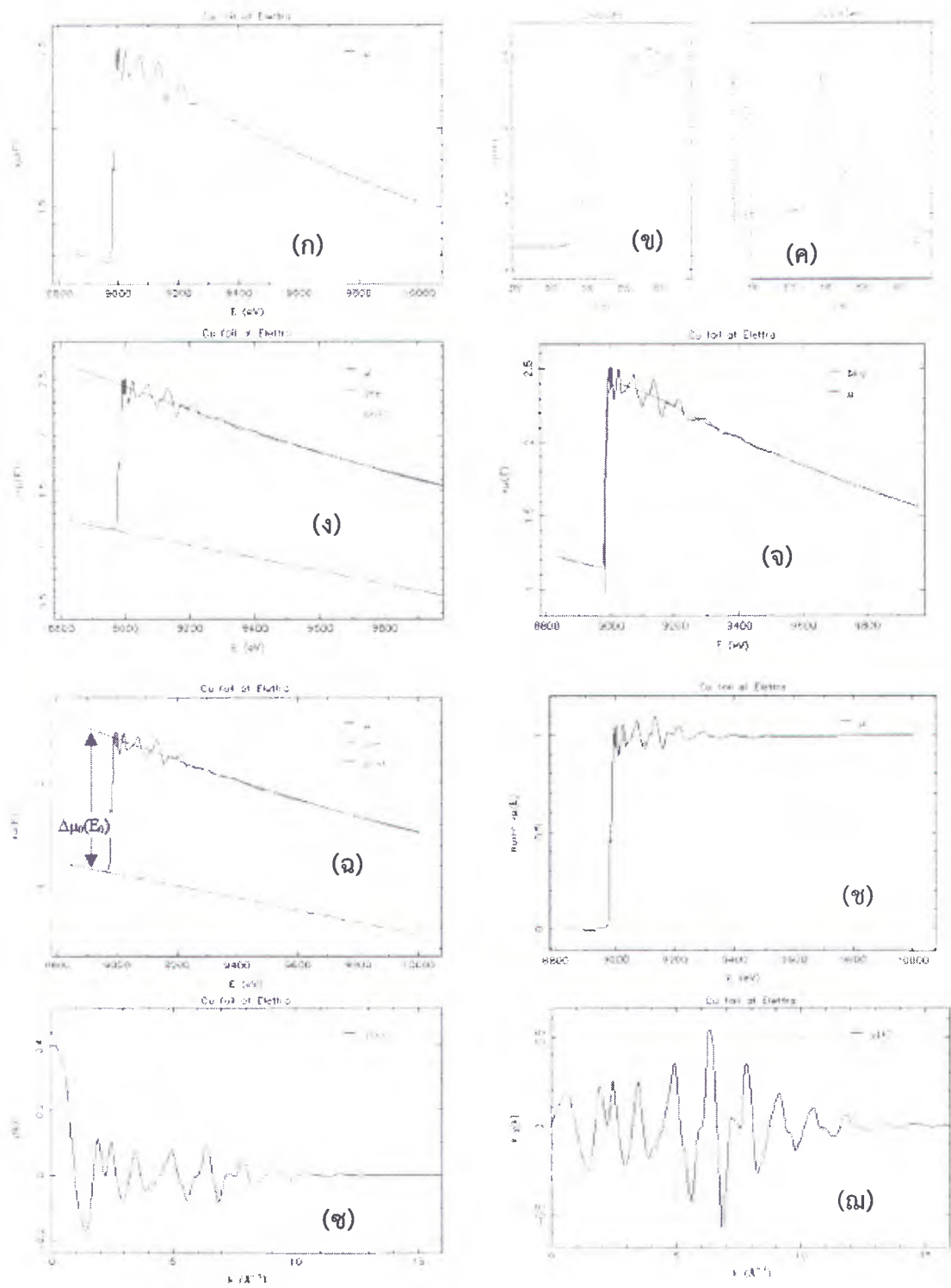
3. กำหนดค่าพลังงานขอบการดูดกลืน E_0 โดยอาศัยสเปกตรัม XANES และจุดสูงสุดของอนุพันธ์อันดับหนึ่ง ดังภาพ 3.7(ข) และ (ค) ตามลำดับ

4. พิตเส้นก่อนและหลังการดูดกลืนด้วยฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ที่เหมาะสม และคำนวณค่า edge jump ดังภาพ 3.7(ง) (จ) และ (ฉ) ตามลำดับ จากนั้นทำการนอร์มอลไลต์สเปกตรัมจะได้สเปกตรัมที่มีเส้นก่อนการดูดกลืนอยู่ที่ศูนย์และเส้นหลังการดูดกลืนอยู่ที่ค่าประมาณ 1 ดังภาพ 3.7(ช)

5. แยก EXAFS function หรือ $\chi(E)$ ออกจากสเปกตรัมโดยใช้สมการที่ 12 และแปลงให้อยู่ใน k-space โดยใช้สมการที่ 13 ได้ $\chi(k)$ ดังภาพ 3.7(ซ)

6. ถ่วงน้ำหนักด้วย k^2 หรือ k^3 เพื่อขยายสัญญาณในช่วงที่มีค่า k มาก ได้เป็น $k^n\chi(k)$ ดังภาพ 3.7(ด)

เมื่อจบขั้นตอนทั้งหมดนี้จะได้สเปกตรัมที่พร้อมสำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณเพื่อหาชนิดและระยะห่างของอะตอมที่อยู่รอบข้างอะตอมดูดกลืนโดยใช้สมการที่ 14



ภาพที่ 3.7 ขั้นตอนการแยกข้อมูล EXAFS ออกจากสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของโลหะ Cu [27]

