รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ **การสังเคราะห์, จลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวทางความร้อนสารโลหะฟอสเฟตไฮเดรต**

(Synthesis, Kinetics and Thermodynamics of Thermal Decomposition of Metal Phosphate Hydrates)

โดย ดร.บรรจง บุญชม

เสร็จสิ้นโครงการ มีนาคม 2554

สัญญาเลขที่ **MRG5280073**

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ **การสังเคราะห์, จลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวทางความร้อนสารโลหะฟอสเฟตไฮเดรต**

(Synthesis, Kinetics and Thermodynamics of Thermal Decomposition of Metal Phosphate Hydrates)

คณะผู้วิจัย

ดร.บรรจง บุญชม

สังกัด

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง วิทยาเขตชุมพร

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

[ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ.และสกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป]

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงและราบรื่นเป็นอย่างดี ด้วยการได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ขอขอบพระคุณสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ที่เอื้ออำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ ตรวจวิเคราะห์เอกลักษณ์ของสาร ด้วยเทคนิค FTIR, XRD, TGA และ DSC ขอบพระคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี สำหรับความอนุเคราะห์ใช้เครื่องตรวจวิเคราะห์โครงสร้าง XRD ขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น สำหรับความอนุเคราะห์เครื่องมือ VSM และ UV-Vis Near IR และต้องขอขอบพระคุณบุคคลที่ช่วยให้คำปรึกษาชี้แนะ ประสานงาน และร่วมงานวิจัย คือ ผศ.ดร.ไฉนพร ด่านวิรุทัย รศ.ดร. สุจิตรา ยังมี รศ.ดร.สันติ แม้นศิริ ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร ดร.มนตรี ทองคำ ดร.สามารถ คงทวีเลิศ อาจารย์ วรุณทิพย์ ฉัตรจุฑามณี และอาจารย์ทรงพร จึ่งมั่นคง และสุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา มารดา พี่ชายพร้อมครอบครัวและแฟนสาวที่คอยเป็นกำลังให้การสนับสนุนอยู่เบื้องหลังตลอดมา

(ดร. บรรจง บุญชม)

หัวหน้าโครงการ

มีนาคม 2554

สัญญาเลขที่ **MRG5280073**

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์, จลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวทางความร้อนสารโลหะฟอสเฟตไฮเดรต

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน ดร.บรรจง บุญชม

ชื่อนักวิจัยที่ปรึกษา ผศ.ดร.ไฉนพร ด่านวิรุทัย

ระยะเวลาโครงการ 24 เดือน (15 มีนาคม พ.ศ. 2552 **ถึงวันที่** 15 มีนาคม พ.ศ. 2554)

บทคัดย่อ

ได้สังเคราะห์ไฮเดรตของโลหะ(II)ฟอสเฟต ได้แก่ $Mn_{05}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$, $Mn_{05}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ และ$Co_{05}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ ด้วยวิธีอย่างง่าย รวดเร็วและประหยัด ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวทางความร้อนของสารเหล่านี้พบว่าเป็น $MnCaP_4O_{12}$, $MnFeP_4O_{12}$ และ $MnFeP_4O_{12}$ ตามลำดับ ได้คำนวณพลังงานกระตุ้นของการสลายตัวทางความร้อนของสารที่เหล่านี้โดยหลักการไอโซคอนเวอร์ชันของ Kissinger เพื่ออธิบายกลไกการสลายตัวและพิสูจน์ชนิดของน้ำในสถานะของแข็งไฮเดรต พบว่าตัวแปรจลนพลศาสตร์ (พลังงานกระตุ้น; E_a, แฟกเตอร์พรีเอกซ์โปเนนเชียล; A, และรูปแบบจลนพลศาสตร์) และฟังก์ชั่นเทอร์โมไดนามิกส์ (เอนทาลปี; ΔH^*, เอนโทรปี; ΔS^*,พลังงานอิสระกิบบ์; ΔG^*) ของการสลายตัวทางความร้อนของสารที่เตรียมขึ้นให้ค่าที่สอดคล้องกัน ได้นำสารที่เตรียมขึ้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวทางความร้อนไปตรวจสอบด้วยเทคนิค กล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องกราด, การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์, ฟูเรียร์แทรนซ์ฟอร์มอินฟราเรด อธิบายสเปกตรัมของสารที่เตรียมขึ้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวทางความร้อนในรูปแบบการสั่นของหน่วยย่อย $H_2PO_4^-$, $P_4O_{12}^{4-}$ และ H_2O ที่เป็นองค์ประกอบหลักภายในสารที่เตรียมขึ้นได้ ได้นำเสนอความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนกับความยาวคลื่นของการสั่นพันธะที่ก่อให้เกิดการสลายพันธะในแต่ละกลไกทางความร้อน ซึ่งให้ผลการเปรียบเทียบกับผลการทดลองสเปกโทรสโกปีการสั่นเป็นอย่างดี ได้รายงานสมบัติทางกายภาพและเคมีของสารที่เตรียมได้ทั้งหมดนี้เป็นครั้งแรก ซึ่งมีความสำคัญต่อการนำไปประยุกต์ใช้อย่างจำเพาะเจาะจง

คำสำคัญ: ทวิโลหะ(II)ไดไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต; ทวิโลหะไซโคลเตตระฟอสเฟต; การสลายตัวทางความร้อน; จลนพลศาสตร์การสลายตัว; เทอร์โมไดนามิกส์การสลายตัว;

สัญญาเลขที่ **MRG5280073**

Research title: Synthesis, Kinetics and Thermodynamics of Thermal Decomposition of Metal Phosphate Hydrates

Investigator Dr. Banjong Boonchom

Mentor Asst. Prof. Dr. Chanaiporn Danvirutai

Research periods 24 mouths (15 March 2009 -15 March 2011)

ABSTRACT

Metal(II) phosphates hydrates namely $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ and $Co_{05}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ were synthesized by a simple, rapid and cost-effective method. Their thermal decomposition products were found to be $MnCaP_4O_{12}$, $MnFeP_4O_{12}$ and $CoFeP_4O_{12}$, respectively. The activation energies of the decomposition reactions of three phosphates hydrates were calculated by isoconversional methods of Kissinger, which were used to determine the mechanism and identify the type of water in solid hydrates The knetic parameters (activation energies; E_a, pre-exponential factor; A, kinetic models , n) and thermodynamic functions (enthalpy; ΔH^*, entropy; ΔS^*, Gibb's free energy; ΔH^*) calculated for the decomposition of the synthesized solids were found to be consistent. The synthesized solids and their thermal transformation products were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray powder diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. FTIR spectra of the synthesized solids and their thermal transformation products were assigned base on the $H_2PO_4^-$ $P_4O_{12}^{4-}$ and H_2O subunits in each structures. The relations between thermal decomposition temperatures and wavenumbers of breaking bond in each thermal mechanism were proposed, which give to be a good agreement with spectroscopic result. Chemical and physical properties of the synthesized solids and their thermal transformation products were reported for the first time, which are important for specific applications.

Keywords: Binary metal (II) dihydrogen phosphate hydrates, Binary cyclotetraphosphate, Thermal decomposition, Thermal decomposition kinetic, Thermal decomposition thermodynamics

สรุปเนื้อหาสำคัญ (Executive summary)

จุดประสงค์งานวิจัยนี้ มุ่งศึกษาการเตรียมสารใหม่ในกลุ่มทวิโลหะไดไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต $M_{0.5}A_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}nH_2O$ (เมื่อ M และ A = Ca, Mn, Fe, Cu, Co, Ni, หรือ Zn) และศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนจากการสลายตัวจนได้สารกลุ่มใหม่อีกชนิดหนึ่ง คือสารกลุ่มทวิโลหะไซโคลเตตระฟอสเฟต $MnAP_4O_{12}$ โดยใช้หลักการเตรียมในสารละลายตัวกลางชนิดต่างๆ อาทิเช่น เมทิลแอลกอฮอล์ เอทิลแอลกอฮอล์ โพรพิวแอลกอฮอล์ และอะซิโตน เป็นต้น จากนั้นจะนำสารที่เตรียมขึ้นได้ไปตรวจสอบสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมี ด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR), Scanning electron microscope (SEM), Thermogravimetry analysis (TG/DTG/DTA), UV-Vis near IR และ VSM โดยการดำเนินงานวิจัยได้เตรียมสารใหม่ทวิโลหะไดไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรตได้สามตัว คือ $Co_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2{\bullet}2H_2O$, $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2{\bullet}2H_2O$ และ $Mn_{1/2}Ca_{1/2}(H_2PO_4)_2{\bullet}H_2O$ แล้วได้ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนกลุ่มนี้ พบว่าได้สารกลุ่มทวิโลหะไซโคลเตตระฟอสเฟตสารชนิดที่สอดคล้องกับสารตั้งต้น คือ $CoFeP_4O_{12}$ $MnFeP_4O_{12}$ และ $MnCaP_4O_{12}$ จากการตรวจสอบคุณสมบัติต่าง ๆ ด้วยเทคนิคที่กล่าวมาข้างบน แล้วได้รวบรวมข้อมูลของสารแต่ละชนิด พร้อมทั้งได้ศึกษาจลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวจากทวิโลหะไดไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรตไปเป็นทวิโลหะไซโคลเตตระฟอสเฟต สามารถนำมาจัดทำเอกสารเพื่อตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ ได้จำนวน 10 เรื่อง ใน 6 วารสารคือ Journal Chemical Engineering Data, Journal Materials Science, Powder Technology, Journal Thermal Analysis and Calorimetry, Materials Research Bulletin และ Journal Alloys and Compounds และในระหว่างการเตรียม เมื่อเตรียมแล้วไม่ได้สารในกลุ่มที่ศึกษา แต่ได้สารชนิดอื่น ก็สามารถจัดทำเอกสาร รวบรวมข้อมูลเพื่อตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติได้เช่นเดียวกัน เช่น $Ca(H_2PO_4)_2{\bullet}H_2O$ $CuFeP_2O_7$ $Zn_3(PO_4)_2{\bullet}4H_2O$ อีกทั้งยังได้ทดลองศึกษาจลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์ของสารโลหะฟอสเฟตที่ซื้อจากบริษัททางการค้า คือ $MgHPO_4{\cdot}3H_2O$ $AlPO_4{\bullet}H_2O$ $Mg_3(PO_4)_2{\bullet}8H_2O$ ก็สามารถตีพิมพ์ผลงานในวารสารนานาชาติเฉพาะด้านได้ รวมแล้วมีผลงานตีพิมพ์ระดับนานาชาติทั้งหมด สิ้นสุด ณ วันที่ 16 มีนาคม พ.ศ. 2553 คือ 20 เรื่อง และยังมีงานที่ยังรออยู่ในขั้นตอนการพิจารณาอีก 1 เรื่อง

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับจากทุนโครงการพัฒนาศักยภาพอาจารย์รุ่นใหม่

ผลงานตีพิมพ์ระดับนานาชาติทั้งหมด 21 เรื่อง

ประกอบด้วย 10 เรื่องเกี่ยวกับสารที่ศึกษาภายในโครงการ และอีก 11 เรื่องเกี่ยวข้องกับสารที่เป็นผลพลอยได้จากการเตรียมสารที่ศึกษาในโครงการนี้

1. **Banjong Boonchom**. Parallelogram-like microparticles of calcium dihydrogen phosphate monohydrate ($Ca(H_2PO_4)_2•H_2O$) obtained by a rapid precipitation route in aqueous and acetone media ***J. Alloys Compd***, 482(1-2) 2009; 199-202.

2. **Banjong Boonchom** Montree Thongkam, Naratip Vittayakorn and Samart Kongtaweelert. A simple route to synthesize new binary cobalt iron cyclotetraphosphate, $CoFeP_4O_{12}$ using aqueous and acetone media. ***J. Alloys Compd***, 486 (1-2):2009; 689-692.

3. **Banjong Boonchom**, Montree Thongkam, Naratip Vittayakorn and Samart Kongtaweelert. Flower-like microparticles and novel superparamagnetic properties of new binary $Co_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ obtained by a rapid solid state route at ambient temperature**.** **Materials Res. Bull.** 44(12):2009; 2206-2210

4. **Banjong Boonchom** and Chanaiporn Danvirutai. Rapid synthesis, kinetics and thermodynamics of binary $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$**.** ***J.Therm. Anal. Calor***. 98(3):2009; 717-723.

5. **Banjong Boonchom** and Naratip Vittayakorn. Floral-like microarchitectures of cobalt iron cyclotetraphosphate obtained by solid state synthesis. **Powder Technology** 198(1):2010; 25-28 .

6. **Banjong Boonchom** and Montree Thongkam. Kinetics and thermodynamics of the formation of $MnFeP_4O_{12}$. ***J. Chem. Eng. Data*** 55 (1):2010; 211-216

7. **Banjong Boonchom** and Naratip Vittayakorn. One-step thermal synthesis of binary manganese iron cyclotetraphosphate $MnFeP_4O_{12}$. ***J. Mater. Sc.*** 45 (6):2010; 1459-1463

8. **Banjong Boonchom**, Chanaiporn Danvirutai, Naratip Vittayakorn, A simple synthesis and characterization of binary $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ and its final decomposition product $CoFeP_4O_{12}$. ***Solid State Sci.*** 13(1);2010:77-81.44. .

9. Banjong Boonchom, Naratip Vittayakorn. Soft synthesis route and characterization of superparamagnetic $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and its decomposed product. ***Ind. Eng. Chem. Res***. 50(4); 2011:2021-2030.

10. Banjong Boonchom and Naratip Vittayakorn. Study of thermal transformation of $Co_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. **Submitted to J. Chem. Eng Data**

11. **Banjong Boonchom** and Nart Phuvongpha. Synthesis of new binary cobalt iron pyrophosphate $CoFeP_2O_7$, ***Material Letters*** 63 (20): 2009; 1709-1711.

12. **Banjong Boonchom,** Rattanai Baitahe. Synthesis and characterization of nanocrystalline manganese pyrophosphate $Mn_2P_2O_7$. ***Mater. Lett.*** 63(26):2009;2218-2220

13. **Banjong Boonchom**. Kinetics and thermodynamics studies of $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ by Non-isothermal decomposition data. ***J.Therm. Anal.Calor.*** 98(3):2009; 863-871.

14. **Banjong Boonchom** and Naratip Vittayakorn. Synthesis and ferromagnetic of new binary copper iron pyrophosphate $CuFeP_2O_7$, ***Material Let***ters 64(3):2010; 275-277.

15. **Banjong Boonchom**, Chanaiporn Danvirutai and Montree Thongkam. Non-isothermal decomposition kinetics of synthetic serrabrancaite ($MnPO_4 \cdot H_2O$) precursor in N_2 atmosphere. ***J.Therm. Anal.Calor.*** 99(1):2010; 357-362.

16. **Banjong Boonchom** and Samart Kongtaweelert. Study of kinetics and thermodynamics of the dehydration reaction of $AlPO_4 \cdot H_2O$. ***J.Therm. Anal.Calor.*** 99(2):2010; 531-538.

17. **Banjong Boonchom**. Kinetics of Thermal Transformation of $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ to $Mg_3(PO4)_2$, ***International Journal of Thermophysics***, 31: 2010; 416-429.

18. **Banjong Boonchom**, Rattanai Baitahe, Samart Kongtaweelert and Naratip Vittayakorn. Kinetics and Thermodynamics of Zinc Phosphate Hydrate Synthesized by Simple Route in Aqueous and Acetone Media ***Ind. Eng. Chem. Res.*** 49:2010; 3571-3576.

19. **Banjong Boonchom** and Supote Puttawong. Thermodynamics and kinetics of the dehydration reaction of $FePO_4 \cdot 2H_2O$. ***Physica B*** . 405: 2010; 2350-2355.

20. **Banjong Boonhom**, Rattanai Baitahe, Zongporn Joungmunkong, Naratip Vittayakorn. Grass blade-like microparticle $MnPO_4 \cdot H_2O$ prepared by a simple precipitation at room temperature. ***Powder Techn.*** 203 (2010) 310-314.

21. **Banjong Boonchom**, Naratip Vittayakorn. Dehydration behavior of synthetic $Al_{0.5}Fe_{0.5}PO4{\cdot}2.5H_2O$. J. Chem .Eng. Data. 55(9):2010; 3307-3311.

กิจกรรมอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง ได้แก่

(1) ผลงานอื่น ๆ เช่น การไปเสนอผลงาน การได้รับเชิญไปเป็นวิทยากร

(2) การเชื่อมโยงทางวิชาการกับนักวิชาการอื่น ๆ ทั้งในประเทศและต่างประเทศ

1. ได้รับเชิญเป็น Reviewer ของ The Arabian Journal for Science and Engineering.
2. ได้รับเชิญเป็น Reviewer ของ Journal of Chemistry and Engineering Data
3. ได้รับเชิญเป็น Reviewer ของ Journal of Thermal Analysis and Calorimetry
4. ไดรับเชิญเป็น Reviewer ของ Materials Science and Engineering B
5. ได้รับเชิญเป็น Reviewer ของ Journal of Material Science
6. ได้รับเชิญเป็น Reviewer ของ Solid State Science
7. ได้รับเชิญเป็น Reviewer ของ Journal of Alloy and compound
8. ได้รับเชิญเป็นอาจารย์พี่เลี้ยง ประจำศูนย์บดินทรเดชาฯ เพื่อตรวจข้อสอบเคมีในการสอบแข่งขันเคมีโอลิมปิคระดับประเทศ ครั้งที่ 5 ณ มหาวิทยาลัยนเรศวร 6-10 พ.ค. 2552
9. ได้รับเชิญเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์นักศึกษาปริญญาตรี เคมี ของสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง กรุงเทพฯ จำนวน 3 กลุ่มๆล่ะ 3 คน
10. ได้รับเชิญเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์นักศึกษาปริญญาตรี เคมี ของสาขาวิชาเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน วิทยาเขตขอนแก่น จำนวน 1 กลุ่มๆ ล่ะ 2 คน
11. ได้รับเชิญเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์นักศึกษาปริญญาโท นาโนและวัสดุศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง กรุงเทพฯ จำนวน 2 คน
12. ได้รับเชิญเป็นวิทยากรบรรยาย ในหัวข้อเรื่อง “พัฒนาความรู้การเขียนบทความทางวิชาการ” ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน วิทยาเขตขอนแก่น ในวันที่ 24 พฤษภาคม 2553
13. ได้รับเชิญเป็นวิทยากรบรรยาย ในหัวข้อเรื่อง “Fabrication and characterization of metal phosphates” ณ ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ในวันที่ 25 พฤศจิกายน 2553
14. ได้รับเชิญเป็นวิทยากรบรรยาย ในหัวข้อเรื่อง “การสังเคราะห์ ตรวจสอบ จลพลศาสตร์ และเทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวทางความร้อนสารโลหะฟอสเฟตไฮเดรต” ในงานประชุมวิชาการ นักวิจัยรุ่นใหม่ พบเมธีวิจัยอาวุโส สกว. ครั้งที่ 10 วันที่ 14-16 ตุลาคม 2553 ณ โรงแรมฮอลิเดย์อินน์ รีสอร์ท รีเจนท์ บีช ชะอำ จังหวัดเพชรบุรี

15. บทความวิชาการ **บรรจง บุญชม.** ไซโคลเตตระฟอสเฟตสำหรับการเคลือบเซรามิก วารสารวิชาการ วิทยาศาสตร์ ลาดกระบัง 9(1) 98-108 (2553).

16. บทความวิชาการ **บรรจง บุญชม.** การศึกษาจลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนแบบนอนไอโซเทอร์มอล วารสารวิชาการวิทยาศาสตร์ มข. 38 (3) 325-337 (2553).

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ค
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	ง
ABSTACT (IN ENGLISH)	จ
สรุปเนื้อหาสำคัญ (Executive summary)	ฉ
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับจากทุนโครงการพัฒนาศักยภาพอาจารย์รุ่นใหม่	ช
กิจกรรมอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง	ฌ
สารบัญ	ฎ
สารบัญตาราง	ฒ
สารบัญรูป	ด
บทที่ 1 บทนำ (Introduction)	1
1.1 ความสำคัญของงานวิจัย (Importance of the Research)	1
1.2 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (literature review) และเอกสารอ้างอิง (Related References)	2
1.3 วัตถุประสงค์งานวิจัย (Objectives of the Research)	4
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย (The Scope of the Research)	5
1.5 ประโยชน์ที่ได้จากงานวิจัยนี้ (The Anticipated Outcomes)	5
บทที่ 2 หลักการและทฤษฎี (Methodology and Theory)	7
2.1 หลักการสังเคราะห์ (Synthesis method)	7
2.2 เอกลักษณ์ของสารและเทคนิคการตรวจสอบ (Characteristic materials and Identification method)	9
2.2.1 หลักการวิเคราะห์เชิงความร้อนและพฤติกรรมทางความร้อนของสาร	9
2.2.2 หลักการวิเคราะห์โครงสร้างและลักษณะโครงสร้างของสาร	14
2.2.3 หลักการวิเคราะห์รูปแบบการสั่นและเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร	**20**
2.2.4 หลักการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและลักษณะสัณฐานวิทยาของสาร	24
2.3 หลักการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์แบบนอนไอโซเทอร์มอล	25
2.4 หลักการวิเคราะห์เทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวทางความร้อน	38
2.5 หลักการคำนวณพลังงานสลายพันธะด้วยเทคนิคทางความร้อน	39
บทที่ 3 วิธีการทดลอง (Experiment)	41
3.1 บทนำ	41

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	42
3.3 สารเคมี	42
3.4 วิธีการสังเคราะห์	43
3.4.1 การสังเคราะห์สารกลุ่ม Binary metal dihydrogen phosphate hydrate $M_{1/2}A_{1/2}(II)(H_2PO_4)•nH_2O$	43
3.4.2 การสังเคราะห์สารกลุ่ม Binary cyclo-tetraphosphate MAP_4O_{12}	44
3.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่ศึกษา	44
3.5.1 การวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบทางเคมี	44
3.5.2 การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อน	45
3.5.3 การวิเคราะห์รูปแบบการสั่นขององค์ประกอบย่อยภายในโมเลกุล	45
3.5.4 การวิเคราะห์ทางโครงสร้าง	45
3.5.5 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา	45
3.6 การศึกษาจลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวทางความร้อน	46
3.6.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์	46
3.6.2 การศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์	47
3.6.3 การคำนวณพลังงานความร้อนเพื่อทำให้พันธะเคมีสลายตัว	47
บทที่ 4 ผลการทดลอง (Experimental results)	49
4.1 ผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)	49
4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่าง ๆ (Characteristic materials and Identification method)	52
4.2.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร	53
4.2.2 ผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของสาร	56
4.2.3 ผลการตรวจเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร	59
4.2.4 ผลการตรวจลักษณะสัณฐานวิทยาของสาร	63
4.3 ผลการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์แบบนอนไอโซเทอร์มอล	67
4.4 ผลการวิเคราะห์เทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวทางความร้อน	71
4.5 ผลการคำนวณพลังงานสลายพันธะด้วยเทคนิคทางความร้อน	71
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง (Conclusion)	75
5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)	75

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
5.2 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่าง ๆ (Characteristic materials and Identification method)	75
5.2.1 สรุปผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร	75
5.2.2 สรุปผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของสาร	76
5.2.3 สรุปผลการตรวจเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร	76
5.2.4 สรุปผลการตรวจลักษณะสัณฐานวิทยาของสาร	77
5.3 สรุปผลการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์แบบนอนไอโซเทอร์มอล	77
5.4 สรุปผลการวิเคราะห์เทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวทางความร้อน	78
5.5 สรุปผลการการคำนวณพลังงานสลายพันธะด้วยเทคนิคทางความร้อน	79
5.6 ข้อเสนอแนะ	79
เอกสารอ้างอิง (References)	81
ภาคผนวก (Reprints)	87

สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 2.1	ระบบของผลึก 7 ชนิด	17
ตารางที่ 2.2	ความสัมพันธ์ของหน่วยเซลล์ผลึกและหน่วยเซลล์ส่วนกลับของระบบโมโนคลินิค	18
ตารางที่ 2.3	ตัวแปรหน่วยผลึก สำหรับสารกลุ่ม$M(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$ และ $M_2P_4O_{12}$	19
ตารางที่ 2.4	แถบการสั่นพื้นฐานของโมเลกุลน้ำภายในโครงสร้างของแข็ง(cm^{-1}).	21
ตารางที่ 2.5	ค่าความถี่ของการสั่นของ PO_4 (Boonchom, 2006)	22
ตารางที่ 2.6	ตัวอย่างฟังก์ชั่นของ$f(\alpha)$ and $g(\alpha)$ เพื่อใช้ในการคำนวณหาฟังก์ชั่นการสลายตัวของสาร	35
ตารางที่ 4.1	น้ำหนักของสารที่ได้จากการทดลองและทฤษฎีรวมทั้งร้อยละผลผลิตของสารกลุ่ม $M_{0.5}A_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}nH_2O$ และMAP_4O_{12}	51
ตารางที่ 4.2	ปริมาณองค์ประกอบทางเคมีของสารกลุ่ม $M_{0.5}A_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}nH_2O$ และMAP_4O_{12} ที่วิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ	52
ตารางที่ 4.3	ขนาดผลึกและแลตตีสพารมมิเตอร์ ที่คำนวณได้จากรูปแบบการสะท้อนรังสี X-ray สำหรับสาร$Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$ และ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$ พร้อมเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่มีมาก่อน	58
ตารางที่ 4.4	ขนาดผลึกและแลตตีสพารมมิเตอร์ ที่คำนวณได้จากรูปแบบการสะท้อนรังสี X-ray สำหรับสาร $MnCaP_4O_{12}$, $MnFeP_4O_{12}$ และ $CoFeP_4O_{12}$ พร้อมเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่มีมาก่อน	59
ตารางที่ 4.5	แถบการสั่นและการจำแนกรูปแบบการสั่นของสาร $M_{0.5}A_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}nH_2O$ เมื่อ MและA=Ca, Mn, Fe และCo; n= 1 หรือ 2	62
ตารางที่ 4.6	แถบการสั่นและการจำแนกรูปแบบการสั่นของสาร MAP_4O_{12} เมื่อ M และ A=Ca, Mn, Fe และCo	63
ตารางที่ 4.7	ตัวแปรจลนพลศาสตร์ คือ ค่าสัมประสิทธิ์การชน(A) พลังงานกระตุ้น(E_a) และอันดับของการสลายตัว(n)พิจารณาจากสมการของ Kissinger และ Ozawa	70

สารบัญตาราง (ต่อ)

		หน้า
ตารางที่ 4.8	ฟังก์ชั่นเทอร์โมไดนามิกส์ คือ พลังงานอิสระกิบบ์(ΔG^*) พลังงานเอนทาลปี(ΔH^*) และเอนโทรปี(ΔS^*) ของการสลายตัวของสารประกอบไดไฮโดรเจนฟอสเฟตไอเดรต	71
ตารางที่ 4.9	อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัวแต่ละกลไก จำนวนควอนตรา พลังงานพันธะการสั่นจากการคำนวณและการจำแนกแถบการสั่นสำหรับสาร$Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$, $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$	72
ตารางที่ 4.9 (ต่อ)	อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัวแต่ละกลไก จำนวนควอนตรา พลังงานพันธะการสั่นจากการคำนวณ และการจำแนกแถบการสั่นสำหรับสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$, $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$	73

สารบัญรูป

		หน้า
รูปที่ 2.1	เทอร์โมแกรม TG/DTG/DTA ของสาร $Co_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ในอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 1 $^{o}C\ min^{-1}$ ของสภาวะบรรยากาศ (Trojan & Bradová)	11
รูปที่ 2.2	เทอร์โมแกรม TG/DTG/DTA ของสาร $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot n2H_2O$ เมื่อ x = 0.25 (1), 0.50(2) และ 0.75(3) บันทึกที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2.5 $^{o}C\ min^{-1}$ (Antraptseva และคณะ, 2007)	12
รูปที่ 2.3	แผนภาพกลการสลายตัวทางความร้อนของสาร$Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot n2H_2O$ เมื่อ x = 0.25, 0.50 และ 0.75 สอดคล้องกับ **รูปที่ 2.2** (Antraptseva และคณะ, 2007)	13
รูปที่ 2.4	เทอร์โมแกรม TG/DTG/DTA ของสาร$Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ บันทึกในอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 $^{o}Cmin^{-1}$ ในสภาพบรรยากาศ (Boonchom และคณะ, 2008)	13
รูปที่ 2.5	การเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ผิวหน้าของผลึก	15
รูปที่ 2.6	(ก) หน่วยเซลล์โมโนคลินิค (ข) ระนาบ ac ของหน่วยเซลล์ใน (ก) และระยะห่างของระนาบ (100) และ (001) (ค) หน่วยเซลล์ผลึกและหน่วยเซลล์ส่วนกลับของระบบโมโนคลินิก	17
รูปที่ 2.7	ลักษณะทางโครงสร้างของ $M(H_2PO_4)_2 \bullet nH_2O$ (a) และโครงสร้างในสามมิติในหน่วยเซลล์ $P2_1/n$ (b) และโครงสร้างของหมู่ $H_2PO_4^-$ (Koleva & Effenberger, 2007)	18
รูปที่ 2.8	ลักษณะทางโครงสร้างของไอออน ($P_4O_{12}^{4-}$) (A) แบบวงแหวน และ (B) แบบเส้นตรง(Dammak และคณะ, 2008)	18
รูปที่ 2.9	Vibrational modes ของโมเลกุลน้ำ	21
รูปที่ 2.10	Vibrational modes ของโมเลกุล Tetrahedral XY_4	21
รูปที่ 2.11	สเปกตรา IR ของ $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ เมื่อ M คือ Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd บันทึกในช่วง 4000-400 cm^{-1} ด้วยเทคนิค เกล็ด KBr (Koleva & Effenberger, 2007)	23
รูปที่ 2.12	สเปกตรา IR ของ $MnCoP_4O_{12}$ บันทึกในช่วง 2000-400 cm^{-1} ด้วยเทคนิค เกล็ด KBr เปรียบเทียบกับสารโลหะเดี่ยวไซโคลเตตระฟอสเฟต (บรรจง บุญชม, 2553)	24
รูปที่ 2.13	หลักการทำงานของเครื่อง scanning electron microscope (SEM) [http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html]	26

สารบัญรูป(ต่อ)

		หน้า
รูปที่ 2.14	ภาพ SEM ของสาร $Co(H_2PO_4)_2•2H_2O$ (a), $Mn(H_2PO_4)_2•2H_2O$ (b), $Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ (c) and $Co_2P_4O_{12}$ (d), $Mn_2P_4O_{12}$ (e), $MnCoP_4O_{12}$ (f).	27
รูปที่ 2.15	ภาพ SEM ของสาร$Mn(H_2PO_4)_2•2H_2O(MnCO_3\text{-}H_3PO_4)$, $Mn(H_2PO_4)_2•2H_2O(Mn\text{-}H_3PO_4)$, $Mn_2P_4O_{12}$ ($MnCO_3\text{-}H_3PO_4$ at 500 ^{o}C), และ $Mn_2P_4O_{12}$ ($Mn\text{-}H_3PO_4$ at 500 ^{o}C)	27
รูปที่ 2.16	เทอร์โมแกรมของ $Mn(H_2PO_4)_2·2H_2O$ ที่ถูกเตรียมได้ในสภาวะการเตรียมที่แตกต่างกัน	28
รูปที่ 2.17	เทอร์โมแกรม TG ของ $Mn(H_2PO_4)_2·2H_2O$ ทำการทดลองในสภาพบรรยากาศและอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5, 10, 15 และ 20 ^{o}C/min	32
รูปที่ 2.18	แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log\beta$ กับ 1000/T ตามสมการของ Ozawa	33
รูปที่ 2.19	ความสัมพันธ์ตามสมการของ Coats and Redfern โดยใช้ฟังก์ชั่นที่มีความเป็นไปได้มากที่สุด คือ D_3 model	36
รูปที่ 2.20	DSC เทอร์โมแกรมของ $Mn(H_2PO_4)_2•2H_2O$ ทำการทดลองที่ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4 ค่า (5, 10, 15 และ 20 K min^{-1})	37
รูปที่ 3.1	แผนภาพการเตรียมสาร การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของสาร การศึกษาจลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์การสลายตัวทางความร้อน	48
รูปที่ 4.1	เทอร์โมแกรม TG/DTG/DTA ของสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 K min^{-1} ในแก๊ส O_2	53
รูปที่ 4.2	เทอร์โมแกรม TG/DTG/DTA ของสาร $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 Kmin^{-1} ในแก๊ส O_2	54
รูปที่ 4.3	เทอร์โมแกรม TG/DTG/DTA ของสาร $Fe_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 Kmin^{-1} ในแก๊ส O_2	55
รูปที่ 4.4	รูปแบบ XRD ของสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $MnCaP_4O_{12}$	56
รูปที่ 4.5	รูปแบบ XRD ของสาร $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $MnFeP_4O_{12}$	57
รูปที่ 4.6	รูปแบบ XRD ของสาร $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $CoFeP_4O_{12}$	57

สารบัญรูป(ต่อ)

