



การสังเคราะห์ผงผลึกนาโนแม่เหล็ก $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_4$ อย่างง่าย ที่มีค่าแมกนีไทเซชันสูงด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง

The Simplified Synthesis of $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_4$ Magnetic Nanopowders with High Magnetization by Solid-State Combustion Technique

ณัฐนันท์ เรียบเรียง¹, ภาณุพงษ์ อินตะคำ¹, ชญาดา ปิ่นคำ¹, สุปรีย์ พินิจสุนทร²,

ธีระชัย บงการณ³ และ จิตกรกร กรม^{1*}

Nathanan Reabreang¹, Phanupong Inthakume¹, Chayada Pinkhom¹, Supree Pinitsoontorn²,

Theerachai Bongkarn³ and Chittakorn Kornphom^{1*}

¹ภาควิชาฟิสิกส์และวิทยาศาสตร์ทั่วไป คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเชียงใหม่ ประเทศไทย

²ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ประเทศไทย

³ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ประเทศไทย

¹Department of General Sciences and Physics, Faculty of Science and Technology,

Chiang Mai Rajabhat University, Thailand

²Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Thailand

³Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Thailand

Received : 23 March 2023, Received in revised form : 8 December 2023, Accepted : 14 December 2023

Available online : 9 January 2024

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์และที่มา : งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึก $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_4$ (CZFMO) อย่างง่ายด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิงและใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบไนเตรต

วิธีดำเนินการวิจัย : การสังเคราะห์ผงผลึกแม่เหล็ก $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_4$ (CZFMO) อย่างง่ายด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิงและใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบไนเตรต อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเชื้อเพลิงเป็น 1:4.27 โดยโมล แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 – 800°C เป็นเวลา 2 h

ผลการวิจัย : พบว่าผงผลึก CZFMO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 800°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงเฟสที่บริสุทธิ์ของโครงสร้างสปีเนลแบบลูกบาศก์ สอดคล้องกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 221086 อนุภาคผงผลึก CZFMO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 800°C เป็นเวลา 2 h เกาะเป็นกลุ่มหนาแน่น ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีขนาดเพิ่มขึ้นจาก 70 เป็น 150 nm เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น สมบัติแม่เหล็กของผงผลึก CMZFO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 800°C แสดงสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกแบบอ่อนในทุกตัวอย่าง ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (M_s) ค่าแมกนีไทเซชันคงค้าง (M_r) และค่าสนามแม่เหล็กกลับล้าง (H_c) อยู่ระหว่าง 67.60-116.64 emu/g 14.50 - 33.52 emu/g และ 7.30 - 26.45 Oe ตามลำดับ



สรุปผลการวิจัย : ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 750°C ผงผลึก CMZFO มีค่า M_s , M_r และ H_c สูงที่สุด ซึ่งมีค่าเป็น 116.64 emu/g 33.52 emu/g และ 26.45 Oe ตามลำดับ

คำสำคัญ : CMZFO ; วิธีการเผาไหม้ของแข็ง ; โครงสร้างสปินเนล ; สมบัติแม่เหล็ก

Abstract

Background and Objectives : The aim of this work, the simplified synthesis of magnetic crystal powder $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_4$ (CZFMFO) via solid-state combustion techniques was studied

Methodology : The simplified synthesis of magnetic crystal powder $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_4$ (CZFMFO) via solid-state combustion technique was prepared by using glycine as fuel, and raw materials with nitrate compounds. The molar ratio of the fuel to the raw materials was 1:4.27, and calcined temperatures were in the range of 500–800°C.

Main Results : It was found that the CZFMFO powders with a calcined temperature between 500 and 800°C for 2 h showed a pure spinel structure with a cubic structure, which corresponded to JCPDS no. 221086. The particles of the CZFMFO powders at a calcined temperature of 500–800°C for 2 h exhibited an agglomerated form. The average particle size increased from 70 to 150 nm when the calcination temperature increased. The magnetic properties of CZFMFO powders calcined at temperatures of 500–800°C for 2 h showed soft ferromagnetic properties in all samples. The values of magnetization (M_s), remnant magnetization (M_r), and coercive field (H_c) were in the range of 67.60–116.64 emu/g, 14.50–33.50 emu/g, and 7.30–26.45 Oe, respectively.

Conclusions : At a calcined temperature of 750°C, the CMZFO powder exhibited the highest values of M_s , M_r , and H_c at 116.64 emu/g, 33.5 emu/g, and 26.45 Oe, respectively.