บทที่ 4

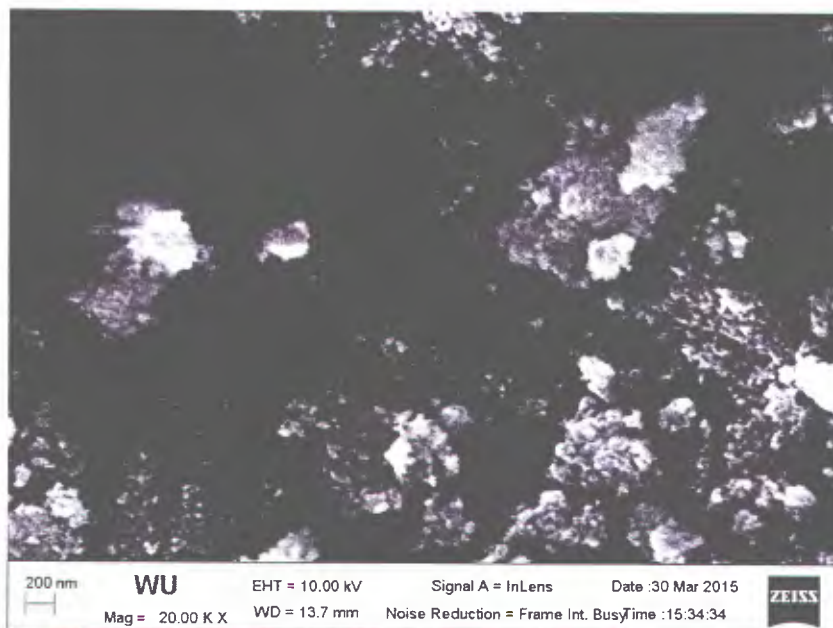
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนแมกนีไมต์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ที่อุณหภูมิแตกต่างกันที่ 25 60 และ 90 องศาเซลเซียส โดยแบ่งออกเป็น 2 ชุดการทดลอง ชุดแรกสังเคราะห์ในสภาวะที่มีออกซิเจน ชุดที่สองสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศก๊าซอาร์กอน อนุภาคที่ได้นำไปวิเคราะห์ขนาดและรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด วิเคราะห์เฟสของอนุภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ร่วมกับเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากแสงซินโครตรอน และวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กด้วยเครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบสั่นตัวอย่าง

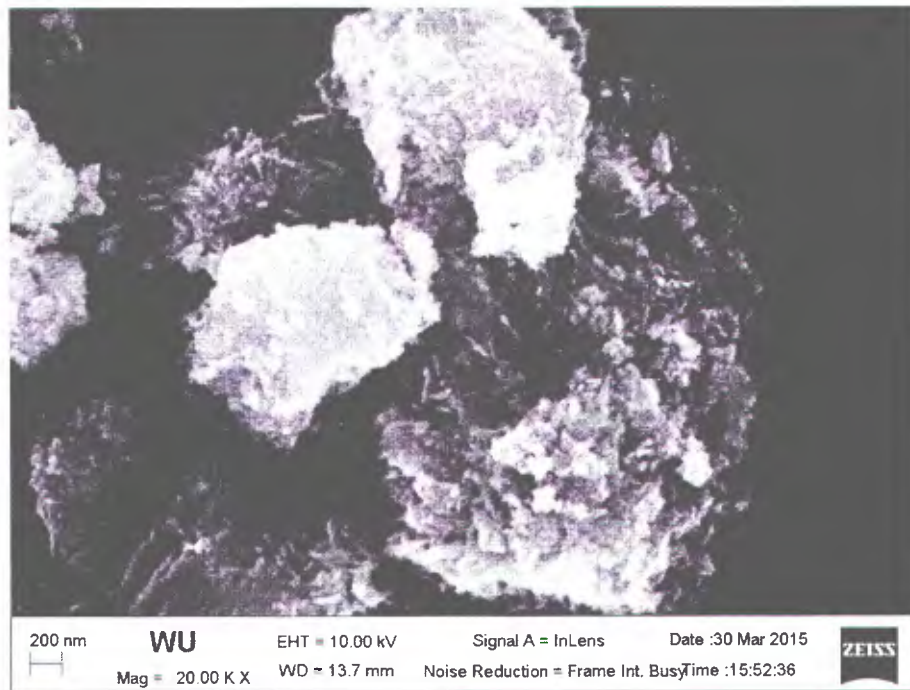
4.1 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา และโครงสร้าง

4.1.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา

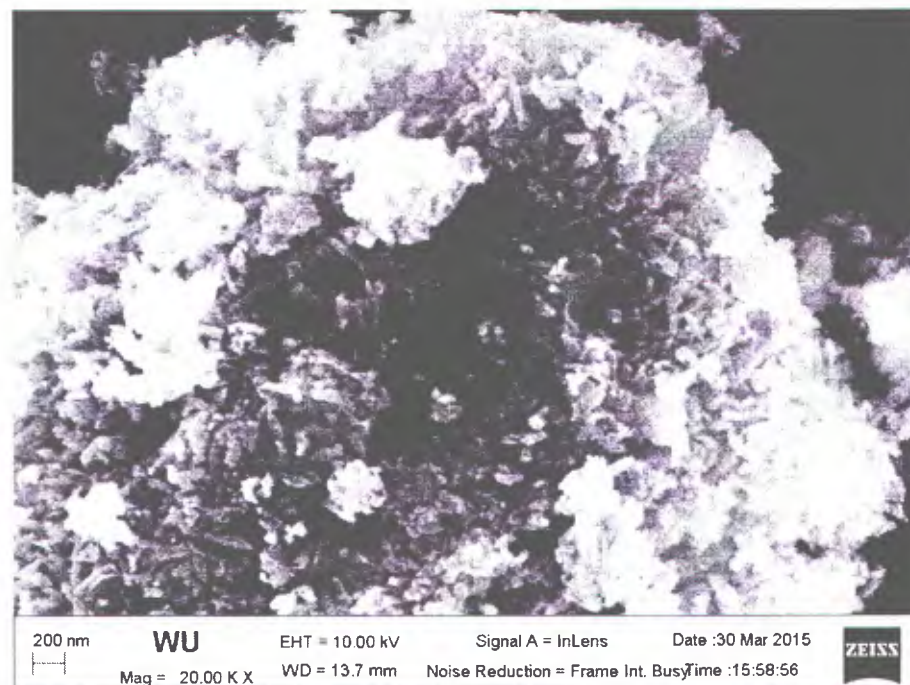
จากการสังเกตด้วยตาเปล่า อนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมทั้งสองชุดการทดลองทั้งหมด 6 ตัวอย่าง พบว่ามีลักษณะเป็นผงสีน้ำตาลเข้ม เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลมและแบบแท่งปะปนกันอยู่ โดยอนุภาคทรงกลมมีขนาดต่ำกว่า 100 นาโนเมตร ส่วนอนุภาคแบบแท่งมีความยาวเฉลี่ยอยู่ในช่วง 100 - 200 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.1 ถึง 4.4



