

การสังเคราะห์และการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน LaMnO_3 เตรียมโดยวิธีโซล-เจลแบบดัดแปลง

Synthesis and Characterization of LaMnO_3 Nanoparticles by a Simple Modified Sol-Gel Route

สุจิตตรา แดงสกุล (Sujitra Daengsakul)¹

สันติ แม่นศิริ (Santi Maensiri)^{2*}

บทคัดย่อ

บทความวิจัยนี้รายงานการสังเคราะห์อนุภาคนาโน LaMnO_3 โดยวิธีโซล-เจลแบบดัดแปลงอย่างง่ายโดยใช้สารละลายไคโตซาน, แลนทานัม ไนเตรท เฮกซะไฮเดรต และแมงกานีส (II) ไนเตรท ไฮเดรต เป็นสารตั้งต้น สารตัวอย่างพรีเคอร์เซอร์ที่ได้จากการเตรียมถูกนำไปตรวจสอบหาค่าอุณหภูมิการสลายตัวโดยเทคนิค TG/DTA จากนั้นแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตรวจสอบลักษณะและคุณสมบัติของอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่ผ่านการแคลไซน์ด้วยเทคนิค XRD, FT-IR, TEM, SEM และ VSM จากผลการศึกษา ลักษณะสัณฐานของอนุภาคนาโน LaMnO_3 ด้วยเทคนิค SEM และ TEM พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 15-50 นาโนเมตร และจากผลการศึกษาด้วยเทคนิค XRD, FT-IR และการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนบริเวณเฉพาะ พบว่าอนุภาคนาโน LaMnO_3 เริ่มเกิดการสร้างผลึกเป็นรูปแบบเพอร์รอฟสไกต์ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 700 องศาเซลเซียส ประกอบด้วยโครงสร้างผลึกในสองรูปแบบ คือ ออร์โธโรมบิกและโรมโบฮีดรอล และพบเฟสปลอมปนของ LaCO_3OH และ $\text{La}(\text{OH})_3$ จากการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคนาโน LaMnO_3 พบว่ามีสมบัติเป็นแม่เหล็กพารา

Abstract

This paper reports the synthesis of LaMnO_3 nanoparticles by a simple, modified sol-gel route using chitosan solution, lanthanum nitrate hexahydrate and manganese (II) nitrate hydrate as starting materials. The polymeric precursor was characterized by TG-DTA to determine the thermal decomposition and it was then calcined at different temperatures of 600, 700, 800 and 900 °C for 3 h to obtain LaMnO_3 nanoparticles. The calcined samples were characterized by XRD, FT-IR, TEM, SEM and VSM. The synthesized nanoparticles are spherical with a particle size of ~15-50 nm, as revealed by SEM and TEM. The XRD, FTIR and selected area electron diffraction results indicate that the synthesized LaMnO_3 nanoparticles formed a perovskite structure

¹นักศึกษาระดับปริญญาโท ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

²รองศาสตราจารย์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ และศูนย์นาโนเทคโนโลยีบูรณาการ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

*corresponding author, e-mail: sanmae@kku.ac.th; santimaensiri@gmail.com

at 700 °C and had both orthorhombic and rhombohedral structure of LaMnO_3 with the presence of impurities as the phases of LaCO_3OH and $\text{La}(\text{OH})_3$. Room temperature magnetization results show paramagnetic behavior for all the LaMnO_3 samples.

คำสำคัญ: อนุภาคนาโน การสังเคราะห์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

Keywords: Nanoparticles, Synthesis, Electron microscopy

บทนำ

จากการศึกษาทางฟิสิกส์และเคมีของวัสดุที่มีขนาดอนุภาคหรือผลึกในระดับนาโน (nanocrystalline material) ทำให้เราทราบว่าอนุภาคนาโนสามารถแสดงพฤติกรรมและสมบัติที่แตกต่างไปจากวัสดุที่มีขนาดอนุภาคหรือผลึกที่มีขนาดใหญ่หรือเป็นชิ้นงานทั่วไป (bulk) ถึงแม้ว่าจะเป็นวัสดุชนิดเดียวกันก็ตาม (Gleiter, 2000) ซึ่งความแตกต่างที่เกิดขึ้นนี้เป็นความน่าสนใจอย่างยิ่งและยังก่อให้เกิดแรงบันดาลใจแก่นักวิจัยในการคิดค้นและพัฒนาทฤษฎีการใหม่ๆ ที่สามารถสังเคราะห์วัสดุนาโนให้มีคุณสมบัติตรงกับความต้องการที่จะนำไปใช้งานได้อย่างเหมาะสม โดยมุ่งเน้นให้คำนึงถึงประโยชน์ทั้งในด้านทรัพยากร ต้นทุนในการผลิตและคุณภาพของวัสดุที่ได้ให้มากที่สุด นอกจากนี้การคิดค้นวิจัยและพัฒนาวิธีการสังเคราะห์วัสดุนาโนโดยวิธีการต่างๆ ที่ใหม่และง่ายนี้ยังเป็นการเพิ่มปริมาณตัวเลือกที่เหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ ได้อีกทางหนึ่ง และเป็นที่ทราบกันดีว่าปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อสมบัติของวัสดุโดยทั่วไปทั้งในด้านของโครงสร้างผลึก สมบัติทางแม่เหล็ก และสมบัติทางไฟฟ้า คือ กระบวนการและเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมวัสดุ นอกจากนี้ขนาดของผลึกหรือขนาดของอนุภาคที่ได้มีความสำคัญเป็นอย่างมาก เพราะสามารถช่วยลดอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเฟสที่เสถียรของวัสดุให้ต่ำลงและช่วยทำให้เกิดพฤติกรรมการเผาไหม้ที่ดีขึ้น (Crushing et al., 2004)

LaMO_3 ($M = \text{Mn, Co, Fe}$) เป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรวสไกต์ (perovskite oxide) ที่ได้รับความสนใจมากในปัจจุบัน มีคุณสมบัติและศักยภาพที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายไม่ว่าจะใช้เป็นขั้วอิเล็กโตรดในเซลล์เชื้อเพลิงของสารประกอบออกไซด์แบบของแข็ง (solid oxide fuel cell, SOFC) ใช้เป็นเซนเซอร์สำหรับการตรวจวัดทางเคมี หรือใช้เป็นสารคะตะลิสต์ (catalyst) ในระบบการควบคุมมลภาวะที่เกิดจากไอเสียของเครื่องยนต์ เป็นต้น (Tan et al., 2002; Popa et al., 2003; Nagabhushana et al., 2006) ในการประยุกต์ใช้งานดังกล่าวนี้ต้องการ LaMO_3 ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร โดยเฉพาะการประยุกต์ใช้เป็นสารคะตะลิสต์ ซึ่งการมีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรจะทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) สูง สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้งาน สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นขั้วอิเล็กโตรดในเซลล์เชื้อเพลิงของสารประกอบออกไซด์แบบของแข็ง อนุภาคในระดับนาโนเมตรจะช่วยให้สามารถนำไปสร้างเป็นชิ้นงานที่มีความแน่นตัวสูง ทำให้ประสิทธิภาพในการใช้งานเพิ่มสูงขึ้น เป็นต้น

จากประโยชน์ของ LaMO_3 ที่สามารถนำไปใช้งานได้หลากหลายดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น ทำให้ในปัจจุบันมีการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุในกลุ่มนี้กันมากด้วยวิธีการที่แตกต่างกันออกไป ยกตัวอย่างเช่น โซล-เจล (sol-gel) การตกตะกอนร่วม (coprecipitation) การฉีดพ่นด้วยความร้อน (spray pyrolysis) การเผาไหม้อย่างรวดเร็ว (combustion) และไฮโดรเทอร์มอล