Keywords : CZFMFO ; solid state combustion technique ; spinel structure ; magnetic properties

*Corresponding author. E-mail : chittakorn_kor@g.cmru.com

บทนำ

วัสดุแม่เหล็กกลุ่มสารเฟอร์ไรต์ที่มีโครงสร้างแบบสปินเนล (Spinel structure) มีสูตรทั่วไป คือ AFe_2O_4 โดยมีองค์ประกอบของตำแหน่ง A เป็นธาตุ Mg Ni หรือ Co เป็นต้น มีค่าคงที่แม่เหล็กสูง และสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์อย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เนื่องจากสมบัติทางแม่เหล็กที่ดี อีกทั้งมีความเสถียรทางความร้อนและทางเคมีที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานจริง โคบอลต์เฟอร์ไรต์ (CoFe_2O_4 หรือ CFO) เป็นวัสดุแม่เหล็กชนิดหนึ่งที่มีความสนใจมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีค่าแม่เหล็กสูง ($M_s \sim 80$ emu/g) มีประสิทธิภาพทางแม่เหล็กไฟฟ้าที่ดี มีความเสถียรทางกายภาพและทางเคมีดี อย่างไรก็ตามสาร CFO มีค่าสนามลบล้างทางแม่เหล็กสูง (5400 Oe) และมีค่าแม่เหล็ก

แอนไอโซโทรปีสูง (Magnetic anisotropy) (Zhou, *et al.*, 2008, Qin *et al.*, 2009, Xiao *et al.*, 2010, Mohamed *et al.*, 2010, Peddis *et al.*, 2012) ต่อมาได้มีการปรับปรุงสมบัติแม่เหล็กของสาร CFO ด้วยการเจือสาร Zn ในปริมาณเล็กน้อยแทนที่ Co ในตำแหน่ง A ของโครงสร้างสปีเนล และมีการเจือสาร Mn ปริมาณเล็กน้อยแทนที่ Fe ในตำแหน่ง B ของโครงสร้างสปีเนล โดยมีสูตรเคมีเป็น $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_4$ (CZFM0) ซึ่งพบว่าค่าแม่เหล็กไอโซเทรียมอิ่มตัวสูง (69 emu/g) และสามารถลดค่าลบล้างทางแม่เหล็กได้ (23.90 Oe) เมื่อเทียบกับสาร CFO (Gupta *et al.*, 2015) ด้วยสมบัติดังกล่าวทำให้ผงผลึก CZFM0 ได้รับความสนใจอย่างมาก อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ผงผลึกแม่เหล็กที่สามารถควบคุมขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาคให้สม่ำเสมอเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญ นอกจากนี้เป็นที่ทราบดีว่าเทคนิคการสังเคราะห์มีความสำคัญอย่างมากในการควบคุมขนาดของอนุภาคผงผลึกแม่เหล็ก โดยเฉพาะเทคนิคการสังเคราะห์ที่ใช้อุณหภูมิต่ำ มีกระบวนการสังเคราะห์ง่าย ไม่ซับซ้อนเป็นปัญหาที่ท้าทายสำหรับการวิจัยอย่างมาก (Majidi S, *et al.*, 20016, Niculescu, A.-G, *et al.* 2022)

เทคนิคการสังเคราะห์ผงผลึกแม่เหล็ก CZFM0 ที่ได้รายงานไว้หลายฉบับพบว่าสังเคราะห์ได้หลายเทคนิค เช่น วิธีปฏิกิริยาสถานะ (Gupta *et al.*, 2015) วิธีโซลเจล (Thakur *et al.*, 2017) และ วิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Thawong *et al.*, 2019) เป็นต้น โดยแต่ละเทคนิคมีกระบวนการและการใช้อุณหภูมิการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน ผงผลึก CZFM0 สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ที่ 1100°C ระยะเวลาเผาแซ่ 8 h ซึ่งวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งใช้อุณหภูมิและระยะเวลาในการเผาแซ่สูงมาก (Gupta *et al.*, 2015) ทำให้ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้มีขนาดใหญ่อยู่ในระดับไมโครเมตร ผงผลึก CZFM0 สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล ผงผลึกที่ได้มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร และใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 700°C ระยะเวลาเผาแซ่ 3 h (Thakur *et al.*, 2017) อย่างไรก็ตามวิธีโซลเจลมีกระบวนการสังเคราะห์ที่ซับซ้อนใช้เวลานาน และสารเคมีที่ใช้มีราคาค่อนข้างสูง สำหรับการสังเคราะห์ผงผลึก CZFM0 ด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Thawong *et al.*, 2019) โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิงและใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบไนเตรต ได้แก่ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ และ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ และใช้สารประกอบสารออกไซด์ ได้แก่ MnO_2 และ ZnO อัตราส่วนสารตั้งต้นต่อเชื้อเพลิงเป็น 1:0.855 โดยน้ำหนัก กระบวนการสังเคราะห์มีการผสมสารตั้งต้นด้วยการบดย่อยแบบลูกบอล (ball milling) เป็นเวลา 24 h ผงผลึก CZFM0 ที่สังเคราะห์ได้แสดงโครงสร้างสปีเนลแบบคิวบิกที่บริสุทธิ์โดยใช้เงื่อนไขการสังเคราะห์แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 2 h และขนาดอนุภาคผงผลึกที่สังเคราะห์ได้อยู่ในระดับนาโน อย่างไรก็ตามงานวิจัยดังกล่าวไม่มีการศึกษาสมบัติแม่เหล็กของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง