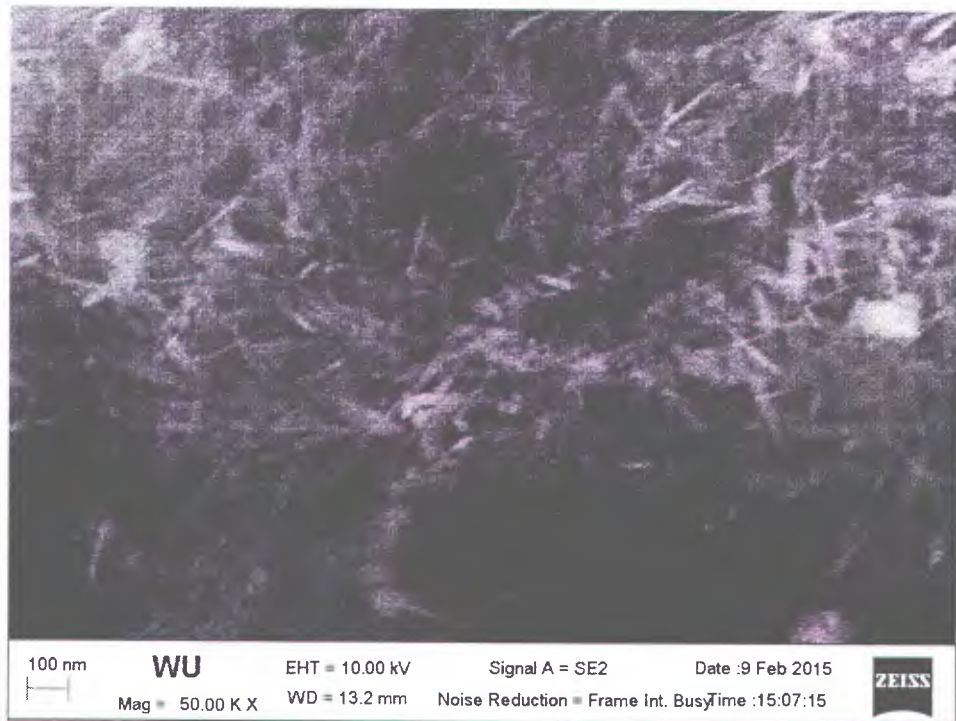
ภาพที่ 4.1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง A25



ภาพที่ 4.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง A60



ภาพที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง A90



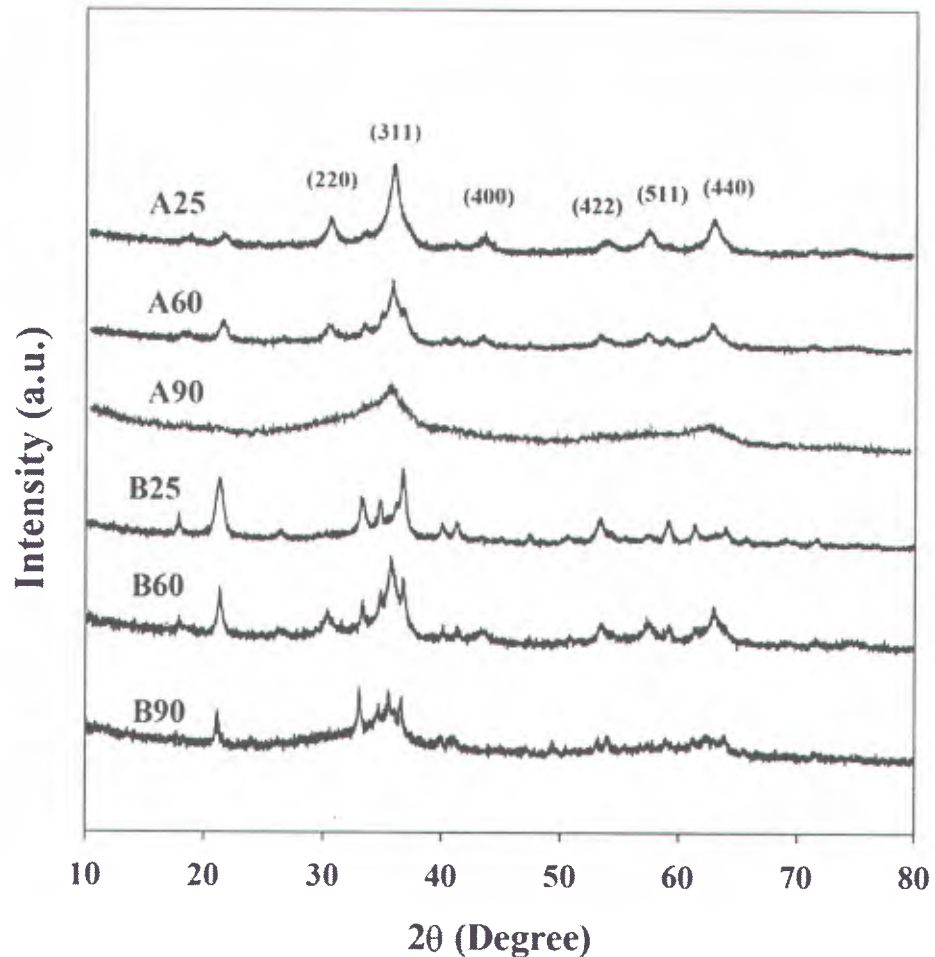
ภาพที่ 4.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง B60

4.1.2 ลักษณะโครงสร้าง

เฟสของอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นจากวิธีตกตะกอนร่วมตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากเป้า Cu K α ที่มีความยาวคลื่น 1.54 อังสตรอม วัดในช่วงมุม $2\theta = 10^\circ$ ถึง 80° ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 4.5 พบว่าตำแหน่งพีกของตัวอย่างในชุด A ที่ตำแหน่ง 30.2° 35.6° 43.3° 57.3° และ 62.9° ตรงกับตำแหน่งพีกมาตรฐานของเหล็กออกไซด์ในเฟส $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF Card no. 39-1346) และ Fe_3O_4 (PDF card no. 75-0449) ของระนาบเลี้ยวเบน (220) (311) (400) (511) และ (440) ตามลำดับ แต่เนื่องจากเหล็กออกไซด์ทั้งสองเฟสดังกล่าวมีโครงสร้างที่คล้ายกันมาก ประกอบกับอนุภาคมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรทำให้เส้นสเปกตรัมที่ได้ไม่แสดงพีกเป็นเส้นแหลม ดังนั้นจึงไม่สามารถระบุได้ชัดเจนว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้อยู่ในเฟสใด จำเป็นต้องอาศัยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากแสงซินโครตรอนวิเคราะห์เพิ่มเติมเพื่อช่วยในการแยกแยะเฟสของอนุภาคได้ชัดเจนมากยิ่งขึ้น