		หน้า
รูปที่ 4.7	สเปกตรา FTIR ของสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $MnCaP_4O_{12}$	60
รูปที่ 4.8	สเปกตรา FTIR ของสาร $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $MnFeP_4O_{12}$	61
รูปที่ 4.9	สเปกตรา FTIR ของสาร $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $CoFeP_4O_{12}$	61
รูปที่ 4.10	สัณฐานวิทยา SEM ของสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$ (a) และอนุพันธ์ทางความร้อน $MnCaP_4O_{12}$(b)	64
รูปที่ 4.11	สัณฐานวิทยา SEM ของสาร $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$ (a) และอนุพันธ์ทางความร้อน $MnFeP_4O_{12}$(b)	65
รูปที่ 4.12	สัณฐานวิทยา SEM ของสาร $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ (a) และอนุพันธ์ทางความร้อน $CoFeP_4O_{12}$(b)	66
รูปที่ 4.13	เทอร์โมแกรม DTA ของสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5, 10, 15, และ20 K min^{-1} ในแก๊ส O_2	67
รูปที่ 4.14	เทอร์โมแกรม DTA ของสาร $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5, 10, 15, และ 20 K min^{-1} ในแก๊ส O_2	68
รูปที่ 4.15	เทอร์โมแกรม DTA ของสาร $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5, 10, 15, และ 20 K min^{-1} ในแก๊ส O_2	68
รูปที่ 4.16	กราฟความสัมพันธ์ตามสมการ Kissinger ของการสลายตัวทางความร้อนของสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$	69
รูปที่ 4.17	กราฟความสัมพันธ์ตามสมการ Kissinger ของการสลายตัวทางความร้อนของ $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$	69
รูปที่ 4.18	กราฟความสัมพันธ์ตามสมการ Kissinger ของการสลายตัวทางความร้อนของ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$	70

บทที่ 1 บทนำ
(Introduction)

1.1 ความสำคัญของงานวิจัย (Importance of the Research)

สารประกอบโลหะฟอสเฟตไฮเดรตมีการศึกษาตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันอย่างแพร่หลาย อันเนื่องมาจากสารในกลุ่มนี้ มีความสามารถที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลายด้าน อาทิเช่นเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาวัสดุเซลล์ทางแสง, สารเคลือบผิวกันการกัดกร่อน, เป็นสีในอุตสาหกรรมเซรามิก, ปุ๋ยที่มีทั้งธาตุอาหารหลักและธาตุอาหารรองแก่พืช คือให้ทั้งธาตุฟอสฟอรัสและธาตุโลหะ, ใช้เป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมี และที่สำคัญอีกประการหนึ่งสารบางชนิดยังมีสมบัติทางแม่เหล็กที่สามารถนำไปใช้งานอย่างอื่นนอกเหนือจากที่กล่าวมาก่อนนี้ และจากงานวิจัยในอดีตพบว่า สารประกอบกลุ่มโลหะฟอสเฟตนั้น มีที่มาอยู่ 2แหล่ง คือ เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ เรียกว่า แร่ธาตุกลุ่มฟอสเฟต โดยเกิดขึ้นผ่านกระบวนการตามธรรมชาติที่ต้องใช้เวลาและสภาวะที่เหมาะสม โดยการตกตะกอนเกิดจากฟอสฟอรัสที่มาจากปุ๋ยฟอสเฟตกับโลหะที่เป็นจุลธาตุอาหารของพืช สารประกอบโลหะฟอสเฟตที่เกิดขึ้นนี้ค่อนข้างจะมีความสามารถในการละลายน้ำได้น้อยหรือแทบจะไม่ละลายน้ำเลย จึงก่อให้เกิดปัญหาทำให้ดินจับกันแน่น แข็ง พืชไม่สามารถดูดซับธาตุฟอสฟอรัสและโลหะที่เป็นจุลธาตุอาหารไปใช้ประโยชน์ได้ เมื่อเกิดการตกตะกอนของโลหะฟอสเฟตนี้ สิ่งที่เกิดขึ้นนี้เองที่เป็นปัญหาของการเสื่อมโทรมของดิน ที่มาของโลหะฟอสเฟตแหล่งที่สองนั้น มาจากการเตรียมขึ้นในห้องปฏิบัติการ วิธีการเตรียมก็มีอยู่หลายวิธี อาทิเช่น การเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน (precipitation) การตกตะกอนร่วม (co-precipitation) แบบไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal synthesis) การสังเคราะห์สารแบบโซล-เจล (sol gel method) และอื่น ๆ ในอดีตนั้น มีทั้งการเตรียมสารโลหะฟอสเฟตที่มีอยู่ในธรรมชาติและเตรียมขึ้นแล้วได้สารชนิดใหม่ โดยได้มีการพบว่าสารตัวเดียวกันนั้น หากเตรียมด้วยวิธีหรือพบในแหล่งที่ต่างกัน จะส่งผลให้สมบัติทางกายภาพที่แตกต่างกัน อาทิเช่น ขนาดอนุภาค สมบัติทางแสง สีที่ปรากฏ สมบัติแม่เหล็ก ความ เสถียรทางความร้อน สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และอื่น ๆ ดังตัวอย่างงานวิจัยของบรรจง บุญชม และคณะ(2008) ที่ได้ศึกษาการเตรียมสาร $Mn(H_2PO_4)_2{\bullet}2H_2O$ โดยใช้สารตั้งต้นที่ต่างกัน คือ แมงกานีสคาบอเนต และโลหะแมงกานีส พบสารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคที่ต่างกันอย่างชัดเจน และเมื่อได้นำสารที่เตรียมได้ไปเผาที่อุณหภูมิหนึ่ง พบว่าสารโลหะฟอสเฟตที่เตรียมขึ้นนี้จะสลายตัวและเปลี่ยนแปลงไปสารฟอสเฟตในหน่วยย่อยอื่น โดยพบว่าสารประกอบฟอสเฟตถูกแบ่งออกตามโครงสร้างของหน่วยย่อยของฟอสเฟต คือ PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^{-}$, $P_2O_7^{4-}$ และ $P_4O_{12}^{4-}$ เป็นต้น โดยสามารถที่จะเปลี่ยนแปลงรูปโครงสร้างของหน่วยย่อยตามสภาวะอุณหภูมิที่เหมาะสมตามความเสถียรซึ่งเป็นคุณสมบัติเฉพาะตัวของสารตั้งต้นแต่ละตัว ทำให้ความหลากหลายของการใช้งานของสารในกลุ่มฟอสเฟตเพิ่มสูงมากขึ้น เพราะเมื่อมันสามารถเปลี่ยนไปเป็นตัวอื่นได้ ยิ่งทำให้มีความหลากหลายที่จะนำไปประโยชน์ในด้านต่าง ๆ ที่เหมาะสมมากเพิ่มขึ้นไปด้วย จากความสำคัญของสารกลุ่มฟอสเฟตที่กล่าวมานั้น ทำให้มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารในกลุ่มนี้ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมากันเป็นอย่างมาก แต่

ความรู้เคมีพื้นฐานที่จำเป็นอย่างยิ่งที่มีการศึกษาอย่างจำกัด ณ ปัจจุบันนี้ คือ จลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวทางความร้อนของสารในกลุ่มโลหะฟอสเฟต ซึ่งเป็นข้อมูลที่บ่งบอกให้ทราบว่ากระบวนการทางความร้อนของการสลายตัวเกิดเร็วหรือช้า เกิดได้เองหรือเกิดเองไม่ได้ มีตัวแปรอะไรที่เกี่ยวข้อง เช่น อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิต่อเวลา เวลาและอุณหภูมิในการเผา ซึ่งจะเป็นข้อมูลที่จะใช้ควบคุมการสังเคราะห์สารเพื่อให้ได้สมบัติทางกายภาพที่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านที่เหมาะสม ดังนั้นงานวิจัยนี้ จึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะศึกษา การสังเคราะห์สารกลุ่มโลหะฟอสเฟตแล้วตรวจสอบการสลายตัวทางความร้อนไปเป็นสารฟอสเฟตที่มีโครงสร้างแบบอื่น ด้วยหลักการจลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์ อันเป็นหลักการที่มีการศึกษาอย่างจำกัดและในกลุ่มวิจัยของเรา ก็เป็นกลุ่มแรกทั้งในประเทศและต่างประเทศที่กำลังศึกษาสารในกลุ่มโลหะฟอสเฟตนี้อยู่

1.2 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (literature review) และเอกสารอ้างอิง (Related references)

Trojan และคณะได้ศึกษาสารในกลุ่มโลหะทั้งผสมและโลหะเดี่ยวไดไฮโดรเจนฟอสเฟตและไซโคลเตตระฟอสเฟตในช่วงปลายศตวรรษที่ 18 ต้นศตวรรษที่ 19 โดยในห้องปฏิบัติการของกลุ่มนี้สนใจนำสารไซโคลเตตระฟอสเฟตไปใช้เป็นสีเคลือบในอุตสาหกรรมเซรามิคและประยุกต์ใช้เป็นปุ๋ยในห้องปฏิบัติการ เนื่องจากความสามารถในการละลายอย่างช้า สารที่กลุ่มของ Trojan ได้ศึกษาไปแล้วนั้น มีดังต่อไปนี้ c-$Co_2P_4O_{12}$(1985), Ni^{II}, Co^{II} and Mn^{II} cyclo-tetraphosphates(1985), Binary manganese(II)-zinc(II)cyclo-tetraphosphates(1989), Binary cyclo-tetraphosphates $Cu_{2-x}Mg_xP_4O_{12}$ (1989), c-$Zn_2P_4O_{12}$(1990), $Co_{2-x}Ni_xP_4O_{12}$ and $Mn_{2-x}Ni_xP_4O_{12}$(1990), $Mn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$(1990), $Zn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$ (1990), c-$Ni_2P_4O_{12}$(1990), c-$Cd_{4/3}Ca_{2/3}P_4O_{12}$ (1990), $Mg_{2-x}Zn_xP_4O_{12}$ and $Mg_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$ (1991), $Ni_{2-x}Mg_xP_4O_{12}$(1991), $Mn_{2-x}Co_xP_4O_{12}$ and $Zn_{2-x}Co_xP_4O_{12}$(1993), Binary cobalt(II)-copper(II) cyclo-tetraphosphates(1993), cadmium(II) cyclo-tetraphosphate(1993), binary Cd(II)-Zn(II) cyclo-tetraphosphates(2000), binary zinc(II)–nickel(II) cyclo-tetraphosphates(2000) และ Binary Cu(II)–Mn(II) cyclo-tetraphosphates(2000) โดยรายงานวิธีการเตรียมด้วยเทคนิคทางความร้อน จากการเตรียมด้วยการตกตะกอนโลหะ(II)คาร์บอเนต กับฟอสฟอริกที่อุณหภูมิในช่วง 60-150 ^{0}C จะได้ตะกอน จากนั้นนำตะกอนไปเผาที่อุณหภูมิ ประมาณ 400-500 ^{o}C จะได้สารที่เป็นโลหะเดี่ยวไซโคลเตตระฟอสเฟต ($M_2P_4O_{12}$) แล้วจากนั้นหากอยากได้สารที่เป็น $M_{2-x}A_xP_4O_{12}$ ของโลหะตัวไหน ค่อยนำสารโลหะเดี่ยวไปเผาร่วมกันในสัดส่วนโมล ตามต้องการที่อุณหภูมิที่สภาวะเหนือจุดหลอมเหลวของสารตัวที่มีจุดหลอมเหลวสูงกว่าประมาณ 20 ^{o}C ใช้เวลาประมาณ 3 ชม ปล่อยให้เย็นจะเกิดจากจัดเรียงตัวใหม่ได้เป็น สารที่เป็นกลุ่ม $M_{2-x}A_xP_4O_{12}$ อุณหภูมิที่ใช้จะอยู่ในช่วงประมาณ 800-1200 ^{o}C เพราะอุณหภูมิในช่วงนี้เป็นจุดหลอมเหลวของสารในกลุ่มไซโคลเตตระฟอสเฟตและเมื่อนำไปใช้ในการเคลือบผิวเซรามิคแล้ว สารเคลือบเหล่านี้ จึงแสดงสภาพการทนต่อการใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ดี

ในส่วนของการเตรียมสารตั้งต้นเป็นโลหะเดี่ยวหรือผสมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรตนั้น Trojan และคณะ ก็มีการศึกษามาบางส่วน โดยวิธีการเตรียมสารตั้งต้นนั้น ได้รายงานเฉพาะ สารตั้งต้นที่มี โลหะ (II) ตกตะกอนกับกรดฟอสฟอริก ที่อุณหภูมิ ราวๆ 60 ^{o}C ระยะเวลาของการตกตะกอนบางตัว

ก็ค่อนข้างนาน(2-60ชม) และบางตัวก็ไม่ได้ระบุไว้ โดยสารที่ได้ศึกษาไปแล้วนั้น ได้แก่ $Co_{1/2}Mg_{1/2}(H_2PO_4)_2{\cdot}3H_2O$(1990), $Zn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$(1990),$Zn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$(1990), $Mn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}4H_2O$(1990), $Cu_{1/2}Mg_{1/2}(H_2PO_4)_2.0.5H_2O$(1990), $Co_{1/2}Ca_{1/2}(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$ (1990) และ $Mn_{1/2}Ca_{1/2}(H_2PO_4)_2.2H_2O$(1990) โดยเมื่อนำสารกลุ่มนี้ไปเผาทีอุณหภูมิจนเกิดการสลายไปเป็นสารโลหะเดี่ยวหรือโลหะผสมไซโคลเตตระฟอสเฟตซึ่งก็ขึ้นอยู่กับสารโลหะแต่ชนิด โดยอุณหภูมิส่วนใหญ่ของการเผาจะอยู่ในช่วง 400-600 ^{o}C

ในส่วนของงานวิจัยกลุ่มอื่นที่มีการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารทั้งสองกลุ่มนี้ ในเร็วนี้ คือ Koleva และคณะ ได้ศึกษาการเตรียมและวิเคราะห์โครสร้างของสาร $M(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$ (M = Mn, Co, Ni)(2006) และ $M[PO_2(OH)_2]_2{\cdot}2H_2O$ compounds (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd)(2007) โดยเตรียมจากสารตัวโลหะ(II) กับกรดฟอสฟอริก ที่อุณหภูมิ 60 ^{0}C และใช้เวลาในการตกตะกอน 2 วัน ในเวลาใกล้เคียงกัน Antraptsevaและคณะ(2006) ได้รายงานวิธีการเตรียม $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2{\bullet}2H_2O$ โดยการทำปฏิกริยาของสารตั้งต้น ด้วยการคนผสมระหว่างกรดฟอสฟอริก(63.13 wt % P_2O_5) กับแมงกานีสคาร์บอเนต (53.87 wt% MnO) และ ซิงค์ ไฮดรอกโซคาร์บอเนต (77.23 wt% ZnO) ในปีถัดมา Viter และคณะ(2007) ได้รายงานวิธีการเตรียม $M_{1-x}Ni_x(H_2PO_4)_2{\bullet}2H_2O$ (M=Mg, Mn, Co, Zn) ด้วยใช้เวลาในกระบวนการเตรียม 2 ถึง 90 วัน ในส่วนของกลุ่มวิจัยเรานั้น ก็ได้ศึกษาวิธีการเตรียมสารในกลุ่มโลหะทั้งผสมและโลหะเดี่ยวไดไฮโดรเจนฟอสเฟตและไซโคลเตตระฟอสเฟตบางตัว เช่น $Mn(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$และ $Mn_2P_4O_{12}$(2007) และ $Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_22H_2O$(2007) โดยใช้เทคนิคการเตรียมที่ค่อนข้างจะรวดเร็วมากใช้เวลาในการเตรียมสารประมาณ 5-10 นาทีและเทคนิคที่ใช้ก็ไม่มีการปลดปล่อยก๊าซ เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังที่งานคนอื่นๆ เคยเตรียมมาก่อนหน้านี้ด้วย พร้อมทั้งขนาดอนุภาคที่เล็กและพฤติกรรมทางความร้อนก็ความแตกต่างกันอย่างชัดเจนด้วยโดยผลดังกล่าวเกิดจากสภาวะกระบวนการในการเตรียมสารดังกล่าว ซึ่งเป็นปัจจัยหลักที่จะทำให้ได้สารที่มีสมบัติทางกายภาพและทางเคมี เพื่อเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ

ในด้านการศึกษาทางด้านจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อน แบบนอนไอโซเทอร์มอล ของสารในกลุ่มโลหะฟอสเฟตและในกลุ่มที่จะศึกษานี้ ก็มีความจำเป็นและสำคัญอย่างยิ่ง อันเนื่องจากเมื่อสลายตัวไปเป็นผลิตตัวสุดท้ายแล้ว สารนั้น ก็ยังมีความสำคัญและมีประโยชน์ในการนำไปใช้ที่หลากหลายไม่แพ้สารตั้งต้น ดังที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้ ดังนั้นความจำเป็นที่จะทำความเข้าใจถึงกลไกและรูปแบบของการสลายตัวของสารเหล่านี้ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง โดยที่ผ่านมางานวิจัยที่ศึกษาทางด้านนี้ พึ่งจะศึกษากันอย่างมากในช่วง 10-20 ปีที่ผ่านมา แต่ศึกษาการสลายตัวของสารตั้งต้นที่สามารถสลายไปเป็นโลหะออกไซด์ อาทิเช่น การสลายตัวของ โลหะออกซาเลต โลหะอะซีเตต และโลหะซัลไฟต์ (โลหะ ได้แก่ Cu, Zn, Ni) โดยเมื่อสลายตัวได้ CuO, ZnO, NiO เป็นต้น ในส่วนสมการทางจลนพลศาสตร์ที่ใช้อยู่และมีการกล่าวอ้างถึงและมีการพัฒนาอยู่เรื่อยๆ จนถึงปัจจุบัน อาทิเช่น สมการของ Ozawa, Coats and Redfern, Kissinger Akihara Sunose (KAS), Achar , Kissinger และอื่นๆ โดยที่ผ่านจะมีการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวของสารโลหะในกลุ่มไดไฮโดรเจน

ฟอสเฟตน้อย ซึ่งในกลุ่มวิจัยของเราได้ศึกษา จลนพลศาสตร์ของสารในกลุ่มโลหะฟอสเฟตไปบ้างแล้วบางตัว ที่มีการตอบรับให้ตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ เช่น $AlPO_4.H_2O$ ใน J. Therm.Anal. Calor. (2007), $FePO_4.3H_2O$ ใน Ind. Eng. Chem. Res.(2007), และ $Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2.2H_2O$ ใน Solid States Science(2007) โดยในการศึกษาทางจลนพลศาสตร์ของกลุ่มเรานั้น ได้อาศัยสมการการคำนวณจากที่กล่าวก่อนหน้านี้ เพื่อคำนวณ activation energy และรูปแบบกลไกการสลายตัวของกระบวนการสลายตัวของสารในแต่ละตัว ตัวอย่างผลงาน อาทิเช่น ในปี 2008 บรรจง บุญชมได้รับตอบรับการตีพิมพ์ในวารสาร J. Chem. Eng.Data ของสาร $Mn(H_2PO_4)_2.2H_2O$ ในหัวข้อการศึกษาเกี่ยวกับจลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวของสารตัวนี้ โดยสารตัวนี้ กลุ่มงานวิจัยเราได้ตีพิมพ์เกี่ยวกับการสังเคราะห์สารตัวนี้ 2 เรื่องด้วยกันในวารสาร J. Alloys. Compd.(2008) และ Mater. Chem. Phys. (2008) ผู้ทำวิจัยเล็งเห็นว่า องค์ความรู้ทางด้านนี้ เป็นองค์ความรู้ใหม่ที่สามารถส่งผลงานตีพิมพ์ได้ในระดับนานาชาติ แม้สารจะเป็นสารที่มีอยู่เดิมแต่ยังไม่ได้ศึกษาทางด้านนี้และสารตัวใหม่ที่ถูกเตรียมขึ้นก็สามารถแยกเนื้อหาส่งแยกตีพิมพ์ผลงานเฉพาะเจาะจงให้เหมาะสมกับวารสารได้ดังตัวอย่างข้างบน อีกทั้งยังทำให้ได้ข้อมูลที่มีความสำคัญต่อพื้นฐานทางเคมี และสร้างนักวิจัยของไทยเพื่อแข่งขันกับนักวิจัยด้านเดียวกันนี้กับนานาประเทศ ได้ยิ่งโดยเฉพาะกลุ่มงานวิจัยของเราเป็นกลุ่มแรกๆ ที่มีการศึกษาเรื่องนี้ อีกทั้งเมื่อพิจารณากับนานาประเทศผลงานของเราเองก็เริ่มต้นในเวลาที่ไม่ได้ห่างไกลกับต่างประเทศมากนัก ดังนั้นผู้ทำวิจัยคิดว่าจำเป็นอย่างยิ่งที่ควรจะต้องมีการสนับสนุนงานวิจัยเรื่องนี้ที่จะมีการศึกษาทั้ง ด้านการสังเคราะห์สาร จลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวทางความร้อนตามที่กล่าวมาก่อนหน้าเป็นอย่างยิ่ง

1.3 วัตถุประสงค์งานวิจัย (Objectives of the Research)

จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้มุ่งศึกษาการเตรียมสารใหม่ในกลุ่มโลหะสองชนิด ไดไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต $M_{0.5}A_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}nH_2O$ (เมื่อ M และA = Ca, Mn, Fe, Cu, Co, Ni, หรือ Zn) และศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนจากการสลายตัวจนได้สารกลุ่มใหม่อีกชนิดหนึ่ง คือสารกลุ่มโลหะผสมไซโคลเตตระฟอสเฟต $MnAP_4O_{12}$ โดยสารทั้งสองกลุ่มนี้มีการรายงานถึงประโยชน์ในการนำไปใช้หลาย ๆ ด้าน โดยปัจจัยหลักที่ผลต่อการนำไปใช้งาน ได้แก่ ลักษณะสีปรากฏ ขนาดอนุภาคเล็กสม่ำเสมอ ขนาดรูพรุน สมบัติทางความร้อน สมบัติทางแสงและสมบัติทางความเป็นแม่เหล็ก เป็นต้น ดังนั้นในการศึกษาครั้งนี้จึงแบ่งวัตถุประสงค์ออกเป็น 3 ข้อ คือ

1. สังเคราะห์สารโลหะสองชนิด ไดไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต $M_{0.5}A_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}nH_2O$ (เมื่อ M และ A = Ca, Mn, Fe, Cu, Co, Ni, หรือ Zn) ด้วยการตกตะกอนร่วมที่มีความสะดวกรวดเร็ว ประหยัดเวลา ค่าใช้จ่าย และไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสภาพแวดล้อม จากนั้นนำสารในกลุ่มโลหะสองชนิดไดโฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรตไปเผาที่อุณหภูมิค่าหนึ่ง จะได้ โลหะผสมไซโคลเตตระฟอสเฟส MAP_4O_{12} (เมื่อ M และ A = Ca, Mn, Fe, Cu, Co, Ni, หรือ Zn) ที่ใช้เป็นสีเคลือบเซรามิค
2. ตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform

Infrared (FT-IR), Scanning electron microscope (SEM), Thermogravimetry analysis (TG/DTG/DTA), UV-Vis near IR และ VSM

3. ศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนแบบจลนพลศาสตร์นอนไอโซเทอร์มอล

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย (The Scope of the Research)

1.4.1 เพื่อพัฒนาหลักการสังเคราะห์สาร $M_{0.5}A_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ 3 ตัว และอนุพันธ์ทางความร้อน MAP_4O_{12} อีก 3 ตัว อันเกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของสารตั้งต้นไดไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต

1.4.2 เพื่อตรวจสอบเอกลักษณ์ทางโครงสร้าง แลตติสพารามิเตอร์ ขนาดผลึกและตรวจสอบรูปแบบการสั่นพื้นฐานของหน่วยโครงย่อยภายในโครงสร้างโมเลกุลของสารที่เตรียมได้ทั้ง 6 ตัว

1.4.3 เพื่อตรวจสอบพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของไฮเดรต และตรวจสอบสัณฐานวิทยาของสารที่เตรียมขึ้นได้ทั้งหมด

1.4.4 เพื่อความเข้าใจเกี่ยวกับศาสตร์ทั้งจลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์การสลายตัวทางความร้อนของสาร $M_{0.5}A_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ ไปเป็น สารกลุ่ม MAP_4O_{12} เพื่อใช้เป็นข้อมูลสำหรับการใช้เตรียมสารผลิตภัณฑ์สุดท้ายของอนุพันธ์ทางความร้อนของตั้งต้น

1.5 ประโยชน์ที่ได้จากงานวิจัยนี้ (The Anticipated Outcomes)

จากงานวิจัยนี้เมื่อเสร็จสมบูรณ์ คาดว่าจะได้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์ ดังรายละเอียดต่อไปนี้

1.5.1 ได้ความรู้ความเข้าใจสำหรับการเตรียมสารแบบใหม่ ที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว และไม่เป็นอันตรายขณะเตรียม พร้อมกันนั้นยังได้สารใหม่และเก่าเกิดขึ้นมาอีก 6 ตัว และยังได้ข้อมูลทางด้านกายภาพและทางเคมีของสารทั้งหมดที่เตรียมขึ้นได้

1.5.2 ได้ความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับหลักการการสลายตัวทางความร้อนจากสารกลุ่มหนึ่งไปเป็นสารอีกกลุ่มโดยอาศัยศาสตร์ทางจลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งข้อมูลดังกล่าวจะเป็นประโยชน์ต่อการนำเอาผลิตภัณฑ์อนุพันธ์ทางความร้อนไปใช้ประโยชน์ทางอุตสาหกรรมในอนาคต

1.5.3 ได้เผยแพร่ผลงานตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ 10 เรื่อง และได้เผยแพร่ผลงานของสารที่เกี่ยวข้องในระบบที่ศึกษาไม่ต่ำกว่า 11 เรื่อง ได้รับเชิญเป็นวิทยากรบรรยายงานทางวิชาการและเป็นผู้ทรงคุณวุฒิพิจารณาบทความวิจัยในระดับนานาชาติ ไม่ต่ำกว่า 10 ครั้ง และ*ได้รับรางวัลนักวิทยาศาสตร์รุ่นใหม่ ปี 2553 จากมูลนิธิส่งเสริมวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีในพระบรมราชูปถัมภ์*

จากข้อมูลต่าง ๆ ที่ได้รับจากงานวิจัยนี้ ในอนาคตน่าจะมีส่วนที่จะถูกนำไปใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับการเลือกใช้สารที่ศึกษานี้ เพื่อใช้ในกระบวนการทั้งระดับภาคการศึกษาและระดับอุตสาหกรรม โดยอาจนำไปใช้ในด้านต่างๆ อาทิเช่น alloys, cements, ceramics, glasses, enamels, glazes, polymer and composite materials.

บทที่ 2 หลักการและทฤษฎี
(Methodology and Theory)

2.1 หลักการสังเคราะห์ (Synthesis method)

สารโลหะฟอสเฟตมีแหล่งที่มาสำคัญ 2 แหล่ง คือ เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ เรียกว่า แร่ฟอสเฟต และเกิดขึ้นจากฝีมือ มนุษย์ด้วยการสังเคราะห์ขึ้น โดยหน่วยย่อยของฟอสเฟตที่มักพบ คือ PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^{-}$, $P_2O_7^{4-}$ และ $P_4O_{12}^{4-}$ เป็นต้น สำหรับสารแร่ฟอสเฟตที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ จะเกิดผ่านกลไกที่เรียกว่า “กระบวนการเฟอร์โรลิซิส(Ferrolysis process)” โดยเกิดผ่านปฏิกิริยารีดักชันด้วยสภาวะความเป็น กรด เบส ระยะเวลาและอุณหภูมิที่เหมาะสม ส่วนใหญ่เกิดตะกอนโลหะฟอสเฟตที่มีความสามารถละลายน้ำได้น้อยมาก เช่น $MnPO_4•H_2O$, $FePO_4•2H_2O$, $AlPO_4•2H_2O$, $MgHPO_4•2H_2O$, $MnHPO_4•3H_2O$, $CaHPO_4•2H_2O$, $Mn_3(PO_4)_2•3H_2O$, $Fe_3(PO_4)_2•3H_2O$, $Fe_3(PO_4)_2•8H_2O$ และ/หรือ $Mg_3(PO_4)_2•8H_2O$ โดยจะเกิดจากการตกตะกอนระหว่างปุ๋ยฟอสเฟตที่มาจากการใส่ปุ๋ยของเกษตรกรและแร่ธาตุโลหะที่เป็นองค์ประกอบภายในดินเองที่สภาวะที่เป็นกรดหรือเบสที่เหมาะสม เมื่อเกิดตะกอนแล้วทำให้ดินแข็ง เกิดภาวะเสื่อมโทรม ส่งผลให้พืชไม่สามารถดูดซับธาตุอาหารดังกล่าวไปใช้ประโยชน์ได้

สำหรับสารโลหะฟอสเฟตที่เกิดจากการสังเคราะห์ขึ้นจากฝีมือมนุษย์นั้น มีทั้งการเตรียมสารที่มีอยู่แล้วในธรรมชาติหรือเตรียมสารโลหะฟอสเฟตชนิดใหม่ๆ ขึ้นมาเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ทั้งภาคการศึกษาและระดับภาคอุตสาหกรรม โดยเทคนิคการเตรียมสารโลหะฟอสเฟตนั้นมีหลายเทคนิค อาทิ เช่น หลักการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอล(hydrothermal method) หลักการเตรียมแบบสภาวะของแข็ง (solid state method) หลักการเตรียมแบบโซล-เจล(sol-gel method) หลักการเตรียมด้วยตัวกลาง (media method) หลักการเตรียมโครเวฟ(microwave) หลักการเตรียมแบบสภาวะอุณหภูมิสูง(high thermal method) หลักเตรียมแบบการตกตะกอน(precipitation method) และ หลักการเตรียมแบบการตกตะกอนร่วม (co-precipitation method) จากหลักการเตรียมที่ต่างกันนั้น พบว่าก่อให้เกิดสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีของสารที่ต้องการตัวหนึ่งๆ นั้นมีความแตกต่างกัน และยังพบว่าสภาวะตัวแปรการเตรียม เช่น อุณหภูมิ เวลา ความเป็นกรดและเบสและสารตั้งต้น จะแตกต่างกันขึ้นกับเทคนิคของการเตรียม

การเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอล(hydrothermal method) มีหลักการง่ายๆ คือ การผสมสารตั้งต้นที่ประกอบไปด้วยสารโลหะ ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารในกลุ่มโลหะออกไซด์(metal oxide) สารแหล่งของฟอสฟอรัส ได้แก่ H_3PO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, KH_2PO_4, K_2HPO_4, $NH_4H_2PO_4$ และ $(NH_4)_2HPO_4$ และสารสุดท้ายคือน้ำ โดยผสมตามสัดส่วนโมลของสาร ขึ้นอยู่กับสารโลหะฟอสเฟตที่ต้องการ จากนั้นบรรจุในอุปกรณ์ ปิดสนิท นำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิสูงค่าที่เหมาะสม พร้อมกำหนดระยะเวลา

การเตรียมแบบใช้สภาวะตัวกลาง(media synthetic method) ซึ่งส่วนใหญ่จะใช้สารตั้งต้นผสมกันในตัวกลางที่ไม่ใช่น้ำ อาจเป็นแอลกอฮอล์ สารโพลิเมอร์หรือสารโปรตีน เป็นต้น เมื่อผสมแล้วอาจทำให้ตกตะกอน อาจใช้สภาวะอุณหภูมิ หรือ สภาพกรดหรือเบส ก็จะได้สารโลหะฟอสเฟตที่ต้องการ

การเตรียมแบบตกตะกอน(precipitation) กระบวนการง่ายๆ คือเตรียมสารตั้งต้นให้เป็นสารละลายความเข้มข้นตามที่ต้องการ จากนั้นหาสารที่ทำให้เกิดตะกอน ส่วนใหญ่ สารโลหะฟอสเฟตจะตกตะกอนในสภาพความเป็นกรดหรือเบสต่างกัน ดังนั้นตัวทำให้เกิดตะกอนจึงมัก เป็นสารที่เป็นกรดแก่หรือเบสแก่ เช่นการเตรียม $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$จากระบบสารตั้งต้น 0.1 M $MnCl_2 \cdot 4H_2O$+0.1 M H_3PO_4 ที่ pH =7ด้วย 0.1 M NaOH

หลักการเตรียมแบบการตกตะกอนร่วม (co-precipitation method) สำหรับงานวิจัยนี้ความพยายามนำสารโลหะมากกว่าสองชนิด เข้าไปอยู่ในตำแหน่งแลตติสภายในโครงสร้างสารโลหะฟอสเฟต ทำให้เกิดสารประกอบตัวใหม่ที่เรียกว่า ทวิโลหะฟอสเฟต(binary metal phosphates) หลักการเหมือนกับการตกตะกอนแบบธรรมดา คือเตรียมสารละลายโลหะสองชนิด แล้วนำไปผสมกับแหล่งฟอสฟอรัส แล้วปรับความเป็นกรดหรือเบสให้เหมาะสม เพื่อให้เกิดตะกอนขึ้น ตัวอย่างเช่นการเตรียม $Mn_{1-x}Mg_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ จากระบบสารตั้งต้น 0.1M $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ + 0.1M $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + 0.1M H_3PO_4 ที่ pH =7 ด้วย 0.1M NaOH โดยสัดส่วน x เปลี่ยนแปลงตามสูตรสารทวิโลหะฟอสเฟตตามที่ต้องการ