นอกจากนี้มียางานวิจัยการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนแม่เหล็กด้วยวิธีการเผาไหม้ที่อุณหภูมิต่ำของสาร Mg_2FeO_4 โดยใช้ยูเรียเป็นเชื้อเพลิงและใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบกลุ่มไนเตรตทั้งหมด (Franco Jr, *et al.*, 2009) โดยกระบวนการสังเคราะห์มีการคำนวณอัตราส่วนของเชื้อเพลิงและสารตั้งต้นจากปริมาณสารสัมพันธ์ของสารประกอบแต่ละชนิด โดยหาค่าความจุออกซิไดซ์และรีดิวซ์ทั้งหมดของสารตั้งต้นและเชื้อเพลิงที่สมดุล เพื่อให้เกิดการปลดปล่อยพลังงานสูงสุดในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาตามแนวคิดอุณหเคมี (Thermochemistry) (Franco Jr, *et al.*, 2009) ซึ่งกระบวนการนี้สามารถลดอุณหภูมิการสังเคราะห์ได้มาก เนื่องจากการปลดปล่อยพลังงานจากปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นจากการคำนวณส่งผลให้พลังงานที่ปล่อยออกมามีประสิทธิภาพสูงสุด ทำให้กระบวนการนี้น่าสนใจอย่างมากในการนำไปสังเคราะห์ผงผลึกแม่เหล็กชนิดต่างๆ และจาก

การศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าการสังเคราะห์ผงผลึก CZFMO ด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง และศึกษาสมบัติแม่เหล็กของผงผลึก โดยขั้นตอนการสังเคราะห์ให้มีการบดย่อยสารตั้งต้นด้วยลูกบอลซึ่งเป็นกระบวนการที่สำคัญในการสังเคราะห์ผงผลึกแม่เหล็กด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะ (Gupta *et al.*, 2015) และวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Thawong *et al.*, 2019) ซึ่งใช้เวลานาน และใช้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์เป็นสารประกอบกลุ่มไนเตรตทั้งหมด โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง เนื่องจากมีค่าพลังงานที่สูงมากเมื่อเทียบกับยูเรีย ($\Delta H \sim 221.78 \text{ kcal mol}^{-1}$) (Kornphom *et al.*, 2022) และใช้การคำนวณอัตราส่วนของสารตั้งต้นกับเชื้อเพลิงตามแนวคิดอุณหเคมี ซึ่งแนวคิดนี้ยังไม่ได้รับการศึกษาวิจัย

ดังนั้นงานวิจัยนี้มีมุ่งศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกแม่เหล็ก CZFMO ด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็งแบบง่าย โดยกำหนดเงื่อนไขการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-800°C ซึ่งเป็นเวลา 2 h จากขอบเขตและเงื่อนไขการแคลไซน์อ้างอิงจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของการสังเคราะห์ผงผลึก CZFMO ด้วยเทคนิคต่างๆ จากนั้นศึกษาผลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางแม่เหล็กของผงผลึกแม่เหล็ก CZFMO ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการเผาไหม้ของแข็งแบบง่าย

วิธีดำเนินการวิจัย

การสังเคราะห์ผงผลึก $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_4$ (CZFMO) ด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็งแบบง่าย สารตั้งต้นที่ใช้เป็นสารประกอบไนเตรต ได้แก่ โคบอลต์ไนเตรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99 % ซิงค์ไนเตรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99 % ไอรอนไนเตรต ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99 % แมงกานีสไนเตรต ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99.8 % และเชื้อเพลิง คือ ไกลซีน ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) นำสารตั้งต้นซึ่งตามอัตราส่วนโดยมวลที่ได้จากการคำนวณปริมาณสารสัมพันธ์ จากนั้นทำการคำนวณอัตราส่วนเชื้อเพลิงกับสารตั้งต้นจากความสัมพันธ์ของเวเลนซ์ของธาตุที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชันระหว่างสารตั้งต้นกับเชื้อเพลิงตามแนวคิดอุณหเคมี (Franco Jr, *et al.*, 2009) โดยธาตุที่เป็นตัวรีดิวซ์ (reducing agent) ได้แก่ Co Zn Fe Mn C และ H มีเลขออกซิเดชันเป็น +2, +2, +3, +2, +4 และ +1 ตามลำดับ สำหรับธาตุที่เป็นตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent) ได้แก่ O มีเลขออกซิเดชันเป็น -2 โดยที่ธาตุ N มีเลขออกซิเดชันเป็น 0 ซึ่งผลรวมเลขออกซิเดชันของสารตั้งต้นตามสมการปริมาณสารสัมพันธ์มีค่าเท่ากับ -38.5 สำหรับเชื้อเพลิงไกลซีนมีผลรวมเลขออกซิเดชันเท่ากับ +9 ดังนั้น องค์ประกอบปริมาณสัมพันธ์ของส่วนผสมของส่วนผสมรีดอกซ์ เพื่อที่จะปล่อยพลังงานสูงสุดเมื่อเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นกับเชื้อเพลิง กำหนดได้เป็น $-38.5 + 9n = 0$ จะได้ $n = 4.27$ โมลของไกลซีน นำสารตั้งต้นที่ผ่านการชั่งมาผสมกับไกลซีนที่เป็นเชื้อเพลิงในอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเชื้อเพลิงเป็น 1:4.27 โดยโมล จากนั้นนำสารที่ผ่านการชั่งทั้งหมดมาใส่ใน Crucible และคนด้วยแท่งแก้วให้สารที่เป็นของแข็งละลายเป็นสารละลายเนื้อเดียว นำสารไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 ถึง 800°C เป็นเวลา 2 h อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5°C/min โดยขั้นตอนการสังเคราะห์ผงผลึก CZFMO แสดงใน Figure 1 จากนั้น นำผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ทุกอุณหภูมิไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD, X'pert MPD 3040, Philips, Netherland) ศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM, Leo 1455VP) และศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง (Vibrating sample magnetometer; VSM, EZ9-USA)

