

# นาโนสปินเนลเฟอร์ไรต์

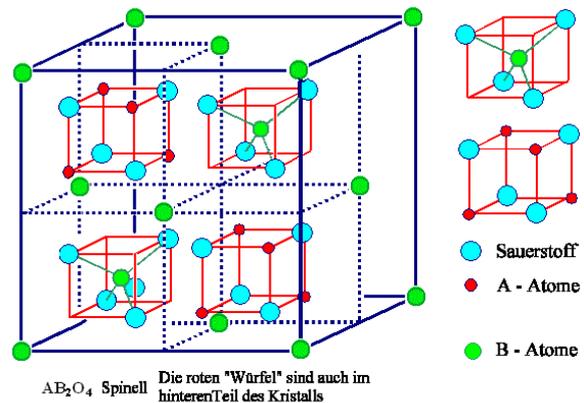
## Nano Spinel Ferrites

วิฑูรย์ ตั้งวัฒนกุล<sup>1</sup>

เฟอร์ไรต์ (ferrites) ที่มีโครงสร้างแบบสปินเนล (spinel structure) [1-2] เป็นวัสดุแม่เหล็กที่สำคัญ เนื่องจากมีเสถียรภาพทางกายภาพและทางเคมีสูง และสามารถประยุกต์ได้หลากหลาย เช่น ใช้เป็น แกนหม้อแปลงความถี่สูง วัสดุคูดซ์คลื่นไมโครเวฟ ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น โครงสร้างสปินเนลประกอบไปด้วย 8 ยูนิทเซลล์ย่อย มีไอออนทั้งหมด 56 ไอออนต่อยูนิทเซลล์ ไอออนลบของออกซิเจนจัดเรียงแบบ face center cubic (fcc) ส่วนไอออนบวกของโลหะจะแทรกอยู่ที่ว่างระหว่างออกซิเจน ซึ่งมีตำแหน่งการเชื่อมต่อของแกนผลึก (crystallographic site) อยู่ 2 ประเภท คือ ตำแหน่งทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral site) นิยมเรียกว่าตำแหน่ง A และตำแหน่งทรงเหลี่ยมแปดหน้า (octahedral site) นิยมเรียกว่าตำแหน่ง B โดยหากโลหะที่มีประจุ 3+ ทั้งหมดบรรจุอยู่ที่ตำแหน่ง B จะจัดเป็น โครงสร้างแบบนอร์มอลสปินเนล (normal spinel) แต่หากโลหะที่มีประจุ 3+ กระจายอยู่ที่ตำแหน่ง A และตำแหน่ง B เท่าๆ กัน จัดเป็น โครงสร้างแบบอินเวอร์สสปินเนล (inverse spinel) สมบัติแม่เหล็กของเฟอร์ไรต์จะขึ้นกับชนิดของโครงสร้าง ดังนั้นหากทราบตำแหน่งของไอออนบวกก็จะสามารถเชื่อมโยงข้อมูลด้านโครงสร้างและสมบัติแม่เหล็กได้ ซึ่งจะทำให้สามารถปรับเปลี่ยนเงื่อนไขในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้อนุภาคที่มีสมบัติตามที่ต้องการได้

อนุภาคนาโนเฟอร์ไรต์ที่มีสูตรโครงสร้าง  $MFe_2O_4$  โดย M คือไอออนของโลหะที่มีเลขออกซิเดชันสอง เช่น Mn, Ni, Co, Mg, Zn เป็นต้น เป็นหนึ่งในวัสดุที่มีระดับขนาดในช่วงนาโนเมตรที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากสำหรับนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ ได้แก่ วัสดุตรวจจับก๊าซ แม่เหล็กเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยา วัสดุบันทึกข้อมูล วัสดุนำส่งตัวยา วัสดุเพิ่มความชัดภายใน MRI และอุปกรณ์ไมโครเวฟ การวิเคราะห์โครงสร้างของอนุภาคโดยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จากแสงซินโครตรอนในช่วงใกล้ขอบการดูดกลืน (X-ray Absorption Near Edge Structure; XANES)

สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับเลขออกซิเดชันของธาตุที่สนใจได้และอาศัยการเปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างกับสเปกตรัมของสารมาตรฐานที่เรียกว่า fingerprint method จะช่วยให้สามารถระบุเฟสของสารตัวอย่างได้ จึงเป็นเทคนิคที่เหมาะสมในการระบุเฟสและโครงสร้างของอนุภาคนาโนเฟอร์ไรต์ นอกจากนี้สเปกตรัมในช่วง Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) สามารถวิเคราะห์ตำแหน่งและระยะห่างของอะตอมรอบข้างได้ [6-7] จึงเหมาะเป็นอย่างยิ่งในการนำมาวิเคราะห์ตำแหน่งที่อยู่ของอะตอมโลหะในอนุภาคนาโนเฟอร์ไรต์ เพื่อให้สามารถเชื่อมโยงระหว่างข้อมูลโครงสร้างของอนุภาคและสมบัติแม่เหล็กเข้าด้วยกัน



รูปที่ 1 โครงสร้างผลึกแบบสปินเนล [8]

การสังเคราะห์เฟอร์ไรต์ สามารถทำได้หลากหลายวิธี แต่ละวิธีส่งผลให้อนุภาคที่ได้มีความแตกต่างกันทั้งในการสัดส่วนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างและสมบัติแม่เหล็ก วิธีโซล-เจล แบบจุดติดปฏิกิริยาตัวเอง (sol-gel auto-combustion) เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ได้รับนิยมนิยมนำมาใช้เนื่องจากมีขั้นตอนไม่ยุ่งยาก ใช้อุณหภูมิต่ำ สามารถให้อนุภาคที่มีขนาดและสัดส่วนธาตุองค์ประกอบได้

<sup>1</sup>อาจารย์ (ดร.) คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครศรีธรรมราช

ตามต้องการ จึงมีหลายกลุ่มวิจัยเลือกใช้วิธีนี้ โดยคณะของ Sivakumar (2011) ได้สังเคราะห์นิกเกิลเฟอร์ไรต์ ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) โดยใช้กรดซิตริก เป็นกิลเลตต์เอเจนต์และ polyvinylpyrrolidone (PVP) เป็นสารเคลือบผิว ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60-80 องศาเซลเซียส จนได้เจล จากนั้นอบให้แห้งด้วยลมร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ได้อนุภาค  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ที่มีโครงสร้างแบบอินเวอร์สสปินเนล ขนาดประมาณ 8 นาโนเมตร มีสมบัติแม่เหล็กแบบซูเปอร์พาราแมกเนติก (superparamagnetism) ที่มีค่าแมกเนไทเซชันอิ่มตัว (saturation magnetization) 50 emu/g [9]

นอกจากอนุภาคนาโนเฟอร์ไรต์แล้ว วิธีโซล-เจล แบบจุดติดปฏิกิริยาได้เองยังเหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์เฟอร์ไรต์ที่มีการเติมสารเจือเพื่อปรับเปลี่ยนสมบัติแม่เหล็ก ดังเช่นคณะของ Gaffoor (2014) ได้สังเคราะห์  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  จากสารตั้งต้นนิกเกิลไนเตรต โคบอลต์ไนเตรตและเหล็กไนเตรต โดยใช้กรดซิตริก เป็นกิลเลตต์เอเจนต์ ปรับค่า pH ด้วยสารละลายแอมโมเนีย อนุภาคที่ได้มีขนาดในช่วง 20-31 นาโนเมตร มีโครงสร้างแบบสปินเนลลูกบาศก์ และมีค่าคงที่แลตทิซเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณโคบอลต์เพิ่มขึ้น [10] Chandra Sekhar และคณะ [11] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่มีการเจือทองแดง ( $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ;  $x=0.00-0.25$ ) อนุภาคที่ได้แสดงสมบัติแม่เหล็กเฟอร์ริแบบอ่อน มีค่าแมกเนไทเซชันอิ่มตัวอยู่ในช่วง 51.7-61.9 emu/g และค่าลบล้างแม่เหล็ก (coercivity) อยู่ในช่วง 1045-1629 Oe ผลการวัดค่าอนุพันธ์ของความเครียด (strain derivative) พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของทองแดงที่เพิ่มขึ้นในตำแหน่ง B ของโครงผลึก