สำหรับงานวิจัยนี้ เลือกใช้เทคนิคการเตรียมแบบการตกตะกอนร่วมในปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous co-precipitation) โดยได้ประยุกต์ใช้สารตัวกลางสำหรับการตกตะกอน ซึ่งเลือกใช้สารที่เป็นมิตรและช่วยลดกลไกปฏิกิริยาที่รุนแรงในระหว่างการเตรียม คือใช้อะซิโตนหรือแอลกอฮอล์ร่วมกับน้ำส่วนสารตั้งต้นของโลหะก็เลือกใช้สารโลหะแหล่งต่างกัน คือโลหะซัลเฟต โลหะออกไซด์ โลหะคาร์บอเนต โลหะไนเตรท โลหะแฮไลด์ โลหะอะซิเตรท หรืออื่นๆ แล้วนำมาผสมกับตัวกลางแล้วค่อยเติมสารที่เป็นแหล่งฟอสเฟต แล้วปล่อยให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้น จะสังเกตมีตะกอนตามสีของโลหะที่ต้องการ แล้วค่อยนำไปแยกตะกอนและของเหลวออกจากกัน สำหรับตัวอย่างปฏิกิริยา คือ

$$MnCO_3 \cdot H_2O + CuCO_3 \cdot H_2O + 2H_3PO_4 \xrightarrow{\text{Acetone, room temp.}} Mn_{1-x}Co_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O + 2HCO_3^-(g) \qquad (2.1)$$

จากปฏิกิริยาเคมีข้างต้น ความสัมพันธ์เรื่องปริมาณสารสัมพันธ์จะถูกนำมาประยุกต์ใช้ เพื่อใช้ในการคำนวณหา ปริมาณสารตั้งต้นที่ต้องใช้ในการเตรียมสารผลิตภัณฑ์ และคำนวณหาร้อยละผลผลิตที่ได้จากการเตรียมทุกครั้งและเมื่อเตรียมสารที่เป็นระบบทวิโลหะฟอสเฟตเรียบร้อยแล้ว ต้องนำมาตรวจสอบหาองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ภายในสูตร โดยหากเป็นธาตุโลหะจะใช้เทคนิคการตรวจวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิคการดูดซับโลหะด้วย Atomic absorption spectrophotometer และตรวจวิเคราะห์หาปริมาณฟอสฟอรัส ด้วยเทคนิคการตรวจสอบสีของหลักการฟอสฟอดมลิบเดต ด้วยเครื่อง UV spectrophotometer ส่วนการวิเคราะห์หาปริมาณจำนวนโมลของน้ำภายในโครงสร้าง ตรวจด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อน

2.2 เอกลักษณ์ของสารและเทคนิคการตรวจสอบ(Characteristic materials and Identification method)

2.2.1 หลักการวิเคราะห์เชิงความร้อนและพฤติกรรมทางความร้อนของสาร

การวิเคราะห์เชิงความร้อนเป็นกลุ่มเทคนิควิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีเพื่อติดตามพฤติกรรมของตัวอย่างเมื่อเวลาหรืออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป ด้วยการควบคุมจากโปรแกรมอุณหภูมิ โปรแกรมอุณหภูมิอาจเกี่ยวกับการทำให้ร้อนขึ้นหรือการทำให้เย็นลงในอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิคงที่หรือเรียกว่า "อัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิคงที่"

การวิเคราะห์เชิงความร้อนของตัวอย่างปกติแล้ว ตัวอย่างจะอยู่ในสถานะ ของแข็ง ลักษณะเอกลักษณ์หลักของสารสถานะของแข็งคือ การจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของอะตอม โมเลกุล หรือไอออนต่างๆ ภายในโครงสร้าง เมื่อตัวอย่างของแข็งได้รับความร้อนในสภาพบรรยากาศเฉื่อยต่อปฏิกิริยา ส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ในระดับโมเลกุล อะตอม หรือ ไอออนเพิ่มขึ้น นำไปสู่การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก sintering การหลอมเหลว หรือการทำให้บริสุทธิ์ ของแข็งบางชนิดอาจสลายตัวเกิดเป็นโมเลกุลย่อย กลายเป็นของแข็งชนิดใหม่ เกิดจากบางส่วนที่ระเหยกลายเป็นไอ ออกไปที่อุณหภูมิเหมาะสมหนึ่งๆ สารบางชนิดอาจมีการสลายตัวจากการระเหยกลายเป็นไอขององค์ประกอบได้หลายส่วนย่อย ทำให้เกิดโมเลกุลย่อยชนิดใหม่หลายตัว สำหรับของแข็งสมบูรณ์แบบที่ 0 K องค์ประกอบย่อยคือ อะตอม โมเลกุล หรือไอออน มีแรงยึดเหนี่ยวอย่างเป็นระเบียบในสามมิติที่สมบูรณ์แบบด้วยอันตรกิริยาทางพันธะเคมี เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ ก่อให้เกิดพลังงานความร้อนส่งผลให้เพิ่มการสั่น และการหมุนขององค์ประกอบย่อยโครงสร้าง โดยการเคลื่อนที่เหล่านี้ เป็นการเคลื่อนที่แบบสุ่ม และจะขึ้นอยู่กับชนิดขององค์ประกอบนั้น ๆ

เมื่อของแข็งชนิดหนึ่งได้รับความร้อน แอมปลิจูดการสั่นขององค์ประกอบในตำแหน่งแลตติสจะเพิ่มขึ้น จนกระทั่งถึงอุณหภูมิที่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่อาจจะเกิดขึ้น คือ

1. การเปลี่ยนแปลงวัฏภาค(Phase transition) เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ขององค์ประกอบกลายเป็นสารที่มีความเสถียรมากกว่าสารเริ่มต้น

$$A(s, \text{โครงสร้าง } 1) \rightarrow A(s, \text{ โครงสร้าง } 2) \qquad (2.2)$$

กระบวนการเกิดได้ทั้งดูดและคายความร้อน โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร

2. การหลอมเหลว(Melting) เมื่อสารได้รับความร้อนที่มากพอ แรงดึงดูดภายในโครงสร้างจะไม่เพียงพอที่จะรักษาสภาพของแข็งไว้ ทำให้ของแข็งสูญเสียความเป็นระเบียบกลายเป็นของเหลว ของแข็งบางชนิดอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงของแข็งไปเป็นของเหลวหลายขั้นตอน สารอินเตอร์มีเดียตที่เกิดขึ้น เรียกว่า ของแข็งกึ่งเหลว(liquid crystals)

$$A(s) \rightarrow A(l) \qquad (2.3)$$

เกิดกระบวนการแบบดูดร้อน โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร

3. การระเหย(sublimation) เมื่อพลังงานจลน์ขององค์ประกอบย่อยเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโดยตรงต่อความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้าง ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของแข็งกลายเป็นแก๊ส โดยปราศจากอินเตอร์มีเดียตในสถานะของเหลว

$$A(s) \rightarrow A(g) \quad (2.4)$$

เกิดกระบวนการแบบดูดร้อน และมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารเกิดขึ้น

4. การสลายตัวทางความร้อน(Thermal decomposition) เมื่อแรงยึดเหนี่ยวพันธะของโมเลกุลหรือไอออนที่เป็นองค์ประกอบย่อยอ่อนมากกว่าแรงยึดเหนี่ยวอะตอม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้เกิดการจัดเรียงพันธะขึ้นใหม่และเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่ที่ต่างจากสารตั้งต้น ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า การสลายตัวทางความร้อน หรือ crytolysis

$$A(s) \rightarrow B(s) + \text{gas or gases} \quad (2.5)$$

กระบวนการเกิดได้ทั้งดูดและคายความร้อนโดยมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารที่ระเหยออกไปเป็นไอ

เทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อนหลัก

1. การวิเคราะห์เทอร์โมแกวิเมทรี (Thermogravimetry analysis) เป็นเทคนิคที่พิจารณากระบวนการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตั้งต้นที่เป็นฟังก์ชั่นของเวลา อุณหภูมิและสภาวะแวดล้อมอื่นๆ ที่สร้างขึ้นจากเครื่องมือ โดยเมื่อให้ความร้อนแก่สาร ในสภาวะของแก๊สที่เหมาะสม ณ เวลาผ่านไป สารของแข็งจะได้รับอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการสั่น หรือการหมุนขององค์ประกอบย่อยภายในโครงสร้างเริ่มต้น จนกระทั่งทำให้แรงยึดเหนี่ยวพันธะเกิดสภาวะเครียด แล้วไม่เสถียร ทำให้เกิดการจัดเรียงทางโครงสร้างใหม่ จึงทำให้มีองค์ประกอบย่อยโมเลกุล หรือไอออน บางส่วน ระเหย หรือสลายออกไป ทำให้เกิดการสูญหายของมวลเกิดขึ้น โดยมวลที่หลงเหลืออยู่จะเป็นสารใหม่ที่มีความเสถียรมากกว่าสารตั้งต้น และในส่วนมวลของสารที่หายไป จะเท่ากับจำนวนโมลของโมเลกุลหรือไอออนที่หลุดออกไป หากนำมาคำนวณตามหลักปริมาณสารสัมพันธ์ของ “กฎทรงมวล” ก็จะสามารถระบุชนิดสารที่หลงเหลือและโมเลกุลหรือไอออนที่หลุดออกไปได้

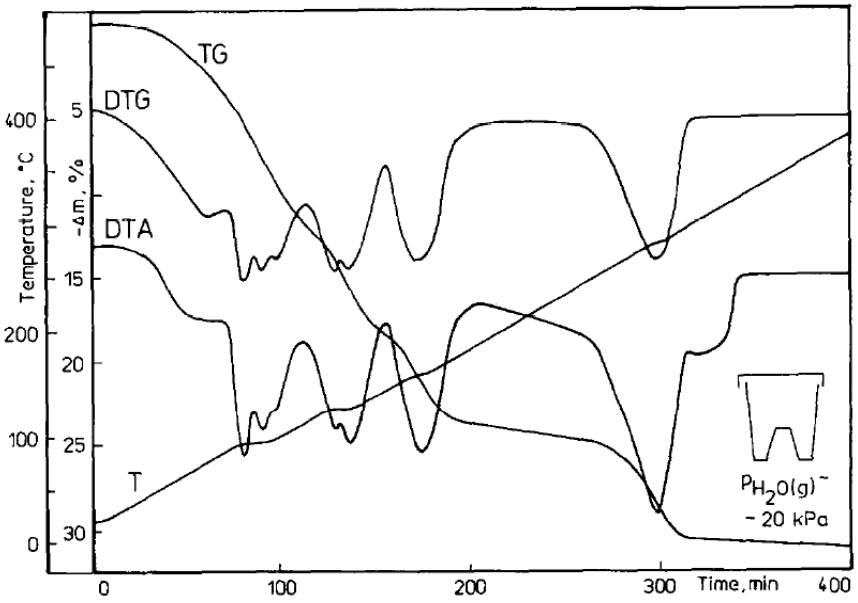
2. เดริเวทีพเทอร์โมกราวิเมทรี(Derivative Thermogravimetry, DTG) เป็นการวัดอัตราเร็ว (Rate) ของการสูญเสียมวล(Mass loss, dm/dt) เทียบกับอุณหภูมิ T โดยเทคนิคนี้ เป็นการนำเอาข้อมูล TG มาทำการ ดิฟ (dif.) ดังนั้นเทอร์โมแกรมของ DTG จะเกิดพีคที่สอดคล้องกับเส้นกราฟของ TG โดยตำแหน่งพีค DTG จะตรงกับตำแหน่งจุดศูนย์กลางการสูญเสียมวลของเส้นกราฟ TG หากเทอร์โมแกรม TG แสดงการสูญเสียมวลหลายขั้นตอน เส้นกราฟเทอร์โมแกรม DTG ก็จะแสดงพีคหลายพีคสอดคล้องกับเส้นกราฟเทอร์โมแกรม TG หรือแม้ TG แสดงการสูญเสียมวลเพียงขั้นตอนเดียว แต่พีค DTG มีหลายพีค นั่นแสดงว่า ลักษณะการสลายตัวทางความร้อนของสารนั้น เกิดจากการหลุดออกของโมเลกุลหรือไอออน ที่แตกต่างกัน หรืออาจจะเหมือนกันแต่อยู่ในตำแหน่งที่มีสิ่งแวดล้อมโครงสร้างต่างกัน ทำให้มีพลังงานยึดเหนี่ยวทางโครงสร้างแข็งแรงหรืออ่อนมากน้อยต่างกัน เมื่อได้รับพลังงานความร้อนจึงทำให้เกิดการหลุดหรือสลายตัวออกไปที่สภาวะอุณหภูมิต่างกัน

3. ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มัลอะนาลิซิส(Differential Thermal Analysis, DTA) เป็นเทคนิคที่วิเคราะห์ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิของตัวอย่างกับสารอ้างอิง โดยวัดได้จากโปรแกรมอุณหภูมิ เหตุการณ์ที่เกิดขึ้นจะเกี่ยวข้องกับความร้อนที่ดูดเข้าไปหรือคายออกมาจากสารตัวอย่าง เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ หรือเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างที่นำมาให้ความร้อนด้วย

อัตราสม่ำเสมอ โดยเทอร์โมแกรม DTA จะเกิดได้ทั้งพีคที่เป็นกระบวนการดูด(endothermic) หรือคายความร้อน(exothermic) ซึ่งพื้นที่ใต้พีคจะเกี่ยวข้องกับค่าพลังงานการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี(ΔH) ของแต่ละขั้นตอนที่เกิดขึ้น ตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพซึ่งเป็นกระบวนการดูดความร้อน ได้แก่ การหลอมเหลว การระเหย การระเหิด เป็นต้น การเกิดปฏิกิริยาเคมีต่างๆ อาจเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนหรือปฏิกิริยาดูดความร้อนจะขึ้นกับชนิดของปฏิกิริยา

4. ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาโลลิเมทรี(Differential Scanning Calorimetry, DSC) เป็นเทคนิคที่วิเคราะห์ที่ควบคุมให้อุณหภูมิของสารตัวอย่างและสารอ้างอิงเท่ากัน โดยการติดตามอัตราการไหลของความร้อนระหว่างสารตัวอย่างกับสารอ้างอิง ที่ทำให้อุณหภูมิแตกต่างกันขึ้น เหตุการณ์ที่เกิดขึ้นจะคล้ายกันกับผลที่ได้จากเทคนิค DTA คือ กระบวนการที่สารตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนแปลงจะสามารถระบุ ด้วย เทอร์โมแกรม DSC ที่เกิดได้ทั้งพีคที่เป็นกระบวนการดูด(endothermic) หรือคายความร้อน(exothermic) และพื้นที่ใต้พีคจะเกี่ยวข้องกับค่าพลังงานการเปลี่ยนแปลง เอนทาลปี(ΔH) ของแต่ละขั้นตอนที่เกิดขึ้น

สำหรับงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสารในกลุ่มทริโลหะไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต มีสูตรทั่วไปคือ $M_{0.5}A_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}nH_2O$ (เมื่อ M หรือ A = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Ni หรือ Zn; 0<n<1) การศึกษาการวิเคราะห์เชิงความร้อนของสารในกลุ่มนี้ มีกลุ่มวิจัยต่างๆ ให้ความสนใจ ดังนี้



รูปที่ 2.1 เทอร์โมแกรม TG/DTG/DTA ของสาร $Co_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}3H_2O$ ในอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 1 $^{o}C\ min^{-1}$ ของสภาวะบรรยากาศ (Trojan & Bradová)

กลุ่มวิจัย Trojan และคณะ(1990) ได้มีการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยหลักการTG/DTG/DTA อาทิเช่นสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$, $Co_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}3H_2O$, $Co_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$, $Cu_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$, $Zn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$, $Zn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$, และ $Mn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}4H_2O$ โดยตัวอย่างเทอร์โมแกรมของการสลายตัวทางความร้อนดังแสดงใน**รูปที่ 2.1** เป็นเทอร์โมแกรม TG/DTG/DTA ของสาร

$Co_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}3H_2O$ ในอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 1 $^{o}C\ min^{-1}$ ของสภาวะบรรยากาศ จาก**รูปที่ 2.1** Trojan และคณะ ได้สรุปกลไกการสลายตัวทางความร้อนของสารดังกล่าวนี้ เป็น 5 กลไกย่อย สอดคล้องกับกับจำนวนพีคของ DTG และ DTA ในขณะมวลที่หายไปสอดคล้องกับจำนวนโมลของน้ำที่หลุดออกในแต่ละกลไก ปฏิกิริยาทั้งห้าแสดงดังด้านล่าง

$$Co_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}3H_2O \longrightarrow Co_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}2.5H_2O + 0.5H_2O \quad (120\text{-}135\ ^{o}C) \quad (2.6)$$

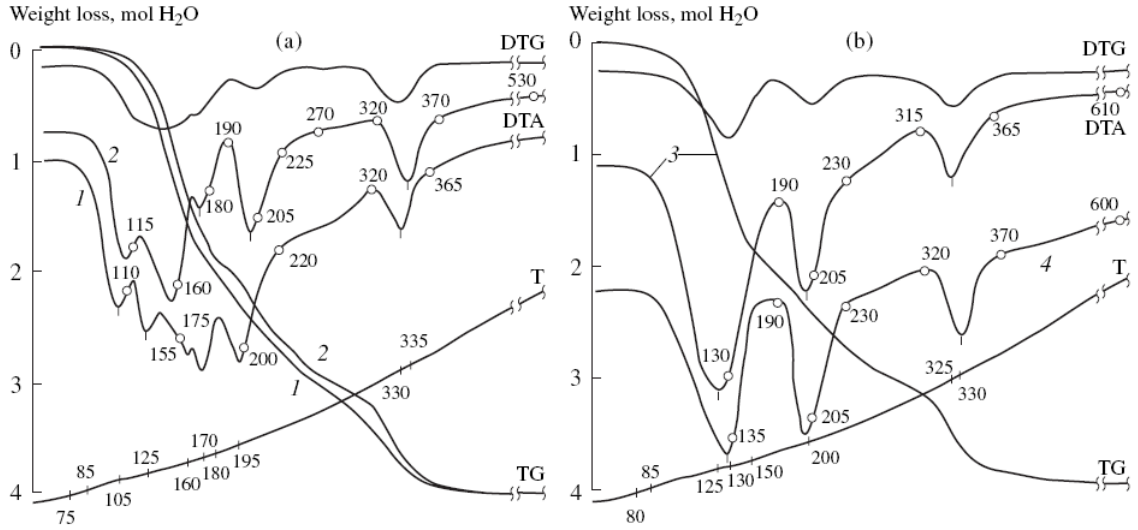
$$Co_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}2.5H_2O \longrightarrow Co_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}1.5H_2O + H_2O \quad (135\text{-}150\ ^{o}C) \quad (2.7)$$

$$Co_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}1.5H_2O \longrightarrow Co_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2 + 0.5H_2O \quad (150\text{-}195\ ^{o}C) \quad (2.8)$$

$$Co_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2 \longrightarrow Co_{0.5}Mg_{0.5}(H_2P_2O_7)_2 + H_2O \quad (200\text{-}340\ ^{o}C) \quad (2.9)$$

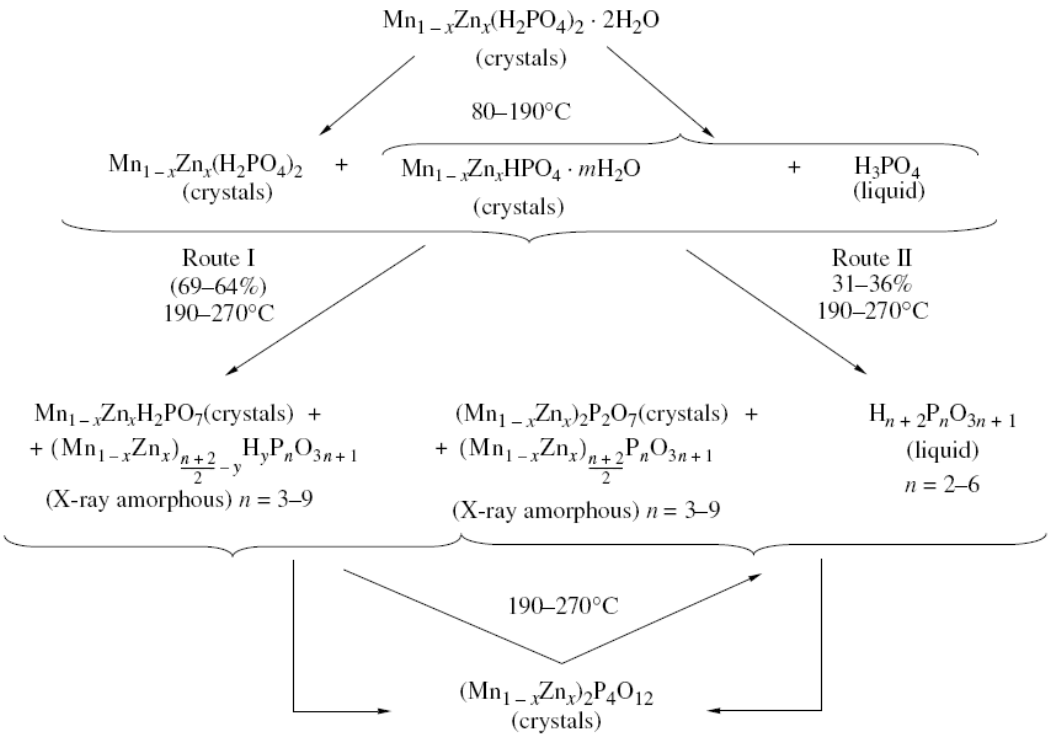
$$Co_{0.5}Mg_{0.5}(H_2P_2O_7)_2 \longrightarrow Co_{0.5}Mg_{0.5}(H_2P_2O_7)_2 + H_2O \quad (340\text{-}440\ ^{o}C) \quad (2.10)$$

กลุ่มวิจัย Antraptseva และคณะ(2007) ได้อธิบายการสลายตัวทางความร้อนของสารทวิโลหะของ $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2{\cdot}n2H_2O$ เมื่อ x = 0.25, 0.50 และ 0.75 ตัวอย่างเทอร์โมแกรมของสารกล่าวแสดงไว้ใน**รูปที่ 2.2**



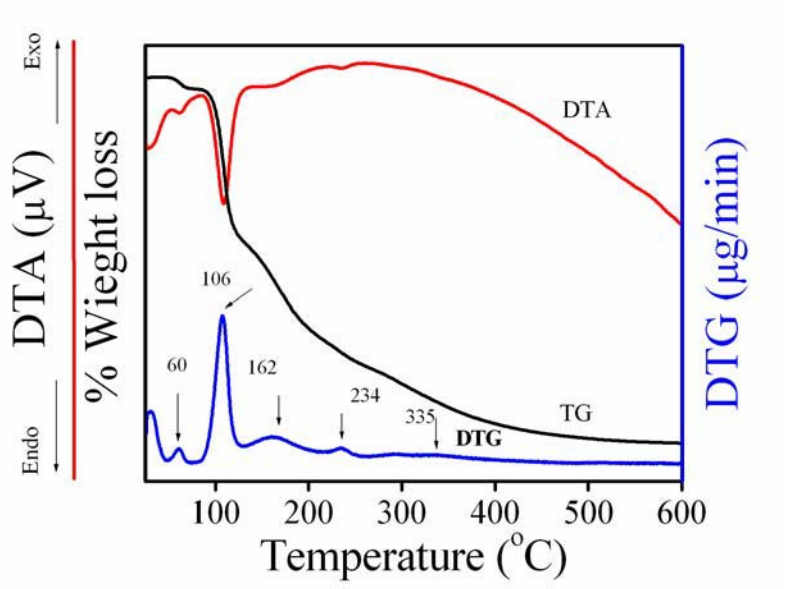
รูปที่ 2.2 เทอร์โมแกรม TG/DTG/DTA ของสาร $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2{\cdot}n2H_2O$ เมื่อ x = 0.25(1), 0.50(2) และ 0.75(3) บันทึกที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2.5 $^{o}C\ min^{-1}$ (Antraptseva และคณะ, 2007)

จาก**รูปที่ 2.2** กลุ่มวิจัยนี้ได้สรุปกลไกย่อยของการสลายตัวทางความร้อนของสารที่ศึกษานี้ ได้ดังนี้ แผนภาพ**รูปที่ 2.3**



รูปที่ 2.3 แผนภาพกลไกการสลายตัวทางความร้อนของสาร $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot n2H_2O$ เมื่อ x = 0.25, 0.50 และ 0.75 สอดคล้องกับ**รูปที่ 2.2** (Antraptseva และคณะ, 2007)

สุดท้าย กลุ่มวิจัย Boonchom และคณะ(2008-ปัจจุบัน) ได้วิเคราะห์ทางความร้อนของสารทริโลหะกลุ่มนี้บางตัวได้แก่ $n_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$, $Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Mn_{0.5}Cu_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ เทอร์โมแกรมของสารทั้งสามตัวดังแสดงใน**รูปที่ 2.4**



รูปที่ 2.4 เทอร์โมแกรม TG/DTG/DTA ของสาร $Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ บันทึกในอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 $^{\circ}C\ min^{-1}$ ในสภาพบรรยากาศ (Boonchom และคณะ, 2008)

จาก**รูปที่ 2.4** กลุ่มวิจัย Boonchom และคณะ (2008-ปัจจุบัน) สรุปกลไกการสลายตัวทางความร้อนได้ของสารนี้ได้ 5 กลไก ดังปฏิกิริยาข้างล่าง

$$Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}2H_2O \longrightarrow Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}H_2O + H_2O \quad (2.11)$$

$$Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}H_2O \longrightarrow Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2 + H_2O \quad (2.12)$$

$$Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2 \longrightarrow Mn_{0.5}Co_{0.5}H_2P_2O_7 + H_2O \quad (2.13)$$

$$Mn_{0.5}Co_{0.5}H_2P_2O_7 \longrightarrow 1/2\ MnCoP_4O_{12} + H_2O \quad (2.14)$$

จากงานวิจัยที่ผ่านมา ที่ได้มีการศึกษาวิเคราะห์ทางความร้อน เพื่อระบุกลไกปฏิกิริยาการสลายตัว และจำนวนโมลของน้ำที่สูญหาย ทำให้ทราบจำนวนโมลน้ำในโครงผลึกของสาร และทราบอนุพันธ์ทางความร้อนของสารในกลุ่มนี้ว่า เป็นสารอีกกลุ่มคือ โลหะไซโคลเตตระฟอสเฟต($P_4O_{12}^{4-}$) โดยสามารถสรุปกลไกการสลายตัวทางความร้อนทั่วไป คือ *ปฏิกิริยาการสูญเสียน้ำในผลึก(dehydration reaction) จำนวน n โมล เมื่อ n คือ จำนวนโมลของน้ำ และปฏิกิริยาการสูญเสียน้ำจำนวน 2 โมล เนื่องการสลายตัวของไอออนไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (deprotonated hydrogenphosphate reaction) แล้วเกิดการควบรวมกันของฟอสเฟต (polycondensation) ทั้ง 2 ปฏิกิริยาเขียนเป็นสมการการสลายตัวทางความร้อนโดยทั่วไป ดังสมการด้านล่าง*

$$M_{1-x}A_x(H_2PO_4)_2{\bullet}nH_2O \longrightarrow M_{1-x}A_x(H_2PO_4)_2 + nH_2O \quad (2.15)$$

$$M_{1-x}A_x(H_2PO_4)_2 \longrightarrow 1/2M_{2-y}A_yP_4O_{12} + 2H_2O \quad (2.16)$$

เมื่อ M และ A คือ Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Cd; $0 < n < 4$, $0 < x < 1$, $0 < y < 2$

สำหรับสารในกลุ่ม $M_{1-x}A_x(H_2PO_4)_2{\bullet}nH_2O$ นี้จะมีสมบัติทางความร้อน คือ กลไกการสลายตัวทางความร้อน รูปแบบการสลายตัว ที่อาจมีหลายกลไกที่ซับซ้อนหรือมีกลไกเดี่ยว ขึ้นอยู่กับพฤติกรรมเฉพาะของสารโลหะนั้น แต่ถึงแม้จะเป็นสารโลหะชนิดเดียวกัน แต่ถ้าหากเตรียมหรือได้มาด้วยกระบวนการต่างกัน ก็ส่งผลต่อพฤติกรรมทางความร้อนให้มีรูปแบบกลไกต่างกันไปด้วยเช่นเดียวกัน (Boonchom และคณะ,2006, 2007)

2.2.2 หลักการวิเคราะห์โครงสร้างและลักษณะโครงสร้างของสาร

เทคนิคการวิเคราะห์โครงสร้างของสาร คือเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เรย์ โดยรังสีเอ็กซ์ (X-rays) เป็นสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงหนึ่ง มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.1–100 Å หรือ 0.01–10 nm แต่ที่ใช้ในทางเคมีวิเคราะห์จะอยู่ในช่วง 0.07–0.2 nm โดยการเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอ็กซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น เกิดการเปล่งแสงบางชนิด(Emission) การดูดกลืน(Absorption) การกระเจิง(Scattering) หรือเกิดการเลี้ยวเบน(Diffraction) เป็นต้น

ปรากฏการณ์เหล่านี้เป็นลักษณะเฉพาะ(Characteristic) ของแต่ละสารที่สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้ดังนี้คือ

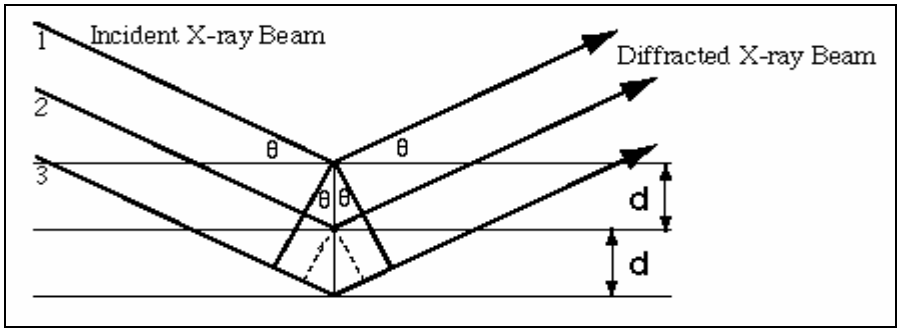
1.ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในสาร(Elemental analysis) ทั้งในเชิงคุณภาพ (Qualitative)

2.ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์(Electronic structure) ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี(Chemical bonding)

3.ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก(Crystal structure)หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์(X-Ray Diffraction)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction)

รังสีเอ็กซ์เกิดขึ้นได้จากการระดมยิง(Bombard) วัตถุ เช่น โลหะหรือสารประกอบ เป็นต้น ด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง เช่น ลำอิเล็กตรอน โปรตอน หรือ โฟตอน (รังสีเอ็กซ์ หรือรังสีแกมมา) อิเล็กตรอนของอะตอมที่ประกอบอยู่ในวัตถุนั้น เมื่อถูกระดมยิง ทำให้อิเล็กตรอนในเชลล์(shell) ในหลุดออกมา เมื่อเกิดที่ว่างขึ้นอิเล็กตรอนจากเชลล์นอกซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ การตกกระทบของรังสีเอ็กซ์ที่ผิวหน้าของผลึกทำมุม θ กับผิวหน้าผลึก และรังสีเอ็กซ์ส่วนที่เหลือเกิดการทะลุทะลวงต่อไป ดังแสดงใน**รูปที่ 2.5**



รูปที่ 2.5 การเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ผิวหน้าของผลึก

การเลือกใช้วิธีการเก็บข้อมูลการเลี้ยวเบนขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง ซึ่งแต่ละวิธีมีข้อได้เปรียบเสียเปรียบ รวมทั้งความเหมาะสมกับลักษณะงานที่แตกต่างกันออกไป โดยจะแบ่งออกเป็น 2 เทคนิค ตามลักษณะของสาร ดังนี้

1. เทคนิคการเลี้ยวเบนสำหรับผลึกเดี่ยว(Single Crystal X-Ray Diffraction Technique)

ผลึกที่ใช้ในการศึกษาโดยเทคนิคนี้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว ซึ่งหมายถึง ของแข็งที่ภายในมีการจัดเรียงตัวของอะตอมอย่างเป็นระเบียบและมีรูปแบบการจัดเรียงตัวแบบเดี่ยวเท่านั้น ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาโดยวิธีนี้จะนำไปใช้หาโครงสร้าง

2. เทคนิคการเลี้ยวเบนสำหรับผง(X-Ray Powder Diffraction Technique)

เป็นเทคนิคในการศึกษาผลึกที่ไม่สามารถเลี้ยงผลึกให้เป็นผลึกเดี่ยวที่มีขนาดเหมาะสมกับการเก็บข้อมูลด้วยเทคนิคสำหรับผลึกเดี่ยวได้ แม้ว่าสารที่กำลังศึกษาอยู่สามารถตกผลึกเดี่ยวได้ แต่ถ้าต้องการข้อมูลที่เพียงแสดงเอกลักษณ์(Identification) ของสารเท่านั้นสามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ เพราะเป็นเทคนิคที่ทำ

ได้ง่าย สะดวกและรวดเร็ว และเทคนิคนี้ยังมีประโยชน์ในการหาข้อมูลเบื้องต้น เช่น ขนาด รูปร่างของหน่วยเซลล์ และสมมาตร เป็นต้น เพื่อเป็นข้อมูลเสริมร่วมกับวิธีการอื่นๆ นำไปสู่ข้อมูลที่สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น เทคนิคการเลี้ยวเบนสำหรับผงมีวิธีการบันทึกข้อมูลที่แตกต่างกัน 2 แบบคือ

2.1 Debye-Scherrer powder camera

เป็นกล้องสำหรับบันทึกแพทเทิร์นการเลี้ยวเบน(diffraction pattern) ของสารในรูปของตัวอย่างที่เป็นผลึกที่มีรูปร่างเป็นสมมาตรสูงๆ (polycrystalline sample) หรือตัวอย่างที่เป็นผง (powder sample) โดยรัศมีของกล้องมีค่าที่แน่นอนเท่ากับ 57.4 มิลลิเมตร และมุมที่รังสีเอ็กซ์กระทำกับจุดศูนย์กลางของกล้อง เท่ากับ 2θ การสะท้อนของระนาบหนึ่งๆ จะเกิดขึ้นได้ ภายใต้สภาวะที่แน่นอนเท่านั้น คือ สภาวะที่เป็นไปตามสมการของแบรกก์ (Bragg's equation)

