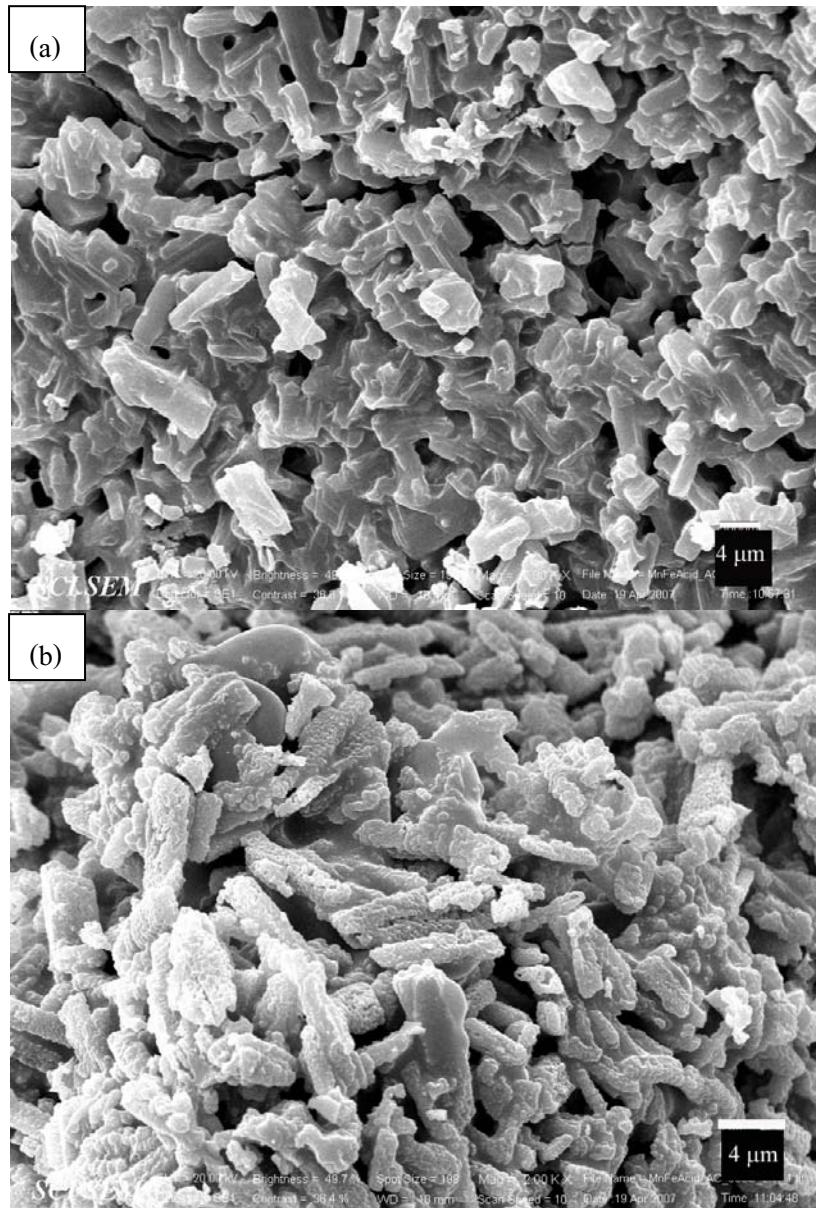


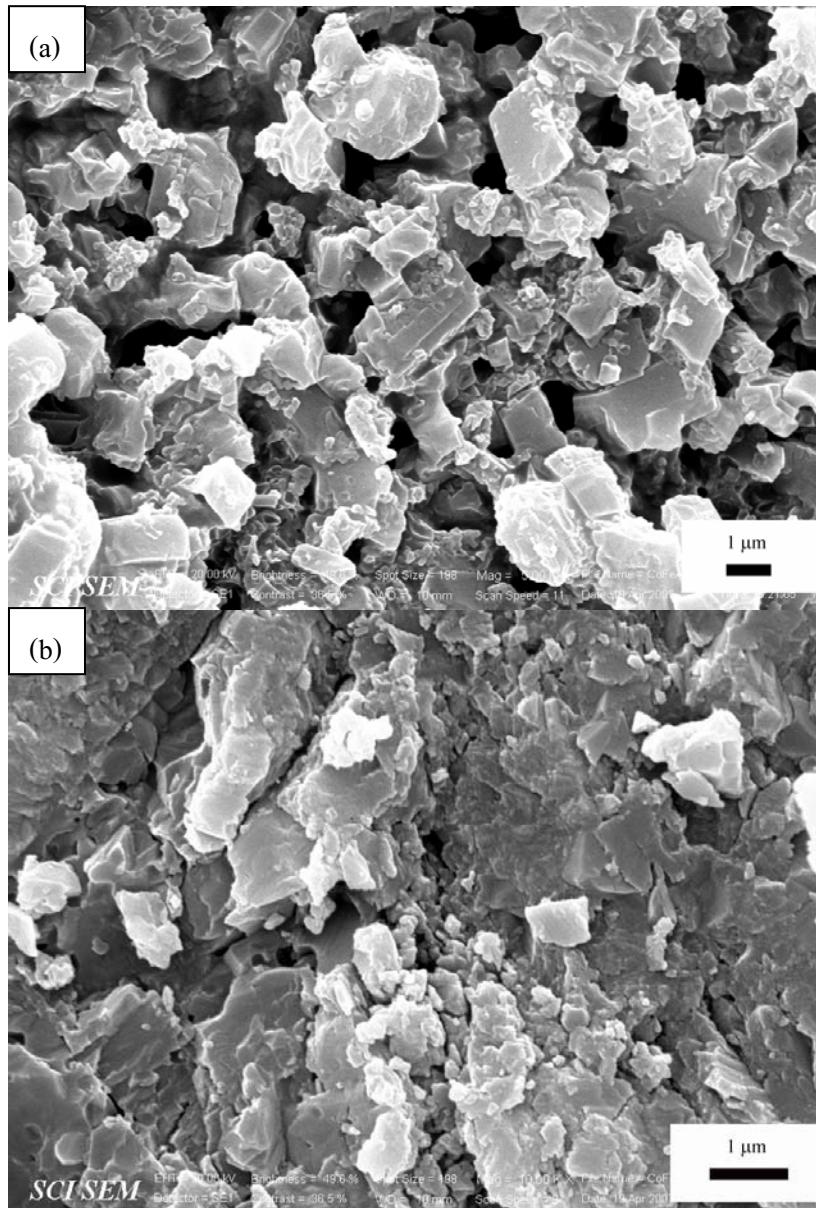
รูปที่ 4.10 สัณฐานวิทยา SEM ของสาร $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) และอนุพันธ์ทางความร้อน $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$ (b)

รูปร่างสัณฐานวิทยาของ $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ แสดงลักษณะของรูปร่างจำนวนเล็กและใหญ่จำนวนมากบนพื้นผิว แสดงถึงความเป็นของแข็งอสัณฐาน สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ XRD ในขณะที่รูปร่างสัณฐานวิทยาของ $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$ มีการจับกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคขนาดเล็กและใหญ่ ของอนุภาคที่ลักษณะคล้ายทรงกลมจำนวนมาก



รูปที่ 4.11 สัณฐานวิทยา SEM ของสาร Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H₂PO₄)₂•H₂O (a) และอนุพันธ์ทางความร้อน MnFeP₄O₁₂ (b)

รูปร่างสัณฐานวิทยาของ Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H₂PO₄)₂•2H₂O และ MnFeP₄O₁₂ แสดงในรูปที่ 4.11 ขนาดรูปร่างอนุภาคแตกต่างกันเนื่องจากการสลายตัวทางความร้อน รูปร่างสัณฐานวิทยาของ Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H₂PO₄)₂•2H₂O มีลักษณะไม่เป็นร่างที่แน่นอน ที่แสดงการจับกันรวมตัวของอนุภาคเป็นก้อนหนาแน่น ในขณะที่รูปร่างสัณฐานวิทยาของ MnFeP₄O₁₂ ก็แสดงรูปร่างสัณฐานที่ไม่มีรูปแบบแน่นอนที่จับรวมตัวกันเป็นก้อนใหญ่

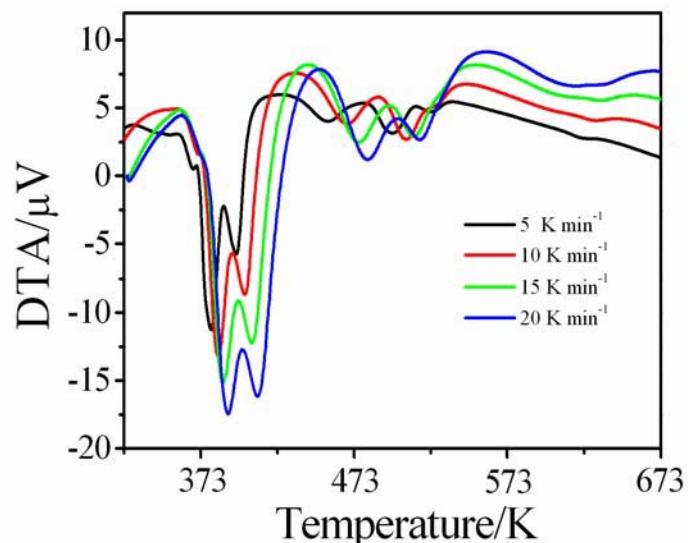


รูปที่ 4.12 สัณฐานวิทยา SEM ของสาร $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) และอนุพันธ์ทางความร้อน $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (b)

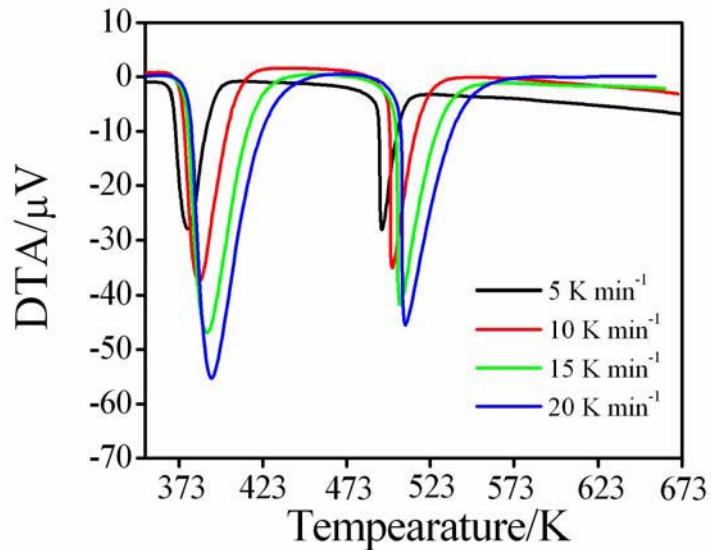
รูปร่างสัณฐานวิทยาของ $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ แสดงในรูปที่ 4.12 ขนาดรูปร่างอนุภาคแตกต่างกันเนื่องจากการสลายตัวทางความร้อน $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีลักษณะไม่เป็นร่างที่แน่นอนและขรุขระพร้อมมีรูพรุนบนพื้นผิว ที่แสดงการจับกันรวมตัวของอนุภาคเป็นก้อนหนาแน่น ในขณะรูปร่างสัณฐานวิทยาของ $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ ก็แสดงรูปร่างสัณฐานที่ไม่มีรูปแบบแน่นอนที่จับรวมตัวกันเป็นก้อนใหญ่และมีผิวขรุขระ

4.3 ผลการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์แบบหนองไอโซเทอร์มอล

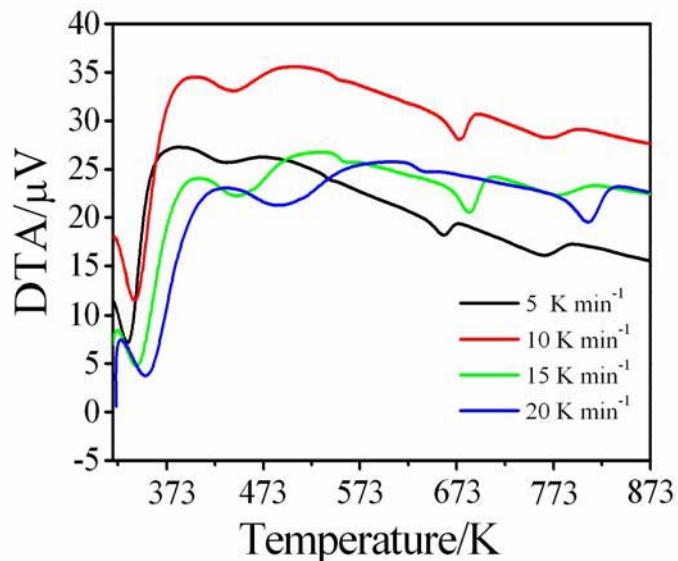
การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อนของสารไฮเดรต ($M_{0.5}A_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$) ที่เปลี่ยนแปลงไปเป็นอนุพันธ์ทางความร้อน คือ สารโลหะไฮคลอเรตตะฟอสเฟต (MAP_4O_{12}) ทำการวิเคราะห์ด้วยสมการ Kissinger (สมการ 2.37) โดยอาศัยเทคนิค DTA ที่ทำการทดลอง 4 อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ คือ 5, 10, 15 และ 20 K min^{-1} เทอร์โมแกรมของการสลายตัวทางความร้อนของสารไฮเดรตทั้งสาม คือ $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ แสดงไว้ในรูปที่ 4.13-4.15 ตามลำดับ และเทอร์โมแกรมจะได้ข้อมูลอุณหภูมิพีคที่เกิดการสลายตัวในแต่ละกลไกที่สอดคล้องกับแต่ละอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ เมื่อนำไปเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $ln(\beta T^{-2})$ กับ $1000/T$ ตามสมการ Kissinger (สมการ 2.37) จะได้กราฟดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.16-4.17 สำหรับ $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ตามลำดับ จากความสัมพันธ์ของกราฟแต่ละเส้นสามารถคำนวณหาพลังงานgrade ตั้น (E_a) และค่าสัมประสิทธิ์การชน (A) ของการสลายในแต่ละกลไกของสารแต่ละชนิดได้จากการชั้นและจุดตัดแกน Y โดยค่าที่ได้ แสดงไว้ในตารางที่ 4.7 ในส่วนของอันดับของการสลายตัว (g) พิจารณาจากสมการของ Ozawa ตามสมการ ที่ 2.49-2.50 ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความยาวที่จุดกึ่งกลางของพีคที่อุณหภูมิสูงสุด (ΔT) กับ อุณหภูมิของพีคสูงสุดแต่ละกลไก (T_p) บนเส้นกราฟ DTA ผลที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.7 เช่นเดียวกัน



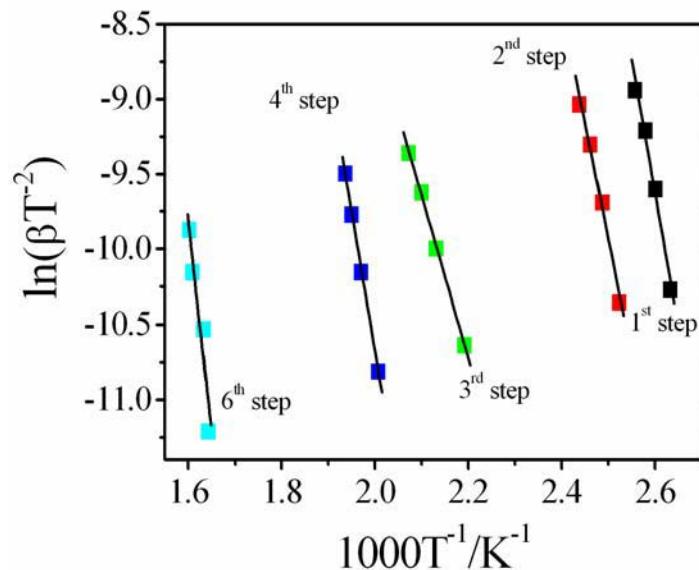
รูปที่ 4.13 เทอร์โมแกรม DTA ของสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5, 10, 15, และ 20 K min^{-1} ในแก๊ส O_2



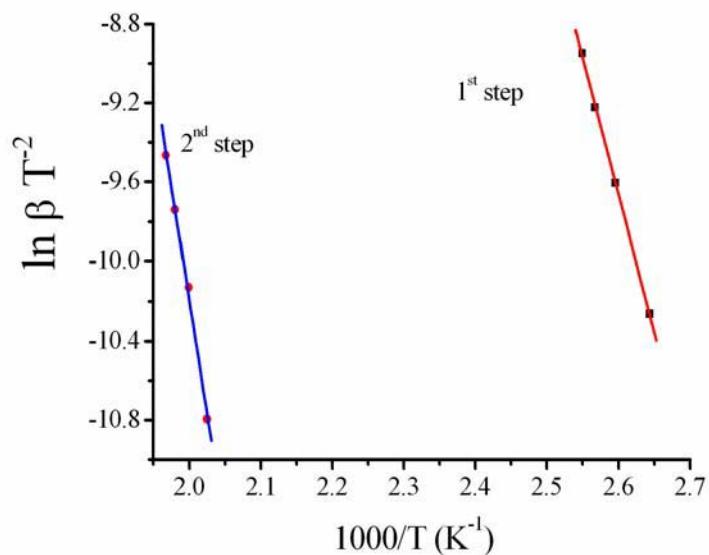
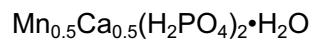
รูปที่ 4.14 เทอร์โมแกรม DTA ของสาร $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5, 10, 15, และ 20 K min^{-1} ในแก๊ส O_2



รูปที่ 4.15 เทอร์โมแกรม DTA ของสาร $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5, 10, 15, และ 20 K min^{-1} ในแก๊ส O_2

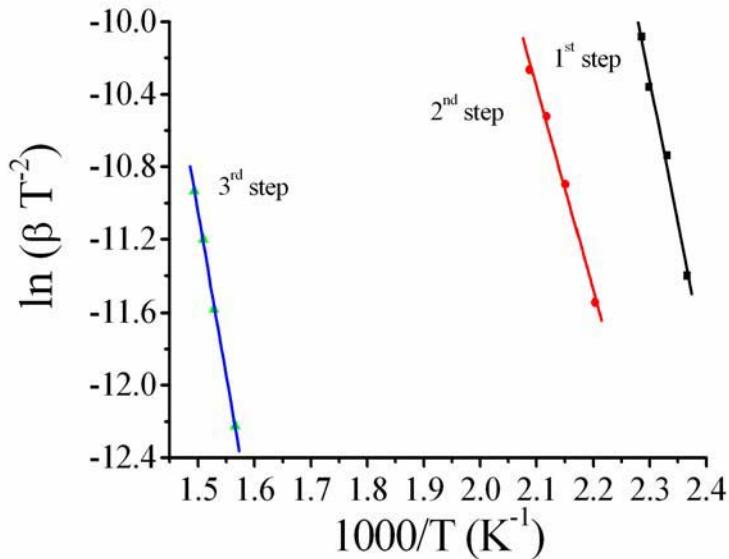


รูปที่ 4.16 กราฟความสัมพันธ์ตามสมการ Kissinger ของการสลายตัวทางความร้อนของสาร

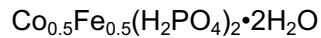


รูปที่ 4.17 กราฟความสัมพันธ์ตามสมการ Kissinger ของการสลายตัวทางความร้อนของ





รูปที่ 4.18 กราฟความสัมพันธ์ตามสมการ Kissinger ของการสลายตัวทางความร้อนของ



ตารางที่ 4.7 ตัวแปรจนผลศาสตร์ คือ ค่าสัมประสิทธิ์การชน(A) พลังงานgradeตุ้น(E_a) และอันดับของ การสลายตัว(n) พิจารณาจากสมการของ Kissinger และ Ozawa

สาร	ชั้นตอน	A/ s^{-1}	E_a/ kJmol^{-1}	n	R^2
$\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	1.41×10^{20}	147.8	0.09	0.9929
	2	6.55×10^{16}	129.70	0.26	0.9942
	3	4.48×10^9	89.41	0.72	0.9996
	4	4.04×10^{15}	152.94	0.41	0.9995
	5	-	-	-	-
$\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	1.01×10^{20}	236.97	0.14	0.9567
	1	3.88×10^{15}	115.19	2.56	0.9995
$\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	1.13×10^{20}	192.54	2.06	0.9971
	1	3.15×10^{15}	131.38	0.39	0.9967
	3	5.36×10^9	92.82	0.21	0.9986
		1.47×10^{11}	149.50	0.63	0.9936

4.4 ผลการวิเคราะห์เทอร์โมไดนามิกส์ของการถลายตัวทางความร้อน

การคำนวณตัวแปรทางเทอร์โมไดนามิกส์สามารถคำนวณด้วยสมการเทอร์โมไดนามิกส์ทั่วไป ดังสมการที่ 2.54-2.56 และผลที่ได้จากการคำนวณแสดงสรุปไว้ในตารางที่ 4.8 ค่าตัวแปรที่ได้แสดงให้เห็นว่ากลไกการถลายตัวแต่ละขั้นตอนของสารไฮเดรตทั้งสามชนิด มีพลังงานที่เกี่ยวข้องที่ระบุความแตกต่างของสารแต่ละชนิดได้อย่างชัดเจน

ตารางที่ 4.8 พังก์ชั่นเทอร์โมไดนามิกส์ คือ พลังงานอิสระกิบบ์ (ΔG^*) พลังงานเอนทาลปี (ΔH^*) และเอนโทรปี (ΔS^*) ของการถลายตัวของสารประกอบไฮไฮดรอยด์เจนฟอสเฟตไฮเดรต

สาร	ขั้นตอน	ΔG^* /	ΔH^* /	ΔS^* /
		kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	94.38	144.65	130.34
	2	99.64	126.35	66.18
	3	119.53	85.50	-72.26
	4	127.80	148.71	41.10
	5	-	-	-
	6	155.59	231.85	123.73
$\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	712.34	1119.78	105.46
	2	931.60	1883.50	188.69
$\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	59.85	127.79	157.90
	2	121.98	89.93	-70.71
	3	174.22	144.05	-45.98

4.5 ผลการคำนวณพลังงานถลายพันธะด้วยเทคนิคทางความร้อน

จากการวิเคราะห์เชิงความร้อนสามารถใช้อุณหภูมิสูงสุดของการถลายตัวแต่ละกลไก จากเส้นเทอร์โมแกรม DTG หรือ DTA มาคำนวณหาพลังงานการถลายพันธะในแต่ละกลไก โดยใช้สมการ 2.64 และนำพลังงานการถลายพันธะที่คำนวณได้นั้น ไปเปรียบเทียบพันธะที่หายไปของสารที่เปลี่ยนจาก $\text{M}_{0.5}\text{A}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ไปเป็น $\text{MAP}_4\text{O}_{12}$ จากเทคนิค FTIR ทำให้สามารถบุกรุกดอกของโมเลกุลต่าง ๆ ในกลไกย่อย ที่จะใช้ระบุกลไกการถลายตัวทางความร้อนของสารที่ศึกษานี้ โดยปกติ สาร $\text{M}_{0.5}\text{A}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ จะถลายไปเป็น $\text{MAP}_4\text{O}_{12}$ โดยกลไกของปฏิกิริยา dehydration และ deprotonated hydrogenphosphate สอดคล้องกับพลังงานพันธะที่คำนวณได้ดังสรุปไว้ในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัวแต่ละกลไก จำนวนครองตรา พลังงานพันธะการสั่นจาก การคำนวณ และการจำแนกแบบการสั่น สำหรับสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

สาร	ขั้นตอน	T_{ap}/K	ω_{cal}	q	$q\omega_{cal}/cm^{-1}$	Band	assignment
$Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	1	385.56	268.07	6	1608	$\nu_2(H_2O)$	
				12	3217	$\nu_1(H_2O)$	
				13	3485	$\nu_3(H_2O)$	
	2	403.43	280.49	6	1683	$\nu_2(H_2O)$	
				11	3085	$\nu_1(H_2O)$	
				12	3366	$\nu_3(H_2O)$	
	3	470.81	327.32	2	655	$\nu_{as}(PO_2)$	
				3	982	$\nu_s(PO_2)$	
				7	2291	B Band ($H_2PO_4^-$)	
				8	2946	A Band ($H_2PO_4^-$)	
	4	508.44	353.47	3	1060	$\nu_2(H_2O)$	
				7	2474	B Band ($H_2PO_4^-$)	
				8	2828	A Band ($H_2PO_4^-$)	
	5	616.17	428.34	1	428	$\nu_4(PO_4^{3-})$	
				2	857	γ_{OH} (P-OH)	
				3	1285	δ_{OH} (P-OH)	
				7	2998	A Band ($H_2PO_4^-$)	
				8	3427	$\nu_3(H_2O)$	
$Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	1	386	268	2	537	$\nu_4(PO_4^{3-})$	
				4	1074	$\nu_{as}(PO_2)$	
				6	1611	$\nu_2(H_2O)$	
				9	2416	B Band ($H_2PO_4^-$)	
				11	2953	A Band ($H_2PO_4^-$)	
				12	3222	$\nu_1(H_2O)$	
				13	3490	$\nu_3(H_2O)$	

ตารางที่ 4.9(ต่อ) อุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัวแต่ละกลไก จำนวนความตราช พลังงานพันธะการสั่น
จากการคำนวณ และการจำแนกແນกการสั่น สำหรับสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$,
 $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

สาร	ขั้นตอน	T_{ap}/K	ω_{cal}	q	$q\omega_{cal}/cm^{-1}$	Band Assignment
$Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	2	504	350	2	701	$\nu (P-O_h)$
				3	1051	$\nu_s (PO_2)$
				5	1753	C Band ($H_2PO_4^-$)
				7	2454	B Band ($H_2PO_4^-$)
				9	3155	A Band ($H_2PO_4^-$)
$Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	1	377	262	6	1570	$\nu_2 (H_2O)$
				12	3140	$\nu_1 (H_2O)$
				13	3402	$\nu_3 (H_2O)$
				2	599	$\nu (P-O_h)$
				8	2396	B Band ($H_2PO_4^-$)
				10	2995	A Band ($H_2PO_4^-$)
	2	430	299	1	456	$\nu (P-O_h)$
				2	912	$\nu (P-O_h)$
				5	2280	$\nu (P-O_h)$
				7	3192	A Band ($H_2PO_4^-$)

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง (Conclusion)

5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)

จากการสังเคราะห์ไฮเดรตสามชนิดคือ $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ด้วยสารตั้งต้นระบบโลหะคาร์บอเนต ($CaCO_3$ และ $CoCO_3$) และโลหะ (Mn และ Fe) กับกรดฟอฟอริกเข้มข้น 50-70% โดยมีสารตัวกลางเป็น อะซิโตน และไม่มีตัวกลาง พบว่าเป็นเทคนิคที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว และไม่ก่อให้เกิดการปลดปล่อยแก๊ส คือ CO_2 และ H_2 ในขั้นตอนการเตรียม ที่ปฏิกริยาเกิดขึ้นเป็นปฏิกริยาคายความร้อนจะเกิดไม่รุนแรง จึงไม่เป็นอันตราย ขณะเตรียม เหตุเพราะตัวกลางอะซิโตนลดความรุนแรงของปฏิกริยาและป้องกันปลดปล่อยแก๊สออกสู่สิ่งแวดล้อม ซึ่งน่าจะหมายความว่าที่จะนำเทคนิคนี้ไปใช้เตรียมสารข้างต้น ในระดับอุตสาหกรรมในอนาคต และวิธีได้สารที่เตรียมขึ้นได้นี้ ได้ศึกษาการสลายตัวทางความร้อน พบว่าสารทั้งหมดสลายตัวที่อุณหภูมิสูงสุด 773 K กลای ไปเป็นโลหะไฮโคลเตตระฟอสเฟตคือ $MnCaP_4O_{12}$, $MnFeP_4O_{12}$ และ $CoFeP_4O_{12}$ จากวิธีได้นำสารที่เตรียมขึ้นได้ทั้งหมด 6 ชนิดไปทำการตรวจนิวเคราะห์องค์ประกอบอะตอมชนิดต่างๆ เพื่อระบุสูตรโมเลกุลของสารทั้งหกชนิด ซึ่งก็คือ สูตรโมเลกุลที่ได้ก่อตัวอ้างไว้แล้ว สำหรับร้อยละผลผลิตที่ได้จากการเตรียมสารแบ่งออกเป็นสองกลุ่มคือ กลุ่ม $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ มีร้อยละการผลิตอยู่ประมาณ 40-50 ส่วนสารกลุ่ม $MnCaP_4O_{12}$, $MnFeP_4O_{12}$ และ $CoFeP_4O_{12}$ มีร้อยละการผลิตประมาณ 80-90

5.2 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่าง ๆ (Characteristic materials and Identification method)

ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารหกชนิดที่เตรียมขึ้นได้เรียงลำดับการวิเคราะห์ คือ เริ่มต้นด้วยการวิเคราะห์เชิงความร้อน TGA จากนั้นนำสารไปตรวจสอบเอกลักษณ์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยงเบนรังสีเอกซ์ แล้วตรวจสอบรูปแบบการสั่นภายในโมเลกุล และสุดท้ายตรวจสอบรูปร่างสัณฐานวิทยา ผลที่ได้สามารถสรุปได้ดังนี้

5.2.1 สรุปผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร

สารสามชนิด คือ $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ แม้จะมีสูตรคล้ายๆ กัน แต่พฤติกรรมทางความร้อนและกลไกการสลายตัวทางความร้อนแตกต่างกันอย่างชัดเจน คือสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ มีการสลายตัวทางความร้อน 6 กลไกย่อย ที่ประกอบไปด้วยการสูญเสียน้ำในโครงสร้าง 1 โมเลกุล ที่เกิดขึ้นในสองกลไกแรก และการสูญเสียน้ำ 2 โมเลกุล เนื่องจากการสลายตัวของไฮโดรเจนฟอสเฟตที่ปรากฏในสีกลไกย่อยหลัง และอุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัวอยู่ประมาณ 700 K จึงกลای ไปเป็นสาร $MnCaP_4O_{12}$ ส่วนสาร

$Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ слаяตัวไปเป็น $MnFeP_4O_{12}$ ด้วยกลไกย่อย 2 ขั้นตอน โดยกลไกแรก สูญเสียน้ำ 2 โมเลกุล และกลไกที่สองสูญเสียน้ำ 2 โมเลกุล เนื่องจากการ слayah พันธะของไดไฮดรอเจนฟอสเฟต อุณหภูมิสูงสุดของการ слayah ตัว pragmat ที่ 700 K สำหรับสารตัวสุดท้าย $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ слаяตัวไปเป็น $CoFeP_4O_{12}$ ที่อุณหภูมิสูงสุด 773 K โดยผ่านกลไกย่อยสามกลไก ประกอบด้วยการสูญเสียน้ำ 2 โมเลกุล ที่เกิดขึ้นในกลไกแรกและการสูญเสียน้ำ 2 โมเลกุล ที่เกิดขึ้นในกลไกที่สองและสาม เนื่องจากการสูญเสียไดไฮดรอเจนฟอสเฟต จากผลการวิเคราะห์เชิงความร้อนของสารกลุ่มนี้ ทั้งสามชนิด ทำให้อธิบายการ слayah ตัวทางความร้อนว่า เกิดขึ้น 2 ชนิด คือ การสูญเสียน้ำภายในโครงผลึก ที่เรียกว่า “ปฏิกิริยาดีไฮเดชัน (dehydration reaction)” และการสูญเสียน้ำเนื่องการ слayah ตัวของไดไฮดรอเจนฟอสเฟตแอนไฮดอนแล้วเกิดการควบรวมโมเลกุลของฟอสเฟตเรียกว่า “deprotonated dihydrogen phosphate reaction and polycondensation reaction”

5.2.2 สรุปผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของสาร

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ทำให้ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีของสารทั้งหมด 6 ชนิด ซึ่งนำมาวิเคราะห์โครงสร้าง โดยการเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานของสารโลหะเดี่ยวคือ $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $M_2P_4O_{12}$ เมื่อ $M = Ca, Mn, Fe$ และ Co โดยพบว่าสารที่เตรียมได้ คือ $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $MnCaP_4O_{12}$, $MnFeP_4O_{12}$ และ $CoFeP_4O_{12}$ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เมื่อเทียบกับสารโลหะเดี่ยว แต่มีความเข้มของพีคที่แตกต่างกัน ทำให้ระบุโครงสร้างของสารที่เตรียมขึ้นได้ทั้งหมด มีโครงสร้างและระบบผลึกเหมือนกับสารโลหะเดี่ยว ที่เรียกว่า “Isostructural compounds” เมื่อเทียบข้อมูลมาตรฐาน PDF จึงระบุระบบผลึกของสารทั้งหมด คือระบบผลึกแบบ โมโนคลินิก(monoclinic) ที่มี space group เป็น $P2_1/n$ ($Z = 2$) สำหรับ $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ในขณะที่ $MnCaP_4O_{12}$, $MnFeP_4O_{12}$ และ $CoFeP_4O_{12}$ มีระบบผลึกเป็นโมโนคลินิก (monoclinic phase) ที่มี space group เป็น $C2/c$ ($Z = 4$) และยังได้คำนวณหาค่าตัวแปรทางหน่วยเซลล์ (lattice parameters; a , b , c , β) ผลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับสารโลหะเดี่ยวอย่างมาก ซึ่งความแตกต่างที่เกิดขึ้น อธิบายได้ด้วยรัศมีอะตอมของโลหะที่แตกต่างกันที่เข้าไปบรรจุภายในโครงสร้างผลึกนั้นเอง

5.2.3 สรุปผลการตรวจสอบลักษณะพื้นฐานของการสั่นของสาร

สารประกอบที่เตรียมขึ้นได้ 6 ชนิด 2 กลุ่ม คือ $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และอีกกลุ่มคือ $MnCaP_4O_{12}$, $MnFeP_4O_{12}$ และ $CoFeP_4O_{12}$ เอกลักษณ์การสั่นของสารประกอบไปด้วยหน่วยย่อย คือ $H_2PO_4^{-2}$ แอนไฮดอน และโมเลกุลน้ำ (H_2O) เอกลักษณ์ที่บ่งบอกชัดเจนของหน่วยย่อย $H_2PO_4^{-2}$ แอนไฮดอน คือ การมีรูปแบบการสั่นที่ตำแหน่ง 2900-2800, 2400-2300, 1270-1230 และ $900-800 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นชนิดแบบการสั่นของชนิดแบบการสั่นคือ A band ($V_{OH} HPO_4^{-2}$), B band ($V_{OH} HPO_4^{-2}$), การสั่นแบบผิดรูปของ γ (POH) และ δ (POH) ตามลำดับ และต้องมีรูปแบบการสั่นของโมเลกุลน้ำที่ประกอบด้วย 3 รูปแบบ คือ การสั่นแบบยีดหดแบบสมมาตร(V_1), การสั่นแบบยีดหดแบบอสมมาตร(V_3) และการสั่นแบบโคงงอ(V_2) โดยจะพบแบบการสั่นในช่วง 3100-3146, 3200-3400 และ $1590-1700 \text{ cm}^{-1}$ ตามลำดับ และสำหรับสารกลุ่มที่

สองคือ $MnCaP_4O_{12}$, $MnFeP_4O_{12}$ และ $CoFeP_4O_{12}$ จะมีเอกลักษณ์การสั่นของห่วงบ่อยอย่าง $[P_4O_{12}]^{4-}$ แอนิโอน โดยตรงตำแหน่งที่ $1300-1100\text{ cm}^{-1}$ จะปรากฏพีคการสั่นแยกกันมากกว่าสองพีค หรือเกิดเป็นพีคที่กว้างความเข้มสูง ซึ่งเป็นรูปแบบการสั่นของ $V_{as}OPO^-$ ต่อมีจะมีพีคความเข้มสูงๆ ที่ร้าว $1100-950\text{ cm}^{-1}$ เป็นพีคของ V_sOPO^- ส่วนพีคตำแหน่งที่สาม จะเป็นลักษณ์เด่นของสารกลุ่มนี้ คือ เกิดพีคคู่ที่ตำแหน่ง 730 cm^{-1} เป็นพีคการสั่น V_sPOP ทำให้โครงสร้างของแอนิโอน $[P_4O_{12}]^{4-}$ มีลักษณะเป็นวงไม่ใช่สันตรง สอดคล้องกับผลวิเคราะห์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD

5.2.4 สรุปผลการตรวจลักษณะสัณฐานวิทยาของสาร

สำหรับผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องอิเลคทรอนแบบส่องกล้อง(SEM) พบว่าสารที่เตรียมได้ทั้งหมดมีขนาดอนุภาคใหญ่ และมีการจับกันเป็นกลุ่มก้อน มีพื้นผิวขรุขระ ไม่มีรูปแบบสัณฐานที่แน่นอน โดยสาเหตุน่าจะเนื่องจากเทคนิคการเตรียมที่ใช้เวลารวดเร็ว ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความสม่ำเสมอของขนาดอนุภาคและมีการกระจายอนุภาคที่ไม่ดีนัก

5.3 สรุปผลการวิเคราะห์จนพลศาสตร์แบบอนิโโซเทอร์มอล

ผลการคำนวณตัวแปรจนพลศาสตร์ค่าสัมประสิทธิ์การชน(A) พลังงานกระตุ้น(E_a) และอันดับของการสลายตัว(n) ที่พิจารณาได้จากสมการของ Kissinger และ Ozawa นั้น สามารถนำมาคำนวณนิດกลไกการสลายตัวทางความร้อนของสาร ชนิดคือ $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ เริ่มต้นจากค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ของการสลายตัวแต่ละกลไกทำให้ระบุได้ว่าพลังงานที่ใช้เพื่อสลายโมเลกุลหรือไอออนภายในโครงสร้างของสารทั้งชนิดแบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม คือ พลังงานการสูญเสียโมเลกุลน้ำในโครงผลึก ที่มีค่าอยู่ระหว่าง $60-150\text{ kJ mol}^{-1}$ และ พลังงานการสูญเสียโมเลกุลน้ำเนื่องจากการสลายพันธะในไอออนไดอิโตรเจนฟอสเฟต มีค่ามากกว่า 150 kJ mol^{-1} ขึ้นไป สำหรับปฏิกิริยาการสลายตัวของน้ำที่มีมากกว่าหนึ่งกลไกแล้วมีพลังงานกระตุ้น (E_a) ไม่เท่ากัน หรือมีค่าสูง หรือต่ำ ขึ้นอยู่กับสภาวะแวดล้อมที่แตกต่างกันของโมเลกุลของน้ำภายในโครงสร้างสารนั้น หากมีค่าสูงกว่าแสดงว่ามีแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแรงทำให้เกิดการสลายตัวได้ยากกว่า ค่าต่ำ ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การชน (A) บ่งบอกถึงปฏิกิริยาของแข็ง โดยพิจารณาเลขชี้กำลังที่มีค่าเท่ากับ 6 หรือ 7 จะส่งผลกระทบต่อพื้นผิวของแข็งนั้น หากตัวแปรมีค่าต่ำ แสดงว่าปฏิกิริยาการสลายตัวไม่ขึ้นอยู่กับพื้นผิว เกิดปฏิกิริยา “tight complex” หากตัวแปรมีค่าสูง แสดงว่าปฏิกิริยาการสลายตัวไม่ขึ้นอยู่กับพื้นผิว เกิดปฏิกิริยา “loose complex” สำหรับค่าสัมประสิทธิ์การชน (A) ของแต่ละกลไกการสลายตัวทางความร้อนของสารทั้งสามชนิด กลไกได้มีค่าเลขชี้กำลังมากกว่า 10 บ่งบอกลักษณะของปฏิกิริยาแบบเกิดปฏิกิริยา “loose complex” หากมีค่าต่ำกว่า 10 บ่งบอกปฏิกิริยาแบบ “tight complex” ตัวแปรสุดท้ายคืออันดับของปฏิกิริยา n หรือตัวแปร Avrami ที่สะท้อนการเปลี่ยนแปลงปริมาตรผลึก เนื่องจากความแตกต่างของโครงสร้างผลึกหรือลักษณะการยึดเหนี่ยวภายในโครงสร้างสามมิติ ถ้ามีค่าต่ำ บ่งบอกถึงการขยายขนาดนิวเคลียสจำนวนมาก ต่อด้วยการเติบโตอย่างจำกัด เกิดเป็นองค์ประกอบสัณฐานอย่างเข้มงวด แต่หากมีค่าสูง แสดงถึงกรณีอัตราการเพิ่มนิวเคลียสเข้ม ต่อด้วยการเติบโตของนิวเคลียสและเกิดนิวเคลียสเข้มแบบสุ่ม สำหรับค่าที่คำนวณได้แต่ละกลไกของสาร

$Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ และ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ มีค่าต่ำ นั่นแสดงว่าอันดับของการสลายตัวแต่ละกลไกของสารดังกล่าว มีลักษณะของการขยายขนาดนิวเคลียสจำนวนมาก ต่อด้วยการเติบโตอย่างจำกัด เกิดเป็นองค์ประกอบของสัมฐานอย่างเข้มงวด แต่สำหรับค่าอันดับปฏิกิริยาการสลายตัวของสาร $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ มีค่ามาก นั่นแสดงว่าปฏิกิริยาแสดงลักษณะอัตราการเพิ่มนิวเคลียส ต่อด้วยการเติบโตของนิวเคลียสและเกิดนิวเคลียสเข้าแบบสุ่ม โดยงานวิจัยนี้ได้เปลี่ยนแปลงสมการสำหรับการคำนวณหาอันดับปฏิกิริยาการสลายเพื่อฟังก์ชัน $g(\alpha)$ หรือ $f(\alpha)$ เนื่องจากพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของสาร 2 ตัว คือ $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ และ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ มีกลไกการสลายที่มีความซับซ้อนมากที่จะนำมาพิจารณา พร้อมกันนั้นสมการที่จะใช้คำนวณหาฟังก์ชันดังกล่าวนั้น มีความไม่เหมาะสม เนื่องจากมีขีดจำกัดที่จะประยุกต์ใช้กับสารที่มีปฏิกิริยาที่ซับซ้อน ณ ปัจจุบัน ตามงานวิจัยของ Vlase และคณะ (2008) และ Vlaev และคณะ (2008, 2009)

5.4 สรุปผลการวิเคราะห์เทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวทางความร้อน

ผลการคำนวณฟังก์ชันเทอร์โมไดนามิกส์ พลังงานอิสระกิบบ์ (ΔG^*) พลังงานเอนทาลปี (ΔH^*) และเอนโทรปี (ΔS^*) ของการสลายตัวของสารประกอบไดไฮดรอเจนฟอสเฟตไฮเดรต 3 ชนิด คือ $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ พบว่าได้ค่าพลังงานอิสระกิบบ์ (ΔG^*) มีค่ามากกว่าศูนย์ ทุกกลไกของ การสลายตัวสำหรับสารแต่ละชนิด แสดงว่า กลไกที่เกิดขึ้นสำหรับสารทั้งสามจะเกิดขึ้นเองไม่ได้ หากไม่ได้รับพลังงานจากภายนอก ซึ่งก็คือ พลังงานความร้อน สำหรับค่ามาก หรือค่าน้อย ซึ่งให้เห็นถึงการเกิดได้ยากหรือง่ายของแต่ละกลไก ซึ่งก็ สัมพันธ์กับชนิดกลไกของการสลายตัว สอดคล้องกับการสลายพันธะในแต่ละกลไกนั้นเอง ต่อมากา พลังงานเอนทาลปี (ΔH^*) ของแต่ละกลไกที่คำนวณได้ ค่าบวก แสดงถึงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เป็นแบบดูด ความร้อน (endothermic) ค่าลบ บ่งบอกชนิดปฏิกิริยาเป็น คายความร้อน (exothermic) และจากกลไก การสลายตัวของสารทั้งสามชนิด ได้ค่าที่เป็นบวกทั้งหมด นั่นหมายความว่า ปฏิกิริยาการสลายตัวในแต่ละกลไกเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ซึ่งสอดคล้องเป็นอย่างดีกับค่าที่ได้จากการทดลองด้วยเทคนิค DTA ตัวแปรทางเทอร์โมไดนามิกส์ ตัวสุดท้าย คือ เอนโทรปี (ΔS^*) หากมีค่าเป็นบวกแสดงว่า สารเชิงซ้อน ก่ออักษะมันต์ในขณะการสลายตัวทางความร้อนมีการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบสูง เกิดจากที่ไม่เลกุลหรือ ไอออนภายในโครงสร้างมีดีกรีอิสระการหมุนและสั่นจำนวนมาก ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้ เกิดเร็ว “fast stage” ในทางตรงกันข้ามหากมีค่าติดลบ แสดงถึงการที่สารเชิงซ้อนก่ออักษะมันต์ที่เกิดขึ้น มีความเป็นระเบียบ และมีดีกรีอิสระการหมุนและการสั่นน้อยกว่าสารที่ไม่ใช่สารเชิงซ้อนก่ออักษะมันต์ ซึ่งก็ คือ สารเริ่มต้น หรือสารผลิตภัณฑ์ ส่งให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ เกิดช้า “slow stage” และจากข้อมูลที่ได้ จากความคำนวณ มีกลไกบางกลไกที่มีค่าติดลบ นั่นแสดงว่ากลไกนั้นเกิดช้า หรือเกิดขึ้นได้ยาก ส่วนใหญ่แล้วกลไกจะมีค่าบวก และแสดงว่ากลไกของการสลายตัวทางความร้อนเกิดขึ้นได้รวดเร็วนั่นเอง

