แม่เหล็กถาวรจากวัสดุผสมนาโน: วิธีการจากล่างสู่บน

Nanocomposite Permanent Magnets: A Bottom-up Approach

คมกริช โชคพระสมบัติ[1]

บทคัดย่อ

แม่เหล็กถาวรได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากสามารถประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ตลอดจนการบันทึกข้อมูลแม่เหล็กและอุปกรณ์ทางการแพทย์ ยิ่งไปกว่านั้นการประยุกต์ใช้ทางด้านพลังงาน เช่น รถยนต์ไฟฟ้าและการผลิตไฟฟ้าด้วยกังหันลมก็ต้องการแม่เหล็กถาวรที่มีความคงทนมากขึ้น ขนาดเล็กลง และมีประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งแม่เหล็กถาวรที่ใช้กันมากในปัจจุบันยังไม่เพียงพอเพราะถูกผลิตจากธาตุโลหะหายาก (rare earth elements) ซึ่งมีราคาแพงและไม่สามารถใช้ได้อย่างยั่งยืน แม่เหล็กถาวรแบบใหม่จึงเป็นที่ต้องการ แนวทางที่น่าสนใจมากในปัจจุบันคือการสร้างแม่เหล็กถาวรจากวัสดุผสมนาโนที่ประกอบด้วยสารแม่เหล็กที่มีค่าลบล้างแม่เหล็ก (coercivity) สูงกับสารที่เป็นแม่เหล็กที่มีค่าแมกเนไตเซชัน (magnetization) สูง ซึ่งในทางทฤษฎีสามารถให้ค่าผลผลิตพลังงาน (energy product) สูงถึง 120 MGOe ในกรณีของวัสดุผสม $Sm_2Fe_{17}N_3$/FeCo นอกจากนั้นวัสดุผสมของอนุภาคนาโนที่ปราศจากธาตุโลหะหายากจะทำให้แม่เหล็กถาวรที่ผลิตได้มีต้นทุนต่ำลงและสามารถใช้ได้อย่างยั่งยืนขึ้น ในบทความนี้ได้ทบทวนวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กที่มีและไม่มีธาตุโลหะหายากเป็นองค์ประกอบ รวมถึงแนวทางในการจัดเรียงตัวเองในลักษณะของวัสดุผสมเพื่อประยุกต์ใช้เป็นแม่เหล็กถาวรชนิดใหม่

คำสำคัญ: แม่เหล็กถาวร; วัสดุผสมนาโนแม่เหล็ก; การจัดเรียงตัวเองของอนุภาคนาโน

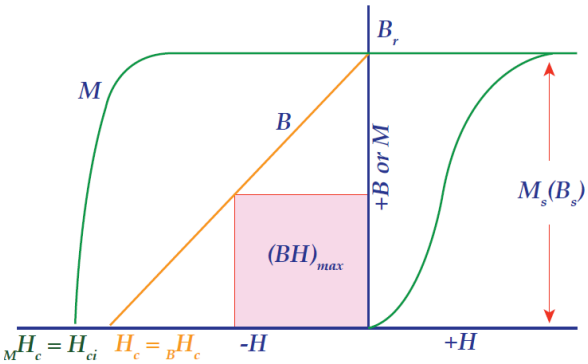
1. บทนำ

แม่เหล็กถาวรมีความสำคัญอย่างมากในด้านเศรษฐกิจ เนื่องจากเป็นองค์ประกอบสำคัญในอุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ รวมถึงการบันทึกข้อมูลแม่เหล็กและอุปกรณ์ทางการแพทย์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งมอเตอร์ไฟฟ้า และเครื่องกำเนิดไฟฟ้าที่ใช้งานกันอย่างมากในรถยนต์ไฟฟ้าสมัยใหม่และกังหันลมผลิตไฟฟ้าซึ่งมีความสำคัญมากในการลดมลพิษ และการใช้พลังงานอย่างยั่งยืน นอกจากนี้อุปกรณ์ต่างๆ ในปัจจุบันมีแนวโน้มที่จะมีขนาดเล็กลง แม่เหล็กถาวรในอนาคตจึงจำเป็นต้องมีขนาดเล็กลง คงทนมากขึ้น และมีประสิทธิภาพสูงขึ้น [1]

ประสิทธิภาพของแม่เหล็กถาวรจะวัดด้วยปริมาณที่เรียกว่าผลผลิตพลังงาน (energy product, $(BH)_{max}$) ซึ่งเป็นผลคูณของค่าแม่เหล็กเหนี่ยวนำ (B) กับค่าสนามแม่เหล็กภายนอก (H) ที่วัดได้จากควอดรันต์ (Quadrant) ที่ 2 ของ hysteresis loop [2] ดังภาพประกอบ 1 ในช่วงเริ่มต้นแม่เหล็กถาวรผลิตจากโลหะผสมของเหล็กหรือเหล็กออกไซด์ ต่อมาถูกพัฒนาให้ดีขึ้นด้วยการสังเคราะห์โลหะผสมของอลูมิเนียม, นิกเกิล, โคบอลต์, และเหล็กเรียกว่าแม่เหล็ก Alnico ซึ่งทำให้ได้ค่า $(BH)_{max}$ สูงขึ้น ดังภาพประกอบ 2 การก้าวกระโดดในการใช้งานแม่เหล็กถาวรเกิดจากการค้นพบวัสดุแม่เหล็กชนิดใหม่ที่มีธาตุโลหะหายาก (rare earth) เป็นองค์ประกอบ ได้แก่ $SmCo_5$, Sm_2Co_{17}, $Sm_2Fe_{17}N_3$, และ $Nd_2Fe_{14}B$ เป็นต้น ในปัจจุบันแม่เหล็ก Nd-Fe-B เป็นที่นิยมใช้อย่างกว้างขวางเนื่องจากมีค่า $(BH)_{max}$ สูงสุดและมีราคาต่ำกว่าแม่เหล็กที่มี Sm เป็นองค์ประกอบ แต่ข้อเสียประการสำคัญของแม่เหล็ก Nd-Fe-B คือ มีอุณหภูมิคูรีต่ำ ทำให้ต้องเจือ Dy (Dysprosium) เพื่อให้สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูง แต่ Dy เป็นโลหะหายากที่ราคาสูงมากและมีแนวโน้มที่จะหมดลงในอนาคต การเจือด้วย Dy ยังทำให้ได้ $(BH)_{max}$ ลดลงอีกด้วย ด้วยเหตุนี้นักวิจัยจึงต้องหาแนวทางในการผลิตวัสดุแม่เหล็กชนิดใหม่ที่มีต้นทุนต่ำลงและสามารถใช้ได้อย่างยั่งยืน แนวทางหนึ่งที่ได้รับความสนใจมากในปัจจุบันคือการสังเคราะห์วัสดุผสมนาโนแม่เหล็กที่ประกอบไปด้วยสารแม่เหล็กที่ให้ค่าลบล้างแม่เหล็ก (coercivity) สูงกับสารแม่เหล็กที่

[1]อาจารย์ (ดร.) ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ

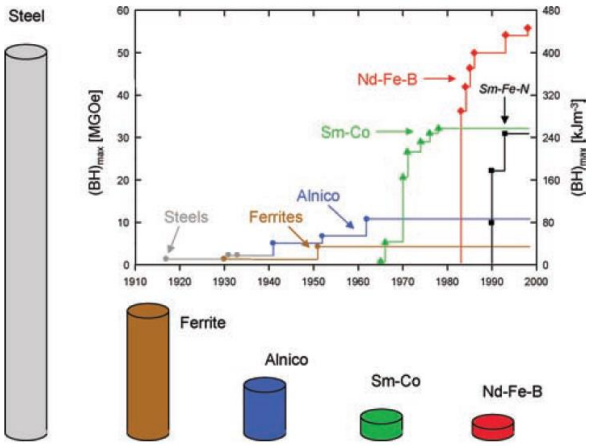
ให้ค่าแมกเนไตเซชัน (magnetization) สูง [3] ซึ่งจะสามารถให้ค่า $(BH)_{max}$ ที่เท่าเทียมหรือดีกว่าแม่เหล็กถาวรที่ใช้ในปัจจุบันแต่ใช้ปริมาณของสารแม่เหล็กที่มีธาตุโลหะหายากเป็นองค์ประกอบน้อยลงอย่างมาก ทำให้ต้นทุนต่ำลง Skomki และ Coey [4] ได้ทำนายทางทฤษฎีไว้ว่าวัสดุผสมที่มีการจัดเรียงโครงสร้างระดับนาโนของ $Sm_2Fe_{17}N_3$/FeCo จะให้ค่า $(BH)_{max}$ สูงถึง 120 MGOe ซึ่งคิดเป็น 3 เท่าของแม่เหล็กถาวรที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน อย่างไรก็ตามหากสามารถสังเคราะห์วัสดุผสมนาโนที่ปราศจากธาตุโลหะหายากโดยยังคงค่า $(BH)_{max}$ ที่เหมาะสมพร้อมทั้งสามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ จะเป็นการลดต้นทุนลงอย่างมากและสามารถใช้ได้อย่างยั่งยืนขึ้น