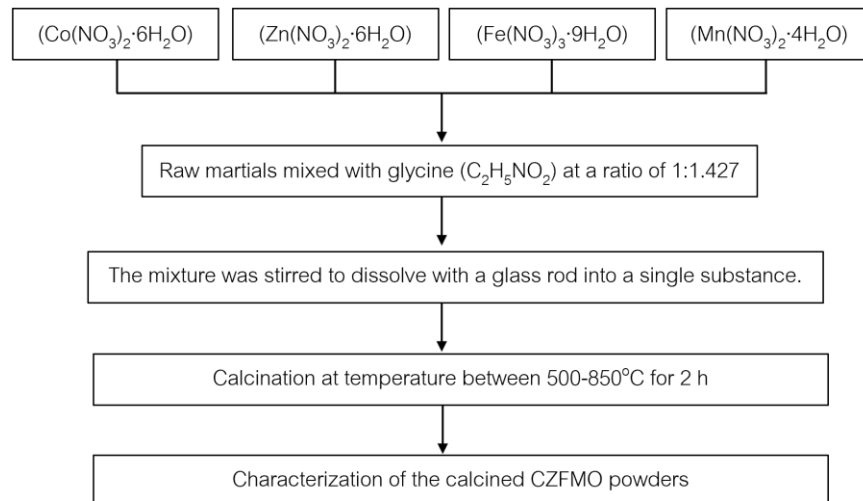


Figure 1 Schematic diagram for the simplified synthesis of CZFMO powders by solid state combustion technique

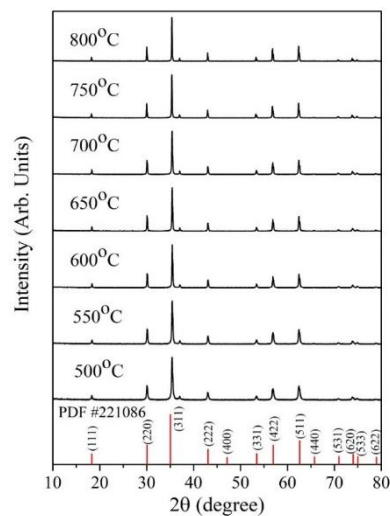


Figure 2 XRD pattern of CZFMO powders synthesized by solid state combustion with various temperatures.

ผลการวิจัย

การศึกษาโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD) ที่อุณหภูมิห้อง ของผงผลึก CZFMO ที่ใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง ในอัตราส่วนสารตั้งต้นต่อไกลซีนเป็น 1:4.27 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 ถึง 800°C เป็นเวลา 2 h โดยใช้มุมในการวิเคราะห์ 2θ ระหว่าง 10 ถึง 80 องศา ดังแสดงใน Figure 2 พบว่าผงผลึก CZFMO ทุกตัวอย่างแสดงโครงสร้างสปินเนล (spinel) แบบลูกบาศก์ (cubic) ที่สอดคล้องกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 221086 และสอดคล้องกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Thawong *et al.*, 2019) พบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ 500 ถึง 800°C เป็นเวลา 2 h ผงผลึก CZFMO แสดงโครงสร้างเฟสที่บริสุทธิ์ โดยไม่พบเฟสของสารแปลกปลอมปรากฏขึ้น ดังแสดงใน Figure 2