5.5 สรุปผลการการคำนวณพลังงานสลายพันธะด้วยเทคนิคทางความร้อน

จากการคำนวณพลังงานการสลายพันธะจากพลังงานความร้อนที่ทำให้โมเลกุลหรือไอออนที่เป็นองค์ประกอบอยู่ภายในโครงสร้างของสาร $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ นำไปสู่การจำแนกชนิดกลไกการสลายตัว ด้วยการพิจารณาเปรียบเทียบกับข้อมูลจากการทดลองจาก FTIR และเอกสารอ้างอิงรูปแบบการสั่น ได้ผลสอดคล้องกันเป็นอย่างดีในการระบุกลไกจากการทดลองการสลายตัวทางความร้อนจากข้อมูลการวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA ผลที่ได้ระบุชัดเจนว่า กลไกการสลายตัวของสารทั้งสามชนิด ประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาการสูญเสียภายในโครงสร้าง (dehydration reaction) และ ปฏิกิริยาการสูญเสียน้ำจากการดีโปรตโอนติด ไฮโดรเจนฟอสเฟต (deprotonated hydrogen phosphate reaction)

สำหรับสารตัวแรกคือ $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ มีกลไกการสลายทางตัวทางความร้อนเกิด 6 กลไก อย่าง การคำนวณพลังงานการสลายพันธะระบุชนิดของกลไกได้เรียงตามลำดับคือ การสูญเสียน้ำ 1 โมเลกุลภายในโครงสร้าง สำหรับ 2 กลไกแรกและอีก 4 กลไกเกี่ยวข้องการสลายพันธะได้ไฮโดรเจนฟอสเฟตเกิดการสูญเสียน้ำอีก 2 โมเลกุล สารตัวที่สอง $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ข้อมูลทาง TGA บ่งชี้ว่ามีกลไกการสลายตัว 2 กลไกอยู่ แล้วเมื่อคำนวณพลังงานการสลายพันธะ ทำให้ระบุได้อย่างชัดเจนว่า กลไกแรกเกิดการสลายพันธะของโมเลกุลของน้ำ 2 โมเลกุล และกลไกที่สองเกิดการสลายพันธะของไฮโดรเจนฟอสเฟตเกิดการสูญเสียน้ำอีก 2 โมเลกุล สำหรับสารตัวที่สาม $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ มีกลไกการสลายตัวทางความร้อนปรากฏ 3 กลไก จากข้อมูล TGA เมื่อคำนวณระบุพลังงานการสลายพันธะและจำแนกพลังงานระบุชนิดการสลายตัวทางความร้อนทำให้ระบุได้ว่า กลไกแรกและกลไกที่สาม เกี่ยวข้องการสลายพันธะของโมเลกุลของน้ำ 2 โมเลกุล ที่อยู่ในตำแหน่งภายในโครงสร้าง ผลึกที่แตกต่างกัน และกลไกที่สองกับกลไกที่ 4 เกี่ยวข้องการสลายพันธะได้ไฮโดรเจนฟอสเฟตเกิดการสูญเสียน้ำอีก 2 โมเลกุล และจากการนำเสนอสมมุติฐานเพื่อการคำนวณหาพลังงานการสลายพันธะภายในโมเลกุลของสารที่เป็นของแข็งที่สัมพันธ์กับการวิเคราะห์เชิงร้อน พบว่าผลที่ได้มีความถูกต้องและน่าเชื่อถือได้เป็นอย่างดีเมื่อเทียบกับข้อมูลการจากการทดลองด้วยเทคนิค FTIR และข้อมูลอ้างอิงจากหนังสือรูปแบบการสั่นภายในสารประกอบ จึงมีความเป็นไปได้ ที่จะนำสมการที่ผู้วิจัยนี้ได้นำเสนอไปใช้งานกับสารในกลุ่มของแข็งอื่น เพื่อการวิเคราะห์และจำแนกกลไกการสลายตัวและความเสถียรเชิงความร้อน ของสารชนิดอื่นที่มีความสำคัญต่อไป

5.6 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยได้ทำการเตรียมสารชั้น 2 กลุ่มๆ ละ 3 ตัว ได้แก่ $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และสารอนุพันธ์ทางความร้อน $MnCaP_4O_{12}$, $MnFeP_4O_{12}$ และ $CoFeP_4O_{12}$ โดยสำหรับสารกลุ่มได้ไฮโดรเจนฟอสเฟต ไฮเดรตันน์ ได้เตรียมจากสารตั้งต้นกลุ่มโลหะคาร์บอนเนต โดยหากทำปฏิกิริยากับกรดฟอสฟอริกโดยตรง ปฏิกิริยาจะมีการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และถ้าหากเตรียมจากสารโลหะ เช่น Mn และ Fe จะทำให้ปฏิกิริยาเมื่อการปลดปล่อยแก๊สไฮโดรเจน (H_2) ปฏิกิริยาการเตรียมเป็นแบบปฏิกิริยาคายความร้อนที่ค่อนข้างรุนแรง

ซึ่งต้องมีความระมัดระวังในการเตรียมอย่างยิ่ง เพราะปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นภายในระยะเวลาเร็วมาก โดยงานวิจัยได้เตรียมสารด้วยวิธีนี้ 2 ชนิด คือ $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (Boonchom และคณะ; 2009) และ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (Boonchom และคณะ; 2010) และงานวิจัยนี้ได้คิดคันกระบวนการเตรียมที่สะอาด รวดเร็วและไม่ก่อให้เกิดอันตราย พร้อมเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ดังนั้น จึงได้ประยุกต์ใช้ตัวกลางที่ปักป้องการปลดปล่อยแก๊ส และลดปฏิกิริยาการคายความร้อนลง นั่นก็คือ อะซิโตน ซึ่งนับได้ว่าการใช้อะซิโตนเป็นตัวกลางสำหรับการเตรียมนั้น ยังมีผลดี อีกด้าน คือ ทำให้ขนาดอนุภาคมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอ และมีสมบัติอื่น ๆ อาทิ เช่น เสถียรภาพทางความร้อน สมบัติทางแสง และสมบัติความเป็นแม่เหล็กแตกต่างจากเทคนิคการเตรียมโดยไม่ใช้ตัวกลาง โดยสารที่เตรียมขึ้นได้สำหรับงานวิจัยนี้ จึงได้รายงานผลการวิจัย เนพะสารที่ถูกเตรียมขึ้นได้โดยเทคนิคที่ประยุกต์ รวดเร็วและเป็นมิตร นี้ เพียง 3 ตัว ได้แก่ $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Co_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และได้ใช้สารเหล่านี้เป็นสารตั้งต้นสำหรับใช้เตรียมสารกลุ่มไฮโคลเตตระฟอสเฟต ได้อีก 3 ตัว คือ $MnCaP_4O_{12}$, $MnFeP_4O_{12}$ และ $CoFeP_4O_{12}$ โดยผ่านการตั้งตันที่ $500^{\circ}C$ ซึ่งนับว่าเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่างานวิจัยอื่นในการเตรียมสารกลุ่มนี้ ซึ่งมักจะถูกเตรียมขึ้นที่สภาวะอุณหภูมิมากกว่า จุดหลอมเหลว ของสารโลหะเดี่ยว ($M_2P_4O_{12}$) คือ $> 900^{\circ}C$ และจากการศึกษาการเตรียมสารกลุ่มนี้ งานวิจัยนี้ ยังค้นพบการเตรียมสารทวิโลหะไฮโคลเตตระฟอสเฟต ($M''M'P_4O_{12}$) คือการเตรียม $MnFeP_4O_{12}$ (Boonchom & Naratip; 2010) และ $CoFeP_4O_{12}$ (Boonchom และ คณะ; 2009, 2010) ด้วยวิธีการเผาแบบขันตอนเดียว ซึ่งต่างจากงานวิจัยที่มีมาก่อนนี้ที่ต้องเตรียมด้วยกระบวนการทางความร้อนแบบสองขั้นตอนที่ต้องใช้เวลาค่อนข้างนาน เป็นการสิ้นเปลือง โดยจากงานวิจัยในระยะเวลา 2 ปี งานวิจัยนี้ได้รับความสำเร็จทั้งด้านการศึกษาเพื่อเป็นแนวทางสำหรับการค้นคว้าหากกระบวนการเตรียมสาร 2 กลุ่มดังกล่าว และยังได้รับข้อมูลทางศาสตร์จุลพลศาสตร์ เทอร์โมไดนามิกส์และการคำนวณการสลายพันธะด้วยตัวแปรอุณหภูมิของการสลายตัว ซึ่งถือได้ว่าเป็นข้อมูลสำคัญในระดับการศึกษา และผลงานที่เป็นตัวชี้วัดจำนวน คือผลงานตีพิมพ์ในระดับนานาชาติ 10 เรื่อง จากสิ่งที่ได้ศึกษาวิจัยผ่านมานี้ จะเห็นว่าเป็นส่วนงานวิจัยที่น้อยนิด เมื่อเทียบกับจำนวนสารในกลุ่มนี้ที่ควรจะศึกษา ซึ่งมีเป็นจำนวนมาก หากพิจารณาตามสูตร คือ $M''_{0.5}M'_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ และ $M''M'P_4O_{12}$ เมื่อ M'' และ M' เป็นโลหะ Ca, Mg, Ba, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, Cd ดังนั้นงานวิจัยนี้ควรได้มีการศึกษาและทำวิจัยเพิ่มเติมต่อไป เพื่อการค้นพบกระบวนการเตรียม และเพื่อทำให้ได้สารจำนวนมากขึ้น จะมีประโยชน์ยิ่ง ต่อภาคอุตสาหกรรมและเกษตรกรรม ที่จะนำไปประยุกต์ใช้งาน เพราะสารกลุ่มเหล่านี้ ถูกใช้ได้จริงในต่างประเทศโดยมิได้รับการยืนยันที่ชัดเจน โดยการจดสิทธิบัตร (Trojan และคณะ; 1990)



Parallelogram-like microparticles of calcium dihydrogen phosphate monohydrate ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) obtained by a rapid precipitation route in aqueous and acetone media

Banjong Boonchom ^{a,b,*}

^a King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 17/1 M. 6 Pha Thiew District, Chumphon, 86160, Thailand

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 November 2008

Received in revised form 25 March 2009

Accepted 26 March 2009

Available online 5 April 2009

Keywords:

Calcium dihydrogenphosphate monohydrate

Aqueous and acetone

Rapid precipitation

Parallelogram-like particles

ABSTRACT

Calcium dihydrogenphosphate monohydrate ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) was prepared by a rapid and simple precipitation method using CaCO_3 and H_3PO_4 in aqueous and acetone media at ambient temperature. The thermal transformation of the synthesized $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at 500 °C was obtained to be CaP_2O_6 occurred through the dehydration and the phosphate condensation reactions, as revealed by thermoanalytical techniques (TG/DTG/DTA). The synthesized $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and its decomposition product CaP_2O_6 were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transfer infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscope (SEM). Thermal behavior and the morphology of the synthesized $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in aqueous and acetone media are compared with those of other works. The SEM micrograph of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ show parallelogram-like microparticles containing small and large grain sizes. The aqueous and acetone media are proposed to play an important role in the synthetic process of calcium phosphates in exhibiting different physical properties, which are important for specific applications.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Calcium phosphate compounds have been investigated extensively during the past 50 years. They are primarily used as bone substitutes in the biomedical industry due to their biocompatibility, low density, chemical stability, high wear resistance, and their compositional similarity with the mineral phase of bone [1–10]. They are composed of ions commonly found in physiological environment, which make them highly biocompatible. They exist in different forms and phases depending on temperature, partial pressure of water and the presence of impurities [7,8]. Different forms and phases are used in different applications depending upon whether a resorbable or bioactive material is desired [10]. For example, HAp, β -TCP, α -TCP, biphasic calcium phosphate (BCP) [9], monocalcium phosphate monohydrate (MCPM) and unsintered apatite (AP) are different forms of commercially available calcium phosphates currently used in the biomedical industry. In addition, they exhibit considerably improved biological affinity and activity compared to other bioceramics such as alumina, zirconia, coralline, ALCAP (aluminum calcium phosphate ceramics), ZCAP (zinc calcium phosphate oxide ceramics), ZSCAP (zinc sulphate calcium phosphate ceramics) and FECAP (ferric calcium

phosphate oxide ceramics). Therefore, they are the materials of choice in both dentistry and medicine nowadays [4–6]. In another application, calcium phosphates are valuable phosphorus (P) and micronutrient (Ca) fertilizer due to their solubility in soil [11]. When calcined, they yield other forms such as calcium pyrophosphate and calcium polyphosphate, which are used as pigments, catalysts and fertilizers [11]. For instance, an important production step of phosphate fertilizers, such as calcium polyphosphates (CaP_2O_6 or $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$), is the acid thermal treatment of the phosphate raw materials accompanied by condensation of the intermediate acidic salts, mainly $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. So far, calcium phosphates, such as $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, were synthesized by several methods: precipitation method [12], hydrothermal reaction [13], template method [14], sol–gel method [15], microemulsion synthesis [16], micelle synthesis [17], mechanochemical synthesis [18], combustion method [19] and microwave irradiation [20]. Conventional precipitation method has some drawbacks in precisely controlling the stoichiometry, crystallinity, larger particle size and morphology of products, which were improved via introducing surfactants as templates [14], ultrasound irradiation [20] and microwave irradiation [21], microemulsion [14] and micelle [16] as the reaction vessels. Most recently, the preparation of some transition metal phosphates by different synthesis conditions and medium agents had been reported, which give rise to final metal phosphates with cost-effective method [22–24]. The preparation methods need to obtain well-defined chemical microstructure

* Tel.: +66 7750 6422x4546; fax: +66 7750 6410.

E-mail address: kbanjon@kmit.ac.th.

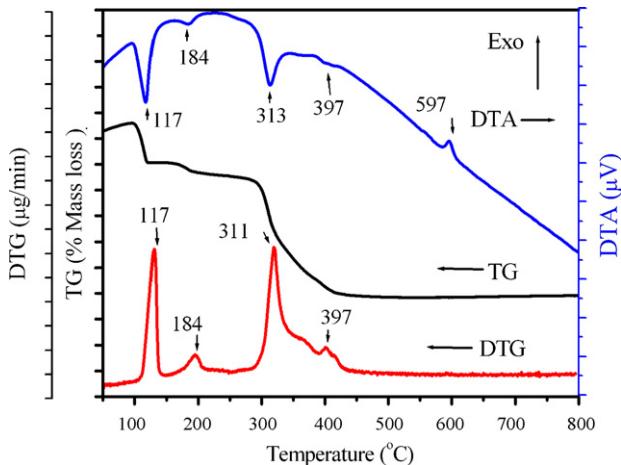


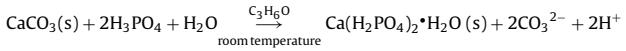
Fig. 1. TG/DTG/DTA curves of the synthesized $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ in aqueous acetone media at a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ in static air.

depends mainly on the conditions of synthesis [22]. These are obtained when the materials were synthesized using a solution-based method. The main advantage is the molecular level mixing which facilitates the formation of polycrystalline homogeneous particles with improved properties.

Herein, the present paper reports the synthesis of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ by a simple precipitation from calcium carbonate and phosphoric acid in aqueous and acetone media at ambient temperature with the short time consumption (15 min). The presence of acetone reduced hot reaction and prevented the evolved CO_2 (g) in the precipitation process. This method is a simple, rapid and cost-effective route for the preparation of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, which exhibits the significant difference of physical properties with previous works [2,4,9]. The resulting sample, its dehydration procedure and product were characterized by TG/DTA/DTG, XRD, SEM, and FTIR.

2. Experimental

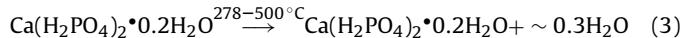
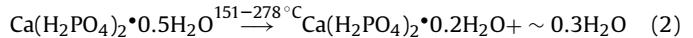
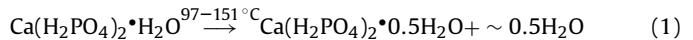
The $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ compound was prepared by precipitation methods using CaCO_3 (99.99%, Merck) and phosphoric acid (86.4%, w/w H_3PO_4 , Merck) as starting materials. In a typical procedure, 10 mL of acetone (99.9% Carlo Erba) was added to 1.0080 g of calcium carbonate and this mixed solution was referred to as suspension A. Next, 81.02 mL of (86.4%, w/w H_3PO_4) was diluted in 18.98 mL of de-ionized water and this solution was referred to as solution B. Then, 5 mL of the solution B was added to the suspension A and the resulting mixture was mechanically stirred at ambient temperature about 15 min. Finally, the white precipitation of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ was obtained, filtered by suction pump, washed with acetone until free from phosphate ion and dried in air. Its final decomposition product seemed to occur at temperatures above $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 1). The dried white precipitation then was calcined in a box furnace at $500\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h in air. The final product was obtained as a white pink solid.



Calcium content was determined by atomic absorption spectrophotometer (Analyst 100, PerkinElmer). Thermal property of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ was investigated on a TG-DTA Pyris Diamond PerkinElmer Instruments. About 8–10 mg of sample was heated over the temperature range from 30 to $800\text{ }^\circ\text{C}$ with the heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ and the O_2 flow rate of 100 mL min^{-1} . The thermograms of sample was recorded in open alumina pan using $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ as the reference material. The structure and crystalline size of the prepared sample and its decomposition product were identified by X-ray powder diffraction using a D8 Advanced powder diffractometer (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.1546\text{ nm}$). The Scherrer method was used to evaluate the crystalline size (i.e. $D = K\lambda/\beta\cos\theta$, where λ is the wavelength of X-ray radiation, K is a constant taken as 0.89, θ is the diffraction angle and β is the full width at half maximum (FWHM)) [25–27]. The morphology of the selected resulting samples was examined with Scanning Electron Microscope (SEM) using LEO SEM VP1450 after gold coating. The room temperature FTIR spectra were recorded in the range of $4000\text{--}370\text{ cm}^{-1}$ with 8 scans on a PerkinElmer Spectrum GX FT-IR/FT-Raman spectrometer with the resolution of 4 cm^{-1} using KBr pellets (KBr, spectroscopy grade, Merck).

3. Results and discussion

The TG/DTG/DTA curves of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ are shown in Fig. 1. The TG curve shows the mass loss between 30 and $800\text{ }^\circ\text{C}$, which are related to the elimination of water molecules in crystallization water and an intermolecular phosphate condensation. The eliminations of water were observed in three areas: $97\text{--}151$, $151\text{--}278$ and $278\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$. The weight losses in three stages are 3.80 , 2.10 and 15.42% , which correspond to 0.53 , 0.29 and 2.15 mol of water for $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, respectively. The DTA curve show four endothermic and one exothermic effects over the temperature region at 117 , 184 , 383 , 397 and $597\text{ }^\circ\text{C}$ whereas the DTG curve show four peaks at 117 , 184 , 383 and $397\text{ }^\circ\text{C}$. The thermal decomposition of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ in the range of $97\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ is a complex process, which involves the dehydration of the coordinated water molecules ($1\text{ mol H}_2\text{O}$) and an intramolecular deprotonated phosphate groups or phosphate condensation ($2\text{ mol H}_2\text{O}$) as shown in equations (1)–(4).



A large number of intermediate compounds, such as $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0.2$ and 0.5), acid polyphosphate $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, acid condensed phosphate $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and mixtures of intermediate have been registered. Further, a small exothermic effect at $597\text{ }^\circ\text{C}$ without appreciable weight loss is observed in the DTA curve, which can be ascribed to a transition phase from $\gamma\text{-CaP}_2\text{O}_6$ to $\beta\text{-CaP}_2\text{O}_6$ form for the precipitate derived from acetone solution. This result may be not in agreement with literature [4], which reported higher temperature ($>700\text{ }^\circ\text{C}$) of this transition phase. γ -Calcium polyphosphate $\gamma\text{-CaP}_2\text{O}_6$ was found to be the products of the thermal decomposition in the range of $500\text{--}597\text{ }^\circ\text{C}$ as revealed by the TG curve. Total mass loss is (21.32% , $2.98\text{H}_2\text{O}$) for $\text{CaCO}_3(\text{c})\text{-H}_3\text{PO}_4$ in aqueous and acetone media, which is closely to the theoretical value (21.48% , $3.00\text{H}_2\text{O}$). In order to gain the complete dehydrated $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ in aqueous and acetone media, the synthesized $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ was heated in the furnace at $500\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h and its dehydration product, CaP_2O_6 (white pink) was obtained and was further investigated by XRD and FTIR results. The thermal behavior of synthesized $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ in aqueous and acetone media is significantly different from the dehydration reaction of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ reported in literatures [4,28]. This result indicate that the medium reagents for precipitation have the effects on the thermal transformation of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

The XRD patterns of the synthesized $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ and its dehydration product, CaP_2O_6 are shown in Fig. 2. All detectable peaks of the obtained $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ and CaP_2O_6 samples are indexed as $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\gamma\text{-CaP}_2\text{O}_6$ structures, which are identified using the standard data of PDF # 0903047 and PDF # 500584, respectively. These results indicated that the two crystal structures are in monoclinic system with space group $P2_1/n$ ($Z = 2$) for $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ and Cc ($Z = 4$) for CaP_2O_6 . The average crystallite size of $63 \pm 16\text{ nm}$ for $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ sample was calculated from X-ray line broadening of the reflections of $(0\ 2\ 0)$, $(0\ 0\ 1)$, $(-1\ 1\ 1)$, $(1\ 2\ 0)$ and $(0\ 4\ 0)$, using Scherrer equation (i.e. $D = 0.89\lambda/\beta\cos\theta$), where λ is the wavelength of X-ray radiation, D is a constant taken as 0.89, θ is the diffraction angle and β is the full width at half maximum (FWHM) [25,26]. Similarly, the average crystallite size of $38 \pm 16\text{ nm}$ for calcined sample (CaP_2O_6) was calculated from X-ray line broadening of the reflections of $(0\ 2\ 2)$, $(-1\ 3\ 1)$, $(3\ 1\ 2)$, $(3\ 1\ 3)$ and $(-2\ 4\ 1)$. The lattice parameters

Table 1Average crystallite sizes and lattice parameters of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and CaP_2O_6 calculated from XRD data.

Lattice parameters	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			CaP_2O_6		
	This work	PDF #0903047	DIF. (this work-PDF)	This work	PDF #500584	DIF. (this work-PDF)
a (Å)	6.27(4)	6.25	+0.02	9.45(0)	9.56(4)	−0.11
b (Å)	11.32(1)	11.89	−0.57	9.54(0)	9.50(1)	+0.04
c (Å)	5.94(2)	5.63	+0.31	10.59(0)	10.37(1)	+0.22
β (°)	114.11(0)	114.20	−0.09	93.62(0)	93.47(0)	+0.15
Average particle size (nm)	63.71 ± 16	—	—	38.34 ± 16	—	—

calculated from the XRD spectra are $a=6.27(4)$ Å, $b=11.32(1)$ Å, $c=5.94(2)$ Å for $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $a=9.45(0)$ Å, $b=9.54(0)$ Å, $c=10.59(0)$ Å for CaP_2O_6 . The lattice parameters of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and CaP_2O_6 are close to those of the standard data PDF # 0903047 and PDF # 500584, respectively. The crystallite sizes and lattice parameters are also tabulated in Table 1.

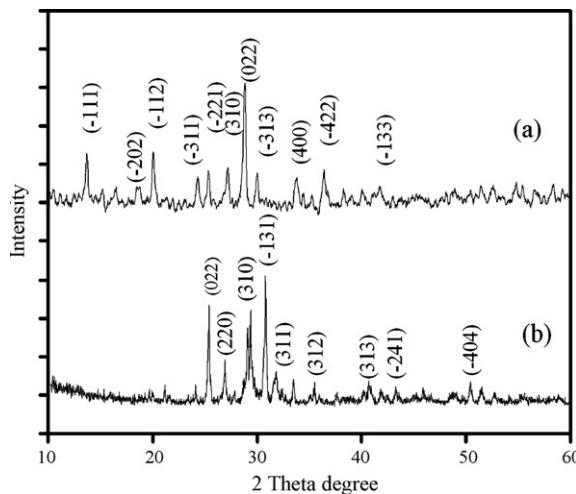
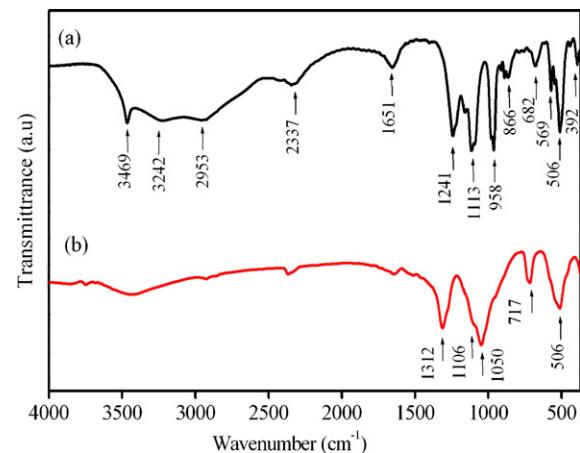
The FT-IR spectra of the obtained $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and CaP_2O_6 samples are shown in Fig. 3 and found to be very similar to those observed by Chapman [29], which are assigned relating to the fundamental vibrating units, H_2PO_4^- , H_2O and PO_3^- ion (P_2O_6 or $(\text{PO}_3)_2$), respectively. The highest site symmetry of H_2PO_4^- ion is C_{2v} , in the crystallographic unit cell ($P2_1/n$, $Z=2$) [29], however, the four H_2PO_4^- ions are located on the set of non-equivalent site symmetry of C_1 . A pair of H_2PO_4^- ions is related to each other by a center of symmetry. The four fundamental modes of the free phosphate ion undergo factor group splitting [29]. The O–H stretching of the H_2PO_4^- ion gives rise to a complex feature (the A, B, C trio) of which only the two former components are clearly visible, the third component (C) possibly contributing to the breath of the bands in the water bending region (1850–1495 cm^{−1}) and/or the multiple bands in this region [29]. Two bands centered at 2953 and 2337 cm^{−1} in FTIR spectra are referred to as bands A and B, respectively. The third component (band C) is observed around 1600 cm^{−1}. The intense band at about 1241 cm^{−1} is due to the in plane P–O–H bending (A_2), while the out of plane bending (A_1) vibration is observed at about 887 cm^{−1}. Vibrational spectra of present hydrate were assigned by factor group analysis and derived from the same mode in the free H_2PO_4^- ion [29]. A strong band at about 1113 cm^{−1} in FTIR spectra is assigned to PO_2 asymmetric stretching (B_1). The FTIR frequency of the $\text{P}(\text{OH})_2$ asymmetric stretching (B_2) shows the strong band at about 958 cm^{−1}. The weak band at about 866 cm^{−1} is assigned to $\text{P}(\text{OH})_2$ symmetric stretching modes (A_1). The medium band at about 569 cm^{−1} is corresponding to PO_2 bending modes (B_1). A strong band appeared at about 506 cm^{−1} is attributed to PO_2 rock-

ing mode (B_1 or A_2 vibrations), respectively. In addition, a weak band in FTIR spectra is observed at around 392 cm^{−1} according to $\text{P}(\text{OH})_2$ bending mode (A_1).

Unlike the H_2PO_4^- ion, two water molecules occupy general position in the crystal [28,29]. The band of water vibrations are illustrated in Fig. 3 as a broad band (1651 cm^{−1}) contributes both to the band C and to the water bending region [30]. A weak band occurs in the FTIR spectra at approximately 682 cm^{−1} is assigned to rocking mode involving water molecules. The ν_{OH} stretching modes of HOH in $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ appear at 3242 cm^{−1} (ν_1) and 3469 cm^{−1} (ν_3). The bands associated with the ν_{OH} stretching frequencies in H_2PO_4^- ion are observed at about 2953 (band A) and 2337 (band B) cm^{−1} [31].

The FTIR bands of the CaP_2O_6 (Fig. 3b) are characterized based on the fundamental vibrating units namely PO_3^- anion. The P–O stretching modes of the $[\text{PO}_3]^-$ anion are known to appear in the 1350–1000 cm^{−1} region [29]. The symmetric PO_2 stretching vibrations ($\nu_{\text{sym}}\text{PO}_2$) for the CaP_2O_6 sample are observed in the range of 1106–1050 cm^{−1}, while the asymmetric stretching vibrations ($\nu_{\text{asym}}\text{PO}_2$) are located at 1312 cm^{−1}. The asymmetric ($\nu_{\text{asym}}\text{POP}$) and symmetric stretch ($\nu_{\text{sym}}\text{POP}$) bridge vibrations for this sample are observed at 717 and 506 cm^{−1}, respectively. The PO_3 deformation, rocking modes, the POP deformations, the torsional and external modes are found in the 400–230 cm^{−1} region.

The SEM micrographs of the obtained $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and CaP_2O_6 samples are shown in Fig. 4. The particle shape and size are changed throughout the whole decomposition product. The SEM micrograph of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 4a) illustrates many small and some large parallelogram-like crystals, having sizes of about 0.25–2.0 μm in length and 0.3–0.8 μm in width for small parallelogram-like crystals and about 0.5–5.0 μm in length and 1.0–2.0 μm in width for large parallelogram-like crystals, respectively. The SEM micrograph of the CaP_2O_6 shows re-texturing and coalescence in aggregates of irregularly shaped crystals of different sizes (0.40–1 μm) (Fig. 4b). The morphology of the pre-

**Fig. 2.** XRD patterns of the synthesized $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) and its decomposition product CaP_2O_6 (b).**Fig. 3.** FTIR spectra of the synthesized $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) and its decomposition product CaP_2O_6 (b).

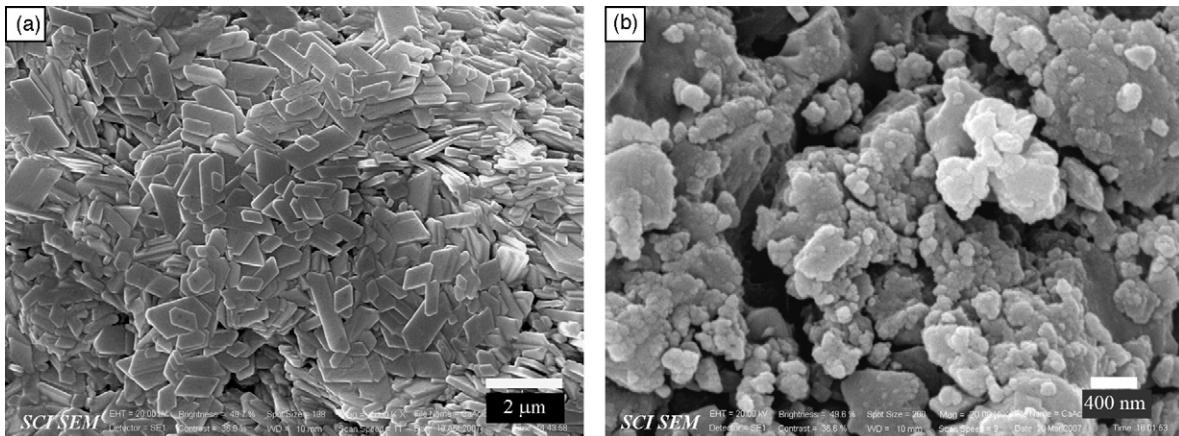


Fig. 4. SEM micrographs of he synthesized $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) and its decomposition product CaP_2O_6 (b).

pared $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and its decomposition CaP_2O_6 particles may indicate further nucleation/growth of the microcrystals inside the powder. The morphologies of prepared $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and CaP_2O_6 particles obtained from this work are smaller and different from non-uniform shapes of those in previous reports [1,4]. These results indicate that the media reagents for precipitation have the strong effect on the morphology of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and CaP_2O_6 . The results of SEM experiments indicate that the grain sizes of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and CaP_2O_6 are not consistent with the crystallite sizes in the XRD analysis because the exact particle nucleation and growth mechanisms are caused. The results are also in agreement with that reported the media effect on preparation methods in the literatures [1,4,24].

4. Conclusion

The $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ samples were successfully synthesized by a rapid and simple spontaneous precipitation from CaCO_3 and H_3PO_4 in aqueous and acetone media at ambient temperature with short time consuming (15 min). The presence of acetone prevented the evolving CO_2 gas and reduced strongly hot reaction between CaCO_3 and H_3PO_4 and this route is referred to as soft solution preparation. Thermal behavior and morphology of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ are different from those of other works indicating that the media agents are caused. The morphology of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ shows parallelogram-like crystals, as revealed by SEM data. This work presents the simple, cost-effective, rapid time consumption and environmental friendly synthetic method for the precipitation of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The different media agents for precipitation affect some physical and chemical properties of interesting materials, which may be the alternative methods for its potential applications such as catalytic, ceramic and the biomedical materials, etc.

Acknowledgements

The author would like to thank the Chemistry Department, Khon Kaen University for facilities. This work is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF) and the Commission on Higher

Education (CHE): Research Grant for New Scholar (MRG5280073) and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Research (KMITL Research), Ministry of Education, Thailand.

References

- [1] S.J. Kalita, A. Bhardwaj, H.A. Bhatt, Mater. Sci. Eng. C 27 (2007) 441.
- [2] L.L. Hench, J. Am. Ceram. Soc. 81 (7) (1998) 1705.
- [3] P. Ducheyne, Q. Qiu, Biomaterials 20 (1999) 2287.
- [4] C.-K. Hsu, Mater. Chem. Phys. 80 (2003) 409.
- [5] C.A. Tas, F. Korkusuz, M. Tumucin, N. Akkas, J. Mater. Sci. 8 (1997) 91.
- [6] R. Rao, H.N. Roopa, T.S. Kannan, J. Mater. Sci. 8 (1997) 511.
- [7] K. De Groot, C.P.A.T. Klein, J.G.C. Wolke, J.M.A. Blieck-Hogervorst, Chemistry of Calcium Phosphate Bioceramics, CRC Handbook of Bioactive Ceramics, Calcium Phosphate and Hydroxylapatite Ceramics, vol. II, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.
- [8] L.L. Hench, J. Am. Ceram. Soc. 81 (7) (1998) 1705.
- [9] L.H. Wong, B. Tio, X. Miao, Mater. Sci. Eng. C20 (2002) 111.
- [10] W.G. Billottee, in: J.B. Park, J.D. Bronzino (Eds.), Ceramic Materials in "Biomaterials: Principles and Applications", CRC Press, Boca Raton, FL, 2002.
- [11] M. Trojan, D. Brandova, M. Kuchler, Proc. State Conf. on Industrial Fertilizers, Ustinaid Labem, 1985, DT CSVTS, p. 111.
- [12] R. Kumar, K.H. Prakash, P. Cheang, K.A. Khor, Langmuir 20 (2004) 5196.
- [13] R. Gonzalez-McQuire, J.Y. Chane-Ching, E. Vignaud, A. Lebugle, S. Mann, J. Mater. Chem. 14 (2004) 2277.
- [14] Y. Jia, T. Wiliana, Z.C. Yun, C.T. Kam, M. Jan, S. Bernard, J. Mater. Chem. 13 (2003) 3053.
- [15] L. Dean-Mo, Y. Quanzu, T. Tom, J.T. Wenjea, Biomaterials 23 (2002) 1679.
- [16] S. Bose, S.K. Saha, Chem. Mater. 15 (2000) 4464.
- [17] S. Sadasivan, D. Khushalani, S. Mann, Chem. Mater. 17 (2005) 2765.
- [18] L.S. Wojciech, S. Pavel, B. Kullaiah, E.R. Richard, S.T. Kevor, F.J. Victor, Biomaterials 23 (2002) 699.
- [19] Y.C. Han, S.P. Li, X.Y. Wang, X.M. Chen, Mater. Res. Bull. 39 (2004) 25.
- [20] W. Kim, F. Saito, Ultrason. Sonochem. 8 (2001) 85.
- [21] J.B. Liu, K.W. Li, H. Wang, M.K. Zhu, H. Yan, Chem. Phys. Lett. 396 (2004) 429.
- [22] Y. Han, S. Li, X. Wang, L. Jia, J. He, Mater. Res. Bull. 42 (2007) 1169.
- [23] S. Scaccia, M. Carewska, A. Di Bartolomeo, P.P. Prosini, Thermochim. Acta 397 (2003) 135.
- [24] A. Manthiram, J. Kim, Chem. Matter. 10 (1998) 2895.
- [25] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, second ed., Addison-Wesley Publishing, 1977.
- [26] G.K. Williamson, W.H. Hall, Acta Metall. (1953) 22.
- [27] M. Zakeri, R. Yazdani-Rad, M.H. Enayati, M.R. Rahimipour, J. Alloys Compd. 403 (2005) 258.
- [28] A. Ioiteescu, G. Vlase, T. Vlase, N. Doca, J. Therm. Anal. Calorim. 88 (2007) 1572.
- [29] A.C. Chapman, Spectrochim. Acta 24A (1968) 1678.
- [30] B.J.M. Rajkumar, V. Ramakrishnan, Spectrochim. Acta 57A (2001) 247.
- [31] D.E.C. Corbridge, E.J. Lowe, J. Chem. Soc. (1954) 493.



A simple route to synthesize new binary cobalt iron cyclotetraphosphate $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ using aqueous and acetone media

Banjong Boonchom ^{a,b,*}, Montree Thongkam ^c, Samart Kongtaweeert ^c, Naratip Vittayakorn ^{b,d}

^a King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 17/1 M. 6 Pha Thiew District, Chumphon 86160, Thailand

^b Advanced Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^c Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^d College of KMITL Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 May 2009

Received in revised form 6 July 2009

Accepted 7 July 2009

Available online 15 July 2009

Keywords:

$\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$

New binary cobalt iron cyclotetraphosphate

Solid state synthesis

Water–acetone media

ABSTRACT

A new binary cobalt iron cyclotetraphosphate, $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ was synthesized through solid phase reaction using cobalt carbonate, iron metal and phosphoric acid in the presence of water–acetone media with further calcinations at the temperature of 500 °C. The particle size obtained from X-ray line broadening is 65 ± 24 nm for the $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. FTIR spectrum of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ is assigned based on the $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ion in the structure. The SEM micrograph of the synthesized $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ shows non-uniform microparticle, which is important for specific application. Room temperature magnetization result shows superparamagnetic behavior of the $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ powder, having no hysteresis loop in the range of $\pm 10,000$ Oe with the specific magnetization value of 14.243 emu/g. The XRD and FTIR results of the synthesized $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ appear to be very similar to that of $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Co}$ and Fe), which indicates the monoclinic phase with space group $\text{C}2/\text{c}$.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The cyclotetraphosphates of some bivalent metals are relatively stable compounds, both thermally and chemically [1–3]. They exhibit properties of colour, anticorrosion ability and luminescence, which allow their application as special inorganic pigments [4,5]. Additionally, these compounds are valuable phosphorus (P) and micronutrient (Ca, Mg, Fe, Mn, Co, Ni) fertilizers due to their solubility in soils. The new cyclotetraphosphates of some binary divalent metals have been prepared in our laboratory and examined for many potential applications [1–3]. This work is of interest because it appears economically advantageous to substitute a portion of the divalent metal with a less costly divalent element that could also improve, in many cases, potential pigments, selective catalysts, phosphors, materials for corrosion-resistant coatings and biocompatible and biodegradable in tissue [1–3]. Such a suitable element, from our experiences, is iron, which alone does give both a cyclotetraphosphate and polyphosphate [1–5]. In addition, the binary cobalt iron cyclotetraphosphate has not been described in the literature. Consequently, it is pertinent to synthesize binary cyclotetraphosphate and its solid solution. By varying the compo-

sition of the solid solution (within its homogeneity range), one can change its useful properties. So far, other binary cyclotetraphosphates ($\text{M}_{2-x}\text{A}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$; M and A = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, or Cu; $x = 0–2$) have been synthesized by the mixture of corresponding metal cyclotetraphosphates, and then were melted together on platinum dishes in an electric furnace at high temperature (>700 °C) and long time consumption (>5 h) [5–8].

In this work, we report for the first time the synthesis of a new binary cobalt iron cyclotetraphosphate, $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ by solid state route from cobalt carbonate, iron metal and phosphoric acid in water–acetone medium. The presence of acetone reduced hot reaction and prevented the evolved $\text{H}_2(\text{g})$ and $\text{CO}_2(\text{g})$ in the precipitation process. This method is a simple, rapid, cost-effective and environmental friendly route for synthesis of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. The synthesized sample was characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscope (SEM) and a vibrating sample magnetometer (VSM) techniques.

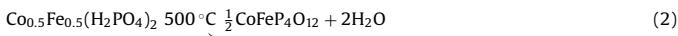
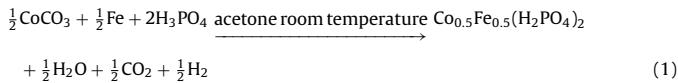
2. Experimental

In this study, CoCO_3 (99.99%, Merck), Fe (c; complexometric) (99.99%, Fluka), H_3PO_4 (86.4%, w/w, Merck) and acetone (99.99%, Merck) were used as starting materials. The synthetic method of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ involves a two-step process (1–2). Beginning procedure (1), 10 mL of acetone was added to 1.1893 g of CoCO_3 and 0.5584 g of Fe (c) (a mole ratio corresponding to the nominal composition of Fe:Co ratio of 1.0:1.0) and this suspension referred to as suspension A. Then 5 mL of 70% H_3PO_4 (86.4%, w/w H_3PO_4 dissolved in DI water) was added to suspension A. The resulting suspension was continuously stirred at ambient temperature (10 min) and

* Corresponding author at: King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 17/1 M. 6 Pha Thiew District, Chumphon 86160, Thailand.
Tel.: +66 7750 6422x4565; fax: +66 7750 6410.

E-mail addresses: kbbanjon@kmitl.ac.th, kbbanjon@gmail.com (B. Boonchom).

the precipitate was obtained. The prepared solid was filtered by suction pump, washed with acetone and dried in air. Final step (2), the prepared solid was heated in the furnace at 500 °C for 3 h and its final product, CoFeP₄O₁₂ was obtained and further investigated. The obtained compound (CoFeP₄O₁₂) is significantly different from that prepared from CoCO₃–Fe(c)–H₃PO₄ (CoFeP₂O₇) with water–methanol system in our previous work [9].



The cobalt and iron contents of CoFeP₄O₁₂ were determined by dissolving in 0.0126 M hydrochloric acid using atomic absorption spectrophotometry (AAS, PerkinElmer, Analyst 100). The phosphorus content was determined by colorimetric analysis of the molybdatephosphate complex. The room temperature FTIR spectrum was recorded in the range of 4000–370 cm^{−1} with 8 scans on a Perkin-Elmer Spectrum GX FTIR/FT-Raman spectrometer with the resolution of 4 cm^{−1} using KBr pellets (KBr, spectroscopy grade, Merck). The structure and crystallite size of the synthesized sample were studied by an X-ray powder diffraction using a X-ray diffractometer (Phillips PW3040, The Netherlands) with Cu K α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm). The Scherrer method was used to evaluate the crystallite size [10]. The morphology of the prepared sample was examined with scanning electron microscope using LEO SEM VP1450 after gold coating. The magnetic property of the CoFeP₄O₁₂ was examined at room temperature (20 °C) using a vibrating sample magnetometer (VSM 7403, Lake Shore, USA).

3. Results and discussion

3.1. Chemical analysis

The chemical analysis of the synthesized CoFeP₄O₁₂ gives 15.83 wt% Co_{total}, 14.92 wt% Fe_{total} and 33.20 wt% P_{total}, suggesting the molar ratio Co_{total}:Fe_{total}:P_{total} = 1.00:0.99:3.99. This indicates that the general formula would be CoFeP₄O₁₂.

3.2. FTIR spectroscopy

The FTIR spectrum of the calcined product CoFeP₄O₁₂ is shown in Fig. 1, which is very similar to those exhibited in M₂P₄O₁₂ (M = Mn, Co, Fe) [1–3]. The vibrational modes of P₄O₁₂^{4−} ion observed in the frequency range of 370–1400 cm^{−1} are assigned according to the literature [4]. The anion contains the PO₂^{2−} radical and the P–O–P bride, which are interpreted the FTIR spectra from viewpoint of the vibrations of these two groups. As the P–O bond strength in the P–O–P bride is weaker than in the PO₂^{2−} radical, the stretching frequencies of the P–O–P bride are expected to be lower than those in the PO₂^{2−} radical. The asymmetric and symmetric stretching frequencies of the PO₂^{2−} radical are generally observed in the areas 1350–1220 and 1150–1100 cm^{−1}, respectively.