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \qquad (2.17)$$

และการสะท้อน (reflection) ที่เกิดขึ้นจะบันทึกบนแผ่นฟิล์ม (photographic film) ซึ่งเกิดจากการหักเหกระจาย (scattering) จากแถวของอะตอมใน 3 มิติ แบบเสริมกัน ถ้าชุดของระนาบในผลึกใดทำมุมกับรังสีที่ตกกระทบได้พอเหมาะตามสมการของแบรกก์ ก็จะให้การสะท้อนที่ชัดเจนบนแผ่นฟิล์ม เนื่องจากระนาบเดียวกันนี้มีมากมายและมีอยู่ทุกทิศทาง ทำให้เกิดการสะท้อนเป็นรูปทรงกรวยตกกระทบบนแผ่นฟิล์ม และเนื่องจากมีชุดของระนาบ hkl ที่ต่างกันหลายชุด จึงทำให้เกิดอนุกรมรูปทรงกรวยของแสงซ้อนกันอยู่หลาย ๆ ชั้น ซึ่งวงในจะมีค่า θ ต่ำกว่าวงนอก เมื่อคลี่แผ่นฟิล์มออกจะปรากฏความเข้มของการสะท้อน hkl ต่างๆ เป็นส่วนของวงกลมหลายๆ เส้นบนแผ่นฟิล์ม และวงกลม 1 วงจะแสดงถึงชุดของระนาบชนิดเดียวกัน 1 ชุด ที่กระจายอยู่หลายๆ ทิศทาง จากตำแหน่งของการสะท้อนและความเข้มที่วัดได้สามารถนำไปหาขนาดและชนิดของหน่วยเซลล์ได้

2.2 Powder diffractometer

ใช้บันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารตัวอย่างที่อยู่ในรูปผง หรืออยู่ในรูปที่เป็นแผ่นฟิล์ม ลักษณะของการบันทึกรังสีเอ็กซ์จะเกิดโดย ฐานที่มีสารตัวอย่างวางอยู่จะหมุนได้ หรือเครื่องบันทึกหมุนได้ หรือหมุนทั้งสองอย่าง โดยจะหมุนแค่ครึ่งวงกลม สำหรับเครื่องบันทึกจะหมุนทวนเข็มนาฬิกาเสมอ ซึ่งหมุนไปพร้อมกับเครื่องตรวจวัดขณะตรวจวัด (หมุนทวนเข็มนาฬิกา) แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์จะทำมุม $\theta = 1.5^{\circ}$ ในการบันทึกสารตัวอย่างนั้นจะทำการวางตัวอย่างติดกับแท่นวางตัวอย่าง ซึ่งหมุนไปพร้อมกับเครื่องตรวจวัดขณะตรวจวัด (หมุนทวนเข็มนาฬิกา) แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์จะทำมุม θ กับสารตัวอย่าง reflection beam ค่า θ ที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นำไปหาค่า d จากสมการของแบรกก์ต่อไป

สำหรับระบบผลึกที่มีแกนของหน่วยเซลล์ผลึกไม่ตั้งฉากซึ่งกันและกันนั้นจะมีความยุ่งยากมากขึ้นโดยสารกลุ่มทิวโลหะไดไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรตและอนุพันธ์ทางความร้อน คือ สารทิวโลหะไซโคลเตตระฟอสเฟต ที่ศึกษาจัดอยู่ในระบบผลึก โมโนคลินิค ดังแสดงใน**รูปที่ 2.6** (ก) แกน a และ c ทำมุมป้านกันขณะที่แกน B ตั้งฉากกับแกนทั้งสองนี้ ในกรณีนี้เส้นตั้งฉากกับระนาบ (100) ยังคงอยู่บนระนาบ ac และตั้งฉากกับแกน b แต่ไม่ได้อยู่บนแกน a อีกต่อไป ทำนองเดียวกับเส้นตั้งฉากกับระนาบ (001) ซึ่งก็ยังคงอยู่บนระนาบ ac แต่ไม่อยู่บนแกน c ถ้ามองในทิศแกน b จะเห็นความสัมพันธ์ของเส้น

ตั้งฉากทั้งสองนี้กับแกน a และ b ดังแสดงใน**รูปที่ 2.6**(ข) และตำแหน่งแลตทิซส่วนกลับ 100 จะปรากฏอยู่บนเส้นตั้งฉากกับระนาบ (100) ที่ระยะ $1/d_{100}$ จากจุดกำเนิด เมื่อ d_{100} คือ ระยะห่างระหว่างชุดระนาบ (100) ซึ่งในกรณีนี้ d_{100} ไม่เท่ากับ a และถ้ามุมระหว่างแกน a และ c คือ β

$$d_{100} = a \sin (180^{\circ} - \beta) \qquad (2.18)$$

หรือ
$$d_{100} = a \sin \beta \qquad (2.19)$$

ดังนั้น ระยะ a* ซึ่งเป็นระยะจากจุดกำเนิดไปถึงตำแหน่งแลตทิซส่วนกลับ 100 มีค่าดังนี้

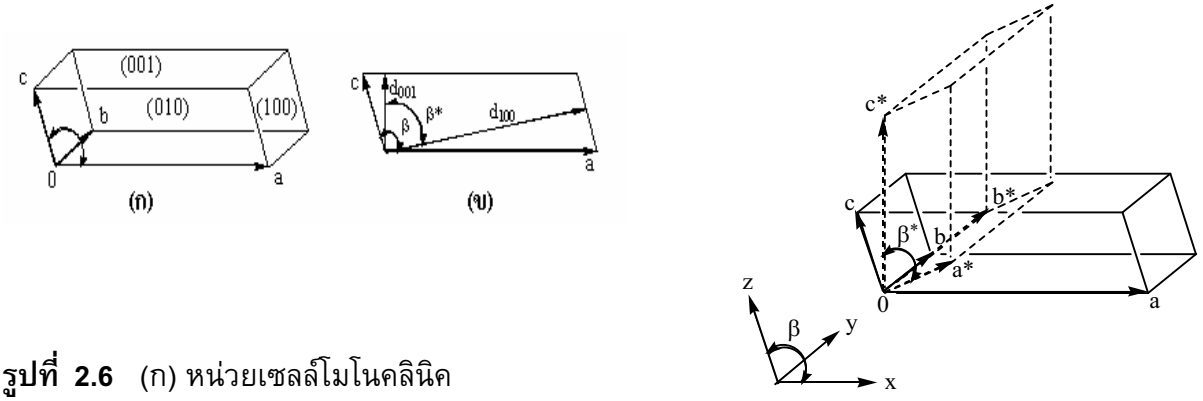
$$a^* = 1/(d_{100}) = 1/(a \sin \beta) \qquad (2.20)$$

ในทำนองเดียวกัน
$$c^* = 1/(c \sin \beta) \qquad (2.21)$$

แต่สำหรับ b* เนื่องจากแกน b ตั้งฉากกับระนาบ ac หรือ (010) ดังนั้น b* จึงยังคงอยู่บนแกน b โดยมีระยะจากจุดกำเนิดเป็น 1/b **ตารางที่ 2.2** และ**รูปที่ 2.6** แสดงความสัมพันธ์ของเซลล์ทั้งสองในระบบโมโนคลินิกดังนี้

ตารางที่ 2.1 ระบบของผลึก 7 ชนิด

ระบบ	**มุม**	**ความยาวของแกน**
Triclinic	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{\circ}$	$\alpha \neq \beta \neq \chi$
Monoclinic	$\alpha = \gamma = 90^{\circ}$; $\beta \neq 90^{\circ}$	$\alpha \neq \beta \neq \chi$
Orthorhombic	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	$\alpha \neq \beta \neq \chi$
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	$\alpha = \beta \neq \chi$
Rhombohedral (Trigonal)	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$	$\alpha = \beta = \chi$
Hexagonal	$\alpha = \beta = 90^{\circ}$; $\gamma = 120^{\circ}$	$\alpha = \beta \neq \chi$
Cubic	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	$\alpha = \beta = \chi$



รูปที่ 2.6 (ก) หน่วยเซลล์โมโนคลินิค

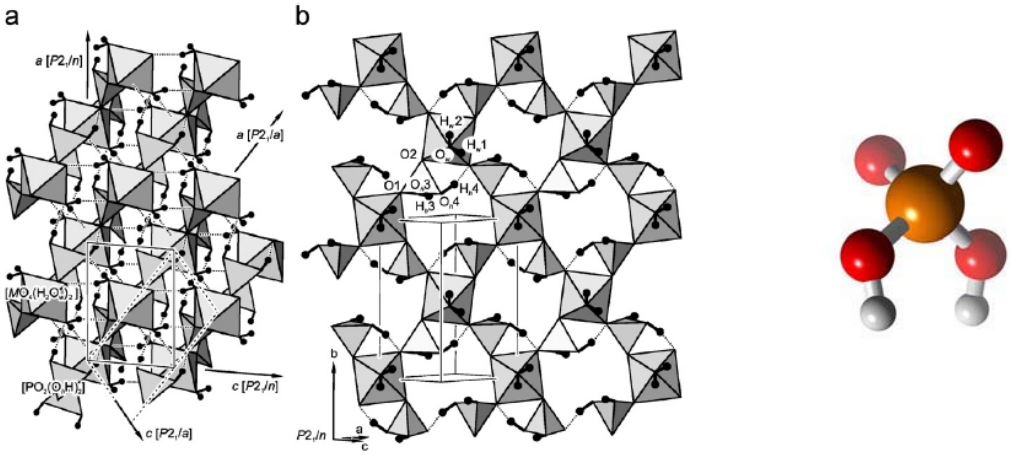
(ข) ระนาบ ac ของหน่วยเซลล์ใน (ก) และระยะห่างของระนาบ (100) และ (001)

(ค) หน่วยเซลล์ผลึกและหน่วยเซลล์ส่วนกลับของระบบโมโนคลินิก

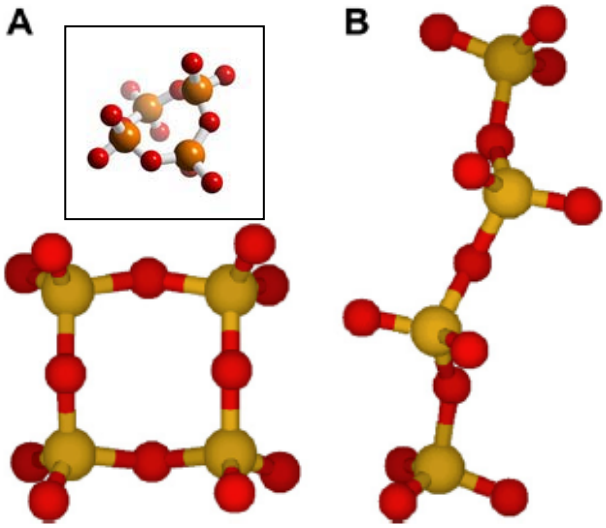
ตารางที่ 2.2 ความสัมพันธ์ของหน่วยเซลล์ผลึกและหน่วยเซลล์ส่วนกลับของระบบโมโนคลินิค

$a^* = 1/(a \sin \beta)$	$a = 1/(a^* \sin \beta^*)$	$\alpha = \gamma = \alpha^* = \gamma^* = 90^\circ$
$b^* = 1/b$	$b = 1/b^*$	$\beta^* = 180^\circ - \beta$
$c^* = 1/(a \sin \beta)$	$c = 1/(a \sin \beta^*)$	$V^* = 1/V = a^*b^*c^* \sin \beta^*$
$V = 1/V^* = abc \sin \beta$		

สำหรับสารในกลุ่มไดไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรตและกลุ่มไซโคลเตตระฟอสเฟตนั้นได้มีการศึกษาโครงสร้างระบบผลึกและรายงานหน่วยย่อยเซลล์ไว้ดัง**ตารางที่ 2.3** โดยลักษณะโครงสร้างของสารทั้งสองกลุ่มประกอบด้วยหน่วยย่อยของ ไอออน ($H_2PO_4^{2-}$) และ ($P_4O_{12}^{4-}$) ลักษณะโครงสร้าง ดังแสดงในรูปที่ 2.7 และ 2.8 ตามลำดับ



รูปที่ 2.7 ลักษณะทางโครงสร้างของ $M(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ (a) และโครงสร้างใน สามมิติในหน่วยเซลล์ $P2_1/n$ (b) และ โครงสร้างของหมู่ $H_2PO_4^-$(Koleva & Effenberger, 2007)



รูปที่ 2.8 ลักษณะทางโครงสร้างของไอออน($P_4O_{12}^{4-}$) (A) แบบวงแหวน และ(B) แบบเส้นตรง (Dammak และคณะ, 2008)

โครงสร้างของสารกลุ่มโลหะสองชนิดไดไฮโดรเจนฟอสเฟต($M_{1-x}A_x(H_2PO_4)_2.nH_2O$) โดยมีระบบผลึกเป็นแบบโมโนคลินิก หมู่ปริภูมิ $P2_1/n$ เมื่อ Z=2 (Koleva & Effenberger, 2007) ประกอบด้วยอะตอมโลหะ(metal) ที่มีโคออร์ดิเนชันแบบออกตะฮีดรา(octahedra) ซึ่งมีหมู่ฟอสเฟตเป็นลิแกนด์สะพานเชื่อมระหว่างโลหะ เกิดเป็นโครงสร้างแบบชั้น (layer) ขนานไปในแนวระนาบ(101) ของระบบ โดยแต่ละชั้นเชื่อมต่อกันด้วยพันธะไฮโดรเจนที่มาจากโมเลกุลของน้ำและหมู่ฟอสเฟต ซึ่ง 6 โคออร์ดิเนชันของโลหะประกอบด้วยอะตอมออกซิเจน 6 อะตอม ที่มาจากโมเลกุลของน้ำ 2 อะตอมและหมู่ฟอสเฟต 4 อะตอม ดังใน**รูปที่ 2.7** ซึ่งได้การจากพิสูจน์โครงสร้างของสาร $Ni(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$ นอกจากนี้ยังได้กล่าวถึงโครงสร้างของสารกลุ่มโลหะสองชนิดไซโคลเตตระฟอสเฟต($M_{2-x}A_xP_4O_{12}$) ซึ่งได้จากการสลายตัวทางความร้อนของสารกลุ่ม $M_{1-x}A_x(H_2PO_4)_2.nH_2O$ มีระบบผลึกโมโนคลินิก หมู่ปริภูมิ C2/c เมื่อ Z=4 โดยโครงสร้างของสารประกอบด้วยโลหะ 2 ชนิด ที่มีโคออร์ดิเนชันแบบออกตระฮีดราเรียงสลับกันและมีหมู่ฟอสเฟตที่มีโคออร์ดิเนชันแบบเตตระฮีดรา (tetrahedra) เป็นลิแกนด์สะพานเชื่อมระหว่างโลหะทั้ง 2 ชนิด โดยหมู่ฟอสเฟตจะสร้างพันธะต่อกันเกิดเป็นวงของ $P_4O_{12}^{2-}$ ขึ้นภายในโครงสร้าง 3 มิติ โดยแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ แบบสายโซ่แหวน และแบบสายโซตรง ดังแสดงใน**รูปที่ 2.8** และจากระบบผลึกของสารทั้งสองกลุ่ม นั้น สำหรับสารโลหะเดี่ยว คือ $M(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$ และ $M_2P_4O_{12}$ ได้มีการคำนวณหาขนาดตัวแปรหน่วย (lattice parameters) ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.3 โดยค่าเหล่านี้จะถูกใช้เปรียบเทียบกับของสารกลุ่มทวิโลหะ คือ $M_{1-x}A_x(H_2PO_4)_2.nH_2O$ และ $M_{2-x}A_xP_4O_{12}$ ซึ่งเป็นสารใหม่ที่ยังไม่มีการรายงานขนาดตัวแปรของหน่วยผลึก

ตารางที่ 2.3 ตัวแปรหน่วยผลึก สำหรับสารกลุ่ม $M(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$ และ $M_2P_4O_{12}$

สาร	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β*	เอกสารอ้างอิง
$Mg(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$	7.289	9.938	5.344	95.48	Viter & Nagornyi, 2007
$Mn(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$	7.315	10.170	5.377	94.79	Viter & Nagornyi, 2007
$Fe(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$	7.297	9.925	5.337	95.13	Viter & Nagornyi, 2007
$Co(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$	7.269	9.881	5.331	94.86	Viter & Nagornyi, 2007
$Ni(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$	7.240	9.794	5.313	94.81	Koleva & Effenberger, 2007)
$Zn(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$	7.266	9.901	5.332	94.76	Viter & Nagornyi, 2007
$Cd(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$	7.352	10.425	5.406	93.79	Viter & Nagornyi, 2007
$Mg_2P_4O_{12}$	9.661	8.835	4.977	108.02	Bagieu-Beucher และคณะ, 1976
$Mn_2P_4O_{12}$	9.943	9.144	4.968	107.23	Bagieu-Beucher และคณะ, 1976
$Fe_2P_4O_{12}$	9.777	8.994	4.968	107.22	Bagieu-Beucher และคณะ, 1976
$Co_2P_4O_{12}$	9.730	8.872	4.978	108.15	Bagieu-Beucher และคณะ, 1976
$Ni_2P_4O_{12}$	9.609	8.743	4.980	108.26	Bagieu-Beucher และคณะ, 1976
$Zn_2P_4O_{12}$	9.758	8.898	4.968	108.49	Bagieu-Beucher และคณะ, 1976
$Cd_2P_4O_{12}$	12.319	8.631	10.382	119.33	Bagieu-Beucher และคณะ, 1976

2.2.3 หลักการวิเคราะห์รูปแบบการสั่นและเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี(Infrared, IR) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์และศึกษาข้อมูลทางโครงสร้างของสารประกอบ ซึ่งอาจอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือ แก๊ส จะได้ข้อมูลที่เกิดจากการสั่น(Vibration) และการหมุน(Rotation) ของโมเลกุลเมื่อได้รับรังสอินฟราเรด โมเลกุลจะประกอบด้วยอะตอมที่ยึดเกาะกันด้วยพันธะเคมี ซึ่งโดยปกติแล้วอะตอมจะมีการเคลื่อนไหวหรือสั่น (Vibrate) อยู่ตลอดเวลา การสั่นแบบพื้นฐานของพันธะเคมีมีอยู่ 2 แบบ คือ การยืดหด (Stretching) และการโค้งงอ (Bending)

หลักการของอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี จะเกี่ยวข้องกับการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของสารตัวอย่าง โดยพลังงานในช่วงอินฟราเรดแบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ ช่วงอินฟราเรดใกล้ ช่วงอินฟราเรด ช่วงอินฟราเรดไกล

สำหรับช่วงอินฟราเรดที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์พื้นฐานการสั่นของสารโดยทั่วไป มักจะเป็นอินฟราเรดกลาง ที่มีความยาวคลื่นระหว่าง 4000–400 cm^{-1} โดยพันธะเคมีแต่ละชนิดจะมีพลังงานการสั่นของพันธะที่แตกต่างกันไป ทำให้สามารถจำแนกชนิดของหมู่ฟังก์ชั่นในองค์ประกอบของสารนั้น ๆ ได้ ดังนั้นเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี จึงได้รับการพัฒนาให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น มีทั้งแบบลำแสงเดี่ยว(Single beam) และแบบลำแสงคู่(Double beam) เพื่อใช้วิเคราะห์สารที่สนใจทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ

สำหรับสารกลุ่มไดไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรตและสารไซโคลเตตระฟอสเฟต พลังงานการสั่นพันธะเกิดจากหน่วยย่อยของโครงสร้างของสารทั้ง 2 กลุ่ม ประกอบไปด้วย แอนไอออน $H_2PO_4^{2-}$ และ H_2O สำหรับกลุ่มโลหะไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ไฮเดรต และ แอนไอออน $P_4O_{12}^{4-}$ สำหรับสารโลหะไซโคลเตตระฟอสเฟต

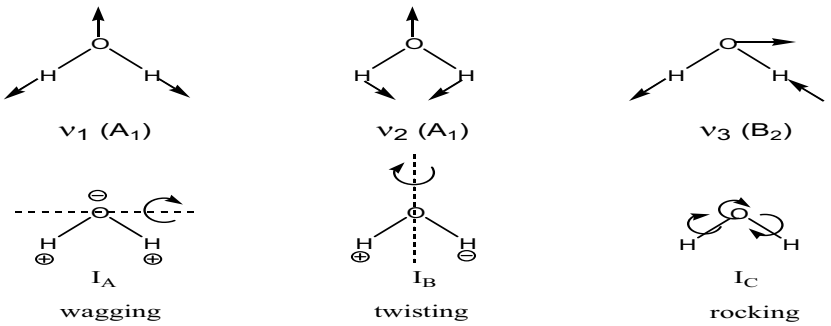
สำหรับการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของโมเลกุลน้ำ (H_2O) จากการคำนวณจำนวนการสั่นพื้นฐาน 3N-6 = 3x3-6 = 3 พลังงานการสั่นพื้นฐาน ซึ่งประกอบไปด้วย การสั่นแบบยืดหดแบบสมมาตร (Symmetric stretching: ν_1) การสั่นแบบยืดหดแบบไม่สมมาตร(Asymmetric stretching: ν_3) และสั่นแบบการโค้งงอ(Bending) หรือการผิดรูป(Deformation) เกิดจากการเปลี่ยนแปลงมุมระหว่างพันธะ 2 อัน ที่เรียกว่า Scissoring(ν_2) แล้วยังมีการการหมุนที่ถูกขัดขวาง(hindered rotation)หรือที่เรียกว่า “ไลเบรชัน (Libration)” เกิดจากการหมุนแบบกลับไปกลับมา (rotational oscillations) ของโมเลกุลน้ำซึ่งเกิดอันตรกิริยากับอะตอมข้างเคียง แบ่งออกเป็น 3 ชนิด ขึ้นอยู่กับทิศทางของแกนหมุนหลัก ได้แก่ Rocking(R_x), Wagging(R_y) และ Twising (R_z) รูปแบบการสั่นและการหมุนของโมเลกุลน้ำแสดงในรูปที่ 1.3 และแถบการสั่นแสดงไว้ใน**ตารางที่ 2.4**

สำหรับการดูดกลืนคลื่นแสงอินฟราเรดของแอนไอออนแอนไอออน $H_2PO_4^{2-}$ และ $P_4O_{12}^{4-}$ ประกอบไปด้วยรูปแบบการสั่นพื้นฐาน ที่คำนวณได้จากสมการ 3N-6 คือ 15 และ 30 รูปแบบการสั่นโดยแถบการสั่นโดยทั่วไปแสดงไว้**ตารางที่ 2.5** และรูปแบบโครงสร้างแสดงไว้ใน**รูปที่ 2.10**

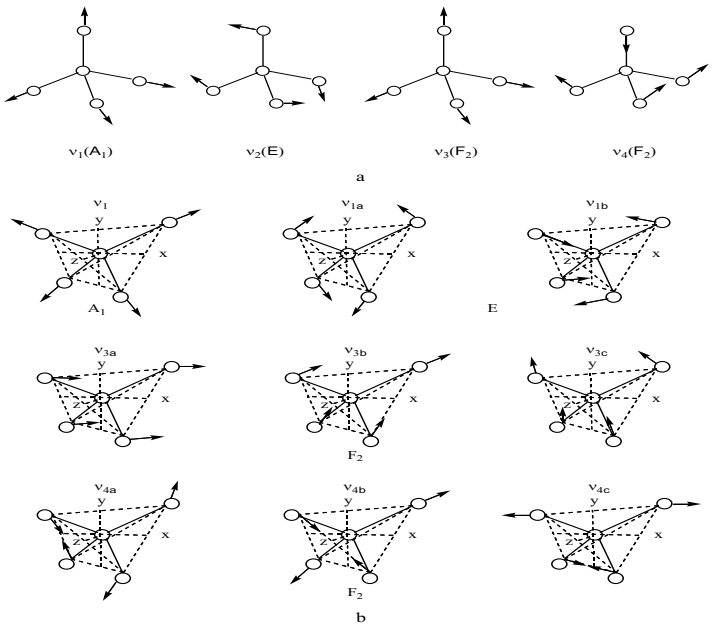
ตารางที่ 2.4 แถบการสั่นพื้นฐานของโมเลกุลน้ำภายในโครงสร้างของแข็ง(cm^{-1})

Solid hydrates	H_2O	HOD	D_2O
Stretching modes (ν)	3600-3000	2600-2300	2650-2300
Bending modes (δ)	1660-1590	1460-1400	1225-1175
Librations (ρ)	900-350	900-260	680-260
Translatory modes (T)	350-100		330-95

(Luck, 1973)



รูปที่ 2.9 Vibration modes ของโมเลกุลน้ำ

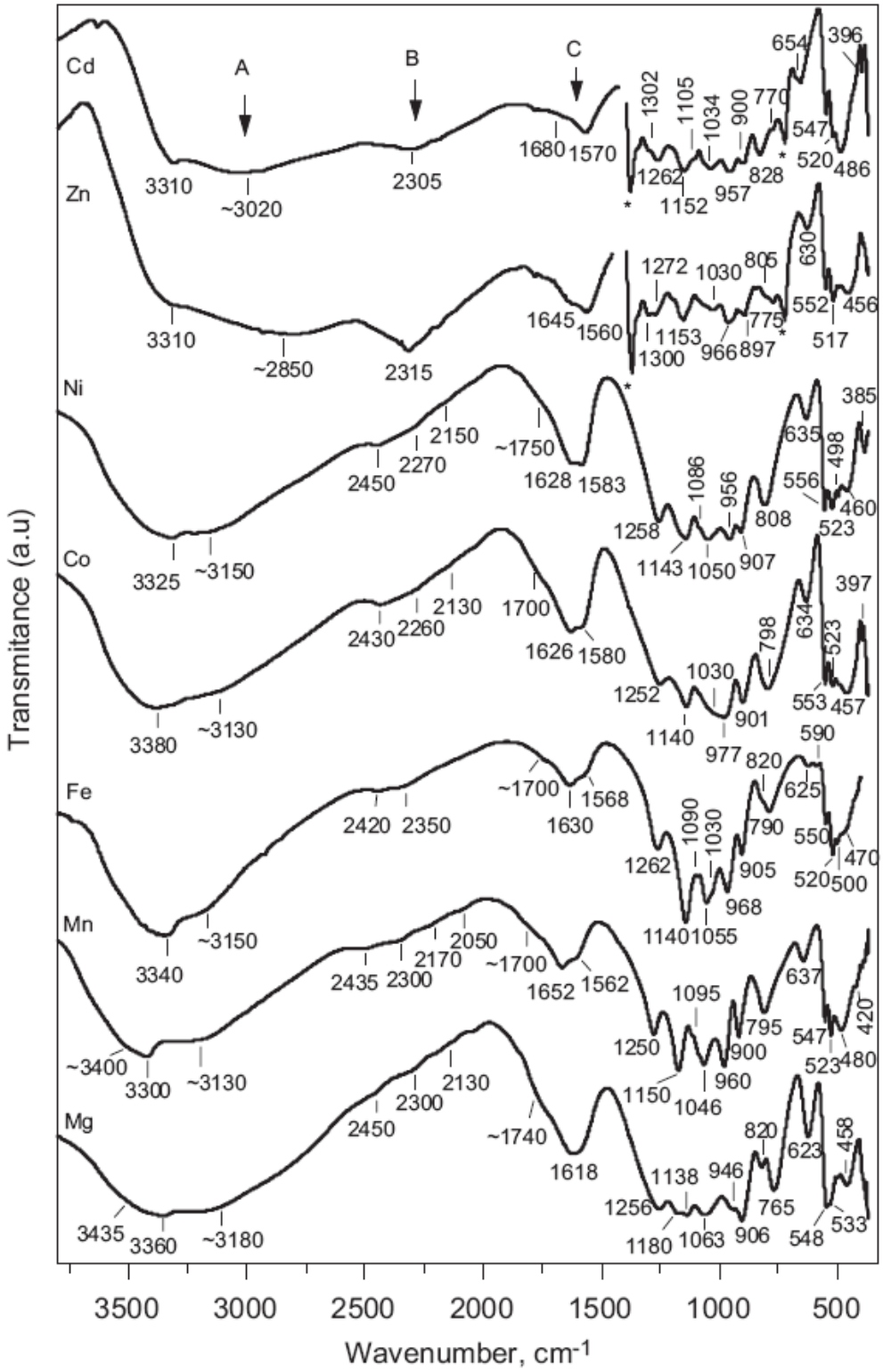


รูปที่ 2.10 Vibrational modes ของโมเลกุล Tetrahedral XY_4

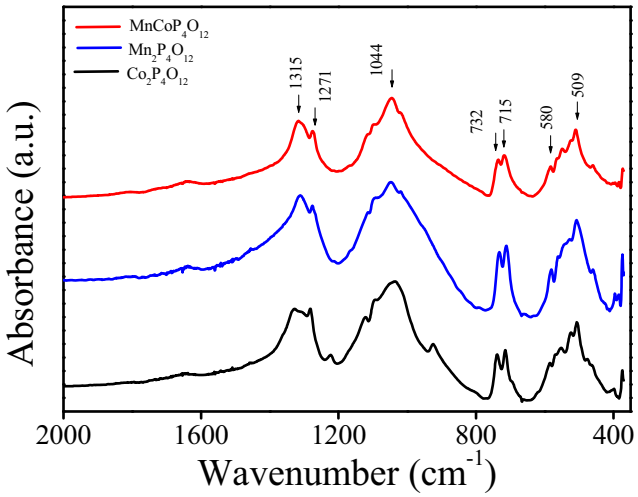
ตารางที่ 2.5 ค่าความถี่ของการสั่นของ PO_4^{3-}(Boonchom, 2006)

Ion	Calculation frequencies (cm^{-1})	Symmetry species	Description
PO_4^{3-},T_d	1010	F_2	ν_{as}(P-O)
	934	A_1	ν_s(P-O)
	566	F_2	δ_d(O-P-O)
	422	E	δ_d(O-P-O)
HPO_4^{2-},C_{3v}	1076	E	ν_{as}(P-O)
	989	A_1	ν_s(P-O)
	846	A_1	ν(P-OH)
	582	E	δ(O-P-O)
	536	A_1	δ(O-P-O)
	395	E	ρ(P-O_3)
$H_2PO_4^-$,C_{2v}	1155	A_1	ν_{as}(P-O)
	1076	B_1	ν_s(P-O)
	942	B_2	ν_{as}(P-OH)
	874	A_1	ν_s(P-OH)
	572	A_1	δ(O-P-O)
	545	B_2	ρ(P-O_2)
	538	B_1	ρ(P-O_2)
	502	A_2	ρ(P-O_2)
	378	A_1	δ(HO-P-OH)
H_3PO_4,C_{3v}	1174	A_1	ν(P=O)
	1007	E	ν_{as}(P-OH)
	888	A_1	ν_s(P-OH)
	560	E	δ(HO-P-OH)
	399	A_1	δ(HO-P-OH)
	354	E	ρ(P-$(OH)_3$)

สำหรับสาร $M(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$ และ $M_2P_4O_{12}$ จะมีเอกลักษณ์การสั่นที่เหมือนๆ กัน แม้จะมีโลหะที่เป็นองค์ประกอบแตกต่างกันก็ตาม โดยตัวอย่างสเปกตรา FTIR ของสารทั้งสองกลุ่ม แสดงไว้ใน **รูปที่ 2.11 และ 2.12**



รูปที่ 2.11 สเปกตรา IR ของ $M(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$ เมื่อ M คือ Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd บันทึกในช่วง 4000-400 cm^{-1} ด้วยเทคนิค เกล็ด KBr (Koleva & Effenberger, 2007)



รูปที่ 2.12 สเปกตรา IR ของ $MnCoP_4O_{12}$ บันทึกในช่วง 2000-400 cm^{-1} ด้วยเทคนิคเกล็ด KBr เปรียบเทียบกับสารโลหะเดี่ยวไซโคลเตตระฟอสเฟต (บรรจง บุญชม, 2553)

จาก**รูปที่ 2.11** แสดงเอกลักษณ์การสั่นของสาร $M(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$ จะเห็นว่าไม่ว่า M จะเปลี่ยนแปลงไป แต่ลักษณะรูปแบบการสั่นจะมีลักษณะเหมือนเดิม คือ ประกอบไปด้วยการสั่นพื้นฐานของ $H_2PO_4^-$ และ H_2O ที่ปรากฏในช่วง 3130-3180, 2380-2440, 1680-1800, 950-1150, และ 450-600 cm^{-1} สอดคล้องกับการจำแนกรูปแบบการสั่นของ A band, B band, C band, $\nu_{OH}(H_2PO_4^-)$ และ δ(OPO) ตามลำดับ มีการสั่นพื้นฐานของน้ำสามแบบ ตรงตำแหน่ง 3180-3350, 3100-3000 และ 1580-1680 cm^{-1} สอดคล้องกับรูปแบบการสั่นแบบอสมมาตร แบบสมมาตร และแบบโค้งงอของ OH ตามลำดับ และยังปรากฏรูปแบบการหมุนของโมเลกุลน้ำที่ตำแหน่งประมาณ 630-650 cm^{-1} สุดท้ายคือมีรูปแบบการสั่นของโลหะ M-O ในช่วง 380-420 cm^{-1} โดยการสั่นตำแหน่งนี้จะขึ้นอยู่กับโลหะแต่ละชนิด และการที่โลหะแตกต่างกัน จะก่อให้เกิดรูปแบบการสั่นพื้นฐานของ $H_2PO_4^-$ และ H_2O เลื่อนขึ้นหรือเลื่อนลงเพียงเล็กน้อย แต่ยังคงรูปร่างแบบเดิม เรียกปรากฏการผลกระทบของโลหะ นี้ว่า “cooperative effect” ซึ่งเป็นผลจากขนาดอะตอมโลหะที่แตกต่างกัน ส่งผลให้ความแรงของพันธะภายในต่างกันไปด้วย ก่อให้เกิดการสั่นของพันธะใช้พลังงานต่างกันไป