เมื่อศึกษาผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่อเฟสของอนุภาค พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิไม่เกิน 60 องศาเซลเซียส (A25 และ A60) มีความเป็นผลึกสูงกว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง (A90) เนื่องจากให้พีกการเลี้ยวเบนที่เด่นชัด ในขณะที่สเปกตรัมของตัวอย่าง A90 ปรากฏพีกหลักเพียงสองพีกเท่านั้น แสดงว่าตัวอย่างนี้มีลักษณะเป็นอสัณฐาน (amorphous) ซึ่งอาจเกิดจากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำจะรบกวนกระบวนการเกิดเติบโตผลึกตามกระบวนการของลามเมอร์ ทำให้อนุภาคที่ได้มีความเป็นผลึกต่ำ และนอกจากนี้ตัวอย่างชุดที่ 2 ที่สังเคราะห์ภายใต้

บรรยากาศของอาร์กอน พบว่ามีเฟสฮีมาไทต์ (hematite; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ปะปน ดังนั้นการวิเคราะห์สมบัติอนุภาคส่วนที่เหลือจึงเลือกวิเคราะห์เพียงตัวอย่างชุด A เท่านั้น

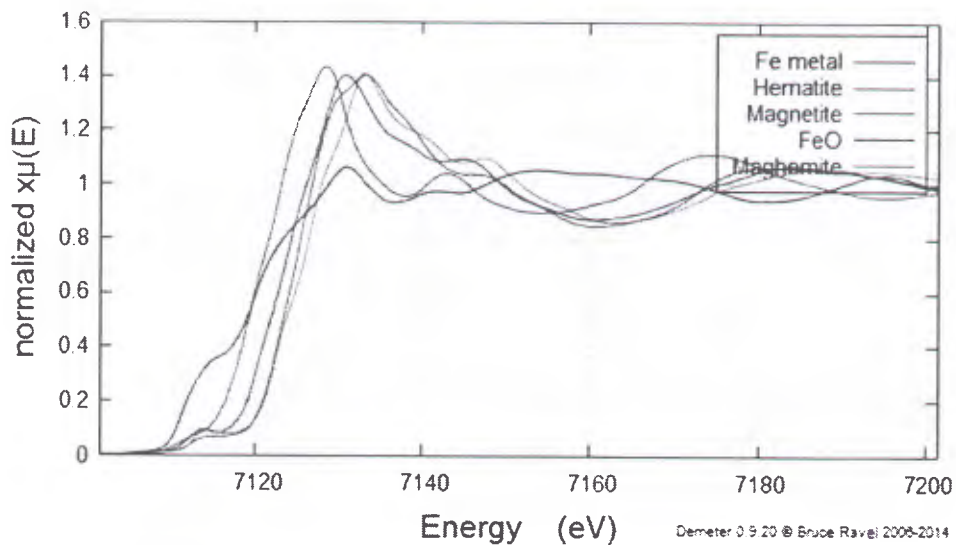


ภาพที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้น

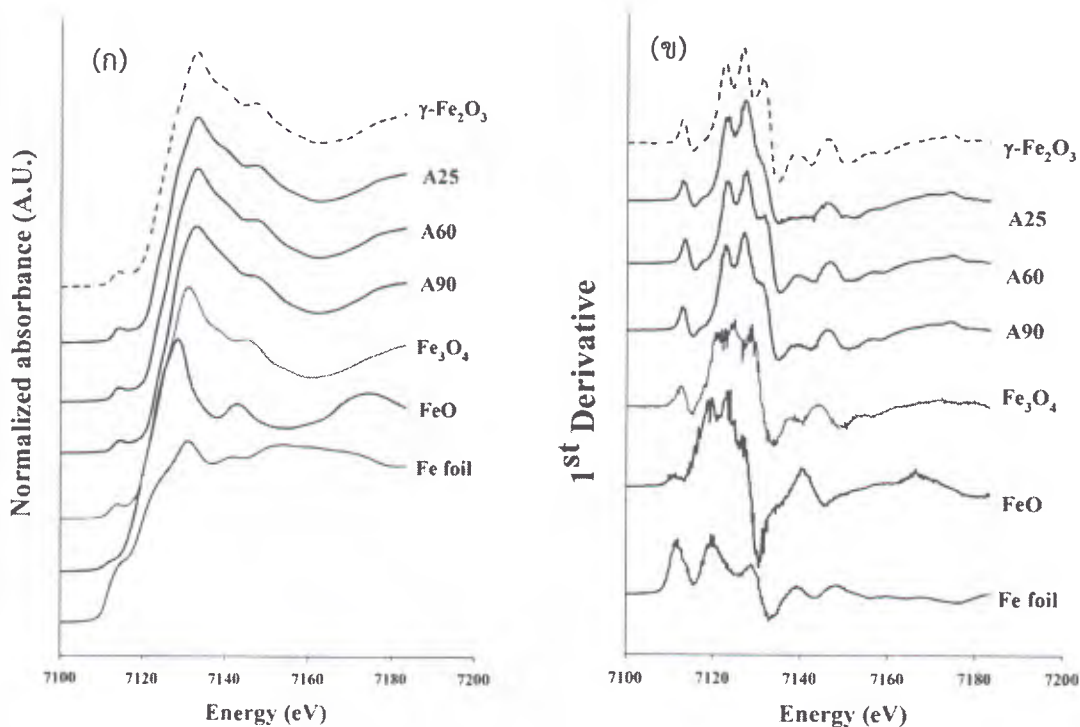
เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จากแสงซินโครตรอนในช่วงใกล้ขอบการดูดกลืน (XANES) สามารถแยกแยะเฟสของเหล็กออกไซด์ได้เนื่องจากเหล็กออกไซด์แต่ละชนิดจะมีลักษณะเส้นสเปกตรัมที่แตกต่างกันดังภาพที่ 4.6 เปรียบเสมือนเส้นลายนิ้วมือของมนุษย์ของแต่ละคนจะแตกต่างกัน จึงเรียกวิธีนี้ว่า fingerprint method โดยการเทียบสเปกตรัมของสารตัวอย่างกับสเปกตรัมของเหล็กออกไซด์มาตรฐานก็จะสามารถระบุเฟสของสารตัวอย่างได้

สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จากแสงซินโครตรอนในโหมดทะลุผ่านที่อุณหภูมิต้อง ณ ส่วนลำเลียงแสงที่ 8 (BL8) สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) จ. นครราชสีมา คัดเลือกพลังงานด้วย double crystal monochromator เพื่อให้ได้พลังงานในช่วงขอบการดูดกลืนชั้น K ของเหล็ก (Fe K-edge) โดยสอบเทียบพลังงานกับค่าการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของ

Fe metal มาตรฐาน วัดความเข้มของรังสีเอกซ์ตกกระทบและรังสีเอกซ์หลังทะลุผ่านตัวอย่างด้วย ionized chamber

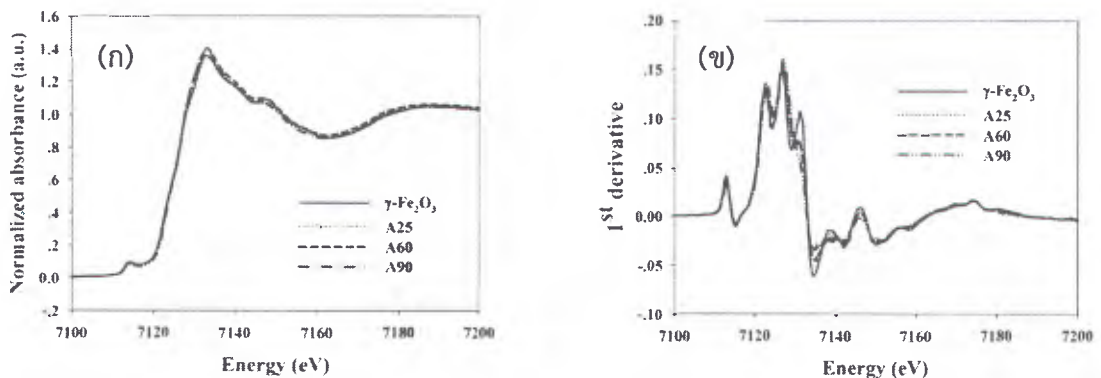


ภาพที่ 4.6 สเปกตรัม XANES ของ Fe metal, α -Fe₂O₃ , Fe₃O₄, FeO และ γ -Fe₂O₃



ภาพที่ 4.7 (ก) สเปกตรัม XANES ของตัวอย่างชุด A เทียบกับสเปกตรัมของเหล็กออกไซด์มาตรฐาน (ข) อนุพันธ์อันดับหนึ่งของสเปกตรัม XANES ของตัวอย่างชุด A เทียบกับสเปกตรัมของเหล็กออกไซด์มาตรฐาน

ลักษณะเฉพาะตัวของสเปกตรัม XANES ของ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ เกิดจากกระบวนการที่แตกต่างกัน โดยยอดพีคเล็กๆ ที่ตำแหน่ง 7112 eV เกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานจากระดับออร์บิทัล 1s ไป 3d แบบควอดรูโพล (quadrupole transition) [28] ส่วนพีคหลักที่ตำแหน่ง 7132 eV เกิดจากการไฮบริดเซชันระหว่าง d และ p ออร์บิทัลของอะตอมโลหะกับลิแกนด์ [29] และเมื่อทำการเทียบสเปกตรัม XANES และอนุพันธ์อันดับหนึ่งของสเปกตรัม XANES ที่ขอบการดูดกลืน K ของเหล็ก (Fe K-edge) จากตัวอย่างในชุด A ทั้ง 3 ตัวอย่าง พบว่ามีลักษณะตรงกับ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ดังแสดงในภาพที่ 4.8(ก) และ 4.8(ข) ผลที่ได้นี้ประกอบกับผลจาก XRD แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นคือ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