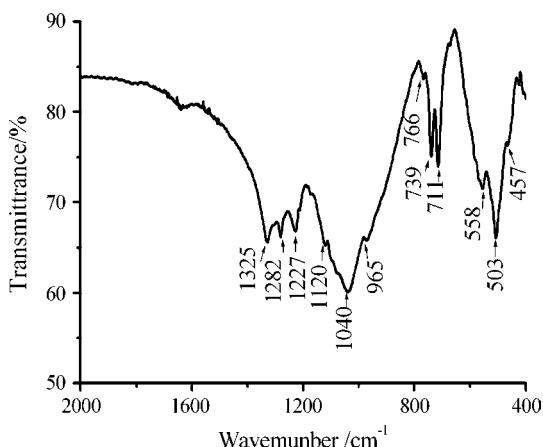


Fig. 1. FTIR spectrum of CoFeP₄O₁₂.

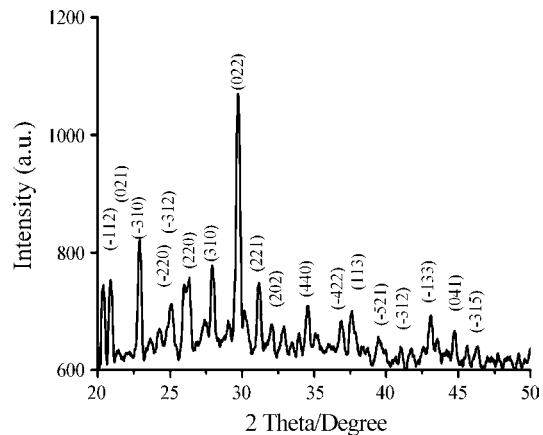


Fig. 2. XRD pattern of CoFeP₄O₁₂.

The P–O–P bride has its asymmetric and symmetric stretching frequencies around 1000–900 and 900–700 cm^{−1}, respectively. The bending modes are expected in the area 600–400 cm^{−1} (PO₂^{2−} radical) and 400–370 cm^{−1} (P–O–P bride). The metal–O stretching usually appears in the bending mode region as the bending modes of the P–O–P bride and absorption bands associated with these vibrations are usually very weak. The observation of a strong ν_sPOP band is known to be the most striking feature of cyclotetraphosphate spectra, along with the presence of the ν_{as}OPO[−] band. From X-ray diffraction data [11], it was shown that the crystal structure is monoclinic (space group C2/c) with a cyclic structure of the [P₄O₁₂]^{4−} anion. This has been confirmed by the FTIR measurements. On the basis of above results, the FTIR spectrum of CoFeP₄O₁₂ is similar to those obtained from other binary M_{1−x}A_xP₄O₁₂ (M and A = Mg, Ca, Mn, Fe, Co; x = 0–1) and individual M₂P₄O₁₂ [1–4], which confirm their isostructural properties.

3.3. X-ray powder diffraction

The XRD pattern of CoFeP₄O₁₂ is similar to those obtained from the individual M₂P₄O₁₂ (when M = Co and Fe) in our previous works [1–3], but the intensities are slightly different (Fig. 2). In the systems of binary cobalt iron solid solutions (or cobalt iron cyclotetraphosphate), the electric charges of cations are equivalent, and the radii of cations are close to each other, so the spectrum peaks are quite similar. On the basis of above analysis, we can draw a conclusion that the synthesized CoFeP₄O₁₂ is solid solution and not a mixture of the individual ones. These results indicate that the binary M_{1−x}A_xP₄O₁₂ and the single metal M₂P₄O₁₂ (M = Mg, Mn, Co, Ni, Fe, Zn) types are isostructural. All the detectable peaks can be distinctly indexed as a pure monoclinic phase with space group C2/c (Z = 4) for CoFeP₄O₁₂, which note to be similar to those of the standard XRD data (PDF no. 842208 for Co₂P₄O₁₂ and PDF no. 782285 for Fe₂P₄O₁₂). The average crystallite size and lattice parameter of CoFeP₄O₁₂ were calculated from XRD patterns and also tabulated in Table 1. Additionally, the lattice parameters of the CoFeP₄O₁₂ are comparable to those of the standard data (Co₂P₄O₁₂ (PDF no. 842208) and Fe₂P₄O₁₂ (PDF no. 782285)) and the prepared single metal compounds in our previous works [1,2]. However, the crystallite size for the studied binary compound in this work is larger than those from the single metal compounds (40 ± 10 nm for Co₂P₄O₁₂ and 29 ± 6 nm for Fe₂P₄O₁₂) in our previous works [1–3].

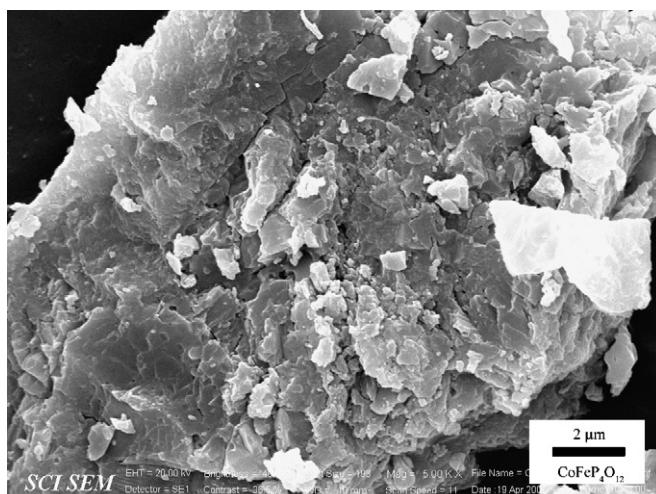
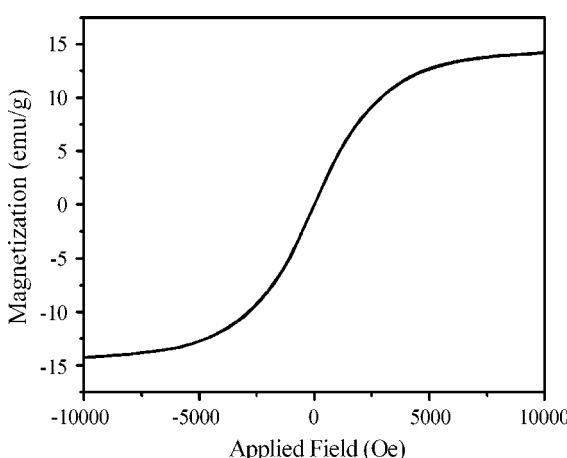
3.4. Scanning electron microscopy

The SEM micrograph of CoFeP₄O₁₂ is shown in Fig. 3. The particle shape and size are changed throughout the whole decomposition

Table 1Average particle size and lattice parameters of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ calculated from XRD data.

Compounds	Systems	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	Average crystallite size (nm)
$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	PDF no. 842208	11.8	8.28	9.92	118.72	–
	Ref. [2]	11.83(8)	8.22(6)	9.94(0)	118.51(1)	40 ± 10
$\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$	This work	11.69(3)	8.41(5)	9.77(2)	118.13(2)	65 ± 24
$\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	PDF no. 782285	11.94	8.37	9.93	118.74	–
	Ref. [1]	12.80(0)	8.80(4)	10.56(0)	118.67(4)	29 ± 6

product. The morphology of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ shows a high agglomerate of non-uniform particles, which is not similar to those of $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Co}$ or Fe) (Fig. 4b) in our previous works [1–3]. The highly agglomerate of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ powder is possibly caused by the process of dissolution and a rapid co-precipitation as well as the decomposition process, subsequently. The different morphologies between of the single metal compounds ($\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{M}=\text{Co}$ or Fe) and the binary $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ indicate the presence of Co ions in substitution position of Fe ions, which confirm the formation of new binary cobalt iron cyclotetraphosphate $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. The result of SEM experiment indicates that the grain sizes of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ are not consistent with the crystallite sizes in the XRD analysis because the exact particle nucleation and growth mechanisms are caused.

**Fig. 3.** SEM micrograph of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$.**Fig. 4.** The specific magnetization of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ as a function of field, measured at 20 °C.

3.5. VSM magnetometer

The specific magnetization curve of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ powder obtained from room temperature VSM measurement is shown in Fig. 4. This curve is typical superparamagnetic behavior without any hysteresis in the field range of $\pm 10,000$ Oe. Specific saturated magnetization (M_s) value of 14.243 emu/g was observed for the $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ powder. The result is lower than the saturated magnetization for Fe_3O_4 nanoparticles (in a range of 30–50 emu/g) [12,13]. It is seen that magnetization of the $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ is lower than that of $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (85.01 emu/g) but markedly distinct from the diamagnetic properties of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [2,3]. This result indicates that the presence of Co ions in substitution position of Fe ions has the strong effect on the magnetic behavior of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. To our knowledge, it is worth nothing that superparamagnetic property of the $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ sample is reported for the first time in this study.

4. Conclusions

A single monoclinic phase of a new binary $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ was successfully synthesized by solid state route from cobalt carbonate, iron metal and phosphoric acid in the presence of water–acetone media. FTIR, XRD, SEM and VSM results suggested the formation of a new binary $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. The morphology of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ shows a high agglomerate of non-uniform particles. The synthesized powder is polycrystalline, having crystallite size of 65 ± 24 nm for $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$, as estimated by XRD. The synthesized $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ is superparamagnetic behavior, having no hysteresis loop in the range of $-10,000$ Oe $< H < 10,000$ Oe with the specific magnetization of 14.243 emu/g at 10 kOe. This work presents the simple, cost-effective, rapid time consumption and environmental friendly synthetic method for the precipitation of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. The new binary $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ powder may be useful for potential applications as super phosphate and micronutrient fertilizers, inorganic ceramic pigments and corrosion-proof compositions.

Acknowledgements

This work is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE): Research Grant for New Scholar and the National Nanotechnology Center (NAN-OTEC) NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jallcom.2009.07.036.

References

- [1] B. Boonchom, C. Danvirutai, S. Youngme, S. Maensiri, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 7642.
- [2] B. Boonchom, C. Danvirutai, J. Chem. Eng. Data 54 (2009) 1225, and reference therein.
- [3] B. Boonchom, S. Youngme, C. Danvirutai, Solid State Sci. 10 (2008) 129.
- [4] V. Koleva, H. Effenberger, J. Solid State Chem. 180 (2007) 956, and reference therein.

- [5] O.A. Lukyanchenko, V.V. Samuskevich, *Thermochim. Acta* 327 (1999) 181, and reference therein.
- [6] M. Trojan, D. Brandová, Z. Šolc, *Thermochim. Acta* 110 (1987) 343, and reference therein.
- [7] M. Trojan, D. Brandová, Z. Šolc, *Thermochim. Acta* 85 (1985) 99, and reference therein.
- [8] B. Boonchom, S. Maensiri, S. Youngme, C. Danvirutai, *Solid State Sci.* 11 (2009) 485, and reference therein.
- [9] B. Boonchom, N. Phuvongphu, *Mater. Lett.* 63 (2009) 1709.
- [10] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing, 1977.
- [11] W. Gunsser, D. Fruehauf, K. Rohwer, A. Zimmermann, A. Wiedenmann, *J. Solid State Chem.* 82 (1989) 43.
- [12] E.H. Soumhi, I. Saadoune, A. Driss, *J. Solid State Chem.* 156 (2001) 364.
- [13] A.K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* 26 (2005) 3995.



Flower-like microparticles and novel superparamagnetic properties of new binary $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtained by a rapid solid state route at ambient temperature

Banjong Boonchom ^{a,b,*}, Montree Thongkam ^c, Samart Kongtaweeelert ^c, Naratip Vittayakorn ^{b,d}

^a King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 17/1M, 6 Pha Thiew District, Chumphon 86160, Thailand

^b Advanced Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^c Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^d College of KMITL Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 July 2009

Received in revised form 19 July 2009

Accepted 4 August 2009

Available online 12 August 2009

Keywords:

A. Inorganic compounds

Ceramics

B. Chemical synthesis

C. Infrared spectroscopy

Thermogravimetric analysis (TGA)

D. Magnetic properties

ABSTRACT

A new binary $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was synthesized by a simple, rapid and cost-effective method using CoCO_3 – $\text{Fe}(\text{c})$ – H_3PO_4 system at ambient temperature. Thermal treatment of the obtained $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at 600 °C yielded as a binary cobalt iron cyclotetraphosphate $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. The FTIR and XRD results of the synthesized $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its final decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ indicate the monoclinic phases with space group $P2_1/n$ and $C2/c$, respectively. The particle morphologies of both binary metal compounds appear the flower-like microparticle shapes. Room temperature magnetization results show novel superparamagnetic behaviors of the $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its final decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$, having no hysteresis loops in the range of $\pm 10,000$ Oe with the specific magnetization values of 0.045 and 12.502 emu/g at 10 kOe, respectively. The dominant physical properties of the obtained binary metal compounds ($\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$) are compared with the single compounds ($\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$; where $\text{M} = \text{Co, Fe}$), indicating the presence of Co ions in substitution position of Fe ions.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, a large number of inorganic natural or synthesized phosphates have the incremented use in order to supply the demands of industrial, commercial, scientific and health sectors due to valuable physical–chemical properties and reactivity [1–4]. The metal phosphate compounds are divided by block unit as PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ and $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ units, which have found widespread applications in catalysts and adsorbents, ion-exchange materials, solid electrolytes for batteries, in linear and non-linear optical components, chelating agents, tooth powder and doughs, artificial teeth and bones, corrosion-resistant coating, sewage purifying agents, glass-ceramics, refractories, fire extinguishers, cements, soap powders, biomaterials and implantates, forages for animals, superionic conductors, piezo- and ferroelectrics, gas and moisture sensors, magnets, phosphors, detergents and high-quality fertilizers [5–11]. Synthesis of these materials by solid state reaction

at ambient temperature and the morphology and architecture at microscale and nanoscale levels is a significant challenge, which attracts increased attention because of their conveniences and their strong influence on material properties.

Metal dihydrogenphosphate (H_2PO_4^-) group, one of the important metal phosphates, has found widespread applications according to above mentioned. Additionally, this metal dihydrogenphosphate group is transformed to metal cyclotetraphosphate ($\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$) group by dehydration and polycondensation reactions at high temperature, which is advance material, such as ceramic pigment, catalyst and fertilizer [12–17]. Both metal dihydrogenphosphate and metal cyclotetraphosphate groups have received a great deal of attention due to simple, nontoxic and cheap synthetic routes and their friendly environment [5–11]. Consequently, in the last few years many works have been a successful attempt in the synthesis of metal (II) dihydrogenphosphate hydrates $\text{M}_{1-x}\text{A}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M and $\text{A} = \text{Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, or Cu; } x = 0-1; n = 1-4$) [12–17] and metal (II) cyclotetraphosphates $\text{M}_{2-y}\text{A}_y\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($y = 0-2$) [15–17]. However, it is pertinent to synthesize binary metal dihydrogenphosphates, binary metal cyclotetraphosphates and their solid solutions. By varying the composition of the solid solution (within its homogeneity range), one can change its useful properties. So far, binary metal dihydrogen phosphates were synthesized from

* Corresponding author at: King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 17/1M, 6 Pha Thiew District, Chumphon 86160, Thailand.
Tel.: +66 7750 6422x4565; fax: +66 7750 6410.

E-mail address: kbanjon@kmitl.ac.th (B. Boonchom).

corresponding metal(II) carbonates (or metal oxides) and phosphoric acid at low temperature (40–80 °C) with long time periods (>48 h) [15–17]. While binary metal cyclotetraphosphate was synthesized by mix of corresponding metal cyclotetraphosphates, then melting them together on platinum dishes in an electric furnace at high temperature (>900 °C) with long time consumption (>5 h). However, binary metal cobalt iron dihydrogenphosphate and its decomposed product has not been reported in the literature.

The purpose of this work is to prepare new binary $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by solid state reaction at ambient temperature with short time consumption (<15 min). Thermal transformation product of the synthesized sample is binary cobalt iron cyclotetraphosphate $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. The synthesized powders of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its thermal transformation $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ with flower-like microparticles and novel superparamagnetic properties were characterized by thermogravimetry–differential thermal gravimetry–differential thermal analysis (TG–DTG–DTA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform IR (FTIR), and vibrating sample magnetometer (VSM) techniques for the first time.

2. Experimental

2.1. Preparation

All chemicals (analytical grade or chemically pure grade) were purchased from Fluka and Merck. Following procedure, 4 mL of 70% H_3PO_4 (86.4% (w/w) H_3PO_4 dissolved in DI water) was added to 1.1893 g of CoCO_3 and 0.5593 g of Fe(c) (a mole ratio corresponding to the nominal composition of Fe:Co ratio of 1.0:1.0), the resulting suspension was continuously stirred at ambient temperature until $\text{CO}_2(\text{g})$ was completely evolved and the precipitates were obtained. For this procedure, the increasing temperature of the precipitates from exothermic process was cooled to room temperature. The nearly dry sample was obtained and then 10 mL of acetone was added to allow highly crystalline product to be developed. The prepared solid was filtered by suction pump, washed with acetone and dried in air.

2.2. Characterization

Thermal property of the studied compound was investigated on a TG–DTG–DTA Pyris Diamond Perkin Elmer Instruments. The experiment was performed in dynamic air at heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ over the temperature range from 30 to $600\text{ }^\circ\text{C}$ and the flow rate of 100 mL min^{-1} . Its final decomposition product seemed to occur at temperatures above $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 1). In order to gain its final thermal transformation product, the obtained $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was heated in the furnace at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h and the thermal transformation products was further investigated. The cobalt and iron contents were determined by dissolving in 0.0126 M hydrochloric acid using atomic absorption spectrophotometry (AAS, Perkin Elmer, Analyst 100). The phosphorus content was determined by colorimetric analysis of the molybdatephosphate complex. The water content was determined by TG data. The structure and crystallite size of the synthesized $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the thermal transformation products were studied by X-ray powder diffraction using a X-ray diffractometer (Phillips PW3040, The Netherlands) with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406\text{ nm}$). The Scherrer method was used to evaluate the crystallite size [18]. The morphologies were examined with scanning electron microscope (SEM) using LEO SEM VP1450 after gold coating. The room temperature FTIR spectra were recorded in the range of $4000\text{--}370\text{ cm}^{-1}$ with 8 scans on a Perkin-Elmer Spectrum GX FTIR/FT-Raman spectrometer with the resolution of 4 cm^{-1} using KBr pellets (KBr, spectroscopy grade, Merck). The magnetic properties were

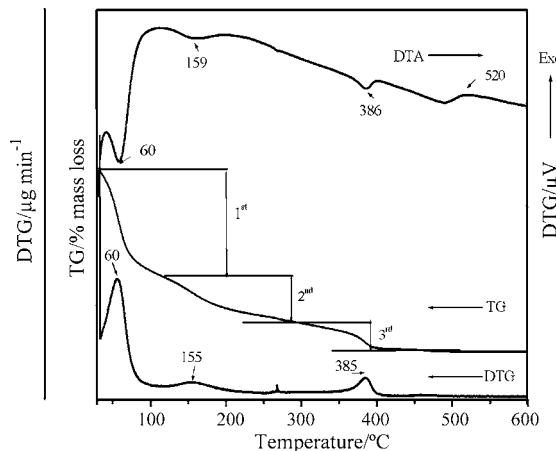


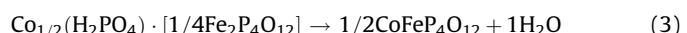
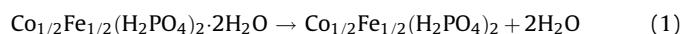
Fig. 1. TG–DTG–DTA curves of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

examined at room temperature ($20\text{ }^\circ\text{C}$) using a vibrating sample magnetometer (VSM 7403, Lake Shore, USA).

3. Results and discussion

3.1. Thermal analysis

The TG/DTG/DTA curves of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are shown in Fig. 1. The TG curve shows the mass loss between 30 and $600\text{ }^\circ\text{C}$, which is related to the elimination of water molecules in crystallization water and an intermolecular phosphate condensation. The eliminations of water were observed in three areas: 45–130, 130–300 and 300–450 °C. The mass losses in three stages are 12.80, 7.42 and 5.61%, which correspond to 2.04, 1.18 and 0.89 mol of water for $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, respectively. The DTA curve shows three endothermic effects over the temperature region at 60, 159 and 386 °C whereas the DTG curve shows three peaks at 60, 155, and 385 °C. Further, a small exothermic effect at 520 °C without appreciable mass loss is observed in the DTA curve, which can be ascribed to a transition phase from of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. The thermal decomposition of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the range of 30–600 °C involves the dehydration of the coordination water molecules (2 mol H_2O) and an intramolecular dehydration of the protonated dihydrogenphosphate groups (2 mol H_2O) as shown in Eqs. (1)–(3):



The intermediate compounds, such as acid polyphosphate $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ and $\text{Co}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot [1/4\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}]$ and mixture of both intermediates have been registered. $\text{Co}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot [1/4\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}]$ is observed in Eq. (2) due to $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ is formed at lower temperature than $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, which related to thermal transformation of single dihydrogenphosphate dihydrate in our previous works [19,20]. The intermediates were similarly observed with single metal dihydrogen phosphate [9,10,12–15]. The binary cobalt iron cyclotetraphosphate, $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ is found to be the final product of the thermal decomposition at $T > 500\text{ }^\circ\text{C}$. The total mass loss is 25.83% (4.12 mol H_2O), which is in agreement with those reported for other binary dihydrogenphosphate dihydrate in the literature ($1 < \text{mole of water} < 4$) [9,10,12–15]. The thermal stability, mechanism and phase transition temperature of the studied compound in this work are significantly different from

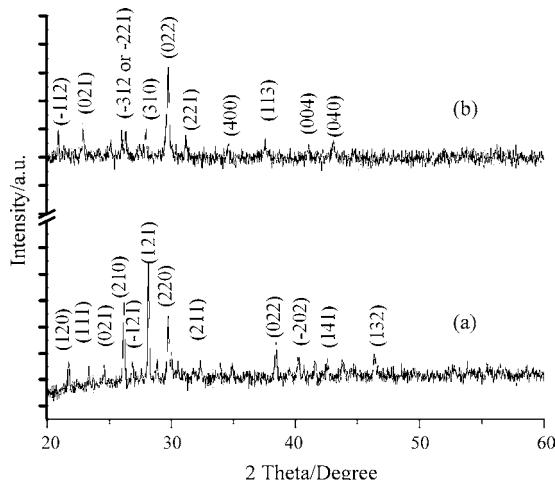


Fig. 2. XRD patterns of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and its decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (b).

those of the decomposition reactions of individual metal compounds $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [19] and $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [20]). These results indicate that the incorporation of Fe and Co metals in the skeleton has the effects of thermal behaviors, which support the formations of new binary dihydrogen phosphate $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and binary metal cyclotetraphosphate $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$.

3.2. X-ray powder diffraction

The XRD patterns of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ are similar to those obtained from the individual $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (when $\text{M} = \text{Co}$ and Fe) but the intensities are slightly different (Fig. 2). The spectrum peaks for the systems of binary cobalt iron solid solution and single metal dihydrogen phosphate (or metal cyclotetraphosphate) are quite similar due to the electronic charges and the radii of cations are equivalent and close to each other, respectively [13–17]. According to the XRD analysis, we can draw a conclusion that the synthesized $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ are solid solutions and not a mixture of the individual ones. In addition, the result confirmed that new binary metal ($\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$) are isostructural to type series of the single metal ($\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$; where M or $\text{A} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Fe, Zn}$). All the reflections can be distinctly indexed as a pure monoclinic phase with space group $P2_1/n$ ($Z = 2$) for $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $C2/c$ ($Z = 4$) for the decomposed products $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$, which noted to be similar to those of standard data of $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF no 390698 for Co and PDF no 751444

for Fe) and $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (PDF no 842208 for Co and PDF no 782285 for Fe), respectively. The average crystallite sizes and lattice parameters of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ were calculated from XRD patterns and also tabulated in Table 1. The lattice parameters of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the decomposed products $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ are comparable to those of the standard data of individual ones. The average crystallite sizes of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ were found to be 77 ± 27 and 73 ± 18 nm, respectively. However, the crystallite sizes for the obtained compounds in this work are larger than those from the single metal compounds (Table 1) in our previous works [13,14,18,19].

3.3. FTIR spectroscopy

The FTIR spectra of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the decomposed products $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ are shown in Fig. 3 and they are very similar to those of $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Co or Fe}$), which confirmed their isostructural. Vibrational bands are identified in relation to the crystal structure in terms of the fundamental vibrating units namely H_2PO_4^- and H_2O for $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ ion for $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$, which are assigned according to the literature [9,10,12–15,21,22].

The FTIR spectrum of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 3a) is very similar to those observed by Koleva et al. [10] and Boonchom et al. [19,20]. The highest site symmetry of H_2PO_4^- ion is C_{2v} , in the crystallographic unit cell ($P2_1/n$, $Z = 2$) [10], but the four H_2PO_4^- ions are located on the set of non-equivalent site symmetry of C_1 . A pair of H_2PO_4^- ions is related to each other by a center of symmetry. The four fundamental modes of the free phosphate ion undergo factor group splitting [22]. It is known that the existence of short $\text{OH} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds in a variety of strongly hydrogen-bonded solids is manifested by the appearance of the characteristic ABC structure of the $\nu(\text{OH})$ vibrational bands [9,10]. The problem of the origin of the ABC trio is discussed in many studies on acidic salts, but an explanation of this behaviour of strongly hydrogen-bonded systems is still to be found [9,10]. One of the most popular interpretations of the ABC trio suggests a strong Fermi resonance between the $\nu(\text{OH})$ stretching fundamentals and the overtones [$2\delta(\text{OH})$ and $2\gamma(\text{OH})$] or combinations involving the $\delta(\text{OH})$ and $\gamma(\text{OH})$ vibrations. Usually, the ABC bands are very broad and consist of many ill-resolved components. Two bands centered at 3138 and 2427 cm^{-1} in the FTIR spectra are referred to as bands A and B, respectively. The third component (band C) is observed around 1749 – 1639 cm^{-1} . The intense band at about 1260 cm^{-1} is due to the in plane P–O–H bending (A_2), while the out of plane bending (A_1) vibration is observed at about 816 cm^{-1} . Vibrational spectra of present hydrate are assigned by factor group analysis and derived from the same mode as in free H_2PO_4^- ion. A strong band at about

Table 1

Average crystallite sizes and lattice parameters of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ calculated from XRD data.

Compound	Method	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Average particle sizes (nm)
$\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PDF no 390698	7.27	9.88	5.33	94.86	26 ± 2
	Ref. [20]	7.21(3)	9.91(1)	5.29(5)	94.88(6)	
$\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	This work	7.30(0)	9.92(0)	5.35(1)	95.01(2)	77 ± 27
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PDF no 751444	7.30	9.92	5.34	95.14	28 ± 4
	Ref. [19]	7.25(1)	10.10(0)	5.32(0)	95.71(0)	
$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	PDF no 842208	11.8	8.297	9.923	118.72	40 ± 10
	Ref. [20]	11.83(8)	8.22(6)	9.94(0)	118.51(1)	
$\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (calcined 600 °C)	This work	11.77(3)	8.56(0)	9.63(1)	119.09(0)	73 ± 18
$\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	PDF no 782285	11.94	8.37	9.93	118.74	29 ± 6
	Ref. [19]	12.80(0)	8.80(4)	10.56(0)	118.67(4)	

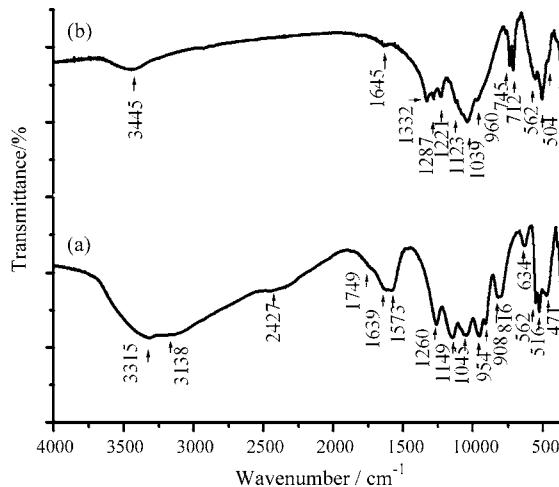


Fig. 3. FTIR spectra of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and its decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (b).

1149 cm^{-1} in FTIR spectra is assigned to PO_2 asymmetric stretching (B_1), while the other one at about 1045 cm^{-1} corresponds to PO_2 symmetric stretching modes (A_1). The FTIR frequency of the $\text{P}(\text{OH})_2$ asymmetric stretching (B_2) shows the strong band at about 954 cm^{-1} . The weak band at about 908 cm^{-1} is assigned to $\text{P}(\text{OH})_2$ symmetric stretching modes (A_1). The medium band at about 562 cm^{-1} is corresponding to PO_2 bending modes (B_1). Two strong bands appeared at about 516 and 471 cm^{-1} are attributed to PO_2 rocking modes as B_1 and A_2 vibrations, respectively. The bands of water vibrations are illustrated in Fig. 3a as a doublet bands (1639 and 1573 cm^{-1}) contribute both to the band C and to the water bending band. A weak band occurs in the FTIR spectra at approximately 634 cm^{-1} is assigned to rocking mode involving water librations. The ν_{OH} stretching modes of HOH in $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ appear at 3138 cm^{-1} (ν_1 or A band) and 3315 cm^{-1} (ν_3). The bands associated with the ν_{OH} stretching frequencies in H_2PO_4^- ions are observed at about 2850 and 2427 cm^{-1} .

The FTIR spectrum of the decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (Fig. 3b) is very similar to those obtained from the individual $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Co}$ and Fe) [13,14,18,19]. The band assignment is identified in terms of the fundamental vibrating modes of $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ion in the frequency range of $370– 1400 cm^{-1} , which are assigned according to the literature [13,14,18,19]. The anion contains the PO_2^{2-} radical and the P–O–P bride, where are interpreted the FTIR spectra from viewpoint of the vibrations of these two groups. As the P–O bond strength in the P–O–P bride is weaker than in the PO_2^{2-} radical, the stretching frequencies of the P–O–P bride are expected to be lower than those in the PO_2^{2-} radical. The asymmetric and symmetric stretching frequencies of the PO_2^{2-} radical are generally observed in the areas 1325 – 1227 and 1151 – 1100 cm^{-1} , respectively. The P–O–P bride has its asymmetric and symmetric stretching frequencies around 1000 – 900 and 900 – 700 cm^{-1} , respectively. The bending modes are expected in the area: 600 – 400 cm^{-1} (PO_2^{2-} radical) and 400 – 370 cm^{-1} (P–O–P bride). The metal–O stretching usually appears in the bending mode region as the bending modes of the P–O–P bride and absorption bands associated with these vibrations are usually very weak. The observation of a strong $\nu_{\text{s}}\text{POP}$ band is known to be the most striking feature of cyclotetraphosphate spectra, along with the presence of the $\nu_{\text{as}}\text{OPO}_4^-$ band. From X-ray diffraction data [10], it was shown that the crystal structure is monoclinic (space group $C2/c$) with a cyclic structure of the $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ anion. This has been confirmed by the FTIR measurements.$

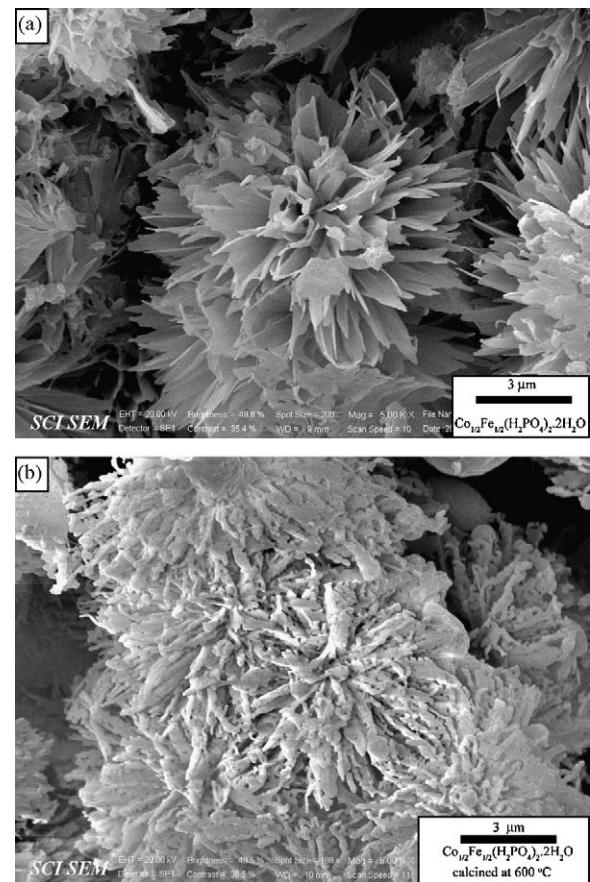


Fig. 4. SEM micrographs of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and its decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (b).

3.4. Scanning electron microscopy

The SEM micrographs of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ are shown in Fig. 4. The particle shape and size are changed throughout the whole decomposition product. The SEM micrographs of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ show flower-like architectures, having sizes of 15 – $20\text{ }\mu\text{m}$. The morphology of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 4a) shows petal-bud-like microparticles, which exhibit the different features from $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in our previous reports [13,14,18,19]. The morphology of the decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (Fig. 4b) shows filament-like structures and porosity on the filament surface, which are significant different grain from single metal cyclotetraphosphate ($\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$; $\text{M} = \text{Mn}$ or Fe) in our previous reports [13,14,18,19]. The different morphologies between the single metal compounds ($\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{M} = \text{Co}$ or Fe) and the binary metal compounds confirm the formation of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$, which support the presence of Co ions in substitution position of Fe ions.

3.5. VSM magnetometer

The specific magnetization curves of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ obtained from room temperature VSM measurements are shown in Fig. 5. All samples demonstrate typical superparamagnetic behavior with negligible coercivity and remanence, in accordance with the theory that superparamagnetic behavior is often observed at room temperature. The specific magnetization curves are typical superparamagnetic

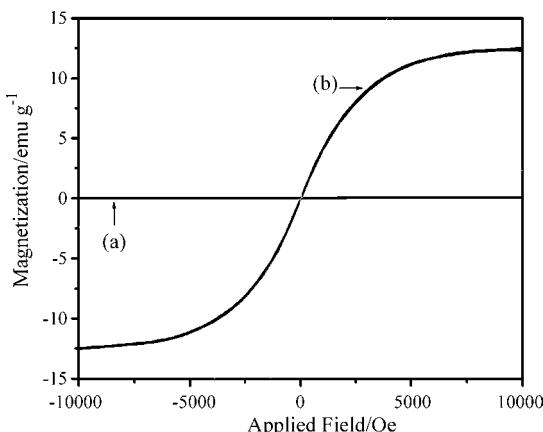


Fig. 5. The specific magnetizations of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and its decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (b) as a function of field, measured at 293 K.

behavior without any hysteresis in the field range of $\pm 10,000$ Oe. Specific saturated magnetization (M_s) values of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ are found to be 0.045 and 12.502 emu/g, respectively. It is worth noting that these saturated magnetizations were compared with other magnetic materials (M_s of Fe_3O_4 is 10–50 emu/g) [23–25]. It is seen that magnetizations of the $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ are lower than those of $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (96.28 emu/g) and $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (85.01 emu/g) [20] but markedly distinct from the diamagnetic properties of $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [19]. To our knowledge, it is worth noting that superparamagnetic properties of the $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ samples are reported for the first time in this study.

4. Conclusion

Flower-like microparticle $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was successfully synthesized by solid state method from $\text{CoCO}_3\text{--Fe--H}_3\text{PO}_4$ system at ambient temperature with short time consumption (15 min). $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ decomposes in three steps which correspond to the loss of water of crystallization in the first step, subsequently to a continuous intermolecular polycondensation and elimination of water of constituent in anion (the second and the third steps). The thermal behaviors, flower-like morphologies, particle sizes and superparamagnetic properties of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the thermal transformation products $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ in this work are different from single metal compounds

in our previous reports. This work presents the simple, cost-effective and short time consuming method for the preparation of new binary metal $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ compounds, which may be used in many important applications such as catalytic, superionic conductors, piezo- and ferroelectrics, magnets, electrochemical, bioceramic and environmental processes.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Chemistry Department, Khon Kaen University for facilities. This work is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF) and the Commission on Higher Education (CHE): Research Grant for New Scholar and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Research (KMITL Research), Ministry of Education, Thailand.

References

- [1] A. Durif, Solid State Sci. 7 (2005) 760.
- [2] H. Onoda, K.-I. Okumoto, I. Tanaka, Mater. Chem. Phys. 107 (2008) 339.
- [3] S.-L. Yang, H. Zhang, Z. Xie, D. Zhao, W.-L. Zhang, W.-D. Cheng, J. Solid State Chem. 182 (2009) 855.
- [4] T. Dammak, N. Fourati, Y. Abid, A. Mlayah, C. Minot, J. Mol. Struct. 852 (2008) 83.
- [5] T. Kitsugi, T. Yamamoto, T. Nakamura, M. Oka, Biomaterials 16 (1995) 1101.
- [6] B. Jian-Jiang, K. Dong-Wan, H. Kug Sun, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 2589.
- [7] I.-C. Marcu, I. Sandulescu, Y. Yves Schuurman, J.-M.M. Millet, Appl. Catal. A 334 (2008) 207.
- [8] M. Kaplanová, M. Trojan, D. Brandová, J. Navrátil, J. Lumin. 29 (1984) 199.
- [9] B. Boonchom, S. Maensiri, S. Youngme, C. Danvirutai, Solid State Sci. 11 (2009) 485.
- [10] V. Koleva, H. Effenberger, J. Solid State Chem. 180 (2007) 956.
- [11] Y. Tang, H.F. Chappell, M.T. Dove, R.J. Reeder, Y.J. Lee, Biomaterials 30 (2009) 2864.
- [12] M. Trojan, P. Šulcová, Dyes Pigments 47 (2000) 291.
- [13] B. Boonchom, S. Maensiri, C. Danvirutai, Mater. Chem. Phys. 109 (2008) 404.
- [14] B. Boonchom, C. Danvirutai, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 2941 (and references therein).
- [15] N.M. Antraptseva, L.N. Shchegrov, I.G. Ponomareva, Russ. J. Inorg. Chem. 51 (2006) 1493.
- [16] M. Trojan, P. Šulcová, P. Mošner, Dyes Pigments 44 (2000) 161.
- [17] D. Brandová, M. Trojan, J. Paulik, J. Paulik, M. Arnold, J. Therm. Anal. Calorimet. 36 (1990) 881.
- [18] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing, 1977.
- [19] B. Boonchom, C. Danvirutai, J. Chem. Eng. Data 54 (2009) 1225.
- [20] B. Boonchom, C. Danvirutai, S. Youngme, S. Maensiri, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 7642.
- [21] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York, 1964.
- [22] G. Herzberg Molekülspektren und Molekülsstruktur. I. Zweiatomige Moleküle., Steinkopff, Dresden, 1939.
- [23] E.H. Soumhi, I. Saadoune, A. Driss, J. Solid State Chem. 56 (2001) 364.
- [24] J. Tang, M. Myers, K.A. Bosnick, L.E. Brus, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 7501.
- [25] A.K. Gupta, M. Gupta, Biomaterials 26 (2005) 3995.

Rapid synthesis, kinetics and thermodynamics of binary $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Banjong Boonchom · Chanaiporn Danvirutai

Received: 19 November 2008 / Accepted: 24 February 2009 / Published online: 28 July 2009
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2009

Abstract The binary manganese and calcium dihydrogen phosphate monohydrate $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was synthesized by a rapid and simple co-precipitation method using phosphoric acid, manganese metal, and calcium carbonate at ambient temperature. Thermal transformation shows complex processes and the final decomposed product was the binary manganese calcium cyclotetraphosphate $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$. The activation energies of some decomposed steps were calculated by Kissinger method. Activated complex theory has been applied to each step of the reactions and the thermodynamic functions are calculated. These values for transformation stages showed that they are non-spontaneous processes without the introduction of heat. The differences of physical and chemical properties of the synthesized compound and its decomposed product are compared with $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ and Ca), which indicate the effects of the presence of Ca ions in substitution of Mn ions and confirm the formation of solid solution.

Keywords Kinetics · Thermodynamics · Manganese and calcium dihydrogen phosphate · A rapid co-precipitation

Introduction

Binary metal (II) dihydrogen phosphates have been continuously reported to be the important inorganic compounds because they have been widely applied as fertilizers, pigments for paint finishes for protection of metal, and fire retardants in paints or plastics [1–6]. Many binary metal (II) dihydrogen phosphates ($\text{M}_{1-x}\text{A}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; where M and $\text{A} = \text{Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, or Zn}$) were reported on the thermal analysis (TA) under quasi-isothermal and quasi-isobaric conditions to follow the mechanism of dehydration [7–12]. They are transformed to binary metal (II) cyclo-tetraphosphates ($\text{M}_{1-x}\text{A}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ where $0 < x < 2$) by decomposition and dehydration reactions at high temperatures [6, 10–13]. All compounds are a good source for macro- (P) and micronutrients (Ca, Mg, Fe, Mn, Co, and Ni) fertilizers due to their solubility in soils. Additionally, $\text{M}_{1-x}\text{A}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ compounds have been widely applied as pigments, catalysts, and luminophore-supporting matrices [13–17]. Both $\text{M}_{1-x}\text{A}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_{1-x}\text{A}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ compounds are isostructural with the singles of the corresponding metal dihydrogen phosphates and the corresponding metal (II) cyclo-tetraphosphates, respectively. Consequently, they have similar X-ray diffraction patterns and close unit cell parameters, which crystallize in monoclinic space group $\text{P}2_1/\text{n}$ ($Z = 2$) for the dihydrogen phosphate group and $\text{C}2/\text{c}$ ($Z = 4$) for cyclo-tetraphosphate group [18].

So far, single or binary metal dihydrogen phosphates were synthesized from corresponding metal (II) carbonate

B. Boonchom
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Chumphon Campus, 17/1 M.6 Pha Thiew District,
Chumphon 86160, Thailand

B. Boonchom (✉)
Department of Chemistry, Faculty of Science,
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
e-mail: kbbanjon@kmitl.ac.th

C. Danvirutai
Department of Chemistry, Faculty of Science,
Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

and phosphoric acid at low temperature (313–353 K) with long time periods ($2 = 60$ h) [6, 18]. Brandová et al. reported the thermal transformation of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ to $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$ [9, 13] but the synthetic route was not reported. In this respect, the goal of this work was to synthesize $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by a rapid co-precipitation method at ambient temperature, which is a simple and cost effective route. Thermal transformation of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ relates to the role of the water of crystallization and influences the intermolecular interactions (affecting the internal energy and enthalpy) and the crystalline disorder (entropy) [19–22], which influences the free energy, thermodynamic activity, solubility, stability, electrochemical and catalytic activity. Therefore, kinetic (E, A) and thermodynamic ($\Delta H^*, \Delta S^*, \Delta G^*$) parameters of thermal transformation steps of studied compound were calculated by isoconversional kinetics of Kissinger method and the activated complex theory, respectively. The physical meanings of kinetic and thermodynamic parameters were discussed for the first time.

Experimental

Synthesis and characterization

The binary manganese and calcium dihydrogen phosphate monohydrate $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ compound was prepared by solution co-precipitation method using the corresponding metal sources (Mn(c; complexometric), 99.99%, Merck and CaCO_3 , 99.99%, Merck) and phosphoric acid (86.4 wt% H_3PO_4 , Merck) as starting materials. Following the procedure, about 0.5494 of Mn(c) and 1.0080 g of CaCO_3 (a mole ratio corresponding to the nominal composition of Mn:Ca ratio of 1.0:1.0) were dissolved in 70% H_3PO_4 (86.4 wt% H_3PO_4 dissolved in DI water) with continuous mechanical stirring at ambient temperature. The resulting solution was stirred until $\text{CO}_2(\text{g})$ and $\text{H}_2(\text{g})$ were completely evolved (15–30 min) and the nearly dry precipitate was obtained. Then 10 mL of acetone was added to allow highly crystalline product to be developed. The pale gray solid of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ product was filtered by suction pump, washed with acetone until free from phosphate ion and dried in air. Thermal analysis measurements (thermogravimetry, TG; differential thermogravimetry, DTG; and differential thermal analysis, DTA) were carried out by a Pyris Diamond Perkin-Elmer apparatus by increasing the temperature from 303 to 773 K with calcined $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder as the standard reference. The retained mass found to be occurred at temperatures above 673 K, so the prepared solid was consequently calcined in a box-furnace at 773 K for 2 h in air. The final product was obtained as white pink solid of $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$.

The manganese and calcium contents of the synthesized $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and the decomposed product $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$ were determined by atomic absorption spectrophotometer (AAS, Perkin-Elmer, Analyst100). The phosphorus content was determined by colorimetric analysis of the molybdatephosphate complex. The structure of the prepared product and the calcined sample were studied by X-ray powder diffraction using a D8 Advanced powder diffractometer (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406$ Å). The room temperature FTIR spectra were recorded in the range of 4000–370 cm^{-1} with eight scans on a Perkin-Elmer Spectrum GX FTIR/FT-Raman spectrometer with a resolution of 4 cm^{-1} using KBr pellets (spectroscopy grade, Merck). The particle sizes and external morphologies of the prepared sample and its decomposed powders were characterized by scanning electron microscope (SEM) using LEO SEM VP1450 after gold coating.

