

คุณสมบัติทางแม่เหล็กของเส้นใยนาโนคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็ก กระบวนการอิเล็กโตรสปิน

Magnetic properties of Fe-doped CuCrO_2 Electrospun nanowires

กรกนกพร ไชยเพชร (Kronkanokphorn Chaipech)* ดร.รัฐการ เย็นเสนาะ (Dr.Rattakarn Yensano)**

ดร.ธีระศักดิ์ คำวรรณะ (Dr.Teerasak Kamwanna)***

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ นำสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างเดลตาฟอสไซด์ของสารประกอบคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็ก ($\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$) โดย $0.0 \leq x \leq 0.10$ ใช้กระบวนการอิเล็กโตรสปินนิงในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ โดยมีการแคลไซน์เส้นใยนาโนในอากาศและสุญญากาศ เพื่อนำไปศึกษาผลของความเข้มข้น Fe ต่อโครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางแม่เหล็ก โดยผลวิเคราะห์ของ XRD แสดงโครงสร้างเดลตาฟอสไซด์ในตัวอย่างทั้งหมด พบว่าการแคลไซน์เส้นใยนาโนในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 826 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ทำให้ได้เฟสเดี่ยวของเส้นใยนาโนคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์ (CuCrO_2) และการวัดลูปฮิสเตอร์เรซิสของแม่เหล็กแสดงให้เห็นว่า $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ แสดงพฤติกรรมของสารแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องบ่งบอกถึงการแทนที่ของ Fe^{3+} ลงที่ Cr^{3+} นอกจากนี้สมบัติทางแม่เหล็กของเส้นใยนาโนพบว่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวขึ้นอยู่กับปริมาณของการเจือเหล็กในเส้นใยนาโนคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์

ABSTRACT

In this work, delafossite $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.15$) semiconductors were synthesized by a simple electrospinning method. The nanowire samples were calcined in air and vacuum as to investigate the effects of Fe concentration on their microstructural, and magnetic properties. X-ray diffraction (XRD) results revealed that the delafossite structure formed in all the samples. The single-phase of delafossite-type CuCrO_2 wire was obtained when it was calcined at 826 °C for 7 h in vacuum. The magnetic hysteresis loop measurements show that the Fe-doped CuCrO_2 samples exhibited magnetic behavior at room temperature. This indicates the substitution of Fe^{3+} for Cr^{3+} . In addition, the saturated magnetization value increases of Iron doping content in the copper chromium oxide substrate solution.

คำสำคัญ: เดลตาฟอสไซด์ อิเล็กโตรสปินนิง คุณสมบัติแม่เหล็ก

Keywords: Delafossite, Electrospinning, Magnetic properties

*นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

**ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

***รองศาสตราจารย์ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทนำ

เส้นใยนาโนเป็นโครงสร้างของวัสดุสังเคราะห์ที่ทำให้มีลักษณะเป็นเส้นใยของแข็งของสารอินทรีย์และมีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร โดยเส้นใยนาโนนี้ต้องเป็นเส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วงระหว่าง 1 -100 นาโนเมตร โครงสร้างของเส้นใยนาโนเป็นโครงสร้างที่มีความสามารถในการยืดหยุ่นได้ดี มีความแข็งแรงและความทนทานสูง โดยโครงสร้างของเส้นใยนาโนจะเป็นโครงสร้างของวัสดุต่าง ๆ ที่อยู่ในลักษณะเส้นใยจะเป็นลักษณะของโครงสร้างพื้นฐาน จึงสามารถที่จะนำมาประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ ด้วยสมบัติที่ขึ้นกับพื้นผิวที่เพิ่มขึ้นและขนาดที่เล็กลงของวัสดุ จากการสังเคราะห์เส้นใยด้วยการปั่นด้วยไฟฟ้าสถิตหรืออิเล็กโตรสปินนิง (electrospinning) เป็นเทคนิคเฉพาะที่ใช้ในการผลิตเส้นใยจากพอลิเมอร์เหลวหรือของเหลวอื่น ๆ โดยใช้แรงทางไฟฟ้าสถิตเพื่อให้ได้เส้นใยที่เล็กในระดับนาโนเมตรถึงไมโครเมตร โดยปัจจุบันกำลังได้รับความสนใจอย่างสูงเพราะเป็นระบบที่ไม่ซับซ้อนสามารถผลิตเส้นใยที่เล็กถึงระดับนาโนเมตรได้ เมื่อเส้นใยมีขนาดเล็กจึงส่งผลให้เส้นใยมีน้ำหนักเบาและมีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง ทำให้มีการนำเส้นใยที่ผลิตด้วยวิธีนี้ไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ นอกจากนี้การสร้างเส้นใยค่อนข้างง่าย แต่ด้วยคุณลักษณะเฉพาะตัวทำให้เส้นใยนาโนมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรถึงสิบลไมโครเมตร (1-10 ไมโครเมตร) ทำให้เส้นใยนาโนมีน้ำหนักเบาและแตกหักง่ายเพราะเส้นใยนาโนที่เกิดจากกระบวนการที่เป็นการซ้อนทับกันของเส้นใย โดยไม่มีการเชื่อมหรือการยึดเหนี่ยวระหว่างเส้นใย ด้วยเหตุนี้เส้นใยนาโนจึงนำไปใช้กับงานที่ไม่ต้องการความแข็งแรงมากนัก แต่หากนำไปใช้ด้านพลังงาน (energy generation) เส้นใยนาโนต้องมีความแข็งแรงมากพอ ซึ่งในปัจจุบันเส้นใยนาโนที่มีการสังเคราะห์ขึ้นมาเพื่อนำมาใช้งานด้วยคุณสมบัติพิเศษทางด้านกรนำไฟฟ้า และคุณสมบัติเชิงกลของโครงสร้างของเส้นใยนาโน สามารถนำมาใช้ในการผลิตและสร้างอุปกรณ์ระดับนาโนทางอิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ เช่น การใช้เป็นตัวนำไฟฟ้า สร้างตัวเก็บประจุทรานซิสเตอร์ ไดโอดและนำมาใช้งานด้านเทคโนโลยีการเก็บข้อมูลหรือใช้ระบบส่งผ่านข้อมูล เช่น การสร้างหน่วยความจำและชิปสำหรับคอมพิวเตอร์ [1] และการนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ทางด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (Optoelectronics devices) ซึ่งเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีลักษณะโปร่งใสและนำไฟฟ้า ที่ถูกสร้างมาจากสารกึ่งตัวนำซึ่งอุปกรณ์เหล่านี้จะต้องมีคุณสมบัติทางแสงและไฟฟ้าที่โดดเด่นเช่น การส่งผ่านแสงและสามารถนำไฟฟ้าได้ [2] โดยเส้นใยนาโนเป็นอีกรูปแบบหนึ่งของวัสดุที่จะนำมาประยุกต์ใช้เพื่อสร้างอุปกรณ์เหล่านี้ โดยการจำแนกสารกึ่งตัวนำจากการนำไฟฟ้าสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่ สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) และสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) นอกจากนี้การสังเคราะห์เส้นใยนาโนพอลิเมอร์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ โดยใช้วัสดุที่มีโครงสร้างเป็นเดลาฟอสไซต์ (delafossite) โดยวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบหลักถูกศึกษาอย่างกว้างขวาง สำหรับการนำมาประยุกต์เป็นวัสดุโปร่งแสงและสามารถนำไฟฟ้า (Transparent Conductive Oxides: TCOs) [3] พร้อมทั้งคุณสมบัติสารกึ่งตัวนำชนิดพี จึงทำให้ CuCrO_2 ได้รับความสนใจอย่างมาก ตามรายงาน CuCrO_2 มีช่องว่างพลังงานอยู่ 3.1 eV และเป็น p-type ที่มีการนำไฟฟ้าสูงที่สุด [4] มีสมบัติการส่งผ่านของแสงในช่วงที่ตามองเห็นและอินฟราเรดได้สูงและเป็นตัวนำชนิดพี (p-type) ได้ดีที่อุณหภูมิห้อง