ภาพประกอบ 1 *แสดงการหาค่า energy product* $(BH)_{max}$ *จาก quadrant ที่ 2 ของ hysteresis loop*
ที่มา : Proc IEEE. 78 (1990) 923

ในระยะเริ่มต้นวัสดุผสมนาโนจะถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการทางฟิสิกส์จนกระทั่งในปี ค.ศ. 2002, Zeng et al. [5] ประสบผลสำเร็จในการสังเคราะห์วัสดุผสมจากอนุภาคนาโนที่มีขนาดต่างกันของ FePt และ Fe_3O_4 ซึ่งพบว่าภายหลังการเผาที่อุณหภูมิสูงจะได้วัสดุผสมของ FePt-Fe_3Pt ซึ่งมีค่า $(BH)_{max}$ สูงถึง 20.1 MGOe จึงเป็นแนวทางที่น่าสนใจมากในการสังเคราะห์แม่เหล็กถาวรแบบใหม่ที่สามารถควบคุมสมบัติแม่เหล็กด้วยสัดส่วนของอนุภาคนาโนแต่ละชนิดและโครงสร้างที่ผสมกันอยู่ในระดับนาโน

ในบทความนี้จึงเน้นถึงการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กที่มีค่า magnetic anisotropy สูง ด้วยวิธีการทางเคมี โดยจะกล่าวถึงทั้งอนุภาคนาคนาโนที่มีธาตุโลหะหายากเป็นองค์ประกอบและอนุภาคที่ไม่มีธาตุโลหะหายากเป็นองค์ประกอบโดยเฉพาะอนุภาคนาโน MnBi จากนั้นจะนำเสนอการจัดเรียงตัวเองของอนุภาคนาโนเป็นซูเปอร์แลตทิซ ซึ่งในทัศนะของผู้เขียนเห็นว่าน่าจะเป็นแนวทางในการทำวิจัยต่อไปในการพัฒนาวัสดุผสมนาโนแม่เหล็กเพื่อประยุกต์ใช้เป็นแม่เหล็กถาวรต่อไป



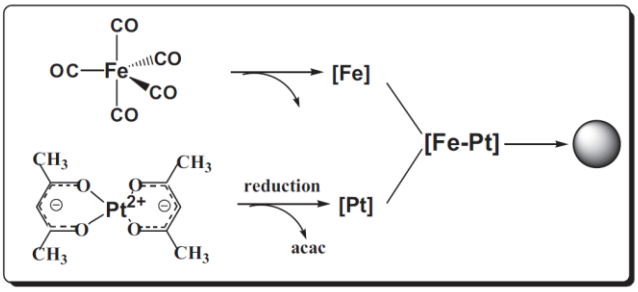
ภาพประกอบ 2 *แผนภาพแสดงค่า* $(BH)_{max}$ *ของวัสดุแม่เหล็กที่ใช้เป็นแม่เหล็กถาวร*
ที่มา : Adv. Mater. 23 (2011) 821 - 842.

2. การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กเฟร์โร

2.1 อนุภาคนาโนที่มีธาตุโลหะหายากเป็นองค์ประกอบ

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กให้มีขนาดและรูปร่างสม่ำเสมอเป็นงานวิจัยที่ท้าทายและได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบันโดยเฉพาะอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่เป็นโลหะผสม ได้แก่ FePt, CoPt, FeCo, และ FeNi และอนุภาคที่มี Sm-Co และ Nd-Fe-B เป็นฐาน ซึ่งสามารถสังเคราะห์ขึ้นได้ทั้งจากวิธีการทางฟิสิกส์และวิธีการทางเคมี วิธีการทางฟิสิกส์สามารถควบคุมสัดส่วนของธาตุที่เป็นองค์ประกอบได้ดี แต่ใช้ต้นทุนค่อนข้างสูงและกระบวนการค่อนข้างยุ่งยาก ในขณะที่วิธีการทางเคมีให้อนุภาคที่มีขนาดและรูปร่างสม่ำเสมอมากกว่าและสามารถหุ้มด้วยสารเคลือบผิว (surfactant) ซึ่งเอื้อต่อการนำไปจัดเรียงตัวเองให้เป็นโครงสร้างนาโนที่ซับซ้อนขึ้น ในปี ค.ศ. 2000, Sun et al. [6] ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน FePt ที่มีขนาดและรูปร่างสม่ำเสมอด้วยวิธีการทางเคมี จากการแตกตัวด้วยความ

ร้อนของ $Fe(CO)_5$ ควบคู่กับการรีดิวซ์ $Pt(acac)_2$ ในสารละลายอินทรีย์จุดเดือดสูง โดยใช้ oleic acid และ oleylamine เป็นสารเคลือบผิว ดังภาพประกอบ 3



ภาพประกอบ 3 *แผนภาพแสดงกระบวนการเกิดอนุภาคนาโน FePt*

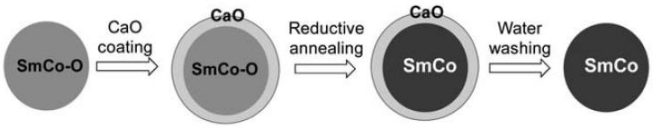
ที่มา: Adv. Mater. 18 (2006) 393 - 403.

อย่างไรก็ตามอนุภาค FePt ที่สังเคราะห์ได้จะมีโครงสร้างผลึกแบบ face-centered cubic (fcc) ซึ่งมีค่า magnetic anisotropy ต่ำ จำเป็นต้องผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 °C เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของอนุภาคให้เป็นแบบ face-centered tetragonal (fct) แต่ผลจากการเผาที่อุณหภูมิสูงทำให้อนุภาคเกาะตัวกัน (agglomeration) ส่งผลให้อนุภาคมีขนาดและรูปร่างไม่สม่ำเสมอ การป้องกันการเกาะตัวกันของอนุภาคขณะถูกเผาที่อุณหภูมิสูงเป็นงานวิจัยที่ท้าทายและจำเป็นในปัจจุบัน

จากความสำเร็จในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน FePt อนุภาคนาโนแม่เหล็กอีกหลายชนิดรวมไปถึงอนุภาคนาโนที่มี Sm-Co และ Nd-Fe-B เป็นฐาน ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นบนพื้นฐานของวิธีการดังกล่าว แต่พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีค่าลบล้างแม่เหล็กค่อนข้างต่ำ ซึ่งแสดงถึงความไม่สมบูรณ์ของอนุภาคและการมีเฟสปลอมปน อีกทั้งยังขาดเสถียรภาพเมื่ออยู่ในบรรยากาศปกติ [7] ต่อมา Hou et al. [8] ได้สังเคราะห์ $SmCo_5$ ด้วยวิธีรีดิวซ์อนุภาคคอร์/เชลล์ (core/shell) $Co@Sm_2O_3$ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 900 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซผสม (95% Ar + 5% H_2) พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ให้ค่าลบล้างแม่เหล็กสูงขึ้นเป็น 12 kOe และมีค่าแมกเนไตเซชันอิ่มตัว (saturation magnetization) เป็น 70 emu/g แต่เนื่องจากกระบวนการดังกล่าวเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงจึงทำให้อนุภาคเกาะตัวกัน กลายเป็นอนุภาคใหญ่และมีขนาดไม่สม่ำเสมอ

ในปี ค.ศ. 2011 Zhang et al. [9] ได้พัฒนากระบวนการรีดิวซ์โลหะออกไซด์ดังกล่าวโดยป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคด้วยการหุ้มอนุภาคออกไซด์ของ SmCo ด้วย CaO ก่อนรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูงแล้วจึงล้าง CaO ออก พบว่าสามารถป้องกันการเกาะตัวของอนุภาคได้โดยมีค่าลบล้างแม่เหล็กเป็น 7.2 kOe อย่างไรก็ตามวิธีการดังกล่าวให้ผลิตภัณฑ์ที่ค่อนข้างต่ำ ภาพประกอบ 4 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ตามกระบวนการดังกล่าว

เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวอนุภาคนาโนที่มีธาตุโลหะหายากเป็นองค์ประกอบได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีใช้สารเคลือบผิวช่วยขณะบดด้วยลูกบอล (surfactant assisted ball milling) [10] ซึ่งเป็นวิธีที่สะดวกและได้อนุภาคนาโนปริมาณมาก แต่ต้องใช้กระบวนการคัดแยกขนาดของอนุภาค และอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ก็ยังมีรูปร่างไม่สม่ำเสมอทำให้ไม่เหมาะสมในการนำไปจัดเรียงตัวเองให้มีโครงสร้างนาโนที่เป็นระเบียบต่อไป ปัจจุบันการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กที่มีธาตุโลหะหายากเป็นองค์ประกอบให้มีขนาดและรูปร่างสม่ำเสมอพร้อมทั้งให้ค่าลบล้างแม่เหล็กที่สูง และมีเสถียรภาพทางเคมียังคงเป็นงานวิจัยที่ท้าทาย