โดยปกติแล้วอนุภาคนาโนแม่เหล็กมีแนวโน้มที่จะจับตัวกันมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งส่งผลให้สมบัติแม่เหล็กเปลี่ยนไป การป้องกันการจับตัวทำได้โดยใช้สารเคลือบผิว โดยสำหรับการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล แบบจุดติดปฏิกิริยาได้เองมีสารเคลือบผิวที่น่าสนใจได้แก่ โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ หรือ PVA และ polyvinylpyrrolidone หรือ PVP โดย Shafiq และคณะ [12] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนคอมโพสิต PVA- $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  ได้อนุภาคที่มีขนาดผลึกประมาณ 9.1 นาโนเมตร แสดงสมบัติแม่เหล็กแบบซูเปอร์พาราแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง ให้ค่าอัตราส่วนแมกเนไทเซชันคงค้างต่อแมกเนไทเซชันอิ่มตัว ( $M_r/M_s$ ) ต่ำกว่าทางทฤษฎีตามโมเดลของ Stoner-Wohlfarth อนุภาคคอมโพสิตที่ได้มีสมบัติ

เหมาะสมในการนำไปประยุกต์เป็นไบโอเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดสารชีวภาพ เช่น กลูโคส ยูเรีย ได้

เนื่องจากสมบัติแม่เหล็กของอนุภาคเฟอร์ไรต์ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของโลหะที่กระจายอยู่ในตำแหน่ง A และ B ดังนั้นการระบุตำแหน่งที่อยู่พร้อมทั้งจำนวนจึงมีความสำคัญในการระบุชนิดของเฟอร์ไรต์ เครื่องมือที่มีความโดดเด่นเป็นอย่างมากในการระบุตำแหน่งที่อยู่ของอะตอมโลหะ ได้แก่ เทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากแสงซินโครตรอน โดย Corrias และคณะ [6] ใช้ XANES ในการแยกแยะระหว่าง  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  และ  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ซึ่งเป็นเหล็กออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกชนิดอินเวอร์สสปินเนลเหมือนกันได้ และโดยปกติแล้วเมื่ออนุภาคมีขนาดในระดับนาโนเมตรเทคนิค XRD จะไม่สามารถแยกเหล็กออกไซด์ทั้งสองชนิดนี้ได้ นอกจากนี้ยังสามารถใช้ EXAFS ในการระบุสัดส่วนของเหล็กออกไซด์ที่มีโครงสร้างสปินเนลที่ปนอยู่กับ FeO ได้ สำหรับอนุภาคเฟอร์ไรต์ Carta และคณะ [7] ได้ใช้ XANES แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนแมกกาไนต์เฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ขึ้นมีโครงสร้างเดียวกับที่เป็น bulk และพบว่าอะตอมเหล็กส่วนใหญ่อยู่ที่ตำแหน่ง A นอกจากนี้จากการวิเคราะห์ EXAFS สามารถระบุ degree of inversion ระหว่างโครงสร้างแบบนอร์มอลสปินเนลและอินเวอร์สสปินเนลได้ ซึ่งพบว่ามีค่าสูงกว่างานวิจัยก่อนหน้านี้ แสดงว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นมี  $\text{Mn}^{2+}$  บางส่วนที่ออกซิไดซ์ไปเป็น  $\text{Mn}^{3+}$

ในกรณีโคบอลต์เฟอร์ไรต์ เป็นแม่เหล็กที่มีค่าลบล้างแม่เหล็กสูง แต่ค่าแมกเนไทเซชันอิ่มตัวต่ำ จึงเกิดแนวคิดการผลิตแม่เหล็กถาวรแบบใหม่ในรูปของนาโนคอมโพสิตระหว่างแม่เหล็กแบบฮาร์ดและแบบซอฟท์ เพื่อช่วยเพิ่มค่าผลผลิตพลังงานให้สูงขึ้น เช่น  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$  ที่มี  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  เป็นแม่เหล็กเฟสฮาร์ด และมี  $\text{CoFe}_2$  เป็นแม่เหล็กเฟสซอฟท์ ปริมาณที่ใช้วัดประสิทธิภาพ (figure of merit) ของแม่เหล็กถาวรเรียกว่าผลผลิตพลังงาน ซึ่งหาได้จาก  $(BH)_{\text{max}} = (2\pi M_s)^2$  สำหรับวัสดุที่มีค่าลบล้างแม่เหล็กสูง ผลผลิตพลังงานจะถูกจำกัดค่าโดยค่าแมกเนไทเซชันอิ่มตัว  $M_s$  เพื่อข้ามขีดจำกัดนี้ Kneller และ Hawig [13] ได้เสนอว่าวัสดุคอมโพสิตจากแม่เหล็กเฟสซอฟท์และแม่เหล็กเฟสฮาร์ด ให้ค่าผลผลิตพลังงานที่สูงขึ้นได้โดยอาศัยสมบัติ exchange coupling ของแม่เหล็กทั้งสองเฟสส่งผลให้แม่เหล็กคอมโพสิตมีค่าลบล้างแม่เหล็กสูงจากเฟสฮาร์ดและ