วัตถุประสงค์การวิจัย

1. สังเคราะห์แผ่นเส้นใยนาโน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ โดยมีเงื่อนไข $0.0 \leq x \leq 0.10$
2. ศึกษากระบวนการแคลไซน์ที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางแม่เหล็กของเส้นใยนาโน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ โดยที่ $0.0 \leq x \leq 0.10$

วิธีการวิจัย

เตรียมสารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์เส้นใยด้วยวิธีเล็กโตรสปิน

การเตรียมสารละลายตั้งต้น CuCrO_2 จัดเตรียมขึ้นจากสารละลายคอปเปอร์ไนเตรท ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Kanto)) และสารละลายโครเมียมไนเตรท ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Kanto)) โดยการตวงสารละลายคอปเปอร์ไนเตรท ปริมาณ 4.9126 กรัม และตวงสารละลายโครเมียมไนเตรท 8.1364 กรัม ผสมกับเอทานอล 12 มิลลิลิตร และนำสารละลายทั้งสองมาผสมกันด้วยเครื่องผสมนาน 12 ชั่วโมง ได้สารผสมเพื่อนำมาเตรียมคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์ในขั้นต่อไป

การเตรียมสารละลายตั้งต้น $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ จัดเตรียมโดยการตวงสารละลายคอปเปอร์ไนเตรท ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Kanto)) สารละลายโครเมียมไนเตรท ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Kanto)) และสารละลายไอรอนไนเตรท ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Kanto)) ตามปริมาณดังตารางที่ 1 และนำสารละลายที่ได้ผสมกับเอทานอลปริมาตร 12 มิลลิลิตร ผสมสารด้วยเครื่องผสมเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ได้สารผสมเพื่อนำมาเตรียมละลายตั้งต้น $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ในขั้นต่อไป

ตารางที่ 1 ตารางแสดงปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมสารตั้งต้น

	$\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	ปริมาณสาร (g)		
		Copper nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	Chromium nitrate ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	Iron nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
x = 0.00	CuCrO_2	4.9126	8.1364	0.0000
x = 0.03	$\text{CuCr}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$	4.9087	7.8861	0.2462
x = 0.05	$\text{CuCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$	4.9062	7.7195	0.4102
x = 0.10	$\text{CuCr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$	4.8998	7.3037	0.8193

เตรียมโดยการตวงพอลิไวนิลไพโรลิโดน ($M_w \approx 1,300,000$) จำนวน 7 กรัม นำมาละลายกับเอทานอล 100 กรัมและนำไปผสมด้วยเครื่องผสมสารเป็นเวลา 30 นาที จะได้เป็นสารละลายพอลิเมอร์ที่ความเข้มข้น 7 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร

นำสารผสมตั้งต้นและสารละลายพอลิเมอร์ที่ได้เตรียมไว้แล้วผสมเข้าด้วยกัน โดยเครื่องผสมสารเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 °C