(hydrothermal) (Tian et al., 2006) ซึ่งจากรายงานการสังเคราะห์อนุภาค LSMO โดยวิธีการต่างๆ ที่ได้กล่าวมานี้ พบว่าโครงสร้างและสมบัติที่ได้มีความแตกต่างกันเมื่อใช้วิธีการสังเคราะห์ที่ต่างกัน ซึ่งสมบัติเหล่านี้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบหลายอย่าง เช่น ขนาดอนุภาค โครงสร้างผลึก และวิธีการสังเคราะห์ ซึ่งรวมไปถึงสารตั้งต้น อุณหภูมิ เวลา และเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียม และด้วยเหตุนี้เองจึงเป็นความน่าสนใจอย่างยิ่งที่จะทำการศึกษาถึงสาเหตุของพฤติกรรมเหล่านี้ และส่วนใหญ่วิธีการที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ LaMO_3 ที่ใช้กันในปัจจุบันยังคงเตรียมจากวิธีปฏิกิริยาของแข็งแบบดั้งเดิม (conventional solid state reaction) ซึ่งต้องอาศัยอุณหภูมิที่สูงถึง 1400 องศาเซลเซียส จึงจะได้เฟสที่บริสุทธิ์ หรือบางครั้งใช้วิธีโซล-เจล และไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งต้องใช้อุปกรณ์ที่ยุ่งยาก ซับซ้อน และใช้สารตั้งต้นที่มีราคาแพง และในบางครั้งก็ยากที่จะได้วัสดุที่มีเฟสบริสุทธิ์ เนื่องจากมักจะเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ในระหว่างกระบวนการเตรียมเสมอ (Li et al., 2006) ซึ่งในทุกวันนี้การสังเคราะห์วัสดุ LaMO_3 ให้ได้เฟสที่บริสุทธิ์ มีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง (homogeneous) และมีขนาดในระดับนาโนนั้นยังคงเป็นที่ต้องการอยู่ (Pang et al., 2003)

ไคโตซาน (chitosan) เป็นไบโอพอลิเมอร์ธรรมชาติ (natural biopolymer) อย่างหนึ่ง พบได้ในธรรมชาติ โดยเป็นองค์ประกอบอยู่ในเปลือกนอกของสัตว์พวก กุ้ง ปู แมลง และเชื้อรา มีชื่อทางเคมีว่า (1,4)-2-Amino-2-deoxy-beta-D-glucan สูตรทางเคมี คือ $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$ (Krajewska, 2004) มีลักษณะโครงสร้างดังรูปที่ 1 โดยไคโตซานเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่จัดเป็นพวกสารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ยาวที่มีโครงสร้างคล้ายเซลลูโลส ไคโตซานมีลักษณะโดดเด่นเฉพาะตัว คือ เป็นวัสดุชีวภาพ (biomaterials) ที่ย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ มีความปลอดภัยในการนำมาใช้กับมนุษย์ ไม่เกิดผลเสียและปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม ไม่เกิดการแพ้ ไม้ไวไฟและไม่เป็นพิษ และมีราคาถูก คุณสมบัติทางเคมีของไคโตซาน คือ สามารถละลายได้ในกรดอินทรีย์ และ

สารละลายกรด ซึ่งทำให้ไคโตซานมีลักษณะทางไฟฟ้าที่สามารถแตกตัวให้ประจุบวกมาก และมีคุณสมบัติในการเป็นสารก่อให้เกิดอิมัลชัน การจับกับสี การเกิดแผ่นฟิล์ม และการเกิดเป็นเจล จากคุณสมบัติเหล่านี้ ทำให้ไคโตซานมีความเหมาะสมในการนำมาใช้เป็นสารละลายที่มีสมบัติเป็นพอลิเมอร์เพื่อใช้ในกระบวนการสังเคราะห์สารประกอบที่ต้องการให้มีขนาดอนุภาคที่เล็กในระดับนาโนเมตรโดยอาศัยวิธีการทางพอลิเมอร์ หรือใช้วิธีโซล-เจลแบบดัดแปลงได้

งานวิจัยนี้จึงได้เสนอวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโน LaMO_3 อย่างง่าย และเน้นที่กลุ่ม LaMnO_3 โดยอาศัยกระบวนการทางพอลิเมอร์โดยใช้สารละลายไคโตซาน ซึ่งมีหลักการคือ การละลายสารตั้งต้นของโลหะเกลือไนเตรทในสารละลายไคโตซาน ที่มีสมบัติช่วยทำให้อนุภาคของสารตั้งต้นนี้มีการกระจายตัวไปทั่วของเหลวอย่างสม่ำเสมอ โดยอนุภาคของโลหะจะแตกตัวออกเป็นประจุบวกกระจายในสารละลาย โดยอนุภาคประจุบวกของโลหะจะจับกับอิเล็กตรอนจากไนโตรเจนในหมู่อะมิโน (NH_2) ของไคโตซานทำให้เกิดพันธะเคมีที่เรียกว่าพันธะเชิงซ้อนขึ้นมา ส่งผลให้เกิดการกระจายตัวของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ (Shin and Fung, 2006) จากนั้นทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นด้วยการระเหยของเหลวในสารละลายบางส่วนออกไป เพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างพันธะที่เชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายต่อเนื่องในสามมิติ คล้ายคลึงกับกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ ซึ่งจะทำให้สารละลายมีความหนืดมากขึ้นเรื่อยๆ จนเกิดเป็นเจล ซึ่งกระบวนการเกิดเจลนี้จะเป็นกลไกสำคัญที่คอยควบคุมการยึดเกาะกันขององค์ประกอบทางเคมีให้มีความสม่ำเสมอและเมื่อทำการระเหยของเหลวที่อยู่ในตัวเจลออกไป (dehydration) ความแข็งแรงของตัวเจลจะช่วยป้องกันไม่ให้อะตอมย้ายตำแหน่งหรือหลุดแยกออกไปจากกันในระหว่างที่ทำให้เจลแห้ง จึงช่วยให้สามารถรักษาความสม่ำเสมอและเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุลให้คงอยู่ได้ อนุภาคนาโนจะได้จากการแคลไซน์ (calcination) สารพรีเคอร์เซอร์ (precursor) ที่อุณหภูมิที่เหมาะสม

การสังเคราะห์อนุภาคนาโน LaMnO_3 โดยใช้สารละลายโคโตซานนี้ถือว่าเป็นวิธีการที่ใหม่และยังไม่มีรายงานการเตรียมมาก่อน ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงเป็นการนำเสนอทางเลือกในการเตรียมอนุภาคนาโน LaMnO_3 ด้วยวิธีการที่ง่าย สะดวก ประหยัดเวลาและค่าใช้จ่าย ซึ่งคาดว่าจะทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดในระดับนาโนเมตร สามารถควบคุมขนาดของอนุภาคได้นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาลักษณะของอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่เตรียมได้ทั้งในเชิงโครงสร้างและสมบัติทางแม่เหล็ก

วิธีการทดลอง

ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน LaMnO_3 ใช้วิธีโซล-เจลดัดแปลง โดยใช้สารละลายโคโตซานทำหน้าที่เป็นพอลิเมอร์ (polymer precursor) สำหรับขั้นตอนการเตรียมสารละลายโคโตซาน เริ่มจากการละลายผงโคโตซานในน้ำและกรดอะซิติก (100%, BDH Analar) ในสัดส่วนผงโคโตซาน:น้ำ:กรดอะซิติก เป็น 0.1 กรัม:2 มิลลิลิตร:1.5 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้อง จนกระทั่งได้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกัน ซึ่งใช้เวลาประมาณ 2 ชั่วโมง การเตรียมสารละลายโคโตซานจะเตรียมด้วยผงโคโตซานความหนืดปานกลาง (chitosan middle viscous, 200-400 mPa.s, Fluka) ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน LaMnO_3 เริ่มจากการเตรียมสารละลายของสารตั้งต้น 2 ชนิด ซึ่งประกอบด้วย แลนทานัม ไนเตรท เฮกซะไฮเดรต (99.999%, Aldrich) และแมงกานีส (II) ไนเตรทไฮเดรต (99.99%, Aldrich) โดยปริมาณของสารตั้งต้นเกลือไนเตรทที่ใช้เป็นไปตามอัตราส่วนโดยโมลของ La และ Mn ตามสูตรโครงสร้าง LaMnO_3 นั่นคือ La:Mn เป็น 1:1 โดยปริมาณสารที่ใช้จริง คือ 0.01 เท่าของค่าโมล สำหรับขั้นตอนการเตรียม เริ่มจากการละลายสารตั้งต้นทั้งสองในเอทานอล (99.7-100%, BDH Analar) 25 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้องและคนอย่างสม่ำเสมอ จนกระทั่งสารตั้งต้นทั้งสองละลายผสมเป็นเนื้อเดียวกัน (ใช้เวลาประมาณ 2 ชั่วโมง) จึงนำสารละลายโคโตซานที่เตรียมไว้ในปริมาณ 50 มิลลิลิตร