Kinetic and thermodynamic functions

To evaluate the activation energies for the thermal decomposition of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a TG–DTG–DTA Pyris Diamond Perkin-Elmer Instrument was used. The experiments were performed in air atmosphere at heating rates of 5, 10, 15, and 20 K min^{-1} over the temperature range from 303 to 873 K and the O_2 flow rate of 100 mL min^{-1} . The activation energies for the thermal transformation steps of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ were calculated from peaks on the DTA curves using the Kissinger equation [23]:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right). \quad (1)$$

Here, β is the DTA scan rate (K min^{-1}), E_a is the activation energy for the phase transformation (kJ mol^{-1}), R is the gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) and T_p is the phase transformation temperature peak in the DTA curve (K). The fact that the T_p values for various heating rates can be precisely evaluated from non-isothermal data (DTA, DTG or DSC curves) conferred to the Kissinger method to evaluate the kinetic parameters a high popularity. The plots of $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1/T_p$ should give the straight lines with the best correlation coefficients of the linear regression (R^2), which have been proved to give the values of activation energy and pre-exponential factor by the slope and the intercept for the different thermal transformation stages of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The advantage of Kissinger equation is that the values of E and A can be calculated on the basis of multiple thermogravimetric curves, which does not require selection of particular kinetic model (type of $g(\alpha)$ or $f(\alpha)$ functions) [24–27]. In addition, the E and A

values obtained by this method are usually regarded as more reliable than those obtained by a single thermogravimetric curve.

From the activated complex theory (transition state) of Eyring [11, 12, 19–21, 26, 27], the following general equation may be written:

$$A = \left(\frac{e\chi k_B T_{Ap}}{h} \right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R} \right) \quad (2)$$

where A is the pre-exponential factor A obtained from the Kissinger method; $e = 2.7183$ is the Neper number; χ : transition factor, which is unity for monomolecular reactions; k_B : Boltzmann constant; h : Plank constant, and T_{Ap} is the average phase transformation temperature peak in four DTA curves (K). The change of the entropy may be calculated according to the formula:

$$\Delta S^* = R \ln \left(\frac{Ah}{e\chi k_B T_{Ap}} \right) \quad (3)$$

Since

$$\Delta H^* = E^* - RT_{Ap}, \quad (4)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T_{Ap} \Delta S^* \quad (5)$$

when E^* is the activation energy E_a obtained from the Kissinger method. The changes of the enthalpy ΔH^* and Gibbs free energy ΔG^* for the activated complex formation from the reagent can be calculated using the well-known thermodynamic equation. In this article we suggested the relation between kinetic (E and A) and thermodynamic (ΔH^* , ΔS^* , and ΔG^*) parameters of the thermal transformation of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ based on Kissinger method, which was attracted the interesting of thermodynamic and kinetic scientists.

Results and discussion

Characterization results

The chemical analysis results of the synthesized sample and its decomposed product found to be wt% of Mn_{total} : Ca_{total} : P_{total} ; 9.58:7.13:21.87 and 12.33:9.68:27.98, respectively. These results give rise the mole ratio of Mn_{total} : Ca_{total} : $\text{P}_{\text{total}} = 1.00:1.02:4.05$ for the synthesized sample and 1.00:1.08:4.02 for its decomposition product. The water content of the synthesized sample was analyzed by TG data and was about of 20.02 wt% (3.08 mol) H_2O . These results indicate that the general formula of the synthesized sample and its decomposition product would be $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$.

The results of simultaneous TG–DTG–DTA analyses of the prepared $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ are shown in

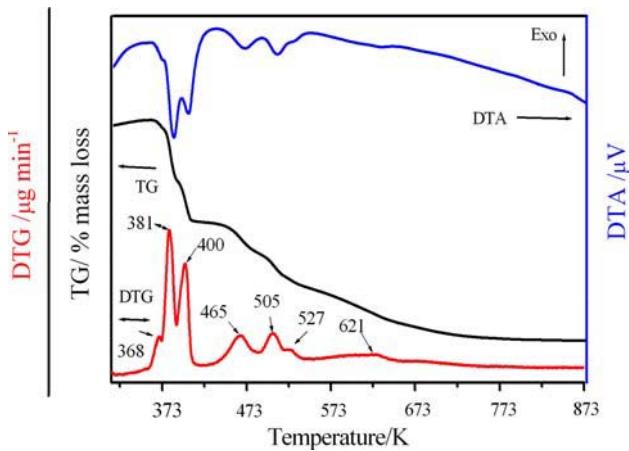
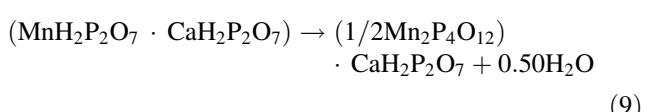
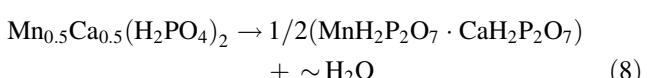
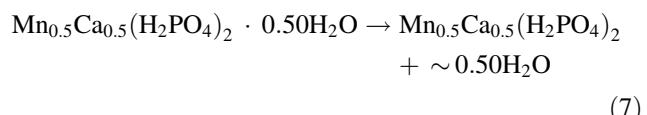
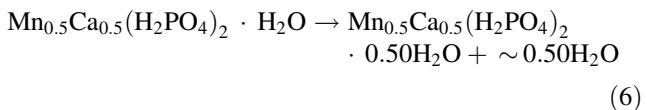
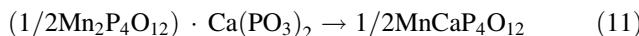
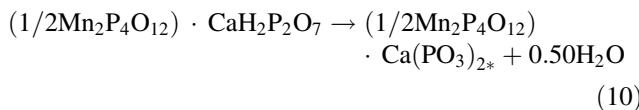


Fig. 1 TG–DTG–DTA curves of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in the heating rate of 10 K min^{-1}

Fig. 1. The TG curve of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ shows seven stages of the mass loss in the range of 323–873 K, which appear in the respective DTG and DTA as: 368, 381, 400, 465, 505, 527, and 621 K. A shoulder peak at 368 K on DTG and DTA curves (first step) corresponds to a minor mass loss in TG trace, which related to the loss of moisture for $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The total mass loss is 20.02% (3.08 mol H_2O), which is close to the theoretical values (21.42% (3.00 mol H_2O) for $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25.27% (4.00 mol H_2O) for $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 20.81% (3.00 mol H_2O) for $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). This result is in agreement with other binary metal dihydrogen phosphate hydrates (isostructural compounds) in literatures, which reported the mole of water in the range of 1–4 [6–10]. The thermal decomposition of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is a complex process, which involves the dehydration of the coordinated water molecules (1 mol H_2O) and an intramolecular dehydration of the protonated phosphate groups (2 mol H_2O), these processes could formally be presented as:





The intermediate compounds; $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 0.50\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{MnH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), $(\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}) \cdot \text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}) \cdot \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ and mixing intermediates of all have been registered. The decomposed processes and the presented intermediates were similarly observed with other binary dihydrogen phosphates [8–12]. The binary manganese calcium cyclotetraphosphate, $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$ is found to be the final product of the thermal decomposition at $T > 673$ K. The different thermal behavior between the synthesized $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and the individual $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6, 9, 19] or $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [9] confirms the formation of a binary $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Additionally, this synthesized compound shows different thermal behavior from that of the Brandová research [9], which this may be the differences of water content and preparation methods. Based on these results, we can conclude that the different thermal behavior is affected by the incorporation of Mn and Ca metals in the skeleton, which the conclusion was confirmed by XRD and FTIR data (Figs. 2, 3).

The XRD patterns of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$ are similar to those of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, respectively (Fig. 2) [6, 19]. In the systems of binary manganese calcium solid solutions and individual metal dihydrogen phosphate (or metal cyclotetraphosphate), the electric charges of cations are equivalent, and the radii of cations are close to each other, so the spectrum peaks are quite similar [6, 18, 19]. However, the XRD peaks of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$ exhibit lower intensity and broader peaks than those of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, which indicate poor crystallinity after

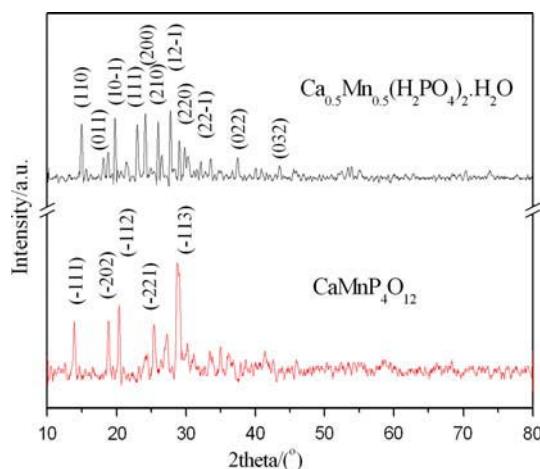


Fig. 2 XRD patterns of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$

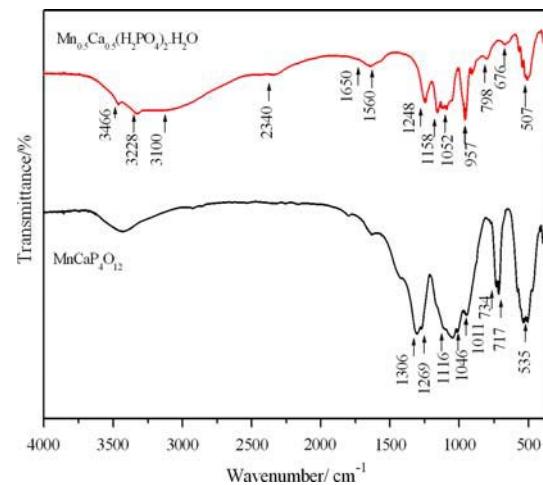


Fig. 3 FTIR spectra of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$

obtaining the mixed binary products. Based on the above analysis, we can draw a conclusion that the synthesized $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and its decomposed product $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$ are solid solutions that are not a mixture of single phase of Mn and Ca. XRD results confirm that a binary $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$ are isostructural with the type series of $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Fe, and Zn}$), respectively. Consequently, all reflections can be distinctly indexed based on a pure monoclinic of single phase with space group $\text{P}2_1/\text{n}$ ($Z = 2$) for $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{C}2/\text{c}$ ($Z = 4$) for $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$, which note to be similar to those of the standard XRD patterns of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF#350010) and $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (PDF#380314), respectively. The average crystallite sizes and lattice parameters of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$ samples were calculated from XRD line broadening and tabulated in Table 1. Their lattice parameters are comparable to those of the standard data as $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (PDF#350010 for Mn and PDF#0903047 for Ca), $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (PDF#380314) and $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (PDF#500584), respectively.

The FTIR spectra of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$ are shown in Fig. 3, which are very similar to those of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [19, 28]. Vibrational bands are identified in relation to the crystal structure in terms of the fundamental vibrating units namely H_2PO_4^- and H_2O for $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ ion for $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$, which are assigned according to the literatures [19, 24, 25, 28, 29]. Vibrational bands of $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ ion are observed in the regions of 300–500, 700–900, 1160–900, 840–930, 1000–1200, 2300–2400, 2800–3120, and 3200–3500 cm^{-1} . These bands are assigned to the $\delta(\text{PO}_3)$, $\gamma(\text{POH})$, $\delta(\text{POH})$, $\nu(\text{PO}_2\text{OH})$, $\nu(\text{PO}_3)$, B band ($\nu_{\text{OH}} \text{HPO}_4^{2-}$), A band ($\nu_{\text{OH}} \text{HPO}_4^{2-}$) and ν_{OH} (ν_1 and ν_3 H_2O), respectively. The observed bands in 1600–1700 cm^{-1}

Table 1 Average crystallite sizes and lattice parameters of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$ calculated from XRD data

Compound	Method	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	Average crystallite sizes (nm)
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PDF#350010	7.31	10.08	5.37	94.75	–
$\text{MnCa}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	This work	7.92 (0)	10.62 (4)	5.79 (4)	94.68 (6)	27 ± 8
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	PDF#0903047	6.25	11.89	5.63	114.20	–
$\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	PDF#380314	11.88	8.59	10.14	119.21	–
$\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$	This work	12.27 (9)	8.87 (2)	10.49 (8)	120.00 (2)	30 ± 9
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	PDF#500584	9.56	9.50	10.37	93.47	–

region are attributed to the water bending/C band. The P–O stretching modes of the $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ anion are known to appear in the 1150–960 cm^{-1} region [19, 28]. The one of the most noteworthy features of the spectra is the presence of strong bands in the ranges of 1350–1220, 1150–1100, 1080–950, and 780–400 cm^{-1} . These bands can be assigned to $\nu_{\text{as}}\text{OPO}_4^-$, $\nu_{\text{s}}\text{OPO}_4^-$, $\nu_{\text{as}}\text{POP}$, and $\nu_{\text{s}}\text{POP}$ vibrations, respectively [19, 28]. The two doublet bands around 720 (ca. 734 and 717 cm^{-1}) and 1280 (ca. 1306 and 1269 cm^{-1}) cm^{-1} are observed in the FTIR spectra of $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ and $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$ and assigned to $\nu_{\text{s}}\text{POP}$ vibrations. The observation of a strong $\nu_{\text{s}}\text{POP}$ band is known to be the most striking feature of cyclotetraphosphate spectra, along with the presence of the $\nu_{\text{as}}\text{OPO}_4^-$ band, which is different from that of polyphosphate. From X-ray diffraction data [30], it was shown that the crystal structure is monoclinic (space group C2/c) with a cyclic structure of the $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ anion, which was confirmed by the FTIR measurements.

The scanning electron micrographs of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and their final decomposition product $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$ show different morphological features and high aggregates (Fig. 4). The SEM micrograph of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ shows roughness of many small and some large boundary surfaces, which indicate amorphous morphology by inferring from XRD evidence to be poorly-crystalline $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. In addition, $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$ shows similarly morphological feature to that of $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, which illustrates more aggregate of small particles and large spherical particles. Based on the SEM results, the SEM micrographs of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$ powders appear to be highly agglomerated

caused primarily by the process of dissolution, a rapid precipitation and decomposition process, respectively. The particles sizes of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$ appear smaller than those of the individual $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, which are well consistent with the results of XRD [19, 28].

Kinetic and thermodynamic results

According to Kissinger method, the basic data of T collected from the DTA curves of the decomposition of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at various heating rates of 5, 10, 15, and 20 K min^{-1} . Kinetics studies of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ were only analyzed five steps (1st, 2nd, 3rd, 4th, and 6th) because the 5th step were not observed in the heating rates of 15 and 20 K min^{-1} . According to the Kissinger Eq. 1, the plots of $\ln \beta/T^2$ versus $1000/T$ can be obtained by a linear regression of least-square method. Non-isothermal DTA method is desirable to analyze the reaction mechanism and calculates the activation energy of the solid state transformations [23, 31–33]. Several non-isothermal techniques have been proposed which are quicker and less sensitive to previous and next transformations. In addition, they can provide the more accurate activation energy and crystal growth mode. From the slopes of the Kissinger plots, the activation energy values in five decomposed steps of the prepared $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ were determined as shown in Table 2. These activation energies are consistent with the former hypothesis that the intermediate nucleate and crystallize as metastable phase with adequate growth kinetics before the stable phase $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$. The last and third steps exhibit higher and lower activation energies in comparison with the other ones, respectively. The reason may be relevant to the strengths of binding of water molecules in the crystal lattice. Hence, different dehydration temperatures and kinetic parameters are expected. The activation energy for the release of crystal water lie in the range of 50–130 kJ mol^{-1} , while the value for coordinately bounded one are higher than this range [20–22]. The energy of activation found in the range of 89–236 kJ mol^{-1} for the five decomposition reactions

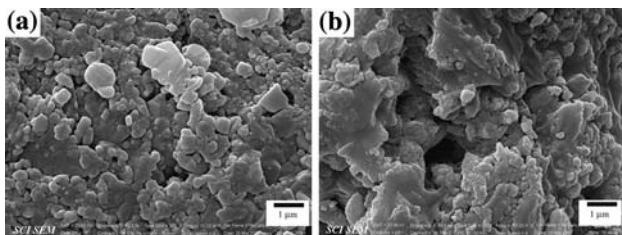


Fig. 4 SEM micrographs of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$ (b)

Table 2 Values of ΔS^* , ΔH^* and ΔG^* for five decomposition steps of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Parameter	1st step	2nd step	3rd step	4th step	6th step
R^2	0.9929	0.9942	0.9996	0.9995	0.9567
E_a (kJmol ⁻¹)	147.85 ± 13	129.70 ± 10	89.41 ± 2	152.94 ± 4	236.97 ± 51
A (s ⁻¹)	1.41×10^{20}	6.55×10^{16}	4.48×10^9	4.04×10^{15}	1.01×10^{20}
ΔS^* (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130.34	66.18	-72.26	41.10	123.73
ΔH^* (kJmol ⁻¹)	144.65	126.35	85.50	148.71	231.85
ΔG^* (kJmol ⁻¹)	94.38	99.64	119.53	127.80	155.59

Fifth step was not observed in the heating rates of 15 and 20 K min⁻¹

suggest that the water molecules are coordinately linked water as well as crystal one. The five mass loss steps correspond to the loss of water of coordinated-water in the first two steps, subsequently to a continuous intermolecular polycondensation and the elimination of water of constituent in anion in the last three steps [19, 22].

The pre-exponential factor (A) can be estimated from the intercept of the plots of Eq. 1 (Table 2). All calculations were performed using a programs complied by ourselves. The pre-exponential factor (A) values in Arrhenius equation for solid phase reactions are expected to be in a wide range (six or seven orders of magnitude), even after the effect of surface area is taken into account [24, 25]. The low factors will often indicate a surface reaction, but if the reactions are not dependent on surface area, the low factor may indicate a “tight” complex. The high factors will usually indicate a “loose” complex. Even higher factors (after correction for surface area) can be obtained for complexes having free translation on the surface. Since in many cases the concentrations in solids are not controllable, it would have been convenient if the magnitude of the pre-exponential factor can provide the information for the reaction molecularity. Such a bulk decomposition, any molecule is as likely as to react with any others; and no preference is shown toward corners, edges, surface, defects or sites of previous decomposition. On the basis of these reasons, the thermal decomposition reaction of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ may be interpreted as “loose complexes” for 1st, 2nd, 4th and 6th step and “tight complexes” for 3rd step, which correspond to the proposed reaction in (Eqs. 1–4 and 6).

As can be seen from Table 2, the entropy of activation (ΔS^*) values for all steps are positive values. It means that the corresponding activated complexes had lower degrees of arrangement than the initial state. Since the decomposition of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ proceeds as five consecutive reactions, the formation of the 2nd, 3rd, 4th, and 6th activated complex passed in situ. In the terms of the activated complex theory (transition theory), [11, 12, 19–21, 26, 27, 29] a positive value of ΔS^* indicates a malleable activated

complex that leads to a large number of degrees of freedom of rotation and vibration. A result may be interpreted as a “fast” stage. On the other hand, a negative value of ΔS^* indicates a highly ordered activated complex and the degrees of freedom of rotation as well as of vibration are less than they are in the non activated complex. These results may indicate a “slow” stage [19–21]. In respect of these results, 1st, 2nd, 4th and 6th decomposed steps of $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ may be interpreted as “fast” stages whereas 3rd decomposed step may be interpreted as “slow” stage. The positive values of the enthalpy ΔH^* are in good agreement with five endothermic effects in DTA data. The positive values of ΔH^* and ΔG^* for all stages show that they are connected with the introduction of heat and are non-spontaneous processes.

Conclusions

$\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was successfully synthesized by a rapid and simple precipitation using phosphoric acid, manganese metal, and calcium carbonate at ambient temperature. The different chemical and physical properties of binary compounds ($\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$) and the individual ones ($\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ and Ca) and $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ or $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) were revealed by FTIR, XRD, and SEM techniques. Kinetic analysis from non-isothermal DTA applying KAS method results exhibits the activation energies (E) in five decomposition steps, which correspond to the loss of water of crystallization (the first two steps), subsequently to a continuous intermolecular polycondensation and elimination of water of constituent in anion (the last three steps). On the basis of correctly established values of the apparent activation energy, pre-exponential factor and the changes of entropy, enthalpy and Gibbs free energy, certain conclusions can be made concerning the mechanisms and characteristics of the processes. Thus, various scientific and practical problems involving the participation of solid phases can be solved.

Acknowledgements The authors would like to thank the Chemistry Department, Khon Kaen University for facilities. This work is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF) and the Commission on Higher Education (CHE): Research Grant for New Scholar (MRG52_Banjong Boonchom) and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Research (KMITL Research), Ministry of Science and Technology, Thailand.

References

- Jouini A, Gâcon JC, Ferid M, Trabelsi-Ayadi ML. Luminescence and scintillation properties of praseodymium poly and diphosphates. *Opt Mater*. 2003;24:175–80.
- Kitsugi T, Yamamoto T, Nakamura T, Oka M. Transmission electron microscopy observations at the interface of bone and four types of calcium phosphate ceramics with different calcium/phosphorus molar ratios. *Biomaterials*. 1995;16:1101–7.
- Jian-Jiang B, Dong-Wan K, Kug Sun H. Microwave dielectric properties of $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. *J Eur Ceram Soc*. 2003;23:2589–92.
- Kaplanová M, Trojan M, Brandová D, Navrátil J. On the luminescence on manganese(II) phosphates. *J Lumin*. 1984;29:199–204.
- Wang C-M, Liau H-C, Tsai W-T. Effect of heat treatment on the microstructure and electrochemical behavior of manganese phosphate coating. *Mater Chem Phys*. 2007;102:207–13.
- Antraptseva NM, Shchegrov LN, Ponomareva IG. Thermolysis features of manganese(II) and zinc dihydrogenphosphate solid solution. *Russ J Inorg Chem*. 2006;51:1493–7.
- Trojan M, Brandová D, Paulik F, Arnold M. Mechanism of the thermal dehydration of $\text{Co}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J Therm Anal Calorim*. 1990;36:929–38.
- Trojan M, Brandová D. Mechanism of dehydration of $\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Thermochim Acta*. 1990;159:1–12.
- Brandová D, Trojan M, Paulik F, Paulik J, Arnold M. Study of the thermal dehydration of $\text{Mn}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J Therm Anal Calorim*. 1990;36:881–9.
- Trojan M, Brandová D. Study of thermal dehydration of $\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Thermochim Acta*. 1990;161:11–21.
- Brandová D, Trojan M. Mechanism of dehydration of $\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Thermochim Acta*. 1990;157:1–9.
- Trojan M, Brandová D, Šolc Z. Study of the thermal preparation and stability of tetrametaphosphates of bivalent metals. *Thermochim Acta*. 1987;110:343–8.
- Trojan M. Double tetrametaphosphates $\text{Mn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ as special pigments. *Dye Pigment*. 1990;12:35–47.
- Trojan M. Binary cyclotetraphosphates $\text{Zn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ as new special pigments. *Dye Pigment*. 1990;13:1–10.
- Trojan M, Šulcová P, Mošner P. The synthesis of binary zinc(II)–nickel(II)cyclo-tetraphosphates as new special pigments. *Dye Pigment*. 2000;44:161–4.
- Trojan M, Brandová D. A study of the thermal preparation of $\text{c-Cd}_{4/3}\text{Ca}_{2/3}\text{P}_4\text{O}_{12}$. *Thermochim Acta*. 1990;160:349–59.
- Trojan M, Šulcová P. Binary Cu(II)–Mn(II) cyclo-tetraphosphates. *Dye Pigment*. 2000;47:291–4.
- Viter VN, Nagornyi PG. Synthesis of continuous substitutional solid solutions $\text{M}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with $\text{M} = \text{Mg, Mn, Co, or Zn}$. *Russ J Inorg Chem*. 2007;52:14–20.
- Boonchom B, Maensiri S, Danvirutai C. Soft solution synthesis, non-isothermal decomposition kinetics and characterization of manganese dihydrogen phosphate dihydrate $(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its thermal transformation products. *Mater Chem Phys*. 2008;109: 404–10.
- Boonchom B, Youngme S, Danvirutai C. A rapid co-precipitation and non-isothermal decomposition kinetics of new binary $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Solid State Sci*. 2008;10:129–36.
- Gabal MA. Kinetics of the thermal decomposition of $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{ZnC}_2\text{O}_4$ mixture in air. *Thermochim Acta*. 2003;402:199–208.
- Gao X, Dollimore D. The thermal decomposition of oxalates. Part 26: a kinetic study of the thermal decomposition of manganese(II) oxalate dihydrate. *Thermochim Acta*. 1993;215:47–63.
- Kissinger HE. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal Chem*. 1957;29:1702–6.
- Singh BK, Sharma RK, Garg BS. Kinetics and molecular modeling of biologically active glutathione complexes with lead(II) ions. *J Therm Anal Calorim*. 2006;84:593–600.
- Vlaev L, Nedelchev N, Gyurova K, Zagorcheva M. A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2008;81:253–62.
- Vlase T, Jurca G, Doca N. Non-isothermal kinetics by decomposition of some catalyst precursors. *Thermochim Acta*. 2001;379:65–9.
- Vlase T, Vlase G, Doca M, Doca N. Specificity of decomposition of solids in non-isothermal conditions. *J Therm Anal Calorim*. 2003;72:597–604.
- Soumhi EH, Saadoune I, Driss A. A new organic-cation cyclotetraphosphate $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: crystal structure, thermal analysis, and vibrational spectra. *J Solid State Chem*. 2001;156: 364–9.
- Koleva V, Effenberger H. Crystal chemistry of $\text{M}[\text{PO}_2(\text{OH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compounds ($\text{M} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd}$): structural investigation of the Ni, Zn and Cd salts. *J Solid State Chem*. 2007;180:956–67.
- Bagieu-Beucher M, Gondrand M, Perroux M. Etude à haute pression des tétramétaphosphates du type $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ni, Mg, Cu, Co, Fe, Mn, Cd}$). Données cristallographiques sur tous les composés $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. *J Solid State Chem*. 1967;19:353–7.
- Hong J, Guo G, Zhang Z. Kinetics and mechanism of non-isothermal dehydration of nickel acetate tetrahydrate in air. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2006;77:111–5.
- Ioițescu A, Vlase G, Vlase T, Doca N. Thermal behaviour of some industrial and food dyes. *J Therm Anal Calorim*. 2007;88: 121–5.
- Gabal MA, El-Bellihi AA, Ata-Allah SS. Effect of calcination temperature on Co(II) oxalate dihydrate–iron(II) oxalate dihydrate mixture DTA–TG, XRD, Mössbauer, FT-IR and SEM studies (Part II). *Mater Chem Phys*. 2003;81:84–92.



Floral-like microarchitectures of cobalt iron cyclotetraphosphate obtained by solid state synthesis

Banjong Boonchom ^{a,b,*}, Naratip Vittayakorn ^{b,c}

^a King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 17/1 M. 6 Pha Thiew District, Chumphon, 86160, Thailand

^b Advanced Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^c College of KMITL Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 August 2009

Received in revised form 7 October 2009

Accepted 13 October 2009

Available online 20 October 2009

Keywords:

Floral-like microparticle $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$

Superparamagnetic behavior

Solid state synthesis

Inorganic ceramic pigment

ABSTRACT

Floral-like microparticle of a binary cobalt iron cyclotetraphosphate $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ was synthesized through solid phase reaction using cobalt carbonate, iron metal and phosphoric acid with further calcinations at the temperature of 500 °C. The XRD and FTIR results indicate that the prepared $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ has a pure monoclinic phase without the presence of any phase impurities. The floral-like microparticle and superparamagnetic behavior of the synthesized $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ are important properties for specific applications, which were revealed by SEM and VSM techniques, respectively. The dominant features of the synthesized $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ in this work are compared with $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Co}$ and Fe) and CoFeP_2O_7 reported in our previous works.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, synthesis of the morphology and architecture of inorganic phosphates at micro-/nanoscale levels is a significant challenge, which attracts increased attention because of their strong influence on the chemical and physical properties of materials [1–3]. Morphology influences not only the intrinsic chemical, optical, and catalytic properties of micro-/nanoscale metal phosphates, but also their relevant applications in electronic, biocompatible and biodegradable in tissue [2,4]. As one of the members of phosphate material family, transition metal cyclotetraphosphate micro-/nanoparticles can be used in potential pigments, selective catalysts, phosphors, materials for corrosion-resistant coatings and biocompatible and biodegradable in tissue [5–8]. Several divalent including 3d metals, namely, Mn, Co, Fe, Zn, Cu, and Ni, are known to form the single metal cyclotetraphosphate $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, where $\text{M}(\text{II})$ stands for a divalent metal. The binary metal cyclotetraphosphates $\text{M}_{2-x}\text{A}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ (M and $\text{A} = \text{Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, or Cu; } x = 0-2$), isostructural with the single metal cyclotetraphosphates $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, were prepared by Trojan et al. [5–8] and Boonchom et al. [9–11]. All these compounds have similar X-ray diffraction patterns and close unit cell parameters, which crystallize in monoclinic space group $\text{C}2/\text{c}$ ($Z=4$) [12]. Various methods have been employed to synthesize binary metal cyclotetraphosphates, including two-step thermal method [5–8], hydrothermal synthesis [5] and the decompo-

sition of binary metal (II) dihydrogenphosphates $(\text{M}_{1-y}\text{A}_y(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{nH}_2\text{O}$; where M and $\text{A} = \text{Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu or Zn; } y = 0-1; n = 1-4$) [9–11]. This work is of interest because it appears economically advantageous to replace partially the divalent metal cations by some cheaper divalent element which could also improve special properties as above mentioned [1–4]. However, it is relevant to synthesize binary cyclotetraphosphate and its solid solution because changing the metal ratio influences its useful properties. Consequently, it is a major challenge to synthesize binary metal cyclotetraphosphate micro-/nanoparticles with its intrinsic shape-dependent properties and resulting application. Recently, cobalt iron pyrophosphate CoFeP_2O_7 and cobalt iron cyclotetraphosphate $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ were prepared by mixing of CoCO_3 , Fe and H_3PO_4 in water–methanol and in water–acetone, respectively [13,14]. The difference of media (solvents) in the precipitation process leads to the obtaining different phosphates, as revealed by XRD and FTIR data. Due to its solubility in water and its ability to associate with metal ions in media, solvent has been used as a binder cum gel for shaping materials (bulk, porous, micro- or nanoparticles) and a matrix for entrapment of ions to generate a gelled precursor which resulted in obtaining different material or same material with different size and morphology after heat treatment. The results obtained are also in agreement with other phosphate group reported in literature [15,16]. In this work, we report for the first time one step thermal synthesis of floral-like microarchitectures of binary cobalt iron cyclotetraphosphate $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ by solid state reaction from cobalt carbonate, iron metal and phosphoric acid without organic media agent (or solvent). The different preparation routes of the CoFeP_2O_7 between this work and our previous report [14] affect the differences of some physical and chemical properties such as morphology, particle size

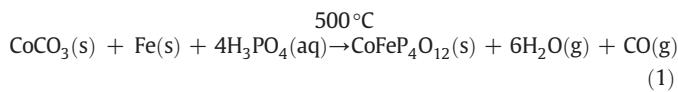
* Corresponding author. King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 17/1 M. 6 Pha Thiew District, Chumphon, 86160, Thailand. Tel.: +66 7750 6422x4565; fax: +66 7750 6410.

E-mail addresses: kbbanjon@gmail.com, kbbanjon@kmitl.ac.th (B. Boonchom).

and magnetic behavior. The synthesized sample was characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscope (SEM) and vibrating sample magnetometer (VSM) techniques.

2. Experimental

All the reagents used in this study were of A.R. grade. A binary cobalt iron cyclotetraphosphate $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ was prepared at laboratory temperature. In typical procedure, CoCO_3 and Fe (complexometric) were mixed together with mole ratio of 1.0:1.0 and then was ground for 10 min. Subsequently, 5 mL of 70 % H_3PO_4 (86.4 % w/w H_3PO_4 dissolved in DI water) was added slowly to the mixed solid with mechanically stirring at ambient temperature (10 min). Then, the mixed solution was evaporated by heating in the furnace at 500 °C for 2 h. The obtained gray pink precursor was crushed into powder and was washed repeatedly by DI water until no PO_4^{3-} was detected. Finally, the powder was washed again for several times with methanol and dried at room temperature. The reaction equation can be expressed as:



The cobalt and iron contents of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ were determined by dissolving in 0.0126 M hydrochloric acid using atomic absorption spectrophotometry (AAS, Perkin Elmer, Analyst100). The phosphorus content was determined by colorimetric analysis of the molybdo-phosphate complex. X-ray powder diffraction (XRD) was carried out by a Phillips PW3040 X-ray diffractometer (The Netherland) utilizing $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) at 40 kV/200 mA. The Scherrer method was used to evaluate the crystallite size [17]. The room-temperature FTIR spectrum in the range of 4000–370 cm^{-1} was recorded by a Perkin Elmer Spectrum GX FTIR/FT-Raman spectrometer with 8 scans and the resolution of 4 cm^{-1} using KBr pellets. The morphology was examined with SEM picture by LEO SEM VP1450 scanning electron microscope. The magnetic property was examined at room temperature (20 °C) using a vibrating sample magnetometer (VSM 7403, Lake Shore, USA).

3. Results and discussion

3.1. Chemical analysis

The chemical analysis data showed that the cobalt, iron and phosphorus mass percentage were 13.58%, 12.92% and 28.75%, respectively. In other words, the molar ratio of $\text{Co}_{\text{total}}:\text{Fe}_{\text{total}}:\text{P}_{\text{total}}$ in the synthetic product is equal to 1.00:1.00:4.03, which indicates that the general formula would be $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$.

3.2. X-ray powder diffraction

XRD was used to characterize the phase the crystallographic structure of the product (Fig. 1). The XRD pattern of as prepared floral-like $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ is similar to that of non-uniform particle $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ reported by our previous work [14] but the intensities are slightly different. The lower and higher intensities of XRD peaks indicate the differences of crystallization or amorphous phase as well as particle sizes of these materials. In the hypothesis of isostructural, the spectrum peaks for the systems of binary cobalt iron cyclotetraphosphate (solid solution) and single metal cyclotetraphosphate ($\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{M} = \text{Co}$ and Fe) are quite similar because of the equivalent electronic charges and the close radii of cations. Consequently, all the diffraction peaks in the figure are found to be in agreement with monoclinic $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (PDF no. 842208 for $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ and PDF no. 782285 for $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$), space group $\text{C}2/\text{c}$ ($Z = 4$). No characteristic peaks of other impurities (CoCO_3 or Fe) were observed,

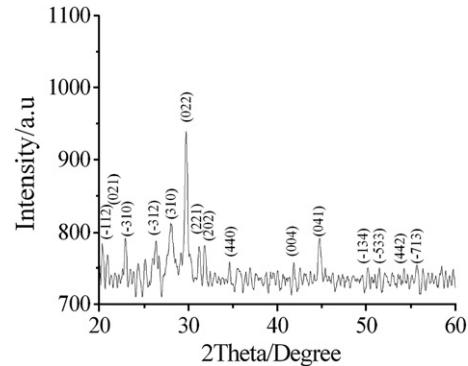


Fig. 1. XRD pattern of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$.

and all the reflections could be indexed to the pure monoclinic phase of binary cobalt iron cyclotetraphosphate $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. From XRD analysis (Fig. 1), it can conclude that the as prepared floral-like $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ is solid solution, not a mixture of the individual phases and isostructural with the single metal $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Co}$ and Fe). According to the Scherrer formula: $D = K\lambda/(\beta \cos \theta)$, where D is particle diameter, $K = 0.89$ (the Scherrer constant), $\lambda = 0.15406$ (wavelength of the X-ray used), β is the width of line at the half-maximum intensity and θ is the corresponding angle. The average crystallite size of product is estimated from the strongest three diffraction peaks below 40° for 2θ and found to be 49 ± 20 nm. This crystallite size of the prepared $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ in this work is smaller than that obtained from our previous work (65 ± 24 nm) [14] but it is larger than those for the single metal compounds (40 ± 10 nm for $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ and 29 ± 6 159 nm for $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) in our previous studies [9–11]. The lattice parameters calculated from the XRD spectra are $a = 11.89(0)$, $b = 8.33(0)$, $c = 10.15(0)$ Å and $\beta = 119.09(0)^\circ$, which are close to those of the standard data file (from PDF no. 842208 for $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ and PDF no. 782285 for $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) and the literature [9–11,14].

3.3. FTIR spectroscopy

The $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ structure is characterized by a three-dimensional framework with MO_6 ($\text{M} = \text{Co}$ or Fe) polyhedral linked with P_4O_{12} rings by $\text{M}-\text{O}-\text{P}$. The basic structure unit is the centrosymmetric cyclotetraphosphate ring P_4O_{12} and therefore vibrational modes can consider it as made up of the $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ anion. The vibrational modes of $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ion observed in the frequency range of 370–1400 cm^{-1} are assigned according to the literature (Fig. 2) [18–20]. The many peaks split in these regions indicate the different strength of the bond between cations ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$ and Fe^{2+}) and anion ($\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$), which confirm the inserting different cations in the skeletal as well as the formation of binary cobalt iron cyclotetraphosphate. The anion contains the PO_2^{2-} radical and the $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ bridge which differ in their bond strength. As the $\text{P}-\text{O}$ bond strength in the PO_2^{2-} radical is stronger than in the $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ bridge, the

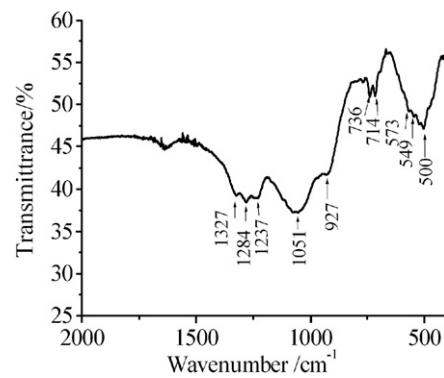


Fig. 2. FTIR spectrum of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$.

stretching frequencies of the PO_2^{2-} radical are expected to be higher than those in the P–O–P bridge. The P–O bonds in the PO_2^{2-} radical show its asymmetric and symmetric stretching frequencies around 1327–1237 and 1150–1000 cm^{-1} , respectively. The asymmetric and symmetric stretching frequencies of the P–O–P bridge are observed in the regions of 1000–900 and 800–700 cm^{-1} , respectively. The symmetric P–O–P bridge stretching modes occur at 736 and 714 cm^{-1} . These observed bands are known to be the most striking feature of cyclotetraphosphate spectra, along with the presence of the $\nu_{\text{as}}\text{OPO}_2^{2-}$ band. From X-ray diffraction data [12], it was shown that the crystal structure is monoclinic (space group C2/c) with a cyclic structure of the $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ anion. This has been confirmed by the FTIR measurements. The bending modes are expected in the area 600–400 cm^{-1} (PO_2^{2-} radical) and 400–370 cm^{-1} (P–O–P bridge). The metal–O stretching usually appears in the bending mode region as the bending modes of the P–O–P bridge and absorption bands associated with these vibrations are usually very weak. The weak FTIR band at 400 cm^{-1} is probably due to metal–O stretching mode.

3.4. Scanning electron microscopy

SEM micrograph of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ sample is shown in Fig. 3. It can be seen that the sample is composed of floral-like structures. There is soft agglomeration phenomenon among the particles of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$, which is attributed that the strong absorption of each other exists among particles with the layered structure compound. The floral-like morphology consists of similar petal-like flakes growing radically from the centre as can be observed under a higher magnification (inset). The different morphologies between the single metal compounds ($\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{M} = \text{Co}$ or Fe) and the binary $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ indicate the presence of Co ions in substitution position of Fe ions, which confirms the formation of binary cobalt iron cyclotetraphosphate $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. The result of SEM experiment indicates that the grain sizes of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ are not consistent with the crystallite sizes in the XRD analysis indicating the influence of media agents on particle nucleation and growth mechanisms. In addition, the floral-like morphology of the prepared $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ in this work is different from the non-uniform particles of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ reported in our previous work [14]. These results indicate that the medium reagents for precipitation have the strong effect on the morphology of binary metal cyclotetraphosphate and are also in agreement with other reported other phosphate groups [12–15].

3.5. VSM magnetometer

The room-temperature magnetization curves of the floral-like microparticle $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ displays typical superparamagnetic behavior (Fig. 4). This curve is typical superparamagnetic behavior without any

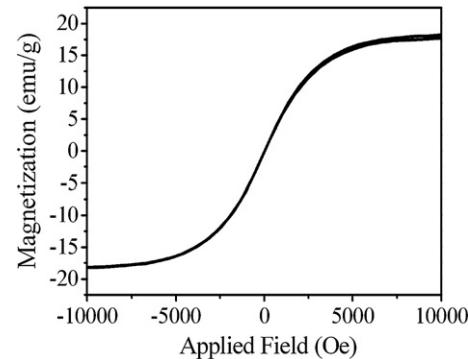


Fig. 4. The specific magnetization of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ as a function of field, measured at 20 °C.

hysteresis in the field range of $\pm 10,000$ Oe. Specific saturated magnetization (M_s) value of the floral-like microparticle $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (18.202 emu/g) in this work is higher than that of non-uniform microparticle $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (14.243 emu/g) reported in our previous work [14] because of their small size. The result is lower than the saturated magnetization for Fe_3O_4 nanoparticles (in a range of 30–50 emu/g) [21,22]. It is seen that magnetization of the prepared $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ is lower than that of $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (85.01 emu/g) but markedly distinct from the diamagnetic properties of $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [9,10]. This result indicates that the presence of Co ions in substitution position of Fe ions has the strong effect on the magnetic behavior of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. This study demonstrates that the floral-like microparticle $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ is truly superparamagnetic, which is a unique feature of magnetic materials. This material may be used in modern technologies including magnetic resonance imaging contrast agents, data lifetime in high density information storage, ferrofluid technology, and magnetocaloric refrigeration [21–25].

4. Conclusions

Floral-like microparticle $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ was successfully synthesized by solid state route from cobalt carbonate, iron metal and phosphoric acid at 500 °C. The floral-like morphology and higher magnetization value of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ in this work are different from those obtained from other works indicating that this may be caused by the media agents. The morphology of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ shows floral-like crystals, as revealed by SEM data. The synthesized powder is polycrystalline, having crystallite size of 49 ± 20 nm for $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$, as estimated by XRD. The synthesized $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ is superparamagnetic, having no hysteresis loop in the range of $-10,000 \text{ Oe} < H < 10,000 \text{ Oe}$ with the specific magnetization of 18.202 emu/g at 10 kOe. The results obtained are necessary for elaboration of technology to produce the cyclotetraphosphate of transition metals, which may be useful for potentially applications as catalytic, ceramic and the biomedical materials etc.

Acknowledgements

This work is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE): Research Grant for New Scholar and the National Nanotechnology Center (NANOTEC) NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand.

References

- [1] H.N. Lim, A. Kassim, N.M. Huang, P.S. Khiewc, W.S. Chiu, Three-dimensional flower-like brushite crystals prepared from high internal phase emulsion for drug delivery application, *Colloids Surf., A* 345 (2009) 211–218.
- [2] F.-H. Lin, C.-J. Liao, K.-S. Chen, J.-S. Sun, C.-P. Lin, Petal-like apatite formed on the surface of tricalcium phosphate ceramic after soaking in distilled water, *Biomaterials* 22 (2001) 2981–2992.
- [3] L. Hong, Q. Li, H. Lin, Y. Li, Synthesis of flower-like silver nanoarchitectures at room temperature, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1201–1204.

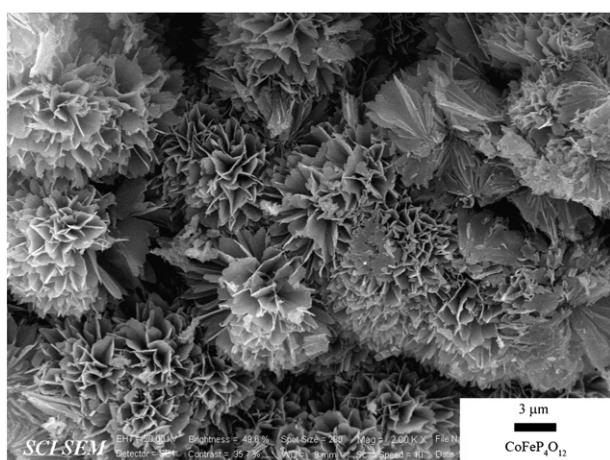


Fig. 3. SEM micrograph of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$.

[4] M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Topics in Phosphate Chemistry*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1996.

[5] M. Trojan, P. Šulcová, Binary Cu(II)–Mn(II) cyclo-tetraphosphates, *Dyes Pigm.* 47 (2000) 291–294.