การสังเคราะห์เส้นใยนาโนด้วยวิธีเล็กโตรสปิน

นำสารละลายที่ได้เตรียมไว้บรรจุใส่ลงในหลอดฉีดยาปริมาตร 10 มิลลิลิตร และนำเข็มฉีดยาที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางรูเข็มมาใส่เข้ากับหลอดฉีดยา จากนั้นนำไปติดตั้งที่อุปกรณ์ฉีดสารละลายของระบบอิเล็กโตรสปินนิ่งและนำอลูมิเนียมฟอยล์มาใช้เป็นวัสดุรองรับเส้นใยนำไปวางที่ตำแหน่งรองรับเส้นใยหลังจากนั้นทำการติดตั้งขั้วไฟฟ้ากำหนดอัตรา การไหล และการให้ค่าแรงดันไฟฟ้าให้เหมาะสมอยู่ในช่วงประมาณ 18 – 25 KV เพราะการเพิ่มค่าแรงดันไฟฟ้าจะทำให้เกิดผลได้สองประการคือ 1.จะทำให้เกิดแรงผลักดันของประจุไฟฟ้าสูงขึ้น ทำให้ลำสารละลายถูกยืดออกมากขึ้น ส่งผลให้เส้นใยที่ผลิตได้มีขนาดที่เล็กลง 2.เกิดสนามไฟฟ้าที่เข้มในบริเวณระหว่างปลายเข็มโลหะกับวัสดุรองรับเส้นใย ทำให้ลำสารละลายพุ่งไปที่แผ่นเก็บเส้นใยด้วยความเร็วที่สูงขึ้น ทำให้เวลาลอยตัวอากาศสั้นลง การยืดตัวของเส้นใยก็จะน้อยลงตามไปด้วย เส้นใยนาโนที่ผลิตได้จึงอาจมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเลือกใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าให้มีค่าเหมาะสม

การเคลือบเส้นใยนาโน

การเคลือบเส้นใยนาโน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ มีวิธีการดังต่อไปนี้: ขั้นแรก ย้ายท่อแก้วควอตซ์ออกจากเตาเผาและให้ความร้อนแก่เตาเผาจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ ขั้นที่สอง นำเข้าหลอดที่ภายในบรรจุเส้นใยนาโนใส่ลงในท่อเพื่อเตรียมการเคลือบเส้นใยนาโน ขั้นที่สาม เมื่อเตาเผาได้รับความร้อนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ ให้ย้ายท่อแก้วควอตซ์เข้าไปยังเตาเผาโดยตรงและเริ่มกระบวนการเคลือบตามเงื่อนไขของสิ่งแวดล้อมและระยะเวลาที่กำหนดไว้ หลังจากกระบวนการเคลือบเสร็จสิ้นให้ย้ายท่อแก้วควอตซ์ออกจากเตาทันที

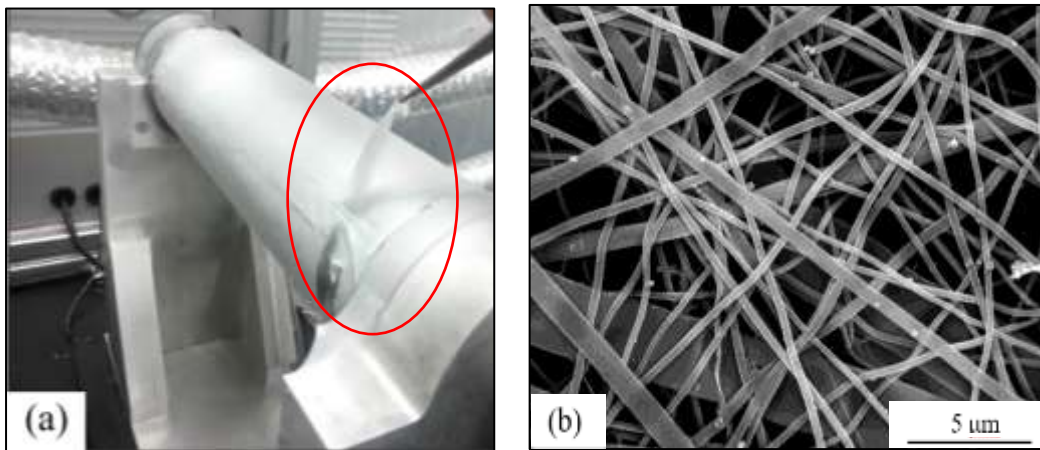
ตารางที่ 2 เงื่อนไขการเคลือบเส้นใยนาโนคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็ก

สิ่งแวดล้อม	เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (°C)
อากาศ	9	500
		900
สุญญากาศ	2-7	865

ผลการวิจัย

การสังเคราะห์เส้นใยนาโน CuCrO_2 และ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ที่แต่ละเงื่อนไขโดยกระบวนการอิเล็กโทรสปินที่เงื่อนไขต่างๆ

เส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ขึ้นมีลักษณะดังรูปที่ 1 (a) แสดงลักษณะกายภาพของหัวฉีดในกระบวนการอิเล็กโทรสปิน เส้นใยมีลักษณะบางและมีสีฟ้าอ่อน และรูปที่ 1 (b) ภาพ FE-SEM แสดงเส้นใยนาโน CuCrO_2 ที่มีลักษณะเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยขนาดเฉลี่ยประมาณ 538 นาโนเมตร