เทผสมลงไปนในสารละลายไนเตรทนี้และคนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นจึงเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นที่ประมาณ 150 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งคนอย่างสม่ำเสมอเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาทางพอลิเมอร์และได้เจลหนืด โดยทิ้งไว้ประมาณ 3-4 วัน สารจะเริ่มแข็งตัวและแห้ง มีลักษณะเป็นผงและก้อนสีดำ จากนั้นนำมาบดเพื่อทำลายการเกาะตัวกันของอนุภาคเรียกสารตัวอย่างตั้งต้นผสมที่ได้นี้ว่าพรีเคอร์เซอร์ และพรีเคอร์เซอร์นี้จะถูกนำไปตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเมื่อได้รับพลังงานความร้อนเพื่อใช้ประมาณอุณหภูมิของการสลายตัวและการเปลี่ยนแปลงเฟสที่เกิดขึ้น โดยใช้เทคนิค thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของอนุภาค LaMnO_3 และเพื่อประมาณอุณหภูมิการแคลไซน์ (calcination temperature) ซึ่งในการทดลองทำการวัด TG และ DTA ไปพร้อม ๆ กัน ในช่วงอุณหภูมิ 25-1000 องศาเซลเซียส ในอากาศ โดยเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 10 องศาเซลเซียส/นาที สารอ้างอิงที่ใช้ คือ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Pyris Diamond TG/DTA (Perkin Elmer Instrument, USA) และนำค่าอุณหภูมิที่ได้จากการตรวจสอบโดยเทคนิค TG/DTA นี้ไปใช้ในการแคลไซน์พรีเคอร์เซอร์ (ผลการตรวจสอบโดยเทคนิค TG/DTA แสดงในรูปที่ 2) ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการแคลไซน์พรีเคอร์เซอร์ที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียสตามลำดับ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในเตาเผาอุณหภูมิสูง (Lenton furnace, UK) โดยใช้อัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียส/นาที เพื่อให้เกิดสารประกอบ LaMnO_3 และได้อนุภาคที่มีขนาดในระดับนาโนเมตร จากนั้นนำอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่ผ่านการแคลไซน์ไปศึกษาสมบัติโดยเทคนิคต่างๆ ได้แก่

- การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) โดยใช้เครื่อง Phillips X-ray diffractometer รุ่น PW 1730 ผลิตโดยบริษัท Phillips ประเทศเนเธอร์แลนด์ และใช้เป้าทองแดง (Cu, K_α) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้ว

แคโทดและเป้าทองแดงในการกำเนิดรังสีเอกซ์เท่ากับ 40 กิโลโวลต์ และใช้กระแสเท่ากับ 35 มิลลิแอมแปร์ โดยทำการวัดมุม 2θ ในช่วง 20–80 องศา ความละเอียดในการวัดรังสีเอกซ์ของการหมุนวัสดุตัวอย่างคือ θ เท่ากับ 0.02 องศา

- การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) โดยใช้เครื่อง SEM ผลิตโดยบริษัท LEO ประเทศอังกฤษ รุ่น 1450VP ในการเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค LaMnO_3 โดยเทคนิคการถ่ายภาพ SEM นี้ เตรียมได้จากการกระจายอนุภาคผงนาโน LaMnO_3 ลงบนวัสดุรองรับ (stub) แล้วนำไปเคลือบผิวของอนุภาคด้วยทองเพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้าได้ โดยใช้เครื่องเคลือบทอง (sputter coater) ที่ตั้งอยู่ ณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ผลิตโดยบริษัท FISON รุ่น POLARON SC500 ใช้กระแส 25 มิลลิแอมแปร์ เวลาที่ใช้เคลือบ 4 นาที

- การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) โดยใช้เครื่อง TEM รุ่น 2010 ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น ความต่างศักย์ที่ใช้เร่งอิเล็กตรอนในเครื่อง TEM เท่ากับ 200 กิโลโวลต์ ในการเตรียมตัวอย่างสำหรับตรวจสอบโดยเทคนิค TEM นี้ ทำได้โดยการกระจายอนุภาคนาโน LaMnO_3 ในเมทานอล (methanol) แล้วนำไปสั่นในเครื่องอัลตราโซนิค (ultrasonic) นาน 1 ชั่วโมง เพื่อไม่ให้เกิดการเกาะตัวของอนุภาค จากนั้นทำการหยดสารละลาย LSMO นี้บนแผ่นวางชิ้นงาน (substrate) (ในงานวิจัยนี้ใช้ carbon copper grid) แล้วทำให้เมทานอลแห้งสนิท

- เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy หรือ FT-IR โดยใช้เครื่อง FT-IR spectrometer รุ่น Spectrum one FT-IR ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer Instrument ประเทศสหรัฐอเมริกา สำหรับการเตรียมสารตัวอย่างเพื่อทำการวัด FT-IR นี้ เตรียมโดยนำ KBr ที่อุณหภูมิต่ำขึ้นที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เป็นเวลา 1 วัน มาบดผสมกับอนุภาค LaMnO_3 ที่เตรียมได้ ด้วยอัตราส่วน KBr:อนุภาค LaMnO_3 เป็น 10:1 แล้วนำไปอัดเม็ดด้วยเครื่องอัดจนกระทั่งเป็นแผ่นฟิล์มใส ไม่แตกร้าว จึงนำไปวิเคราะห์ในช่วงเลขคลื่น 400–4000 เซนติเมตร⁻¹

- เทคนิค Vibrating sample magnetometry (VSM) วัดที่อุณหภูมิห้อง เพื่อศึกษาสมบัติความเป็นแม่เหล็กของอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่เตรียมได้โดยใช้เครื่อง Vibrating sample magnetometer รุ่น 7403 ผลิตโดยบริษัท Lakeshore ประเทศสหรัฐอเมริกา ในการวัดให้ค่าสนามแม่เหล็กภายนอกแก่สารตัวอย่างสูงสุดที่ $H = \pm 10$ กิโลเออร์สเตด

ผลการทดลองและวิจารณ์

1. ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้าง โดยเทคนิค TG/DTA

การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการสลายตัวของสารตั้งต้น หรือสารประกอบอื่นๆ ของสารพรีเคอร์เซอร์ LaMnO_3 แสดงดังรูปที่ 2 โดยสามารถแบ่งการพิจารณาออกเป็น 2 ช่วงใหญ่ๆ คือ ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของสารอินทรีย์ และช่วงที่เกิดการสร้างผลึกเป็นโครงสร้างสารประกอบของ LaMnO_3 ในช่วงแรกที่มีอุณหภูมิ 30–700 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่มีการลดลงของน้ำหนักสารอย่างรวดเร็วและต่อเนื่องสูงถึง 63.5 เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นว่าเกิดการสลายตัวของสารอินทรีย์ และสารที่ระเหยได้ เช่น H_2O , CO_2 และคาดว่าที่อุณหภูมิ 200–400 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่มีการสลายตัวของไนเตรทและเกิดการสลายพันธะของสารประกอบโคโดซาน ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$) ส่วนในช่วงที่สองที่มีอุณหภูมิตั้งแต่ 700 องศาเซลเซียส ขึ้นไป เป็นช่วงที่มีการรวมตัวและเกิดเป็นโครงสร้างของสารประกอบ LaMnO_3 และยังคงมีการลดลงของน้ำหนักสารต่อไปเรื่อยๆ เพียงเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่ายังคงมีเฟสปลอมปนที่เป็นสารประกอบชนิดอื่นนอกเหนือจาก LaMnO_3 ที่ยังไม่สลายตัวไป แม้อุณหภูมิจะสูงถึง 1,000 องศาเซลเซียสก็ตาม และเฟสที่เป็น LaMnO_3 ที่ได้ในช่วงอุณหภูมินี้