ค่าแมกเนไทเซชันอ้อมตัวสูงจากเฟสซอพท์ [14] วัสดุแม่เหล็กนาโนคอมโพสิตจึงมีความโดดเด่นอย่างมากในการนำมาใช้ทำแม่เหล็กถาวรทดแทนแม่เหล็กแอร์เรอร์ท์ โคบอลต์เฟอร์ไรต์เป็นวัสดุแม่เหล็กเฟสฮาร์ดที่มีค่าแอนไอโซโทรปี (anisotropy) และเสถียรภาพทางเคมีสูง นอกจากนี้ยังสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยความร้อนเพื่อเปลี่ยนจาก  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  เป็นเฟสซอพท์  $\text{CoFe}_2$  โคบอลต์เฟอร์ไรต์จึงได้รับความนิยมในการใช้เป็นเฟสฮาร์ดในวัสดุคอมโพสิต ดังเช่น คณะของ Fan, คณะของ Masala และคณะของ Xia ได้สังเคราะห์  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  และ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ตามลำดับ [14-16] ในปัจจุบันนาโนคอมโพสิตของ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$  กำลังได้รับความสนใจอย่างมากจากนักวิจัยหลายกลุ่มเนื่องจากสามารถเตรียมได้ง่าย โดยการรีดิวซ์  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  โดยคณะของ Soares ได้เตรียมอนุภาคนาโน  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$  ที่มีโครงสร้างแบบ core-shell ขนาดเฉลี่ย 32 nm โดยการรีดิวซ์  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ในบรรยากาศก๊าซไฮโดรเจน อนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นแสดงสมบัติ exchange-spring ในอนุภาคที่มีขนาดแก่น (core) ต่ำกว่า 26 nm [18] คณะของ Zhang สังเคราะห์  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$  ในอัตราส่วนต่างๆ ด้วยวิธีรีดักชันและ spark plasma sintering พบว่าค่าลบล้างแม่เหล็กมีค่าลดลงเมื่ออัตราส่วนเฟสซอพท์  $\text{CoFe}_2$  เพิ่มขึ้น แต่ค่าแมกเนไทเซชันมีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนเฟสซอพท์ [19] นอกจากการรีดักชันด้วยก๊าซไฮโดรเจนแล้ว Leite และคณะ [20] สามารถเตรียม  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$  โดยการรีดิวซ์โคบอลต์เฟอร์ไรต์ด้วยถ่านกัมมันต์ (activated charcoal) นาโนคอมโพสิตที่ได้ให้ค่าผลผลิตพลังงานสูงขึ้น 115% (1.22 MGOe) เมื่อเทียบกับสารตั้งต้นโคบอลต์เฟอร์ไรต์ (0.568 MGOe) แต่เนื่องจากมีออกซิเจนหลงเหลือในปฏิกิริยา จึงควบคุมอัตราส่วนโมลของแม่เหล็กทั้งสองเฟสได้ยาก และยังพบว่าค่าผลผลิตพลังงานของนาโนคอมโพสิตมีแนวโน้มขึ้นกับสมบัติแม่เหล็กของสารตั้งต้น

### เอกสารอ้างอิง

[1] M. Naeem, S. Saleem and M. Aslam, “Physical, electrical and magnetic properties of nanocrystalline Zr – Ni doped Mn-ferrite synthesized by the co-precipitation method”, J. Alloy. Compd. 486, 640 (2009).

[2] R. C. Kambale, P. A. Shaikh, N. S. Harale, V. A. Bilur, Y. D. Kolekar, C. H. Bhosale and K. Y. Rajpure “Structural and magnetic properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) spinel ferrites synthesized by combustion route”, J. Alloys Compd. 490, 568 (2010).