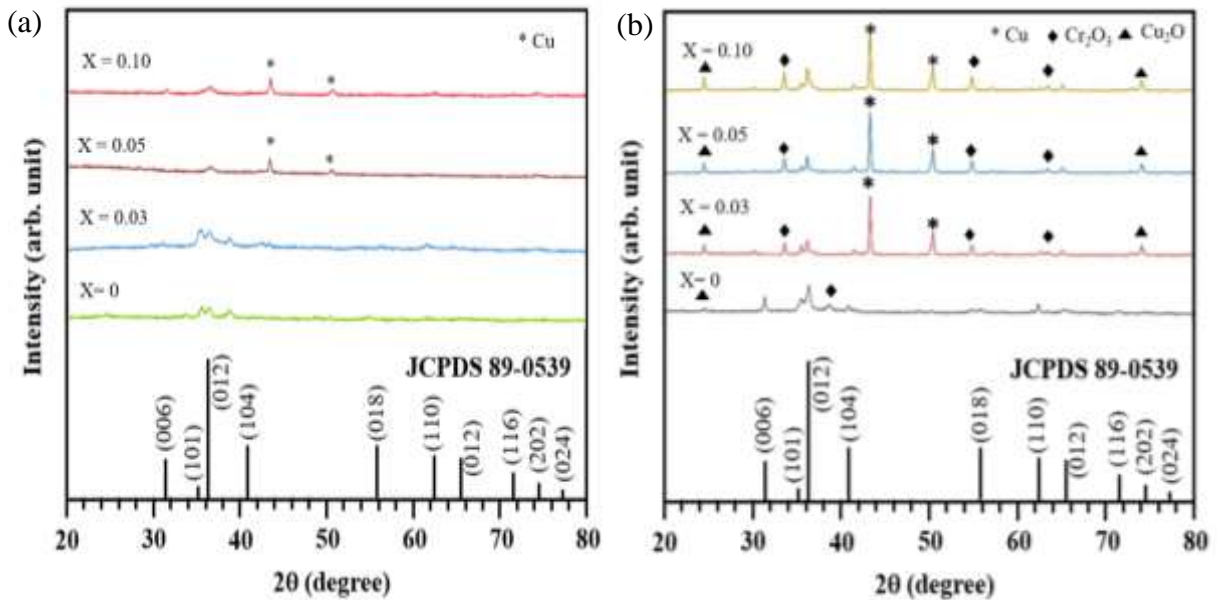


รูปที่ 1 (a) แสดงลักษณะกายภาพของหัวฉีดในกระบวนการอิเล็กโทรสปิน เส้นใยมีลักษณะบางและมีสีฟ้าอ่อน และ (b) ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโนคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็ก ($\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$)

กระบวนการเคลือบเส้นใยนาโน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ในอากาศ

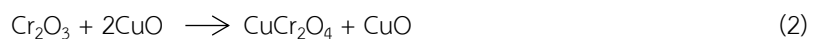
จากการเคลือบเส้นใยนาโน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ในอากาศที่อุณหภูมิ 500 และ 900 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 2 (a) และ (b) ตามลำดับ รูปที่ 2 (a) มีพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 31^\circ$ และ 36° แสดงระนาบ (006) และ (012) เมื่อเจือเหล็กลงไปในสารละลายคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์ที่ตำแหน่ง $2\theta = 36^\circ$ ซึ่งระนาบ (012) พีคมีความชัดเจนมากขึ้นตรงกับ

รายงานวิจัย C. Taddee รายงานไว้ [5] เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซต์ที่ 900 องศาเซลเซียสได้ผล XRD แสดงในรูปที่ 2 (b) ซึ่งปรากฏพีคของระนาบ (006) (101) และ (012) ตามลำดับ โดยเป็นระนาบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal ซึ่งตรงกับฐานข้อมูลอ้างอิงหมายเลข 89-0539 ซึ่งพีคของระนาบ (012) มีความชัดเจนมากขึ้นเมื่อมีการเจือ



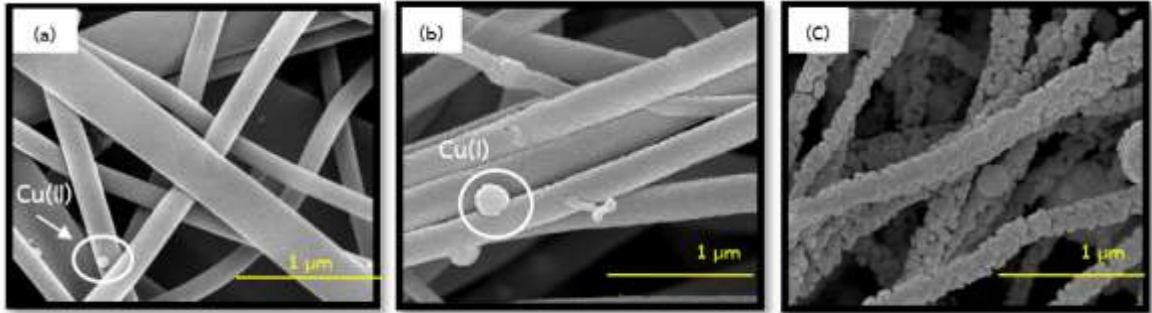
รูปที่ 2 กราฟ XRD ของเส้นใยนาโน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ โดยที่ $0.00 \leq x \leq 0.10$ ที่ผ่านกระบวนการแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิ (a) 500 °C และ (b) 900 °C ระยะเวลา 9 ชั่วโมง ตามลำดับ

ปริมาณเหล็กเพิ่มขึ้น ดังนั้นสามารถยืนยันได้ว่าวัสดุที่เตรียมขึ้นในครั้งนี้เป็นเส้นใยนาโนคอปเปอร์ออกไซด์มีเหล็กเจืออยู่จริง และสามารถพบพีคโลหะของอนุภาคคอปเปอร์และฟิสิกออกไซด์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารตั้งต้นในกระบวนการแคลไซน์ของเส้นใยนาโน โดยการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของ Cu(II) เป็น Cu(I) หรือการเปลี่ยน CuO จะเปลี่ยนเป็น Cu_2O ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาระหว่าง Cu_2O และ Cr_2O_3 ทำให้เกิดการปฏิกิริยาขั้นตอนเดียวในการสร้างเฟส CuCrO_2 [6] หากไม่มีปฏิกิริยารีดอกซ์เมื่อ CuO ทำปฏิกิริยา Cr_2O_3 จะก่อให้เกิด CuCr_2O_4 ตามสมการเคมี (2) โดยกระบวนการทางเคมีแสดงอยู่ในสูตรต่อไปนี้ [7,8] :



จากสมการเคมี (1) บรรยากาศในกระบวนการแคลไซต์ช่วยให้ได้เฟสเดี่ยวเตลาฟอสไซด์ของ CuCrO_2 และเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการแคลไซน์เส้นใยเพิ่มขึ้น สามารถสังเกตการก่อเฟสโครงสร้างของสารละลายตั้งต้นเพิ่มมากขึ้น แต่ยังไม่สามารถรับเฟสของ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ [7]