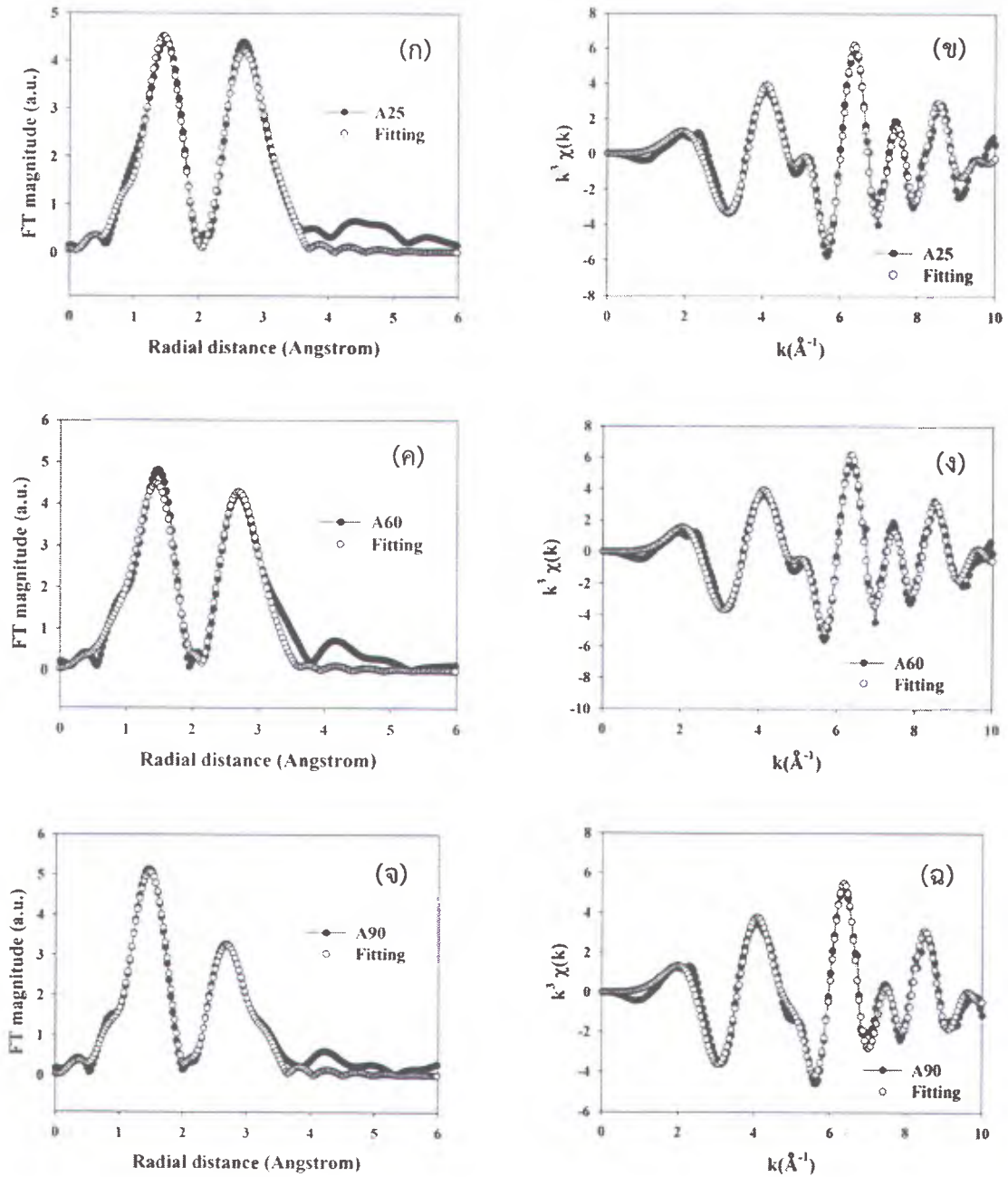


ภาพที่ 4.8 (ก) สเปกตรัม XANES ของตัวอย่างชุด A เทียบกับสเปกตรัมของ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ข) อนุพันธ์อันดับหนึ่งของสเปกตรัม XANES ของตัวอย่างชุด A เทียบกับสเปกตรัมของ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

การศึกษาโครงสร้างละเอียดของอนุภาคนาโนแมกนีไมต์ทำได้โดยการฟิตสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์เข้ากับสมการ EXAFS (สมการ 14) โดยใช้ข้อมูลโครงสร้างเบื้องต้นของอนุภาคกับซอฟต์แวร์ Artemis [30] เพื่อทำการวนซ้ำจนได้ค่าพารามิเตอร์ที่ดีที่สุดในการฟิต สำหรับโครงสร้างทางทฤษฎีของอนุภาคนาโน Fe_3O_4 จะมีอะตอมดูดกลืนในตำแหน่งโครงสร้างทรงเหลี่ยมแปดหน้า มีอะตอมรอบข้างชั้นแรกคือออกซิเจน 6 อะตอม ที่ 2.06 อังสตรอม ชั้นที่สองและสามคืออะตอมเหล็ก 6 อะตอมที่ระยะห่าง 2.97 และ 3.48 อังสตรอม ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามโครงสร้างของ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ จะมีจำนวนอะตอมเพื่อนบ้านน้อยกว่าโครงสร้างข้างต้น เนื่องจากมีที่ว่าง (vacancy) ในโครงสร้างผลึก ซึ่งเกิดจากการที่อะตอม Fe^{2+} เกิดออกซิไดซ์

โดยปกติแล้วเมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กลงจนอยู่ในระดับนาโนเมตร จะทำให้จำนวนอะตอมเพื่อนบ้านมีค่าลดลงโดยเฉพาะชั้นนอกๆ เนื่องจากมีสัดส่วนอะตอมที่ผิวอนุภาคมาก และยังทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบ (disorder) ขึ้นในโครงสร้างอนุภาค ดังนั้นในขั้นตอนการฟิตสเปกตรัม จะกำหนดให้จำนวนเพื่อนบ้านรอบข้างและ Debye-Waller factor เปลี่ยนค่าได้โดยอิสระ นอกจากนี้หากฟิตสเปกตรัมโดยใช้ข้อมูลการแปลงฟูเรียร์เพียง 2 พีคแรกเท่านั้น จะเลือกใช้ผลจากการกระเจิง

จากอะตอมเพื่อนบ้านครั้งเดียว (single scattering) โดยละทิ้งผลเนื่องจากการกระเจิงหลายครั้ง (multiple scattering)



ภาพที่ 4.9 ฟูเรียทรานสฟอร์ม และผลการฟิตสเปกตรัมกับสมการ EXAFS ของ (ก) ตัวอย่าง A25 (ค) ตัวอย่าง A60 (จ) ตัวอย่าง A90 และ k^3 -weight $\chi(k)$ ของ (ข) ตัวอย่าง A25 (ง) ตัวอย่าง A60 (ฉ) ตัวอย่าง A90

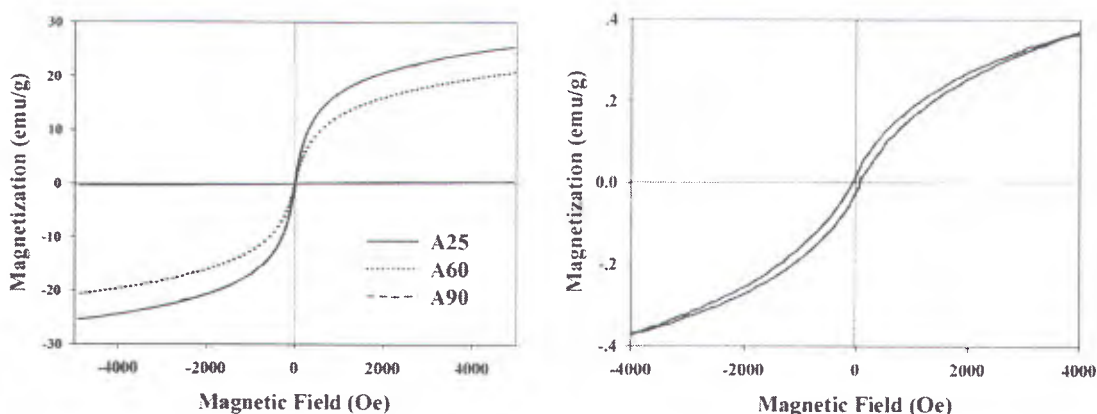
ผลการแปลงฟูเรียร์พร้อมผลการฟิต สัญญาณ EXAFS พร้อมผลการฟิต แสดงในภาพ 4.9 สำหรับตัวอย่าง A25 (4.9 ก และ 4.9 ข) สำหรับตัวอย่าง A60 (4.9 ค และ 4.9 ง) สำหรับตัวอย่าง A25 (4.9 จ และ 4.9 ฉ) ตามลำดับ ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ได้จากการฟิตสเปกตรัมกับสมการ EXAFS แสดงในตาราง 4.1 ผลที่ได้มีความสอดคล้องกับ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ มาตรฐานและงานวิจัยก่อนหน้านี้เป็นอย่างดี [31] โดยฟิตแรกของการแปลงฟูเรียร์เป็นผลมาจากพันธะ Fe-O ส่วนฟิตที่สองเป็นผลมาจากพันธะ Fe-Fe เมื่อพิจารณาความเข้มของฟิต พบว่าฟิตแรกมีความเข้มใกล้เคียงกัน แต่ฟิตที่สองมีแนวโน้มว่าความเข้มลดลงเมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อวิเคราะห์ร่วมกับระยะห่างของอะตอมเพื่อนบ้านในชั้นที่ 2 พบว่าในตัวอย่าง A60 และ A90 มีระยะมากกว่าตัวอย่าง A25 แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีที่ตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิสูงจะให้ได้อนุภาคที่มีโครงสร้างผิดรูปไป (distorted) สอดคล้องกับผล XRD ที่แสดงว่าตัวอย่าง A90 มีความเป็นผลึกต่ำ ซึ่งเป็นผลจากการรบกวนกระบวนการเติบโตของผลึกทำให้ได้อนุภาคที่เป็นอะมอร์ฟัส