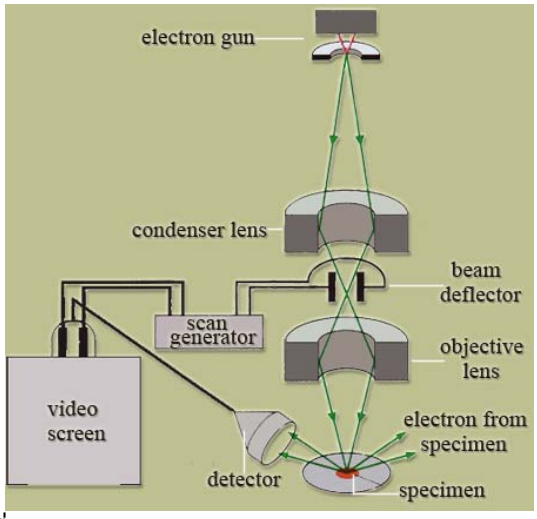
จากสเปกตรา FTIR ของสารกลุ่มโลหะไซโคลเตตระฟอสเฟต **(รูปที่ 2.12)** พิจารณาลักษณะของการสั่นของหมู่ฟังก์ชั่นองค์ประกอบหรือหน่วยย่อยภายในโมเลกุล ประกอบด้วย $P_4O_{12}^{4-}$ ไอออนและ MO_6 ดังนั้นการสั่นพื้นฐานของพันธะหลักๆ ของสารนี้ จึงมีเฉพาะการสั่นที่เกิดจาก $P_4O_{12}^{4-}$ ไอออน เพราะในส่วนของการสั่นของ M-O ที่มาจาก MO_6 (octahedral) นั้นจะอยู่ที่ความถี่ต่ำกว่า 400 cm^{-1} มีความเข้มพีคค่อนข้างน้อยมากและขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะเดี่ยวในบางครั้งอาจเห็นการแยกออกเป็นหลายพีค เนื่องจากสิ่งแวดล้อมที่อยู่ภายในโครงสารที่พันธะ M-O เชื่อมต่อภายในโมเลกุลแตกต่างกัน FTIR ของสารในกลุ่มนี้ การสั่นของ $P_4O_{12}^{4-}$ ไอออนจะมีลักษณะเด่นที่หากเป็นโครงสร้างแบบวงจะมีพีคประมาณ 732 และ 715 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคของ POP bending ที่ทำให้ระบุได้ว่าไอออนนี้เป็น ไซโคลเต

ตระฟอสเฟต (cyclotetraphosphate) ไม่ใช่โครงสร้างแบบเส้นตรง (polytetraphosphate) และจะมีพีคที่สำคัญแบ่งออกเป็น สามช่วง คือ ประมาณ 1315-1271 และ1100-1000 cm^{-1} ซึ่งถูกจำแนกเป็นรูปแบบการสั่นยืดหดของ PO_2^{2-} radical แบบสามาตรและไม่สมมาตร ในช่วง 600-400 cm^{-1} ของ เป็นรูปแบบการสั่นแบบโค้งงอของ PO_2^{2-} radical

2.2.4 หลักการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและลักษณะสัณฐานวิทยาของสาร

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องแบบส่องกราดใช้ศึกษารายละเอียดและรูปร่างภายนอกของวัตถุขนาดเล็กที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่า ภาพที่ปรากฏเป็นภาพ 3 มิติ เหมือนกล้อง Stereomicroscope หรือ dissecting microscope หลักการทำงานก็คล้ายกัน ภาพเกิดจากอนุภาคอิเล็กตรอนวิ่งกระทบตัวอย่างซึ่งถูกเคลือบผิวด้วยโลหะแล้วสะท้อนกลับออกมา อิเล็กตรอนที่สะท้อนกลับออกมาเนื่องจากการวิ่งเข้าชนตัวอย่างและอิเล็กตรอนของโลหะที่เคลือบผิวถูกกระแทกหลุดออกมาจะถูกเครื่องจับอิเล็กตรอนรวบรวม อิเล็กตรอนทั้ง 2 แบบ โดยสามารถแยกรายละเอียดของวัตถุที่เล็กขนาด 10 อังสตรอม หรือ 0.1 นาโนเมตร (กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงจะแจกแจงรายละเอียดได้ประมาณ 0.2 ไมโครเมตร) จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมีกำลังขยายสูงมากถึง 500,000 เท่า และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมี 2 ชนิด ได้แก่ transmission electron microscope (TEM) และ scanning electron microscope (SEM) ให้ไปปรากฏบนจอภาพกล้องชนิดนี้มีกำลังขยายประมาณ 28-15,000 เท่า *สำหรับงานวิจัยนี้อาศัยกล้องจุลทรรศน์แบบ scanning electron microscope (SEM)*

สำหรับ scanning electron microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM นี้ไม่จำเป็นต้องที่ตัวอย่างจะต้องมีขนาดบางเท่ากับเมื่อดูด้วยเครื่อง TEM ก็ได้ (เพราะไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง) การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น หลักการทำงานของเครื่อง SEM **(รูปที่ 2.13)** จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี(condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ(objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ(secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอกนิกส์และ ถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย

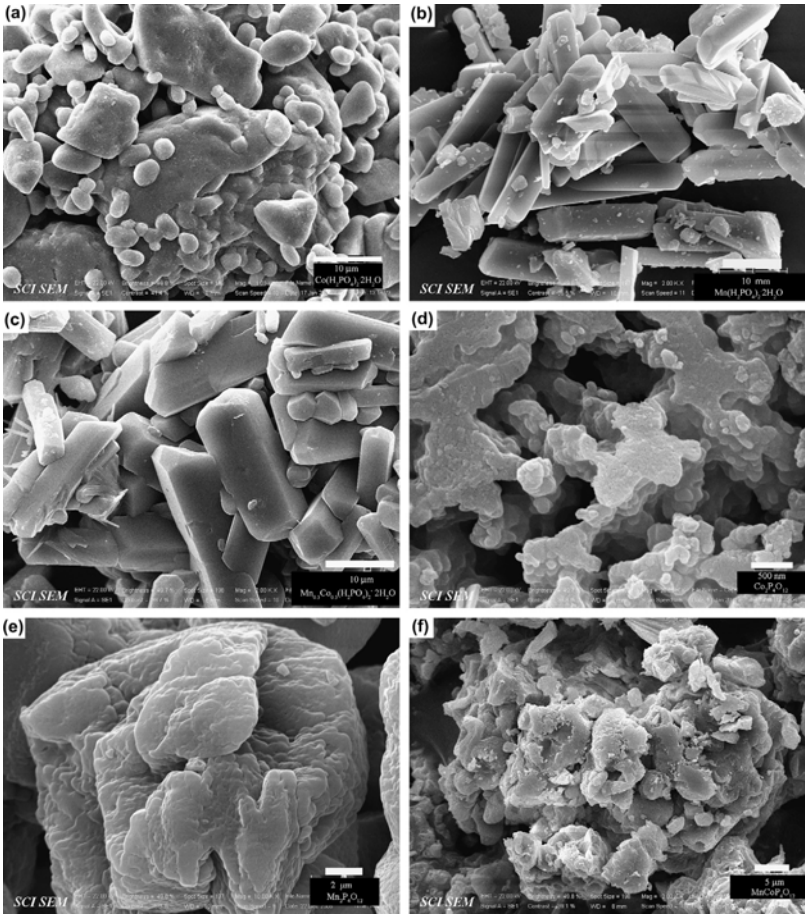


รูปที่ 2.13 หลักการทำงานของเครื่อง scanning electron microscope (SEM)
[http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html]

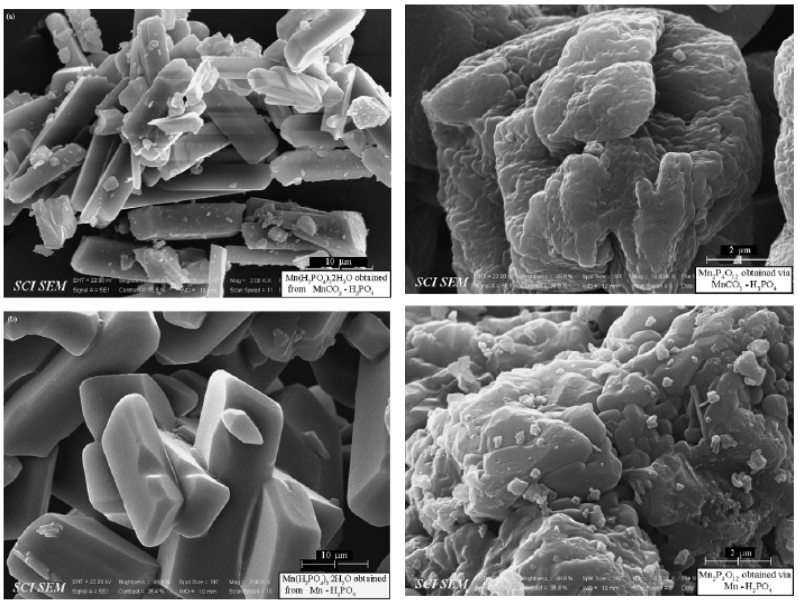
สำหรับรูปภาพ SEM ที่แสดงสัณฐานของสารในกลุ่ม $M(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$ และ $M_2P_4O_{12}$ และกลุ่มทวิโลหะ คือ $M_{1-x}A_x(H_2PO_4)_2{\cdot}nH_2O$ และ $M_{2-x}A_xP_4O_{12}$ มีตัวอย่างดัง**รูปที่ 2.14** ซึ่งเป็นภาพสัณฐานของสาร $Co(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$, $Mn(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$, $Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$, $Co_2P_4O_{12}$, $Mn_2P_4O_{12}$, $MnCoP_4O_{12}$ จะเห็นว่าจะมีลักษณะที่แตกต่างกันชัดเจนและแม้จะเป็นสารชนิดเดียวกัน แต่หากเตรียมด้วยเทคนิคและกระบวนการ ขั้นตอน สารตั้งต้น หรืออื่นๆ ที่แตกต่างกันก็ส่งผลต่อลักษณะทางสัณฐานนี้ด้วย ดังจะเห็นจากสาร $Mn(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $Mn_2P_4O_{12}$ ที่เตรียมด้วยสารตั้งต้นที่ต่างกัน คือ Mn และ $MnCO_3$ จะแสดงลักษณะพื้นผิว ขนาดอนุภาคและสัณฐานต่างกันชัดเจน (**รูปที่ 2.15**) ดังนั้นการเตรียมสารด้วยเทคนิคต่าง จะส่งผลโดยตรงต่อรูปร่างสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคเป็นสำคัญแน่นอน

2.3 หลักการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์แบบนอนไอโซเทอร์มอล

การศึกษาจลนพลศาสตร์และกลไกของการสลายตัวทางความร้อนของสารเคมีในกลุ่มต่าง ๆ เช่น โลหะของมาโลเนต ออกซาเลต ฟอร์เมต อะซิเตรท ซัลเฟต คาร์บอเนต ไนเตรท ซีรีเนต ฟอสเฟตและอื่นๆ มีความสำคัญและจำเป็นอย่างยิ่ง(Vlaev และคณะ,2008; Janković,2008; Boonchom และ Danvirutai,2008; Boonchom,2008) เนื่องจากสารที่กล่าวมาทั้งหมด เป็นสารตั้งต้นสำหรับการนำไปสังเคราะห์สารชนิดอื่นที่มีความสำคัญในด้านอุตสาหกรรม เช่น การนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ โดยโลหะออกไซด์นี้ มีประโยชน์ในด้านอุตสาหกรรม หลายด้านอาทิเช่น เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์ไฟฟ้า เซลล์ทางแสง สารเซรามิก สีเคลือบผิว ตัวนำและตัวเก็บประจุไฟฟ้า อุปกรณ์อิเลคทรอนิกส์และอื่น ๆ โดยก่อนนำไปใช้ต้องผ่านการเตรียมที่สภาวะอุณหภูมิสูง เพื่อให้เกิดการสลายตัวทางร้อน จนสุดท้ายได้สารในกลุ่มโลหะออกไซด์ซึ่งสารโลหะตั้งต้นแตกต่างกันจะส่งผลให้สภาวะอุณหภูมิของการเตรียมแตกต่างกันไปด้วย

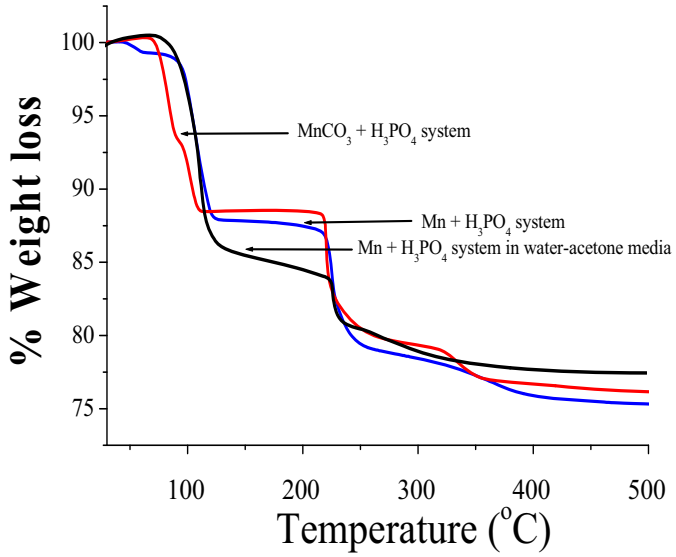


รูปที่ 2.14 ภาพ SEM ของสาร $Co(H_2PO_4)_2•2H_2O$ (a), $Mn(H_2PO_4)_2•2H_2O$ (b), $Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ (c) and $Co_2P_4O_{12}$ (d), $Mn_2P_4O_{12}$ (e), $MnCoP_4O_{12}$ (f).



รูปที่ 2.15 ภาพ SEM ของสาร$Mn(H_2PO_4)_2•2H_2O(MnCO_3\text{-}H_3PO_4)$, $Mn(H_2PO_4)_2•2H_2O(Mn\text{-}H_3PO_4)$, $Mn_2P_4O_{12}$ ($MnCO_3\text{-}H_3PO_4$ at 500 ^{o}C) และ $Mn_2P_4O_{12}$ ($Mn\text{-}H_3PO_4$ at 500 ^{o}C)

ตัวอย่างเช่น สารโลหะออกซาเลต ส่วนใหญ่จะสลายตัวไปเป็นโลหะออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C สารโลหะไนเตรท จะสลายตัวที่ อุณหภูมิต่ำกว่า 300 °C ในขณะที่โลหะคาร์บอเนตจะสลายตัวที่ต่ำกว่า 1,000 °C อีกทั้งกลไกการสลายตัวของสารแต่ชนิดก็มีความซับซ้อนแตกต่างกัน และถึงแม้จะเป็นสารชนิดเดียวกันก็ยังแสดงพฤติกรรมทางความร้อนต่างกัน อันได้แก่ กลไกการสลายตัวและความเสถียรที่อุณหภูมิที่แตกต่าง โดยสิ่งเหล่านี้ ขึ้นอยู่กับ สมบัติของสารชนิดนั้นๆ คือ ขนาดอนุภาค ปริมาณของสารและสภาวะการเตรียม โดยถ้าเตรียมในสภาวะอัตราการเพิ่มอุณหภูมิและสภาพบรรยากาศที่ใช้ในเตรียมต่างกันก็ส่งผลต่อกลไกการสลายตัวที่ต่างกันออกไป และถ้าใช้สารตั้งต้นในการเตรียมแตกต่าง สมบัติทางกายภาพ เช่น อนุภาคเล็กหรือใหญ่ ก็มีผลต่างกันก็ส่งผลต่อกลไกการสลายตัวทางความร้อนเช่นเดียวกัน ยกตัวอย่าง การสลายตัวทางความร้อนของ สาร $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ที่ผ่านการเตรียมโดยใช้สารตั้งต้นและตัวกลางที่ต่างกัน คือ ใช้ $MnCO_3$ Mn(c) และ Mn(c) ในระบบผสมน้ำและอะซิโตน (**รูปที่ 2.16**)



รูปที่ 2.16 เทอร์โมแกรมของ $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ที่ถูกเตรียมได้ในสภาวะการเตรียมที่แตกต่างกัน

ปฏิกิริยาแสดงกลไกการสลายตัวของสารตัวนี้ คือ

$$Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O(s) \longrightarrow Mn(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O(s) + H_2O(g) \quad (2.22)$$

$$Mn(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O(s) \longrightarrow Mn(H_2PO_4)_2(s) + H_2O(g) \quad (2.23)$$

$$Mn(H_2PO_4)_2(s) \longrightarrow MnH_2P_2O_7(s) + H_2O(g) \quad (2.24)$$

$$MnH_2P_2O_7\ (s) \longrightarrow 1/2Mn_2P_4O_{12}\ (s) + H_2O(g) \quad (2.25)$$

จากเทอร์โมแกรม**รูปที่ 2.16** สรุปได้ว่า สาร $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O(s)$ ที่เตรียมจากระบบ $MnCO_3 + H_3PO_4$ จะมีกลไกการสลายตัวสอดคล้องกับกลไกทั้ง 4 กลไกข้างบน แต่หากเตรียมจากระบบ Mn + H_3PO_4

และMn + $H_{\backslash 3}PO_4$ ในตัวกลางน้ำและอะซิโตน จะมีกลไกการสลาย 3 ขั้นตอน โดยขั้นตอนที่ (1) และ (2) จะเกิดร่วมกัน และในการเตรียมที่ใช้ตัวกลางจะใช้อุณหภูมิเผาต่ำกว่าเพื่อให้ได้สารผลิตภัณฑ์สุดท้าย คือ $Mn_2P_4O_{12}$ โดยเหตุผลสนับสนุนก็คือการเตรียมด้วยสารตั้งต้นและสภาวะที่ต่างกันทำให้ได้สารที่มีขนาดอนุภาคต่างกันนั่นเอง(Boonchom, 2006) โดยเฉพาะหากการเตรียมด้วยสารตั้งต้นต่างกันก็จะส่งผลให้ได้สารผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่มีสมบัติทางกายภาพบางอย่างแตกต่างกัน เช่น ขนาดอนุภาค สมบัติทางแสง การนำไฟฟ้า สมบัติแม่เหล็ก เป็นต้น ด้วยหลักการนี้นำไปสู่การเลือกใช้สารตั้งต้นที่เหมาะสมที่จะนำไปใช้เตรียมสารตามที่ต้องการ โดยมุ่งไปในด้านสะดวก ประหยัดและคุ้มค่า โดยจะเป็นข้อมูลที่จะนำไปเข้าสู่กระบวนการผลิตที่ไม่ก่อให้เกิดสภาวะที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม อันจะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งเมื่อนำไปประยุกต์ใช้งานจริงในภาคอุตสาหกรรม เพราะการสลายตัวทางความร้อนของสารบางกลุ่มก่อให้เกิดแก๊สพิษอีกทั้งยังต้องใช้อุณหภูมิสูงในการเตรียมที่สภาวะต่างกัน ทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการลงทุนการผลิตไปด้วย ดังเช่นปฏิกิริยาการสลายตัวของสารต่อไปนี้

$$MCO_3(s) \xrightarrow{600\text{-}1000\ ^{o}C} MO(s) + CO_2(g) \quad (2.26)$$

$$M(NO_3)_2(s) \xrightarrow{400\ ^{o}C} MO(s) + 2NO_2(g) + 1/2O_2 \quad (2.27)$$

$$2MSO_4(s) \xrightarrow{600\text{-}900\ ^{o}C} 2MO(s) + S_2O(g) + 1/2O_2 \quad (2.28)$$

$$MC_2O_4\ (s) \xrightarrow{600\text{-}1000\ ^{o}C} MO\ (s) + CO_2(g) + CO(g) + H_2O(g) \quad (2.29)$$

โดยที่ M = Ca, Ba, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn และอื่นๆ

โดยกลไกของการสลายตัวที่แสดงให้เห็นเป็นกลไกรวม แต่ในความเป็นจริงแล้ว สารตั้งต้นแต่ละชนิดจะมีกลไกย่อยของการสลายตัวที่มีความเฉพาะเจาะจง ตามแต่ชนิดของสารตั้งต้นนั้น ๆ ดังนั้น เพื่อที่จะศึกษาและเข้าใจถึงพื้นฐานการเตรียมของสารที่กล่าวมาข้างต้น หรือเพื่อเข้าใจสารตั้งต้นที่นำมาใช้นั้น สิ่งหนึ่งที่ควรจะต้องศึกษาก็คือ จลนพลศาสตร์ และ กลไกการสลายทางความร้อนของสารตั้งต้นดังกล่าว โดยเป็นการศึกษาปฏิกิริยาต่าง ๆ ของสารในสถานะของแข็งที่มีความยากและซับซ้อน และจะเป็นประโยชน์สำคัญต่อการควบคุมปัจจัยของสารสถานะของแข็ง ได้แก่ ขนาดแลตติซ, การเกิดและการเติบโตของนิวเคลียส การแพร่ผ่านของแก๊สในสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ เพื่อก่อให้เกิดรูพรุนและขนาดรูพรุน, ความหนาของชั้นสาร, การกระจายตัวของอนุภาค และการเป็นหนึ่งเดียวของวัฏภาค ที่สำคัญอีกประการ คือการเข้าใจพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นที่จะเป็นประโยชน์ต่อการนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารตัวอื่นที่มีประโยชน์มากกว่าได้อย่างถูกต้องเมื่อศึกษาแล้วนั้น ข้อมูลที่ได้จะถูกนำไปใช้ โดยจะก่อให้เกิดความปลอดภัย การประหยัดและความคุ้มค่าในขั้นตอนการผลิตที่จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้โดยตรงกับการเตรียมสารทางด้านวัสดุศาสตร์ เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งานด้านต่าง ๆ

จลนพลศาตร์และกลไกของการสลายตัวทางความร้อนของสารเคมีกลุ่มต่างๆ นั้นได้มีการศึกษากันอย่างแพร่หลายในอดีตจนถึงปัจจุบัน(Boonchom และคณะ, 2008 ,2008; Jankovic, 2008; Koga & Yamane, 2008; Vlaev และคณะ,2005, 2008)โดยเทคนิคที่ใช้ศึกษา คือหลักการวิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermal analysis; TA method) โดยเทคนิคที่สำคัญ เช่น เทอร์โมกราวิเมตรี (Thermogravitry; TG) การวิเคราะห์ดิฟเฟอเชียล สแกนนิ่ง เทอร์มอล (Differential scanning thermal analysis; DTA) และดิฟเฟอร์เซียส สแกนนิ่ง คาร์ลอริเมตรี (Differential scanning calorimetry; DSC) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ให้ข้อมูลการทดลองที่มีค่าทางวิทยาศาสตร์เพื่อนำไปใช้คำนวณเพื่อหาตัวแปร ทางจลนพลศาสตร์ อันเรียกว่า ตัวแปรทั้งสามเชิงจลนพลศาสตร์ (Kinetic triplet parameters) อันได้แก่ พลังงานการกระตุ้นของการสลายตัว(Activation energy; E_a), อันดับของการสลายตัว (Order of reaction; n), ฟังก์ชั่นการสลายตัวที่อธิบายกลไกหรือชนิดการสลายด้วยตัวแปรทางคณิตศาสตร์ (Kinetic function; $g(\alpha)$ or $f(\alpha)$) โดยปัจจุบันมีฟังก์ชั่นที่นักวิทยาศาสตร์หลาย ๆ ท่านได้เสนอไม่ต่ำกว่า 35 ฟังก์ชั่นแล้ว (Vlaev et al 2005, 2008) **(ตารางที่ 2.6)** ในขณะที่สมการทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อนนั้น เรียกว่า จลนพลศาสตร์แบบนอนไอโซเทอร์มอล (Non-isothermal kinetics) ซึ่งสมการที่ใช้ศึกษาจลนพลศาสตร์นั้น ล้วนเริ่มต้นจากสมการอาร์รีเนียสทั้งสิ้น จากปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของ

$$A(solid) \rightarrow B\ (solid) + C\ (gas). \tag{2.30}$$

จะได้สมการ

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \tag{2.31}$$

เมื่อ $\alpha = (m_i-m_t)/(m_t-m_f)$, เมื่อ m_i, m_t และ m_f เป็นน้ำหนักของสารที่สภาวะเริ่มต้น, สภาวะเวลาใด ๆ และที่สภาวะสุดท้าย ในสภาวะอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่าง ๆ (heating rates ;β)

จากสมการอาร์รีเนียส

$$k = A\exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) \tag{2.32}$$

เมื่อ A คือ สัมประสิทธ์การชน (pre-exponential factor/s^{-1}), E คือพลังงานกระตุ้น (activation energy/kJ mol^{-1}), T คืออุณหภูมิสมบูรณ์ (K) and R คือค่าคงที่ของแก๊สอุดมคติ (8.314 kJ $mol^{-1}K^{-1}$). แทนสมการที่ (2,31) ใน สมการ (2.32) จะได้:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \tag{2.33}$$

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มด้วยอัตราคงที่,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \beta = const, \tag{2.34}$$

ดังนั้น:

$$\frac{d\alpha}{dT}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha) \tag{2.35}$$

ฟังก์ชั่น $f(\alpha)$ เป็นฟังก์ชั่นการสลายตัวที่อธิบายกลไกหรือชนิดการสลายตัวของสารสถานะของแข็งด้วยตัวแปรทางคณิตศาสตร์ อธิบายชนิดของปฏิกิริยาเคมี (Chemical reactions) การเติบโตของนิวไคล์และการเกิดนิวคลีเอชั่นแบบสุ่ม (Random nucleation and nuclei growth) ปฏิกิริยาการขยายขอบเขตวัฏภาคหรือการแพร่ (Phase boundary reaction or diffusion.)

โดยจากสมการที่ (2.37) นั้น มีนักวิทยาศาสตร์หลายท่านได้ทำการศึกษาและแก้สมการทางคณิตศาสตร์ และได้นำเสนอสมการเพื่อใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ แบบนอนไอโซเทอร์มอล โดยสมการที่มีชื่อเสียงและเป็นที่รู้จักและใช้กันจนถึงปัจจุบันอย่างแพร่หลาย มีชื่อเรียกทั่วไปว่า สมการแบบอิสระ (Model-free) อาทิเช่น สมการ Ozawa, Kissinger, Friedman, Coats and Redfern, Freeman and Carrol, และ Achar เป็นต้น (Vlaev et al.,2008) และยังมีสมการที่มีการพัฒนาจากสมการในอดีตแล้วเรียกชื่อผู้พัฒนาเสริมเพิ่มเติมเข้าไปในชื่อสมการ อาทิเช่น สมการ Flynn, Wall and Ozawa (FWO) และ Kissinger, Akahira and Sunose (KAS) และมีสมการที่ลักษณะคล้ายกันกับสมการของ Coats and Redfern แต่เรียกชื่ออีกแบบ คือ Madhysudaman, Krishnan และ Ninan (MKN), Tang et al. และ Wanjun et al (TW).

สมการ Ozawa: $\log\beta=\log\left(\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)}\right)-2.315-0.4567\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right)$ (2.36)

สมการKAS: $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)=-\frac{E_a}{RT_p}+\ln\left(\frac{\mathrm{AR}}{\mathrm{E_a}}\right).$ (2.37)

สมการ Coats and Redfern: $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)=\ln\left(\frac{AR}{\beta E_\alpha}\right)\left(1-\frac{2RT}{E_\alpha}\right)-\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right)\cong\ln\left(\frac{AR}{\beta E_\alpha}\right)-\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right)$ (2.38)

สมการ Friedman: $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\equiv\ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right)=\ln\left(A f(\alpha)\right)-\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right)$ (2.39)

สมการ Freeman and Carroll: $\Delta\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)=n\Delta\ln(1-\alpha)-\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right)\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$ (2.40)

สมการ Achar: $\ln\left(\frac{1}{f(\alpha)}\frac{d\alpha}{dT}\right)=\ln\left(\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)}\right)-\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right)$ (2.41)

สมการ Flynn, Wall and Ozawa (FWO): $\ln\beta=\ln\left(\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)}\right)-5.3305-1.0516\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right)$ (2.42)

สมการ Kissinger และ Akahira and Sunose (KAS): $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)_\alpha=\ln\left(\frac{AE}{g(\alpha)R}\right)-\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right)$ (2.43)

สมการ Madhysudaman, Krishnan and Ninan:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^{1.921503}}\right)=\left[\ln\left(\frac{AE_\alpha}{\beta R}\right)+3.772050-1.921503\ln E_\alpha\right]-\left(0.120394\frac{E_\alpha}{T}\right) \quad (2.44)$$

สมการ Tang et al.

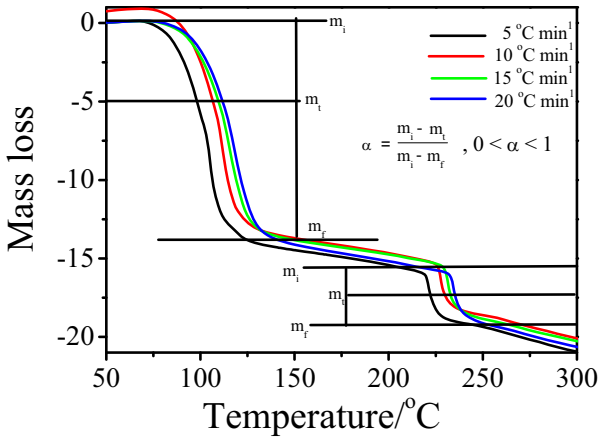
$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^{1.894661}}\right)=\left[\ln\left(\frac{AE_\alpha}{\beta R}\right)+3.63504095-1.894661\ln E_\alpha\right]-\left(1.0014533\frac{E_\alpha}{RT}\right) \quad (2.45)$$

สมการ Wanjun et al.