ภาพประกอบ 4 *แผนภาพแสดงกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโน SmCo*

ที่มา: J. Mater. Chem. ***21*** *(2011) 16873 - 16876.*

2.2 อนุภาคนาโนที่ไม่มีธาตุโลหะหายากเป็นองค์ประกอบ

อนุภาคนาโนแม่เหล็กที่มี magnetic anisotropy และอุณหภูมิคูรีสูง และไม่มีองค์ประกอบเป็นธาตุโลหะหายากมีประโยชน์อย่างยิ่งในด้านการลดต้นทุนการผลิตและการใช้งานอย่างยั่งยืนดังได้กล่าวมา ปัจจุบันจึงมีความพยายามจากนักวิจัยหลายกลุ่มในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กที่ไม่มีธาตุโลหะ

หายากเป็นองค์ประกอบ ตัวอย่างเช่น MnBi [11], $Fe_{16}N_2$ [12], Co_nC (n=1-6) [13], และ FeNi [14] ในบรรดาสารดังกล่าว MnBi ได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจาก มีค่า magnetic anisotropy สูง มีเสถียรภาพต่ออุณหภูมิและมีค่า $(BH)_{max}$ ในทางทฤษฎีเป็น 16 MGOe แต่ในปัจจุบันการสังเคราะห์อนุภาคนาโน MnBi ยังไม่ประสบผลสำเร็จมากนัก โดยเฉพาะวิธีการทางเคมีซึ่งจำเป็นสำหรับการผลิตวัสดุนาโนผสมตามแนวทางจากล่างสู่บน ในปี ค.ศ. 2015, Ren et al. [15] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโน MnBi ด้วยกระบวนการรีดักชันโดยใช้ $Mn_2(CO)_{10}$ เป็นทั้งสารตั้งต้นและตัวรีดิวซ์ (reducing agent) พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีค่า ลบล้างแม่เหล็กสูงถึง 15 kOe และมีค่าแมกเนไตเซชันอิ่มตัว ที่ 49 emu/g แต่ขนาดและรูปร่างของอนุภาคยังไม่สามารถควบคุมได้ ต่อมาในปี ค.ศ. 2016 กลุ่มวิจัยเดียวกันได้นำอนุภาคนาโน MnBi ที่สังเคราะห์ได้ไปผสมกับเส้นใยนาโน FeCo ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน ผลการวิจัยพบว่าเมื่อผสมเส้นใย FeCo ในปริมาณที่มากขึ้นส่งผลให้ค่าแมกเนไตเซชันคงค้าง (remanent magnetization) เพิ่มขึ้นแต่ค่าค่าลบล้างแม่เหล็ก และค่าผลผลิตพลังงานกลับลดลง [16] ล่าสุดเมื่อต้นปี ค.ศ. 2018 นี้ Liu et al. [17] ได้รายงานวิธีการใหม่สำหรับการสังเคราะห์อนุภาค MnBi โดยสังเคราะห์อนุภาคนาโน Mn และอนุภาคนาโน Bi ที่หุ้มด้วยสารเคลือบผิวอินทรีย์ จากนั้นนำมาผสมกันในเฮกเซน (hexane) ก่อนนำไปเผาที่อุณหภูมิ 250 ^{o}C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซอาร์กอนเป็นเวลาแตกต่างกัน พบว่าเวลาเผาที่ 6 ชั่วโมง จะให้อนุภาค MnBi ที่มีค่าลบล้างแม่เหล็กสูงที่สุดประมาณ 8.8 kOe อย่างไรก็ตามอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีขนาดและรูปร่างที่ไม่แน่นอน

3. แนวทางวิจัยในอนาคต

วิธีการจากล่างสู่บน (bottom-up approach) เป็นแนวทางที่ได้รับความสนใจอย่างมากในการสร้างอุปกรณ์นาโนหรือโครงสร้างนาโนที่มีสมบัติแปลกใหม่ เนื่องจากต้นทุนต่ำ และสะดวกกว่าวิธีจากบนสู่ล่าง (top-down approach) อีกทั้งมีความยืดหยุ่นมากกว่าเนื่องจากวัสดุนาโนที่มีขนาดและรูปร่างหลากหลายสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการทางเคมี การสังเคราะห์อนุภาคนาโนที่สามารถจัดเรียงตัวเองเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบจะทำให้เกิดสมบัติทางกายภาพที่น่าสนใจ

การสังเคราะห์วัสดุผสมนาโนแม่เหล็กเพื่อให้ได้ค่า $(BH)_{max}$ สูงขึ้นจากการจัดเรียงตัวเองของอนุภาค นาโนสองชนิดได้รับความสนใจอย่างมากจากงานวิจัยของ Hao Zeng และคณะ [5] ซึ่งได้นำอนุภาคนาโน FePt ซึ่งมี magnetic anisotropy สูงมาผสมกับอนุภาคนาโน Fe_3O_4 ด้วยสัดส่วนและขนาดของอนุภาค Fe_3O_4 ที่แตกต่างกัน ภายหลังการเผาภายใต้บรรยากาศของก๊าซผสม (95%Ar, 5%H_2) ที่ 650 ^{o}C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อนุภาคนาโน FePt เปลี่ยนเฟสจาก fcc เป็น fct และ Fe_3O_4 ถูกรีดิวซ์เป็นอะตอม Fe การะจายรวมเข้ากับ FePt บางส่วนกลายเป็น Fe_3Pt อันตรกิริยาแม่เหล็กระหว่าง FePt และ Fe_3Pt ทำให้ได้ค่า $(BH)_{max}$ สูงกว่าเฟสเดียวของ FePt มากกว่า 50%

อาศัยแนวทางดังกล่าว งานวิจัยในอนาคตในการสังเคราะห์วัสดุผสมนาโนแม่เหล็กที่มีสมบัติเหมาะสมในการประยุกต์ใช้เป็นแม่เหล็กถาวรอาจพิจารณาได้ดังนี้

1) สังเคราะห์อนุภาคชนิดอื่นที่มีขนาดและรูปร่างสม่ำเสมอ และมีความสามารถในการจัดเรียงตัวเอง ได้แก่ อนุภาคนาโนที่มี Sm และ Nd เป็นฐาน หรืออนุภาคที่ไม่มีธาตุโลหะหายากเป็นองค์ประกอบ เช่น MnBi และ FeNi

2) หาวิธีป้องกันการเกาะตัวกันของอนุภาคเนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิสูง

3) พัฒนาวิธีการจัดเรียงตัวเองของอนุภาคนาโนให้ได้โครงสร้างที่เป็นระเบียบเป็นบริเวณกว้างหรือเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้น

สำหรับประเด็นที่ 1) ยังคงเป็นความท้าทายอย่างมาก โดยเฉพาะการสังเคราะห์ด้วยวิธีการทางเคมีซึ่งจะให้อนุภาคที่มีความเหมาะสมในการจัดเรียงตัวเอง สำหรับประเด็นที่ 2 และ 3 อาจจะเป็นไปได้ด้วยการจัดเรียงตัวเองของอนุภาคนาโนสองชนิดให้เป็นซูเปอร์แลตทิซ (superlattices) ซึ่งเมื่อไม่นานมานี้พบว่าสามารถป้องกันการเกาะตัวกันของอนุภาค FePt เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงได้ [18] หรือการจัดเรียงตัวเองเป็นซูเปอร์อนุภาค (superparticles) [19] ที่มีองค์ประกอบของอนุภาคนาโนแม่เหล็กสองชนิดก่อนทำการเผาก็น่าจะให้วัสดุที่มีสมบัติแม่เหล็กแปลกใหม่ และสามารถควบคุมได้ด้วยสัดส่วนหรือขนาดของอนุภาคนาโนที่เป็นองค์ประกอบ

4. บทสรุป

เนื่องจากความจำเป็นทางด้านพลังงาน แม่เหล็กถาวรซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญในมอเตอร์ไฟฟ้าและเครื่องกำเนิดไฟฟ้าจึงเป็นที่สนใจอย่างมากในปัจจุบัน เพราะแม่เหล็กถาวรชนิดใหม่ที่มีขนาดเล็กลง แต่ประสิทธิภาพสูงขึ้น และสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงขึ้นย่อมส่งผลดีต่อประสิทธิภาพการใช้หรือผลิตพลังงาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งแม่เหล็กถาวรที่ใช้อยู่ในปัจจุบันผลิตจากธาตุโลหะหายากซึ่งราคาแพงและไม่สามารถใช้ได้อย่างยั่งยืน การเสาะหาแม่เหล็กถาวรแบบใหม่ที่ใช้ธาตุโลหะหายากน้อยลงหรือไม่ใช้เลยน่าจะเป็นแนวทางที่ยั่งยืนขึ้นในอนาคต การสังเคราะห์วัสดุผสมนาโนแม่เหล็กจึงเป็นวิธีการที่น่าสนใจ เนื่องจากสามารถควบคุมสมบัติแม่เหล็กได้จากสัดส่วนและรูปร่างของวัสดุองค์ประกอบ อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กที่ไม่มีธาตุโลหะหายากเป็นองค์ประกอบแต่ให้ค่า magnetic anisotropy สูงเป็นงานที่ท้าทายและยังไม่ประสบผลสำเร็จ นอกจากนั้นการจัดเรียงตัวเองของอนุภาคนาโนสองชนิดให้เป็นโครงสร้างที่แน่นอนหรือเป็นระเบียบก็ยังคงเป็นงายวิจัยที่ยังต้องพัฒนาต่อไป

เอกสารอ้างอิง

[1] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar and J. P. Liu, “Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient”, Adv. Mater. 23, 821 (2011).