[6] M. Trojan, P. Šulcová, P. Mošner, The synthesis of binary zinc(II)–nickel(II)cyclo-tetraphosphates as new special pigments, *Dyes Pigm.* 44 (2000) 161–164.

[7] M. Trojan, Binary cyclotetraphosphates $Zn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$ as new special pigments, *Dyes Pigm.* 13 (2000) 1–10.

[8] M. Trojan, D. Brandová, A study of the thermal preparation of $c\text{-Cd}_{4/3}Ca_{2/3}P_4O_{12}$, *Thermochim. Acta* 160 (1990) 349–359.

[9] B. Boonchom, S. Maensiri, S. Youngme, C. Danvirutai, A simple synthesis and room temperature magnetic properties of new binary $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot xH_2O$ obtained from a rapid co-precipitation at ambient temperature, *Solid State Sci.* 11 (2009) 485–490.

[10] B. Boonchom, C. Danvirutai, Synthesis of $MnNiP_2O_7$ and nonisothermal decomposition kinetics of a new binary $Mn_{0.5}Ni_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ precursor obtained from a rapid coprecipitation at ambient temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5976–5981.

[11] B. Boonchom, C. Danvirutai, S. Youngme, A rapid co-precipitation and nonisothermal decomposition kinetics of new binary $Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, *Solid State Sci.* 10 (2008) 129–136.

[12] M. Bagieu-Beucher, M. Gondrand, M. Perroux, High-pressure study of tetrametaphosphates of the $M_2P_4O_{12}$ type (M=Ni, Mg, Cu, Co, Fe, Mn, Cd). Crystallographic data on all $M_2P_4O_{12}$ compounds, *J. Solid State Chem.* 19 (1976) 353–357.

[13] B. Boonchom, N. Phuvongpha, Synthesis of new binary cobalt iron pyrophosphate $CoFeP_2O_7$, *Mater. Lett.* 63 (2009) 1709–1711.

[14] B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweeert, N. Vittayakorn, A simple route to synthesize new binary cobalt iron cycloletraphosphate $CoFeP_4O_{12}$ using aqueous and acetone media, *J. Alloys Compd.* 486 (2009) 689–692.

[15] S. Scaccia, M. Carewska, A. Di Bartolomeo, P.P. Prosini, Thermoanalytical investigation of nanocrystalline iron (II) phosphate obtained by spontaneous precipitation from aqueous solutions, *Thermochim. Acta* 397 (2003) 135–141.

[16] S. Scaccia, M. Carewska, P.P. Prosini, Thermoanalytical study of iron(III) phosphate obtained by homogeneous precipitation from different media, *Thermochim. Acta* 413 (2004) 81–86.

[17] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed Addison-Wesley Publishing, 1977.

[18] V. Ramakrishnan, G. Aruldas, Vibrational spectra of Cu(II) and Co(II) tetrametaphosphates, *Infrared Phys.* 25 (1985) 665–670.

[19] E.J. Baran, R.C. Mercader, A. Massaferro, E. Kremer, Vibrational and ^{57}Fe -Mössbauer spectra of some mixed cation diphosphates of the type $M^{II}\text{Fe}^{III}_2(P_2O_7)_2$, *Spectrochim. Acta* 60 (2004) 1001–1005.

[20] E.H. Soumhi, I. Saadoune, A. Driss, A new organic-cation cyclotetraphosphate $C10H28N4P4O12 \cdot 4H_2O$: crystal structure, thermal analysis, and vibrational spectra, *J. Solid State Chem.* 156 (2001) 364–369.

[21] A.K. Gupta, M. Gupta, Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomaterials* 26 (2005) 3995–4021.

[22] C. Yang, J. Xing, Y. Guan, J. Liu, H. Liu, Synthesis and characterization of superparamagnetic iron nanocomposites by hydrazine reduction, *J. Alloys Compd.* 385 (2004) 283–287.

[23] S. Gyergyek, M. Huskić, D. Makovec, M. Drofenik, Superparamagnetic nanocomposites of iron oxide in a polymethyl methacrylate matrix synthesized by in situ polymerization, *Colloids Surf. A* 317 (2008) 49–55.

[24] H. Cao, J. He, L. Deng, X. Gao, Fabrication of cyclodextrin-functionalized superparamagnetic Fe_3O_4 /amino-silane core–shell nanoparticles via layer-by-layer method, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 7974–7980.

[25] X. Li, G. Wang, Low-temperature synthesis and growth of superparamagnetic $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ nanosized particles, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1276–1279.

Kinetics and Thermodynamics of the Formation of $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$

Banjong Boonchom*,†,‡ and Montree Thongkam‡

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 17/1 M.6 Pha Thiew District, Chumphon, 86160, Thailand, and Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

The kinetics and thermodynamics of dehydration and intermolecular polycondensation reactions of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ were studied under nonisothermal heating by thermogravimetry (TG). On the basis of three calculation procedures and 24 kinetic mechanism functions, kinetic triplets (E , A , kinetic model) using the Arrhenius equation were calculated for both processes. The comparison of the results obtained with these calculation procedures show a strong dependence on the selection of the mechanism function for the process. The thermodynamic functions (ΔH^* , C_p , ΔG^* , and ΔS^*) of both reactions are calculated from differential scanning calorimetry (DSC) experiments. Kinetic and thermodynamic results indicate that the polycondensation step has a lower rate and is a stronger reaction than the dehydration step and corresponds to the breaking of the strong hydrogen-bonded P–OH group, in connection with the polycondensation reaction, which confirms that the decomposition product (manganese iron cyclotetraphosphate, $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$) was obtained.

Introduction

The cyclotetraphosphates of some bivalent metals are relatively stable compounds, both thermally and chemically.^{1–5} This phosphate group exhibits properties of color anticorrosion ability and luminescence which allow their application as special inorganic pigments.^{6–9} Additionally, they are a good source for macro- (P) and micronutrient (Ca, Mg, Fe, Mn, Co, Ni) fertilizers due to their solubility in soils. They are formed by the calcination of dihydrogenphosphates of bivalent metals or by the calcination of a mixture containing phosphorus and bivalent metal components in the corresponding ratio.^{9–12} A number of papers have dealt with the use of thermal analysis (TA) under quasi-isothermal, quasi-isobaric conditions to follow the dehydration reactions of some binary metal dihydrogenphosphate hydrates.^{13–15} So far, however, no report has appeared on the application of kinetic and thermodynamic methods to the investigation of the important condensation products, cyclotetraphosphates. The presence of water molecules of binary dihydrogenphosphate hydrates influences the intermolecular interactions (affecting the internal energy and enthalpy) as well as the crystalline disorder (entropy) and, hence, influences the free energy, thermodynamic activity, solubility, stability, and electrochemical and catalytic activity.^{16–20} Studies on the thermodynamics, mechanisms, and kinetics of solid-state reactions are a challenging and difficult task with complexity resulting from a great variety of factors with diverse effects such as reconstruction of solid state crystal lattices, formation and growth of new crystallization nuclei, diffusion of gaseous reagents or reaction products, materials heat conductance, and static or dynamic character of the environment, physical state of the reagents—dispersity, layer thickness, specific area and porosity, type, amount, and distribution of the active centers

on solid state surface, etc.^{19–22} The results obtained from such studies can be directly applied in materials science for the preparation of various metals and alloys, cements, ceramics, glasses, enamels, glazes, polymers, and composite materials.^{21–25}

The aim of the present paper is to study the kinetic and thermodynamic parameters of the formation of $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ from the decomposition of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and was followed using differential thermal analysis–thermogravimetry (TG/DTG/DTA), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray powder diffraction (XRD), and Fourier transform-infrared (FT-IR) spectroscopy. This work seeks to characterize the thermal decomposition processes of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in relation to its thermodynamic (ΔH^* , C_p , ΔS^* , ΔG^*) and kinetic (E , A , mechanism and model) properties, which are discussed for the first time.

Experimental Section

The starting binary dihydrogenphosphate hydrate $\text{Mn}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (white–gray powder) was prepared in our laboratory from the $\text{Fe}(\text{c})\text{–Mn}(\text{c})\text{–H}_3\text{PO}_4$ system in a water–acetone medium at ambient temperature.²⁵ The qualities of the starting reactant and decomposition product were confirmed by atomic absorption spectroscopy (AAS, Perkin-Elmer, Analyst100), FTIR spectrophotometry (a Perkin-Elmer Spectrum GX FT-IR/FT-Raman spectrometer), X-ray diffraction analysis (a D8 Advanced powder diffractometer, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany), and scanning electron microscopy.²⁵ Thermal analysis measurements (thermogravimetry, TG; differential thermogravimetry, DTG; and differential thermal analysis, DTA) were carried out by a Pyris Diamond Perkin-Elmer apparatus by increasing the temperature from (323 to 673) K with calcined $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder as the standard reference. The experiments were performed in static air, at heating rates of (5, 10, 15, and 20) $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$. The sample mass was between (6.0 and 10.0) mg and placed into an alumina crucible without pressing. Differential scanning calorimetry was carried out for samples [(5 to 10) mg] in aluminum crucibles, over the temperature

* Corresponding author. Tel.: +66-7750-6422 ext 4565. Fax: +66-7750-6410. E-mail address: kbbanjon@kmitl.ac.th.

† King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus.

‡ Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.

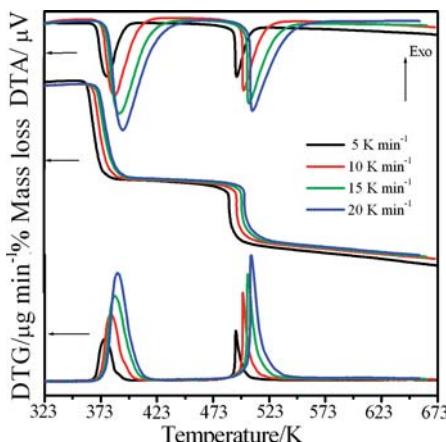
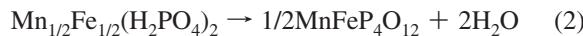
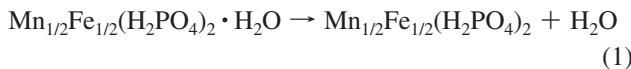


Figure 1. TG-DTG-DTA curves of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at different heating rates of (5, 10, 15, and 20) $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ in dynamic dry air.

range of (303 to 823) K using differential scanning calorimetry (DSC) (Perkin-Elmer Pyris One). The heating rate employed was $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Results and Discussion

Sample Characterization. Figure 1 shows the TG-DTG-DTA curves of the thermal decomposition of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at four heating rates. TG curves of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ show two clearly distinguishable mass loss stages in the range of (323 to 673) K. The two peaks in the DTG and DTA curves closely correspond to the mass loss observed on the TG trace. All TG-DTG-DTA curves are approximately the same shape, which indicates that the mass loss is independent of the heating rate. However, two decomposition stages were shifted toward higher temperatures when the heating rates increase. The eliminations of water are observed in two areas: (373 to 423) K and (473 to 673) K. The average corresponding observed mass losses of the four TG curves are (9.76 and 9.63) % by mass, which correspond to (1.50 and 1.48) mol of water, respectively. The total mass loss is 19.39 % (2.98 mol H_2O), which is in agreement with those reported for other binary dihydrogenphosphate dihydrates in the literature ($1 < \text{mole of water} < 4$).^{11–14,25–27} The retained mass is about 80.64 % for all heating rates, compatible with the value expected for the formation of $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$, which was verified by XRD measurement. The decomposition reactions of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ are complex processes, which involve the dehydration of the coordinated water molecules (1 mol H_2O) and an intramolecular dehydration of the protonated phosphate groups (2 mol H_2O) as shown in eqs 1 and 2



An intermediate compound (acid polyphosphate, $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) has been registered. The decomposed processes and the presented intermediates were similarly observed with other binary dihydrogen phosphates.^{11–14,25} Manganese iron cyclotetraphosphate $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ was found to be the product of thermal decomposition at $T > 550$ K. To gain the complete decomposed $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a sample of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was heated in a furnace at 573 K for 2 h.

The DSC curve of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figure 2) shows two endothermic peaks at (409 and 511) K (onset peak at (400, 506) K) which are due to the dehydration and the polyconden-

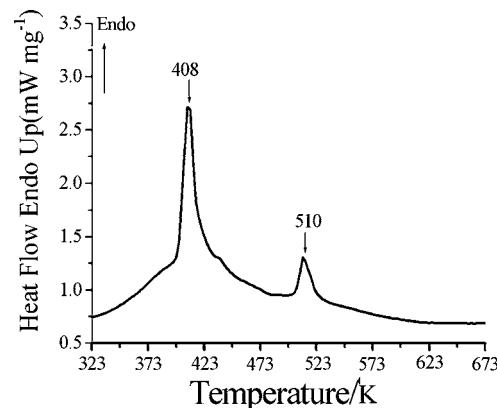


Figure 2. DSC curve of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at the heating rates of 10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ in N_2 atmosphere.

Table 1. Values of Thermodynamic Parameters for Two Decomposition Steps of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Calculated from DSC Data

parameter	dehydration	polycondensation
$T_1(\text{onset})/\text{K}$	399.89	505.79
T_p/K	409.44	511.57
$T_2(\text{end})/\text{K}$	415.99	518.32
$\Delta S^*/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	74.42	11.85
$C_p/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	1885.01	484.20
$\Delta H^*/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	30348.72	6066.98
$\Delta G^*/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	-121.04	4.35

sation reactions of this compound, respectively. The DSC peaks are in good agreement with DTG and DTA peaks as shown in Figure 1. According to the DSC curve, the heat of the dehydration and the polycondensation reactions can be calculated and are summarized in Table 1.

The XRD patterns of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and its dehydration product ($\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$) are shown in Figure 3. In the systems of binary manganese iron solid solutions and individual metal dihydrogenphosphate (or metal cyclotetraphosphate), the electric charges of cations are equivalent, and the radii of cations are close to each other, so the spectrum peaks are quite similar.^{11–14,25–27} Therefore, all detectable peaks are indexed as the $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ compounds with structure in standard data as PDF#350010 and PDF#380314, respectively. These results indicated that the two crystal structures are in the monoclinic system with space group $P2_1/n$ ($Z = 2$) for $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $C2/c$ ($Z = 4$) for $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$.²⁵

FT-IR spectra of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and its dehydration product ($\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$) are shown in Figure 4. Vibrational bands

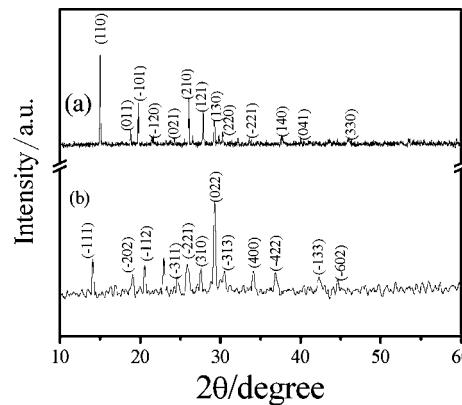


Figure 3. XRD patterns of (a) $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and (b) $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$.

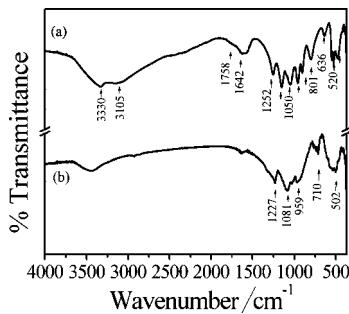


Figure 4. FT-IR spectra of (a) $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and (b) $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$.

are identified in relation to the crystal structure in terms of the fundamental vibrating units, namely, H_2PO_4^- and H_2O , for $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and the $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ ion for $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$, which are assigned according to the literature.^{25–28} Vibrational bands of the H_2PO_4^- ion are observed in the regions of (300 to 500, 700 to 900, 1160 to 900, 840 to 930, 1000 to 1200, and 2400 to 3300) cm^{-1} . These bands are assigned to the $\delta(\text{O}_2\text{PO}_2)$, $\gamma(\text{POH})$, $\delta(\text{POH})$, $\nu(\text{PO}_2(\text{H}_2))$, $\nu(\text{PO}_2)$, and $\nu(\text{OH})$ vibrations, respectively. The observed bands in the (1600 to 1700) cm^{-1} and (3000 to 3500) cm^{-1} regions are attributed to the water bending/C band and stretching vibrations/A band, respectively. Vibrational bands of the $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ ion are observed in the ranges of (350 to 1220, 1150 to 1100, 1080 to 950, and 780 to 400) cm^{-1} . These bands can be assigned to the $\nu_{\text{as}}(\text{OPO}^-)$, $\nu_{\text{s}}(\text{OPO}^-)$, $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$, and $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$ vibrations, respectively. The observation of a strong $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$ band is known to be the most striking feature of the cyclotetraphosphate spectra, along with the presence of the $\nu_{\text{as}}(\text{OPO}^-)$ band. From X-ray diffraction data,²⁷ it was shown that the crystal structure is monoclinic (space group $C2/c$) with a cyclic structure of the $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ anion, which was confirmed by the FTIR measurements.

Thermodynamics Parameters. Thermodynamic parameters, i.e., enthalpy change ($\Delta H^*/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), heat capacity ($C_p/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), entropy change ($\Delta S^*/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), and Gibbs energy change ($\Delta G^*/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), were calculated from the DSC experiment. The enthalpy change was calculated directly from the amount of heat change involved in each step per unit mass of the test sample. ΔH^* thus determined was implemented to calculate the specific heat capacity (C_p) using the following equation^{29–31}

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad (3)$$

where $\Delta T = T_2 - T_1$; T_1 is the temperature at which the DSC peak begins to depart the baseline; and T_2 is the temperature at which the peak lands.^{29,30} Subsequently, the changes of entropy (ΔS^*) and Gibbs energy (ΔG^*) were calculated using the following equations^{29–31}

$$\Delta S^* = 2.303 C_p \log \frac{T_2}{T_1} \quad (4)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T_p \Delta S^* \quad (5)$$

On the basis of the DSC data, the values of ΔH^* , ΔS^* , C_p , and ΔG^* for the activated complex formation from the reagent can be calculated according to eqs 3, 4, and 5 and are presented in Table 1.

The formation of the activated complex of the reagent reflects in a specific way the change of the entropy (ΔS^*). As can be seen from Table 1, the entropy of activation (ΔS^*) values for the first and second steps are positive. A positive entropy value indicates that the transition state is highly disordered compared

with the initial state. It means that the corresponding activated complexes have a lower degree of arrangement than the initial state. Since the decomposition of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ proceeds as two consecutive reactions, the formation of the second activated complex passed in situ. In terms of the theory of activated complexes (transition theory),^{31–35} a positive value of ΔS^* indicates a malleable activated complex that leads to a large number of degrees of freedom of rotation and vibration. The result may be interpreted as a “fast” stage. On the other hand, a negative value of ΔS^* indicates a highly ordered activated complex, and the degrees of freedom of rotation as well as of vibration are less than they are in the nonactivated complex. This result may indicate a “slow” stage.^{33–35} Therefore, the first and second steps of the thermal decomposition of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ may be interpreted as “fast” stages. On the other hand, the ΔS^* value observed for the polycondensation step was lower than that of the dehydration step, which is due to the necessity of more significant rearrangement in the $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ structure because the strength of the bond between cation and anion is predominantly ionic. According to our interpretation, in these cases the bonds would be strong (large values of E), and more rearrangement would be necessary (large absolute values of ΔS^*) to break them for the formation of the activated complex of the reagent. For the enthalpy ΔH^* , positive values are in good agreement with two endothermic effects in the DTA and DSC data. The negative and positive values of ΔG^* indicate spontaneous and nonspontaneous processes for the dehydration and polycondensation stages, respectively. The ΔG^* values indicate that the second step needs a higher-energy pathway than the first step. That means that the rate of the second step is lower than that of the first step of the dehydration and indicates that the second decomposition step occurs with more difficulty than the first decomposition step according to the breaking of the strong hydrogen-bonded P–OH group in this structure.

Kinetic Parameters. Kinetic analysis of heterogeneous solid-state reactions always starts with the general formula for the reaction:^{16–24} A (solid) \rightarrow B (solid) + C (gas). The kinetics of such reactions is described by various equations taking into account the special features of their mechanisms. The reaction can be expressed through the temperatures corresponding to fixed values of the extent of conversion ($\alpha = (m_i - m_t)/(m_i - m_f)$, where m_i , m_t , and m_f are the initial, current, and final sample mass, at moment time t) from experiments at different heating rates (β).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (6)$$

The temperature dependence of the rate constant k for the process is described by the Arrhenius equation

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7)$$

where A is the pre-exponential factor (s^{-1}); E is the apparent activation energy ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); T is the absolute temperature (K); and R is the gas constant ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Substitution of eq 7 in eq 6 gives

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha) \quad (8)$$

When the temperature increases at a constant rate

$$\frac{dT}{dt} = \beta = \text{const} \quad (9)$$

Therefore

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (10)$$

The conversion function $f(\alpha)$ for a solid-state reaction depends on the reaction mechanism. The solutions on the left-hand side integral depend on the explicit expression of the function $f(\alpha)$ and are denoted as $g(\alpha)$. The formal expressions of the functions $g(\alpha)$ depend on the conversion mechanism and its mathematical model. The latter usually represents the limiting stage of the reaction—the chemical reactions; random nucleation and nuclei growth; phase boundary reaction or diffusion. Algebraic expressions of functions of the most common reaction mechanisms operating in solid-state reactions are presented in the literature.^{17–20}

Several authors^{16–24} have suggested different ways to solve the right-hand side integral. The integral methods of the Coats–Redfern (CR),³⁶ the Madhysudanan–Krishnan–Ninan (MKN),³⁷ and the Tang et al. (TL)³⁸ have been predominantly and successfully used for studying the kinetics of dehydration and decomposition of different solid substances.^{16–24} For the present study, calculation procedures were based on the CR, MKN, and TL equations. Data from the TG curves in the decomposition range $0.1 < \alpha < 0.9$ were used to determine the kinetic parameters of the process in all used calculation procedures.

The Coats and Redfern (CR) equation³⁶

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E_\alpha}\right)\left(1 - \frac{2RT}{E_\alpha}\right) - \left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) \simeq \ln\left(\frac{AR}{\beta E_\alpha}\right) - \left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) \quad (11)$$

The Madhysudanan–Krishnan–Ninan (MKN) equation³⁷

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^{1.921503}} = \left[\ln \frac{AE}{\beta R} + 3.772050 - 1.921503 \ln E \right] - 0.120394 \frac{E}{T} \quad (12)$$

Tang et al. (TL) equation³⁸

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^{1.894661}} = \left[\ln \frac{AE}{\beta R} + 3.63504095 - 1.894661 \ln E \right] - 1.00145033 \frac{E}{RT} \quad (13)$$

These equations were used to estimate the most correct mechanism, i.e., $g(\alpha)$ and $f(\alpha)$ functions. The activation energy, pre-exponential factor, and the correlation coefficient can be calculated from the CR (eq 11), MKN (eq 12), and TL (eq 13) equations combined with 24 conversion functions (Table 2).^{16–20} Equations 10 to 12 imply that there are differences in the calculated values of the activation energy and pre-exponential factor A in the Arrhenius equation, even with the same $g(\alpha)$ function. The value of the coefficient of determination in the linear regression R^2 for eqs 11 to 13 was used as a criterion for

Table 2. Algebraic Expressions of Functions $g(\alpha)$ and $f(\alpha)$ and Their Corresponding Mechanism^{16–20}

no.	symbol	name of the function	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	rate-determination mechanism
1. Chemical Process of Mechanism Noninvoking Equations					
1	$F_{1/3}$	one-third order	$(3/2)(1 - \alpha)^{2/3}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	chemical reaction
2	$F_{3/4}$	three-quarters order	$4(1 - \alpha)^{3/4}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/4}]$	chemical reaction
3	$F_{3/2}$	one and a half order	$2(1 - \alpha)^{3/2}$	$[1 - (1 - \alpha)^{-1/2} - 1]$	chemical reaction
4	F_2	second order	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$	chemical reaction
5	F_n	n th-order kinetics ($n \pm 1$)	$(1 - \alpha)^n$	$[1 - (1 - \alpha)^{1-n}]/(1 - n)$	chemical reaction
2. Acceleratory Equations					
6	$P_{3/2}$	Mampel power law	$(2/3)\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$	nucleation
7	$P_{1/2}$	Mampel power law	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$	nucleation
8	$P_{1/3}$	Mampel power law	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$	nucleation
9	$P_{1/4}$	Mampel power law	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$	nucleation
3. Sigmoid Rate Equations or Random Nucleation and Subsequent Growth					
10	A_1, F_1	Avrami–Erofeev equation	$(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$	assumed random nucleation and its subsequent growth, $n = 1$
11	$A_{3/2}$	Avrami–Erofeev equation	$(3/2)(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	assumed random nucleation and its subsequent growth, $n = 1.5$
12	A_2	Avrami–Erofeev equation	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	assumed random nucleation and its subsequent growth, $n = 2$
13	A_3	Avrami–Erofeev equation	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	assumed random nucleation and its subsequent growth, $n = 3$
14	A_4	Avrami–Erofeev equation	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$	assumed random nucleation and its subsequent growth, $n = 4$
4. Deceleratory Rate Equations					
4.1 Phase Boundary Reaction					
15	R_1, F_0, P_1	Power law	$(1 - \alpha)^0$	α	one-dimensional advance of the reaction interface, power law or zero-order kinetics
16	$R_2, F_{1/2}$	Power law	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	contracting area (cylindrical symmetry) or one-half-order
17	$R_3, F_{2/3}$	Power law	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$[1 - \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	Contracting volume (spherical symmetry) or two-thirds order
4.2 Based on the Diffusion					
18	D_1	Parabola law ($\alpha = kt^{1/2}$)	$1/2\alpha$	α^2	One-dimension diffusion
19	D_2	Valensi equation	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$	Two-dimension diffusion
20	D_3	Jander equation	$(3/2)(1 - \alpha)^{2/3}/[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	Three-dimension diffusion
21	D_4	Ginstling–Brounstein equation	$(3/2)(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$[1 - (2/3)\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}]$	Three-dimension diffusion
22	D_5	Zhuravlev–Lesokhin–Tempelman equation	$(3/2)(1 - \alpha)^{4/3}/[1 - (1 - \alpha)^{-1/3}]$	$[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$	Three-dimension diffusion
23	D_6	Komatsu–Uemura or anti-Jander equation	$(3/2)(1 + \alpha)^{2/3}/[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]$	$[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2$	Three-dimension diffusion
24	D_7	Anti–Ginstling–Brounstein equation	$(3/2)/[(1 + \alpha)^{-1/3} - 1]$	$[1 + (2/3)\alpha - (1 + \alpha)^{2/3}]$	Three-dimension diffusion

Table 3. Values of Kinetic Parameters for Two Decomposition Steps of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ Calculated from TG Data using Different Methods

parameter	calculation procedure		
	CR	MKN	TL
kinetic model	Dehydration of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$		
R^2	$F_{3/2}$	$F_{3/2}$	$F_{3/2}$
$E/kJ \cdot mol^{-1}$	0.99652	0.99653	0.99654
A/min^{-1}	136.48	136.73	136.75
	$1.87 \cdot 10^{21}$	$2.01 \cdot 10^{21}$	$2.02 \cdot 10^{21}$
kinetic model	Deprotonated Hydrogen Phosphate of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2$		
R^2	D_5	D_5	D_5
$E/kJ \cdot mol^{-1}$	0.97495	0.97502	0.97505
A/min^{-1}	244.45	244.55	244.55
	$2.26 \cdot 10^{31}$	$4.00 \cdot 10^{31}$	$2.34 \cdot 10^{31}$

the estimation of the three calculating procedures aiming to find the most suitable one. For the calculations of the kinetic parameters, a computer program was developed for all the data manipulations.

At the constant condition of other parameters, the TG curves for dehydration and decomposition of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ in dynamic dry air at various heating rates [(5, 10, 15, and 20 $K \cdot min^{-1}$] are shown in Figure 1. According to the CR, MKN, and TL methods, the basic data of α and T collected from Figure 1 are illustrated in Table 3. These data were processed according to the three calculation procedures and the kinetic equations shown in Table 2, aiming to obtain a maximum value of the coefficient of determination R^2 (Table 3). As can see from Table 3, the possible conversion function of the dehydration reaction is $F_{3/2}$ (three-halves kinetic order), which has a higher coefficient of determination than the other functions. Thus, it can be stated that the mechanism function with integral $g(\alpha) = 2[(1 - \alpha)^{1/2} - 1]$ and differential form $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{3/2}$ belongs to the mechanism of chemical decomposition reaction (mechanism noninvoking equation). Concerning the second step of decomposition, the better coefficient of determination was obtained with mechanism function D_5 (Zhuravlev, Lesokin, Tempelman equation), which corresponds to three-dimensional diffusion with integral $g(\alpha) = [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$ and differential form $f(\alpha) = (3/2)(1 - \alpha)^{4/3}((1 - \alpha)^{-1/3} - 1)^{-1}$. The values of the correlation coefficient and kinetic triplets (E , A , kinetic model) obtained with the three equations were quite close which did give enough grounds to select the most suitable kinetic function model. These were considered enough to conclude that the kinetic triplet parameters of nonisothermal decomposition of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ can be reliably calculated with the correctly chosen $g(\alpha)$ function. However, the kinetic triplet parameters of the two decomposition processes are different. The dehydration reaction of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, however, is characterized by significantly lower values of E_a and A compared to the polycondensation reaction relative to the formation of an intermediary higher molecular mass compound. Similar tendency is observed in the kinetics of dehydration and decomposition of $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$.³⁹ When solid-state reactions of the same type occur, it was found that large values of A correspond to large values of E . The large E values are usually connected with the higher strength of the chemical bond (bonds) which is to be broken. The significantly lower values of E and A observed for thermal dehydration of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ compared to those of thermal decomposition of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2$ showed that the bond strength between H_2O molecules, cations, and anions was lower than that between cations (Mn^{2+} , Fe^{2+}) and anions ($H_2PO_4^-$ ion). This was confirmed from the higher temperature of the decomposition stage (Figure 1), which indicates that the presence of very strong hydrogen bonds of

$Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2$ is higher than that of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. The result is consistent with the TG/DTG/DTA (the true scheme 1 and 2) and DSC results, which explains the elimination of water molecules in crystallohydrate for the first step and the elimination of water molecules from dihydrogenphosphate ion for the second step. The big difference between the values of the pre-exponential factor A for the processes of dehydration and decomposition of the studied compound is interesting. The values of the pre-exponential factor A in the Arrhenius equation for solid phase reactions are expected to be quite wide ranged (6 or 7 orders of magnitude), even after the correction of the surface area effect.^{40,41} The empirical first-order pre-exponential factors may vary from (10^5 to 10^{18}) s^{-1} . The low factors will often indicate a surface reaction, but if the reactions are not dependent on the surface area, the low factor may indicate a “tight” complex. The high factors will usually indicate a “loose” complex. Even higher factors (after correction of the surface area) can be obtained if the complexes have free transition on the surface. Since the concentrations in solids are not controllable in many cases, it would be convenient if the magnitude of the pre-exponential gives an indication of the reaction molecularity. This appears to be true only for nonsurface-controlled actions having low ($<10^9 s^{-1}$) pre-exponential factors. On the basis of these reasons, the first and second steps of the thermal decomposition of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ may be interpreted as loose complexes. This may most likely occur on a surface where the complex extends itself from the surface and perhaps rotates parallel to the surface. For this unimolecular case, the complex is expected to expand in size and hence interact more intensely with its neighbors. On the basis of the results, the thermal analysis and kinetic and thermodynamic results are consistent and indicate the breaking bonds of water molecules and a true P—OH, in connection with the polycondensation reaction,^{11–14,39} which confirm that the decomposition product, manganese iron cyclotetraphosphate $MnFeP_4O_{12}$, was obtained.

Conclusions

On the basis of the studies carried out, the thermal decomposition of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ was found to occur in two processes: the dehydration and the deprotonated dihydrogenphosphate reactions. The dehydration reaction of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ involves the elimination of water molecules of crystallohydrate, while the deprotonated dihydrogenphosphate reaction of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2$ involves the breaking bond of a true P—OH and polycondensation reaction of phosphate groups. The parameters characterizing the kinetics and thermodynamics of two thermal transformation reactions of the studied compound were different because the nature of chemical units (cation, anion, and water molecules) exerts significant effects on electron density and, hence, on the strength of its bond to structure. On

the basis of correctly established values of the apparent activation energy, pre-exponential factor, and the changes of entropy, enthalpy, and Gibbs energy, certain conclusions can be made concerning the mechanisms and characteristics of the processes. The results can be applied to the production of $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$, which plays a large role in industrial applications.

Acknowledgment

The authors would like to thank the Chemistry Department, Khon Kaen University for facilities.

Literature Cited

- Trojan, M.; Šulcová, P.; Sýkorová, L. Thermal Analysis of Ba(II)-Sr(II) Cyclo-Tetraphosphates(V). *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *68*, 75.
- Trojan, M.; Šulcová, P. The Thermal Analysis of Binary Zn(II)-Sr(II) Cyclo-tetraphosphates. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, *60*, 215.
- Trojan, M.; Šulcová, P.; Mošner, P. The synthesis of binary zinc(II)-nickel(II) cyclo-tetraphosphates as new special pigments. *Dyes Pigm.* **2000**, *44*, 161.
- Trojan, M.; Palme, J. New colour compounds binary cyclo-tetraphosphates $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$. *Dyes Pigm.* **1993**, *22*, 173.
- Brandová, D.; Trojan, M.; Arnold, M.; Paulik, F. Thermal study of decomposition of $\text{Cu}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1990**, *36*, 677.
- Trojan, M.; Šulcová, P. Binary Cu(II)-Mn(II) cyclo-tetraphosphates. *Dyes Pigm.* **2000**, *47*, 291.
- Trojan, M.; Beneš, L. Binary cyclo-tetraphosphates $\text{Mg}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Mg}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$. *Mater. Res. Bull.* **2000**, *26*, 693.
- Trojan, M.; Brandová, D. A study of the thermal preparation of $\text{c-Cd}_{4/3}\text{Ca}_{2/3}\text{P}_4\text{O}_{12}$. *Thermochim. Acta* **1990**, *160*, 349.
- Gunsser, W.; Fruehauf, D.; Rohwer, K.; Zimmermann, A.; Wiedemann, A. Synthesis and magnetic properties of transition metal cyclotetraphosphates $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Cu}$). *J. Solid State Chem.* **1989**, *82*, 43.
- Samuskevich, V. V.; Lukyanchenko, O. A.; Samuskevich, L. N. Disproportionation of $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Crystals (Topochemical Particularities). *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 4791.
- Boonchom, B.; Youngme, S.; Danvirutai, C. A rapid co-precipitation and non-isothermal decomposition kinetics of new binary $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 129. and Reference therein.
- Boonchom, B.; Danvirutai, C. Rapid Coprecipitation and Non-Isothermal Decomposition Kinetics of New Binary $\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 2941.
- Brandová, D.; Trojan, M.; Paulik, F.; Paulik, J.; Arnold, M. Study of the thermal dehydration of $\text{Mn}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1990**, *36*, 881.
- Trojan, M.; Brandová, D. Study of thermal dehydration of $\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Thermochim. Acta* **1990**, *161*, 11.
- Trojan, M.; Palme, J.; Mazan, P. Binary cobalt(II)-copper(II) cyclo-tetraphosphates as new colour compounds. *Thermochim. Acta* **1990**, *224*, 177.
- Vlaev, L.; Nedelchev, N.; Gyurova, K.; Zagorcheva, M. A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *81*, 253.
- Vlase, T.; Vlase, G.; Birta, N.; Doca, N. Comparative results of kinetic data obtained with different methods for complex decomposition steps. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *88*, 631.
- Vlase, G.; Vlase, T.; Tudose, R.; Costișor, O.; Doca, N. Kinetic of decomposition of some complexes under non-isothermal conditions. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *88*, 637.
- Vlaev, L. T.; Georgieva, V. G.; Genieva, S. D. Products and kinetics of non-isothermal decomposition of vanadium(IV) oxide compounds. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *88*, 805.
- Vlaev, L. T.; Georgieva, V. G.; Gospodinov, G. G. Kinetics of isothermal decomposition of ZnSeO_3 and CdSeO_3 . *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *79*, 163.
- Vlaev, L. T.; Tavljeva, M. P. Structural and thermal studies on the solid products in the system $\text{MnSeO}_3\text{-SeO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *90*, 385.
- Chunxiu, G.; Yufang, S.; Donghua, C. Comparative method to evaluate reliable kinetic triplets of thermal decomposition reactions. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, *76*, 203.
- Boonchom, B.; Youngme, S.; Srithanratana, T.; Danvirutai, C. Synthesis of AlPO_4 and kinetics of thermal decomposition of $\text{AlPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -H₄ precursor. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, *91*, 551.
- Boonchom, B.; Danvirutai, C. Synthesis of MnNiP_2O_7 and Non-isothermal Decomposition Kinetics of a New Binary $\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ Precursor Obtained from a Rapid Coprecipitation at Ambient Temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *46*, 9071.
- Boonchom, B.; Maensiri, S.; Youngme, S.; Danvirutai, C. A simple synthesis and room temperature magnetic properties of new binary $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ obtained from a rapid co-precipitation at ambient temperature. *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 485.
- Koleva, V.; Mehandjiev, D./initials>. Characterization of $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn, Co, Ni}$) and their in situ thermal decomposition by magnetic measurements. *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 469.
- Koleva, V.; Effenberger, H. Crystal chemistry of $\text{M}[\text{PO}_2(\text{OH})_2]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compounds ($\text{M} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd}$): Structural investigation of the Ni, Zn and Cd salts. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 966, and references therein.
- Ramakrishnan, V.; Aruldas, G.; Bigotto, A. Vibrational spectra of Cu(II) and Co(II) tetrametaphosphates. *Infrared Phys.* **1985**, *25*, 665.
- Halawy, S. A.; Fouad, N. E.; Mohamed, M. A.; Zaki, M. I. Kinetic and Thermodynamic Parameters of the Decomposition of Chromium Chromate in Different Gas Atmospheres. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *82*, 671.
- Abu-Eittah, R. H.; ZaKi, N. G.; Mohamed, M. M. A.; Kamel, L. T. Kinetics and thermodynamic parameters of the thermal decomposition of bis(imipraminium)tetrachlorocuprate, bis(imipraminium)tetrachloromercurate and imipraminium reineckeate. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2006**, *77*, 1.
- Ma, H. X.; Song, J. R.; Zhao, F. Q.; Hu, R. Z.; Xiao, H. M. Nonisothermal Decomposition Kinetics and Computational studies on the Properties of 2,4,6,8-Tetranitro-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.1]nonan-3,7-dione (TNPDU). *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 8642.
- Head, C.; Smith, A. C. K. *Applied Physical Chemistry*; McMillan Press: London, 1982; p 473.
- Šesták, J. *J. Thermodynamical properties of solids*; Academia: Prague, 1984.
- Young, D. *Decomposition of solids*; Pergamon Press: Oxford, 1966.
- Turmanova, S.Ch.; Genieva, S. D.; Dimitrova, A. S.; Vlaev, L. T. Non-isothermal degradation kinetics of filled with rice husk ash polypropene composites. *Express Polym. Lett.* **2008**, *2*, 133.
- Coats, W.; Redfern, J. P. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature (London)* **1964**, *201*, 68.
- Madhysudanan, P. M.; Krishnan, K.; Ninan, K. N. New equations for kinetic analysis of non-isothermal reactions. *Thermochim. Acta* **1993**, *221*, 13.
- Tang, W.; Liu, Y.; Zang, H.; Wang, C. New approximate formula for Arrhenius temperature integral. *Thermochim. Acta* **2003**, *408*, 39.
- Boonchom, B. Kinetics and Thermodynamic Properties of the Thermal Decomposition of Manganese Dihydrogenphosphate Dihydrate. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1533.
- Cordes, H. M. Preexponential factors for solid-state thermal decomposition. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2185.
- Criado, J. M.; Pérez-Maqueda, L. A.; Sánchez-Jiménez, P. E. Dependence of the preexponential factor on temperature. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *82*, 671.

Received for review March 28, 2009. Accepted September 3, 2009. This work is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF) and the Commission on Higher Education (CHE): Research Grant for New Scholar and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Research (KMITL Research), Ministry of Education, Thailand.

JE900310M

One-step thermal synthesis of binary manganese iron cyclotetraphosphate $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$

Banjong Boonchom · Naratip Vittayakorn

Received: 3 August 2009 / Accepted: 30 November 2009 / Published online: 11 December 2009
© Springer Science+Business Media, LLC 2009

Abstract The manganese iron cyclotetraphosphate ($\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$) was synthesized through one-step thermal synthesis at 700 °C using the mixing of manganese and iron metals and phosphoric acid in the presence of water-acetone media. Both FTIR and XRD results indicate the cyclotetraphosphate ($\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$) structure and a pure monoclinic phase with space group $C2/c$ ($Z = 4$). The morphology and crystallite size for the $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ obtained from SEM data and X-ray line broadening show non-uniform particles and 30 ± 9 nm, respectively. The magnetic study of the synthesized $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ shows superparamagnetic behavior, which is important for specific application. Some physical properties of the synthesized $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ powder presented for the first time are comparable with those from individual $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ and Fe) and a binary metal compound as $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$.

Introduction

The metal(II) phosphates have considerable industrial interesting properties such as ceramics, catalysts, fluorescent materials, dielectrics, metal surface treatment agents, detergents, food additives, fuel cell materials, pigment, etc. [1–4]. Metal cyclotetraphosphates $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ and binary

metal cyclotetraphosphates $\text{M}_{2-x}\text{A}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ (M and $\text{A} = \text{Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, or Cu; } 0 < x < 2$), are isostructural, were examined for potential applications as special inorganic pigments [5, 6]. All these compounds have similar X-ray diffraction patterns and close unit cell parameters, which crystallize in monoclinic space group $C2/c$ ($Z = 4$) [7]. They were first described by Trojan et al. [6, 8, 9] and prepared by mixing starting materials, followed by calcination, crushing, and adjusting their color [9–11]. Many methods have been employed to synthesize single or binary metal cyclotetraphosphate, including two-step thermal method [6, 8, 9], hydrothermal synthesis [5], and the condensation of binary metal(II) dihydrogenphosphate hydrates ($\text{M}_{1-y}\text{A}_y(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ where $0 < y < 1$; $1 < n < 4$) [12, 13]. In our previous work, the $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ prepared by the calcinations of $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ at 500 °C uses several processes [12]. These previously reported methods were long time consuming (>5 h) with high temperature (800–1000 °C) and were the evolved toxic gases (NO_2 and CO_2). These works are of interest because it appears economically advantageous and environmentally friendly to substitute a portion of the divalent metal with a less costly divalent element, which influences many properties, for example, the color of pigments, thermally and chemically stable compounds [6, 8], anti-corrosion ability, and luminescence [8, 9, 14, 15]. However, it is relevant to synthesize binary cyclotetraphosphate and its solid solution because changing the metal ratio influences its useful properties.

Herein, we report for the first time the synthesis of a binary manganese iron cyclotetraphosphate, $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ by one-step thermal synthesis using solid state route of manganese and iron metals and phosphoric acid in water-acetone medium. This method is a simple, rapid, cost-effective, and environmental friendly route for synthesis of

B. Boonchom (✉)
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Chumphon Campus, 17/1 M. 6 Pha Thiew District, Chumphon
86160, Thailand
e-mail: kbbanjon@kmitl.ac.th

B. Boonchom · N. Vittayakorn
Advanced Materials Science Research Unit, Department
of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute
of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

$\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$, exhibiting the differences of some physical and chemical properties from those in our previously report [12, 16, 17]. The synthesized sample was characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscope (SEM), and a vibrating sample magnetometer (VSM) techniques.

Experimental

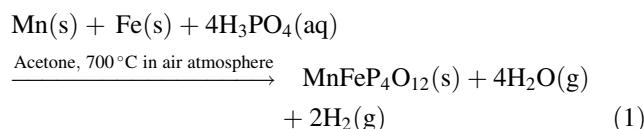
Reagent and apparatus

The starting reagents are Mn, Fe, H_3PO_4 , and acetone. All chemicals were of p.a. quality (Merck). As metal sources we use crystalline Mn and Fe metals since they display: (i) a moderate stability at storage (with respect to bond oxidation to Fe(II) and Mn(II) and dehydration, which ensures an exact stoichiometry in the final product; (ii) appearance of reducing gaseous products (H_2 , H_2O , CO, or CO_2) during the calcination process. The manganese and iron contents of $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ were determined by dissolving in 0.0126 M hydrochloric acid using atomic absorption spectrophotometry (AAS, Perkin Elmer, Analyst100). The phosphorus content was determined by colorimetric analysis. The room temperature FTIR spectrum was recorded in the range of 4000–370 cm^{-1} with 8 scans on a Perkin-Elmer Spectrum GX FT-IR/FT-Raman spectrometer with the resolution of 4 cm^{-1} using KBr pellets (KBr, spectroscopy grade, Merck). The structure and crystallite size of the product were studied by X-ray powder diffraction using a X-ray diffractometer (Phillips PW3040, The Netherlands) with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$). The Scherrer method was used to evaluate the crystallite size [18]. The morphology of the product was examined with scanning electron microscope using LEO SEM VP1450 after gold coating. The magnetic study of the product was examined at room temperature (20 °C) using a vibrating sample magnetometer (VSM 7403, Lake Shore, USA).