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)=\ln\left(\frac{AE_\alpha}{\beta(1.00198882E_\alpha+1.87391198RT)}\right)-\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) \quad (2.46)$$

นอกเหนือจากสมการจลนพลศาสตร์ที่กล่าวมาข้างบน ยังมีสมการที่ใช้เพื่อคำนวณทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อนแบบนอนไอโซเทอร์มอลอีกจำนวนมากทั้งที่เสนอไว้ในอดีตและเสนอขึ้นมาในเร็ว ๆ นี้ หากต้องการนำสมการมาใช้ในการศึกษาแล้วนั้น สิ่งที่ควรพิจารณาก่อนเริ่มต้น คือ พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของสารที่สนใจศึกษา โดยพิจารณาจาก ผลการทดลองด้วยเทคนิค การวิเคราะห์เชิงความร้อน คือเทคนิค TG, DTG, DTA และ DSC ก่อน เพราะเส้นทางการสลายตัวจะมีความซับซ้อนหรือยากง่ายอย่างไร จะมีส่วนทำให้เราเลือกใช้สมการทางจลพลศาสตร์ได้ โดยจะต้องทำการทดลองด้วยเทคนิคดังกล่าวที่สภาวะอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ (Heating rages) ที่แตกต่างกัน 3 ค่า โดยจะยกตัวอย่างการศึกษาทางด้านนี้ 2 กรณี คือ กลไกที่แสดงการสลายตัวทางความร้อนที่มีการสูญเสียน้ำหนักชัดเจน และกลไกซับซ้อนในการสูญเสียน้ำหนัก

ตัวอย่าง การสลายตัวทางความร้อนของ $Mn(H_2PO_4)\cdot 2H_2O$ ที่ไม่ซับซ้อน แสดงดัง**รูปที่ 2.17**



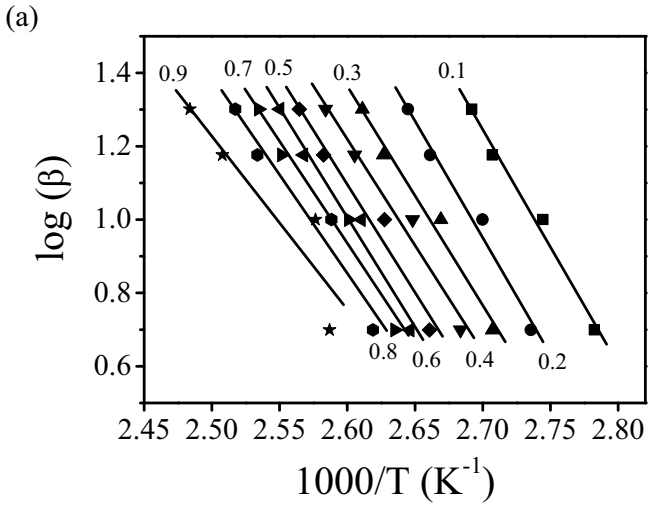
รูปที่ 2.17 เทอร์โมแกรม TG ของ $Mn(H_2PO_4)_2\cdot 2H_2O$ ทำการทดลองในสภาพบรรยากาศและอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5, 10, 15 และ 20 °C/min

จากรูปที่ 2.17 ปฏิกิริยาการสลายตัวของ $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ จะมี 2 กลไก ดังต่อไปนี้

$$Mn(H_2PO_4)_2 \bullet 2H_2O \longrightarrow Mn(H_2PO_4)_2 + 2\,H_2O \qquad (2.47)$$

$$Mn(H_2PO_4)_2 \longrightarrow 1/2Mn_2P_4O_{12} + 2H_2O \qquad (2.48)$$

จากทั้งสองกลไกของการสลายตัวทางความร้อน เราสามารถคำนวณหาพลังงานกระตุ้นของการสลายตัวในแต่ละขั้นตอนได้ โดยสามารถใช้สมการ Ozawa, Kissinger, Friedman, Flynn, Wall and Ozawa (FWO) และ Kissinger หรือ Akahira and Sunose(KAS) ซึ่งสมการเหล่านี้ เรียกว่าสมการ “Isoconversional method” เป็นสมการที่กำหนดให้ ค่า อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักคงที่ (Extent of conversion; α) โดยทำให้คำนวณค่าพลังงานกระตุ้นได้ ณ สภาวะคงที่ของค่า α ต่าง ๆ (มีค่าอยู่ในช่วง 0-1) ในการนำเสนอนี้จะยกตัวอย่างการใช้สมการของ Ozawa จากสมการที่ (2.36) เราจะต้องเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log \beta$ กับ 1000/T โดย β ทราบแล้วว่ามี 4 ค่า คือ 5, 10, 15 และ 20 $^{\circ}$C/min แต่ อุณหภูมิ T ต้องหาจากค่า α ที่อยู่ในช่วง 0-1 โดยคำนวณได้ดังตัวอย่างในรูปที่ 2 และปกติแล้วจะพิจารณาค่าที่ 0.1, 0.2, 0.3,…0.9 ซึ่งจะได้อุณหภูมิ T สอดคล้องตามค่า α หนึ่ง ๆ ที่มีค่าเฉพาะขึ้นกับค่า β ใดๆ ซึ่งก็คือ ที่ α = 0.1 อุณหภูมิ T จะมี 4 ค่า ตามค่า β ที่มี 4 ค่า จากนั้นเมื่อนำไปเขียนกราฟเส้นตรงตามสมการ Ozawa ก็จะได้กราฟดัง**รูปที่ 2.18**



รูปที่ 2.18 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log \beta$ กับ 1000/T ตามสมการของ Ozawa

โดยความชันของกราฟสามารถคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นของการสลายตัวในขั้นตอนที่หนึ่งได้ ดูจากสมการ Ozawa ซึ่งคำนวณจาก $-0.4567E_{\alpha}/R$ จะได้ค่าพลังงานกระตุ้น(E_{α}) ของการสลายตัวที่สภาวะของค่า α ใด จากค่าที่คำนวณได้นั้น หาก ค่า E_{α} มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงขึ้นกับค่า α ในช่วง 0.1-0.9 สามารถสรุปได้ว่ากลไกการสลายตัวเป็นแบบขั้นตอนเดี่ยว(Single mechanism) แต่หาก

ค่า E_α มีค่าเปลี่ยนแปลงขึ้นกับค่า α ในช่วง 0.1-0.9 สามารถสรุปได้ว่ากลไกการสลายตัวเป็นแบบขั้นตอนซับซ้อนหลายกลไก(multi-step mechanism) หากเกิดการสลายเป็นแบบแรกนั้น เราจะสามารถพิจารณาฟังก์ชั่นและอันดับของการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนต่อไปได้โดยพิจารณาจากใช้สมการของ Coats and Redfern, Freeman and Carrol, Achar, Madhysudaman, Krishnan และ Ninan (MKN), Tang et al. และ Wanjun et al. แต่หากเกิดการสลายตัวแบบหลังแล้ว เราจะไม่พิจารณาฟังก์ชั่นและอันดับของการสลายตัวทางความร้อนต่อได้ เพราะค่าที่ได้ไม่มีความหมายใดๆ ในศาสตร์ของจลนพลศาสตร์ แต่มีความหมายเฉพาะในทางคณิตศาสตร์เพียงเท่านั้น

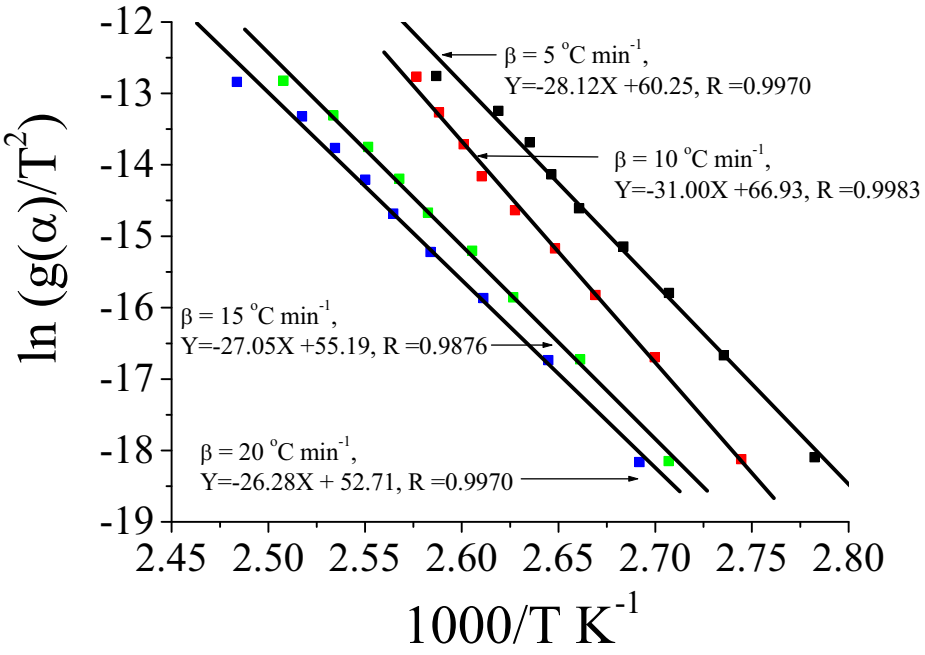
ในกรณีของกลไกการสลายตัวในขั้นตอนที่สองก็สามารถพิจารณาจลนพลศาสตร์ได้เช่นเดียวกันกับวิธีที่กล่าวมาและปกติแล้วต้องใช้สมการทางจลนพลศาสตร์ 2 สมการร่วมกันในการคำนวณหา ค่า E_α เพราะค่าที่ได้หากมีค่าใกล้เคียงกันแล้ว จะเป็นการยืนยันความน่าเชื่อถือของข้อมูลที่คำนวณได้ โดยมักจะเลือกใช้ สมการ Ozawa หรือ Friedman เป็นสมการหลัก แล้วเอาสมการอื่นมาร่วมหรือใช้ร่วมกันทั้งคู่ เพราะสมการทั้งสอง เป็นสมการที่ค่า E_α มีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงกับค่า α ได้ง่ายซึ่งสามารถระบุกลไกของการสลายตัวทางความร้อนดังที่กล่าวไว้ข้างบน

ในกรณีที่กลไกการสลายตัวเป็นแบบขั้นตอนเดี่ยว(Single mechanism) เราสามารถคำนวณหาฟังก์ชั่นและอันดับของการสลายตัวทางความร้อนต่อได้ โดยขอยกตัวอย่าง โดยใช้สมการของ Coats and Redfern ในขั้นตอนการสลายตัวในขั้นตอนที่ 1 ของ $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ซึ่งจะเป็นการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ ที่คำนวณได้จากค่า α ต่างๆ ที่ β ค่าหนึ่งๆ กับ $1000/T$ โดยค่า T เป็นค่าเดียวกันกับที่ใช้พิจารณาในสมการ Ozawa ในส่วนของค่าฟังก์ชั่น $g(\alpha)$ เป็นฟังก์ชั่น algebra ที่มีมากกว่า 35 สมการ ดังตัวอย่างใน**ตารางที่ 2.6** ซึ่งการคำนวณต้องแทน $g(\alpha)$ แต่ละฟังก์ชั่นลงไปใน $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ แล้วนำไปเขียนกราฟตามสมการของ Coats and Redfern โดยที่ ฟังก์ชั่น $g(\alpha)$ ฟังก์ชั่นหนึ่งจะได้กราฟๆ หนึ่ง แต่มีจำนวนเส้นตรง 4 เส้น สอดคล้องกับอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 4 ค่า ดังนั้น เราจะได้จำนวนกราฟสอดคล้องกับจำนวนฟังก์ชั่นที่ใช้พิจารณา (ปกติจะมีโปรแกรมคำนวณทั้ง 35 ฟังก์ชั่น เพียงแค่ใส่ค่า T ที่ค่า α ต่าง ๆ ที่ β ค่าหนึ่ง ๆ แล้วโปรแกรมจะทำการคำนวณค่าตัวแปรที่ต้องการให้เรียบร้อย) จากนั้นเราจะต้องเลือกฟังก์ชั่นที่ให้ค่าความเป็นเส้นตรงสูงที่สุด คือมีค่าสัมประสิทธิ์เชิงเส้นตรงใกล้ 1 (R^2 =1.000) โดยพิจารณาจากค่าเฉลี่ยของ E_α ที่คำนวณได้จากความชันของกราฟเส้นตรงแต่ละเส้นตามอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4 ค่า (5, 10, 15 และ 20 $^\circ$C/min) จะต้องได้ค่าใกล้เคียงกับค่าของสมการ Ozawa และมีค่า r^2 หรือ R เข้าใกล้ 1.0000 ด้วย โดยปกติแล้วจะใช้สมการเพื่อคำนวณหาฟังก์ชั่นของการสลายตัว สองสมการควบคู่กัน อาทิเช่นอาจใช้ สมการของ Achar ร่วมกับ Coats and Redfern ซึ่งถ้าได้ผลที่สอดคล้องกันแล้วจะเป็นการยืนยันความถูกต้องซึ่งกันและกัน ทำให้ผลที่คำนวณได้มีความน่าเชื่อถือมากขึ้น โดย **รูปที่ 2.18** จะแสดงความสัมพันธ์ตามสมการของ Coats and Redfern โดยใช้ฟังก์ชั่นที่มีความเป็นไปได้มากที่สุดนั้น คือ กลไกปฏิกิริยาการแพร่แบบสองมิติ (D_3 Two-dimension diffusion)

ตารางที่ 2.6 ตัวอย่างฟังก์ชั่นของ$f(\alpha)$ and g(α) เพื่อใช้ในการคำนวณหาฟังก์ชั่นการสลายตัวของสาร

No.	$f(\alpha)$	g(α)	Kinetic function name
1. Acceleratory equations			
$P_{3/2}$	$\alpha^{-1/2}$	$(2/3)\ \alpha^{3/2}$	Power law ($\alpha = kt^{2/3}$)
P_2	$\alpha^{½}$	$2\alpha^{1/2}$	Power law ($\alpha = kt^{2}$)
P_3	$\alpha^{2/3}$	$3\ \alpha^{1/3}$	Power law ($\alpha = kt^{3}$)
2. Chemical decomposition process or mechanism non-invoking equations			
$F_{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	Reaction order (n =1/2)
$F_{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	Reaction order (n =1/3)
F_n	$(1-\alpha)^{n}$	$2[1-(1-\alpha)^{1-n}]/(1-n)$	n-th-order kinetics (n ± 1)
3. Sigmoid rate equations or random nucleation and subsequent growth			
A_1, F_1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$	Avrami-Erofeyev (n=1)
$A_{3/2}$	$(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}/2$	$(3/2)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	Avrami-Erofeyev (n = 1.5)
A_2	$(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Avrami-Erofeyev (n = 2)
4. Deceleratory rate equations			
R_1, P_1	$(1-\alpha)^{0}$	α	One-dimensional advance
R_2,$F_{1/2}$	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	One-half-order
R_3,$F_{2/3}$	$[\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$3[1-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	Two-thirds order
D_1	$1/\alpha$	$\alpha^{2}/2$	One-dimension ($\alpha = kt^{1/2}$)
D_2	$[1/\ln(1-\alpha)]$	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	Two-dimension diffusion
D_3	$(1-\alpha)^{2/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$(3/2)[1-\ln(1-\alpha)^{1/3}]^{2}$	Two-dimension diffusion
D_4	$(1-\alpha)^{1/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$(3/2)[1-(2/3)\ \alpha-(1-\alpha)^{2/3}]$	Three-dimension diffusion

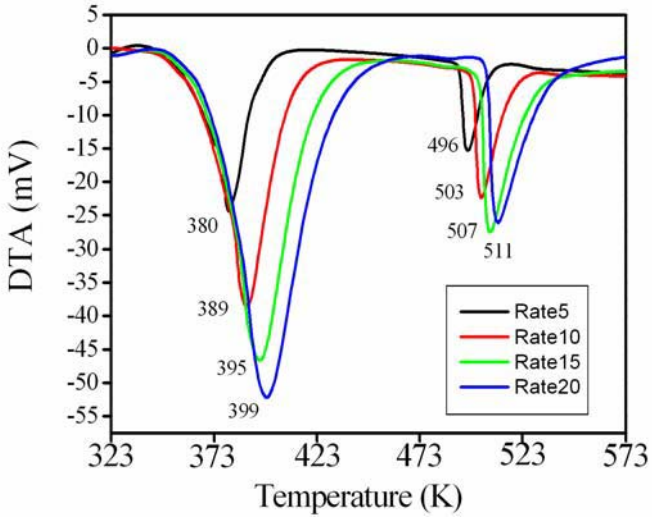
จากเส้นกราฟใน**รูปที่ 2.19** สามารถคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ของการชน (Pre-exponential factor, A) จากจุดตัดแกน X คือ $\ln\left(\frac{AR}{\beta E_\alpha}\right)$ ถึงตรงนี้ เราจะได้ตัวแปร triplet kinetic parameter คือ E_α, A และ ฟังก์ชั่น $g(\alpha)$ ในขั้นตอนสุดท้าย คือการอธิบายความหมายทางกายภาพของตัวแปรดังกล่าว ที่ต้องใช้ความรู้ และการค้นคว้าข้อมูลที่เกี่ยวข้องมาอธิบาย ซึ่งปัจจุบันก็มีการพัฒนาแนวความคิดใหม่ ๆ ของนักจลนพลศาสตร์ ที่ได้ศึกษาทางด้านนี้ ได้อธิบายเพิ่มเติมอยู่เรื่อยๆ และสม่ำเสมอ



รูปที่ 2.19 ความสัมพันธ์ตามสมการของCoats and Redfern โดยใช้ฟังก์ชั่นที่มีความเป็นไปได้มากที่สุด คือ D_3 model

สำหรับกลไกซับซ้อนในการสูญเสียน้ำหนัก

หากกลไกการสลายตัวมีความซับซ้อนหรือค่า E_α ขึ้นกับค่า α เราอาจจะพิจารณาได้เพียง E_α แต่มีวิธีที่สามารถคำนวณหาค่า อันดับปฏิกิริยาและค่าสัมประสิทธิ์การชนของการสลายตัวได้ โดยสามารถเลือกใช้เทคนิคในการวิเคราะห์ได้โดยการใช้พีคของ DTG, DTA หรือ DSC ก็ได้ โดยยกตัวอย่างการพิจารณา ด้วยเทคนิค DTA ของ $Mn(H_2PO_4)_2{\bullet}2H_2O$ **(รูปที่ 2.20)** ต้องทำการทดลองที่ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4 ค่า เช่นกัน



รูปที่ 2.19 DSC เทอร์โมแกรมของ $Mn(H_2PO_4)_2 \bullet 2H_2O$ ทำการทดลองที่ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4 ค่า (5, 10, 15 และ 20 K min^{-1})

จากนั้น เลือกใช้สมการการคำนวณของ Kissinger โดยเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ กับ $1000/T$ ซึ่ง T ได้จากพีคในแต่ละค่า β โดยกราฟที่ได้จะมี 2 เส้น สอดคล้องกับ 2 กลไกของการสลายตัวทางความร้อน จากสมการ Kissinger ความชันของกราฟสามารถคำนวณหาค่า E_α ได้ ในขณะที่จุดตัดแกนสามารถนำไปคำนวณหาค่า A ได้ ในส่วนของอันดับปฏิกิริยาการสลายตัวสามารถคำนวณโดยใช้สมการดังต่อไปนี้

$$n = \frac{2.5}{\Delta T} \bullet \frac{T_p^2}{E_a / R} \tag{2.49}$$

$$-n = \frac{d\ln[-\ln(1-x)}{d\ln(\beta)} \tag{2.50}$$

เมื่อ n คือ ค่าคงของของ Avrami, ΔT คือ ความกว้างที่ความสูงกึ่งหนึ่งของพีคที่สูงสุดในแต่ละเทคนิค คือ DTG, DTA หรือ DSC, ln(1-x) คือ ปริมาณพื้นที่ใต้พีคในขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนแต่ละกลไกภายใต้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิใด ๆ

จากค่าที่ได้ในการพิจารณากลไกการสลายตัวที่ซับซ้อนนี้ ทำให้ได้ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ทั้ง 3 ตัว ครบถ้วน ซึ่งเหลือเฉพาะการอธิบายผลของตัวแปรทั้งสาม ที่ต้องใช้ความรู้พื้นฐานและข้อมูลจากการค้นคว้ากับงานด้านนี้ที่ได้มีการศึกษามาก่อน มาช่วยอธิบาย และสำหรับสารในกลุ่ม $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และกลุ่มทวิโลหะ คือ $M_{1-x}A_x(H_2PO_4)_2.nH_2O$ มีกลไกการสลายตัวทางความร้อนที่มีความซับซ้อนอยู่ สอง กลไก คือ ปฏิกิริยาการสูญเสียน้ำผลึก และปฏิกิริยาการสูญเสียน้ำเนื่องการสลายตัวของไดไฮโดรเจนฟอสเฟตไอออน ดังนั้นตัวแปรสามทางจลนพลศาสตร์ของกลไกดังกล่าวนี้ จึงน่าสนใจ ที่จะนำมาใช้อธิบาย

2.4 หลักการวิเคราะห์เทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวทางความร้อน

การศึกษาฟังก์ชั่นเทอร์โมไดนามิกส์ สามารถคำนวณได้จาก 2 วิธี คือ วิธีแรกคำนวณได้จากเครื่องมือ DSC และวิธีที่สอง คำนวณผ่านตัวแปรจลนพลศาสตร์ (Vlase และคณะ, 2006, Vlaev และคณะ, 2006,2007)

การคำนวณฟังก์ชั่นเทอร์โมไดนามิกส์จากเครื่อง DSC จากเทอร์โมแกรมของ DSC จะบ่งบอกให้ทราบกลไกการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสารตั้งต้น ว่ามีกี่ขั้นตอนและเป็นกลไกการสลายตัวเป็นแบบ ดูดความร้อน (endothermic process) หรือคายความร้อน (exothermic process) จากกลไกการสลายตัวของสารแต่ละตัว พื้นที่ใต้พีคจะบ่งบอกเอนทาลปี (Enthalpy, ΔH) ซึ่งสามารถใช้ค่านี้ไปคำนวณหาตัวแปรเทอร์โมไดนามิกส์อื่นๆ ได้ จากสมการ คือ

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \tag{2.51}$$

$$\Delta S^* = 2.303 C_p \log \frac{T_2}{T_1} \tag{2.52}$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T_p \Delta S^* \tag{2.53}$$

เมื่อ $\Delta T = T_2 - T_1$, T_1 และ T_2 คือ อุณหภูมิเริ่มต้น และสุดท้ายของพีคการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนบนกราฟ DSC ส่วน T_p คือ พีคสูงสุดของการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนบนกราฟ DSC

การคำนวณผ่านตัวแปรจลนพลศาสตร์จากการพิจารณาจลนพลศาสตร์แบบนอนไอโซเทอร์มอล ตัวแปรที่คำนวณได้ สองตัว คือ สัมประสิทธิ์ของการชน หรือ ค่าพรีเอกซ์โปรเนนเชียส (A, Pre-exponential factor) และพลังงานกระตุ้น (E, activation energy) จะนำมาใช้คำนวณหาฟังก์ชั่นเทอร์โมไดนามิกส์ เริ่มต้นจาก สมการทฤษฎีเชิงซ้อนก่อกัมมันต์ (transition state) ของ Eyring

$$A = \left(\frac{e \chi k_B T_p}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S^*}{R} \right) \tag{2.54}$$

เมื่อ e = 2.7183 คือ the Neper number; χ: transition factor, เป็นตัวแปรของปฏิกิริยาโมเลกุลเดี่ยว; k_B: Boltzmann constant; h: Plank constant, and T_p คือ อุณหภูมิที่ตำแหน่งพีคสูงสุดของกราฟ DTA. จัดสมการใหม่ได้สมการ:

$$\Delta S^* = R \ln \left(\frac{Ah}{e \chi k_B T_p} \right) \tag{2.55}$$

จาก

$$\Delta H^* = E^* - RT_p, \tag{2.56}$$

เมื่อ E^* คือพลังงานกระตุ้นที่คำนวณได้จากจลนพลศาสตร์ เมื่อคำนวณค่า เอนทาลปี(Enthalpy, ΔH) และเอนโทรปี (Entropy, ΔS) ได้แล้ว ก็สามารถนำค่าทั้งคู่มาคำนวณหา พลังงานอิสระกิบบ์ (Gibb' free energy, ΔG) จากสมการความสัมพันธ์ (2.56-2.58)

จากตัวแปรเทอร์โมไดนามิกส์ทั้งสาม จะบอกให้ทราบข้อมูลทางทฤษฎีเกี่ยวกับกลไกการสลายตัวทางความร้อนในแต่ละกลไกที่เกิดขึ้นสำหรับสารแต่ละชนิด คือ ค่าเอนทาลปี(Enthalpy, ΔH) หากค่าเป็นบวก บ่งบอก กระบวนสลายตัวแบบดูดความร้อน หากเป็นค่าติดลบบ่งบอก กระบวนสลายตัวแบบคายความร้อน เอนโทรปี (Entropy, ΔS) หากค่ามากกว่าศูนย์ บ่งบอกความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างสาร ลักษณะการหมุนของพันธะ การสั่นของพันธะภายในโมเลกุล ก่อนที่จะเกิดการสลายตัวทางความร้อน ทำให้ทราบว่าปฏิกิริยาการสลายตัวเกิดยาก หรือง่ายอย่างไร สารก่อนสลายตัวกับสารหลังสลายตัวไปนั้น สารใดมีความเป็นระเบียบทางโครงสร้างมากกว่า สำหรับ พลังงานอิสระกิบบ์ (Gibb' free energy, ΔG) บ่งบอกให้ทราบว่ากลไกการสลายตัวทางความร้อนนั้นสามารถเกิดขึ้นได้เอง หรือไม่ได้เอง และอยู่ใกล้ หรือไกลจากสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดยพิจารณาจากค่าที่คำนวณได้ว่า น้อยกว่า เท่ากับ หรือมากกว่าศูนย์หรือไม่ ตามลำดับ

2.5 หลักการคำนวณพลังงานสลายพันธะด้วยเทคนิคทางความร้อน

ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิต่ำแหน่งสูงสุดของการสลายตัวทางความร้อนและระดับพลังงานการสั่นของพันธะภายในโมเลกุลของสาร เป็นสิ่งสำคัญอย่างยิ่ง โดยการสลายพันธะ จะเกิดจากการสั่นเนื่องจากความร้อนที่ได้รับทำให้สั่นพันธะแบบ Morse oscillator และการสั่นแบบฮาร์โมนิก แบบควบคู่ไม่เป็นเส้นตรง (coupled non-linear harmonic oscillators) จากสมการฟังก์ชั่นย่อยของระดับการสั่นของโมเลกุล (the molecular vibrational partition functions)

$$Z_v = \frac{1}{1-e^{-x}} \tag{2.57}$$

จะสัมพันธ์กับฟังก์ชั่นเทอร์โมไดนามิกส์ ของสภาวะกระตุ้นก่อกัมมันต์ คือ (Vase และคณะ, 2006)

$$H = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z_v}{\partial T} \tag{2.58}$$

แล้วจะได้ว่า

$$S = kB\left[\ln Z_v + T\frac{\partial \ln Z_v}{\partial T}\right] \tag{2.59}$$

จากสมการ Eq. (2.59), $x = \Theta / T$ is dimensionless และเป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิ

$$\Theta = \frac{hc}{k_B}\omega \tag{2.60}$$

เมื่อ c คือความเร็วแสง and ω คือ ความยาวคลื่นของ the discussed oscillation ถ้า T มีค่าสูงมากพอ, $e^x \approx 1 + x$ ดังนั้น $Z_v = 1/x$ และ $\partial \ln Z_v / \partial T = 1/T \approx 0$. ดังนั้นจะได้สมการใหม่ คือ

$$\Delta S = b\Delta H + c \quad (2.61)$$

$$k_B = k_B\left[\ln\frac{T}{\Theta} + 1\right] \quad (2.62)$$

จะได้

$$T = \frac{hc}{k_B}\omega \quad (2.63)$$

จากสมการนี้ ค่า T คืออุณหภูมิที่ตำแหน่งพีคของการสลายตัวทางความร้อนโดยอาศัยจากเทอร์โมแกรมของเทคนิค DTA หรือ DTG โดยจัดสมการใหม่จะได้

$$\omega_{cal} = \frac{k_B}{hc}T = 0.695T \quad (2.64)$$

จากนั้น ความถี่ของการสลายพันธะคำนวณได้จาก สมการ $\omega_{sp} = q\omega_{cal}$ เมื่อ q คือ ค่าควอนตรา ซึ่งมีค่าตั้ง 1 ขึ้นไป $q \in N = 1, 2, 3, \ldots$จากความถี่ของการสลายพันธะที่คำนวณได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับสเปกตรา FTIR ของสารก่อนการสลายตัวและของสารหลังการสลายตัว เพื่อระบุชนิดพันธะที่สูญหายไปของสารในแต่ละกลไก ผลที่ได้นี้ จะนำมาใช้ระบุชนิดปฏิกิริยาของการสลายตัวไปในแต่ละกลไก อาทิเช่น การสูญเสียเสียโมเลกุลน้ำ เรียกว่า ดีไฮเดรชั่น (dehydration reaction) สูญเสียไฮโดรเจนในไดไฮโดรเจนฟอสเฟตแอนไอออน ($H_2PO_4^-$) เรียกว่า ดีโปรโตเนชั่น (deprotonation reaction of dihydrogen phosphate) เป็นต้น

บทที่ 3 วิธีการทดลอง
(Experiment)

3.1 บทนำ

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารด้วยเทคนิคที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว พร้อมไม่ก่อให้เกิดอันตรายในขณะการเตรียม สำหรับสารที่สนใจศึกษา ได้แก่ สารในกลุ่ม ทวิโลหะ(II) ไดไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต (Binary metal (II) dihydrogen phosphate hydrates, $M_{1/2}A_{1/2}(II)(H_2PO_4)\bullet nH_2O$) เมื่อ M หรือ A คือ Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn หรือ อื่น ๆ โดยงานวิจัยนี้พยายามเตรียมสาร 3 ตัว คือ $Mn_{1/2}Ca_{1/2}(II)(H_2PO_4)\bullet nH_2O$), $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(II)(H_2PO_4)\bullet 2H_2O$) และ $Co_{1/2}Fe_{1/2}(II)(H_2PO_4)\bullet nH_2O$) จากนั้นพบว่าสารในกลุ่มนี้ สามารถสลายตัวไปเป็นสารกลุ่ม ทวิโลหะ(II) ไซโคลเตตระฟอสเฟต (binary cyclotetraphosphates,MAP_4O_{12}) ที่สภาวะอุณหภูมิสูงค่าที่เหมาะสมค่าหนึ่ง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาจลนพลศาสตร์ (Kinetics) และเทอร์โมไดนามิกส์(Thermodynamics) ของการสลายตัวทางความร้อนจากสารกลุ่ม ทวิโลหะ(II) ไดไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ไปเป็นสารกลุ่ม ทวิโลหะ(II) ไซโคลเตตระฟอสเฟต อีกทั้งยังได้นำเสนอการศึกษาสมการการคำนวณหาพลังงานทางความร้อนที่ส่งผลต่อการสลายพันธะเคมีภายในโมเลกุลของสารไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ไฮเดรต เพื่อใช้ระบุหรือจำแนกกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนในแต่ละขั้นตอนที่เกิดขึ้นสำหรับสารแต่ละตัว ซึ่งจากข้อมูลจะนำมาใช้สำหรับการสังเคราะห์สารกลุ่มทวิโลหะ(II) ไซโคลเตตระฟอสเฟตอีกวิธีหนึ่ง ดังนั้นเมื่อเสร็จสิ้นโครงการวิจัย จึงได้สารเพิ่มอีก 3 ตัว ได้แก่ $MnCaP_4O_{12}$, $MnFeP_4O_{12}$ และ $CoFeCoP_4O_{12}$ โดยการเตรียมทั้งหมดในงานวิจัยนี้จะทำการทดลองอย่างล่ะ 3 ซ้ำ

จากสารที่เตรียมขึ้นได้ทั้งหมด 6 ตัว จะถูกนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ เรียงลำดับ คือ โดยสารกลุ่มไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ไฮเดรต 3 ตัว จะนำไปศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค การวิเคราะห์เชิงความร้อน Thermogravimetry analysis (TG/DTG/DTA) และ Differential scanning calorimetry(DSC) เพื่อใช้ข้อมูลสำหรับระบุอุณหภูมิสูงสุดเพื่อการนำสารดังกล่าวไปเผาให้สลายตัวไปเป็นสารกลุ่มไซโคลเตตระฟอสเฟต อีก 3 ตัว เมื่อได้สารครบ 6 ตัวแล้ว ค่อยนำสารทั้งหมดไปศึกษาด้วยเทคนิคต่างๆ ต่อไป เริ่มต้นจาก การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของสารทั้งหมด คือ ตรวจสอบปริมาณน้ำในโครงผลึก ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อนที่กล่าวมาข้างต้น ตรวจสอบปริมาณโลหะ ด้วยเทคนิค Atomic absorption spectrophotometer (AAS) ตรวจสอบปริมาณฟอสฟอรัส โดยการวิเคราะห์เทียบสี (Colorimetric analysis) ด้วยเทคนิคสารประกอบเชิงซ้อนโมลิบโดฟอสเฟต (Molybdophosphate complex) ตรวจสอบเอกลักษณ์รูปแบบการสั่นของพันธะภายในโมเลกุล โดยสาร 2 กลุ่มนี้ จะมีรูปแบบการสั่นพันธะของแอนไอออน $H_2PO_4^-$ และ H_2O สำหรับสารกลุ่ม $M_{1/2}A_{1/2}(II)(H_2PO_4)\bullet nH_2O$ และแอนไอออน $P_4O_{12}^{4-}$ สำหรับกลุ่ม MAP_4O_{12} ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการสั่นแบบฟูเรียร์แทรนสฟอร์ม อินฟราเรด (Vibrational spectroscopy; Fourier transform infrared, FTIR) ตรวจสอบเอกลักษณ์ทางโครงสร้างและขนาดผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกส์ (X-ray diffractometer, XRD) ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบ

ส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กและสมบัติเชิงแสงด้วยเครื่องมือ VSM และ UV-Vis Near IR

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ชุดเครื่องแก้ว
2. โถดูดความชื้น (Desicator)
3. Hot plate stirrer, Heidolph MR 3001
4. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง (Sartorius), Scaltec SBC -31
5. pH meter (Metrom)
6. ชุดเครื่องกรองสุญญากาศ (Suction pump), B'U'CHI Type B – 169
7. Oven (Fisher Scientific)
8. เตาเผา (Furnace), Isotemp Muffle furnace, Fisher Scientific
9. Atomic absorption spectrophotometer, AAS (Perkin Elmer, Analyst100),
10. Solid state UV-Vis near IR, A Shimadzu UV-3100 spectrophotometer
11. Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR), Spectrum GX, Perkin-Elmer
12. Thermogravimetric/differential thermal analyzer (TG-DTA), Pyris Diamond TG/DTA, Perkin Elmer apparatus และ Alumina pan
13. X-Ray powder diffractometer (XRD), Bruker AXS, D8 Advance, Germany
14. Differential scanning calorimetry (DSC), A Perkin Elmer Diamond
15. Scanning electron microscope (SEM), LEO SEM VPI450

3.3 สารเคมี

1. Acetone, C_3H_6O, 99.8%, CARLO ERBA
2. Phosphoric acid, H_3PO_4, 86.4%, J.T.Baker
3. Manganese powder, Mn(c), 99%, Riedel-deHaen
4. Calcium(II) carbornate, $CaCO_3$, >98%, Fluka
5. Cobalt(II) carbornate, $CoCO_3$, Analyze reagent grade, Baker
6. Iron powder (Fe (c), 98%, Riedel – deHaën.
7. Potassium bromide, KBr, spectroscopy grade, Jasco
8. Aluminium(III) Oxide, Al_2O_3, 99.99%, Aldrich
9. Water (Deionized water, DI)
10. Methanol, CH_3OH, Carlo Erba reagenti.
11. Silica gel, Merck.
12. Sodium hydroxide, NaOH, 98%, Carlo Erba reagent.