[2] J. M. D. Coey, “Hard magnetic materials: a perspective”, IEEE Trans. Magn. 47, 4671 (2011).

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

[4] R. Skomki and J. M. D. Coey, “Giant energy product in nanostructured two-phase magnets”, Phys. Rev. B. 48, 15812 (1993).

[5] H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang and S. Sun, “Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly”, Nature 420, 395 (2002).

[6] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser, “Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices”, Science 287, 1989 (2000).

[7] N. Poudyal and J. P. Liu, “Advances in nanostructured permanent magnets research”, J. Phys. D: Appl. Phys. 46, 043001 (2013).

[8] Y. Hou, Z. Xu, S. Peng, C. Rong, J. P. Liu and S. Sun, “A facile synthesis of $SmCo_5$ magnets from core/shell Co/Sm_2O_3 nanoparticles”, Adv. Mater. 19, 3349 (2007).

[9] H. W. Zhang, S. Peng, C. B. Rong, J. P. Liu, Y. Zhang, M. J. Kramer and S. Sun, “Chemical synthesis of hard magnetic SmCo nanoparticles”, J. Mater. Chem. 21, 16873 (2011).

[10] V. M. Chakka, B. Altuncevahir, Z. Q. Jin, Y. Li and J. P. Liu, “Magnetic nanoparticles produced by surfactant-assisted ball milling”, J. Appl. Phys. 99, 08E912 (2006).

[11] J. B. Yang, W. B. Yelon, W. J. James, Q. Cai, M. Kornecki, S. Roy, N. Ali and P. l'Heritier, “Crystal structure, magnetic properties and electronic structure of the MnBi intermetallic compound”, J. Phys.: Condens. Mater. 14, 6509 (2002).

[12] E. Kita, K. Shibata, H. Yanagihara, Y. Sasaki and M. Kishimoto, “Magnetic properties of core–shell type nanoparticles”, J. Magn. Magn. Mater. 310, 2411 (2007).

[13] P. A. Premkumar, A. Turchanin and N. Bahlawane, “Effect of solvent on the growth of Co and Co_2C using pulsed-spray evaporation chemical vapor deposition”, Chem. Mater. 19, 6206 (2007).

[14] M. Kotsogi, H. Murayama, N. Ishimasu, N. Kawamura, M. Suzuki, M. Mizumaki, K. Osaka, T. Matsumoto, T. Ohkochi, T. Ohtsuki, T. Kojima, M. Mizuguchi, K. Takanashi and Y. J. Watanabe, "Structural, magnetic and electronic state characterization of L10-type ordered FeNi alloy extracted from a natural meteorite", Phys.: Condens. Mater. 26, 064206 (2014).

[15] A. Kirkeminde, J. Shen, M. Gong, J. Cui and S. Ren, "Metal-redox synthesis of MnBi hard magnetic nanoparticles", Chem. Mater. 27, 4677 (2015).

[16] Q. Dai, M. Asif warsi, J. Q. Xiao and S. Ren, "Metal-redox synthesis of MnBi hard magnetic nanoparticles", Nano Res. 9, 3222 (2016).

[17] S. Liu, J. Wang and F. Dong, "A new bottom-up synthesis of MnBi particles with high magnetic performance", Chem. Phys. Lett. 691, 325 (2018).

[18] A. Dong, J. Chen, X. Ye, J. M. Kikkawa and C. B. Murray, "A generalized ligand-exchange strategy enabling sequential surface functionalization of colloidal nanocrystals", J. Am. Chem. Phys. 133, 13296 (2011).

[19] T. Wang, J. Zhuang, J. Lynch, O. Chen, Z. Wang, X. Wang, D. LaMontagne, H. Wu, Z. Wang and Y. C. Cao, "Self-assembled colloidal superparticles from nanorods", Science 338, 358 (2012).

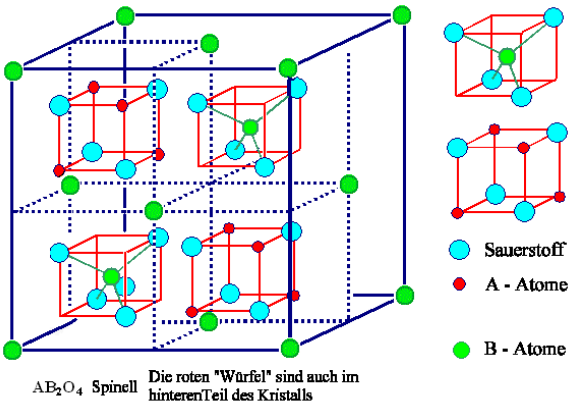
นาโนสปิเนลเฟอร์ไรต์

Nano Spinel Ferrites

วิฑูรย์ ตั้งวัฒนกุล[1]

เฟอร์ไรต์ (ferrites) ที่มีโครงสร้างแบบสปิเนล (spinel structure) [1-2] เป็นวัสดุแม่เหล็กที่สำคัญ เนื่องจากมีเสถียรภาพทางกายภาพและทางเคมีสูง และสามารถประยุกต์ได้หลากหลาย เช่น ใช้เป็น แกนหม้อแปลงความถี่สูง วัสดุดูดซับคลื่นไมโครเวฟ ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น โครงสร้างสปิเนลประกอบ ไปด้วย 8 ยูนิตเซลย่อย มีไอออนรวมทั้งหมด 56 ไอออนต่อยูนิตเซล 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 จะจัดเป็นโครงสร้างแบบนอร์มอลสปิเนล (normal spinel) แต่หากโลหะที่มีประจุ 3+ กระจายอยู่ที่ตำแหน่ง A และตำแหน่ง B เท่าๆ กัน จัดเป็นโครงสร้างแบบอินเวอร์สสปิเนล (inverse spinel) สมบัติแม่เหล็กของเฟอร์ไรต์จะขึ้นกับชนิดของโครงสร้าง ดังนั้นหากทราบตำแหน่งของไอออนบวกก็จะสามารถเชื่อมโยงข้อมูลด้านโครงสร้างและสมบัติแม่เหล็กได้ ซึ่งจะทำให้สามารถปรับเปลี่ยนเงื่อนไขในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้อนุภาคที่มีสมบัติตามที่ต้องการได้

อนุภาคนาโนเฟอไรต์ที่มีสูตรโครงสร้าง 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 โครงสร้างผลึกแบบสปิเนล [8]

การสังเคราะห์เฟอร์ไรต์ สามารถทำได้หลากหลายวิธี แต่ละวิธีส่งผลให้อนุภาคที่ได้มีความแตกต่างกันทั้งในการสัดส่วนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างและสมบัติแม่เหล็ก วิธีโซล-เจล แบบจุดติดปฏิกิริยาได้เอง (sol-gel auto-combustion) เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ได้รับความนิยมแพร่หลายเนื่องจากมีขั้นตอนไม่ยุ่งยาก ใช้อุณหภูมิต่ำ สามารถให้อนุภาคที่มีขนาดและสัดส่วนธาตุองค์ประกอบได้

[1]อาจารย์ (ดร.) คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครศรีธรรมราช

ตามต้องการ จึงมีหลายกลุ่มวิจัยเลือกใช้วิธีนี้ โดยคณะของ Sivakumar (2011) ได้สังเคราะห์นิกเกิลเฟอร์ไรต์ ($NiFe_2O_4$)โดยใช้กรดซิตริก เป็นคีเลตติ้งเอเจนต์และ polyvinylpyrrolidone (PVP) เป็นสารเคลือบผิว ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60-80 องศาเซลเซียส จนได้เจล จากนั้นอบให้แห้งด้วยลมร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ได้อนุภาค $NiFe_2O_4$ ที่มีโครงสร้างแบบอินเวอร์สสปิเนล ขนาดประมาณ 8 นาโนเมตร มีสมบัติแม่เหล็กแบบซูเปอร์พาราแมกเนติก (superparamagnetism) ที่มีค่าแมกเนไตเซชันอิ่มตัว (saturation magnetization) 50 emu/g [9]