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM, Leo 1455VP) ของผงผลึก CZFMO ที่ใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิงและใช้สารตั้งต้นกลุ่มไนเตรตทั้งหมด แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 ถึง 800°C เป็นเวลา 2 h ดังแสดงใน Figure 3 (a) - (g) พบว่าผงผลึก CZFMO มีขนาดที่เล็กและอนุภาคเกาะเป็นกลุ่มหนาแน่น อนุภาคของผงผลึกมีลักษณะเป็นทรงกลม จากการหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยของอนุภาคผงผลึก CZFMO โดยวิธีประมวลภาพผ่านโปรแกรม Matlab (Ping *et al.*, 2009) พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกมีค่าระหว่าง 70 ถึง 150 nm โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 500 ถึง 800°C ดังแสดงใน Table 1

การวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กของผงผลึก CMZFO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 ถึง 800°C เป็นเวลา 2 h ด้วยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง (Vibrating sample magnetometer; VSM) โดยตรวจวัดที่อุณหภูมิ 300 K ภายใต้สนามแม่เหล็กที่ -10,000 ถึง 10,000 Oe ดังแสดงใน Figure 4 และจากภาพแสดงลักษณะวงฮิสเทอรีซิส $M-H$ ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสภาพการเหนี่ยวนำแม่เหล็กไฟฟ้ากับสนามแม่เหล็ก จากการพิจารณาวงฮิสเทอรีซิส $M-H$ พบว่าผงผลึก CMZFO แสดงลักษณะของสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกแบบอ่อน (soft ferromagnetic) ในทุกตัวอย่าง สำหรับการวิเคราะห์ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (Saturated magnetic; M_s) ค่าแมกนีไทเซชันคงค้าง (Remnant magnetic; M_r) และค่าสนามแม่เหล็กลบล้าง (Magnetic coercive field; H_c) ของผงผลึก CMZFO แสดงใน Table 1 เมื่อพิจารณาค่า M_s , M_r และ H_c ของผงผลึก CMZFO มีค่าอยู่ระหว่าง 67.7 ถึง 116.64 emu/g 14.50 ถึง 33.52 emu/g และ 7.30 ถึง 26.45 Oe ตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิแคลไซน์ 750°C ผงผลึก CMZFO มีค่า M_s , M_r และ H_c มีค่าสูงสุด โดยมีค่า 116.64 emu/g 33.5 emu/g และ 26.45 Oe ตามลำดับ ดังแสดงใน Table 2 ซึ่งมีค่าสูงกว่าผงผลึกที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Gupta *et al.*, 2015) และวิธีโซลเจล (Thakur *et al.*, 2017)