ตาราง 4.1 พารามิเตอร์ที่ได้จากการฟิต EXAFS ได้แก่ ระยะระหว่างอะตอม (R_j) จำนวนอะตอมรอบข้าง (N_j) Debye-Waller factor (σ^2)

Sample	Shell	R_j (Å)	N_j	σ^2 (Å ²)	ΔE_0	R-factor
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ standard	Fe-O	1.947 ± 0.014	4.9	0.014 ± 0.003	0.000	0.00429
	Fe-Fe	2.990 ± 0.013	3.9	0.013 ± 0.003		
	Fe-Fe	3.454 ± 0.008	3.8	0.008 ± 0.003		
A25	Fe-O	1.951 ± 0.018	4.2	0.012 ± 0.002	- 4.338	0.00516
	Fe-Fe	2.979 ± 0.020	2.9	0.012 ± 0.004		
	Fe-Fe	3.443 ± 0.020	3.0	0.009 ± 0.005		
A60	Fe-O	1.956 ± 0.024	4.5	0.005 ± 0.004	- 3.209	0.00333
	Fe-Fe	3.027 ± 0.024	8.4	0.018 ± 0.013		
	Fe-Fe	3.421 ± 0.024	5.2	0.018 ± 0.013		
A90	Fe-O	1.963 ± 0.010	4.3	0.012 ± 0.004	- 3.775	0.00105
	Fe-Fe	3.028 ± 0.015	7.3	0.025 ± 0.006		
	Fe-Fe	3.421 ± 0.015	2.2	0.013 ± 0.007		

4.4 สมบัติแม่เหล็ก

จากการตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กด้วยเครื่องแมกนีโตมิเตอร์แบบสั่นตัวอย่าง พบว่าอนุภาคนาโนแมกนีไมต์ที่สังเคราะห์ขึ้นแสดงสมบัติแม่เหล็กแบบซูเปอร์พารา แสดงดังภาพ 4.10 โดยมีค่าแมกเนไทเซชันเพิ่มตามสนามแม่เหล็กภายนอกอย่างรวดเร็วในช่วง 500 Oe แรก และไม่แสดงวงลูปฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็ก แต่อย่างไรก็ตามยังคงต้องการสนามแม่เหล็กภายนอกที่สูงกว่า 5,000 Oe เพื่อให้อนุภาคเข้าสู่สภาวะอิมิตัว



ภาพที่ 4.10 (ก) วงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของอนุภาคเหล็กออกไซด์ตัวอย่างชุด A
(ข) ภาพขยายวงฮิสเทอรีซิสเชิงแม่เหล็กของตัวอย่าง A90

ถึงแม้ว่าอนุภาคจะยังไม่เข้าสู่สภาวะอิมิตัว แต่เราสามารถประมาณค่าแมกเนไทเซชันอิมิตัวของอนุภาคได้ โดยใช้ค่าแมกเนไทเซชัน ณ ค่าสนามแม่เหล็กภายนอก 5,000 Oe โดยสำหรับตัวอย่าง A25 มีค่าแมกเนไทเซชันอิมิตัวเท่ากับ 26 emu/g ซึ่งมีความสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างอื่นๆ เมื่อวิเคราะห์ร่วมกับผล XRD และ EXAFS แสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง (A25) ให้อนุภาคที่มีโครงสร้างตรงกับ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ และให้ค่าแมกเนไทเซชันสูงที่สุด แต่เมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงชันอนุภาคมีโครงสร้างที่ผิดปกติไปและมีความเป็นผลึกน้อยลง ส่งผลให้ค่าแมกเนไทเซชันลดลง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแมกนีไมต์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมจากสารตั้งต้น FeSO_4 และ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ที่อุณหภูมิ 25 60 และ 90 องศาเซลเซียส จำนวน 2 ชุดการทดลอง โดยชุดที่หนึ่งสังเคราะห์ในสภาวะที่มีออกซิเจน (ชุด A) และชุดที่สองสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศก๊าซอาร์กอน (ชุด B) อนุภาคที่สังเคราะห์ได้นำไปวิเคราะห์สมบัติด้านต่างๆ ลักษณะทางสัณฐานวิทยา ลักษณะโครงสร้างและสมบัติความเป็นแม่เหล็กของอนุภาค โดยใช้เทคนิค SEM XRD XANES EXAFS และ VSM

ผลการวิเคราะห์พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์เป็นผงสีน้ำตาลเข้ม มีรูปร่าง 2 ลักษณะคือเป็นทรงกลมและแบบแท่งปะปนกันอยู่ อนุภาคทรงกลมมีขนาดต่ำกว่า 100 นาโนเมตร อนุภาคที่มีรูปร่างแบบแท่งมีความยาวอยู่ในช่วง 100-200 นาโนเมตร จากการวิเคราะห์เฟสของอนุภาคด้วยเทคนิค XRD พบว่าอนุภาคในชุด A ได้เป็นเหล็กออกไซด์ชนิด $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ แต่ชุด B มีเฟสฮีมาไทต์ร่วมด้วย เฟสของอนุภาคยืนยันด้วยการวิเคราะห์ XANES ให้ผลสอดคล้องกับ XRD จากการวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กของอนุภาคพบว่าแสดงสมบัติแม่เหล็กแบบซูเปอร์พาราแมกเนติก จากการวิเคราะห์ EXAFS พบว่าโครงสร้างของอนุภาคที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องมีโครงสร้างตรงกับโครงสร้างของ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ มาตรฐานและให้ค่าแมกเนโตเซชันสูงสุดที่ 26 emu/g แต่เมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นอนุภาคที่ได้มีโครงสร้างที่ผิดรูปไปและมีความเป็นผลึกลดลงส่งผลให้ค่าแมกเนโตเซชันลดลง