คาดว่าเป็นเฟสที่ไม่เสถียรเพราะกราฟของ DTA ยังไม่มีแนวโน้มเป็นเส้นตรงที่คงที่

2. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและเฟสปลอมปนที่เกิดขึ้นโดยเทคนิค XRD

ผลการศึกษาโครงสร้างเฟสของอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง 600-900 องศาเซลเซียส โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แสดงดังรูปที่ 3 จากการพิจารณาพบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600 องศาเซลเซียส อนุภาคมีลักษณะเป็นอสัณฐาน (amorphous) เนื่องจากไม่ปรากฏยอดกราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เลย และเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดยอดกราฟการเลี้ยวเบนที่มีรูปแบบแสดงถึงการเกิดเป็นผลึกของสารประกอบออกไซด์ของ LaMnO_3 ที่คาดว่าประกอบไปด้วยโครงสร้างเฟสของ LaMnO_3 ในสองรูปแบบ คือ แบบออร์โธโรมบิกของ LaMnO_3 (JCPDS ไฟล์เลขที่ 35-1353) และแบบรอมโบฮีดรอลของ LaMnO_3 (JCPDS ไฟล์เลขที่ 50-0298) ซึ่งโดยส่วนใหญ่แล้วโครงสร้างผลึกในรูปแบบทั้งสองนี้มักจะเกิดการเลี้ยวเบนให้มุมแบรกก์ (Bragg's angle) ที่ตำแหน่งใกล้เคียงกันหรือมีการซ้อนทับกันในบางตำแหน่ง ทำให้การวิเคราะห์โครงสร้างไม่สามารถระบุได้อย่างชัดเจนว่าเป็นโครงสร้างในรูปแบบใด ทั้งนี้ต้องอาศัยผลการศึกษาคาร์เลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากเทคนิค TEM ช่วยในการยืนยันโครงสร้างที่ได้ ซึ่งได้แสดงรายละเอียดไว้ในหัวข้อ 4 นอกจากนี้ยังพบเฟสของสารประกอบอื่นๆ ปะปนอยู่ด้วย เช่น LaCO_3OH (JCPDS ไฟล์เลขที่ 49-0981) พบที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำ และเฟสของ La(OH)_3 (JCPDS ไฟล์เลขที่ 36-1481) ที่พบมากเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ในขณะที่เฟสของ LaCO_3OH มีการลดลง ผลที่ได้จาก XRD นี้ถือว่ามีผลสอดคล้องกันเป็นอย่างดีกับผลที่ได้จาก TG/DTA กล่าวคือ อนุภาคนาโนที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้ เริ่มเกิดเป็นโครงสร้างผลึกแบบเพอร์รอฟสไกต์ของ LaMnO_3 ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งถ้าสังเกตจากกราฟ TG (รูปที่ 1) น่าจะอยู่ที่ประมาณ 680

องศาเซลเซียส และผลจากการมีเฟสอื่นปลอมปนอยู่ทำให้เส้นกราฟ TG ไม่คงที่ ซึ่งแสดงถึงการสลายตัวของเฟสปลอมปนที่ยังคงมีอยู่อย่างต่อเนื่อง ถึงแม้จะแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงถึง 1,000 องศาเซลเซียส ก็ตาม ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกันดีกับรายงานของ Gaudon et al. (2002) ซึ่งรายงานว่าอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจล จะเริ่มเกิดเป็นผลึกที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้ จะสังเกตได้ว่า ลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีความคล้ายคลึงกันมาก และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นจะทำให้อนุภาคนาโน LaMnO_3 มีความเป็นผลึกเพิ่มมากขึ้นตาม ซึ่งสังเกตได้จากความเข้มของยอดกราฟการเลี้ยวเบนที่เพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น

สำหรับขนาดของอนุภาค (particle size) จะประมาณค่าโดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) โดยวิธีที่เรียกว่า X-ray line broadening ซึ่งอาศัยข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ทั้งมุมการเลี้ยวเบน (θ) และความกว้างของยอดกราฟการเลี้ยวเบนมาช่วยในการคำนวณ ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการที่ (1)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

โดยที่ D คือ ขนาดของอนุภาค (นาโนเมตร)

q คือ มุมการเลี้ยวเบน

l คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้ (กรณีนี้คือ CuK_α มีค่าเท่ากับ 0.154065 นาโนเมตร)

b คือ full width at half maximum (FWHM) เนื่องจากขนาดของผลึก (เรเดียน)

k คือ ค่าคงที่ ขึ้นกับขนาดและรูปร่างของเม็ดผลึก ในทางทฤษฎีพิสูจน์ได้ว่า $0.89 \leq k \leq 1.39$

แต่ในทางปฏิบัติอาจใช้ค่าประมาณ $k \sim 1$ (Suryanarayana and Norton, 1998)

ผลจากการคำนวณหาขนาดอนุภาคนาโน ด้วยวิธี X-ray line broadening โดยเลือกคำนวณจากการเลี้ยวเบนที่เกิดจากระนาบ (024) ที่ตำแหน่งมุมแบรกก์ $2\theta \approx 46.6$ องศา (เพราะเป็นตำแหน่งเดียวที่ไม่มีการแตกแยกของยอดกราฟการเลี้ยวเบนของโครงสร้าง LaMnO_3 แบบรอมโบฮีดรอล) พบว่า ขนาดอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่เคลือบชั้นอุณหภูมิตั้งที่ 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 24.86, 25.86 และ 26.28 นาโนเมตร ตามลำดับ สำหรับอนุภาค LaMnO_3 เคลือบชั้นที่อุณหภูมิตั้งที่ 600 องศาเซลเซียส นั้นไม่สามารถหาค่าขนาดของอนุภาคได้ เนื่องจากไม่ปรากฏยอดกราฟการเลี้ยวเบนที่ต้องใช้ในการคำนวณ ทั้งนี้คาดว่าน่าจะมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าในกรณีที่เคลือบชั้นอุณหภูมิตั้งที่ 700-900 องศาเซลเซียส และเมื่อเปรียบเทียบขนาดของอนุภาคที่ได้ กับงานวิจัยของ Gaudon et al. (2002) ที่เตรียม LaMnO_3 โดยวิธีโซล-เจล พบว่าอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ให้ขนาดอนุภาคที่เล็กกว่ามาก ซึ่งการมีขนาดอนุภาคที่เล็กลงนี้ คาดว่าเป็นผลเนื่องจากการใช้สารละลายโคโคซาน เนื่องจากโคโคซานมีความสามารถในการเกิดเป็นไอออนบวกได้มาก ดังนั้นในขณะที่เกิดการแตกตัวของไอออนบวกของโลหะในสารละลายที่เตรียม ไอออนบวกที่มีจำนวนมากจะมีผลทำให้เกิดการผลึกกันมากขึ้น จึงช่วยลดการเกาะตัวของอนุภาค ส่งผลทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็ก

3. ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่เป็นองค์ประกอบในอนุภาคนาโน LaMnO_3 โดยเทคนิค FT-IR

สำหรับการศึกษาโดยเทคนิค FT-IR นี้ เป็นการวัดค่าการส่งผ่าน (transmittance) พลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ในช่วงเลขคลื่น (wavenumber) ตั้งแต่ 400-4000 เซนติเมตร⁻¹ โดยในแต่ละสเปกตรัมที่พบเกิดจากการสั่นของโมเลกุลที่มีการสร้างพันธะกัน หรือที่เรียกว่า หมู่ฟังก์ชัน (functional group) ซึ่งในแต่ละหมู่ฟังก์ชันนั้นมีการดูดกลืนพลังงานที่เลขคลื่นต่างๆ กัน เป็นลักษณะเฉพาะตัว โดยเรียกตำแหน่งของเลขคลื่นที่เกิด