Preparation of manganese iron cyclotetraphosphate $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$

Typical procedure, 0.5494 g of Mn (c), 0.5584 g of Fe (c), and 10 mL acetone were put in a beaker with mechanical stirring. The mixture was added by 5 mL of 70% H_3PO_4 (86.4% w/w H_3PO_4 dissolved in DI water) with continuous stirring at ambient temperature (10 min). The reactant mixture was transferred to a crucible, which was heated in the furnace at 700 °C for 2 h in an air atmosphere. The obtained pale gray powder was crushed and washed repeatedly with water until no PO_4^{3-} was detected in filtrate. Then, the powder was washed again for several times

with methanol and dried at room temperature. The reaction equation can be expressed as:



Results and discussion

Chemical analysis of $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$

The chemical compositions of the synthesized $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ were analyzed according to the discussed methods. The data showed that manganese, iron, and phosphorus mass percentages were 14.55, 14.30, and 31.92 wt%, respectively. In other words, mole ratio of Mn:Fe:P in the synthetic product is equal to 1.03:1.00:4.02. This indicates that the general formula would be $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$.

XRD analysis of $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$

Figure 1 shows the XRD pattern of the product $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ obtained at 700 °C. The higher intensities of XRD peaks observed indicate crystallization as well as particle sizes of the product. On the basis of isostructural, XRD patterns of the individual $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (when $\text{M} = \text{Mn}$ and Fe) and the binary $\text{M}_{1-x}\text{A}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ are quite similar due to the electric charges of cations are equivalent, and the radii of cations are close to each other. Consequently, we can draw a conclusion that the synthesized $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ is solid solution and not a mixture of the individual ones. All the detectable peaks in the figure are found to be in agreement with monoclinic phase, space group $C2/c$ ($Z = 4$) from PDF card 380314 for $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ and PDF card 782285 for

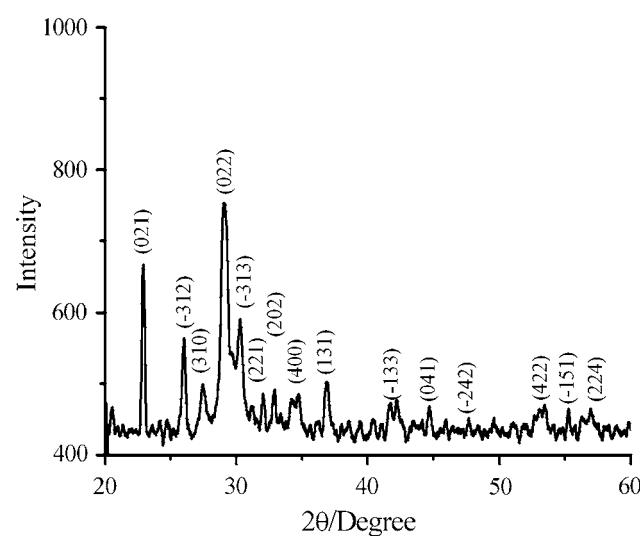


Fig. 1 XRD pattern of $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$

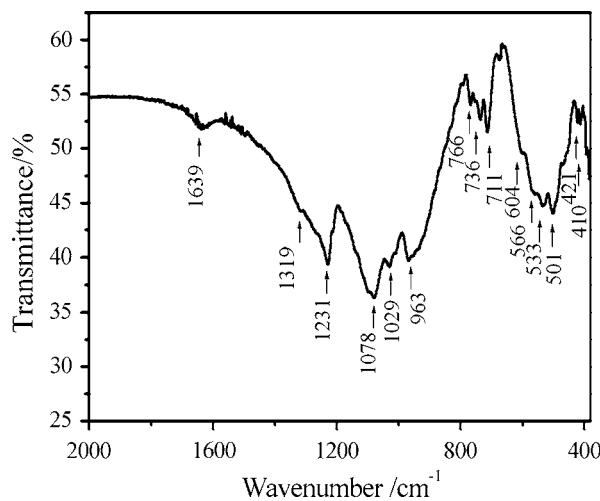
Table 1 Average particle size and lattice parameters of $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ calculated from XRD data

Compounds	Systems	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	Average crystallite size (nm)
$\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	PDF no 380314	11.88	8.588	10.137	119.21	–
	Ref. [16]	11.784(0)	8.913(4)	10.055(6)	119.95(3)	29 ± 9
$\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$	This work	12.02(0)	8.23(0)	10.57(0)	118.89(2)	30 ± 9
	Ref. [12]	12.02(8)	8.42(2)	10.10(4)	119.11(5)	69 ± 21
$\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	PDF no.782285	11.94	8.37	9.93	118.74	–
	Ref. [17]	12.80(0)	8.80(4)	10.56(0)	118.67(4)	29 ± 6

$\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ and the XRD pattern of the prepared sample is in agreement with that of $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$, obtained by the thermal transformation of $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ at 500 °C. According to the Scherrer formula: $D = 0.89\lambda/\beta\cos\theta$, where D is crystallite diameter, $\lambda = 0.15406$ nm (the wavelength of X-ray radiation), θ is the diffraction angle, and β is the full width at half maximum (FWHM) [18]. The crystallite size of the product are estimated from the strong peaks below 40° fro 2θ . The resulting crystallite size of the product is 30 ± 9 nm. The lattice parameters determined from the XRD spectra are very close to the standard data file (from PDF no. 380314 for $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ and PDF no. 782285 for $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ reported in the literature (Table 1) [12, 16, 17].

FT-IR spectroscopic analysis of $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$

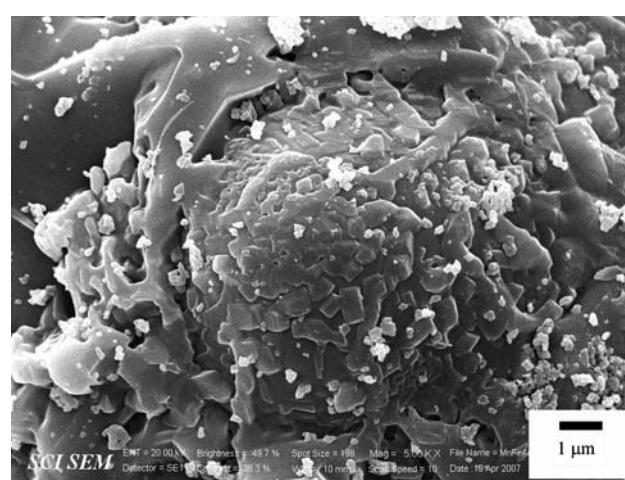
The FTIR spectrum of the product $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ is seen in Fig. 2. The crystal structure is a three-dimensional framework of MO_6 ($\text{M} = \text{Mn}$ or Fe) polyhedral linked with P_4O_{12} rings by $\text{M}-\text{O}-\text{P}$. The vibrational modes of $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ion observed in the frequency range of 370–1400 cm^{−1} are

**Fig. 2** FTIR spectrum of $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$

assigned according to the literature [16, 17, 19]. The strong band at 1226 cm^{−1} is due to the asymmetric stretching frequency of the PO_2^{2-} radical, while the bands at 1100–100 cm^{−1} to the symmetric stretching frequencies of the PO_2^{2-} radical. The bending modes are expected in the area 600–400 cm^{−1} (PO_2^{2-} radical) and 400–370 cm^{−1} (P–O–P bridge). The metal–O stretching usually appears in the bending mode region as the bending modes of the P–O–P bridge and absorption bands associated with these vibrations are usually very weak. One strong band at 970 cm^{−1} is assigned to the asymmetric of the P–O–P bridge. Three bands between 800 and 700 cm^{−1} are due to symmetric stretching frequencies of the P–O–P bridge. The observation of a strong $\nu_s\text{POP}$ band is known to be the most striking feature of cyclotetraphosphate spectra, along with the presence of the $\nu_{as}\text{OPO}^-$ band, which indicate the cyclic structure of the $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ anion. This FTIR result is consistent with X-ray diffraction data [5].

SEM analysis of $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$

Figure 3 shows the SEM micrograph of $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ product. The whole thermal transformation phase changed

**Fig. 3** SEM micrograph of $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$

particle shape and size of the product composed of a high agglomerate of non-uniform particles, which is not similar to those of $M_2P_4O_{12}$ ($M = Mn$ or Fe) (Fig. 3) and $MnFeP_4O_{12}$ obtained by thermal condensation of $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ in our previous studies [12, 16, 17]. The highly agglomerate of $MnFeP_4O_{12}$ powder is possibly caused by the process of the decomposition process in acetone medium. There is strong agglomeration phenomenon among the particles of $MnFeP_4O_{12}$, which is attributed that the each other absorption exists among particles with the layered structure compound. The SEM result indicates that the grain sizes of $MnFeP_4O_{12}$ are not consistent with the crystallite sizes in the XRD analysis because the exact particle nucleation and growth mechanisms are caused.

VSM magnetometer

Magnetization curve (M–H loop) for $MnFeP_4O_{12}$ powder obtained from room temperature VSM measurement is illustrated in Fig. 4. Magnetization did not reach saturation, even at maximum applied magnetic field in range of $\pm 10,000$ Oe, and no hysteresis was found, which indicated that the studied product is superparamagnetic [20]. Specific saturated magnetization (M_s) value (14.09 emu/g) for the studied $MnFeP_4O_{12}$ powder [12] is close to that of $CoFeP_4O_{12}$ (14.24 emu/g) [15]. But the superparamagnetic property for the studied compound is significantly different from the ferromagnetic properties for $Fe_2P_4O_{12}$ (85.01 emu/g) [17] and $MnFeP_4O_{12}$ (13.14 emu/g) [12] (obtained from thermal condensation of $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ at 500 °C) and the diamagnetic property for $Mn_2P_4O_{12}$ [16]. Compared with the M_s of Fe_3O_4 bulk (92 emu/g) and Fe_3O_4 nanoparticles (in a range of 30–50 emu/g), the M_s of

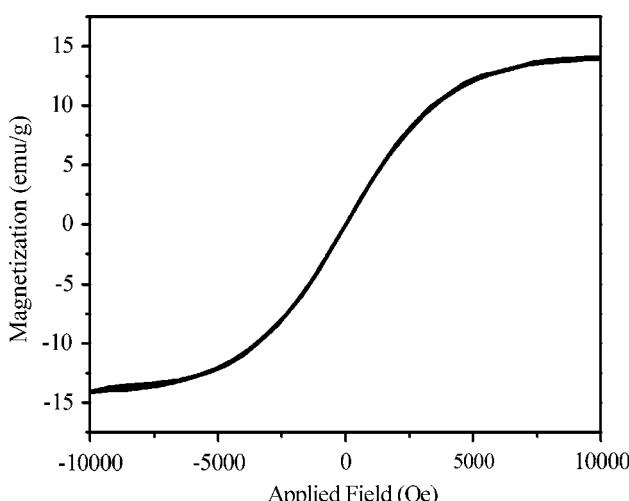


Fig. 4 The specific magnetization of $MnFeP_4O_{12}$ as a function of field, measured at 20 °C

$MnFeP_4O_{12}$ was lower, which might be attributed the nature of samples; crystal structure, shape, and particle size [21]. If $Mn(II)$ is inserted to $Fe_2P_4O_{12}$, the magnetism would decrease significantly, since the effective metal radius of $MnFeP_4O_{12}$ was different from its core radius of $Fe_2P_4O_{12}$. This result indicates that the different magnetic property of $MnFeP_4O_{12}$ is caused by the presence of Mn ions in substitution position of Fe ions in the skeleton. This study demonstrates that the synthesized $MnFeP_4O_{12}$ is truly superparamagnetic, which is a unique feature of magnetic materials. This material may be used in modern technologies including magnetic resonance imaging contrast agents, data lifetime in high density information storage, ferrofluid technology, and magnetocaloric refrigeration [19–21].

Conclusions

This research has successfully achieved a simple one-step thermal synthesis of a monoclinic binary $MnFeP_4O_{12}$ in the presence of water–acetone media. FTIR, XRD, SEM, and VSM results suggested the formation of a binary manganese iron cyclotetraphosphate $MnFeP_4O_{12}$. The FTIR and XRD data confirmed the most feature of cyclic polyphosphate anion, which indicated the dominant cyclotetraphosphate of $P_4O_{12}^{4-}$ anion. The morphology and crystallite size of $MnFeP_4O_{12}$ show a high agglomerate of non-uniform particles and polycrystalline having crystallite size of 30 ± 9 nm, as estimated by SEM and XRD, respectively. The magnetic analysis of the synthesized $MnFeP_4O_{12}$ shows superparamagnetic property, having no hysteresis loop in the range of $-10,000$ Oe $< H < 10,000$ Oe with the specific magnetization of 14.09 emu/g at 10 kOe. This research displays that the simple, cost-effective, rapid time consumption, and environmental friendly method is necessary for elaboration of technology and academic scientist to produce the cyclotetraphosphate of transition metals, which may be useful for potentially applications as super phosphate and micronutrient fertilizers, inorganic ceramic pigment, catalyst, fuel cell material and corrosion-proof compositions.

Acknowledgements This work is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE): Research Grant for New Scholar and the National Nanotechnology Center (NANOTEC) NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand.

References

1. Hu X, Yan S, Ma L, Wan G, Hu J (2009) Powder Technol 192:27
2. Amri M, Zouari N, Mhiri T, Daoud A, Gravereau P (2006) J Mol Struct 782:16
3. Trojan M, Šulcová P (2000) Dyes Pigments 47:291

4. Boonchom B, Danvirutai C (2008) *Ind Eng Chem Res* 47:5976
5. Gunsser W, Fruehauf D, Rohwer K, Zimmermann A, Wiedenmann A (1989) *J Solid State Chem* 82:43
6. Trojan M, Brandová D (1985) *Thermochim Acta* 88:415
7. Durif A (2005) *Solid State Sci* 7:760
8. Trojan M, Šulcová P (2000) *Thermochim Acta* 343:135
9. Trojan M, Šulcová P (2000) *J Therm Anal Calorim* 60:215
10. Arbi K, Ben Hassen-Chehimi D, Trabelsi-Ayadi M, Silvestre JP (2000) *Mater Res Bull* 35:1533
11. Naïli H, Ettis H, Mhiri T (2006) *J Alloys Compd* 424:400
12. Boonchom B, Maensiri S, Youngme S, Danvirutai C (2009) *Solid State Sci* 11:485
13. Trojan M, Brandová D (1990) *Thermochim Acta* 161:11
14. Averbuch-Pouchat MT, Durif A (1996) *Topics in phosphate Chemistry*. World Scientific, Singapore
15. Boonchom B, Thongkam M, Kongtaweeert S, Vittayakorn N (2009) *J Alloys Compd* 486:689
16. Boonchom B, Maensiri S, Youngme S, Danvirutai C (2008) *Mater Chem Phys* 109:404
17. Boonchom B, Maensiri S, Youngme S, Danvirutai C (2008) *Ind Eng Chem Res* 47:7642
18. Cullity BD (1977) *Elements of X-ray diffraction*, 2nd edn. Addison-Wesley Publishing, Massachusetts
19. Ramakrishnan V, Aruldas G (1985) *Infrared Phys* 25:665
20. Ma H, Qi X-r, Maitani Y, Nagai T (2007) *Int J Pharm* 333:177
21. Gupta AK, Gupta M (2005) *Biomaterials* 26:3995



A simple synthesis and characterization of binary $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its final decomposition product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$

Banjong Boonchom ^{a,b,*}, Chanaiporn Danvirutai ^c, Naratip Vittayakorn ^{b,d,e}

^a King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 17/1 M.6 Pha Thiew District, Chumphon 86160, Thailand

^b Advanced Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^c Department of Chemistry, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

^d Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^e College of KMITL Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 July 2009

Received in revised form

5 July 2010

Accepted 21 October 2010

Available online 29 October 2010

Keywords:

$\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$

Superparamagnetic behavior

Solid state method

Non-uniform particles

ABSTRACT

This paper reports the synthesis of binary $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by a simple, rapid and cost-effective method using CoCO_3 –Fe(c)– H_3PO_4 system in water–acetone media at ambient temperature. Thermal transformation of the synthesized powder was investigated by TG/DTG/DTA and DSC techniques, which indicate that its final decomposed product was a binary cobalt iron cyclo-tetratraphosphate $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. The FTIR and XRD results of the synthesized $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the decomposed $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ indicate the pure monoclinic phases with space group $\text{P}2_1/n$ and $\text{C}2/c$, respectively. The morphologies of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ powders appear non-uniform particle shapes and high agglomerates, which are different from the cases of the single compounds $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (where $\text{M} = \text{Co, Fe}$). The magnetic properties of the studied compounds are superparamagnetic behaviors, which are important for specific applications. The physical properties of the studied powders are comparable with those reported in our previous study, affected by medium and condition of preparation method.

© 2010 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

Binary metal phosphates with the general formula $\text{M}'_x\text{M}''_{1-x}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M' or $\text{M}'' = \text{Mg, Ca, Ba, Mn, Co, Ni, Fe, Zn}$; $x = 0-1$; $n = 1-4$) have the incremented use in order to supply the demands of high modern technology [1–3]. This phosphate group is transformed to the corresponding binary metal(II) cyclo-tetratraphosphate group $\text{M}'_y\text{M}''_{2-y}\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($y = 0-2$) in the reactions of dehydration and deprotonation of dihydrogenphosphate groups at higher temperatures [4–6]. Both $\text{M}'_x\text{M}''_{1-x}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}'_y\text{M}''_{2-y}\text{P}_4\text{O}_{12}$ compounds are isostructural with the single metal dihydrogenphosphate ($\text{M}'(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) and single metal(II) cyclo-tetratraphosphate ($\text{M}'_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) groups, respectively [8–10]. Consequently, they have similar X-ray diffraction patterns and close unit cell parameters, which crystallize in monoclinic space group $\text{P}2_1/n$ ($Z = 2$) for the dihydrogenphosphate group and $\text{C}2/c$ ($Z = 4$) for cyclo-tetratraphosphate group. Both binary metal phosphate groups can be used in a wide range of applications: catalysts and adsorbents,

ion-exchange materials, solid electrolytes for batteries, in linear and non-linear optical components, chelating agents, tooth powder and doughs, artificial teeth and bones, corrosion-resistant coating, sewage purifying agents, glass-ceramics, refractories, fire extinguishers, cements, soap powder, biomaterials and implants, forages for animals, superionic conductors, piezo- and ferroelectrics, gas and moisture sensors, magnets, phosphors, detergents and high-quality fertilizers [1,4,5,11,12]. Therefore, the design, synthesis and characterization of the field of these phosphates have been very active during the twentieth century. However, the development of the chemistry of these phosphates was very slow, spreading along almost a century. So far, there were reports on the synthesis, the thermal analysis (TA) under quasi-isothermal and quasi-isobaric conditions of binary metal(II) dihydrogenphosphate hydrates $\text{M}'_x\text{M}''_{1-x}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M' or $\text{M}'' = \text{Mg, Ca, Ba, Mn, Co, Ni, Fe, Zn}$; $x = 0-1$; $n = 1-4$) [1,4,5,8–12]. Recently, Viter and Nagornyi [13], Antraptseva et al. [4] and Koleva and Mehandjiev [12,14] reported the synthesis at low temperature (40–80 °C) with long time consumption (2–90 days) of $\text{M}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg, Mn, Co, Zn}$), $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co, Ni, Mn, Fe}$), respectively. Most recently, our research group reported the rapid synthesis (10–20 min) of $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_{1-x}\text{A}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M and $\text{A} = \text{Ca, Mn, Fe, Cu, Co}$) at ambient

* Corresponding author. King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 17/1 M.6 Pha Thiew District, Chumphon 86160, Thailand. Tel.: +66 7750 6422x4565; fax: +66 7750 6410.

E-mail address: kbanjon@kmit.ac.th (B. Boonchom).

temperature [1,2,15,16]. However, it is obstacle to synthesize binary metal dihydrogenphosphates, binary metal cyclotetraphosphates and their solid solutions, which vary the composition of metal cations for obtaining homogeneity ranges and modified useful properties.

In this work, binary $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was prepared by solid state method at ambient temperature with short time consumption (<10 min), which is a simple and cost-effective route. Thermal transformation of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was investigated by thermogravimetry/differential thermal gravimetry/differential thermal analysis (TG/DTG/DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques and its final decomposed product is $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. Furthermore, the synthesized $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscope (SEM) and vibrating sample magnetometer (VSM) techniques.

2. Experimental

Phosphoric acid (H_3PO_4 , Fluka, 86.4% w/w), cobalt carbonate (CoCO_3 , Merck, AR grade), iron metal (Fe, Merck, AR; c; complexometric) and acetone ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3\text{CH}_2$, Merck, AR grade) were used as precursors for phosphorous, Co(II), Fe(II) and media agent, respectively. Typically process, 2.00 mL of distilled water was added to 8.00 mL H_3PO_4 and then H_3PO_4 solution was added to 2.40 g of CoCO_3 and 1.12 g of Fe(c) (a mole ratio corresponding to the nominal composition of Fe:Co ratio of 1.0:1.0) in the presence of 15 mL acetone. This resulting suspension was continuously stirred at ambient temperature for 10 min and the prepared solid was aged for drying at room temperature. The presence of acetone reduced strong exothermic reaction and prevented the evolved $\text{H}_2(\text{g})$ and $\text{CO}_2(\text{g})$ in the precipitation process and developed the highly crystalline product. This method is a simple, rapid, cost-effective and environmental friendly route for synthesis of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The prepared solid was recovered by filtration (suction pump), washed with acetone, and dried in air.

Thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) was carried out in a flow of air (100 mL min^{-1}) with a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ over the temperature range from 30 to $800 \text{ }^\circ\text{C}$ using a TG–DTG–DTA Pyris Diamond Perkin Elmer Instruments. Its final decomposed product seemed to occur at temperatures above $600 \text{ }^\circ\text{C}$, so the prepared solid was calcined at $700 \text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h. Differential scanning calorimetry was carried out for a sample (5–10 mg) in an aluminum crucible, over the temperature range of 303–823 K using differential scanning calorimetry (DSC), Perkin Elmer Pyris One. The heating rate employed was 10 K min^{-1} . The cobalt and iron contents of the prepared solid and its final decomposed product were determined by dissolving in 0.0126 M hydrochloric acid using atomic absorption spectrophotometry (AAS, Perkin Elmer, Analyst100). The phosphorus content was determined by colorimetric analysis of the molybdate complex. The structure and crystallite size of the synthesized sample and its decomposed product were studied by X-ray powder diffraction using an X-ray diffractometer (Phillips PW3040, The Netherlands) with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$). The Scherrer method was used to evaluate the crystallite size [17]. The photographs of scanning electron microscope (SEM) were obtained by LEO SEM VP1450 after gold coating. The room temperature FTIR spectra were recorded in the range of $4000\text{--}370 \text{ cm}^{-1}$ with 8 scans on a Perkin–Elmer Spectrum GX FT-IR/FT-Raman spectrometer with the resolution of 4 cm^{-1} using KBr pellets (KBr, spectroscopy grade, Merck). The magnetic properties of the prepared solid and its decomposed product were examined at room temperature ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) using a vibrating sample magnetometer (VSM 7403, Lake Shore, USA).

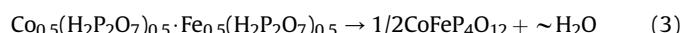
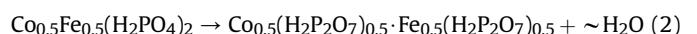
3. Results and discussion

3.1. Chemical analysis

According to chemical analysis data, the $\text{P}/(\text{Co} + \text{Fe}) = 2.13$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{P} = 1.92$ molar ratios in the synthesized phosphate differed very little from those calculated for binary metal dihydrogenphosphate with the general formula $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Similarly, the $\text{P}/(\text{Co} + \text{Fe}) = 2.01$ molar ratio in the decomposed product practically corresponds to the $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ stoichiometry, where Co(II) and Fe(II) stand for divalent cations.

3.2. Thermal analysis

Fig. 1 shows the TG/DTG/DTA curves of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The TG trace shows three mass loss stages in the range of $30\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$. In the first stage between 45 and $140 \text{ }^\circ\text{C}$, the mass loss of 11.62% corresponds to the elimination of 1.87 mol water (H_2O) of crystallization. The mass losses of 9.15% for the second stage ($140\text{--}275 \text{ }^\circ\text{C}$) and 5.85% for the third stage ($275\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$) relate to the eliminations of 1.47 and 0.54 mol water of the deprotonated dihydrogenphosphate groups, respectively. Three endothermic effects in the DTA curve show over the temperature region at 119 , 174 and $402 \text{ }^\circ\text{C}$, which relate to three peaks in DTG curve at 114 , 165 , and $400 \text{ }^\circ\text{C}$ and closely correspond to the observed mass loss on the TG trace. Further, a small exothermic effect at $712 \text{ }^\circ\text{C}$ without appreciable mass loss is observed in the DTA curve, which can be ascribed to a transition phase form of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. The thermal transformation of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ involves the dehydration of the coordination water molecule (2 mol H_2O) and an intramolecular dehydration of the protonated dihydrogenphosphate groups (2 mol H_2O) as shown in Eqs. (1) and (3).



An unstable intermediate compounds, such as acid polyphosphate $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ and $\text{Co}_{0.5}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_{0.5} \cdot \text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_{0.5}$ and mixtures of intermediate of both have been registered and

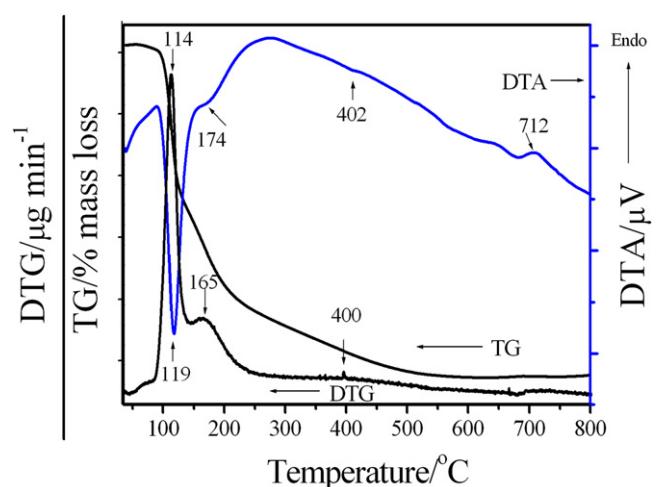


Fig. 1. TG/DTG/DTA curves of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at the heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ in air atmosphere.

were similarly observed with the single hydrogen phosphates and other binary metal dihydrogenphosphates [2–8]. The binary cobalt iron cyclotetraphosphate, $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ is found to be the final product of the thermal decomposition at $T > 600^\circ\text{C}$. The total mass loss is 26.62% (3.88 mol H_2O), which is in agreement with those reported for other binary dihydrogenphosphate dihydrate in the literature ($1 < \text{mole of water} < 4$) [4,12–16]. The thermal stability, mechanism and phase transition temperature of the studied compound in this work are significantly different from those from the single metal compounds ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [18] and $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [19]). The different thermal behaviors were considered to be due to the different locations of the incorporation of Fe and Co metals in the skeleton and water constitution, which affect to the strengths of water molecule bonds in the studied compound.

The DSC curve of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 2) shows four endothermic peaks at 121, 167, 215 and 402 $^\circ\text{C}$ (onset peak at 98, 162, 204 and 389 $^\circ\text{C}$) which relate to the dehydration reactions for the first two peaks and the polycondensation reactions for the last two peaks, respectively. Three endothermic peaks at 121, 167 and 402 $^\circ\text{C}$ in the DSC curve are in good agreement with DTG and DTA curves as shown in Fig. 1. According to DSC experiment, the heat of dehydration reactions and the polycondensation reactions of this compound can be estimated and were found to be 154.80, 7.80, 20.98 and 34.04 J g^{-1} , respectively.

3.3. X-ray powder diffraction

Fig. 3 shows the XRD patterns of the $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sample and its final decomposed product, which are very similar to those obtained from the single metal compounds of $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (when $\text{M} = \text{Co}$ and Fe), respectively. Compared with the published XRD data of the individual metal compounds ($\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF no 390698), $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF no 751444), $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (PDF no 842208) and $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (PDF no 782285)), both studied samples can be assigned to the $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ products. According to hypothesis of isostructural, the systems of binary cobalt iron solid solutions and individual metal dihydrogenphosphate (or cobalt iron cyclotetraphosphate) show quite similarity of the XRD peaks because the electronic charges of cations are equivalent and the radii of cations are close to each other. Consequently, we can draw a conclusion that the synthesized $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its

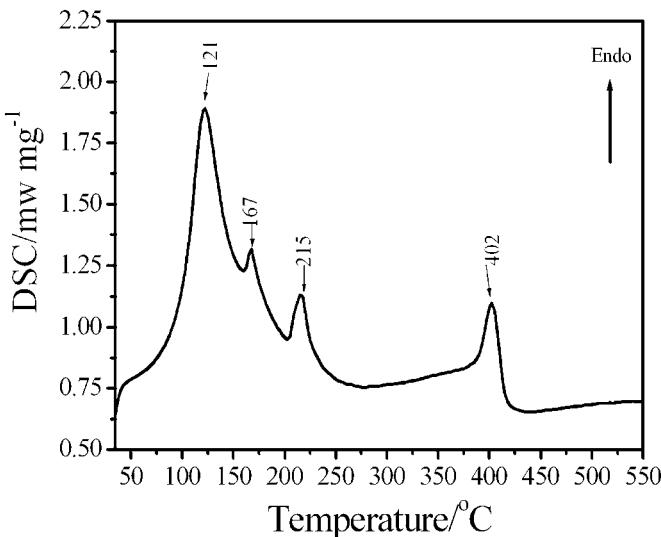


Fig. 2. DSC curve of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at the heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ in N_2 atmosphere.

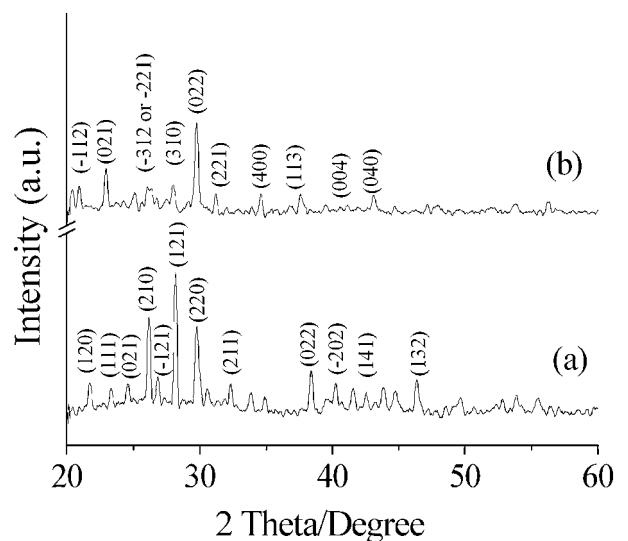


Fig. 3. XRD patterns of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and its decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (b).

final decomposed product are solid solutions and not a mixture of the individual ones. On the basis of XRD results, all the reflections can be distinctly indexed as pure monoclinic phases with space group $\text{P}2_1/\text{n}$ ($Z = 2$) for $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{C}2/\text{c}$ ($Z = 4$) for $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. The average crystallite sizes and lattice parameters of both samples were calculated from the XRD patterns and were summarized in Table 1. The lattice parameters and crystallite sizes of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ are comparable to those of the single metal compounds reported in the standard data and our previous works [18,19]. As can be seen from Table 1, the crystallite sizes for both binary compounds in this work are larger than those from the single metal compounds in our previous reports [18,19].

3.4. FTIR spectroscopy

The FTIR spectra of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its final decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ are shown in Fig. 4. On the basis of isostructural, the FTIR spectra peaks of the binary metal and single metal of dihydrogenphosphate (or cyclotetraphosphate) are quite similar. Consequently, vibrational bands are identified in relation to the crystal structure in terms of the fundamental vibrating units namely H_2PO_4^- and H_2O for $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ ion for $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$, which are assigned according to the literature [4,12–16]. The FTIR spectrum of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 4a) is very similar to those observed by Koleva and Mehandjiev [12] and Boonchom et al. [18,19]. The highest site symmetry of H_2PO_4^- ion is C_{2v} , in the crystallographic unit cell ($\text{P}2_1/\text{n}$, $Z = 2$), but the four H_2PO_4^- ions are located on the set of non-equivalent site symmetry of C_1 . A pair of H_2PO_4^- ions is related to each other by a center of symmetry. It is known that the existence of short $\text{OH} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds in a variety of strongly hydrogen-bonded solids is manifested by the appearance of the characteristic ABC structure of the $\nu(\text{OH})$ vibrational. Usually, the ABC bands are very broad and consist of many ill-resolved components. The strongest band (A) is located in the 3100 – 2700 cm^{-1} region, the B band appears about 2600 – 2400 cm^{-1} and the C band around 1700 – 1600 cm^{-1} . The problem of the origin of the ABC trio is discussed in many studies on acidic salts, but an explanation of this behavior of strongly hydrogen-bonded systems is still to be found. One of the most popular interpretations of the ABC trio suggests a strong Fermi resonance between the $\nu(\text{OH})$ stretching fundamentals and the overtones [$2\delta(\text{OH})$ and $2\gamma(\text{OH})$] or combinations involving the $\delta(\text{OH})$ and $\gamma(\text{OH})$ vibrations. The IR

Table 1Average crystallite sizes and lattice parameters of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ calculated from XRD data.

Compound	Method	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/^\circ$	Average crystallite sizes/nm
$\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PDF no 390698	7.27	9.88	5.33	94.86	26 ± 2
	Ref. [19]	7.21(3)	9.91(1)	5.29(5)	94.88(6)	
$\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	This work	7.29(0)	9.90(0)	5.35(0)	95.10(0)	59 ± 13
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PDF no 751444	7.30	9.92	5.34	95.14	28 ± 4
	Ref. [18]	7.25(1)	10.10(0)	5.32(0)	95.71(0)	
$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	PDF no 842208	11.8	8.297	9.923	118.72	40 ± 10
	Ref. [19]	11.83(8)	8.22(6)	9.94(0)	118.51(1)	
$\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$	This work	11.62(1)	8.30(0)	9.65(2)	119.17(4)	62 ± 15
$\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	PDF no 782285	11.94	8.37	9.93	118.74	29 ± 6
	Ref. [18]	12.80(0)	8.80(4)	10.56(0)	118.67(4)	

spectrum of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the region of the OH stretching modes is characterized by the appearance of a complex broad band between 3600 and 1600 cm^{-1} . Two bands centered at 3145 and 2431 cm^{-1} in the FTIR spectra are referred to as bands A and B, respectively. The third component (band C) is observed around 1744 – 1640 cm^{-1} . The intense band at about 1260 cm^{-1} is due to the in plane P–O–H bending (A_2), while the out of plane bending (A_1) vibration is observed at about 815 cm^{-1} . A strong band at about 1141 cm^{-1} is assigned to PO_2 asymmetric stretching (B_1), while the other one at about 1043 cm^{-1} corresponds to PO_2 symmetric stretching modes (A_1). The FTIR frequency of the $\text{P}(\text{OH})_2$ asymmetric stretching (B_2) shows the strong band at about 945 cm^{-1} . The weak band at about 906 cm^{-1} is assigned to $\text{P}(\text{OH})_2$ symmetric stretching modes (A_1). The medium band at about 560 cm^{-1} is corresponding to PO_2 bending modes (B_1). Two strong bands appeared at about 520 and 470 cm^{-1} are attributed to PO_2 rocking modes as B_1 and A_2 vibrations, respectively. The bands of water vibrations are illustrated in Fig. 4a as doublet bands (1640 and 1568 cm^{-1}) contribute both to the band C and to the water bending band. A weak band occurs in the FTIR spectra at approximately 638 cm^{-1} is assigned to rocking mode involving water librations. The ν_{OH} stretching modes of HOH in $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ appear at 3145 cm^{-1} (ν_1 or A band) and 3322 cm^{-1} (ν_3). The bands associated with the ν_{OH} stretching frequencies in H_2PO_4^- ions are observed at about 2929 and 2431 cm^{-1} .

The FTIR spectrum of $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ is shown in Fig. 4b, which are very similar to those obtained from the individual $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Co}$

and Fe) [18,19]. The vibrational modes of $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ion observed in the frequency range of 370 – 1400 cm^{-1} are assigned according to the literature [20,21]. One of the most noteworthy features of the spectra is the presence of strong bands in the ranges of 1332 – 1227 , 1150 – 1100 , 1080 – 959 , 780 – 700 and 600 – 400 cm^{-1} . These bands can be assigned to $\nu_{\text{as}}\text{OPO}_2^-$, $\nu_{\text{s}}\text{OPO}_2^-$, $\nu_{\text{as}}\text{POP}$, $\nu_{\text{s}}\text{POP}$ and metal–O vibrations, respectively. The observation of a strong $\nu_{\text{s}}\text{POP}$ band is known to be the most striking feature of cyclotetraphosphate spectra, along with the presence of the $\nu_{\text{as}}\text{OPO}_2^-$ band. From X-ray diffraction data [20,21], it was shown that the crystal structure is monoclinic (space group $\text{C}2/\text{c}$) with a cyclic structure of the $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ anion. This has been confirmed by the FTIR measurements.

3.5. Scanning electron microscopy

The SEM micrographs of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ are shown in Fig. 5. The particle shape and size are changed throughout the whole decomposition product. The SEM micrographs of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ show non-uniform particles and high agglomerates, which are different from those of the single metal compounds $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Co}$ or Fe) [18,19]. Additionally, the particle sizes and surface morphologies of both compounds in this work are significantly different from those of these binary compounds ($\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$) reported by our previous work [22,23]. The different morphologies of the single metal compounds ($\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{M} = \text{Co}$ or Fe) and these binary compounds indicate the presence of Co ions in substitution position of Fe ions and the different conditions of preparation method, respectively.

3.6. VSM magnetometer

Fig. 6 shows the specific magnetization curves of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ obtained from VSM measurements measured at $20\text{ }^\circ\text{C}$. Both samples demonstrate typical superparamagnetic behavior without any hysteresis in the field range of $\pm 10,000\text{ Oe}$, which is in agreement with the theory of superparamagnetic behavior, is often observed at room temperature. Specific saturated magnetization (M_s) values of 25.61 and 11.89 emu/g are observed for the $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$, respectively. The superparamagnetic behaviors of the studied compounds are different from the ferromagnetic properties of $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ and the diamagnetic properties of $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. In addition, it is seen that magnetizations of the $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ are lower than those of $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (96.28 emu/g) and $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (85.01 emu/g) [18]. The M_s of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in this work is higher than that of $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.045 emu/g) prepared from other method and reported by Boonchom et al. [23]. But the M_s of

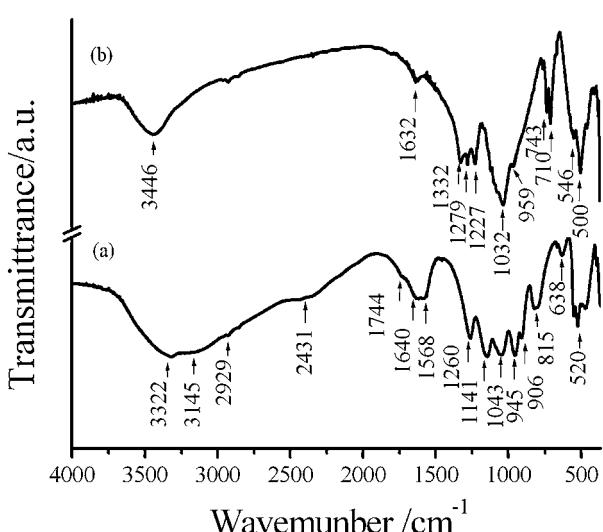


Fig. 4. FTIR spectra of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and its decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (b).

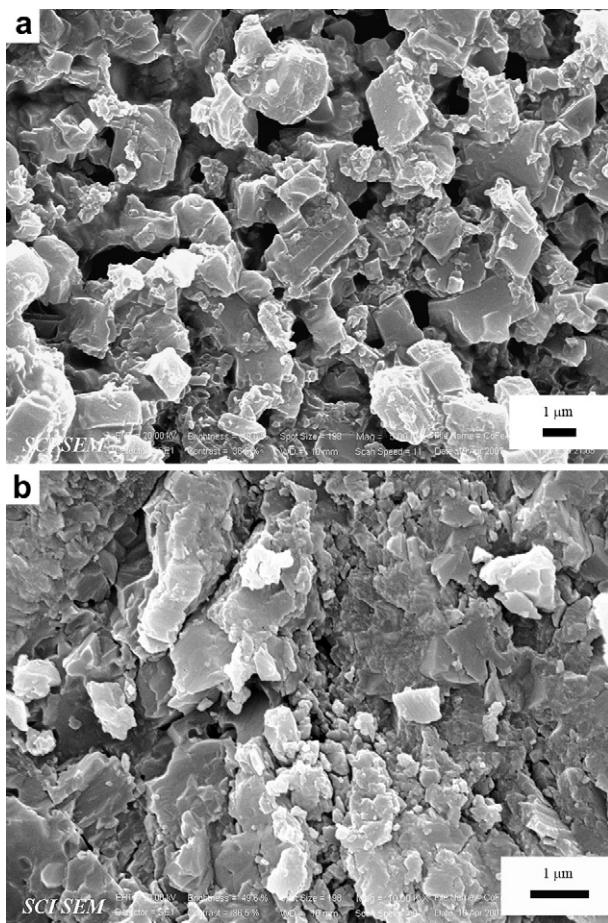


Fig. 5. SEM micrographs of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and its decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (b).

$\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ in this work is smaller than that of the calcined $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (12.502 emu/g) precursor at 700°C and the obtained $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (14.243 emu/g) in our previous study [22,23]. These results confirmed that the differences in magnetic properties

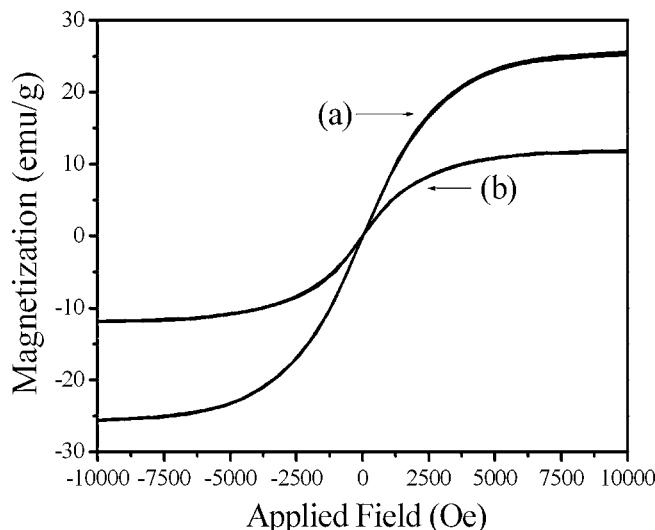


Fig. 6. The specific magnetizations of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and its decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ (b) as a function of field, measured at 293 K.

for the synthesized $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ depend on the medium and condition for preparations.

4. Conclusion

$\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was successfully synthesized by a simple solid state method using CoCO_3 – Fe – H_3PO_4 system at ambient temperature with short time consuming (10 min). Thermal transformation of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was investigated by TG/DTG/DTA and DSC techniques, which indicate the dehydration and the deprotonated dihydrogenphosphate reactions and its final decomposed product is $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. The structures, morphologies and magnetic properties of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its decomposed product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ were investigated. The XRD patterns and FTIR spectra suggest the formation of pure monoclinic phases of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$. Both samples are superparamagnetic at room temperature, having no hysteresis loop in the range of $-10,000 \text{ Oe} < H < +10,000 \text{ Oe}$. This work presents the simple, cost-effective and short time consuming method for the alternative preparation of $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ compounds, which may be used in many important applications such as catalytic, superionic conductors, piezo- and ferroelectrics, magnets, ceramic and electrochemical performance.

Acknowledgements

This work is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF) and the Commission on Higher Education (CHE) and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Research (KMITL Research), Ministry of Education, Thailand.

Appendix. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found in the online version, at [doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.10.012](https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.10.012).