นอกจากอนุภาคนาโนเฟอร์ไรต์แล้ว วิธีโซล-เจล แบบจุดติดปฏิกิริยาได้เองยังเหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์เฟอร์ไรต์ที่มีการเติมสารเจือเพื่อปรับเปลี่ยนสมบัติแม่เหล็ก ดังเช่นคณะของ Gaffoor (2014) ได้สังเคราะห์ $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ จากสารตั้งต้นนิกเกิลไนเตรต โคบอลต์ไนเตรตและเหล็กไนเตรต โดยใช้กรดซิตริกเป็นคีเลตติ้งเอเจนต์ ปรับค่า pH ด้วยสารละลายแอมโมเนีย อนุภาคที่ได้มีขนาดในช่วง 20-31 นาโนเมตร มีโครงสร้างแบบสปิเนลลูกบาศก์ และมีค่าคงที่แลตทิซเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณโคบอลต์เพิ่มขึ้น [10] Chandra Sekhar และคณะ [11] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่มีการเจือทองแดง ($Co_{1-x}Cu_xFe_2O_4$; x=0.00-0.25) อนุภาคที่ได้แสดงสมบัติแม่เหล็กเฟอร์รีแบบอ่อน มีค่าแมกเนไตเซชันอิ่มตัวอยู่ในช่วง 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 Shafiu และคณะ [12] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนคอมโพสิต PVA-$MnFe_2O4$ ได้อนุภาคที่มีขนาดผลึกประมาณ 9.1 นาโนเมตร แสดงสมบัติแม่เหล็กแบบซูเปอร์พาราแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง ให้ค่าอัตราส่วนแมกเนไตเซชันคงค้างต่อแมกเนไตเซชันอิ่มตัว (M_r/M_s) ต่ำกว่าทางทฤษฎีตามโมเดลของ Stoner-Wohlfarth อนุภาคคอมโพสิตที่ได้มีสมบัติเหมาะสมในการนำไปประยุกต์เป็นไบโอเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดสารชีวภาพ เช่น กลูโคส ยูเรีย ได้

เนื่องจากสมบัติแม่เหล็กของอนุภาคเฟอร์ไรต์ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของโลหะที่กระจายอยู่ในตำแหน่ง A และ B ดังนั้นการระบุตำแหน่งที่อยู่พร้อมทั้งจำนวนจึงมีความสำคัญในการระบุชนิดของเฟอไรต์ เครื่องมือที่มีความโดดเด่นเป็นอย่างมากในการระบุตำแหน่งที่อยู่ของอะตอมโลหะ ได้แก่ เทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากแสงซินโครตรอน โดย Corrias และคณะ [6] ใช้ XANES ในการแยกแยะระหว่าง Fe_3O_4 และ γ–Fe_2O_3 ซึ่งเป็นเหล็กออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกชนิดอินเวอร์สสปิเนลเหมือนกันได้ และโดยปกติแล้วเมื่ออนุภาคมีขนาดในระดับนาโนเมตรเทคนิค XRD จะไม่สามารถแยกเหล็กออกไซด์ทั้งสองชนิดนี้ได้ นอกจากนี้ยังสามารถใช้ EXAFS ในการระบุสัดส่วนของเหล็กออกไซด์ที่มีโครงสร้างสปิเนลที่ปนอยู่กับ FeO ได้ สำหรับอนุภาคเฟอร์ไรต์ Carta และคณะ [7] ได้ใช้ XANES แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนแมงกานีสเฟอร์ไรต์ที่สังเคราะห์ขึ้นมีโครงสร้างเดียวกับที่เป็น bulk และพบว่าอะตอมเหล็กส่วนใหญ่อยู่ที่ตำแหน่ง A นอกจากนี้จากการวิเคราะห์ EXAFS สามารถระบุ degree of inversion ระหว่างโครงสร้างแบบนอร์มอลสปิเนลและอินเวิร์สสปิเนลได้ ซึ่งพบว่ามีค่าสูงกว่างานวิจัยก่อนหน้า แสดงว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นมี Mn^{2+} บางส่วนที่ออกซิไดซ์ไปเป็น Mn^{3+}

ในกรณีโคบอลต์เฟอร์ไรต์ เป็นแม่เหล็กที่มีค่าลบล้างแม่เหล็กสูง แต่ค่าแมกเนไตเซชันอิ่มตัวต่ำ จึงเกิดแนวคิดการผลิตแม่เหล็กถาวรแบบใหม่ในรูปของนาโนคอมโพสิตระหว่างแม่เหล็กแบบฮาร์ดและแบบซอฟท์ เพื่อช่วยเพิ่มค่าผลผลิตพลังงานให้สูงขึ้น เช่น $CoFe_2O_4/CoFe_2$ ที่มี $CoFe_2O_4$ เป็นแม่เหล็กเฟสฮาร์ด และมี $CoFe_2$ เป็นแม่เหล็กเฟสซอฟท์ ปริมาณที่ใช้วัดประสิทธิภาพ (figure of merit) ของแม่เหล็กถาวรเรียกว่าผลผลิตพลังงาน ซึ่งหาได้จาก $(BH)_{max} = (2\pi M_s)^2$ สำหรับวัสดุที่มีค่าลบล้างแม่เหล็กสูง ผลผลิตพลังงานจะถูกจำกัดค่าโดยค่าแมกเนไตเซชันอิ่มตัว M_s เพื่อข้ามขีดจำกัดนี้ Kneller และ Hawig [13] ได้เสนอว่าวัสดุคอมโพสิตจากแม่เหล็กเฟสซอฟท์และแม่เหล็กเฟสฮาร์ด ให้ค่าผลผลิตพลังงานที่สูงขึ้นได้โดยอาศัยสมบัติ exchange couplingของแม่เหล็กทั้งสองเฟสส่งผลให้แม่เหล็กคอมโพสิตมีค่าลบล้างแม่เหล็กสูงจากเฟสฮาร์ดและ

ค่าแมกเนไทเซชันอิ่มตัวสูงจากเฟสซอฟท์ [14] วัสดุแม่เหล็กนาโนคอมโพสิตจึงมีความโดดเด่นอย่างมากในการนำมาใช้ทำแม่เหล็กถาวรทดแทนแม่เหล็กแรร์เอิร์ท โคบอลต์เฟร์ไรต์เป็นวัสดุแม่เหล็กเฟสฮาร์ดที่มีค่าแอนไอโซโทรปี (anisotropy) และเสถียรภาพทางเคมีสูง นอกจากนี้ยังสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยความร้อนเพื่อเปลี่ยนจาก $CoFe_2O_4$ เป็นเฟสซอฟท์ $CoFe_2$ โคบอลต์เฟอร์ไรต์จึงได้รับความนิยมในการใช้เป็นเฟสฮาร์ดในวัสดุคอมโพสิต ดังเช่น คณะของ Fan, คณะของ Masala และคณะของ Xia ได้สังเคราะห์ $CoFe_2O_4/Fe_3O_4$, $CoFe_2O_4/ZnFe_2O_4$ และ $CoFe_2O_4/SrFe_{12}O_{19}$ ตาม ลำดับ [14-16] ในปัจจุบันนาโนคอมโพสิตของ $CoFe_2O_4/CoFe_2$ กำลังได้รับความสนใจอย่างมากจากนักวิจัยหลายกลุ่มเนื่องจากสามารถเตรียมได้ง่าย โดยการรีดิวซ์ $CoFe_2O_4$ โดยคณะของ Soares ได้เตรียมอนุภาคนาโน $CoFe_2O_4/CoFe_2$ ที่มีโครงสร้างแบบ core-shell ขนาดเฉลี่ย 32 nm โดยการรีดิวซ์ $CoFe_2O_4$ ในบรรยากาศก๊าซไฮโดรเจน อนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นแสดงสมบัติ exchange-spring ในอนุภาคที่มีขนาดแก่น (core) ต่ำกว่า 26 nm [18] คณะของ Zhang สังเคราะห์ $CoFe_2O_4/CoFe_2$ ในอัตราส่วนต่างๆ ด้วยวิธีรีดักชันและ spark plasma sintering พบว่าค่าลบล้างแม่เหล็กมีค่าลดลงเมื่ออัตราส่วนเฟสซอฟท์ $CoFe_2$ เพิ่มขึ้น แต่ค่าแมกเนไทเซชันมีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนเฟสซอฟท์ [19] นอกจากการรีดักชันด้วยก๊าซไฮโดรเจนแล้ว Leite และคณะ [20] สามารถเตรียม $CoFe_2O_4/CoFe_2$ โดยการรีดิวโคบอลต์เฟอร์ไรต์ด้วยถ่านกัมมันต์ (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 $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ ($0 \le x \le 0.4$) 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 ($NiFe_2O_4$) 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 $CuFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ 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. Tehnol. 47, 845 (2013).