การสั่นนี้ว่าเป็นตำแหน่งของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด และในการศึกษาหาหมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง LaMnO_3 ซึ่งเคลือบชั้นที่อุณหภูมิต่างๆ โดยเทคนิค FT-IR นี้ แสดงดังรูปที่ 4 ผลจากการศึกษาพบว่าอนุภาคนาโน LaMnO_3 แสดงลักษณะเส้นสเปกตรัมการส่งผ่านที่คล้ายคลึงกัน โดยสเปกตรัมการส่งผ่านที่เกิดขึ้นในแต่ละตำแหน่งของเลขคลื่นใดๆ นั้น สามารถระบุได้ดังตารางที่ 1 โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ V \pm quez-V \pm quez and L \pm pez-Quintela(2006) ที่ได้ทำการศึกษาโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันของอนุภาคนาโน ($\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$) เมื่อ A คือ Ca, Sr และ Ba โดยวิธีโซลโวเทอร์มอล (solvothermal)

ความสำคัญของการวิเคราะห์อนุภาคนาโน LaMnO_3 ด้วยเทคนิคนี้ เพื่อเป็นการยืนยันการมีอยู่ของโครงสร้างสารประกอบภายในอนุภาคนาโนทั้งโครงสร้างที่เป็นเพอร์รอฟสไกต์ของ LaMnO_3 และเฟสพลอมปนที่เกิดขึ้นโดยพิจารณาจากความเข้มของแถบสเปกตรัมการส่งผ่านที่ปรากฏ หากความสูงของแถบสเปกตรัมการส่งผ่านของหมู่ฟังก์ชันใดมีค่าลดลงมากแสดงว่าในอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่เตรียมในเงื่อนไขนั้นมียุทธศาสตร์ประกอบของสารที่มีหมู่ฟังก์ชันนั้นรวมอยู่ด้วยในปริมาณที่มากตาม และเมื่อพิจารณาผลการศึกษาโดยเทคนิค FT-IR ของอนุภาคนาโน LaMnO_3 ดังรูปที่ 4 โดยการเปรียบเทียบแถบสเปกตรัมที่เกิดการส่งผ่านกับตารางที่ 1 แสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่เตรียมได้มีการรวมตัวกันเกิดเป็นโครงสร้างของ LaMnO_3 อย่างชัดเจนที่อุณหภูมิตั้งที่ 700 องศาเซลเซียส เนื่องจากปรากฏเส้นสเปกตรัมการส่งผ่านที่ลดลงหรือเกิดการดูดกลืนพลังงานในตำแหน่งเลขคลื่นที่ระบุว่าเป็นการสั่นของพันธะระหว่าง Mn กับ O ในโครงสร้างออกไซด์รอสโตรของ MnO_6 ที่มีอยู่ในสารประกอบ LMO ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 622 และ 419 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งได้ผลที่สอดคล้องกันกับการศึกษาโดยเทคนิค TG/DTA และ XRD นอกจากนี้ยังพบสเปกตรัมของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (hydroxyl, OH) ที่เลขคลื่น 3401 เซนติเมตร⁻¹ และหมู่ออกไซด์คาร์บอเนต (oxycarbonate, CO_3) ที่ 1457 และ 849 เซนติเมตร⁻¹

ด้วย โดยหมู่ฟังก์ชันทั้งสองนี้มีค่าความเข้มของการส่งผ่านที่น้อยมากในสารพรีเคอร์เซอร์และในอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำ และมีการส่งผ่านมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าสารปลอมปนในอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่มีองค์ประกอบของหมู่ฟังก์ชัน OH และ CO_3 เช่น $\text{La}(\text{OH})_3$ หรือ LaCO_3OH มีแนวโน้มที่จะหายไปเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ทั้งนี้จะเห็นว่าเป็นไปตามผลที่ได้จากทั้ง TG/DTA (รูปที่ 2) และ XRD (รูปที่ 3) ดังได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

4. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสและลักษณะอนุภาคโดยเทคนิค TEM

ผลการถ่ายภาพอนุภาคนาโน LaMnO_3 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ความต่างศักย์ 200 กิโลโวลต์ และกำลังขยาย 200000 เท่า แสดงดังรูปที่ 5 ในการศึกษาด้วยเทคนิค TEM นี้ มีจุดประสงค์คือ ต้องการหาโครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นในอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่เตรียมได้โดยการพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน เพื่อใช้ในการยืนยันผลที่ได้จากเทคนิค XRD และ FT-IR รวมทั้งเพื่อศึกษาลักษณะสัณฐานและขนาดของอนุภาคที่ได้ด้วย

จากการศึกษาลักษณะของอนุภาคนาโน LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และ 900 องศาเซลเซียส (รูปที่ 5) พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นรูปคล้ายทรงกลม มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 15-30 นาโนเมตร สำหรับอนุภาคที่แคลไซน์ 700 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิแคลไซน์ 900 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย 20-50 นาโนเมตร ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่าขนาดอนุภาคนั้นเพิ่มขึ้นเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น และจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่มีลักษณะเป็นวงกลม (ring pattern) บ่งบอกได้ว่าอนุภาคนาโน LaMnO_3 ในบริเวณที่ศึกษามีโครงสร้างภายในเป็นแบบพหุผลึก (polycrystal) โดยถ้าเป็นเส้นคมชัดประกอบด้วยจุดเล็กๆ เรียงกันเป็นวง (shape discrete ring) ดังรูปแบบการเลี้ยวเบนของ LaMnO_3 ที่แคลไซน์อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส แสดงว่าผลึกนั้นมีขนาด

ค่อนข้างใหญ่ แต่ถ้าเป็นวงเส้นที่กว้างและไม่คม (broad, continuous ring) ดังรูปแบบการเลี้ยวเบนของ LaMnO_3 ที่แคลไซน์อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส แสดงว่าผลึกมีขนาดเล็ก โดยความกว้างของวงเป็นอัตราส่วนผกผันกับขนาดของผลึก ซึ่งปรากฏการณ์นี้มีสาเหตุเช่นเดียวกับการที่ยอดกราฟการเลี้ยวเบนมีความกว้างเพิ่มขึ้นเนื่องจากขนาดของผลึกที่เล็ก ในเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (Brandon and Kaplan, 1999)

สำหรับรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่มีลักษณะเป็นวงนี้สามารถใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสปลอมปนที่มีในสารประกอบ LaMnO_3 นี้ได้ โดยการวัดระยะเส้นผ่านศูนย์กลางในแต่ละวงที่ปรากฏแล้วทำการคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบจากสมการที่ (2) (Brandon and Kaplan, 1999)

$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{R} \quad (2)$$

โดยที่ R คือ ระยะจากจุดศูนย์กลาง (000) ถึงจุดเลี้ยวเบน (hkl)

d คือ ค่าระยะระหว่างระนาบ hkl

λ คือ ความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนที่ใช้ ในที่นี้คือ 0.0249 ±

L คือ ความยาวกล้อง (camera length) ในที่นี้คือ 100 เซนติเมตร

ระยะห่างระหว่างระนาบหรือค่า d ที่คำนวณได้นี้ สามารถใช้ในการตรวจสอบโครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นภายในอนุภาคนาโน LaMnO_3 โดยการเปรียบเทียบค่า d ที่คำนวณได้กับค่า d จากฐานข้อมูลอ้างอิงซึ่งประกอบด้วยสารประกอบของ LaMnO_3 ที่มีโครงสร้างเป็นทั้งแบบออร์โธโรมบิก LaMnO_3 (JCPDS ไฟล์เลขที่ 35-1353) และแบบรอมโบฮีดรอล $\text{LaMnO}_{3.15}$ (JCPDS ไฟล์เลขที่ 50-0298) รวมทั้งเฟสปลอมปนที่เกิดขึ้นจากผลการศึกษาโดยเทคนิค XRD ด้วย เช่น LaCO_3OH (JCPDS ไฟล์เลขที่ 49-0981) และ $\text{La}(\text{OH})_3$ (JCPDS ไฟล์เลขที่ 36-1481)