References

- M. Trojan, P. Šulcová, *Dyes Pigments* 47 (2000) 291.
- B. Boonchom, S. Maesiri, S. Youngme, C. Danvirutai, *Solid State Sci.* 11 (2009) 485.
- B. Boonchom, C. Danvirutai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 2941 and references therein.
- N.M. Antraptseva, L.N. Shchegrov, I.G. Ponomareva, *Russ. J. Inorg. Chem.* 51 (2006) 1493.
- M. Trojan, P. Šulcová, P. Mošner, *Dyes Pigments* 44 (2000) 161.
- M. Trojan, D. Brandová, *J. Therm. Anal. Calorim.* 30 (1985) 159.
- M. Trojan, *Dyes Pigments* 12 (1990) 35.
- M. Trojan, *Dyes Pigments* 13 (1990) 1.
- M. Trojan, *Thermochim. Acta* 159 (1990) 13.
- M. Trojan, *Thermochim. Acta* 160 (1990) 361.
- M. Trojan, D. Brandová, *Thermochim. Acta* 160 (1990) 349.
- V. Koleva, D. Mehandjiev, *Mater. Res. Bull.* 413 (2006) 469.
- V.N. Viter, P.G. Nagornyi, *Russ. J. Inorg. Chem.* 52 (2007) 14.
- V. Koleva, H. Effenberger, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 956.
- B. Boonchom, S. Youngme, C. Danvirutai, *Solid State Sci.* 10 (2008) 129.
- B. Boonchom, J. Danvirutai, *J. Therm. Anal. Calorim.* 97 (2009) 717.
- B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, second ed. Addison-Wesley Publishing, 1977.
- B. Boonchom, C. Danvirutai, S. Youngme, S. Maesiri, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 7642.
- B. Boonchom, C. Danvirutai, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 1225.
- W. Gunser, D. Fruehauf, K. Rohwer, A. Zimmermann, A. Wiedenmann, *J. Solid State Chem.* 82 (1989) 43.
- M. Bagieu-Beucher, M. Gondrand, M. Perroux, *J. Solid State Chem.* 19 (1976) 353.
- B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweeleert, N. Vittayakorn, *J. Alloys Compd.* 486 (2009) 689.
- B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweeleert, N. Vittayakorn, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 2206.

Soft Synthesis Route and Characterization of Superparamagnetic $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and Its Decomposed Product

Banjong Boonchom^{*,†,‡} and Naratip Vittayakorn^{‡,§,||}

[†]King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 17/1 M. 6 Pha Thiew District, Chumphon, 86160, Thailand

[‡]Electroceramic Research Laboratory, [§]College of KMITL Nanotechnology, and Advanced Materials Science Research Unit,

[§]Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^{||}ThEP Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Road, Bangkok 10400, Thailand

ABSTRACT: The superparamagnetic $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ was synthesized by a soft synthesis method using a Mn-(c)-Fe(c)- H_3PO_4 system in water-acetone medium at ambient temperature. The synthesized $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ decomposed through the dehydration and the phosphate condensation reactions at high temperature and yielded binary manganese iron cyclotetraphosphate $MnFeP_4O_{12}$. The XRD and FTIR results of the synthesized $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and the decomposed $MnFeP_4O_{12}$ indicate the pure monoclinic phase with space group $P2_1/n$ and $C2/c$, respectively. The thermal behaviors and superparamagnetic properties of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $MnFeP_4O_{12}$ in this work differed from the single compounds ($M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $M_2P_4O_{12}$, where $M = Mn, Fe$) and the binary compounds ($Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot xH_2O$) reported in previous works. The kinetic and thermodynamic functions for thermal decomposition of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ were studied and confirmed as reaction mechanisms. Vibrational frequencies of breaking bonds in two thermal transformation stages were estimated and assigned by comparison with the observed FTIR spectra.

1. INTRODUCTION

Binary metal(II) dihydrogenphosphate hydrates $M_{1-x}A_x(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ (M and $A = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$, or Cu ; $x = 0-1$; $n = 1-4$) have been investigated for over 30 years and have been widely applied as potential pigments, selective catalysts, phosphors, and materials for corrosion-resistant coatings, and they are biocompatible and biodegradable in tissue.¹⁻⁹ This phosphate hydrate group is transformed to binary metal(II) cyclotetraphosphate group $M_{2-y}A_yP_4O_{12}$ ($y = 0-2$) via the reactions of dehydration and deprotonation of dihydrogenphosphate groups as well as polycondensation at high temperatures.¹⁰⁻¹⁶ Both phosphate groups are good sources for macro- and micronutrients (P, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu) required by plants.³⁻¹³ Consequently, these phosphate materials have been become a hot research topic in materials science in recent years.

Some binary metal $M_{1-x}A_x(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ were prepared for the first time by Trojan et al. using corresponding metal carbonates and phosphoric acid at low temperature (313–353 K) with long time periods (2–60 h),¹⁻¹⁶ and releasing toxic gas (CO_2). Recently, $M_{1-x}Ni_x(H_2PO_4)_2 \cdot xH_2O$ ($M = Mg, Mn, Fe, Co, Zn$, and Cd) were prepared by corresponding metal carbonates and phosphoric acid at 293 K for 2–90 days.⁹ More recently, $Mn_{1-x}A_x(H_2PO_4)_2 \cdot xH_2O$ ($A = Ca, Fe, Co, Ni$, and Cu) were prepared by metal sources (Mn (c; complexometric) or $MnCO_3$ and $A(II) = CaCO_3, Fe, CoCO_3, NiCO_3$, or $CuCO_3$) and phosphoric acid H_3PO_4 at ambient temperature for 20 s. These procedures were strong exothermic reactions and evolved gases (CO_2 and H_2).¹⁷⁻²¹ However, a limited dose of $M_{1-x}A_x(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ could be synthesized without toxic gases.

Synthesis of transition phosphates by a soft solid state reaction in media agents (ethanol, acetone, and water, etc.) at ambient temperature has received a great deal of attention due to their conveniences, cost-effectiveness, and that they are environmentally benign.²²⁻²⁴ Because of its solubility in water and its ability to associate with metal ions in media, solvent has been used as a binder cum gel for shaping materials (bulk, porous, micro- or nanoparticles) and as a matrix for entrapment of ions to generate a gelled precursor, which resulted in obtaining different material or the same material with different size and morphology. The presence of media agent (solvent) reduces strong exothermic reaction and protects the evolved gases, which will be necessary for elaboration of technology to produce transition metal phosphates. The use of solvent simplifies the process and would provide another alternative process for the environmental and economical synthesis of transition phosphate with different particle size and morphology.

Herein, this work reports the fabrication of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ through a soft solid state reaction from metals of manganese and iron with phosphoric acid in water-acetone medium at ambient temperature with short time consumption (<30 min). The synthesized $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ decomposed to binary manganese iron cyclotetraphosphate $MnFeP_4O_{12}$ at 773 K. Consequently, kinetic (E_a, A) and thermodynamic ($\Delta H^*, \Delta S^*, \Delta G^*$) functions of thermal transformation of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ playing an important role in

Received: July 4, 2010

Accepted: December 26, 2010

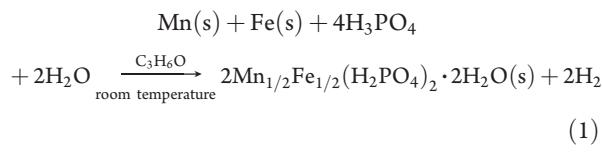
Revised: December 1, 2010

Published: January 19, 2011

theoretical study, application development, and industrial production have also been reported for the first time. The synthesized sample and its decomposed product were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscope (SEM), and vibrating sample magnetometer (VSM) techniques. The $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ may be useful for fertilizers, (Mn- and Fe-micronutrients and P-macronutrients), ceramic pigments, magnetic materials, etc., in the future.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Synthesis and Characterization. The starting reagents are Mn (c; complexometric) (99.99%, Merck), Fe (c; complexometric) (99.99%, Fluka), and phosphoric acid (86.4% w/w H_3PO_4 , Merck). Following this procedure, 1.0988 g of Mn(c) and 1.1186 g of Fe(c) (a mole ratio corresponding to the nominal composition of Mn:Fe ratio of 1:1) were crushed into fine mixed powders using a mortar and pestle. Subsequently, 10 mL of acetone was rapidly added to the fine mixed powders, and then 10 mL of 50% H_3PO_4 (86.4% w/w H_3PO_4 dissolved in DI water) was added slowly to the resulting suspension with continuous stirring at ambient temperature until the cooled crystalline product was developed (30 min). The prepared solid was filtered by a suction pump, washed with acetone, and dried in air.



The water content was investigated by the TG curve in Figure 1, which reveals that its final decomposed product, $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$, seemed to occur at temperatures above 673 K. The dried white gray precipitation then was calcined in a box furnace at 773 K for 3 h in air atmosphere. The manganese and iron contents of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ were determined by dissolving in 0.0126 M hydrochloric acid using atomic absorption spectrophotometer (AAS, Perkin-Elmer, Analyst100). The phosphorus content was determined by colorimetric analysis of the molybdoephosphate complex. The structure and crystallite size of the synthesized sample and its decomposed product were studied by X-ray powder diffraction using an X-ray diffractometer (Phillips PW3040, The Netherland) with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$). The Scherrer method was used to evaluate the crystallite size.²⁵ The morphologies of the prepared samples were examined with a scanning electron microscope (SEM) using LEO SEM VP1450 after gold coating. The room temperature FTIR spectra were recorded in the range of $4000\text{--}370 \text{ cm}^{-1}$ with eight scans on a Perkin-Elmer Spectrum GX FT-IR/FT-Raman spectrometer with the resolution of 4 cm^{-1} using KBr pellets (KBr, spectroscopy grade, Merck). The magnetic properties of the $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ were examined at room temperature (293 K) using a vibrating sample magnetometer (VSM 7403, Lake Shore, U.S.).

2.2. Kinetic and Thermodynamic Studies. To evaluate the activation energies for the thermal decomposition of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a TG-DTA Pyris Diamond Perkin-Elmer Instrument was used. The experiments were performed in dynamic dry air, at heating rates of 5, 10, 15, and 20 K min^{-1} over the temperature range from 303 to 673 K and the O_2 flow rate of 100 mL min^{-1} . The sample mass of about 6.0–10.0 mg

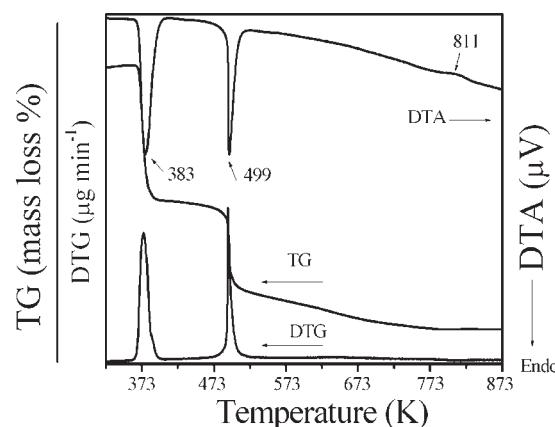


Figure 1. TG-DTG-DTA curves of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

was filled into an aluminum crucible without pressing. The thermogram of sample was recorded in an open aluminum crucible using $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ as the reference material. Decomposition of crystal hydrates is a solid-state process of the type^{26–32} $\text{A}(\text{solid}) \rightarrow \text{B}(\text{solid}) + \text{C}(\text{gas})$. The kinetics of such reactions is described by various equations taking into account the special features of their mechanisms. The activation energies for the thermal transformation steps of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were calculated from two peaks on the DTA curves using the Kissinger equation:³³

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \quad (2)$$

Here, β is the DTA heating rate (K min^{-1}), E_a is the activation energy for the phase transformation (kJ mol^{-1}), R is the gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), and T_p is the phase transformation temperature peak in the DTA curve (K). The fact that the T_p values for various heating rates can be precisely evaluated from nonisothermal data (DTA, DTG, or DSC curves) conferred to the Kissinger method to evaluate the kinetic parameters a high popularity. The plots of $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1/T_p$ should give the straight lines with the best correlation coefficients of the linear regression (R^2), which have been proved to give the values of activation energy and pre-exponential factor by the slope and the intercept for the different thermal transformation stages of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The advantage of Kissinger equation is that the values of E_a and A can be calculated on the basis of multiple thermogravimetric curves and do not require selection of particular kinetic model (type of $g(\alpha)$ or $f(\alpha)$ functions).^{26–31} In addition, the E_a and A values obtained by this method are usually regarded as more reliable than those obtained by a single thermogravimetric curve.

The thermal decomposition mechanism could be determined from the shape factor (n) of the endothermic peak represented by the following equation:³⁴

$$n = \frac{2.5}{\Delta T} \cdot \frac{T_p^2}{E_a/R} \quad (3)$$

where n is the Avrami constant, and ΔT is the full width at half-maximum of the endothermic peak; T_p is the average temperature at different DTA curves; and E_a is the activation energy of the Kissinger method.

From the activated complex theory (transition state) of Eyring,^{35–37} the following general equation may be written:

$$A = \left(\frac{e\chi k_B T_{ap}}{h} \right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R} \right) \quad (4)$$

$$\Delta S^* = R \ln \left(\frac{A h}{e \chi} k_B T_{ap} \right) \quad (5)$$

Because

$$\Delta H^* = E_a - R T_{ap} \quad (6)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T_{ap} \Delta S^* \quad (7)$$

where A and E_a are the pre-exponential factor and the activation energy, respectively, obtained from the Kissinger method; $e = 2.7183$ is the Neper number; χ is the transition factor, which is unity for monomolecular reactions; k_B is the Boltzmann constant; h is the Planck constant; and T_{ap} is the average phase transformation temperature peak in DTA curves (K). The changes of the enthalpy ΔH^* and Gibbs free energy ΔG^* for the activated complex formation from the reagent can be calculated using the well-known thermodynamic equation. In this Article, we suggest the relation between kinetic (E_a , and A) and thermodynamic (ΔH^* , ΔS^* , ΔG^*) parameters of the thermal transformation of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ based on the Kissinger method and attract the interest of thermodynamic and kinetic scientists.

The specificity of the thermal decomposition was characterized by identification of the bonds to be selectively activated due to energy absorption at vibrational level.²⁸ These bonds were assigned by comparing the calculated wavenumbers with the observed wavenumbers in the IR spectra. These breaking bonds are assimilated with a Morse oscillator^{28,37,38} coupled nonlinear^{37,38} with the harmonic oscillators of the thermic field. Following a theoretical treatment developed by Vlase et al.,²⁸ the relationship between the average phase transformation temperature peak in four DTA curves (T_{ap} , K) and the wavenumber of the activated bond is given as follows:

$$\omega = \frac{k_B}{hc} T_{ap} = 0.695 T_{ap} \quad (8)$$

where c is the light velocity. Because the breaking bond has an unharmonic behavior, the specific activation is possible also due to more than one quanta, or by a higher harmonic: $\omega_{sp} = q\omega_{calc}$, $q \in N = 1, 2, 3, \dots$, where ω_{sp} is the assigned spectroscopic number for the bond supposed to break, which relates to the evolved gas in the thermal decomposition step. In this Article, we suggested the maximum peak temperature T_{ap} in the DTA curve for the calculated wavenumbers (ω_{sp}) according to eq 8. Therefore, the use of T_{ap} (DTA) will be an alternative method for the calculated wave numbers for identification in each thermal transition step of interesting materials.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Synthesis and Characterization. According to the chemical analysis data, the $\text{P}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 2.01$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{P} = 1.82$ molar ratios in the synthesized phosphate differed very little from those calculated for binary metal dihydrogenphosphate

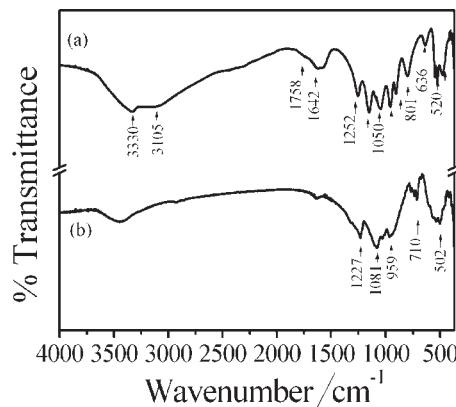
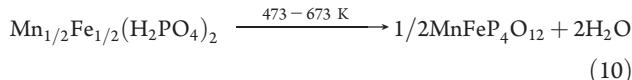
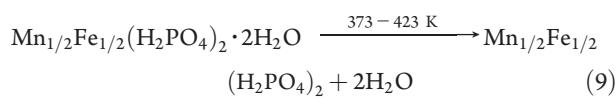


Figure 2. FTIR spectra of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ (b).

with the general formula $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Similarly, the $\text{P}/(\text{Mn} + \text{Fe}) = 1.98$ molar ratio in the decomposed product practically corresponds to the $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ stoichiometry, where $\text{Mn}(\text{II})$ and $\text{Fe}(\text{II})$ stand for divalent cations.

Figure 1 shows the TG-DTG-DTA curves of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The TG curve of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ relating to the elimination of water molecules shows two well-defined mass loss stages in the range of 303–873 K. These two steps in the TG curve observed in the ranges of 373–423 and 473–673 K appear in the respective DTG and DTA as two endothermic peaks (383 and 499 K). The corresponding observed mass losses of 11.86 (1.89 mol of H_2O) and 11.73 (1.86 mol of H_2O) % by mass are assigned to the dehydration of coordination water molecules (eq 9) and an intramolecular dehydration of the protonated dihydrogenphosphate groups (eq 10), respectively. The total mass loss of 23.58% (3.74 mol H_2O) is in agreement with those reported for other binary dihydrogenphosphate dihydrate in the literature (1 < mole of water < 4).^{1–9} The thermal decomposition process of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ could be formally presented as:



A stable intermediate compound, acid polyphosphate $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, has been registered. This intermediate is similarly observed with other binary dihydrogen phosphates, as it is isostructural.^{1–9} The plateau formed between 673 and 873 K on the TG curve indicated the formation of binary manganese iron cyclotetraphosphate, $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$, as the final decomposed product. The thermal stability, mechanism, and phase transition temperature of the synthesized $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in water–acetone medium of this work are significantly different from those of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,⁴⁰ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,⁴¹ and $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ¹⁸ synthesized without media agents. The obtained results are similar to those of the $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²² synthesized by water–acetone medium reported in our previous works. On the basis of thermal results, we can conclude that the different thermal behaviors are caused by the

different interaction and position of Mn and Fe metals in the skeleton, the medium reagents, and reaction condition for precipitation.

The FT-IR spectra of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figure 2a) and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ (Figure 2b) are very similar to those of $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ or Fe), respectively.^{1,2,18,22,40,41} The band position are shifted to the values between those of individual $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ or Fe), and sharp or weak bands are observed, indicating the inserting of different metal cations (Mn and Fe) in the skeleton. Consequently, vibrational bands are identified in relation to the crystal structure in terms of the fundamental vibrating units, H_2PO_4^- and H_2O for $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ ion for $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$, and are assigned according to the literature.^{1,2,18,42} It is known that the existence of short $\text{OH} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds in a variety of strongly hydrogen-bonded solids is manifested by the appearance of the characteristic ABC structure of the $\nu(\text{OH})$ vibration. Usually, the ABC bands are very broad and consist of many ill-resolved components. The strongest band (A) is located in the $3100\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ region, the B band appears at about $2600\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$, and the C band is around $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. The problem of the origin of the ABC trio is discussed in many studies on acidic salts, but an explanation of this behavior of strongly hydrogen-bonded systems is still to be found. One of the most popular interpretations of the ABC trio suggests a strong Fermi resonance between the $\nu(\text{OH})$ stretching fundamentals and the overtones [$2\delta(\text{OH})$ and $2\gamma(\text{OH})$] or combinations involving the $\delta(\text{OH})$ and $\gamma(\text{OH})$ vibrations.^{1,2,18,22} The second type of characteristic vibrations is associated with the phosphate groups. The stretching P–O and bending OPO vibrations of the phosphate groups appear in the ranges of $920\text{--}990\text{ cm}^{-1}$ (ν_1), $990\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$ (ν_3), $460\text{--}375\text{ cm}^{-1}$ (ν_2), and $460\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ (ν_4). In addition to the internal PO_4 vibrations, other vibrations involving OH motions are the characteristic of the protonated phosphate ions (H_2PO_4^-), both out-of-plane $\delta(\text{OH})$ and in-plane $\gamma(\text{OH})$ bending P–O–H vibrations, which appear at 1252 and 801 cm^{-1} , respectively. The third spectra feature in the FTIR spectrum (Figure 2a) of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is the water molecule vibrations. The ν_{OH} stretching modes of HOH appear at 3105 cm^{-1} (ν_1 or band A) and 3330 cm^{-1} (ν_3). The doublet bands (1642 and 1570 cm^{-1}) contribute both to the band C and to the water bending band.² A weak band around 639 cm^{-1} could be tentatively assigned to the rocking mode involving water librations.

The vibrational modes of $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ion observed in the frequency range $370\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ (Figure 2b) are assigned according to the literature.^{2,18,42} The $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ anion contains the PO_2^{2-} radical and the P–O–P bridge, which are interpreted in the FTIR spectra from the viewpoint of the vibrations of these two groups. As the P–O bond strength in the P–O–P bridge is weaker than in the PO_2^{2-} radical, the stretching frequencies of the P–O–P bridge are expected to be lower than those in the PO_2^{2-} radical. The asymmetric and symmetric stretching frequencies of the PO_2^{2-} radical are generally observed in the areas of $1350\text{--}1220$ and $1150\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, respectively. The P–O–P bridge has its asymmetric and symmetric stretching frequencies around $1000\text{--}900$ and $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, respectively. The bending modes are expected in the area of $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (PO_2^{2-} radical) and $400\text{--}370\text{ cm}^{-1}$ (P–O–P bridge). The metal–O stretching usually appears in the bending mode region as the bending modes of the P–O–P bridge and absorption

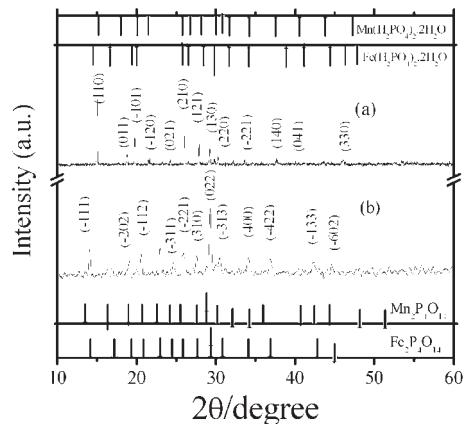


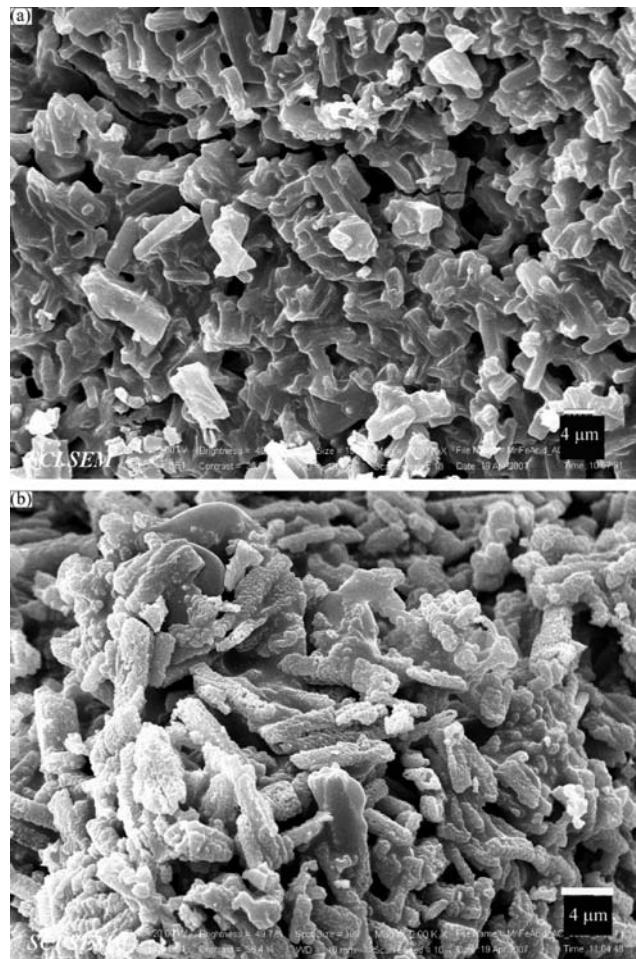
Figure 3. XRD patterns of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ (b).

bands associated with these vibrations are usually very weak. The observation of a strong $\nu_{\text{s}}\text{POP}$ band is known to be the most striking feature of the cyclotetraphosphate spectra, along with the presence of the $\nu_{\text{as}}\text{OPO}^-$ band, which confirmed that the crystal structure is monoclinic (space group $C2/c$) with a cyclic structure of the $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ anion.⁴²

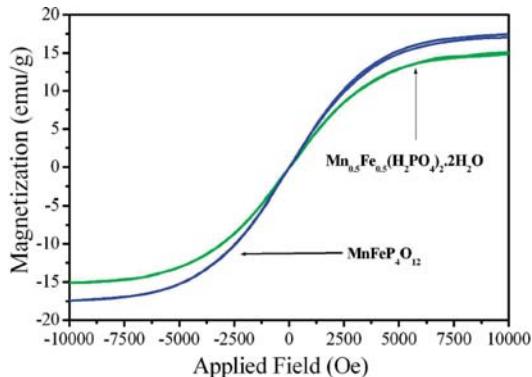
Figure 3 shows the XRD patterns of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the decomposed product $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$, which are similar to those obtained from the individual compounds ($\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ and Fe))^{1,2,22,40,41} and the binary compounds ($\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$) in our previous work,¹⁸ but the intensities are slightly different. The lower and higher intensities of XRD peaks indicate the differences of crystallization or amorphous phase as well as particle sizes of these materials. According to the hypothesis of isostructural, the systems of binary manganese iron solid solutions and individual metal dihydrogenphosphate (or manganese iron cyclotetraphosphate) show quite a similarity of the XRD peaks because the electronic charges of cations are equivalent and the radii of cations are close to each other. As compared to the published XRD data of the individual metal compounds ($\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF# 350010), $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF# 390699), $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (PDF# 380314), and $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (PDF# 760223)), both studied samples can be assigned to the $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ product, which are solid solutions and not a mixture of the individual ones. Consequently, all the reflections can be distinctly indexed as a pure monoclinic phase with space group $P2_1/n$ ($Z = 2$) for $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $C2/c$ ($Z = 4$) for the decomposed $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$, which noted that these XRD patterns agreed well with those of standard data of $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ or Fe), respectively. The average crystallite sizes and lattice parameters of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the decomposed product $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ were calculated from XRD patterns and also tabulated in Table 1. The lattice parameters of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are larger than those of the standard data of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF# 350010) and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF# 390699). However, the lattice parameters of the decomposed $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ are found to range between those of the standard data of $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (PDF# 380314) and $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (PDF# 760223). The average crystallite size of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is larger than that of the calcined $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$, which resulted from two decomposition

Table 1. Average Crystallite Sizes and Lattice Parameters of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and the Calcined Product $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ Calculated from XRD Data

compound	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (deg)	average crystallite size (nm)
PDF# 350010 ($\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	7.32	10.08	5.37	94.75	
this work ($\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	7.90(0)	11.03(6)	6.10 (3)	95.04 (6)	79 ± 11
PDF# 390699 ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	7.31	9.94	5.37	95.24	
PDF# 380314 ($\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$)	11.88	8.59	10.14	119.21	
this work ($\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$)	12.06(8)	8.48(2)	10.12(4)	119.12(5)	62 ± 13
PDF# 760223 ($\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$)	11.94	8.37	9.94	118.77	

**Figure 4.** SEM micrographs of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ (b).

processes. The crystallite sizes of 79 ± 11 nm for $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 62 ± 13 nm for $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ in this work are smaller than those prepared from $\text{Mn}(\text{c})-\text{Fe}(\text{c})-\text{H}_3\text{PO}_4$ without the medium system reported by Boonchom et al. (81 ± 14 nm for $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and 69 ± 21 nm for $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$).¹⁸ However, the crystallite sizes for both binary compounds in this work are larger than those from the single

**Figure 5.** The specific magnetizations of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ as a function of field, measured at 293 K.

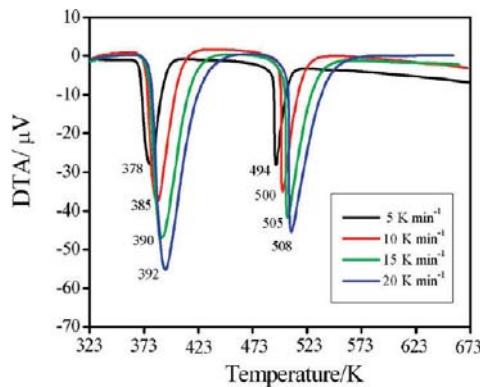
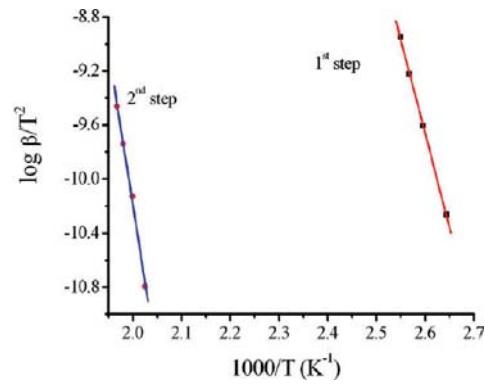
metal compounds (52 ± 14 nm for $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 28 ± 4 nm for $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 29 ± 9 nm for $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, and 27 ± 6 nm for $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) in our previous studies.^{22,40,41} These results confirmed that the differences in the crystallite sizes for the synthesized $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ depend on the medium, water, and metal compositions and the condition for precipitations.

The SEM micrographs of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ are shown in Figure 4. The particle shape and size are changed throughout the whole decomposition product. The SEM micrograph of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figure 4a) shows nonuniform particles, which appear as high agglomerates. The morphology of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ exhibits features different from those of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ reported in our previous works.^{18,40,41} The morphology of $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ shows a high agglomerate of nonuniform particles, which is not similar to that for $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ or Fe) (Figure 4b) in the work previously reported.^{18,40,41} The high agglomerates of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ powders are possibly caused by the process of dissolution and a rapid coprecipitation as well as the dehydration process.

Magnetization curves (M-H loop) of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the decomposed $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ powders obtained from room temperature VSM measurements are shown in Figure 5. Both samples demonstrate typical superparamagnetic behavior with negligible coercivity and remanence, in accordance

Table 2. Values of Thermodynamics, Kinetics, and Spectroscopic Data for Two Decomposition Steps of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

step	$\Delta G^*/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^*/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^*/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	A/s^{-1}	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	R^2	T_{ap}/K	ω_{cal}	q	$q\omega_{\text{cal}}/\text{cm}^{-1}$	band assignment
1	712.34	1119.78	105.46	3.88×10^{20}	115.19	0.9995	386	268	2	537	$\nu_4 (\text{PO}_4^{3-})$
									3	805	$\gamma (\text{OH})$
									4	1074	$\nu_{\text{as}} (\text{PO}_2)$
									6	1611	$\nu_2 (\text{H}_2\text{O})$
									9	2416	B band (H_2PO_4^-)
									11	2953	A band (H_2PO_4^-)
									12	3222	$\nu_1 (\text{H}_2\text{O})$
									13	2490	$\nu_3 (\text{H}_2\text{O})$
2	931.60	1883.50	188.69	1.13×10^{20}	192.54	0.9971	504	350	2	701	$\nu (\text{P}-\text{O}_h)$
									3	1051	$\nu_s (\text{PO}_2)$
									5	1753	C band (H_2PO_4^-)
									7	2454	B band (H_2PO_4^-)
									9	3155	A band (H_2PO_4^-)

**Figure 6.** DTA curves of the synthesized $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at four different heating rates ($5, 10, 15$, and 20 K min^{-1}).**Figure 7.** Kissinger plots indicating the activation energies involving two transformation steps from the synthesized $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$.

with the theory that superparamagnetic behavior is often observed at room temperature.^{43–45} The specific magnetization curves are typical superparamagnetic behavior without any hysteresis in the field range of $\pm 10\,000$ Oe. From the magnetization curves, specific saturated magnetization (M_s) values of the $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ are 15.097 and 17.459 emu/g, respectively. The superparamagnetic solid solutions formed in $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ system in this work are different from ferromagnetic for $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (96.28 emu/g) and $\text{FeP}_4\text{O}_{12}$ (85.01 emu/g),⁴¹ and $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (25.63 emu/g) and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ (13.14 emu/g),¹⁸ and diamagnetic for $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnP}_4\text{O}_{12}$.⁴⁰ It found that the tendency of M_s to increase is consistent with the enhancement of crystallinity or particle sizes, and the saturation values of M_s for $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ are observed due to the obtained microstructure. These results indicate that the medium reagents for precipitation have the strong effect on the magnetic behaviors of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$. Superparamagnetic properties of the $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ samples reported for the first time are important for specific applications because the magnetic materials may be synthesized to have the multifunctions that can be applied in magnetic resonance imaging contrast agents, data lifetime in high density information storage, ferrofluid technology,

lithium batteries, magnetocaloric refrigeration catalytic, and/or adsorption processes.⁴⁵

3.2. Kinetic and Thermodynamic Results. The nonisothermal DTA method is desirable to analyze the reaction mechanism and calculate the activation energy of the solid state.^{26–32} Several nonisothermal techniques have been proposed, which are quicker and less sensitive to previous and next transformations. The basic data of T were collected from the DTA curves of the decomposition of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at various heating rates ($5, 10, 15$, and 20 K min^{-1}) (Figure 6). Figure 7 shows the Kissinger plots of two transformation steps of the prepared $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. From the slopes of the curves (Figure 7), the activation energy values in two decomposition steps of the synthesized $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were determined as 115.19 and 192.54 kJ mol^{-1} , respectively. The activation energies of two decompositions of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are different from those of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (105–104 kJ/mol for the first step and 199–200 kJ/mol for the second step) and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (136–137 kJ/mol for the first step). These activation energies are related to the vibrational frequencies and are the indication of the energy of the breaking bond of intermediate species. The reason may be relevant to the strengths of binding of water molecules in the crystal lattice. Hence, different dehydration temperatures and kinetic parameters are expected. The two mass loss steps

Table 3. Comparing Physical and Chemical Properties of the Studied Materials in the Present Work and in the Literature

ref no.	materials	different synthesis route
this work	$Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $MnFeP_4O_{12}$	prepared by $Mn(c)-Fe(c)-H_3PO_4$ system in water-acetone medium at ambient temperature for 30 min, and its final decomposed product was obtained at 773 K
17	$Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $MnCoP_4O_{12}$	prepared by $MnCO_3-CaCO_3-H_3PO_4$ system at ambient temperature for 15 min, and its final decomposed product was obtained at 773 K
18	$Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $MnFeP_4O_{12}$	prepared by $Mn(c)-Fe(c)-H_3PO_4$ system at ambient temperature for 30 min, and its final decomposed product was obtained at 773 K
19	$Co_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $CoFeP_4O_{12}$	prepared by $Fe(c)-CoCO_3-H_3PO_4$ system at ambient temperature for 15 min, and its final decomposed product was obtained at 773 K
20	$Mn_{0.5}Cu_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 1.5H_2O$ and $MnCuP_4O_{12}$	prepared by $Mn(c)-CuO-H_3PO_4$ system at ambient temperature for 15 min, and its final decomposed product was obtained at 673 K
21	$Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ and $MnCaP_4O_{12}$	prepared by $Mn(c)-CaCO_3-H_3PO_4$ system at ambient temperature for 30 min, and its final decomposed product was obtained at 673 K
22	$Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $Mn_2P_4O_{12}$	prepared by $Mn(c)-H_3PO_4$ system in water-acetone medium at ambient temperature for 15 min, and its final decomposed product was obtained at 773 K
40	$Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $Mn_2P_4O_{12}$	prepared by $Mn(c)-H_3PO_4$ and $MnCO_3-H_3PO_4$ systems at ambient temperature for 15 min, and its final decomposed product was obtained at 673 K
41	$Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $Fe_2P_4O_{12}$	prepared by $Fe(c)-H_3PO_4$ system at 313 K for 30 min, and its final decomposed product was obtained at 773 K
ref no.	materials	different thermal behavior
this work	$Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $MnFeP_4O_{12}$	well-defined two thermal transformation steps in the range of 353–873 K
17	$Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $MnCoP_4O_{12}$	four thermal transformation steps in the range of 273–873 K
18	$Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $MnFeP_4O_{12}$	three thermal transformation steps in the range of 273–773 K
19	$Co_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $CoFeP_4O_{12}$	three thermal transformation steps in the range of 273–873 K
20	$Mn_{0.5}Cu_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 1.5H_2O$ and $MnCuP_4O_{12}$	well-defined two thermal transformation steps in the range of 353–673 K
21	$Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ and $MnCaP_4O_{12}$	six thermal transformation steps in the range of 353–873 K
22	$Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $Mn_2P_4O_{12}$	well-defined two thermal transformation steps in the range of 353–1073 K
40	$Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $Mn_2P_4O_{12}$	more than three thermal transformation steps in the range of 353–773 K
41	$Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $Fe_2P_4O_{12}$	three thermal transformation steps in the range of 353–773 K
ref no.	materials	different morphologies
this work	$Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $MnFeP_4O_{12}$	high agglomerates of nonuniform particles for both samples
17	$Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $MnCoP_4O_{12}$	rod-like shape and nonuniform particles
18	$Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $MnFeP_4O_{12}$	rod-like tetrahedral shape and small spherical particles with high agglomerates
19	$Co_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $CoFeP_4O_{12}$	flower like shape for both samples
20	$Mn_{0.5}Cu_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 1.5H_2O$ and $MnCuP_4O_{12}$	many small and some large rod like and spherical shapes
21	$Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ and $MnCaP_4O_{12}$	roughness of many small and some large boundary surfaces and small and large spherical shapes
22	$Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $Mn_2P_4O_{12}$	small rod like shape and retexturing and coalescence in aggregates of irregularly shape
40	$Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $Mn_2P_4O_{12}$	large nonuniform polyhedral shape and retexturing and coalescence in aggregates of irregularly shape
41	$Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $Fe_2P_4O_{12}$	coalescence in aggregates of irregularly shapes for both samples
ref no.	materials	different magnetic properties
this work	$Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $MnFeP_4O_{12}$	superparamagnetic properties ($M_s = 15.097$ emu/g for $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $M_s = 17.459$ emu/g for $MnFeP_4O_{12}$)
17	$Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $MnCoP_4O_{12}$	not reported
18	$Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot xH_2O$ and $MnFeP_4O_{12}$	ferromagnetic properties ($M_s = 25.63$ emu/g for $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot xH_2O$ and $M_s = 13.14$ emu/g for $MnFeP_4O_{12}$)
19	$Co_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $CoFeP_4O_{12}$	superparamagnetic properties ($M_s = 0.045$ emu/g for $Co_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $M_s = 12.502$ emu/g for $CoFeP_4O_{12}$)
20	$Mn_{0.5}Cu_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 1.5H_2O$ and $MnCuP_4O_{12}$	not reported
21	$Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ and $MnCaP_4O_{12}$	not reported
22	$Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $Mn_2P_4O_{12}$	not reported

Table 3. Continued

ref no.	materials	different magnetic properties
40	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	not reported
41	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	ferromagnetic properties ($M_s = 96.28$ emu/g for $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $M_s = 37.78$ emu/g for $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$)
ref no.	materials	different nonisothermal decomposition kinetic data (E_a , A , n)
this work	$\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$	$115.19 \text{ kJ mol}^{-1}$, $3.88 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, 2.56 for first step and $192.54 \text{ kJ mol}^{-1}$, $1.13 \times 10^{20} \text{ s}^{-1}$, 2.06 for second step
17	$\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCoP}_4\text{O}_{12}$	E_a values for four steps as 100.55, 88.90, 90.58, 308.58 kJ mol^{-1} , respectively
18	$\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$	not reported
19	$\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$	not reported
20	$\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCuP}_4\text{O}_{12}$	E_a and n values for two steps as 99.75, 202.84 kJ mol^{-1} and 1.34, 1.93, respectively
21	$\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$	E_a values for five steps as 147.85, 129.70, 89.41, 152.94, 236.97 kJ mol^{-1} , respectively, A values for five steps as 1.41×10^{20} , 6.55×10^{16} , 4.48×10^9 , 4.04×10^{15} , 1.01×10^{20} , respectively
22	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	E_a values for two steps as 86.45, 187.92 kJ mol^{-1} , respectively
40	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	not reported
41	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	E_a value as 136.85 kJ mol^{-1}
ref no.	materials	different thermodynamic data (ΔH^* , kJ mol^{-1} ; ΔG^* , kJ mol^{-1} ; and ΔS^* , $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
this work	$\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$	1119.78, 712, 105.46 for first step and 1883.50, 931.60, 188.69 for second step
17	$\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCoP}_4\text{O}_{12}$	not reported
18	$\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$	not reported
19	$\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$	not reported
20	$\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCuP}_4\text{O}_{12}$	not reported
21	$\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCaP}_4\text{O}_{12}$	144.65, 94.38, 130.34 for first step, 126.35, 99.64, 66.18 for second step, 85.50, 119.53–72.26 for third step, 148.71, 127.80, 41.10 for fourth step, and 231.85, 155.59, 123.73 for sixth
22	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	not reported
40	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	not reported
41	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	not reported

correspond to the loss of water of coordinated water in the first steps, subsequently to a continuous intermolecular polycondensation and the elimination of water of constituent in anion in the second step.^{26–28} The second step exhibits higher activation energy in comparison with the first step, and this is understandable because this step relates to true P–OH bond breaking, in connection with the polycondensation reaction.^{1,2,18,40,41} These activation energies are consistent with the former hypothesis that the intermediate nucleates and crystallizes as metastable phase with adequate growth kinetics before the stable phase $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$. This result is consistent with TG-DTG-DTA data as shown in eqs 9 and 10.

The pre-exponential factor (A) can be estimated from the intercept of the plots of eq 2 (Table 2). All calculations were performed using a program compiled by ourselves. The pre-exponential factor (A) values in the Arrhenius equation for solid-phase reactions are expected to be in a wide range (6 or 7 orders of magnitude), even after the effect of surface area is taken into account.^{26–29} The low factors will often indicate a surface reaction, but if the reactions are not dependent on surface area, the low factor may indicate a “tight” complex. The high factors will usually indicate a “loose” complex. Even higher factors (after correction for surface area) can be obtained for complexes having free translation on the surface. Because in many cases the concentrations in solids are not controllable, it would have been convenient if the magnitude of the pre-exponential factor could provide the information for the reaction molecularity. With such bulk decomposition, any molecule is as likely to react with any

others, and no preference is shown toward corners, edges, surface, defects, or sites of previous decomposition. On the basis of these reasons, the thermal decomposition reaction of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ may be interpreted as “loose complexes” for the first and second steps, which correspond to the proposed mechanism in eqs 9 and 10.

The value of the Avrami exponent provides information regarding the morphology of the growing crystal.^{17,20–22,32,34} The value of n reflects the mechanism dominating crystallization. Here, smaller n values indicate that the crystallization is dominated by a surface crystallization or that the crystallization dimension is low. On the other hand, larger n values are expected only in case of increasing nucleation rates. For $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the n values are 2.56 for the first and 2.06 for the second decomposition steps, which are random nucleation and growth of nuclei for both decomposition steps.

As can be seen from Table 2, the entropy of activation (ΔS^*) values for all steps are positive values. It means that the corresponding activated complexes had lower degrees of arrangement than the initial state. Because the decomposition of $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ proceeds as two consecutive reactions, the formation of the second activated complex passed in situ. In terms of the activated complex theory (transition theory),^{35–37} a positive value of ΔS^* indicates a malleable activated complex that leads to a large number of degrees of freedom of rotation and vibration. A result may be interpreted as a “fast” stage. On the other hand, a negative value of ΔS^* indicates a highly ordered

activated complex, and the degrees of freedom of rotation as well as of vibration are less than they are in the nonactivated complex. These results may indicate a "slow" stage.^{26–30} With respect to these results, the first and second decomposed steps of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ may be interpreted as "fast" stages. The positive values of the enthalpy ΔH^* are in good agreement with two endothermic effects in the DTA results. The positive values of ΔH^* and ΔG^* for two stages show that they are connected with the introduction of heat and are nonspontaneous processes. The results of the kinetic and thermodynamic parameters of the second steps are higher than those of the first step, which correspond to that the second step needs a higher energy pathway and a lower rate reaction than the first step.

To corroborate the calculated data with the spectroscopic ones, we drew up the FT-IR spectra of the studied compound (Figure 2). Table 2 shows the comparison of the ω_{calc} values with the ω_{sp} values determined from this compound, together with the assignments of the corresponding vibrational modes in the literature.^{1,2} These wavenumbers are close to the vibrational modes of water of crystallization and dihydrogen phosphate group ($H_2PO_4^-$) reported in the literature.^{20–22} The results confirm that the loss of the water of crystallization and deprotonated dihydrogen phosphate group in the first step is followed by a continuous intermolecular polycondensation for the second step.^{20–22} The studied compound exhibited a very good agreement between the calculated wavenumbers from average T_p (DTA) and the observed wavenumbers from IR spectra for the bonds that were suggested to be broken.