[6] A. Corrias, G. Mountjoy, D. Loche, V. Puntes, 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

[9] P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand, S. Ponnusamy and C. Muthamizhchelvan, “Preparation and properties of nickel ferrite ($NiFe_2O_4$) nanoparticles via sol-gel auto-combustion method”, Mater. Res. Bull. 46, 2204 (2011).

[10] A. Gaffoor and D. Ravinder, “Charactrerization 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-$MnFe_2O_4$ 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 $CoFe_2O_4/Co_{0.7}Fe_{0.3}$ 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 $CoFe_2O_4$ 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 $CoFe_2O_4$ 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 $CoFe_2O_4$ 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 $CoFe_2O_4$-$CoFe_2$, 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 $CoFe_2O_4/CoFe_2$ composite nano-ceramics, 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 $CoFe_2O_4/CoFe_2$ nanocomposite, J. Magn. Magn. Mater. 324, 2711 (2012).

อนุภาคแม่เหล็กนาโนจากโซล-เจล

Sol-Gel Derived Magnetic Nanoparticles

วิฑูรย์ ตั้งวัฒนกุล[1]

อนุภาคนาโนแม่เหล็กได้รับความสนใจทั้งในการวิจัยพื้นฐานและการประยุกต์ใช้งาน เนื่องจากอนุภาคนาโนมีสมบัติเฉพาะตัวที่โดดเด่นและแตกต่างจากวัสดุที่เป็น bulk material อีกทั้งยังสามารถปรับปรุงสมบัติแม่เหล็ก ทำให้เหมาะสมกับการใช้งานที่หลากหลาย ได้แก่ การประยุกต์ใช้ทางด้านการแพทย์ [1-2] วัสดุบันทึกข้อมูลความจุสูง [3-4] แม่เหล็กถาวรคุณภาพสูง [5] วัสดุดูดซับคลื่นไมโครเวฟ สำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ความถี่สูง [6] การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กสามารถทำได้ทั้งกระบวนการที่หลากหลาย กระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีมีความโดดเด่นทั้งในด้านต้นทุนและสะดวกในการควบคุมสมบัติอนุภาค จึงได้รับความสนใจอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งวิธีโซล-เจล แบบจุดติดปฏิกิริยาได้เอง (sol-gel auto-combustion) เป็นวิธีที่มีขั้นตอนไม่ซับซ้อน สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ และสามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กได้หลากหลายชนิด ที่ขยายกำลังผลิตสู่อุตสาหกรรมได้ [7-9] นอกจากนี้ยังสามารถดัดแปลงใช้คีเลตติ้งเอเจนต์ชีวภาพ (chelating agent) จากวัสดุธรรมชาติซึ่งไม่เป็นพิษต่อร่างกาย เช่น ไข่ขาว [10] ว่านหางจระเข้ (aloe vela) [11] และน้ำมันสกัดจากพืช (canola oil) [12] และแป้งสาคู (sago starch) ทำให้เหมาะสมกับการใช้งานทางการแพทย์มากยิ่งขึ้น บทความนี้นำเสนอ การใช้วิธีการโซล-เจล (sol-gel) พัฒนาแม่เหล็กแบบใหม่ 2 ชนิดที่จะใช้เป็นแม่เหล็กถาวร และแม่เหล็กบันทึกข้อมูล ในอนาคต

แบเรียมเฟอร์ไรต์ (Barium Ferrite)

แม่เหล็กถาวร (permanent magnets) เป็นส่วนประกอบสำคัญของเครื่องใช้ไฟฟ้าที่สำคัญ เช่น มอเตอร์ เครื่องใช้ไฟฟ้า เครื่องกำเนิดไฟฟ้า เป็นต้น แม่เหล็กที่มีค่าผลผลิตพลังงาน (energy product) สูงจะเพิ่มพลังงานไฟฟ้าที่ผลิตได้และเพิ่มประสิทธิภาพในการเปลี่ยนรูปพลังงาน การพัฒนาเทคโนโลยีจากวัสดุใหม่เพื่อผลิตแท่งแม่เหล็กถาวรจึงมีส่วนสำคัญในการประหยัดพลังงานที่ใช้ในมอเตอร์ และเพิ่มพลังงานที่กำเนิดขึ้นจากเครื่องกำเนิดไฟฟ้ากังหันลม และอุปกรณ์เก็บเกี่ยวพลังงานในอนาคต ปัจจุบันแม่เหล็กถาวรที่มีค่าผลผลิตพลังงานสูงได้แก่แม่เหล็ก Nd-Fe-B และแม่เหล็กที่มีส่วนผสมของธาตุแรร์เอิร์ทต่างๆ เช่น Sm และ Dy เป็นต้น แต่จากการที่ธาตุแรร์เอิร์ทมีแนวโน้มที่จะขาดแคลนในอนาคต ทำให้มีความพยายามสรรหาวัตถุดิบในการผลิตแม่เหล็กถาวรที่ไม่มีส่วนประกอบของธาตุแรร์เอิร์ท และเพื่อให้ได้แม่เหล็กถาวรที่มีประสิทธิภาพสูงค่าลบล้างแม่เหล็กและผลผลิตพลังงานสูง จึงเป็นทางเลือกใหม่ในการผลิตแม่เหล็กโดยใช้วัสดุอื่น เช่น แมงกานีส-บิสมัท โคบอลต์คาร์ไบด์ และแบเรียมเฟอร์ไรต์ ($BaFe_{12}O_{19}$) ที่ให้ค่าแมกเนไตเซชันอิ่มตัว (saturation magnetization; M_s) ค่าลบล้างแม่เหล็ก (coercivity; H_c) สูง รวมทั้งมีเสถียรภาพทางเคมีสูงและทนต่อการกัดกร่อน [13] นอกจากนี้แบเรียมเฟอร์ไรต์ที่ระดับขนาดในช่วงนาโนเมตรยังเหมาะสมในการใช้เป็นวัสดุบันทึกข้อมูลความจุสูงและอุปกรณ์ไมโครเวฟอิเล็กทรอนิกส์ความถี่สูง [14]

แบเรียมเฟอร์ไรต์สามารถสังเคราะห์ด้วยวิธีการทางเซรามิกซ์โดยการหลอมเหล็กออกไซด์และแบเรียมคาร์บอเนตเข้าด้วยกันที่อุณหภูมิสูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส จากนั้นลดขนาดของอนุภาคโดยการบด ด้วยกระบวนการ ball milling ซึ่งอนุภาคที่ได้จากกระบวนการนี้มักไม่เป็นเนื้อเดียวเนื่องจากอนุภาคมักจับตัวกันมีขนาดใหญ่ขึ้นส่งผลให้ค่าลบล้างแม่เหล็ก มีค่าต่ำกว่าค่าที่คำนวณได้ตามทฤษฎี [15] จึงได้มีผู้สนใจใช้การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการทางเคมี ซึ่งมีข้อดีคือเป็นปฏิกิริยาที่เกิดในระดับไอออน ดังนั้นจึงเกิดผลึกได้ที่อุณหภูมิต่ำ อนุภาคที่ได้จึงมีขนาดเล็กและใกล้เคียงกัน การสังเคราะห์แบเรียมเฟอร์ไรต์ด้วยวิธีทางเคมีสามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีตกตะกอนร่วม (co-

[1]อาจารย์ (ดร.) คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครศรีธรรมราช

precipiatation) ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) ไมโครอิมัลชัน (micro-emulsion) และวิธีโซล-เจล (sol-gel) [16]