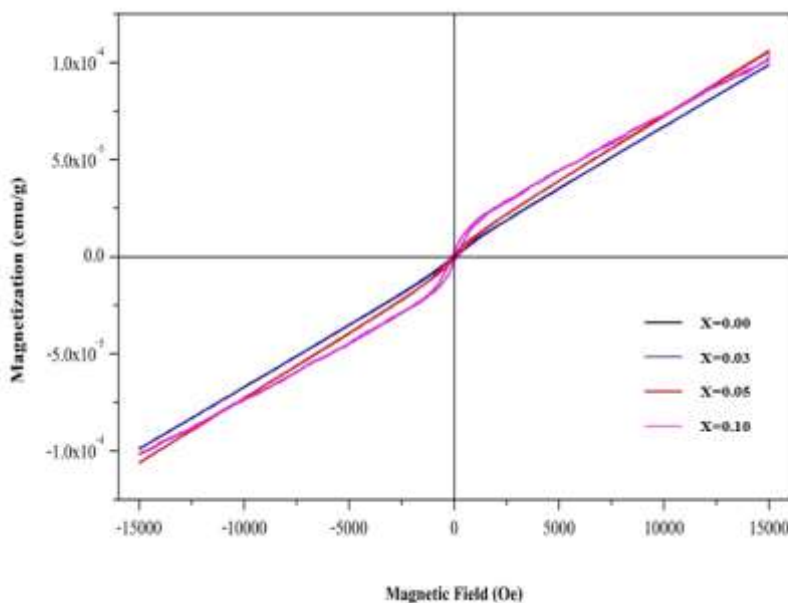
การเปรียบเทียบลักษณะสัณฐานวิทยาเส้นใยคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็กจากการแคลไซน์เส้นใยนาโน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 500 700 และ 900 องศาเซลเซียส ส่งผลให้เส้นใยคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็กมีขนาดเล็กลง และสามารถทำให้อนุภาคคอปเปอร์มีขนาดเล็กลง และหายไปดังรูปที่ 3 (c)



รูปที่ 3 สัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโนคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็กโดยที่ $x = 0.05$ ผ่านกระบวนการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 700 และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ผลการทดสอบเส้นใยนาโน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ จากการแคลไซน์ในอากาศจากการวัดสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุใช้แมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั่น (vibrating sample magnetometer, VSM) ที่อุณหภูมิ 27 °C

ทดสอบความเป็นแม่เหล็กโดยใช้สนามแม่เหล็ก $-15 \text{ kOe} \leq H \leq 15 \text{ kOe}$ พบว่า เส้นใยนาโนคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็ก แสดงความสัมพันธ์ของกราฟระหว่างค่า $M-H$ เป็นดังรูปที่ 4 ซึ่งพบว่าเส้นใยนาโนคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็ก $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ โดยที่ x น้อยกว่า 0.03 มีความเป็นแม่เหล็กซึ่งอยู่ในกลุ่มพาราแมกเนติก แต่เส้นใยนาโนคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็ก $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ โดยที่ x มากกว่า 0.05 แสดงกราฟฮิสเตอร์ซิสลูปโดยมีความเป็นแม่เหล็กซึ่งอยู่ในกลุ่มเฟอร์โรแมกเนติกอย่างชัดเจนและมีค่าแม่เหล็กอิ่มตัวสูงสุดเท่ากับ 0.00007 emu/g



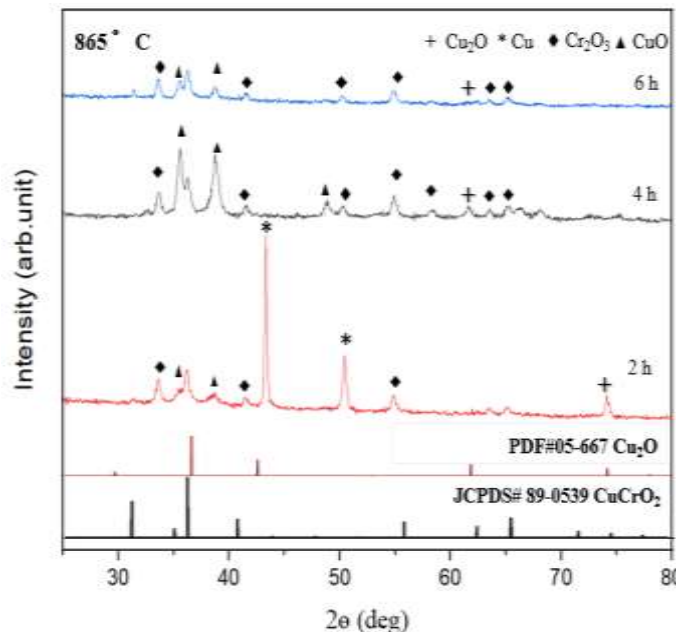
รูปที่ 4 ฮิสเตอร์ซิสของเส้นใยนาโนคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็กจากการแคลไซน์ในอากาศ ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 3 แสดงค่าความเป็นแม่เหล็กของเส้นใยนาโนคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็กที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส

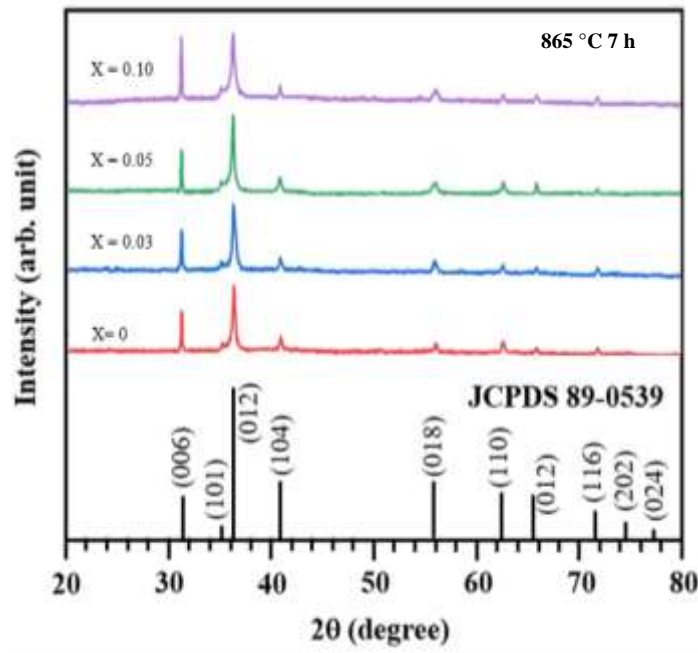
รูปแบบที่	ตัวอย่าง	Saturation magnetization (emu/g)	Coercivity (Oe)
1	CuCrO ₂	0.00001	62.72
2	CuCr _{0.97} Fe _{0.03} O ₂	0.00003	86.27
3	CuCr _{0.95} Fe _{0.05} O ₂	0.00005	160.6
4	CuCr _{0.90} Fe _{0.10} O ₂	0.00007	199.1