การวิเคราะห์โครงสร้างเฟสของอนุภาคนาโน LaMnO_3 โดยการคำนวณเปรียบเทียบกับ d นี้แสดงดังตารางที่ 2 สังเกตได้ว่าอนุภาคนาโน LaMnO_3 มีโครงสร้างเฟสของสารประกอบออกไซด์ของ LaMnO_3 เป็นทั้งแบบออร์โธโรมบิกและแบบรอมโบฮีดรอล โดยโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลมีแนวโน้มพบมากขึ้นเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาอนุภาคที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่ามีระนาบการเลี้ยวเบนที่เกิดจากเฟสของ LaCO_3OH ที่มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก และเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบว่ามีระนาบการเลี้ยวเบนจากเฟสที่เป็นโครงสร้างเฮกซะโกนอลของ $\text{La}(\text{OH})_3$ เพิ่มขึ้นมากขึ้นจะเห็นว่ามีความสอดคล้องกันกับผลที่ได้จากเทคนิค XRD และ FT-IR กล่าวคือ เฟสของ $\text{La}(\text{OH})_3$ มีโอกาสพบได้มากเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้น

5. ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค SEM

ในการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาของอนุภาคนาโน โดยเทคนิคการถ่ายภาพ SEM ด้วยกำลังขยาย 20000 เท่า แสดงดังรูปที่ 6 จากรูปจะเห็นว่าอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่ได้มีลักษณะคล้ายกันในทุกสารตัวอย่าง นั่นคือมีลักษณะเป็นเม็ดค่อนข้างกลมและมีการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคขนาดเล็กจำนวนมาก เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาคที่ได้ไม่มีลักษณะของการเป็นผลึกเนื่องจากไม่ปรากฏเม็ดผลึก ซึ่งต่างจากลักษณะของอนุภาค LaMnO_3 ที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700-900 องศาเซลเซียส ซึ่งสันนิษฐานได้ว่าอนุภาคที่เตรียมได้ในเงื่อนไขยังไม่เกิดการสร้างผลึก และเมื่อเปรียบเทียบกับผลการศึกษาคโครงสร้างที่ได้จากเทคนิค XRD (รูปที่ 3) พบว่ามีความสอดคล้องกัน สำหรับการพิจารณาขนาดอนุภาคโดยเทคนิค SEM นี้ไม่สามารถระบุขนาดของอนุภาคได้อย่างชัดเจน เนื่องจากเครื่องมือที่ใช้มีขีดจำกัดที่ไม่สามารถถ่ายภาพด้วยกำลังขยายที่สูงมากกว่านี้ได้ ทำให้ไม่สามารถประมาณขนาดอนุภาคที่แท้จริงได้ ซึ่งคาดว่าอนุภาคที่ได้นั้นน่าจะมีขนาดที่เล็กมาก ในระดับที่น้อยกว่า 40 นาโนเมตร และสังเกตได้ว่าเมื่อแคลไซน์ที่

อุณหภูมิสูงขึ้นจะได้ขนาดอนุภาคที่มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นด้วย โดยเมื่อเปรียบเทียบกับผลจากการศึกษาขนาดอนุภาค LaMnO_3 ด้วยเทคนิค XRD (หัวข้อที่ 2) และภาพถ่าย TEM (รูปที่ 5) ให้ผลที่สอดคล้องกัน

6. ผลการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของ อนุภาคนาโนแม่เหล็ก LaMnO_3 โดยเทคนิค VSM

ผลการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่อุณหภูมิห้อง โดยเทคนิค VSM แสดงดังรูปที่ 7 พบว่าอนุภาคที่ได้แสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบพาราโดยพบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600 องศาเซลเซียส อนุภาคนาโน LSMO-0M มีค่าแมกนีโตเซน (M) ต่ำที่สุดในขณะที่เมื่อแคลไซน์อุณหภูมิสูงขึ้นจะได้ค่า M ที่เพิ่มขึ้น และมีค่าเท่ากันทั้งสามอุณหภูมิ คือ ที่ 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงให้เห็นว่าน่าจะเป็นค่า M ที่สูงที่สุดที่อนุภาคนาโน LaMnO_3 นี้จะมีได้ และสาเหตุที่ทำให้อนุภาคที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600 องศาเซลเซียส มีค่า M ต่ำที่สุดเพราะที่อุณหภูมินี้ LaMnO_3 ยังไม่เกิดเป็นผลึกของสารประกอบ LaMnO_3 นั้นเอง และจากสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบพาราของ LaMnO_3 ที่ได้พบว่ามีค่าสอดคล้องกับทฤษฎีความเป็นแม่เหล็กของแมงกานิต ซึ่งได้แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิห้องสารประกอบออกไซด์ของแมงกานิตนี้จะมีสมบัติเป็นแม่เหล็กแบบพารา และเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า 200 เคลวิน หรือ -73 องศาเซลเซียส จะมีสมบัติเป็นแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โร (O'Handley, 2000)

สรุปผลการทดลอง

ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของ LaMnO_3 ขนาดอนุภาคประมาณ 15-50 นาโนเมตร โดยวิธีโซล-เจลแบบดัดแปลงอย่างง่าย โดยใช้สารละลายโคโตซานที่มีความหนืดในระดับปานกลาง, แลนทานัม ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต และ แมงกานีส (II) ไนเตรต ไฮเดรต เป็นสารตั้งต้น สารตัวอย่างพรีเคอร์เซอร์ที่ได้จากการเตรียมถูกนำไปศึกษาสมบัติทางความร้อนและตรวจสอบหาค่าอุณหภูมิการสลายตัวโดยเทคนิค TG/DTA สารตัวอย่างพรีเคอร์เซอร์ที่ได้จากการเตรียมถูกนำไป

แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้ได้อนุภาคนาโน LaMnO_3 และตรวจสอบลักษณะของอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่ได้ด้วยเทคนิค XRD, FT-IR, TEM, SEM และ VSM และจากการศึกษาด้วยเทคนิค XRD, FT-IR, และการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนบริเวณเฉพาะ พบว่าอนุภาคนาโน LaMnO_3 เริ่มเกิดการสร้างผลึกเป็นรูปแบบเพอร์รอฟสไกต์ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 700 องศาเซลเซียส และพบว่าอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่ได้ประกอบด้วยโครงสร้างผลึกในสองรูปแบบ คือ ออร์โธโรมบิกและรอมโบฮีดรอล และพบเฟสปลอมปนของ LaCO_3OH และ $\text{La}(\text{OH})_3$ และจากการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่ได้พบว่ามีสมบัติเป็นแม่เหล็กพารา

งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าการใช้วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของ LaMnO_3 โดยวิธีโซล-เจลแบบดัดแปลงอย่างง่ายโดยใช้สารละลายโคโคซานระดับปานกลางเป็นวิธีที่ง่าย สะดวก และต้นทุนต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลแบบดั้งเดิม อีกทั้งสารละลายอินทรีย์ที่ใช้ คือ โคโคซาน เป็นสารพอลิเมอร์ธรรมชาติ มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพและไม่เป็นพิษกับร่างกายมนุษย์ ดังนั้น คณะผู้วิจัยคาดว่าวิธีการสังเคราะห์โดยใช้สารละลายโคโคซานนี้จะเป็นทางเลือกใหม่ที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของออกไซด์และสารประกอบออกไซด์อื่นๆ ได้อย่างไรก็ตามยังต้องมีการปรับปรุงรายละเอียดในกระบวนการเตรียมบางส่วนเพื่อลดการเกิดเฟสปลอมปน ทั้งนี้เพื่อให้ได้วัสดุที่มีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

ขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่อนุเคราะห์ให้ใช้เครื่อง TG/DTA, FT-IR spectrometer, และ VSM ขอขอบคุณภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่อนุเคราะห์ให้ใช้เครื่อง SEM และขอบคุณสถานบริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่อนุเคราะห์ให้ใช้เครื่อง TEM นางสาวสุจิตตรา แดงสกุล ขอขอบคุณศูนย์วิจัยนาโนเทคโนโลยีบูรณาการ มหาวิทยาลัยขอนแก่น สำหรับทุนผู้ช่วยนักวิจัย โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ

เอกสารอ้างอิง

- Brandon, D. and Kaplan, W.D. 1999. **Microstructural characterization of Materials**. Chichester: John Wiley & Sons.
- Crushing, B.L., Kolesnichenko, V.L. and O'Connor, C.J. 2004. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chemical Review** 104: 3893-3946.
- Gaudon, M., Laberty-Robert, C., Ansart, F., Stevens, P., and Rousset, A. 2002. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) powder by sol-gel processing. **Solid state Sciences** 4: 125-133.
- Gleiter, H. 2000. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure. **Acta Materialia** 48: 1-29.
- Krajewska, B. 2004. Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review. **Enzyme and Microbial Technology** 35: 126-139
- Li, C., Li, T., Wang, B. and Yan, H. 2006. Synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ cubic crystals with adjustable doping levels. **Journal of Crystal Growth** 295: 137-140.
- Nagabhushana, B.M., Sreekanth Chakradhar, R.P., Ramesh, K.P., Shivakumara C. and Chandrappa, G.T. 2006. Low temperature synthesis, structural characterization, and zero-field resistivity of nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) manganites. **Materials Research Bulletin** 41: 1735-1746.

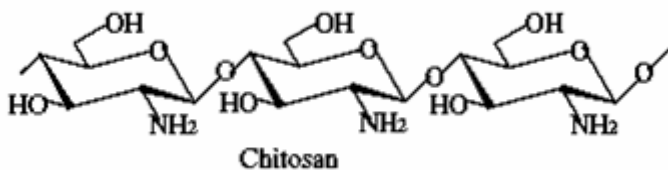
- O'Handley, R.C. 2000. **Modern magnetic materials: Principles and applications**. New York: John Wiley & Sons.
- Pang, G., Xu, X., Markovich, V., Avivi, S., Palchik, O., Kolytyn, Y., Gorodetsky, G. et al. 2003. Preparation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nanoparticles by sonication-assisted coprecipitation. **Materials Research Bulletin** 38: 11-16.
- Popa, M., van Hong, L. and Kakihana, M. 2003. Nanopowders of LaMnO_3 perovskite obtained by a solution-based ceramic processing technique. **Physica B** 327: 233-236.
- Shin, F.-Y. and Fung, K.-Z. 2006. Effect of chitosan addition on the electrochemical behavior and crystallization of LiMn_2O_4 film derived from acetates-containing solution. **Electrochimica Acta** 51: 6533-6541.
- Suryanarayana, C. and Grant Norton, M. 1998. **X-ray Diffraction A Practical Approach**. New York: Plenum Press.
- Tan, R., Zhu, Y., Feng, J., Ji, S. and Cao, L. 2002. Preparation of nanosized $\text{LaCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ perovskite oxide using amorphous heteronuclear complex as a precursor. **Journal of Alloys and Compounds** 337: 282-288.
- Tian, Y., Chen, D. and Jiao, X. 2006. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7$) Nanoparticles nearly freestanding in water: Preparation and magnetic properties. **Chemistry of Materials** 18: 6088-6090.
- Vázquez-Vázquez, C. and López-Quintela, M.A. 2006. Solvothermal synthesis and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry** 179: 3229-3237.

ตารางที่ 1 แสดงข้อมูลอ้างอิงตำแหน่งของเลขคลื่น (wave number) ที่มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ (Vázquez-Vázquez, C. and López-Quintela, 2006)

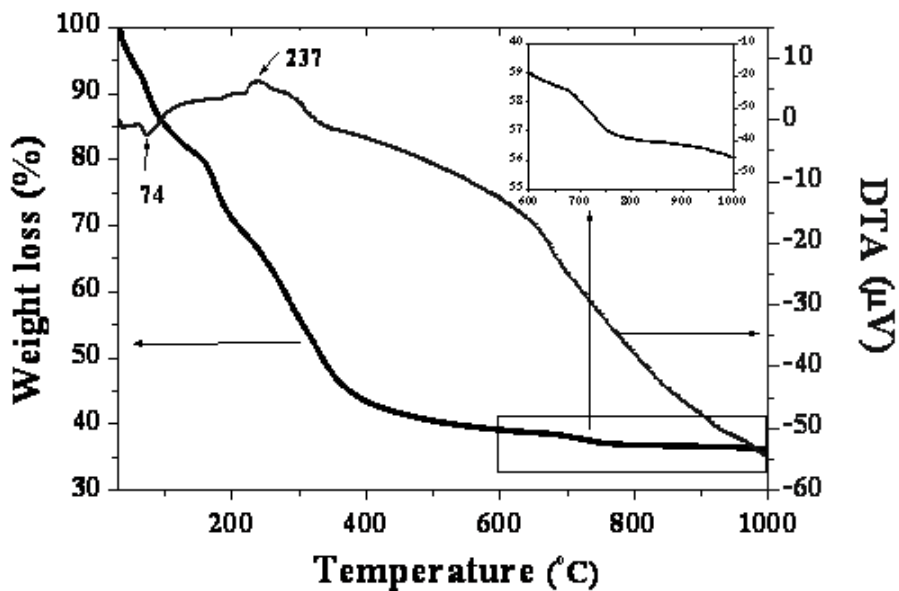
Wave number (cm^{-1})	Band assignments
3609	$\text{V}_{s1} \text{OH}^-$
3425, 3438	$\text{V}_{s2} \text{OH}^-$
2976	Asymmetric C-H stretching of the CH_3 group
2929	Symmetric C-H stretching of the CH_3 group
1632, 1620	HOH bending
1460, 1427, 1461, 1370	$\text{V}_3 \text{CO}_3^{2-}$
1087, 1047	$\text{V}_1 \text{CO}_3^{2-}$
950, 938, 930	C-C stretching
874, 873	$\text{V}_2 \text{CO}_3^{2-}$
798, 778, 798, 778	$\text{V}_4 \text{CO}_3^{2-}$
603, 608	Perovskite (Mn-O stretching)
503, 472, 497	La-O stretching

ตารางที่ 2 ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเพื่อระบุโครงสร้างเฟสที่มีภายในอนุภาคนาโน LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (O: Orthorhombic, R: Rhombohedral และ H: Hexagonal)

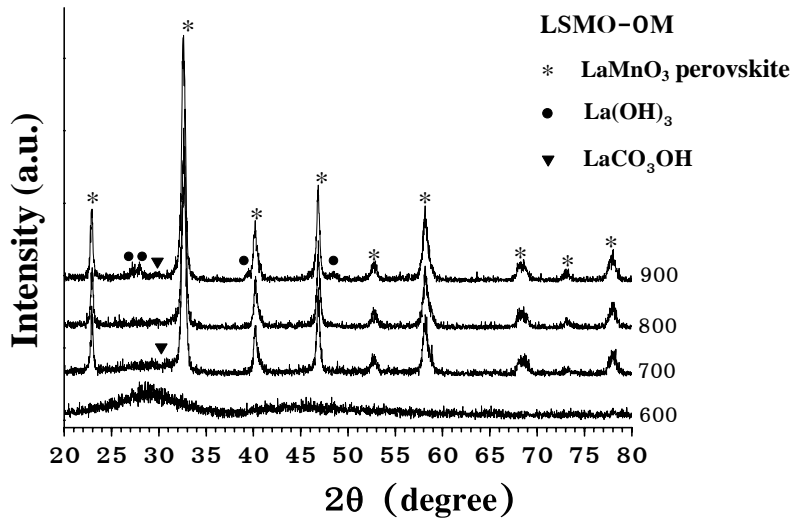
สารตัวอย่าง	วงที่	R (mm)	$d_{\text{คำนวณ}} (\text{Å})$	$d_{\text{มาตรฐาน}} (\text{Å})$	โครงสร้าง	สารประกอบ	ระนาบ
LaMnO_3 แคลไซน์ที่ 700 องศาเซลเซียส	1	6.550	3.8111	3.8440	O	LaMnO_3	002
	2	9.275	2.6914	2.6890	O	LaMnO_3	021
	3	11.275	2.2140	2.2140	R	$\text{LaMnO}_{3.15}$	006
	4	13.075	1.9092	1.9073	O	LaCO_3OH	141
	5	14.550	1.7157	1.7120	O	LaMnO_3	311
	6	16.025	1.5578	1.5571	O	LaCO_3OH	052
LaMnO_3 แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส	1	6.525	3.8257	3.8440	O	LaMnO_3	002
	2	9.200	2.7134	2.7190	R	$\text{LaMnO}_{3.15}$	104
	3	11.325	2.2042	2.2160	R	$\text{LaMnO}_{3.15}$	006
	4	13.175	1.8947	1.8840	H	La(OH)_3	300
	5	14.575	1.7127	1.7120	O	LaMnO_3	311
	6	16.050	1.5553	1.5571	O	LaCO_3OH	052
	7	18.625	1.3403	1.3478	H	La(OH)_3	302