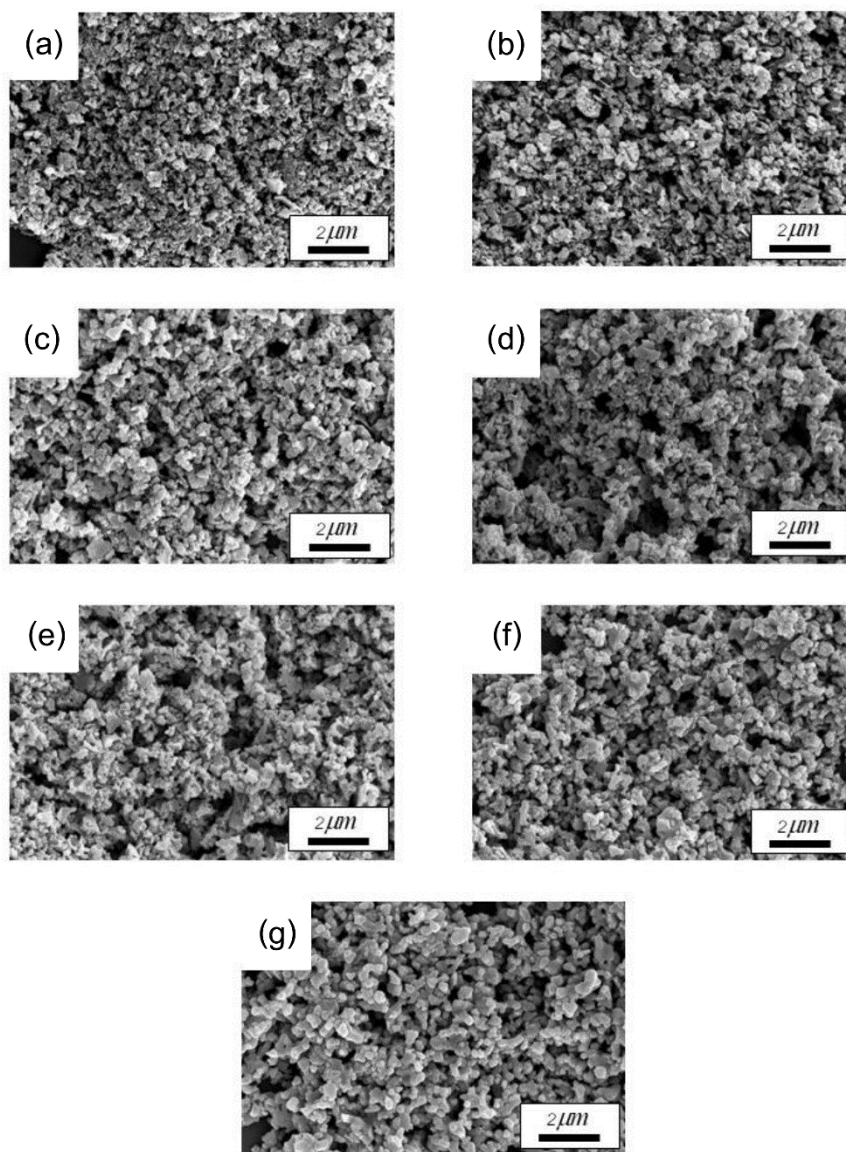


Figure 3 SEM image of CZFMO powders at calcined temperature of (a) 500 (b) 550 (c) 600 (d) 650 (e) 700 (f) 750 (g) 800°C for 2 h.

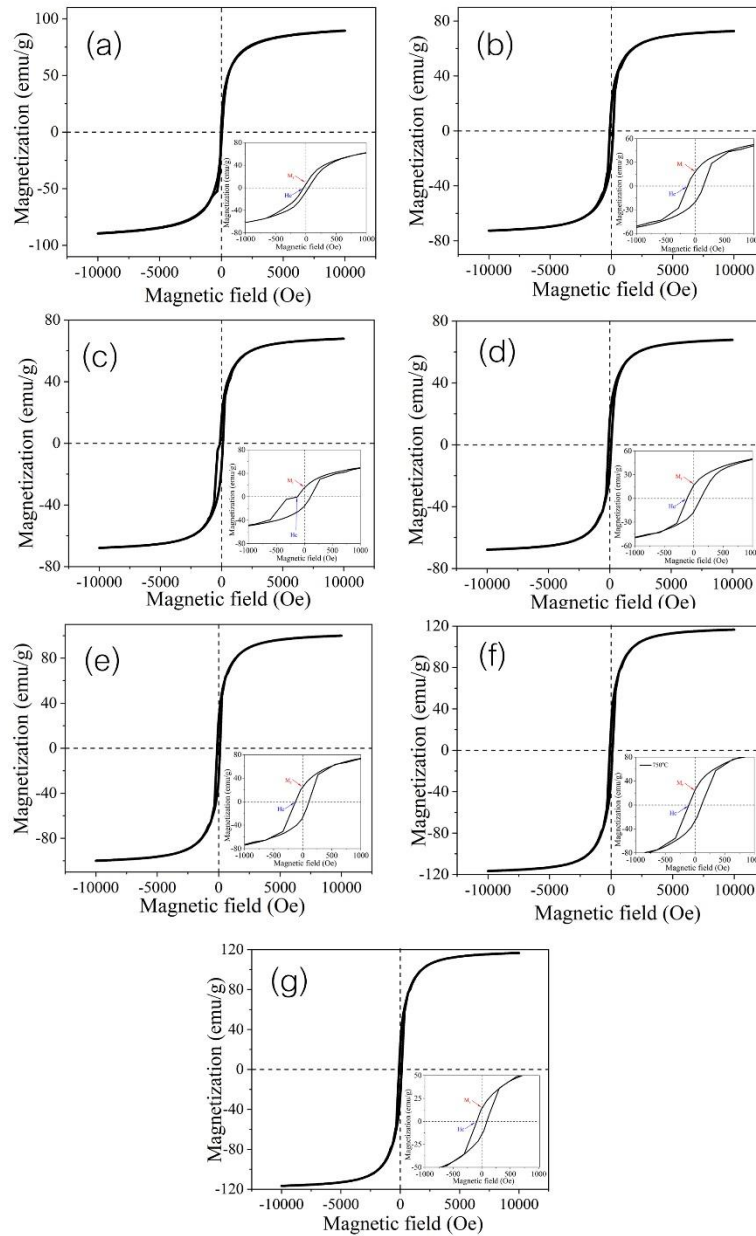


Figure 4 M-S hysteresis loops of CZFMO powders at calcined temperature of (a) 500 (b) 550 (c) 600 (d) 650 (e) 700 (f) 750 (g) 800°C for 2 h.