กระบวนการแคลไซน์เส้นใยนาโน CuCr_{1-x}Fe_xO₂ ในสุญญากาศ

กระบวนการแคลไซน์ในสุญญากาศโดยปราศจากสิ่งเจือปนใด ๆ และเป็นวิธีการแคลไซน์อย่างง่ายและเป็นที่ยอมรับใช้กันเป็นส่วนมากกระบวนการแคลไซน์ในสุญญากาศ จากรูปที่ 5 กราฟ XRD ของเส้นใยนาโน CuCr_{1-x}Fe_xO₂ จากกระบวนการแคลไซน์เส้นใยนาโนในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 865 °C โดยมีเงื่อนไขการใช้ระยะเวลาในกระบวนการแคลไซน์ที่ 2 4 และ 6 ชั่วโมงตามลำดับ สามารถพบเฟส CuCrO₂ และเฟสออกไซด์ของสารตั้งต้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกระบวนการแคลไซน์ตามสมการเคมี (1) และ (2) [7,8] หากใช้ระยะเวลาในกระบวนการแคลไซน์เพิ่มขึ้น พบว่ากราฟ XRD แสดงแนวโน้มการลดลงของเฟสออกไซด์สารตั้งต้น และการเกิดเฟส CuCrO₂ ที่ชัดเจนมากขึ้น โดยเมื่อเพิ่มระยะเวลาในกระบวนการแคลไซน์เป็น 7 ชั่วโมงได้ผล XRD แสดงดังรูปที่ 6 พบเฟสเดียวของโครงสร้างเตลาฟอสเฟตไฮดรอกไซด์ของ CuCrO₂ อย่างชัดเจน และจากรูปที่ 7 แสดงลักษณะพื้นผิวของเส้นใยนาโนมีความหยาบ ซึ่งเป็นผลมาจากวัสดุอินทรีย์ของ PVP เมื่อเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยงเบนของรังสีอิเล็กซ์กับโพลีมาตรฐาน สามารถแสดงให้เห็นว่าทุกตัวอย่างของเส้นใยนาโน CuCr_{1-x}Fe_xO₂ ได้สร้างผลึกรวมบริสุทธิ์ที่ประกอบด้วยโครงสร้างเตลาฟอสเฟตในกลุ่ม R3m

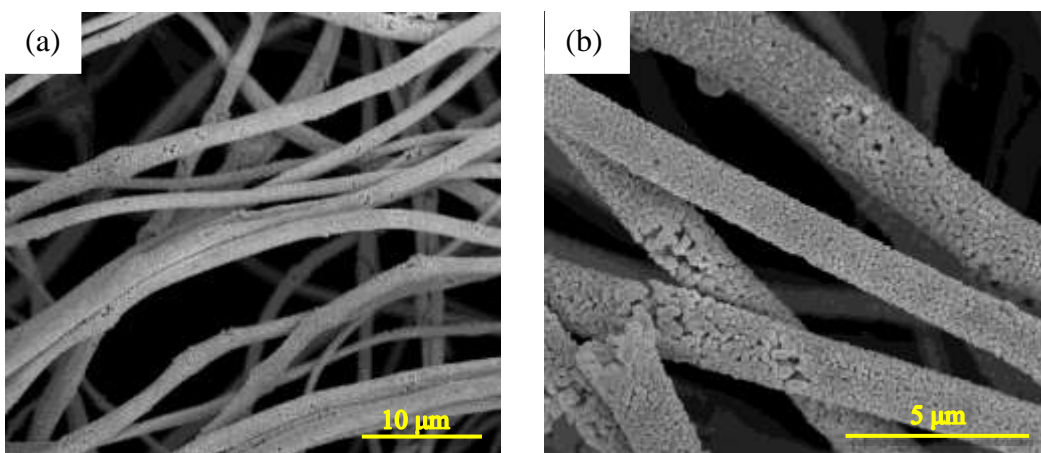


รูปที่ 5 กราฟ XRD ของเส้นใยนาโนคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็ก (CuCr_{1-x}Fe_xO₂) โดย x = 0.00 ที่ผ่านกระบวนการแคลไซน์ในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 865 °C ระยะเวลา 2 4 และ 6 ชั่วโมง ตามลำดับ



รูปที่ 6 กราฟ XRD ของเส้นใยนาโนคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็ก ($\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$) โดยที่ $0.00 \leq x \leq 0.10$ ที่ผ่านกระบวนการแคลไซน์สุญญากาศที่อุณหภูมิ 865°C ระยะเวลา 7 ชั่วโมง