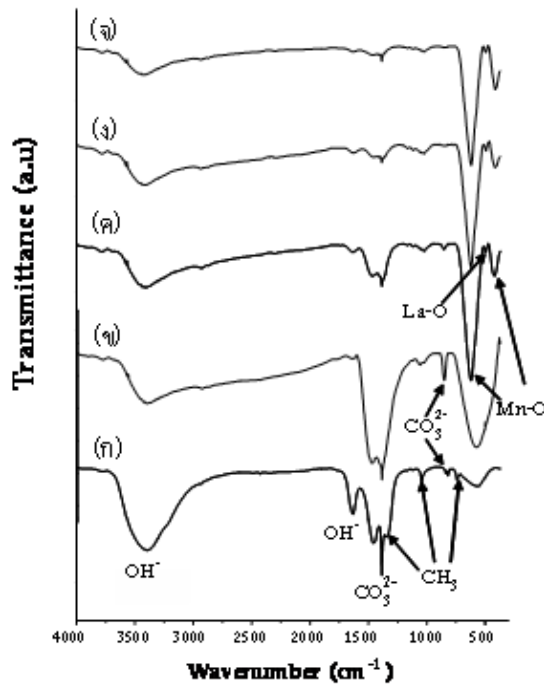
รูปที่ 1 โครงสร้างของไคโตซาน (Krajewska, 2004)



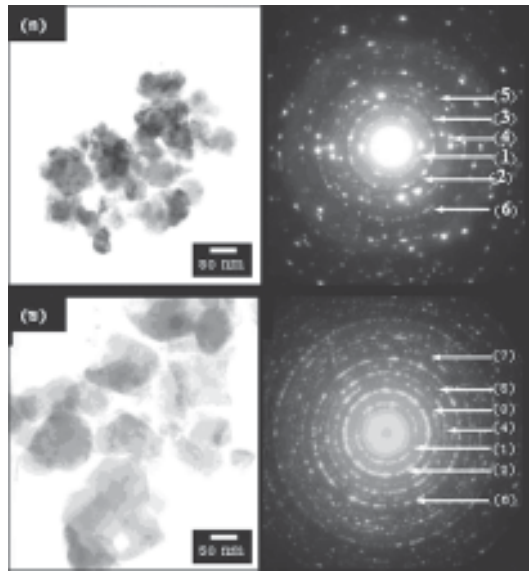
รูปที่ 2 การสลายตัวทางความร้อนของสารตั้งต้นพรีเคอร์เซอร์ LaMnO_3 โดยเทคนิค TG/DTA (รูปแทรก แสดงการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 600-1000 องศาเซลเซียส)



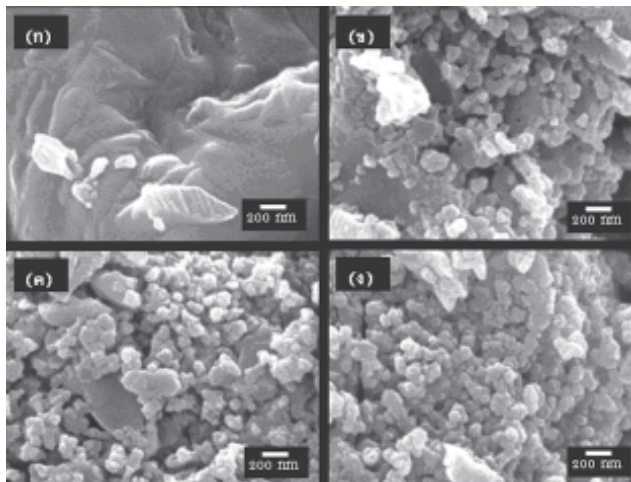
รูปที่ 3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากเทคนิค XRD ของอนุภาคนาโน LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 600 องศาเซลเซียส, (ข) 700 องศาเซลเซียส, (ค) 800 องศาเซลเซียส และ (ง) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



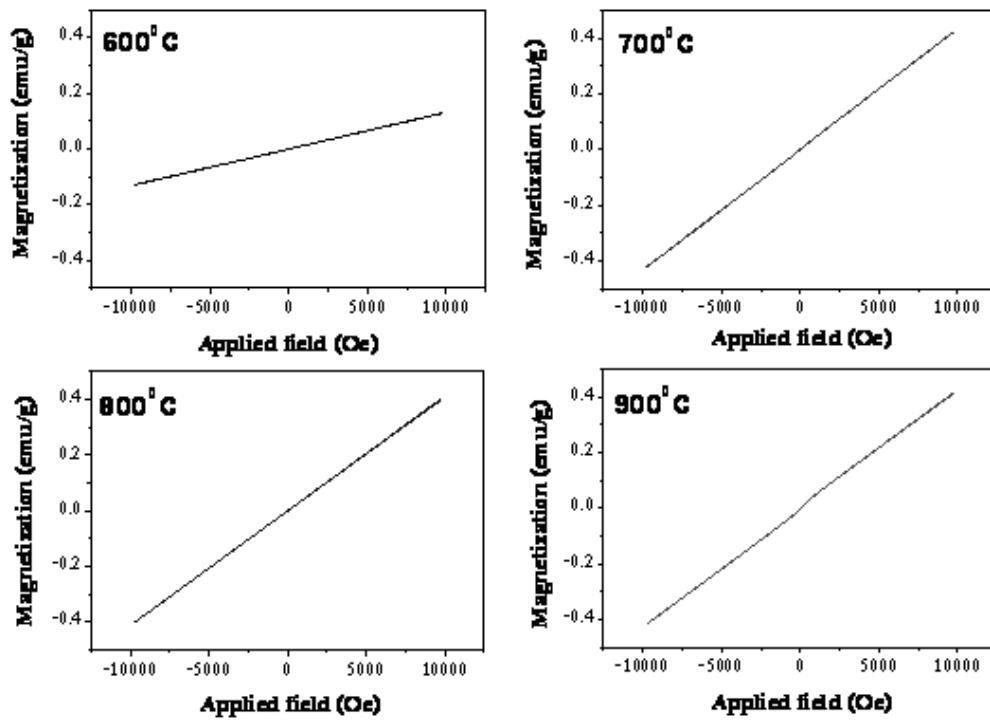
รูปที่ 4 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารพรีเคอร์เซอร์ (ก) และอนุภาคนาโน LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ, (ข) 600 องศาเซลเซียส, (ค) 700 องศาเซลเซียส, (ง) 800 องศาเซลเซียส และ (จ) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 5 ภาพถ่าย TEM และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของอนุภาคนาโน LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 700 องศาเซลเซียส และ (ข) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (หมายเลขที่กำกับในรูป แสดงลำดับของวงการเลี้ยวเบนจากข้อมูลในตารางที่ 2)



รูปที่ 6 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคนาโน LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 600 องศาเซลเซียส, (ข) 700 องศาเซลเซียส, (ค) 800 องศาเซลเซียส และ (ง) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 7 ค่าแมกนีไทเซชันที่เปลี่ยนตามสนามแม่เหล็กจากภายนอกที่ให้แก่อนุภาคนาโน LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง วัดที่อุณหภูมิห้อง