13. Standard solution of Mn 1000 ppm, Merck.

14. Standard solution of Fe 1000 ppm, Merck.

15. Standard solution of Ca 1000 ppm, Merck.

16. Standard solution of Co 1000 ppm, Merck.

17. Hydrochloric acid 38 %, J.T.Baker.

18. Nitric acid, HNO_3, 65 %, Riedel – deHaën.

3.4 วิธีการสังเคราะห์

การสังเคราะห์สารจะเน้นกระบวนการที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว และไม่ก่อให้เกิดอันตราย โดยจะแบ่งการการสังเคราะห์ออกเป็นสองกลุ่ม คือ กลุ่ม $M_{1/2}A_{1/2}(II)(H_2PO_4)\bullet nH_2O$ และกลุ่ม MAP_4O_{12} โดยมีกระบวนการดังต่อไปนี้

3.4.1 การสังเคราะห์สารกลุ่ม Binary metal dihydrogen phosphate hydrate $M_{1/2}A_{1/2}(II)(H_2PO_4)\bullet nH_2O$

ปฏิกิริยาทั่วไป

$$M + A + H_3PO_4 \longrightarrow M_{1/2}A_{1/2}(H_2PO_4)_2\bullet nH_2O + H_2(g) \text{ or } CO_2(g)$$

เมื่อ M หรือ A = Mn(c), Fe(c), $CaCO_3$ หรือ $CoCO_3$

กระบวนการ

1. ชั่งสารตั้งต้นสองชนิด คือ M และ A ตามอัตราส่วนโมล 1: 1 ใส่บีกเกอร์ขนาด 100 mL แล้วบดละเอียดผสมให้เข้ากันเป็นอย่างดี ค่อยนำไปเติมอะซีโตนปริมาตร 20 mL

2. เติม 5 mL ของ 70% H_3PO_4 ลงไปในบีกเกอร์ข้อ 1 อย่างช้าๆ พร้อมคนด้วยแท่งแก้วคนสารตลอดเวลาอย่างสม่ำเสมอจนกระทั่งของผสมจะปรากฏเป็นของแข็ง(หนืด)และมีฟองแก๊สเกิดขึ้น แต่จะถูกป้องกันไม่ให้แพร่สู่อากาศภายนอกด้วยอะซีโตน ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ โดยสังเกตได้จากไม่เกิดแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้นอีก ใช้เวลาประมาณ 2-30 นาที ขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะและอัตราส่วนจำนวนโมลของสารที่ใช้

3. เมื่อปฏิกิริยาในข้อ 2 เกิดอย่างสมบูรณ์และสิ้นสุดเรียบร้อย จะนำมาแยกตะกอนออกจากสารละลายด้วยการกรองโดยเครื่องกรองแบบสุญญากาศ และทำการล้างตะกอนที่ได้ด้วยอะซีโตน (Acetone)ประมาณ 2-3 ครั้ง (ห้ามล้างตะกอนด้วยน้ำ เนื่องจากตะกอนมีความสามารถในการละลายน้ำได้ดี)

4. วางสารที่กรองได้ทิ้งไว้ให้แห้งในอากาศประมาณ 24 ชม. จะได้สารที่เป็นผงละเอียดไม่เหนียวติดกันเป็นก้อนและมีสีที่สม่ำเสมอ จากนั้นนำสารที่ได้มาชั่งน้ำหนักเพื่อนำไปคำนวณหา %yield ต่อไป

5. เก็บบรรจุสารที่เตรียมได้ลงในขวดแก้วหรือถุงพลาสติกแล้วนำไปเก็บไว้ในโถดูดความชื้น สำหรับงานวิจัยนี้เตรียมสารได้ 3 ตัว คือ $Mn_{1/2}Ca_{1/2}(II)(H_2PO_4)\bullet H_2O$, $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(II)(H_2PO_4)\bullet 2H_2O$

และ $Co_{1/2}Fe_{1/2}(II)(H_2PO_4)\bullet nH_2O$ โดยสารเหล่านี้จะถูกตรวจสอบเอกลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่าง ๆ เพื่ออธิบายสมบัติทางเคมีและกายภาพต่อไป

3.4.2 การสังเคราะห์สารกลุ่ม Binary cyclo-tetraphosphate MAP_4O_{12}

จากข้อมูลการวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTA ทำให้ได้อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาสารกลุ่ม $M_{1/2}A_{1/2}(II)(H_2PO_4)\bullet nH_2O$ ให้สลายตัวไปเป็นสารกลุ่ม MAP_4O_{12} คือ 873 K เป็นเวลา 3 ชม. โดยมีกลไกการสลายตัวทางความร้อนดังนี้

ปฏิกิริยาทั่วไป

$$M_{1/2}A_{1/2}(II)(H_2PO_4)\bullet nH_2O \xrightarrow{-n\ H_2O} M_{1/2}A_{1/2}(H_2PO_4)_2 \xrightarrow{-y\ H_2O} M_{1/2}A_{1/2}\ H_2P_2O_7 \xrightarrow{-z\ H_2O} \frac{1}{2}MAP_4O_{12}$$

$$T_1 < T_2 < T_3$$

โดยที่ $0 < (n + y + z) \leq 4$ สำหรับ M or A = Ca, Mn, Fe, Co)

กระบวนการ

1. ชั่งสารกลุ่ม $M_{1/2}A_{1/2}(II)(H_2PO_4)\bullet nH_2O$ ประมาณ 2 กรัม (ให้รู้น้ำหนักที่แน่นอนทศนิยม 4 ตำแหน่ง) ใส่ลงในถ้วยกระเบื้อง (Crucible) ที่แห้งสนิทปราศจากความชื้น และทราบน้ำหนักที่แน่นอนแล้ว

2. นำถ้วยกระเบื้อง (Crucible) ที่บรรจุสารจากข้อ 1 ไปเผาที่อุณหภูมิ 873 K แบบสัมผัสอากาศ ในเตาเผาเป็นเวลา 3 ชม. เมื่อเผาสารเสร็จ รอจนอุณหภูมิของสารเย็นลงแล้วจึงนำออกจากเตาเผา

4. ชั่งน้ำหนักของสารที่หายไป เพื่อนำไปคำนวณหาโมเลกุลของน้ำและเกลือที่เหลืออยู่

5. บรรจุสารใส่ขวดแก้วหรือถุงพลาสติกแล้วนำไปเก็บไว้ในโถดูดความชื้นเพื่อนำไปศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีต่อไป

3.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่ศึกษา

3.5.1 การวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบทางเคมี

การวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบทางเคมีในสารที่เตรียมได้ สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณน้ำในโครงผลึก วิเคราะห์จากเทอร์โมแกรมของ TG วิเคราะห์ปริมาณโลหะวิเคราะห์ด้วยการเตรียมตัวอย่างด้วยการละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.0126 M แล้วนำสารละลายไปวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิค Atomic absorption spectrophotometer (AAS) สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณฟอสฟอรัส ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเทียบสี โดยหลักการโมลิบโดฟอสเฟต

3.5.2 การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อน

นำสารกลุ่ม $M_{1/2}A_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ มาศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อน เพื่อให้เข้าใจถึงกลไกการสลายตัวของสารและอุณหภูมิสูงสุดที่สารสลายตัวอย่างสมบูรณ์ เพื่อนำอุณหภูมินี้ไปใช้ในการเผาสารกลุ่ม $M_{1/2}A_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ ให้สลายตัวไปเป็นสารกลุ่ม MAP_4O_{12} ได้ ด้วยเครื่อง Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer, Pyris Dimond TG/DTA, Perkin Elmer โดยใส่สารตัวอย่างที่บดละเอียดและสารอ้างอิง(Aluminum oxide, Al_2O_3) ลงใน Alumina pan โดยแต่ละ pan ต้องมีน้ำหนักผลรวมใกล้เคียงกัน ซึ่งน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้อยู่ในช่วง 5-6 mg กำหนดสภาวะของการวิเคราะห์ คือ ความดันของแก๊ส 3 bar ช่วงอุณหภูมิในการวิเคราะห์ 303-1273 K อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 K min^{-1} และอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจน 100 mL min^{-1}

3.5.3. การวิเคราะห์รูปแบบการสั่นขององค์ประกอบย่อยภายในโมเลกุล

นำสารทั้ง $M_{1/2}A_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ และ MAP_4O_{12} ที่ได้ไปบันทึกสเปกตรัมการสั่นด้วยเครื่อง FTIR spectrum GX Perkin-Elmer Spectrophotometer โดยใช้เทคนิค KBr-pellet มีขั้นตอนดังนี้ ใส่สารตัวอย่างลงในโกร่งบดให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกันกับ KBr ในอัตราส่วน sample : KBr เป็น 1:10 แล้วอัดให้เป็นแผ่นบางๆ ด้วย Hand press จากนั้นใส่ลงใน disc holder และทำการบันทึกสเปกตรัมการสั่น โดยกำหนดสภาวะของการวิเคราะห์ คือบันทึกความยาวคลื่น(Wavenumber) ในช่วง 4000-370 cm^{-1} จำนวนครั้งการรัน (Scan Number) เท่ากับ 4 และ Resolution : 4 cm^{-1}

3.5.4 การวิเคราะห์ทางโครงสร้าง

นำสารที่ได้ทั้ง 6 ตัว มาตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a, b, c และมุม β) และคำนวณขนาดผลึกด้วยสมการ Scherrer จากการเปรียบเทียบ XRD patterns ของสารตัวอย่างกับสารมาตรฐาน ด้วยเครื่อง X-Ray powder diffractometer โดยบดสารให้ละเอียดแล้วใส่ลงใน sample holder และทำการวิเคราะห์ต่อไป โดยกำหนดสภาวะของการวิเคราะห์ ดังนี้ Voltage : 40 kV; Current : 35 ml

Identity

Type of scan : Continuous; Scan mode: Normal θ / 20;Step size ($^{o}2\theta$) : 0.020; Start angle ($^{o}2\theta$): 10; End angle ($^{o}2\theta$): 60; Scan time (h:m:s) : 30 min; Time / Step : 0.50 sec

3.5.5 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา

นำสารที่ได้ทั้ง 6 ตัว ที่สังเคราะห์ขึ้นได้นี้ มาตรวจวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเครื่องจุลทรรศ์อิเลคตรอนแบบส่องกราด โดยการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ด้วยการเคลือบทองแล้วค่อยวิเคราะห์ด้วย SEM using LEO SEM VP1450 และ LEO SEM VP1455

3.6 การศึกษาจลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวทางความร้อน

3.6.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์

การศึกษาจลนพลศาสตร์ จะศึกษาอัตราการสลายตัวทางความร้อนของสารตั้งต้นที่เป็นไดไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต บนพื้นฐานเครื่องมือการวิเคราะห์เชิงความร้อน Thermogravimetry, TG; differential thermogravimetry, DTG; and differential thermal analysis, DTA) ยี่ห้อ a Pyris Diamond Perkin Elmer apparatus ทำการวิเคราะห์ในสภาพการเผาไหม้ด้วยอากาศออกซิเจนในอัตราการไหล (Flow rate) 100 mL min^{-1} , อุณหภูมิการวิเคราะห์ในช่วง 303-1273 K สารอ้างอิงมาตรฐานเป็น α-Al_2O_3 powder และอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ (Heating rate) สำหรับการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ 4 ค่า คือ 5, 10, 15 และ 20 K min^{-1} ปริมาณน้ำหนักของสารสำหรับการวิเคราะห์ควรอยู่ในช่วง 6.0-10.0 mg

การเก็บข้อมูลอุณหภูมิ (T) และปริมาณสัดส่วนโมลของสารที่สูญหายไป (extent of conversion, α) สำหรับการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ จะสัมพันธ์กับสมการในการคำนวณเพื่อหา ค่าพลังงานกระตุ้น E_a และฟังก์ชั่นรูปแบบการสลายตัวทางความร้อน n หรือฟังก์ชั่น $f(\alpha)$ หรือ $g(\alpha)$ โดยอธิบายได้ดังนี้

สมการคำนวณพลังงานกระตุ้นของการสลายตัวทางความร้อนสำหรับงานวิจัยนี้ เลือกใช้สมการของ Ozawa และ Kissinger ทั้งสองสมการเป็นสมการเชิงเส้นตรงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\beta$ กับ 1000/T และ $\ln\beta/T^2$ กับ 1000/T โดย T ที่ค่า α (0.0-1.0) ใดๆ สามารถเก็บข้อมูลได้จากเทอร์โมแกรม TG สำหรับกรณีที่การสลายตัวทางความร้อนมีกลไกที่ไม่ซับซ้อน หากมีกลไกที่มีความซับซ้อนจะเก็บ T ของพีคของการสลายตัวจะเก็บจากเทอร์โมแกรม DTG หรือ DTA ในกรณีแรกจะคำนวณได้เฉพาะ ค่าพลังงานงานกระตุ้นจากความชันของเส้นตรงแต่ละเส้น แต่ในกรณีที่สองสามารถคำนวณได้ทั้งพลังงานกระตุ้นจากความชันของเส้นกราฟและสัมประสิทธิ์การชน หรือพรีเอกซ์โปรเนนเชียส (A) จากจุดตัดแกน X

สมการคำนวณฟังก์ชั่นรูปแบบการสลายตัวทางความร้อน n หรือฟังก์ชั่น $f(\alpha)$ หรือ $g(\alpha)$ สำหรับงานวิจัยนี้เลือกใช้สมการ Avrami, Coats-Redfern และ Achar โดยการเลือกใช้สมการใดในการพิจารณาขึ้นอยู่กับความเฉพาะเจาะจงของเทอร์โมแกรมของสารที่ศึกษา หากมีความซับซ้อนของกลไกการสลายตัวทางความร้อน จะพิจารณาหาเฉพาะฟังก์ชั่นรูปแบบการสลายตัวทางความร้อน n ที่เป็นค่าคงที่ของ Avrami แต่ถ้าหากกลไกการสลายตัวที่มีเทอร์โมแกรมที่ชัดเจน สมการคำนวณฟังก์ชั่น $f(\alpha)$ หรือ $g(\alpha)$ และสัมประสิทธิ์การชน หรือพรีเอกซ์โปรเนนเชียส(A) จะถูกคำนวณจากสมการ Coats-Redfern และAchar โดยฟังก์ชั่นที่มีความเป็นไปได้มากที่สุดพิจารณาจากสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง (Linear correlation coefficient) ที่เข้าใกล้ 1 มีค่าพลังงานกระตุ้นใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้จากสมการ Ozawa และ Kissinger มากที่สุด พร้อมมีค่าเบี่ยงเบนของค่าทั้งสองน้อยที่สุด

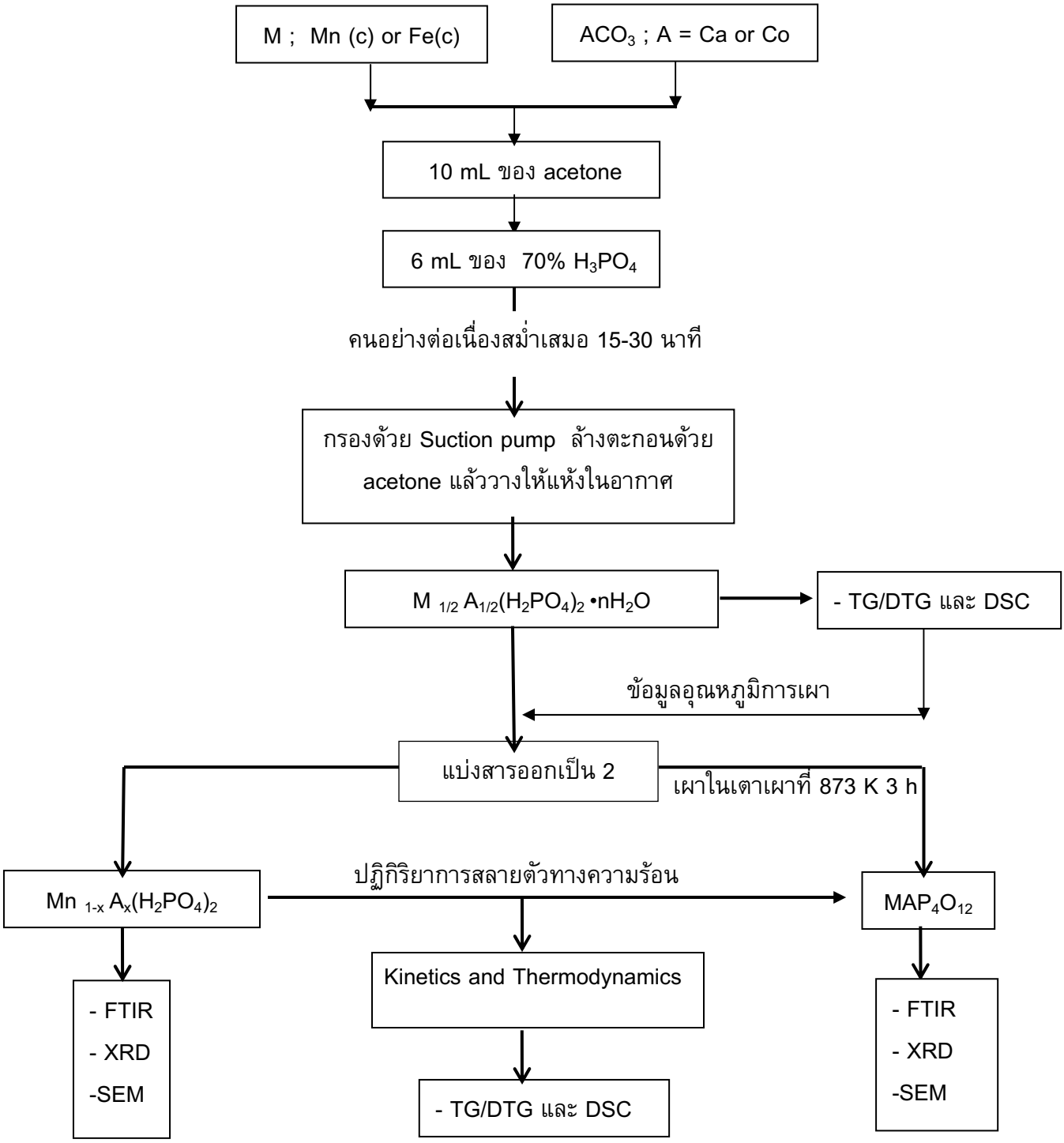
3.6.2 การศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์

การคำนวณหาฟังก์ชั่นเทอร์โมไดนามิกส์ ΔH, ΔG และΔS สามารถคำนวณได้ 2 วิธี คือ วิธีแรกได้จากการทดลองด้วยเครื่อง DSC ยี่ห้อ A Perkin Elmer Pyris One สภาวะการวิเคราะห์ในสภาพแก๊สไนโตรเจน อัตราการไหลของแก๊ส 100 mL mim^{-1} อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 10 K min^{-1} ช่วงอุณหภูมิคือ 303-823 K พื้นที่ใต้กราฟสามารถนำมาคำนวณหา ฟังก์ชั่น ΔH แล้วค่อยนำค่านี้ไปคำนวณหาฟังก์ชั่นอื่น ตามสมการพื้นฐานเทอร์โมไดนามิกส์ต่อไป

วิธีที่สองได้จากการคำนวณ โดยการวิเคราะห์ฟังก์ชั่นทางจลนพลศาสตร์ จะได้ตัวแปร A ซึ่งจะเป็นตัวแปรที่จะถูกนำมาคำนวณหาฟังก์ชั่น ΔS ตามสมการที่ 2.51-2.56 จากนั้นค่อยนำค่าฟังก์ชั่น ΔS คำนวณหาฟังก์ชั่นตัวอื่นที่เหลือ

3.6.3 การคำนวณพลังงานความร้อนเพื่อทำให้พันธะเคมีสลายตัว

การคำนวณพลังงานพันธะของการสลายตัวทางความร้อน ถูกพิจารณาจากอุณหภูมิของการสลายตัว โดยเลือกจากพีคของกลไกการสลายตัวของแต่ล่ะกลไก เทคนิคที่ใช้ในการคำนวณ สามารถเลือกได้หลายเทคนิคตามความเหมาะสมและเจตนาของผู้วิเคราะห์ ได้แก่ พีคจาก DTG, DTA หรือ DSC โดยสภาวะการทดลองมักจะใช้ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 K min^{-1} เมื่อได้พีคแล้ว จะถูกนำมาคำนวณตามสมการที่ 2.64 ค่าพลังงานการสลายพันธะที่คำนวณได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับสเปกตรัม FTIR ของสารก่อนการสลายตัว เพื่อจำแนกพันธะที่แตกออก แล้วส่งผลให้โมเลกุลหรือไอออนใดๆ ภายในโครงสร้างสารนั้นหลุดออกไป จึงเป็นข้อมูลที่ระบุให้ทราบว่า ณ อุณหภูมินั้น มีการสลายตัวออกไปของอะไร จึงทำให้ระบุกลไกการสลายตัว ณ อุณหภูมินั้นได้ว่าเป็นกลไกปฏิกิริยาชนิดใด อาทิเช่น กลไกปฏิกิริยาการกำจัดน้ำ(Dehydration reaction) หรือ กลไกปฏิกิริยาการกำจัดคาร์บอเนต (Decarbocination) เป็นต้น



รูปที่ 3.1 แผนภาพการเตรียมสาร การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของสาร การศึกษาจลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์การสลายตัวทางความร้อน

บทที่ 4 ผลการทดลอง

(Experimental results)

4.1 ผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)

จากการเตรียมสารสำหรับงานวิจัยนี้ ได้พยายามเตรียมสารในกลุ่ม ทวิโลหะไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ไฮเดรต(Binary metal dihydrogen phosphate hydrate) ที่มีสูตรเคมีทั่วไป คือ $M_{0.5}A_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}nH_2O$ โดยเตรียมขึ้นจากสารตั้งต้นกลุ่ม โลหะคาร์บอเนต (MCO_3) และโลหะ(Metal(c)) ทำปฏิกิริยากับกรดฟอสฟอริก ในสารตัวกลางเป็นอะซิโตน ในสภาวะอุณหภูมิที่เกิดขึ้นของปฏิกิริยาเองที่เกิดขึ้นในเวลาที่รวดเร็วประมาณ 10 นาที ดังปฏิกิริยา

$$1/2M(c) + 1/2ACO_3(s) + H_3PO_4 \longrightarrow M_{0.5}A_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}nH_2O(s) + CO_2(g) \qquad (4.1)$$

สำหรับงานวิจัยนี้ ทำการเตรียมสาร 3 ตัวคือ $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}2H_2O$, และ $Fe_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}2H_2O$ จากสารโลหะต่างๆ คือ Mn(c), $CaCO_3$, Fe(c), $CoCO_3$ สามารถคำนวณร้อยละผลผลิตได้ตามภาคผนวกที่ 2 และสรุปผลที่ได้ในตารางที่ 4.1

สำหรับสารอีกกลุ่มที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้ เกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของสารในกลุ่มทวิโลหะไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ไฮเดรต (Binary metal dihydrogen phosphate hydrate) ที่สภาวะอุณหภูมิ มากกว่า 400 °C โดยสารกลุ่มนี้มีสูตรทั่วไป คือ $(MA)P_4O_{12}$ เรียกว่า ทวิโลหะไซโคลเตตระฟอสเฟต (Binary cyclotetraphosphates) ปฏิกิริยารวมทั่วไปของการสลายตัวทางความร้อน คือ

$$Mn_{1-x}A_x(H_2PO_4)_2{\cdot}nH_2O \xrightarrow[T_1]{-nH_2O} Mn_{1-x}A_x(H_2PO_4)_2 \xrightarrow[T_2]{-mH_2O} Mn_{1-x}A_xH_2P_2O_7 \xrightarrow[T_3]{-oH_2O} \frac{1}{2}Mn_{2-x}A_xP_4O_{12} \qquad (4.2)$$

เมื่อ $0 < (n + m + o) \leq 4$

สำหรับงานวิจัยนี้ได้สารตั้ง 3 ตัว คือ $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}2H_2O$, และ $Fe_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}2H_2O$ ที่เป็นสารตั้งในการเตรียมสาร ทวิโลหะไซโคลเตตระฟอสเฟต (Binary cyclotetraphosphates) อีก 3 ตัว คือ $MnCaP_4O_{12}$, $MnFeP_4O_{12}$, และ $FeCoP_4O_{12}$ ร้อยละผลผลิตสามารถคำนวณได้ดังตัวอย่างด้านล่าง และสรุปผลที่ได้ใน **ตารางที่ 4.1**

ตัวอย่างการคำนวณหาร้อยละผลผลิตที่ได้

การคำนวณหาร้อยละผลผลิตของสาร $Mn_{0.50}Ca_{0.50}(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O$

$$[1/2Mn(c)+1/2CaCO_3(s)]+2H_3PO_4(aq) \longrightarrow Mn_{0.50}Ca_{0.50}(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O(s)+1/2CO_2(g)$$

จากสมการ [0.50 โมล + 0.50 โมล] 2 โมล 1 โมล 0.5 โมล

[0.50 meq Mn(c) + 0.50 meq $CaCO_3$] = meq $Mn_{0.50}Ca_{0.50}(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O$

$$0.50\left[\frac{\text{g Mn(c)}}{\text{MW}_{\text{Mn(c)}}}\right] + 0.50\left[\frac{\text{g CaCO}_3}{\text{MW}_{\text{CaCO}_3}}\right] = \left[\frac{\text{g Mn}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}}{\text{MW}_{\text{Mn}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}}}\right]$$

$$\text{g } Mn_{0.88}Ca_{0.12}(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O = \left\{0.50\left[\frac{\text{g Mn(c)}}{\text{MW}_{\text{Mn(c)}}}\right] + 0.50\left[\frac{\text{g CaCO}_3}{\text{MW}_{\text{CaCO}_3}}\right]\right\} \times$$

$MW_{Mn_{0.50}Ca_{0.50}(H_2PO_4)_2\cdot H_2O}$

$$= \left[0.50\left[\frac{0.5494}{54.95}\right] + 0.50\left[\frac{1.0101}{100.04}\right]\right] \times 277.47$$

$$= 2.7887 \text{ กรัม}$$

$$\%\text{ yield} = \frac{\text{g Mn}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O (observed)}}{\text{g Mn}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O (cal.)}} \times 100$$

$$= \frac{1.2376}{2.7887} \times 100 = 44.38\ \%$$

หมายเหตุ : ส่วนสารในอีกสองชนิดก็สามารถคำนวณได้ในทำนองเดียวกันดังแสดงผลไว้ในตารางที่ 4.1

ตัวอย่างการคำนวณหาร้อยละและผลผลิตที่ได้ แสดงดังนี้

การคำนวณหาร้อยละผลผลิตของสาร $MnCaP_4O_{12}$

$$Mn_{0.50}Ca_{0.50}(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O(s) \longrightarrow \frac{1}{2} MnCaP_4O_{12}(s) + 3H_2O(g)$$

จากสมการ 1 โมล 0.5 โมล 3 โมล

0.5 meq $Mn_{0.50}Ca_{0.50}(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O$ = meq $MnCaP_4O_{12}$

$$0.5 \times \left[\frac{\text{g Mn}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}}{\text{MW}_{\text{Mn}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}}}\right] = \left[\frac{\text{g MnCaP}_4\text{O}_{12}}{\text{MW MnCaP}_4\text{O}_{12}}\right]$$

$$\text{g } MnCaP_4O_{12} = 1/2\left[\frac{\text{g Mn}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}}{\text{MW}_{\text{Mn}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}}}\right] \times \text{MW } MnCaP_4O_{12}$$

$$= ½ \times \frac{2.1220}{277.47} \times 410.94$$

= 1.5714 กรัม

$$\% \text{ yield} = \left[\frac{MnCaP_4O_{12}(obseved)}{MnCaP_4O_{12}(Cal.)} \right] \times 100$$

$$= \frac{1.5547}{3.0861} \times 100 = 50.38\ \%$$

หมายเหตุ : สำหรับอัตราส่วนอื่นๆ ก็สามารถคำนวณได้ในทำนองเดียวกันนี้ ผลดังแสดงในตารางที่ 3.3 ส่วนสารในกลุ่ม $Mn_{2-x}Co_xP_4O_{12}$ ก็สามารถคำนวณได้ในทำนองเดียวกัน ผลดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 น้ำหนักของสารที่ได้จากการทดลองและทฤษฎี รวมทั้งร้อยละผลผลิตของสารกลุ่ม $M_{0.5}A_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}nH_2O$ และ MAP_4O_{12}

ชื่อสาร	นน.สารตั้งต้น (กรัม)		นน.สาร (g) จากการทดลอง	นน. สาร (g) จากทฤษฎี	ร้อยละผลผลิต
	Mn หรือ $CoCO_3$	$CaCO_3$ หรือ Fe			
$Mn_{0.50}Ca_{0.50}(H_2PO_4)_2{\bullet}H_2O$	0.5494	1.0101	1.2376	2.7887	44.38
$Mn_{0.50}Fe_{0.50}(H_2PO_4)_2{\bullet}2H_2O$	0.5549	0.5589	1.3873	2.8693	48.35
$Fe_{0.50}Co_{0.50}(H_2PO_4)_2{\bullet}2H_2O$	1.2183	0.5579	1.2339	2.9074	42.44
ชื่อสาร	**นน.สารตั้งต้น (กรัม) $M_{0.50}A_{0.50}(H_2PO_4)_2{\bullet}nH_2O$ (M= Mn, Fe, A = Ca, Co)**		**นน.สาร (g) จากการทดลอง**	**นน. สาร (g) จากทฤษฎี**	**ร้อยละผลผลิต**
$MnCaP_4O_{12}$	2.1220		1.3602	1.5714	86.56
$MnFeP_4O_{12}$	2.1059		1.3225	1.5746	83.99
$FeCoP_4O_{12}$	2.1135		1.3393	1.5840	84.55

จากสารที่เตรียมขึ้นได้ทั้งหมด 6 ตัว ประกอบไปด้วย $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$, $Fe_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$, $MnCaP_4O_{12}$, $MnFeP_4O_{12}$, และ $FeCoP_4O_{12}$ ได้ถูกนำมาตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ด้วยเทคนิคที่เหมาะสมต่างๆ คือ การวิเคราะห์ปริมาณโลหะ ด้วยเครื่อง Atomic adsorption spectrophotometer ตรวจวิเคราะห์ปริมาณฟอสฟอรัส ด้วยการวิเคราะห์เทียบสี ด้วยเครื่อง UV spectrophotometer วิเคราะห์ปริมาณน้ำในโครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อน อาศัยเส้นกราฟจาก TG วิธีการคำนวณ(ภาคผนวกที่ 2)และผลการคำนวณแสดงไว้ในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ปริมาณองค์ประกอบทางเคมีของสารกลุ่ม $M_{0.5}A_{0.5}(H_2PO_4)_2•nH_2O$ และ MAP_4O_{12} ที่วิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ

ชื่อสาร	องค์ประกอบทางเคมี							
	% Mn หรือ Co		%Ca หรือ Fe		%P		%H_2O	
	Obs.	Theo.	Obs.	Theo.	Obs.	Theo.	Obs.	Theo.
$Mn_{0.50}Ca_{0.50}(H_2PO_4)_2•H_2O$	9.58	9.90	7.13	7.21	21.87	22.34	20.02	19.46
$Mn_{0.50}Fe_{0.50}(H_2PO_4)_2•2H_2O$	9.62	9.63	9.77	9.78	22.58	21.72	23.58	25.23
$Co_{0.50}Fe_{0.50}(H_2PO_4)_2•2H_2O$	10.20	10.25	9.62	9.72	21.55	21.57	26.62	25.05
$MnCaP_4O_{12}$	12.33	13.37	9.68	9.73	27.98	30.17		
$MnFeP_4O_{12}$	12.62	12.87	12.31	13.09	29.30	29.05		
$CoFeP_4O_{12}$	13.58	13.68	12.92	12.96	28.75	28.78		

หมายเหตุ Obs. จากการทดลอง; Theo. จากทฤษฎี

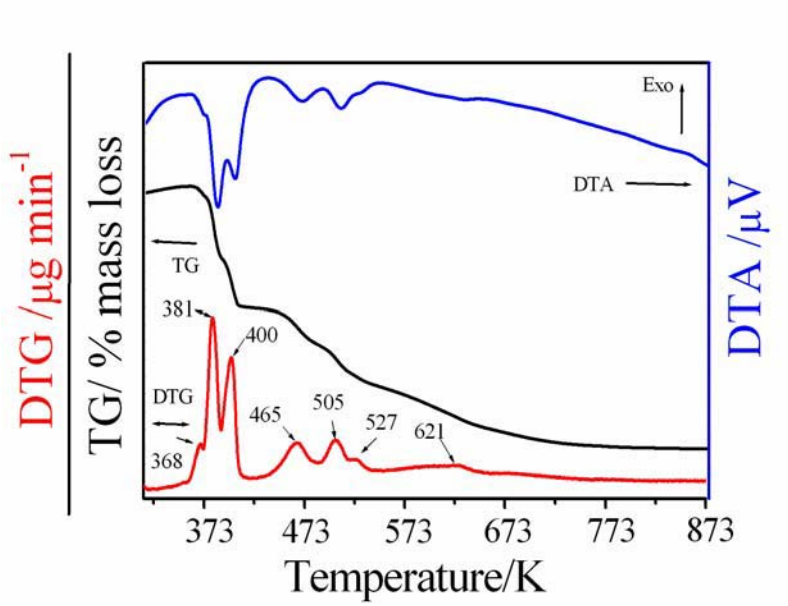
จาก**ตารางที่ 4.2** สามารถระบุได้ว่าสารทั้ง 6 ตัวที่เตรียมได้ มีสูตรทางเคมี คือ $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$, $Fe_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$, $MnCaP_4O_{12}$, $MnFeP_4O_{12}$, และ $FeCoP_4O_{12}$ และได้นำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคอื่น ๆ ดังรายละเอียดที่จะได้กล่าวต่อไปนี้

4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่าง ๆ (Characteristic materials and Identification method)

ลำดับการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารทั้ง 6 ตัว คือ การตรวจวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA ตรวจสอบโครงสร้างสารด้วยเทคนิค XRD ตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลหรือไอออนองค์ประกอบภายในโครงสร้าง ด้วยเทคนิค FTIR และสุดท้ายตรวจสอบสัณฐานวิทยา เพื่อดูขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค SEM