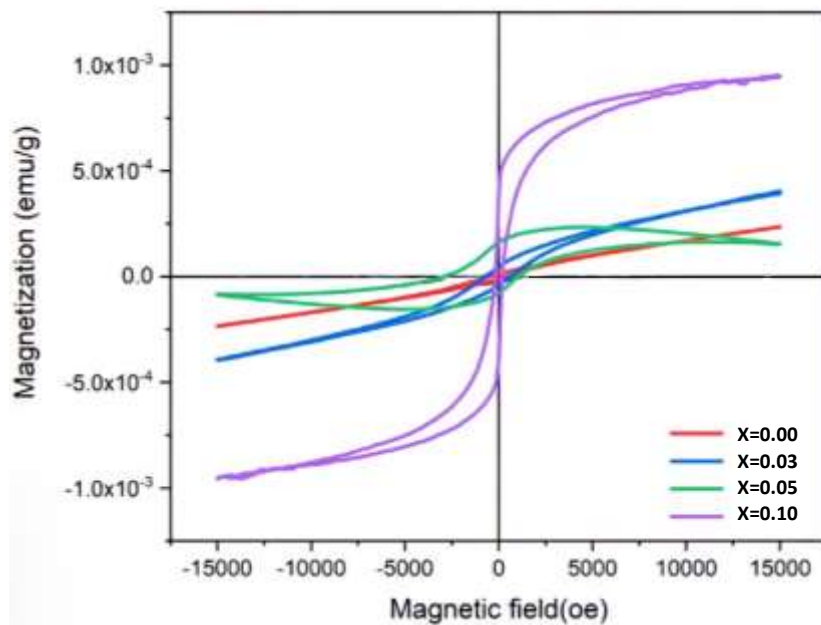
นอกจากนี้สิ่งที่สังเกตได้จากกราฟ XRD ตัวอย่างที่มี Fe ต่ำ ($x \leq 0.10$) จะแสดงตำแหน่งของพีคระนาบ (006) และ (012) ได้ชัดเจน จึงชี้ให้เห็นว่า $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ สามารถสังเกตเห็นพีคได้ชัดเจนยิ่งขึ้นเมื่อปริมาณของเหล็กเพิ่มขึ้น จากลักษณะของกราฟนี้ชี้ให้เห็นว่ารัศมีไอออนของ Cr^{3+} ถูกแทนที่บางส่วนด้วย Fe^{3+} ที่ใหญ่กว่าเล็กน้อย จากผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่ารัศมีไอออนที่ใหญ่กว่าของ Fe^{3+} เพิ่มระยะห่างของโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายคัลด์เวลของ O-Cu-O ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่า $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ มีตำแหน่งระนาบ (006)



รูปที่ 7 (a) และ (b) แสดงสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโนคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็กโดยที่ $x = 0.05$ ผ่านกระบวนการแคลไซน์ในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 865°C ระยะเวลา 7 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า และ 30,000 เท่า ตามลำดับ

ผลการทดสอบเส้นใยนาโน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ จากการแคลไซน์ในสุญญากาศจากการวัดสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุใช้แมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั่น (vibrating sample magnetometer, VSM) ที่อุณหภูมิ 27 °C

ทดสอบความเป็นสนามแม่เหล็ก $-15 \text{ kOe} \leq H \leq 15 \text{ kOe}$ พบว่า เส้นใยนาโนคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็ก แสดงความสัมพันธ์ของกราฟระหว่างค่า M-H เป็นดังรูปที่ 8 ซึ่งพบว่า เส้นใยนาโน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0$ มีความเป็นแม่เหล็กซึ่งอยู่ในกลุ่มไดอะแมกเนติก เนื่องจากความเป็นแม่เหล็กรูปแบบนี้จะเกิดได้ก็ต่อเมื่อมีสนามแม่เหล็กภายนอกเท่านั้น โดยทิศทางของโมเมนต์แม่เหล็กจะตรงข้ามกับสนามแม่เหล็กภายนอกและมีค่า Magnetization แสดงดังตารางที่ 4 ที่ $x = 0.03, 0.05$ และ 0.10 จะมีความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติก สังเกตได้จากการเป็นฮิสเทอรีซิสลูป โดยแม่เหล็กกลุ่มนี้จะยังสามารถรักษาสภาพความเป็นแม่เหล็กไว้ได้แม้ไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอกมาเหนี่ยวนำ และมีค่าแม่เหล็กอิ่มตัวสูงที่สุดเท่ากับ 0.000949 emu/g แต่เมื่อลดปริมาณของเหล็กน้อยลง $x = 0.03$ และ 0.05 พบว่าแม่เหล็กอิ่มตัวของสารมีค่าลดลง ตามปริมาณของเหล็กในสารตั้งต้น แต่ลักษณะกราฟยังคงเป็นกราฟฮิสเทอรีซิสลูปเหมือนเดิม



รูปที่ 8 กราฟฮิสเทอรีซิสที่อุณหภูมิ 27 °C ของเส้นใยนาโนคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็กจากการแคลไซน์ในสุญญากาศ

ตารางที่ 4 ค่าความเป็นแม่เหล็กของเส้นใยนาโนคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็กที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส

รูปแบบที่	ตัวอย่าง	Saturation magnetization (emu/g)	Coercivity (Oe)
1	CuCrO_2	0.000235	108.3
2	$\text{CuCr}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$	0.000394	378.6
3	$\text{CuCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$	0.000154	2683.0
4	$\text{CuCr}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$	0.000949	194.1

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

ลักษณะเฉพาะของเส้นใยคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็ก

โครงสร้างจุลภาคของเส้นใยคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็ก พบว่ามีอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ ลักษณะเป็นก้อนกลมเกาะอยู่บนเส้นใย โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยโดยเฉลี่ย 538 นาโนเมตร

กระบวนการแคลไซน์เส้นใยคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์เจือเหล็กจากกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง

เส้นใยนาโน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ที่ได้จากกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง ผลวิเคราะห์ XRD พบว่าการแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 9 ชั่วโมง สามารถให้เฟสโครงสร้างผลึกเตลาฟอสไฟท์แบบเฮกซะโกนอล นอกจากนี้ กราฟ XRD ยังปรากฏพีคของออกไซด์ของสารตั้งต้นที่เกิดขึ้นคือ โครเมียมออกไซด์ ไอรอนออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นผลมาจากการแคลไซน์ในอากาศ และจากการแคลไซน์เส้นใยนาโนในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 865 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 7 ชั่วโมง สามารถแสดงลักษณะโครงสร้างของ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.00, 0.03, 0.05$ และ 0.10 เทียบจากไฟล์มาตรฐาน JCPDS (หมายเลข 89-0539) ของ CuCrO_2 ได้อย่างชัดเจน ดังนั้นการเลือกใช้สิ่งแวดลอมในกระบวนการแคลไซน์มีผลต่อการเกิดเฟส CuCrO_2