สำหรับวิธีโซล-เจล แบบจุดติดปฏิกิริยาได้เอง ถือว่าเป็นวิธีสังเคราะห์ที่ใช้อุณหภูมิต่ำ (low temperature combustion process) สามารถผลิตอนุภาคที่มีขนาดระดับนาโนเมตรได้ มีขั้นตอนไม่ซับซ้อน และมีค่าใช้จ่ายต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีอื่น ทำให้มีนักวิจัยหลายกลุ่มเลือกใช้วิธีนี้ ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแบเรียมเฟอร์ไรต์ [15-19] ส่วนใหญ่แล้วนิยมใช้กรดซิตริก ไกลซีน และยูเรีย เป็นคีเลตติ้งเอเจนต์ (chelating agent) ทำให้มีนักวิจัยหลายกลุ่มได้ศึกษาปัจจัยต่างๆ ในการเกิดอนุภาคนาโนแบเรียมเฟอร์ไรต์ ในกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล แบบจุดติดปฏิกิริยาได้เอง โดย Mali and Ataie ได้ตรวจสอบผลของอัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้น Fe/Ba ต่อสมบัติแม่เหล็ก พบว่าอัตราส่วนโดยโมลที่เหมาะสมต่อที่สุดต่อการเกิดเฟสแบเรียมเฟอร์ไรต์มีค่าเท่ากับ 11 [17] นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ (calcined) เพื่อสมบัติแม่เหล็กที่ดีที่สุด คือ 1000 องศาเซลเซียส [18] Xu และคณะ [19] ได้ตรวจสอบผลของค่า pH ต่อสมบัติของแบเรียมเฟอร์ไรต์โดยใช้อัตราส่วน Fe/Ba = 11.5 โดยมีกรดซิตริก (citric acid) เป็นคีเลตติ้งเอเจนต์ พบว่าอนุภาคมีสมบัติแม่เหล็กดีที่สุด ($M_s \approx 60$ A m^2/kg, $H_c \approx 432$ kA/m) เมื่อใช้อัตราส่วนกรดซิตริกต่อโลหะไนเตรตเท่ากับ 1.5 ที่ค่า pH = 10 ผลที่ได้จากนักวิจัยทั้งสองกลุ่มนี้สอดคล้องกับคณะของ Li [20] นอกจากนี้วิธีโซล-เจล แบบจุดติดปฏิกิริยาได้เอง ยังสะดวกในการเจือสารเพื่อปรับเปลี่ยนสมบัติแม่เหล็กในอนุภาคเฟอร์ไรต์ และนำไปสู่อนุภาคนาโนคอมโพสิตได้ โดย Li Wangchang และคณะได้ทดลองเจือ La และ Co ในอนุภาคแบเรียมเฟอร์ไรต์ พบว่าไอออนโลหะทั้งสองชนิดส่งผลให้ค่าแมกเนไตเซชันอิ่มตัวมีค่าเพิ่มขึ้น และค่าลบล้างแม่เหล็กมีค่าลดลงตามลำดับ [21] ในส่วนกลุ่มวิจัยของ Dadfar ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนคอมโพสิต $SrFe_{12}O_{19}/TiO_2$ พบว่าค่าแมกเนไตเซชันอิ่มตัว และค่าลบล้างแม่เหล็ก มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของ TiO_2 และได้ตรวจสอบการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟพบว่าสามารถดูด กลืนได้ดีที่สุด –45 dB ที่ 11.2 GHz [22] แสดงให้เห็นได้ว่าอนุภาคในกลุ่มเฮกซะเฟอร์ไรต์สามารถนำไปใช้เป็นวัสดุดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟได้เป็นอย่างดี

สิ่งสำคัญอีกประการที่ส่งผลต่อสมบัติของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล แบบจุดติดปฏิกิริยาได้เองคือ ชนิดของคีเลตติ้งเอเจนต์ พบว่างานวิจัยส่วนใหญ่เลือกใช้กรดซิตริกเป็นคีเลตติ้งเอเจนต์หรือสารเชื้อเพลิงสำหรับจุดติดปฏิกิริยาเผาไหม้ เรียกว่า nitrate-citrate gel แต่อย่างไรก็ตามพบว่ามีรายงานการใช้คีเลตติ้งเอเจนต์ชนิดอื่นอีก เช่น ไฮดราซีน (hydrazine) กลูโคส (glucose) และไกลซีน (glycine) [14, 23-24] ซึ่งส่งผลให้อุณหภูมิในการจุดติดปฏิกิริยาแตกต่างกัน

โคบอลต์พลาตินัม (Cobalt-Platinum)

อนุภาคนาโนโคบอลต์พลาตินัม ในเฟส $L1_0$ เป็นอนุภาคนาโนแม่เหล็กที่ได้รับความสนใจศึกษาวิจัยเนื่องจากมีค่าแอนไอโซโทรปี (anisotropy) สูง ทำให้สามารถคงสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โร (ferromagnetism) ไว้ได้ แม้มีขนาดเล็กลงในระดับต่ำกว่า 10 นาโนเมตร การสังเคราะห์อนุภาคนาโนด้วยวิธีทางเคมีพัฒนาขึ้นโดยกลุ่มของ Sun et al. (2000) เพื่อสังเคราะห์อนุภาค FePt โดยอาศัยการแตกตัวด้วยความร้อน (thermal decomposition) ของสารตั้งต้น $Fe(CO)_5$ และการรีดักชันของ $Pt(acac)_2$ ที่อุณหภูมิสูงด้วย diol หรือ polyalcohol โดยมี oleic acid และ oleylamine เป็นสารเคลือบผิว จึงเรียกกระบวนการนี้ว่า polyol process หลังจากนั้นจึงได้มีการสังเคราะห์ CoPt ด้วยวิธีเดียวกันนี้ Sun et al., (2004) สามารถให้อนุภาคที่มีขนาดในช่วง 3-10 นาโนเมตรและมีการกระจายของขนาดอนุภาคไม่สูง (monodisperse) สามารถควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาคได้ [25] จึงได้รับความสนใจจากนักวิจัยเหนือกว่าวิธีการทางฟิสิกส์ซึ่งยุ่งยากและมีค่าใช้จ่ายที่สูงกว่า อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบระหว่าง FePt และ CoPt พบว่าในขณะที่อนุภาค FePt ที่สังเคราะห์ได้มักมีเหล็กออกไซด์เจือปนมาโดยอาจอยู่ในรูป core-shell หรือ heterodimers [26, 27] ซึ่งทำให้มีสมบัติแม่เหล็กไม่ตรงตามต้องการ แต่อนุภาค CoPt ไม่พบปัญหานี้เนื่องจากไม่มีเหล็กเป็นส่วนประกอบในสารตั้งต้น จึงมีแนวโน้มที่ดีกว่าในการพัฒนาเป็นวัสดุบันทึกข้อมูลความจุสูง นอกจากวิธีแตกตัวด้วยความร้อนแล้ว การสังเคราะห์อนุภาค CoPt ยังสามารถสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีอื่นๆ มีข้อดีหลายประการได้แก่ มีขั้นตอนไม่ซับซ้อน สามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ ควบคุมขนาดและสัดส่วนธาตุองค์ประกอบได้ดี อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์สูง [28]

โดยปกติแล้วอนุภาคที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีการข้างต้นจะได้อนุภาค CoPt ในเฟส A1 ซึ่งมีโครงสร้างแบบ fcc และมีสมบัติ

แม่เหล็กแบบซอฟท์เฟอร์โรซึ่งไม่เหมาะสมในการใช้งานเป็นวัสดุบันทึกข้อมูล จึงต้องมีการแอนนีล (annealing) ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600 °C ขึ้นไป จึงได้เป็น CoPt ในเฟส $L1_0$ การใช้กระบวนการที่อุณหภูมิสูงทำให้ค่าใช้จ่ายในการผลิตในระดับอุตสาหกรรมสูงตามไปด้วย ดังนั้นการลดอุณหภูมิในการแอนนีลเพื่อเปลี่ยนเฟสจึงเป็นสิ่งจำเป็น ซึ่งแนวทางหนึ่งที่สามารถทำได้คือการเติมสารเจือ เช่น Sn, Bi, Ag, Cu ลงในวัสดุ และจากความรู้ในปัจจุบันพบว่าการเติมโบรอน (B) ลงในอนุภาค CoPt ที่เตรียมด้วยวิธี polyol สามารถลดอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสลงได้ประมาณ 100°C [29]

การเตรียมอนุภาคนาโน CoPt ด้วยวิธีทางเคมี สามารถทำได้โดยอาศัยปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิสูงของสารตั้งต้น $CoCl_2$ และ $Pt(acac)_2$ ใช้กรดโอเลอิกและ oleylamine เป็นสารเคลือบผิว โดยในปี 2004 คณะของ Sun สามารถสังเคราะห์อนุภาค CoPt ที่มีขนาดเฉลี่ย 8 นาโนเมตร อนุภาคแสดงสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (superparamagnetism) แต่หลังจากแอนนีลที่อุณหภูมิ 650 °C พบว่าอนุภาคเปลี่ยนเป็นเฟส $L1_0$ ซึ่งให้ค่าแอนไอโซโทรปีสูงถึง 1.7×10^7 erg/cm^3 แต่อย่างไรก็ตามวิธีสังเคราะห์ข้างต้นมีขั้นตอนที่ซับซ้อนกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีโซล-เจล ซึ่งสามารถให้ขนาดอนุภาคและสัดส่วนธาตุองค์ประกอบที่ดีเช่นเดียวกัน จึงมีหลายกลุ่มเริ่มให้ความสนใจใช้วิธีนี้มากขึ้น โดยคณะของ Liu (2013) ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโน CoPt ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้สารตั้งต้น $Co(NO_3)_2$ และ H_2PtCl_6 และใช้กรดซิตริกเป็นคีเลตติ้งเอเจนต์ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 °C จนได้เป็นเจล จากนั้นนำไปแอนนีลที่ 400 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศก๊าซอาร์กอนเป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคที่แอนนีลที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600 °C ขึ้นไป แสดงเฟส $L1_0$ และค่าลบล้างแม่เหล็ก มีค่ามากขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ แต่อย่างไรก็ตามพบว่ายิ่งใช้อุณหภูมิในการแอนนีลสูงเท่าใดอนุภาคก็จะยิ่งมีการจับตัวกันมีขนาดใหญ่มากยิ่งขึ้นด้วย [28] จึงเกิดแนวคิดในการลดอุณหภูมิในการแอนนีลลงโดยการเติมสารเจือเข้าไปในอนุภาค โดยคณะของ Khemjeen (2014) พบว่าการเติมโบรอน (B) สามารถลดอุณหภูมิในการแอนนีลได้ประมาณ 100°C นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณที่เหมาะสมที่สุดสำหรับโบรอนคือ 40% ของสารตั้งต้น $Co(acac)_2$ และ $Pt(acac)_2$ ซึ่งจะให้ค่าลบล้างแม่เหล็กสูงสุดที่ 12,000 Oe [29] นอกจากนี้คณะของ Wang (2014) ได้ทดลองเติมทองแดง (Cu) โดยในอนุภาค CoPt ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลพบว่าการเติมทองแดง 50% สามารถลดการจับตัวกันของอนุภาคได้ ถึงแม้จะแอนนีลที่อุณหภูมิสูงถึง 600 °C อนุภาคก็ยังคงมีขนาดใกล้เคียงกับอนุภาคก่อนแอนนีล [9]