4.2.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร

เทอร์โมแกรมของการสลายตัวทางความร้อนของสารไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ไฮเดรต คือ $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ และ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ แสดงไว้ในรูปที่ 4.1-4.3



รูปที่ 4.1 เทอร์โมแกรม TG/DTG/DTA ของสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 K min^{-1} ในแก๊ส O_2

จากรูปที่ 4.1 เทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของ $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$ สามารถสรุปกลไกการสลายตัวได้ดังกลไกย่อยต่อไปนี้

$$Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O \longrightarrow Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•0.50H_2O + \sim 0.50H_2O \quad (4.3)$$

$$Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•0.50H_2O \longrightarrow Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 + \sim 0.50H_2O \quad (4.4)$$

$$Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \longrightarrow 1/2(MnH_2P_2O_7•CaH_2P_2O_7) + \sim H_2O \quad (4.5)$$

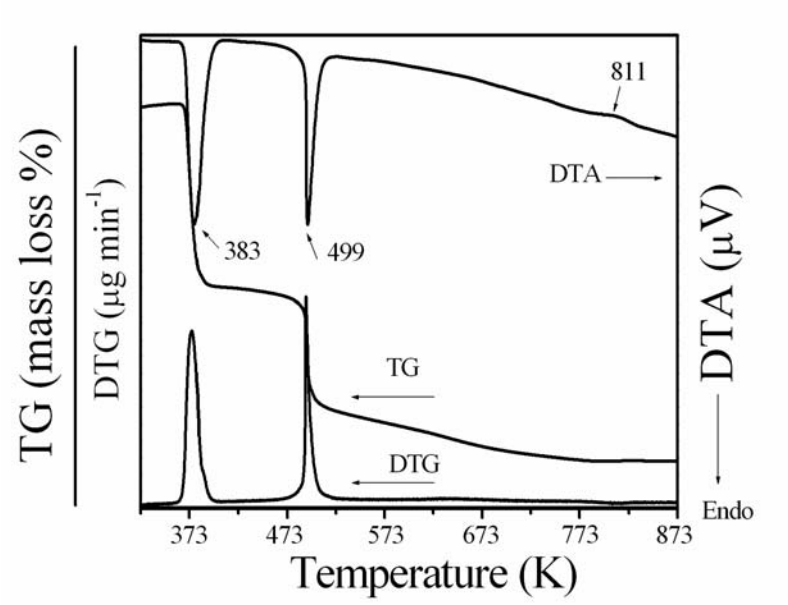
$$(MnH_2P_2O_7•CaH_2P_2O_7) \longrightarrow (1/2Mn_2P_4O_{12})•CaH_2P_2O_7 + 0.50H_2O \quad (4.6)$$

$$(1/2Mn_2P_4O_{12})•CaH_2P_2O_7 \longrightarrow (1/2Mn_2P_4O_{12})•Ca(PO_3)_2 + 0.50H_2O \quad (4.7)$$

$$(1/2Mn_2P_4O_{12})•Ca(PO_3)_2 \longrightarrow 1/2MnCaP_4O_{12} \quad (4.8)$$

สาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$ มีการสลายตัวทางความร้อน 6 กลไกย่อย ในช่วงอุณหภูมิ 323-873 K สัมพันธ์กับพีคที่แสดงชนิดกลไกการสลายตัวแบบดูดความร้อน (endothermic reaction) ที่ปรากฏบน DTA แล้วสัมพันธ์กับ DTG คือ 368, 381, 400, 465, 505, 527 และ 621 K มีอินเทอร์มีเดียตเกิดขึ้นระหว่างกลไก ประกอบไปด้วย $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•0.50H_2O$, $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2$, $MnH_2P_2O_7•CaH_2P_2O_7$ ($Mn_{0.5}Ca_{0.5}H_2P_2O_7$), $(Mn_2P_4O_{12})•CaH_2P_2O_7$, $(Mn_2P_4O_{12})•Ca(PO_3)_2$ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 673 K พบว่าสารไม่มีมวลสูญหายไป แสดงว่าอนุพันธ์ทางความร้อนที่เสถียรของการสลายตัวทางความ

ร้อน คือ $MnCaP_4O_{12}$ จากเส้นกราฟ TG ระบุมวลที่สูญหายไปทั้งหมดของทั้ง 6 กลไก คือ 20.02% (3.08 mol H_2O) ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้จากทฤษฎี (21.42% (3.00 mol H_2O) **(ตารางที่ 4.2)** และสรุปได้ว่าการสลายตัวทางความร้อนของสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$ ประกอบด้วยการสูญเสียน้ำ 1 โมเลกุล เรียกว่า “ปฏิกิริยาดีไฮเดชัน (dehydration reaction)” (กลไก 4.3-4.4) และการสูญเสียน้ำ 2 โมเลกุล จากไดไฮโดรเจนฟอสเฟตแอนไอออนแล้วเกิดการควบรวมโมเลกุลของฟอสเฟต เรียกกว่า “ deprotonated dihydrogen phosphate reaction and polycondensation reaction” (กลไก 4.5-4.8) จากอุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัว ทำให้ทราบอุณหภูมิสำหรับการนำสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$ ไปเผา คือ 773 K เพื่อให้ได้สาร $MnCaP_4O_{12}$ ต่อไป



รูปที่ 4.2 เทอร์โมแกรม TG/DTG/DTA ของสาร $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 K min^{-1} ในแก๊ส O_2

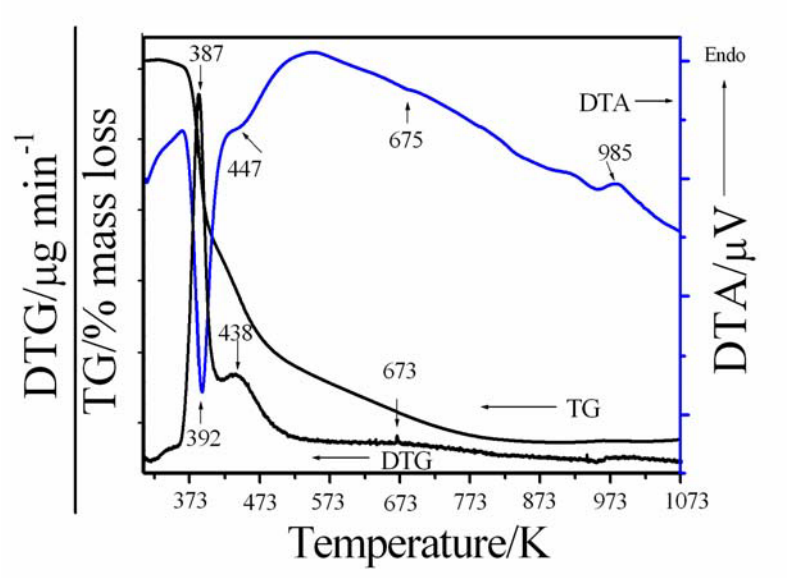
จาก**รูปที่ 4.2** เทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของ $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ สามารถสรุปกลไกการสลายตัวได้ดังกลไกย่อยต่อไปนี้

$$Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2•2H_2O \longrightarrow Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 + 2H_2O \quad (4.9)$$

$$Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \longrightarrow 1/2MnFeP_4O_{12} + 2H_2O \quad (4.10)$$

สาร $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ มีการสลายตัวทางความร้อน 2 กลไกย่อย ในช่วงอุณหภูมิ 303-873 K คือ 373-423 และ 473-673 K สัมพันธ์กับพีคที่แสดงชนิดกลไกการสลายตัวแบบดูดความร้อน (endothermic reaction) ที่ปรากฏบน DTA แล้วสัมพันธ์กับ DTG คือ 383 และ 499 K มีอินเทอร์มีเดียตที่เสถียรเกิดขึ้นระหว่างกลไก คือ $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2$ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 673 K พบว่าสารไม่มีมวลสูญหายไป แสดงว่าอนุพันธ์ทางความร้อนที่เสถียรของการสลายตัวทางความร้อน คือ $MnFeP_4O_{12}$ จาก

เส้นกราฟ TG ระบุมวลที่สูญหายไปของทั้ง 2 กลไก คือ 1.86 (1.89 mol H_2O) และ11.73(1.86 mol H_2O) % รวมเป็นมวลสูญหายทั้งหมด คือ 23.58% (3.74 mol H_2O) ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้จากทฤษฎี (25.23% (4.00 mol H_2O) **(ตารางที่ 4.2)** และสรุปได้ว่าการสลายตัวทางความร้อนของสาร $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2$•$2H_2O$ ประกอบด้วยการสูญเสียน้ำ 2 โมเลกุล เรียกว่า “ปฏิกิริยาดีไฮเดชัน (dehydration reaction)” (กลไก 4.9)และการสูญเสียน้ำ 2 โมเลกุล จากไดไฮโดรเจนฟอสเฟตแอนไอออนแล้วเกิดการควบรวมโมเลกุลของฟอสเฟต เรียกกว่า “deprotonated dihydrogen phosphate reaction and polycondensation reaction” (กลไก 4.10) จากอุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัว ทำให้ทราบอุณหภูมิสำหรับการนำสาร $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2$•$2H_2O$ ไปเผา คือ 773 K เพื่อให้ได้สาร $MnFeP_4O_{12}$ ต่อไป



รูปที่ 4.3 เทอร์โมแกรม TG/DTG/DTA ของสาร $Fe_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2$•$2H_2O$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 K min^{-1} ในแก๊ส O_2

จาก**รูปที่ 4.3** เทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2$•$2H_2O$ สามารถสรุปกลไกการสลายตัวได้ดังกลไกย่อยต่อไปนี้

$$Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2\cdot 2H_2O \longrightarrow Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 + \sim 2H_2O \quad (4.11)$$

$$Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \longrightarrow Co_{0.5}(H_2P_2O_7)_{0.5}\cdot Fe_{0.5}(H_2P_2O_7)_{0.5} + H_2O \quad (4.12)$$

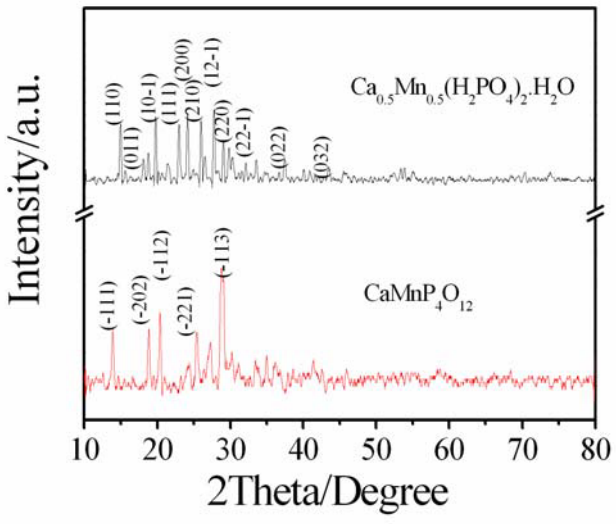
$$Co_{0.5}(H_2P_2O_7)_{0.5}\cdot Fe_{0.5}(H_2P_2O_7)_{0.5} \longrightarrow 1/2CoFeP_4O_{12} + \sim H_2O \quad (4.13)$$

สาร $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2$•$2H_2O$ มีการสลายตัวทางความร้อน 3 กลไกย่อย ในช่วงอุณหภูมิ 303-873 K คือ 318-414, 414-548 และ 548-873 K สอดคล้องกับมวลที่สูญหายไป คือ 11.62% (1.87 mol H_2O), 9.15% (1.47 mol H_2O) และ 5.85% (0.54 mol H_2O) ตามลำดับ สัมพันธ์กับพีคที่แสดงชนิดกลไกการสลายตัวแบบดูดความร้อน (endothermic reaction) ที่ปรากฏบน DTA แล้วสัมพันธ์กับ DTG คือ 387, 447 และ 675 K มีอินเทอร์มีเดียตเกิดขึ้นระหว่างกลไก คือ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2$ และ $Co_{0.5}(H_2P_2O_7)_{0.5}$•$Fe_{0.5}(H_2P_2O_7)_{0.5}$ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 773 K พบว่าสารไม่มีมวลสูญหายไป แสดงว่า

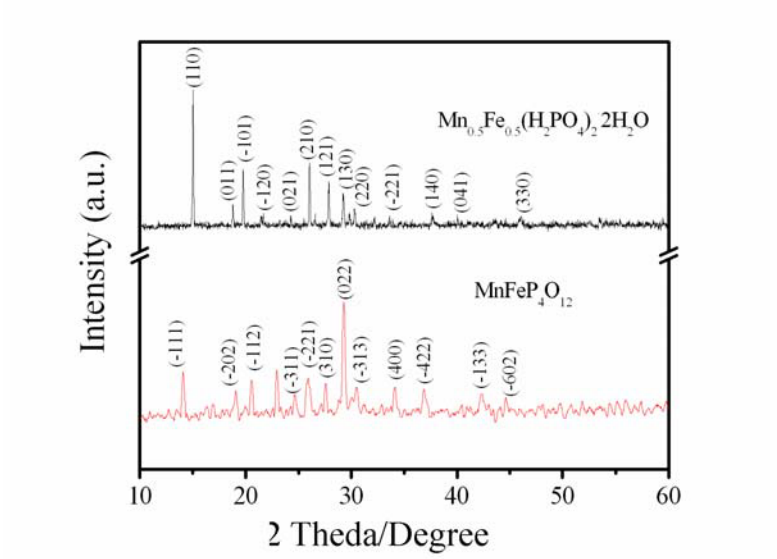
อนุพันธ์ทางความร้อนที่เสถียรของการสลายตัวทางความร้อน คือ $CoFeP_4O_{12}$ ยืนยันได้ด้วยมวลสูญหายรวมทั้งหมด คือ 23.58% (3.74 mol H_2O) ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้จากทฤษฎี (25.23% (4.00 mol H_2O) **(ตารางที่ 4.2)** และสรุปได้ว่าการสลายตัวทางความร้อนของสาร $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ ประกอบด้วยการสูญเสียน้ำ 2 โมเลกุล เรียกว่า “ปฏิกิริยาดีไฮเดชัน (dehydration reaction)” (กลไก 4.11) และการสูญเสียน้ำ 2 โมเลกุล จากไดไฮโดรเจนฟอสเฟตแอนไอออนแล้วเกิดการควบรวมโมเลกุลของฟอสเฟต เรียกกว่า “deprotonated dihydrogen phosphate reaction and polycondensation reaction” (กลไก 4.12-4.13) จากอุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัว ทำให้ทราบอุณหภูมิสำหรับการนำสาร $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ ไปเผา คือ 773 K เพื่อให้ได้สาร $CoFeP_4O_{12}$ ต่อไป

4.2.2 ผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของสาร

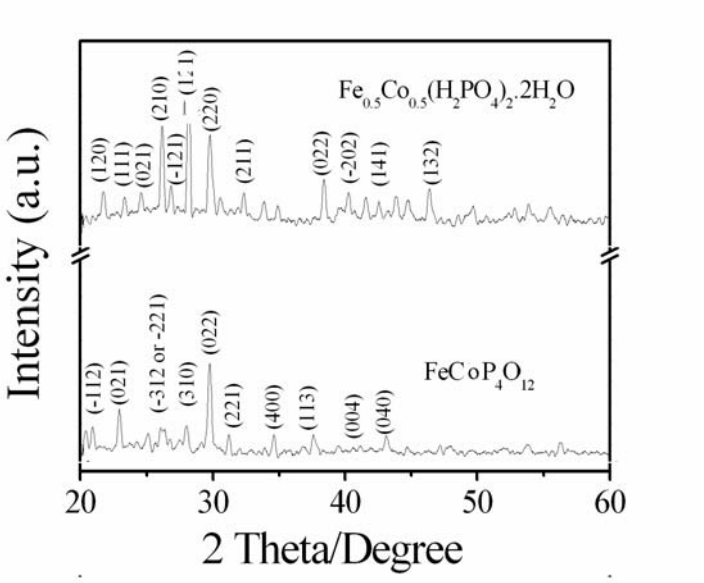
การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสี X-Ray ได้รูปแบบการสะท้อนรังสี X-Ray แสดงใน**รูปที่ 4.4-4.6** สำหรับสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$ และ $MnCaP_4O_{12}$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ และ $MnFeP_4O_{12}$ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ และ $CoFeP_4O_{12}$ ตามลำดับ จากผลกราฟที่ได้นำไปคำนวณแลตตีสพารามิเตอร์และขนาดผลึกได้ผลดังแสดงใน**ตารางที่ 4.3 และ 4.4** จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD เมื่อเทียบกับไฟล์มาตรฐาน(PDF) สรุปได้ว่า $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$ $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ และ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ มีระบบผลึกเป็นโมโนคลินิก(monoclinic phase) และ space group คือ $P2_1/n$ (Z = 2) และสำหรับ $MnCaP_4O_{12}$, $MnFeP_4O_{12}$และ $CoFeP_4O_{12}$ มีระบบผลึกเป็นโมโนคลินิก (monoclinic phase) และ space group คือ C2/c (Z = 4)



รูปที่ 4.4 รูปแบบ XRD ของสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $MnCaP_4O_{12}$



รูปที่ 4.5 รูปแบบ XRD ของสาร $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $MnFeP_4O_{12}$



รูปที่ 4.6 รูปแบบ XRD ของสาร$Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $CoFeP_4O_{12}$

ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึกและแลตตีสพารามิเตอร์ ที่คำนวณได้จากรูปแบบการสะท้อนรังสี X-ray สำหรับสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ และ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ พร้อมเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่มีมาก่อน

สาร	อ้างอิง	a (Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)
$Mn(H_2PO_4)_2•2H_2O$	PDF#350010	7.31	10.08	5.37	94.75	-
	Danvirutai et. al. (2008)	[1] 7.47(0)	10.38(1)	5.54 (6)	95.61(0)	38 ± 17
		[2] 7.32(8)	10.11(0)	5.38 (9)	94.58(6)	76± 14
	Boonchom et. al. (2008)	7.97(0)	10.78(2)	5.63(2)	95.72(4)	52± 14
$Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$	***This work***	7.92(0)	10.62(4)	5.79(4)	94.68(6)	27± 8
$Ca(H_2PO_4)_2•H_2O$	PDF#0903047	6.25	11.89	5.63	114.20	-
	Boonchom et. al. (2008)	6.27(4)	11.32(1)	5.94(2)	114.11(0)	64 ± 16
$Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$	***This work***	7.90(0)	11.03(6)	6.10(3)	95.04(6)	79± 11
	Boonchom et. al. (2008)	8.09(0)	11.23(6)	6.50(3)	95.10(6)	81± 14
$Fe(H_2PO_4)_2•2H_2O$	PDF # 751444	7.30	9.92	5.34	95.14	
	Boonchom et. al. (2008)	7.25(1)	10.10(0)	5.32(0)	95.71(0)	28± 4
$Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$	***This work***	7.29(0)	9.90(0)	5.35(0)	95.10(0)	59± 13
	Boonchom et. al. (2009)	7.30(0)	9.92(0)	5.35(1)	95.01(2)	77± 27
$Co(H_2PO4)_2•2H_2O$	PDF # 390698	7.27	9.88	5.33	94.86	
	Boonchom et. al. (2009)	7.21(3)	9.91(1)	5.29(5)	94.88(6)	26± 2

[1] คือ สารที่เตรียมได้จากสารตั้งต้น $MnCO_3$-H_3PO_4

[2] คือ สารที่เตรียมได้จากสารตั้งต้น Mn (c) -H_3PO_4

ตารางที่ 4.4 ขนาดผลึกและแลตตีสพารามิเตอร์ ที่คำนวณได้จากรูปแบบการสะท้อนรังสี X-ray สำหรับสาร $MnCaP_4O_{12}$, $MnFeP_4O_{12}$ และ $CoFeP_4O_{12}$ พร้อมเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่มีมาก่อน

สาร	อ้างอิง	a (Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)
$Mn_2P_4O_{12}$	PDF# 380314	11.88	8.59	10.14	119.21	-
	Danvirutai et. al. (2008)	[1] 11.85(0)	8.63(8)	10.01(1)	118.86(5)	25 ± 4
		[2] 11.93(5)	8.88(7)	10.08(0)	118.93(0)	34± 12
	Boonchom et. al. (2008)	11.78(4)	8.91(3)	10.06 (0)	119.95(3)	29± 9
$MnCaP_2O_{12}$	***This work***	***12.27(9)***	***8.87(2)***	***10.49(8)***	***120.00(2)***	***30 ± 9***
$Ca(PO_3)_2$	PDF#500584	9.56	9.50	10.37	93.47	-
	Boonchom et. al. (2008)	9.45(0)	9.54(0)	10.59(0)	93.62(0)	38 ±16
$MnFeP_4O_{12}$	***This work***	***12.06(8)***	***8.48(2)***	***10.12(4)***	***119.12(5)***	***62 ± 13***
	Boonchom et. al. (2009)	12.02(8)	8.42(2)	10.10(4)	119.11(5)	69 ± 21
	Boonchom et. al. (2010)	12.02(0)	8.23(0)	10.57(0)	118.89(2)	30 ±9
$Fe_2P_4O_{12}$	PDF #782285	11.94	8.37	9.93	118.74	-
	Boonchom et. al. (2008)	12.80(0)	8.80(4)	10.56(0)	118.67(4)	29± 6
$CoFeP_4O_{12}$	***This work***	***11.62(1)***	***8.30(0)***	***9.65(2)***	***119.17(4)***	***62 ± 15***
	Boonchom et. al. (2009)	11.77(3)	8.56(0)	9.63(1)	119.09(0)	73 ± 18
	Boonchom et. al. (2009)	11.69(3)	8.41(5)	9.77(2)	118.13(2)	65 ± 24
	Boonchom et. al. (2010)	11.89(0)	8.33(0)	10.15(0)	119.09(0)	49 ± 20
$Co_2P_4O_{12}$	PDF#842208	11.8	8.297	9.923	118.72	
	Boonchom et. al. (2009)	11.83(8)	8.22(6)	9.94(0)	118.51(1)	40 ± 10

[1] คือ สารที่เตรียมได้จากสารตั้งต้น $MnCO_3$-H_3PO_4

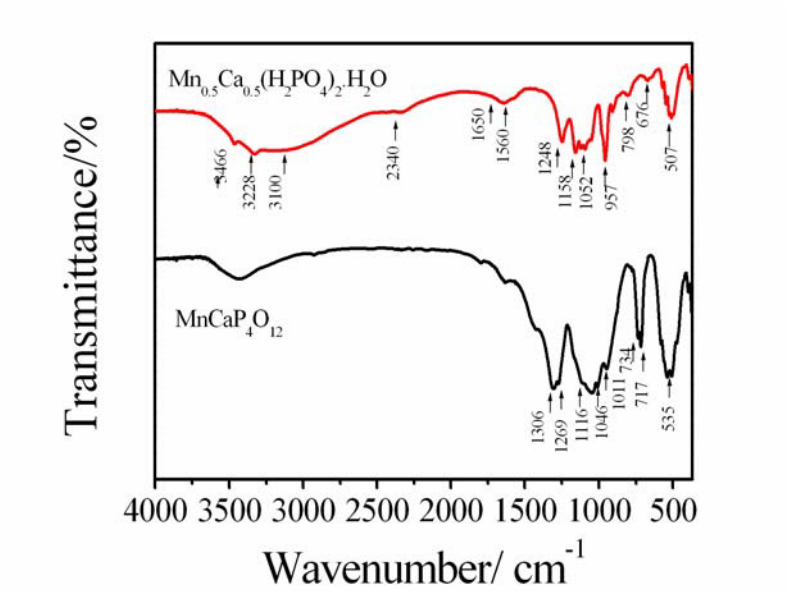
[2] คือ สารที่เตรียมได้จากสารตั้งต้น Mn (c) -H_3PO_4

4.2.3 ผลการตรวจเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร

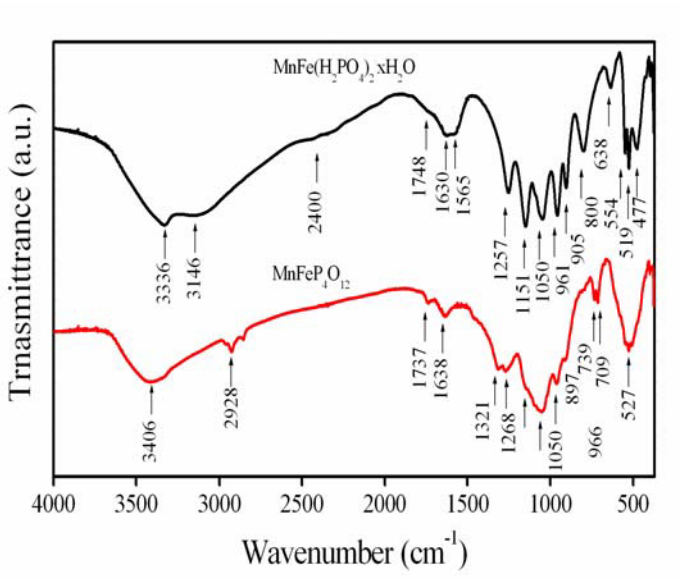
ผลการบันทึกสเปกตรา FTIR แสดงในรูปที่ 4.7-4.9 สำหรับสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2•H_2O$ และ$MnCaP_4O_{12}$ $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ และ$MnFeP_4O_{12}$ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ และ $CoFeP_4O_{12}$ ตามลำดับ แบ่งการจำแนกรูปแบบการสั่นออกเป็น 3 พื้นฐานการสั่น คือ สารกลุ่มไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ไฮเดรต ประกอบด้วยหน่วยย่อยการสั่น 2 แบบ คือ $H_2PO_4^{-2}$ แอนไอออน และโมเลกุลน้ำ (H_2O) รูปแบบการสั่นพื้นฐานของหน่วยย่อย $H_2PO_4^{-2}$ แอนไอออนจะแสดงเอกลักษณ์การสั่นที่ตำแหน่ง 300-500, 700-900, 1160–900, 840-930, 1000-1200, 2300-2400, 2800-3120, และ

3200-3500 cm^{-1} แจกชนิดแถบการสั่นคือ $\delta(PO_3)$, $\gamma(POH)$, $\delta(POH)$, $\nu(PO_2(OH))$, $\nu(PO_3)$, B band (ν_{OH} HPO_4^{-2}), A band (ν_{OH} HPO_4^{-2}) และ ν_{OH} (ν_1 and ν_3 H_2O), ตามลำดับ ในขณะที่รูปแบบการสั่นของโมเลกุลน้ำ (H_2O) จะแสดงเอกลักษณ์การสั่น 3 รูปแบบ คือ การสั่นแบบยืดหดแบบสมมาตร(ν_1), การสั่นแบบยืดหดแบบอสมมาตร(ν_3) และการสั่นแบบโค้งงอ(ν_2) โดยจะพบแถบการสั่นในช่วง 3100-3146, 3200-3400 และ1590-1700 cm^{-1} สำหรับแถบการสั่นและการจำแนกระบุพีคของสารกลุ่มนี้ แสดงไว้ใน**ตารางที่ 4.5**

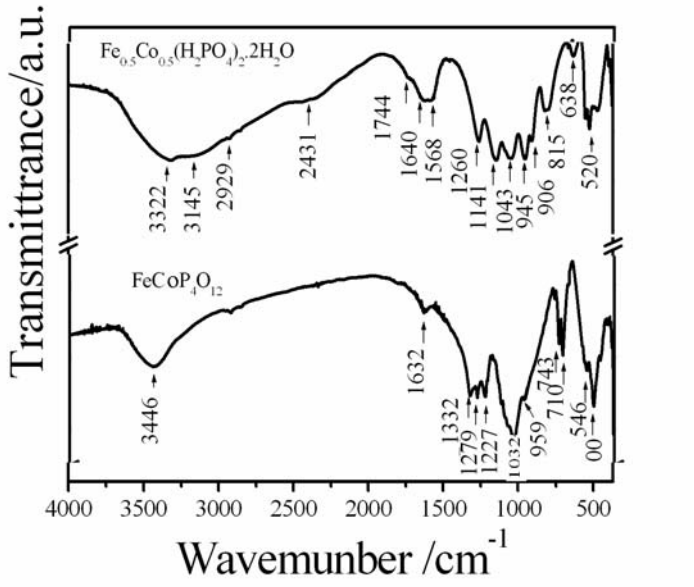
สำหรับรูปแบบการสั่นของสารไซโคลเตตระฟอสเฟต ที่มีหน่วยย่อยโครงสร้าง เป็น $[P_4O_{12}]^{4-}$ แอนไอออน จะประกอบไปด้วยรูปแบบการสั่น P–O stretching ที่ปรากฏในช่วง 1150–960 cm^{-1} แถบการสั่นปรากฏที่ช่วง 1350-1220, 1150-1100, 1080-950, and 780-400 cm^{-1} จำแนกเป็นรูปแบบการสั่นของ $\nu_{as}OPO^-$, ν_sOPO^-, $\nu_{as}POP$, and ν_sPOP ตามลำดับ การปรากฏพีคคู่ที่ประมาณ 720 (ca. 734 and 717 cm^{-1}) and 1280 (ca. 1306 and 1269 cm^{-1}) cm^{-1} เป็นเอกลักษณ์การสั่นของ ν_sPOP ที่ใช้ระบุเป็นโครงสร้างแบบวงของแอนไอออน ไซโคลเตตระฟอสเฟต $[P_4O_{12}]^{4-}$ สำหรับโลหะชนิดต่างๆ แถบการสั่นและการจำแนกรูปแบบการสั่นของสารกลุ่มนี้ แสดงไว้ใน**ตารางที่ 4.6**



รูปที่ 4.7 สเปกตรา FTIR ของสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $MnCaP_4O_{12}$



รูปที่ 4.8 สเปกตรา FTIR ของสาร $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $MnFeP_4O_{12}$



รูปที่ 4.9 สเปกตรา FTIR ของสาร $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $CoFeP_4O_{12}$

ตารางที่ 4.5 แถบการสั่นและการจำแนกรูปแบบการสั่นของสาร $M_{0.5}A_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ เมื่อ M และA = Ca, Mn, Fe และ Co; n= 1 หรือ 2

แถบการสั่น(cm^{-1}) ของ $M_{0.5}A_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$			Possible assignment
M =Mn , A=Ca, n=1	M =Mn , A=Fe, n=2	M =Fe , A=Co, n=2	
3346 w sp	3330 w sp	3322 sp	ν_3 (H_2O)
3228 w sp	3105 w br	3145 v w	ν_1 (H_2O)
3100 sh			ν_1 (H_2O)
		2929 v sh	A band
2340 v w	2400 v br	2431 sp	B band
	1758 sh	1744 sh	C band
1650 sp	1640 w	1640 sp	ν_2 (H_2O) or C band
1560 w	1593 w	1568 w	ν_2 (H_2O)
1248 sp	1252 sp	1260 sp	δ_{OH} (P-OH)
1158 sp	1150 sp	1141 sp	ν_{as} (P-O)
	1050 sp	1043 sp	νas (P-O)
1050 w	1028 sp		νs (P-O)
957 w	970 sp	945 sp	νs (P-O)
		906 w	νs (P-O_h)
906 w	801 sp	815 sp	ν(P-O_h) and/or γ_{OH} (P OH)
787 w			γ_{OH} (P-OH)
676 v w	636 sp	638 w	γ_L (H_2O)
548 v w	540 w	549 v w	δ_{as} (OPO)
507 w	520 w	520 w	δ_{as} (OPO)
	496 w	478 w	δ_s (OPO)
	415 w		δ_s (OPO)
	361 w	398 v w	M-O (M= Mn or Fe)

Remarks: s, strong; sh, shoulder; w, weak; vw, very weak; str., stretching; br., broad; sp., sharp.

ตารางที่ 4.6 แถบการสั่นและการจำแนกรูปแบบการสั่นของสาร MAP_4O_{12} เมื่อ M และ A = Ca, Mn, Fe และ Co

แถบการสั่น(cm^{-1}) ของ MAP_4O_{12}			Possible assignment
M =Mn , A=Ca	M =Mn , A=Fe	M =Fe , A=Co	
1306 sp	1319 sh	1325 sp	ν_{as} (PO_2^{2-})
1269 sp	1227 sp	1282 sp	ν_{as} (PO_2^{2-})
		1227 sp	ν_{as} (PO_2^{2-})
1116 br		1120 v w	ν_{s} (PO_2^{2-})
	1081 sp		ν_{s} (PO_2^{2-})
1046 sh	1040 w	1040 sp	ν_{s} (PO_2^{2-})
1011 w sp			ν_{s} (P-O-P)
	963 sp	965 v sh	ν_{s} (P-O-P)
		766 v w	ν_{s} (P-O-P)
734 w sp	736 w sp	739 sp	ν_{s} (P-O-P)
717 w sp	710 w	711 sp	δ (PO_2^{2-})
	604 w		δ (PO_2^{2-})
570 w sp	566 w	558 sp	δ (PO_2^{2-})
535 w sp	533 w		δ (PO_2^{2-})
	501 w	503 v sp	δ (PO_2^{2-})
480 w sp			δ (P-O-P) or ν_{Mn-O}
		457 sh	Δ (P-O-P)
	421 v w		Lattice vibration
	410 v w		Lattice vibration

Remarks: s, strong; sh, shoulder; w, weak; vw, very weak; str., stretching; br., broad; sp., sharp.

4.2.4 ผลการตรวจลักษณะสัณฐานวิทยาของสาร

การตรวจสอบพฤติกรรมทางสัณฐานวิทยาของสารที่เตรียมขึ้นได้และอนุพันธ์ทางความร้อนของสารทั้งหมดแสดงดังภาพใน**รูปที่ 4.10-4.12** สำหรับสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}H_2O$ และ $MnCaP_4O_{12}$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}2H_2O$ และ$MnFeP_4O_{12}$ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}2H_2O$ และ$CoFeP_4O_{12}$ ตามลำดับ