สมบัติทางแม่เหล็กของเส้นใยนาโน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ทำได้โดยการใช้ VSM ที่อุณหภูมิห้องร่วมกับสนามแม่เหล็กภายนอก (H) โดยที่ $-15 \text{ kOe} \leq H \leq 15 \text{ kOe}$ แสดงค่าเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็กขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก จากการแคลไซน์เส้นใยนาโนในอากาศที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 9 ชั่วโมง พบว่าเส้นใยนาโน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ที่มี $x \leq 0.03$ สามารถบ่งบอกถึงการเป็นวัสดุแม่เหล็กพาราแมกเนติก แต่ขณะเดียวกันหากเส้นใยนาโน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ที่มี $x \leq 0.05$ แสดงสมบัติเป็นวัสดุเฟอร์โรแมกเนติก และจากการแคลไซน์เส้นใยนาโน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 865 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 7 ชั่วโมง พบว่าสมบัติทางแม่เหล็กเส้นใยนาโน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.00$ สามารถบ่งบอกถึงการเป็นวัสดุพาราแมกเนติก และสมบัติทางแม่เหล็กเส้นใยนาโน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.03, 0.05$ และ 0.10 สามารถแสดงคุณสมบัติเป็นวัสดุเฟอร์โรแมกเนติกทั้งหมด ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า ค่าแมกนีโตเซชันอิมตัวขึ้นอยู่กับปริมาณของการเจือเหล็กในสารตั้งต้นคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์ นอกจากนี้การสังเกตฮิสเตอร์ิซิสลูปสภาพแม่เหล็กของตัวอย่างจะเพิ่มขึ้นได้อย่างมากเมื่อมีการเพิ่ม Fe เข้าไป

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ผศ. ดร. รัฐการ เย็นเสนา และสถาบันวิจัยและนวัตกรรมวัสดุนาโนเพื่อพลังงานเป็นอย่างสูง ที่ให้การสนับสนุนทุนการศึกษารวมถึงทุนวิจัยในการทำวิจัยในครั้งนี้ตลอดจนห้องปฏิบัติการ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

เอกสารอ้างอิง

สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียน มหาวิทยาลัยมหิดล. เส้นใยนาโน [ออนไลน์] สิงหาคม 2561

[อ้างเมื่อ 24 ตุลาคม 2562] จาก <https://il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit3-11.html>

Scanlon DO, Watson GW. Understanding the p-type defect chemistry of CuCrO_2 . Journal of Materials Chemistry. 2011; 21(11): 3655-3663.

Lee CH, Shin HJ, Cho IH, Kang YM, Kim IA, Park KD, Shin JW. Nanofiber alignment and direction of mechanical strain affect the ECM production of human ACL fibroblast. Biomaterials. 2005; 26(11): 1261-1270.

- Lannutti J, Reneker D, Ma T, Tomasko D, Farson D. Electrospinning for tissue engineering scaffolds. *Materials Science and Engineering: C*. 2007; 27(3): 504-509.
- Taddee C, Kamwanna T, Amornkitbamrung V. Characterization of transparent superconductivity Fe-doped CuCrO_2 delafossite oxide. *Applied Surface Science*. 2016; 380: 237-242.
- Chiu TW, Tsai SW, Wang YP, Hsu KH. Preparation of p-type conductive transparent CuCrO_2 : Mg thin films by chemical solution deposition with two-step annealing. *Ceramics International*. 2012; 38: 673-676.
- Jacob KT, Kale GM, Iyengar GN. Oxygen potentials, Gibbs' energies and phase relations in the Cu-Cr-O system. *Journal of materials science*. 1986; 21(8): 2753-2758.
- Lim SH, Desu S, Rastogi AC. Chemical spray pyrolysis deposition and characterization of p-type $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ transparent oxide semiconductor thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008; 69(8): 2047-2056.
- Formhals A. Process and apparatus for preparing artificial threads US Patent Specification, 1934; 1975504.
- Baker SE, Tse KY, Lee CS, Hamers RJ. Fabrication and characterization of vertically aligned carbon nanofiber electrodes for biosensing applications. *Diamond and related materials*. 2006; 15(2-3): 433-439.
- Khil MS, Bhattarai SR, Kim HY, Kim SZ, Lee KH. Novel fabricated matrix via electrospinning for tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*. 2005; 72(1): 117-124.
- Ma Z, Kotaki M, Inai R, Ramakrishna S. Potential of nanofiber matrix as tissue-engineering scaffolds. *Tissue engineering*. 2005; 11(1-2): 101-109.
- Rujitanaroj PO, Pimpha N, Supaphol P. Wound-dressing materials with antibacterial activity from electrospun gelatin fiber mats containing silver nanoparticles. *Polymer*. 2008; 49(21): 4723-4732.
- Suwantong O, Pankongadisak P, Deachathai S, Supaphol P. Electrospun poly (L-lactic acid) fiber mats containing a crude *Garcinia cowa* extract for wound dressing applications. *Journal of Polymer Research*. 2012; 19(6): 1-10.
- Luu YK, Kim K, Hsiao BS, Chu B, Hadjiargyrou M. Development of a nanostructured DNA delivery scaffold via electrospinning of PLGA and PLA-PEG block copolymers. *Journal of controlled release*. 2003; 89(2): 341-353.
- Marquardt MA, Ashmore NA, Cann DP. Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure. *Thin Solid Films*. 2006; 496(1): 146-156.
- Chiu TW, Chen YT. Preparation of CuCrO_2 nanowires by electrospinning. *Ceramics International*. 2015; 41: 407-413.