เอกสารอ้างอิง

- [1] อีระพงษ์ พวงมะลิ. (2556). การนำส่งยาด้วยอนุภาคนาโนแม่เหล็ก: กระสุนจิ๋วพิชิตมะเร็ง. วารสาร วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น. 41(3). 607-620.
- [2] Gupta, A. K. and Gupta, M. (2005). Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 26(18), 3995-4021.
- [3] Reddy L.H., Arias J.L., Nicolas J. and Couvreur P. (2012). Magnetic nanoparticles: design and characterization, toxicity and biocompatibility, *Pharmaceutical and Biomedical Applications Chemistry Review*, 112(11), 5818–5878.
- [4] Vimal Kumar Varma, M. and Amareshwar, P. (2011). Preparation and characterization of superparamagnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles. *Current Pharma Research*, 1(4), 300-305.
- [5] Beck, W., Souza, C. G. S., Silva, T. L., Jafelicci, M., & Varanda, L. C. (2011). Formation mechanism via a heterocoagulation approach of FePt nanoparticles using the modified polyol process. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(21), 10475-10482.
- [6] Terris, B. D., & Thomson, T. (2005). Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(12), R199.
- [7] Poudyal, N., & Liu, J. P. (2013). Advances in nanostructured permanent magnets research. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(4), 043001.
- [8] Kim, E.H., Lee, H.S., Kwak, B.K. and Kim, B.K., (2005). Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI contrast agent. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 289. 328–330.
- [9] Lopez, J.A., González, F., Bonilla, F. A., Zambrano, G. and Gómez, M.E. (2010). Synthesis and characterization of Fe₃O₄ magnetic nanofluid. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 30(1), 60-66.
- [10] Lee, S.-J., Jeong, J.-R., Shin, S.-C., Kim, J.-C. and Kim, J.-D. (2004). Synthesis and characterization of superparamagnetic maghemite nanoparticles prepared by coprecipitation technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 282(0), 147-150.

- [11] Nedkov, I., Merodiiska, T., Slavov, L., Vandenberghe, R. E., Kusano, Y. and Takada, J. (2006). Surface oxidation, size and shape of nano-sized magnetite obtained by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 300(2), 358-367.
- [12] Faiyas, A. P. A., Vinod, E. M., Joseph, J., Ganesan, R. and Pandey, R. K. (2010). Dependence of pH and surfactant effect in the synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles and its properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(4), 400-404.
- [13] Mohammadi, A. and Barikani, M. (2014). Synthesis and characterization of superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles coated with thiodiglycol. *Materials Characterization*, 90(0), 88-93.
- [14] Park, J., Lee, E., Hwang, N.-M., Kang, M., Kim, S. C., Hwang, Y., et al. (2005), One-nanometer-scale size-controlled synthesis of monodisperse magnetic iron oxide nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(19), 2872–2877. doi: 10.1002/anie.200461665
- [15] Sun, S. and Zeng, H. (2002). Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of American Chemistry Society*. 124, 8204-8205.
- [16] Zhang, L., He, R. and Gu, H.-C. (2006). Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. *Applied Surface Science*, 253(5), 2611-2617.
- [17] Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L. and Muller, R.N. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, 108(6), 2064-2110.
- [18] Pankhurst, Q. A., Connolly, J., Jones, S. K., & Dobson, J. (2003). Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36, 167-181.
- [19] Altavilla, C. (2011). Magnetic nanoparticles for drug delivery. In Altavilla, C., & Ciliberto, E. (Eds.). *Inorganic nanoparticles synthesis, applications, and perspectives*. (pp. 313-342). Boca Raton, FL: CRC Press.
- [20] Tartaj, P., Morales, M. P., Veintemillas-Verdaguer, S., González-Carreño, T. & Serna, C. J. (2003). The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics. D: Applied Physics*, 36, R182–R197.

- [21] Wang, Z. L. (2001). Transmission Electron Microscopy and Spectroscopy of Nanoparticles. In Z. L. Wang (Ed.), *Characterization of Nanophase Materials* (pp. 37-80). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- [22] http://www.microscopy.ethz.ch/TEM_ED_examples.htm 16 เมษายน 2559
- [23] <https://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/experimental-facilities/x-ray-diffraction-2013-bruker-d8-discover>
- [24] Kelly, S.D., Hesterberg, D., and Ravel, B., *Analysis of Soils and Minerals Using X-ray Absorption Spectroscopy in Methods of Soil Analysis, Part 5 -Mineralogical Methods*, (A.L. Ulery and L.R. Drees, Eds.) p. 367. Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, 2008.
- [25] Bauer, M., & Bertagnolli, H. (2007). X-ray absorption spectroscopy – the method and its applications. *Bunzen-Magazin*, 9, 216-231.
- [26] Zhang, M., Pan, G., Zhao, D., & He, G. (2011). XAFS study of starch-stabilized magnetite nanoparticles and surface speciation of arsenate. *Environmental Pollution*, 159, 3509-3514.
- [27] Rehr, J. J., & Albers, R. C. (2000). Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics*, 72, 621-654.
- [28] Wike, M., Farges, F., Petit, P., Brown, G. E. Jr. & Martin, F. (2001)., Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, 86, 714–730.
- [29] Ankudinov, A. L., Rehr, J. J., & Bare, S. R. (2000). Hybridization peaks in Pt-Cl XANES. *Chemical Physics Letter*, 316, 495-500.
- [30] Ravel, B., & Newville, M. (2005). ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12, 537-541.
- [31] Corrias, A., Ennas, G., Mountjoy, G., & Paschina, G. (2000). An X-ray absorption spectroscopy study of the Fe K edge in nanosized maghemite and in Fe₂O₃-SiO₂ nanocomposites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2, 1045-1050.