[3] S. Maensiri, C. Masingboon and S. A Seraphin, “Simple route to synthesize nickel ferrite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles using egg white”, Script. Mater. 56, 797 (2007)

[4] P. Laokul, V. Amornkitbamrung, S. Seraphin and S. Maensiri, “Characterization and magnetic properties of nanocrystalline  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  powders prepared by the Aloe vera extract solution”, Curr. Appl. Phys. 11, 101 (2011).

[5] A. Hunyek and C. Sirisathitkul, “Variation in magnetic properties of sol-gel-synthesized cobalt ferrites”, Mater. Technol. 47, 845 (2013).

[6] A. Corrias, G. Mountjoy, D. Loche, V. Puentes, A. Falqui, M. Zanella, W. J. Parak and M. F. Casula, “Identifying spinel phases in nearly monodisperse iron oxide colloidal nanocrystal”, J. Phys. Chem. C 113, 18667 (2009).

[7] D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangregorio and A. Corrias, “Synthesis and microstructure of manganese ferrite colloidal nanocrystals”, Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 5074 (2010).

[8] [http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def\\_en/kap\\_2/basics/b2\\_1\\_6.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html)

[9] P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand, S. Ponnusamy and C. Muthamizhchelvan, “Preparation and properties of nickel ferrite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles via sol-gel auto-combustion method”, Mater. Res. Bull. 46, 2204 (2011).

[10] A. Gaffoor and D. Ravinder, “Characterization of nano-structured nickel-cobalt ferrites synthesized by citrate-gel auto combustion method”, Int. J. Eng. Res. Appl. 4(4), 73 (2014).

[11] B. Chandra Sekhar, G. S. N. Rao, O. F. Caltun, B. Dhana Lakshmi, B. Parvatheeswara Rao and P. S. V. Subba Rao, “Magnetic and magnetostrictive properties of Cu substituted Co-ferrites”, J. Magn. Magn. Mater. 398, 59 (2016).

[12] S. Shafiu, R. Topkaya, A. Baykal and M. S. Toprak, "Facile synthesis of PVA-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: Its magnetic investigation", Mater. Res. Bull. 48, 4066 (2013).

[13] E. F. Kneller and R. Hawig, The exchange-spring magnet: A new material principle for permanent magnets, IEEE Trans. Magn. 27, 3588 (1991).

[14] F. L. Zan, Y. Q. Ma, Q. Ma, G. H. Zheng, Z. X. Dai, M. Z. Wu, G. Li, Z. Q. Sun and X. S. Chen, One-step hydrothermal synthesis and characterization of high Magnetization CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub> nanocomposite permanent magnets, J. Alloy. Compd. 553, 79 (2013).

[15] B. Mordina, R. K. Tiwari, D. K. Setua and A. Sharma, Superior elastomeric Nanocomposites with electrospun nanofibers and nanoparticles of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for magnetorheological applications, RSC Adv. 5, 19091 (2015).

[16] M. Y. Li, Y. C. Mao, H. Yang, W. Li, C. S. Wang, P. Liu and Y.X. Tong, Controllable electrochemical synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructures on FTO substrate and their magnetic properties, New J. Chem. 37, 3116 (2013).

[17] M. V. Limaye, S. B. Singh, S. K. Date, K. Deepti and R. V. Raghavendra, High coercivity of oleic acid capped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles at room temperature, J. Phys. Chem. B 113(1-6), 9070 (2009).

[18] J.M. Soares, F. A. O. Cabral, J. H. Araujo and F. L. A. Machado, Exchange-spring behavior in nanopowders of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CoFe<sub>2</sub>, Appl. Phys. Lett. 98(1-3), 072502 (2011).

[19] J. Ou-Yang, Y. Zhang, X .N. Lou, B. Q. Yan, B. P. Zhu, X. F. Yang and S. Chen, Composition dependence of the magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub> composite nanoceramics, Ceram. Int. 41, 3896 (2015).

[20] G. C. P. Lite, E. F. Chagas, R. Pereira, R. J. Prado, A. J. Terezo, M. Alzamora and E. Baggio-Saitovitch, Exchange coupling behavior in bimagnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub> nanocomposite, J. Magn. Mater. 324, 2711 (2012).