จากงานวิจัยข้างต้น แสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์อนุภาคนาโน CoPt ด้วยวิธีโซล-เจล เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพและให้อนุภาคที่มีสมบัติตามต้องการ ส่วนการเติมสารเจือจะช่วยในการลดอุณหภูมิในการแอนนีลเพื่อให้ได้อนุภาคในเฟส $L1_0$

เอกสารอ้างอิง

[1] Q. Pankhurst and J. Connolly, “Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine”, J. Phys. D 36, 167 (2003).

[2] A.H. Faraji and P. Wipf, “Nanoparticles in cellular drug delivery”, Bioorganic Med. Chem. 17(8), 2950 (2009).

[3] D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, M.F. Toney, M. Schwickert, J.-U. Thiele and M. F. Doemer, “High K_u materials approach to 100 Gbits/in^2”, IEEE Trans. Magn., 36(1), 10 (2000).

[4] K. Yano, V. Nandwana, G.S. Chaubey, N. Poudyal, S. Kang, H. Arami, J. Griffis, J. P. Liu, “Synthesis and characterization of magnetic FePt/Au core/shell nanoparticles”, J. Phys. Chem. C 113, 13088 (2009).

[5] P. Xu, X. Han and M. Wang, “Synthesis and magnetic properties of $BaFe_{12}O_{19}$ hexaferrite nanoparticles by a reverse microemulsion technique”, J. Phys. Chem. C 111, 5866 (2007).

[6] 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).

[7] S. Kanagesan, M. Hashim, S. Tamilselvan, N.B. Alitheen, I. Ismail, M. Syazwan and M.M.M. Zuikimi, “Sol-gel auto-combustion synthesis of cobalt ferrite and it’s cytotoxicity properties”, Dig. J. Nanomater. Biostruct. 8(4), 1601 (2013).

[8] X. Q. Shen, M. Q. Liu, F. Z. Song and X. F. Meng, "Structural evolution and magnetic properties of $SrFe_{12}O_{19}$ nanofibers by electrospinning", J. Sol-Gel Sci. Technol. 53(2), 448 (2010).

[9] Y. Wang, X. Zhang, Y. Liu, S. Lv, Y. Jiang, Y., Zhang, H. Liu Y. Liu and J. Yang, "$L1_0$ CoPt-Cu nanoparticles for high-density magnetic recoding by sol-gel technique", J. Alloy. Compd. 582, 511 (2014).

[10] H. Zhu, S. Zhang, Y. X. Huang, L. Wu and S. Sun, "Monodisperse $M_xFe_{3-x}O_4$ (M = Fe, Cu, Co, Mn) nanoparticles and their electrocatalysis for oxygen reduction reaction", Nano Lett. 13, 2947 (2013).

[11] S. Maensiri, C. Masingboon and S. Seraphin "A simple route to synthesize nickel ferrite ($NiFe_2O_4$) nanoparticles using egg white", Scripta Mater., 56, 797 (2007).

[12] P. Laokul, V. Amornkitbamrung, S. Seraphin and S. Maensiri "Characterization and magnetic properties of nanocrystalline $CuFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ powders prepared by the Aloe vera extract solution", Curr. Appl. Phys. 11(1), 101 (2011).

[13] M. J. Molaei, A. Ataie, S. Raygan, S. J. Picken, E. Mendes and F. D. Tichelaar "Synthesis and characterization of $BaFe_{12}O_{19}/Fe_3O_4$ and $BaFe_{12}O_{19}/Fe/Fe_3O_4$ magnetic nano-composites", Powder Technol. 221, 292 (2012).

[14] Y. Y. Meng, M. H. He, Q. Zeng, D. L. Jiao, S. Shukla, R. V. Ramanujan and Z. W. Liu "Synthesis of barium ferrite ultrafine powders by a sol-gel combustion method using glycine gels", J. Alloy. Compd., 583, 220 (2014).

[15] W. Zhong, W. Ding, N. Zhang, J. Hong, Q. Yan and Y. Du, "Key step in synthesis of ultrafine $BaFe_{12}O_{19}$ by sol-gel technique", J. Magn. Magn. Mater. 168, 196 (1997)

[16] J. Huang, H. Zhuang and W. Li, "Synthesis and characterization of nano crystalline $BaFe_{12}O_{19}$ powders by low temperature combustion", Mater. Res. Bull. 38, 149 (2003).

[17] A. Mali and A. Ataie, "Influence of Fe/Ba ratio on the characteristics of Ba-hexaferrite particles prepared by sol-gel combustion method", J. Alloy. Compd. 399, 245 (2005).

[18] A. Mali and A. Ataie, "Structure characterization of nano-crystalline $BaFe_{12}O_{19}$ powders synthesized by sol-gel combustion route", Scripta Mater. 53, 1065 (2005).

[19] G. Xu, H. Ma, M. Zhong, J. Zhou, Y. Yue and Z. He, "Influence of pH on characteristics of $BaFe_{12}O_{19}$ powders prepared by sol-gel auto-combustion route", J. Magn. Magn. Mater. 301, 383 (2006).

[20] Y. Li, Q. Wang and H. Yang. "Synthesis, characterization and magnetic properties on nanocrystalline $BaFe_{12}O_{19}$ ferrite", Curr. Appl. Phys. 9, 1375 (2009).

[21] W. Li, X. Qiao, M. Li, T. Liu and H. X. Peng "La and Co substituted M-type barium ferrites processed by sol-gel combustion synthesis", Mater. Res. Bull., 48, 4449 (2013).

[22] M. R. Dadfar, S. A. Seyyed Ebrahimi and S. M. Masoudpanah, "Sol-Gel synthesis and characterization of $SrFe_{12}O_19/TiO_2$ nanocomposites", J. Supercond. Nov. Magn. 28, 89 (2015).

[23] K. H. Wu, T. H.Ting, M. C. Li and W. D. Ho, "Sol-gel auto-combustion synthesis of SiO_2-doped NiZn ferrite by using various fuels", J. Magn. Magn. Mater. 298, 25 (2006).

[24] H. Shang, J. Wang and Q. Liu, "Synthesis and characterization of nanocrystalline $BaFe_{12}O_{19}$ obtained by using glucose as a fuel", Mater. Sci. Eng. A 456, 130 (2007).

[25] X. Sun, Z. Y. Jia, H. Huang, J. W. Harrell, D. E. Nikles, K. Sun and L. M. Wang, "Synthesis and magnetic properties of CoPt nanoparticles". J. Appl. Phys. 95(11), 6747 (2004).

[26] C. G. S. Souza, T. L. Silva, M. Jafelicci and L. C. Varanda, "Formation mechanism via a heterocoagulation approach of FePt nanoparticles using the modified polyol process", J. Phys. Chem. C 115(21), 10475 (2011).

[27] S. J. A. Figueroa, S. J. Stewart, T. Rueda, A. Hernando and P. de la Presa, "Thermal evolution of Pt-Rich FePt/Fe_3O_4 heterodimers studied using X-ray absorption near-edge spectroscopy", J. Phys. Chem. C 115, 5500 (2011).

[28] Y. Liu, Y. Yang, Y. Zhang, Y. Wang, X. Zhang, Y. Jiang, M. Wei, Y. Liu, Z. Liu and J. Yang, "A facile route to synthesis of CoPt magnetic nanoparticles", Mater. Res. Bull. 48, 721 (2013).

[29] Y. Khemjeen, S. Pinitsoontorn, A. Chompoosor and S. Maensiri, "Reducing the ordering temperature of CoPt nanoparticles by B additive", J. Appl. Phys. 116, 053910 (2014).