Table 1 Average particle and Magnetic properties of CZFMO powders calcined at temperature of 500–800°C for 2 h with measuring at 300 K

Calcination temperatures (°C)	Average particle size (nm)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
500	70±20	89.50	23.50	7.30
550	90±20	72.65	14.50	20.80
600	102±30	67.60	28.57	13.78
650	115±30	67.86	32.00	16.61
700	120±20	99.96	27.00	20.38
750	131±20	116.64	33.52	26.45
800	150±20	77.66	28.00	12.39

วิจารณ์ผลการวิจัย

ผงผลึก CZFMO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบง่าย โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง และใช้สารตั้งต้นกลุ่มไนเตรตทั้งหมด ใช้อุณหภูมิแคลไซน์และระยะเวลาเผาแซ่ต่ำกว่าวิธีปฏิบัติทางสถานะของแข็ง โดยสามารถลดอุณหภูมิแคลไซน์ได้ประมาณ 600°C และลดเวลาเผาแซ่ลง 6 h ทั้งนี้สามารถลดอุณหภูมิลงได้ 250°C เมื่อเทียบกับวิธีการเผาไหม้ของแข็ง อีกทั้งยังสามารถลดขั้นตอนการบดย่อยแบบลูกบอลที่ต้องบดย่อยสารด้วยลูกบอลเป็นเวลา 24 h (Gupta *et al.*, 2015, Thawong *et al.*, 2019) นอกจากนี้พบว่าผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำกว่าวิธีไฮโดรเจล 200°C และลดเวลาเผาแซ่ลง 1 h ซึ่งขั้นตอนการเตรียมง่ายกว่า (Thakur *et al.*, 2017) การสังเคราะห์ผงผลึก CZFMO ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบง่ายใช้เวลาเตรียมสั้นและลดอุปกรณ์การเตรียมลง ซึ่งการลดอุณหภูมิแคลไซน์เกิดจากการปลดปล่อยพลังงานออกมาจากการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์และออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ระหว่างสารตั้งต้นกับเชื้อเพลิงที่คำนวณได้จากแนวคิดอุณหเคมี ซึ่งพลังงานที่ปลดปล่อยออกมาช่วยลดพลังงานการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นลง ทำให้ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำลง

จากการวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กของผงผลึก CZFMO พบว่ามีค่า M_s , M_r และ H_c ที่แตกต่างกันในแต่ละอุณหภูมิแคลไซน์ ซึ่งโดยทั่วไปการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแม่เหล็กของผงผลึกแม่เหล็กประกอบด้วยหลายปัจจัย เช่น โครงสร้างผลึก ขนาดของอนุภาค ลักษณะของอนุภาค ผลกระทบเชิงพื้นผิว (surface effects) และแอนไอโซโทรปีแม่เหล็ก (Magnetic anisotropy) เป็นต้น (Chomchoey, *et al* 2018, Singh, *et al.* 2020) ในงานวิจัยนี้การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแม่เหล็กของผงผลึก CMFZO แคลที่อุณหภูมิ 500-800°C ผงผลึกไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกดังแสดงในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จึงสันนิษฐานว่าเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงของขนาดอนุภาคของผงผลึก ความไม่สม่ำเสมอของขนาดอนุภาค และลักษณะของอนุภาคที่มีการเกาะตัวกัน เมื่อขนาดอนุภาคของผงผลึกเปลี่ยนแปลงส่งผลต่อการจัดเรียงโดเมนแม่เหล็ก

ภายใน ผงผลึก ซึ่งอนุภาคที่มีขนาดใหญ่อาจมีองค์ประกอบของโดเมนหรือการโต้ตอบกับสนามแม่เหล็กที่แตกต่างกัน ซึ่งนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมทางแม่เหล็ก นอกจากนี้ขนาดอนุภาคที่เพิ่มขึ้น หรือมีการเกาะกลุ่มของอนุภาคขนาดใหญ่ ทำให้อัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรลดลง ซึ่งส่งผลกระทบต่อเชิงพื้นผิว เช่น การหมุนของพื้นผิว (surface spins) หรือสถานะของพื้นผิว (surface states) นำไปสู่การเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมทางแม่เหล็กของผงผลึกแม่เหล็กที่สังเคราะห์ได้ สำหรับผงผลึกแคลไซต์ ที่อุณหภูมิ 750°C แสดงสมบัติแม่เหล็กดีที่สุด และที่อุณหภูมิ 800°C สมบัติแม่เหล็กต่ำลง คาดว่าองค์ประกอบที่เกี่ยวข้องหลายปัจจัยดังที่กล่าวมาข้างต้นซึ่งไม่สามารถยืนยันเหตุผลได้ชัดเจน ต้องศึกษาเชิงลึกต่อไปในอนาคต

สรุปผลการวิจัย

ผงผลึก $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.7-x}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_4$ (CZFMO) สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเผาไหม้อย่างง่าย แคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500, 550, 600, 650, 700, 750 และ 800°C เป็นเวลา 2 h พบว่าผงผลึก CZFMO ทุกตัวอย่างแสดงโครงสร้างสปีเนลแบบลูกบาศก์ สอดคล้องกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 221086 อนุภาคมีขนาดเล็กและเกาะเป็นกลุ่มหนาแน่น อนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลม และขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าระหว่าง 70 ถึง 150 nm โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิแคลไซต์เพิ่มขึ้น ผงผลึก CZFMO แสดงสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแบบอ่อน (soft ferromagnetic) ในทุกตัวอย่าง สำหรับค่าแม่เหล็กอิ่มตัว (Saturated magnetic; M_s) ค่าแม่เหล็กคงค้าง (Remnant magnetic; M_r) และค่าสนามแม่เหล็กลบ (Magnetic coercive field; H_c) ของผงผลึก CMZFO มีค่าอยู่ระหว่าง 67.7 ถึง 116.64 emu/g 14.50 ถึง 33.52 emu/g และ 7.30 ถึง 26.45 Oe ตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิแคลไซต์ 750°C ผงผลึก CMZFO มีค่า M_s , M_r และ H_c มีสูงที่สุด โดยมีค่า 116.64 emu/g 33.52 emu/g และ 26.45 Oe ตามลำดับ ดังนั้นผงผลึก CZFMO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้อย่างง่ายสามารถลดอุณหภูมิการแคลไซต์ลงเมื่อเทียบกับวิธีต่างๆ อีกทั้งผงผลึกมีขนาดเล็กในระดับนาโน และมีสมบัติแม่เหล็กที่ดี ดังนั้น วิธีการเผาไหม้อย่างง่ายที่ใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบไนเตรตและใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง โดยอัตราส่วนของเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นคำนวณจากแนวคิดอุณหภูมิเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ผงผลึกแม่เหล็ก

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยราชภัฏเชียงใหม่ ประจำปี 2566 เลขที่สัญญา มรชม. 27/2566

เอกสารอ้างอิง

Chomchoey, N., Bhongsuwan, D. & Bhongsuwan, T. (2018) Effect of calcination temperature on the magnetic characteristics of synthetic Iron oxide magnetic nanoparticles for arsenic adsorption. *Chiang Mai Journal of Science*, 45(1), 528-539.



- Franco Jr, A., Alves, T. E. P., Lima, E. C. de O., Nunes, E. da S., & Zapf, V. (2009) Enhanced magnetization of nanoparticles of $\text{Mg}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1.5$) synthesized by combustion reaction. *Applied Physics A*, 94, 131–137.
- Gupta, A., Tandon, R. P., Shinde, A. B., Krishna, P. S. R. & Chatterjee, R. (2015) Negative spontaneous magnetization and semi-spin glass magnetic order in mixed spinel $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_4$. *Journal of Applied Physics*, 118 (13), 133902.
- Kornphom, C., Saenkam, K. & Bongkarn, T., (2023) Enhanced Energy Storage Properties of BNT–ST–AN Relaxor Ferroelectric Ceramics Fabrication by the Solid-State Combustion Technique, *Physica Status Solidi A*, 220, 2200240.
- Mohamed, R. M., Rashad, M. M., Haraz, F. A. & Sigmund, W. (2010) Structure and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite powders synthesized using organic acid precursor method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322 (14), 2058.
- Majidi, S., Sehrig, F. Z., Farkhani, S. M., Goloujeh, M. S. & Akbarzadeh, A. (2016) Current methods for synthesis of magnetic nanoparticles. *Artif Cells Nanomed Biotechnol*, 44(2), 722-34.
- Niculescu, A. -G., Chircov, C., & Grumezescu, A. M. (2022) Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review. *Methods*, 199, 16-27.
- Ping, Z., & Yongkui, L. (2009) Grain counting method based on image processing. *International conference on information engineering and computer science (ICIECS)*.
- Peddis, D., Orrù, F., Ardu, A., Cannas, C., Musinu, A. & Piccaluga, G. (2012) Interparticle interactions and magnetic anisotropy in cobalt ferrite nano-particles: influence of molecular coating. *Chemistry of Materials*, 24 (6), 1062.
- Qin, R. H., Li, F. S., Jiang, W., & Liu, L. (2009) Salt-assisted low temperature solid state synthesis of high surface area CoFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Materials Science and Technology*, 25, 69.
- Singh, H. & Rajput, J. K. (2020) Effect of calcination temperature on magnetic, structural, thermal and optical properties of BFO-T nanoparticles. *SN Applied Sciences*, 2, 1322



- Thakur, M., Sharma, P., Kumari, M., Singh, A., & Tyagi, M. (2017) Magnetoelectric effect in lead free piezoelectric $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -modified CFO based magnetostrictive $(\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_4)$ particulate nanocomposite prepared by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 426, 753.
- Thawong, P., Punlek, N., Pinitsoontorn, S., & Bongkarn, T. (2019). Effect of the firing temperature on the phase formation, dielectric and ferromagnetic properties of CZFMO ceramics fabricated by the solid-state combustion technique. *Ferroelectrics*, 552, 10–22.
- Xiao, S. H., Luo, K., & Zhang, L. (2010) The structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles formed in situ in silica matrix. *Materials Chemistry and Physics*, 123 (2–3), 385.
- Zhou Z., Wang, Z., Wei, W., Tang, W., Shi, J. & Xiong, R. (2008) Electronic structure studies of the spinel CoFe_2O_4 by X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science*, 254 (21), 6972.