4. CONCLUSION

The superparamagnetic $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ was prepared by a soft solution solid-state reaction from the $Mn(c)-Fe(c)-H_3PO_4$ system in water-acetone medium at ambient temperature with short time consumption (30 min). $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ decomposes in two steps, which correspond to the loss of water of crystallization in the first step, subsequently to a continuous intermolecular polycondensation and elimination of water of constituent in anion (the second step). Thermal kinetic study results indicate the activation energies, which relate to the vibrational frequencies of the breaking bond of thermal transformation of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. The thermal behaviors, morphologies, particle sizes, superparamagnetic properties, kinetic and thermodynamic data of $Mn_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, and its thermal transformation product ($MnFeP_4O_{12}$) in this work are different from those of single metal and binary metal compounds in our previous reports (Table 3). The study results obtained are necessary for elaboration of technology to produce the dihydrogenphosphate and cyclotetraphosphate of transition metals, which may be useful for potential applications as catalytic, ceramic, and biomedical materials, etc.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel.: +66-7750-6422 ext 4565. Fax: +66-7750-6411. E-mail: kbbanjon@gmail.com, kbbanjon@kmitl.ac.th.

■ ACKNOWLEDGMENT

This work is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF) and the Commission on Higher Education (CHE): Research Grant for New Scholar and King Mongkut's Institute of

Technology Ladkrabang Research (KMITL Research), Ministry of Education, Thailand.

■ REFERENCES

- (1) Koleva, V.; Mehandjiev, D. Characterization of $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Mn, Co, Ni$) and their in situ thermal decomposition by magnetic measurements. *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 469.
- (2) Koleva, V.; Effenberger, H. Crystal chemistry of $M[PO_2(OH)_2]_2 \cdot 2H_2O$ compounds ($M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd$): Structural investigation of the Ni, Zn and Cd salts. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 966 and references therein.
- (3) Antraptseva, N. M.; Shchegrov, L. N.; Ponomareva, I. G. Thermolysis features of manganese(II) and zinc dihydrogenphosphate solid solution. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2006**, *51*, 1493.
- (4) Trojan, M.; Brandová, D.; Paulik, F.; Arnold, M. Mechanism of the thermal dehydration of $Co_{1/2}Ca_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1990**, *36*, 929.
- (5) Trojan, M.; Brandová, D. Mechanism of dehydration of $Zn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. *Thermochim. Acta* **1990**, *159*, 1.
- (6) Trojan, M.; Brandová, D. Study of thermal dehydration of $Mn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. *Thermochim. Acta* **1990**, *161*, 11.
- (7) Brandová, D.; Trojan, M.; Arnold, M.; Paulik, F. Thermal study of decomposition of $Cu_{1/2}Mg_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 0.5H_2O$. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1990**, *36*, 677.
- (8) Brandová, D.; Trojan, M.; Paulik, F.; Paulik, J.; Arnold, M. Study of the thermal dehydration of $Mn_{1/2}Ca_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1990**, *36*, 881.
- (9) Viter, V. N.; Nagornyi, P. G. Synthesis of continuous substitutional solid solutions $M_{1-x}Ni_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ with $M = Mg, Mn, Co$, or Zn . *Russ. J. Inorg. Chem.* **2007**, *52*, 14.
- (10) Trojan, M. Double tetrametaphosphates $Mn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$ as special pigments. *Dyes Pigm.* **1990**, *12*, 35.
- (11) Trojan, M. Binary cyclotetraphosphates $Zn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$ as new special pigments. *Dyes Pigm.* **1990**, *13*, 1.
- (12) Trojan, M.; Šulcová, P.; Mošner, P. The synthesis of binary zinc(II)-nickel(II)cyclo-tetraphosphates as new special pigments. *Dyes Pigm.* **2000**, *44*, 161.
- (13) Trojan, M.; Brandová, D. A study of the thermal preparation of $c-Cd_{4/3}Ca_{2/3}P_4O_{12}$. *Thermochim. Acta* **1990**, *160*, 349.
- (14) Trojan, M.; Šulcová, P. Binary Cu(II)-Mn(II) cyclo-tetraphosphates. *Dyes Pigm.* **2000**, *47*, 291.
- (15) Trojan, M.; Šulcová, P. The binary Cd(II)-Zn(II) cyclo-tetraphosphates. *Thermochim. Acta* **2000**, *343*, 135.
- (16) Trojan, M.; Šulcová, P.; Skorová, L. Thermal analysis of $Ba(II)-Sr(II)$ cyclo-tetraphosphates(V). *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *68*, 75.
- (17) Boonchom, B.; Youngme, S.; Danvirutai, C. A rapid co-precipitation and non-isothermal decomposition kinetics of new binary $Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 129.
- (18) Boonchom, B.; Maensiri, S.; Youngme, S.; Danvirutai, C. A simple synthesis and room temperature magnetic properties of new binary $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ obtained from a rapid co-precipitation at ambient temperature. *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 485.
- (19) Boonchom, B.; Thongkam, M.; Kongtaweeleert, S.; Vittayakorn, N. Flower-like microparticles and novel superparamagnetic properties of new binary $Co_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ obtained by a rapid solid state route at ambient temperature. *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 2206.
- (20) Boonchom, B.; Danvirutai, C. Rapid coprecipitation and non-isothermal decomposition kinetics of new binary $Mn_{0.5}Cu_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 1.5H_2O$. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 2941.
- (21) Boonchom, B.; Danvirutai, C. Rapid synthesis, kinetics and thermodynamics of binary $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *98*, 717.
- (22) Boonchom, B.; Danvirutai, C.; Maensiri, S. Soft solution synthesis, non-isothermal decomposition kinetics and characterization of manganese dihydrogen phosphate dihydrate $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and its thermal transformation products. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *109*, 404.

(23) Boonchom, B. Parallelogram-like microparticles of calcium dihydrogen phosphate monohydrate ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) obtained by a rapid precipitation route in aqueous and acetone media. *J. Alloys Compd.* **2009**, *482*, 199.

(24) Boonchom, B.; Baitahe, R.; Kongtawelert, S.; Vittayakorn, N. Kinetics and thermodynamics of zinc phosphate hydrate synthesized by a simple route in aqueous and acetone media. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 3571.

(25) Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed.; Addison-Wesley Publishing: Reading, MA, 1977.

(26) Vlaev, L.; Nedelchev, N.; Gyurova, K.; Zagorcheva, M. A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *81*, 253.

(27) Vlase, T.; Vlase, G.; Birta, N.; Doca, N. Comparative results of kinetic data obtained with different methods for complex decomposition steps. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *88*, 631.

(28) Vlase, G.; Vlase, T.; Tudose, R.; Costișor, O.; Doca, N. Kinetic of decomposition of some complexes under non-isothermal conditions. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *88*, 637.

(29) Vlaev, L. T.; Georgieva, V. G.; Genieva, S. D. Products and kinetics of non-isothermal decomposition of vanadium(IV) oxide compounds. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *88*, 805.

(30) Vlaev, L. T.; Georgieva, V. G.; Gospodinov, G. G. Kinetics of isothermal decomposition of ZnSeO_3 and CdSeO_3 . *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *79*, 163.

(31) Vlaev, L. T.; Tavlieva, M. P. Structural and thermal studies on the solid products in the system $\text{MnSeO}_3\text{-SeO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *90*, 385.

(32) Chunxiu, G.; Yufang, S.; Donghua, C. Comparative method to evaluate reliable kinetic triplets of thermal decomposition reactions. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, *76*, 203.

(33) Kissinger, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *J. Anal. Chem.* **1957**, *29*, 1702.

(34) Okada, K.; Kaneda, J.-I.; Kameshima, Y.; Yasumori, A.; Takei, T. Crystallization kinetics of mullite from polymeric $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ xerogels. *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 3155 and references therein.

(35) Head, C.; Smith, A. C. K. *Applied Physical Chemistry*; McMillan Press: London, 1982; p 473.

(36) Šesták, J. J. *Thermodynamical Properties of Solids*; Academia: Prague, 1984.

(37) Young, D. *Decomposition of Solids*; Pergamon Press: Oxford, 1966.

(38) Herzberg, G. *Molekülspektren und Moleküllstruktur. I. Zweiatomige Moleküle*; Steinkopff: Dresden, 1939.

(39) Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*; Academic Press: New York, 1964.

(40) Danvirutai, C.; Boonchom, B.; Youngme, S. Nanocrystalline manganese dihydrogen phosphate dihydrate $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its decomposition product ($\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) obtained by simple precipitation route. *J. Alloys Compd.* **2008**, *457*, 75.

(41) Boonchom, B.; Danvirutai, C.; Youngme, S.; Maensiri, S. Simple synthesis, magnetic properties, and nonisothermal decomposition kinetics of $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 7642.

(42) Ramakrishnan, V.; Aruldas, G.; Bigotto, A. Vibrational spectra of Cu(II) and Co(II) tetrametaphosphates. *Infrared Phys.* **1985**, *25*, 665.

(43) Hui-li, M.; Xian-rong, Q.; Maitani, Y.; Nagai, T. Preparation and characterization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles stabilized by alginate. *Int. J. Pharm.* **2007**, *333*, 177.

(44) Gupta, A. K.; Gupta, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials* **2005**, *26*, 3995.

(45) Chen, Y. H.; Franzreb, M.; Lin, R. H.; Chen, L. L.; Chang, C. Y.; Yu, Y. H.; Chiang, P. C. Platinum-doped TiO_2 /magnetic poly(methyl methacrylate) microspheres as a novel photocatalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 7616–7623.



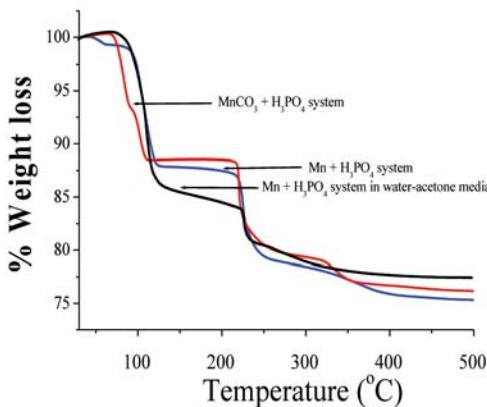
การศึกษาจลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อน แบบnon-isothermal Decomposition Kinetic Study

บรรจง บุญชุน¹

บทนำ

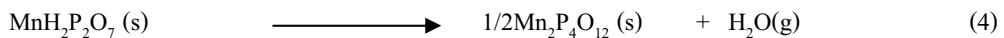
การศึกษาจลนพลศาสตร์และกลไกของการสลายตัวทางความร้อนของสารเคมีในกลุ่มต่าง ๆ เช่น โลหะของมาโลเนต ออกชาเลต ฟอร์เมต อะซิเตรท ชัลเฟต คาร์บอเนต ไนเตรท ชีรีเนต ฟอสเฟต และอื่น ๆ มีความสำคัญและจำเป็นอย่างยิ่ง (Vlaev et al., 2008; Janković, 2008; Boonchom and Danvirutai, 2008; Boonchom, 2008) เนื่องจากสารที่กล่าวมานี้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการนำไปสังเคราะห์สารชนิดอื่นที่มีความสำคัญในด้านอุตสาหกรรม เช่น การนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ โดยโลหะออกไซด์นี้มีประโยชน์ในด้านอุตสาหกรรมหลายด้าน อาทิ เช่น เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เชลล์ไฟฟ้า เชลล์ทางแสง สารเชรามิก สีเคลือบผิว ตัวนำและตัวเก็บประจุไฟฟ้า อุปกรณ์อิเลคทรอนิกส์ และอื่น ๆ โดยก่อนนำไปใช้ต้องผ่านการเตรียมที่สภาพอุณหภูมิสูง เพื่อให้เกิดการสลายตัวทางร้อน จนสุดท้ายได้สารในกลุ่มโลหะออกไซด์ซึ่งสารโลหะตั้งต้นแตกต่างกันจะส่งผลให้สภาพอุณหภูมิของการเตรียมแตกต่างกันไปด้วย ตัวอย่างเช่น สารโลหะออกชาเลต ส่วนใหญ่จะสลายตัวไปเป็นโลหะออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส สารโลหะไนเตรทจะสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส ในขณะที่โลหะคาร์บอเนตจะสลายตัวที่ต่ำกว่า 1,000 องศาเซลเซียส อีกทั้งกลไกการสลายตัวของสารแต่ชนิดก็มีความซับซ้อนแตกต่างกัน และถึงแม้จะเป็นสารชนิดเดียวกันก็ยังแสดงพฤติกรรมทางความร้อนต่างกัน อันได้แก่ กลไกการสลายตัวและความเสถียรที่อุณหภูมิที่แตกต่าง โดยสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับสมบัติของสารชนิดนั้น ๆ คือ ขนาดอนุภาค ปริมาณของสารและสภาพการเตรียม โดยถ้าเตรียมในสภาพอัตราการเพิ่มอุณหภูมิและสภาพบรรยายกาศที่ใช้ในเตรียมต่างกันก็ส่งผลต่อกลไกการสลายตัวที่ต่างกันออกไป และถ้าใช้สารตั้งต้นในการเตรียมแตกต่าง สมบัติทางกายภาพ เช่น อนุภาคเล็กหรือใหญ่ ก็มีผลต่างกันก็ส่งผลต่อกลไกการสลายตัวทางความร้อน เช่นเดียวกัน ยกตัวอย่าง การสลายตัวทางความร้อนของสาร $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ที่ผ่านการเตรียมโดยใช้สารตั้งต้นและตัวกลางที่ต่างกัน คือ ใช้ $MnCO_3$, $Mn(c)$ และ $Mn(c)$ ในระบบผสมน้ำและอะซิโคน (รูปที่ 1) (Boonchom, 2008)

¹ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง วิทยาเขตชุมพร 17/1 ม. 6 ต.ชุมโก อ.ปะทิว จ.ชุมพร 86160
E-mail: kbbanjon@kmitl.ac.th, kbbanjon@gmail.com



รูปที่ 1 เทอร์โมแกรมของ $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่ถูกเตรียมได้ในสภาวะการเตรียมที่แตกต่างกัน

ปฏิกิริยาแสดงกลไกการสลายตัวของสารตัวนี้ คือ



จากเทอร์โมแกรมรูปที่ 1 สรุปได้ว่า สาร $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ที่เตรียมจากระบบ $\text{MnCO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ จะมีกลไกการสลายตัวสอดคล้องกับกลไกทั้ง 4 กลไกข้างบน แต่หากเตรียมจากระบบ $\text{Mn} + \text{H}_3\text{PO}_4$ และ $\text{Mn} + \text{H}_3\text{PO}_4$ ในตัวกลางน้ำและอะซิโตน จะมีกลไกการสลาย 3 ขั้นตอน โดยขั้นตอนที่ (1) และ (2) จะเกิดร่วมกัน และในการเตรียมที่ใช้ตัวกลางจะใช้อุณหภูมิเผาต่ำกว่าเพื่อให้ได้สารผลิตภัณฑ์สุดท้าย คือ $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ โดยเหตุผลสนับสนุนก็คือการเตรียมด้วยสารตั้งต้นและสภาวะที่ต่างกันทำให้ได้สารที่มีขนาดอนุภาคต่างกันนั่นเอง (Boonchom, 2008)

หากการเตรียมด้วยสารตั้งต้นต่างกันก็จะส่งผลให้ได้สารผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่มีสมบัติทางพานิชอย่างแตกต่างกัน เช่น ขนาดอนุภาค สมบัติทางแสง การนำไปไฟฟ้า สมบัติแม่เหล็ก เป็นต้น ดังตัวอย่างงานวิจัยของสันติ แม่นศิริ (Maensiri et al., 2007) ด้วยหลักการนี้นำไปสู่การเลือกใช้สารตั้งต้นที่เหมาะสมที่จะนำไปใช้เตรียมสารตามที่ต้องการ โดยมุ่งไปในด้านสะตอ ประยุกต์และคุณค่า โดยจะเป็นข้อมูลที่จะนำไปใช้สำหรับกระบวนการผลิตที่ไม่ก่อให้เกิดสภาวะที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม อันจะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งเมื่อนำไปประยุกต์ใช้งานจริงในภาคอุตสาหกรรม เพราะการสลายตัวทางความร้อนของสารบางกลุ่มก่อให้เกิดแก๊สพิษอีกทั้งยังต้องใช้อุณหภูมิสูงในการเตรียมที่สภาวะต่างกัน ทำให้สิ่นเปลืองค่าใช้จ่ายในการลงทุนการผลิตไปด้วย เช่นตัวอย่างปฎิกริยาการสลายตัวของสารตัวไปนี้

600-1,000 องศาเซลเซียส



400 องศาเซลเซียส



600-900 องศาเซลเซียส



600-1,000 องศาเซลเซียส



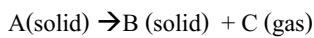
โดยที่ $\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$, และ อื่น (Koga and Yamane, 2008)

โดยกลไกของการสลายตัวที่แสดงให้เห็นเป็นกลไกร่วม แต่ในความเป็นจริงแล้ว สารตั้งต้นแต่ละชนิด จะมีกลไกอย่างของการสลายตัวที่มีความเฉพาะเจาะจง ตามแต่ชนิดของสารตั้งต้นนั้น ๆ ดังนั้น เพื่อที่จะศึกษาและเข้าใจถึงพื้นฐานการเตรียมของสารที่กล่าวมาข้างต้น หรือเพื่อเข้าใจธรรมชาติของสารตั้งต้นที่นำมาใช้นั้น สิ่งหนึ่งที่ควรจะต้องศึกษา ก็คือ จนพลศาสตร์ และกลไกการสลายทางความร้อนของสารตั้งต้นดังกล่าว โดยเป็นการศึกษาปฏิกริยาต่าง ๆ ของสารในสถานะของแข็งที่มีความยากและซับซ้อน และจะเป็นประโยชน์สำคัญต่อการควบคุมปัจจัยของสารสถานะของแข็ง ได้แก่ ขนาดแผลดติช การเกิดและการเดินทางของนิวเคลียส การแพร่ผ่านของแก๊สในสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ เพื่อก่อให้เกิดรูพรุนและขนาดรูพรุน ความหนาของชั้นสาร การกระจายตัวของอนุภาค และการเป็นหนึ่งเดียวของวัสดุภาค ที่สำคัญอีกประการ คือการเข้าใจพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นที่จะเป็นประโยชน์ต่อการนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารตัวอื่นที่มีประโยชน์มากกว่าได้อย่างถูกต้อง เมื่อศึกษาแล้วนั้นข้อมูลที่ได้จะถูกนำไปใช้ โดยจะก่อให้เกิดความปลอดภัย การประยุกต์และความคุ้มค่า ในขั้นตอนการผลิตที่จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้โดยตรงกับการเตรียมสารทางด้านวัสดุศาสตร์ เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งานด้านต่าง ๆ

หลักการ

จนพลศาสตร์และกลไกของการสลายตัวทางความร้อนของสารเคมีก่อตัวต่าง ๆ นั้น ได้มีการศึกษา กันอย่างแพร่หลายในอดีตจนถึงปัจจุบัน (Vlaev et al., 2008; Janković, 2008; Boonchom and Danvirutai, 2008; Boonchom, 2008; Maensiri et al., 2007; Koga and Yamane, 2008; Li et al., 2004). โดยเทคนิคที่ใช้ศึกษา ก็คือ หลักการวิเคราะห์เชิงความร้อน (thermal analysis; TA method) โดยเทคนิคที่สำคัญ เช่น เทอร์โมกราฟิเมทรี (thermogravimetry; TG) การวิเคราะห์ดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แทอร์มอัล (Differential scanning thermal analysis; DTA) และดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง คาร์โลวิเมตري (differential scanning calorimetry; DSC) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ให้ข้อมูลการหดตัวที่มีค่าทางวิทยาศาสตร์เพื่อนำไปใช้คำนวณเพื่อหาตัวแปร ทางจนพลศาสตร์ อันเรียกว่า ตัวแปรที่สามเชิงจนพลศาสตร์ (kinetic triplet parameters) อันได้แก่ พลังงานการกระตุ้นของการสลายตัว (activation

energy; E_a) อันดับของการถ่ายตัว (order of reaction; n) ฟังก์ชันการถ่ายตัวที่อธิบายกลไกหรือชนิดการถ่ายตัวด้วยตัวแปรทางคณิตศาสตร์ (kinetic function; $g(\alpha)$ or $f(\alpha)$) โดยปัจจุบันมีไม่ต่ำกว่า 35 ฟังก์ชันแล้ว (Vlaev et al. 2005, 2008) ในขณะที่สมการทางจลนพลศาสตร์ของการถ่ายตัวทางความร้อนนั้น เรียกว่า จลนพลศาสตร์แบบนอนไอโซเทอร์มอล (non-isothermal kinetics) ซึ่งหมายถึง การศึกษาการจลนพลศาสตร์การถ่ายตัวทางความร้อนของสารในสถานะของแข็งที่เกิดขึ้นในสภาวะที่อุณหภูมิไม่คงที่ (Koga and Yamane, 2008) สมการที่ใช้ศึกษาจลนพลศาสตร์นั้น ล้วนเริ่มต้นจากสมการอาร์เรนเนียส ห้องลิน จากปฏิกริยาการถ่ายตัวทางความร้อนของ



จะได้สมการ

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (9)$$

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

จากสมการอาร์เรนเนียส (Koga and Yamane, 2008)

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

เมื่อ A คือ สัมประสิทธิ์การชน (pre-exponential factor/s⁻¹) E คือ พลังงานกระตื้น (activation energy/kJ mol⁻¹) T คือ อุณหภูมิสมบูรณ์ (K) และ R คือค่าคงที่ของแก๊สอุดมคติ (8.314 kJ mol⁻¹K⁻¹) แทนสมการที่ (10) ใน สมการ (9) จะได้:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (11)$$

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มด้วยอัตราคงที่,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \beta = \text{const}, \quad (12)$$

ดังนั้น:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (13)$$

ฟังก์ชัน $f(\alpha)$ เป็นฟังก์ชันการถ่ายตัวที่อธิบายกลไกหรือชนิดการถ่ายตัวของสารสถานะของแข็งด้วยตัวแปรทางคณิตศาสตร์ อธิบายชนิดของปฏิกริยาเคมี (Chemical reactions) การเติบโตของนิวเคลียล์และการเกิดนิวเคลียล์ chance แบบสุ่ม (random nucleation and nuclei growth) ปฏิกริยาการขยายขอบเขตวัฏภากหรือการแพร่ (phase boundary reaction or diffusion)

โดยจากสมการที่ (13) นั้น มีนักวิทยาศาสตร์หลายท่านได้ทำการศึกษาและแก้สมการทางคณิตศาสตร์ และได้นำเสนอสมการเพื่อใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ แบบนอนไอโซเทอร์มอล โดยสมการที่มีชื่อเสียงและเป็นที่รู้จักและใช้กันจนถึงปัจจุบันอย่างแพร่หลาย มีชื่อเรียกทั่วไปว่า สมการแบบอิสระ (model-free) อาทิเช่น สมการ Ozawa, Kissinger, Friedman, Coats and Redfern, Freeman and Carroll และ Achar เป็นต้น (Vlaev et al., 2008) และยังมีสมการที่มีการพัฒนาจากสมการในอดีต แล้วเรียกชื่อผู้พัฒนาเสริมเพิ่มเติมเข้าไปในชื่อสมการ อาทิเช่น สมการ Flynn, Wall and Ozawa (FWO) และ Kissinger, Akahira and Sunose (KAS) และมีสมการที่ถูกประยุกต์ใช้กับสมการของ Coats and Redfern แต่เรียกชื่ออีกแบบ คือ Madhysudaman, Krishnan and Ninan (MKN), Tang et al., และสมการ Wanju et al. (TW) (Vlaev et al., 2008)

สมการ Ozawa (Vlaev et al., 2008)

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.4567 \left(\frac{E_\alpha}{RT} \right) \quad (14)$$

สมการ KAS (Vlaev et al., 2008; Janković, 2008; Boonchom and Danvirutai, 2008; Boonchom, 2008)

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = - \frac{E_a}{RT_p} + \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right) \quad (15)$$

สมการ Coats and Redfern (Boonchom, 2008; Maensiri et al., 2007; Koga and Yamane, 2008)

$$\ln \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{\beta E_\alpha} \right) \left(1 - \frac{2RT}{E_\alpha} \right) - \left(\frac{E_\alpha}{RT} \right) \cong \ln \left(\frac{AR}{\beta E_\alpha} \right) - \left(\frac{E_\alpha}{RT} \right) \quad (16)$$

สมการ Friedman (Boonchom, 2008; Maensiri et al., 2007; Koga and Yamane, 2008)

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \equiv \ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln \left(A_f(\alpha) \right) - \left(\frac{E_\alpha}{RT} \right) \quad (17)$$

สมการ Freeman and Carroll (Maensiri et al., 2007; Koga and Yamane, 2008)

$$\Delta \ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = n \Delta \ln (1 - \alpha) - \left(\frac{E_\alpha}{RT} \right) \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \quad (18)$$

สมการ Achar (Boonchom, 2008; Maensiri et al., 2007; Koga and Yamane, 2008; Li et al., 2004).

$$\ln\left(\frac{1}{f(\alpha)} \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)}\right) - \left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) \quad (19)$$

สมการ Flynn, Wall and Ozawa (FWO) (Vlaev et al., 2008; Janković, 2008; Boonchom and Danvirutai, 2008; Boonchom, 2008)

$$\ln \beta = \ln\left(\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)}\right) - 5.3305 - 1.0516\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) \quad (20)$$

สมการ Kissinger, Akahira and Sunose (KAS) (Boonchom, 2008; Maensiri et al., 2007)

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)_\alpha = \ln\left(\frac{AE}{g(\alpha)R}\right) - \left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) \quad (21)$$

สมการ Madhysudaman, Krishnan and Ninan (Vlaev et al., 2008)

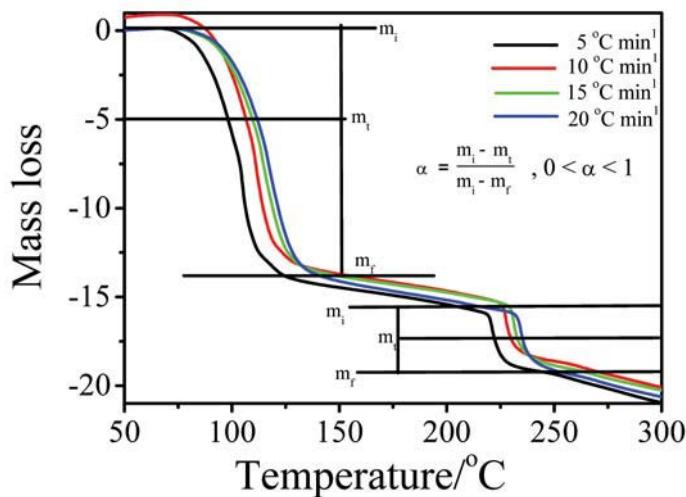
$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^{1.921503}}\right) = \left[\ln\left(\frac{AE_\alpha}{\beta_R}\right) + 3.772050 - 1.921503\ln E_\alpha \right] - \left(0.120394 \frac{E_\alpha}{T} \right) \quad (22)$$

สมการ Tang et al. (Vlaev et al., 2008)

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^{1.894661}}\right) = \left[\ln\left(\frac{AE_\alpha}{\beta_R}\right) + 3.63504095 - 1.894661\ln E_\alpha \right] - \left(1.0014533 \frac{E_\alpha}{RT} \right) \quad (23)$$

สมการ Wanjun et al. (Vlaev et al., 2008)

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AE_\alpha}{\beta(1.00198882E_\alpha + 1.87391198RT)}\right) - \left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) \quad (24)$$



รูปที่ 2 เทอร์โมแกรมของ $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ทำการทดลองในสภาพบรรยายของอากาศและอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5, 10, 15 และ 20 องศาเซลเซียส/นาที (ที่มา: Boonchom, 2008)

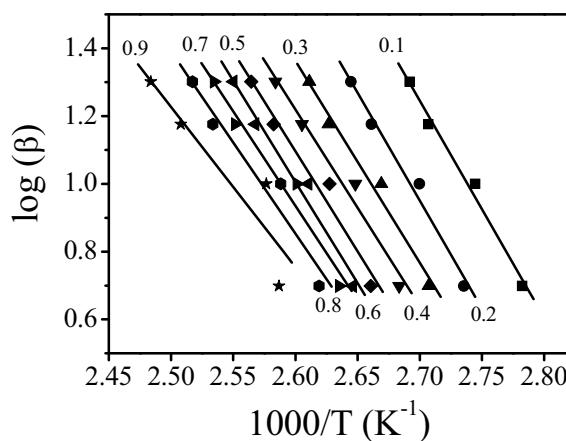
นอกเหนือจากการจันพลศาสตร์ที่กล่าวมาข้างต้น ยังมีสมการที่ใช้เพื่อคำนวณทางจันพลศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อนแบบบอนโน่ ไอโซเทอร์มอลอกิกจำนวนมาก ทึ่งที่เสนอไว้ในอดีตและเสนอขึ้นมาในเรื่องนี้ หากต้องการนำสมการมาใช้ในการศึกษาแล้วนั้น สิ่งที่ควรพิจารณา ก่อนเริ่มด้านนี้ คือ พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของสารที่สนใจศึกษา โดยพิจารณาจากผลการทดลองด้วยเทคนิค การวิเคราะห์เชิงความร้อน คือเทคนิค TG, DTG, DTA และ DSC ก่อน เพราะเส้นทางการสลายตัวจะมีความซับซ้อนหรือยากง่ายอย่างไร จะมีส่วนทำให้เลือกใช้สมการทางจันพลศาสตร์ได้ โดยจะต้องทำการทดลองด้วยเทคนิคดังกล่าวที่สภาวะอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ (heating rates) ที่แตกต่างกัน 3 ค่า โดยจะยกตัวอย่างการศึกษาทางด้านนี้ 2 กรณี คือ กลไกที่แสดงการสลายตัวทางความร้อนที่มีการสูญเสียน้ำหนักชัดเจน และกลไกซับซ้อนในการสูญเสียน้ำหนัก

จากรูปที่ 2 ปฏิกริยาการสลายตัวของ $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ จะมี 2 กลไก ดังต่อไปนี้



จากทั้งสองกลไกของการสลายตัวทางความร้อน สามารถคำนวณหาพลังงานกระตุ้นของการสลายตัวในแต่ละขั้นตอนได้ โดยสามารถใช้สมการ Ozawa; Kissinger; Friedman; Flynn, Wall and Ozawa (FWO) และสมการ Kissinger, Akahira and Sunose (KAS) (Vlaev et al., 2008; Janković, 2008; Boonchom and Danvirutai, 2008; Boonchom, 2008; Maensiri et al., 2007) ซึ่งสมการเหล่านี้ เรียกว่าสมการ “Isoconversional method” เป็นสมการ

ที่กำหนดให้ ค่าอัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักคงที่ (Extent of conversion; α) โดยทำให้คำนวณค่าพลังงานกระตุ้นได้ ณ สภาพวงที่ของค่า α ต่าง ๆ (มีค่าอยู่ในช่วง 0-1) ในการนำเสนอจะยกตัวอย่างการใช้สมการของ Ozawa จากสมการที่ (14) จะต้องเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log \beta$ กับ $1000/T$ โดย β ทราบแล้วว่ามี 4 ค่า คือ 5 10 15 และ 20 องศาเซลเซียส/นาที แต่ อุณหภูมิ T ต้องหาจากค่า α ที่อยู่ในช่วง 0-1 โดยคำนวณได้ ดังตัวอย่างในรูปที่ 2 และปกติแล้วจะพิจารณาค่าที่ 0.1 0.2 0.3 ... 0.9 ซึ่งจะได้อุณหภูมิ T สอดคล้องตามค่า α หนึ่ง ๆ ที่มีค่าเฉพาะขึ้นกับค่า β ได้ฯ ซึ่งก็คือ ที่ $\alpha = 0.1$ อุณหภูมิ T จะมี 4 ค่า ตามค่า β ที่มี 4 ค่า จากนั้น เมื่อนำไปเขียนกราฟเส้นตรงตามสมการ Ozawa ก็จะได้กราฟดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log \beta$ กับ $1000/T$ ตามสมการของ Ozawa (ที่มา: Boonchom, 2008)

โดยความชันของกราฟสามารถคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นของการสลายตัวในขั้นตอนที่หนึ่ง ได้ ดูจาก สมการ Ozawa ซึ่งคำนวณจาก $-0.4567E_\alpha/R$ จะได้ค่าพลังงานกระตุ้น (E_α) ของการสลายตัวที่สภาพของค่า α ได้ จากค่าที่คำนวณได้นั้น หาก ค่า E_α มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงขึ้นกับค่า α ในช่วง 0.1-0.9 สามารถสรุปได้ว่ากลไกการ สลายตัวเป็นแบบขั้นตอนเดียว (single mechanism) แต่หาก ค่า E_α มีค่าเปลี่ยนแปลงขึ้นกับค่า α ในช่วง 0.1-0.9 สามารถสรุปได้ว่ากลไกการสลายตัวเป็นแบบขั้นตอนซับซ้อนหลายกลไก (multi-step mechanism) หากเกิดการ สลายเป็นแบบแรกนั้น สามารถพิจารณาฟังก์ชันและอันดับของการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนต่อไปได้ โดยพิจารณาจากใช้สมการของ Coats and Redfern; Freeman and Carrol; Achar; Madhysudaman, Krishnan and Ninan (MKN); Tang et al. และสมการ Wanjun et al. (Vlaev et al., 2008; Janković, 2008; Boonchom and Danvirutai, 2008; Boonchom, 2008) แต่หากเกิดการสลายตัวแบบหลัง แล้ว จะไม่พิจารณาฟังก์ชันและอันดับ ของการสลายตัวทางความร้อนต่อได้ เพราะค่าที่ได้ไม่มีความหมายใด ๆ ในศาสตร์ของเอนพลศาสตร์ แต่มี ความหมายเฉพาะในทางคณิตศาสตร์เพียงเท่านั้น

ในกรณีของกลไกการสลายตัวในขั้นตอนที่สองที่สามารถพิจารณาเอนพลศาสตร์ได้ เช่นเดียวกันกับวิธีที่ กล่าวมา และปกติแล้วต้องใช้สมการทางเอนพลศาสตร์ 2 สมการร่วมกันในการคำนวณหา ค่า E_α เพราะค่าที่ได้ หากมีค่าใกล้เคียงกันแล้ว จะเป็นการยืนยันความน่าเชื่อถือของข้อมูลที่คำนวณได้ โดยมักจะเลือกใช้สมการ

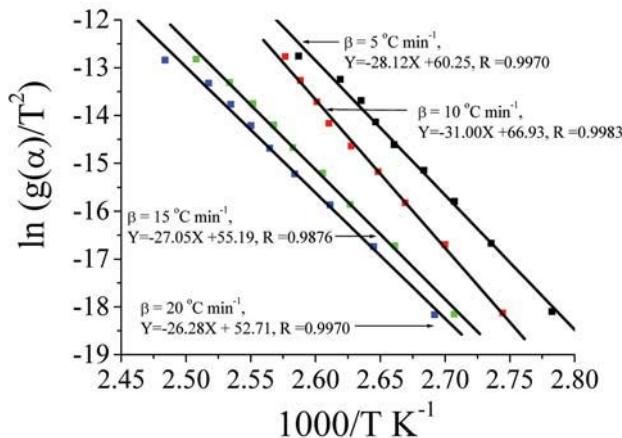
Ozawa หรือ Friedman เป็นสมการหลัก แล้วความสามารถอื่นมาร่วม หรือใช้ร่วมกันทั้งคู่ เพราะสมการทั้งสองเป็นสมการที่ค่า E_α มีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงกับค่า α ได้ง่ายซึ่งสามารถระบุกลไกของการสลายตัวทางความร้อนดังที่กล่าวไว้ข้างบน

ในกรณีที่กลไกการสลายตัวเป็นแบบขั้นตอนเดียว (single mechanism) สามารถคำนวณหาฟังก์ชันและอันดับของการสลายตัวทางความร้อนต่อได้ โดยยกตัวอย่าง โดยใช้สมการของ Coats and Redfern ในขั้นตอนการสลายตัวในขั้นตอนที่ 1 ของ $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ซึ่งจะเป็นการเปลี่ยนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ ที่คำนวณได้จากค่า α ต่าง ๆ ที่ β ค่าหนึ่ง ๆ กับ $1000/T$ โดยค่า T เป็นค่าเดียวกันกับที่ใช้พิจารณาในสมการ Ozawa ในส่วนของค่าฟังก์ชัน $g(\alpha)$ เป็นฟังก์ชันพีชคณิต ที่มีมากกว่า 35 สมการ ดังตัวอย่างในตารางที่ 1 ซึ่งการคำนวณต้องแทน $g(\alpha)$ แต่ละฟังก์ชันลงไปใน $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ แล้วนำไปเปลี่ยนกราฟตามสมการของ Coats and Redfern โดยที่ฟังก์ชัน $g(\alpha)$ ฟังก์ชันหนึ่งจะได้กราฟ ๆ หนึ่ง แต่มีจำนวนเส้นตรง 4 เส้น สอดคล้องกับอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 4 ค่า ดังนั้น จะได้จำนวนกราฟสอดคล้องกับจำนวนฟังก์ชันที่ใช้พิจารณา (ปกติจะมีโปรแกรมคำนวณทั้ง 35 ฟังก์ชัน เพียงแค่ใส่ค่า T ที่ค่า α ต่าง ๆ ที่ β ค่าหนึ่ง ๆ แล้วโปรแกรมจะทำการคำนวณค่าตัวแปรที่ต้องการให้เรียบร้อย) จากนั้นจะต้องเลือกฟังก์ชันที่ให้ค่าความเป็นเส้นตรงสูงที่สุด โดยพิจารณาจากค่าเฉลี่ยของ E_α ที่คำนวณได้จากความชันของกราฟเส้นตรงแต่ละเส้นตามอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4 ค่า (5 10 15 และ 20 องศาเซลเซียส/นาที) จะต้องได้ค่าไกล์เดียมกับค่าของสมการ Ozawa และมีค่า r^2 หรือ R เข้าใกล้ 1.0000 ด้วย โดยปกติแล้วจะใช้สมการเพื่อคำนวณหาฟังก์ชันของการสลายตัว สองสมการควบคู่กัน อาทิเช่น อาจใช้สมการของ Achar ร่วมกับ Coats and Redfern ซึ่งถ้าได้ผลที่สอดคล้องกันแล้วจะเป็นการยืนยันความถูกต้องของกันและกัน ทำให้ผลที่คำนวณได้มีความน่าเชื่อถือมากขึ้น โดยรูปที่ 4 จะแสดงความสัมพันธ์ตามสมการของ Coats and Redfern โดยใช้ฟังก์ชันที่มีความเป็นไปได้มากที่สุดนั้น คือ กลไกปฏิริยาการแพร่แบบสองมิติ (D_2 , Two-dimension diffusion)

จากเส้นกราฟในรูปที่ 4 สามารถคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ของการชน (Pre-exponential factor, A) จากชุดตัดแกน X คือ $\ln\left(\frac{AR}{\beta E_\alpha}\right)$ ถึงตรงนี้ จะได้ตัวแปร triplet kinetic parameter คือ E_α , A และ ฟังก์ชัน $g(\alpha)$ ในขั้นตอนสุดท้าย คือการอธิบายความหมายทางกายภาพของตัวแปรดังกล่าว ที่ต้องใช้ความรู้ และการค้นคว้าข้อมูลที่เกี่ยวข้องมาอธิบาย ซึ่งปัจจุบันก็มีการพัฒนาแนวความคิดใหม่ ๆ ของนักจุลพลศาสตร์ ที่ได้ศึกษาทางด้านนี้ ได้อธิบายเพิ่มเติมอย่างสม่ำเสมอ

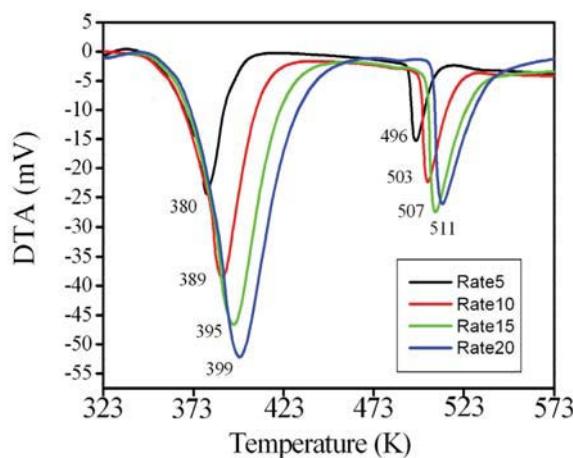
ตารางที่ 1 ตัวอย่างฟังก์ชันของ $f(\alpha)$ และ $g(\alpha)$ เพื่อใช้ในการคำนวณหาฟังก์ชันการสลายตัวของสาร
(ที่มา: Vlaev et al., 2008; Janković, 2008; Boonchom and Danvirutai, 2008; Boonchom, 2008)

No.	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	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	$\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$	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 ($n \pm 1$)
3. Sigmoid rate equations or random nucleation and subsequent growth			
A_1, F_1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$	Avrami-Erofeyev ($n=1$)
$A_{3/2}$	$(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/2}/2$	$(3/2)[-ln(1-\alpha)]^{2/3}$	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



รูปที่ 4 แสดงความสัมพันธ์ตามสมการของ Coats and Redfern โดยใช้ฟังก์ชันที่มีความเป็นไปได้นากที่สุด คือ D_3 model

หากกลไกการสลายตัวมีความซับซ้อนหรือค่า E_α ขึ้นกับค่า α อาจจะพิจารณาได้เพียง E_α แต่มีวิธีที่สามารถคำนวณหาค่า อันดับปฏิกิริยาและค่าสัมประสิทธิ์การชนของการสลายตัวได้ โดยสามารถเลือกใช้เทคนิคในการวิเคราะห์ได้โดยการใช้พื้นที่ของ DTG, DTA หรือ DSC โดยยกตัวอย่างการพิจารณา ด้วยเทคนิค DTA ของ $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (รูปที่ 5) ต้องทำการทดลองที่ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4 ค่า เช่นกัน



รูปที่ 5 DSC เทอร์โมแกรมของ $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ทำการทดลองที่ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4 ค่า (5 10 15 และ 20 องศาเซลเซียส/นาที)

จากนั้น เลือกใช้สมการการคำนวณของ Kissinger (Boonchom and Danvirutai, 2008) โดยเขียนกราฟ ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ กับ $1000/T$ ซึ่ง T ได้จากพีคในแต่ละค่า β โดยกราฟที่ได้จะมี 2 เส้น สอดคล้อง กับ 2 กลไกของการสลายตัวทางความร้อน จากสมการ Kissinger ความชันของกราฟสามารถคำนวณหาค่า E_a ได้ ในขณะที่จุดตัดแกนสามารถนำไปคำนวณหาค่า A ได้ ในส่วนของอันดับปฏิกิริยาการสลายตัวสามารถคำนวณ โดยใช้สมการดังต่อไปนี้

$$n = \frac{2.5}{\Delta T} \cdot \frac{T_p^2}{E_a / R} \quad (27)$$

$$-n = \frac{d \ln[-\ln(1-x)]}{d \ln(\beta)} \quad (28)$$

เมื่อ n คือค่าคงของของ Avrami, ΔT คือ ความกว้างที่ความสูงกึ่งหนึ่งของพีคที่สูงสุดในแต่ละเทคนิค คือ DTG, DTA หรือ DSC, $\ln(1-x)$ คือ ปริมาณพื้นที่ได้พีคในขั้นตอนการสลายตัวทางความร้อนแต่ละกลไกภายใต้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิใด ๆ

หากค่าที่ได้ในการพิจารณากลไกการสลายตัวที่ซับซ้อนนี้ ทำให้ได้ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ทั้ง 3 ตัว ครบถ้วน ซึ่งเหลือเฉพาะการอธิบายผลของตัวแปรทั้งสาม ที่ต้องใช้ความรู้พื้นฐานและข้อมูลจากการค้นคว้ากับงานด้านนี้ที่ได้มีการศึกษามาก่อน น่าช่วยอธิบาย

สรุป

จากการศึกษาด้านจลนพลศาสตร์นี้จะประกอบด้วยหลักการ 3 ขั้นตอน คือ เริ่มแรกต้องเลือกเทคนิค (TG, DTG, DTA หรือ DSC) ในการจะใช้ศึกษา โดยพิจารณาจากกลไกของการสลายตัว แล้วทำการทดลองที่สภาวะอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4 ค่า ขั้นที่สอง ประมาณผลข้อมูลเพื่อหาค่า α (0.1-0.9) ต่าง ๆ ที่ β ค่าหนึ่ง ๆ เพื่อจะได้ค่า T จากนั้นค่อยนำไปเขียนกราฟตามความสัมพันธ์ในสมการทางจลนพลศาสตร์ดังข้างไว้ข้างบน แล้วคำนวณหาค่าตัวแปรทั้ง 3 (E_a , A และ พังก์ชัน $g(\alpha)$ หรือ n) ของจลนพลศาสตร์ ในขั้นสุดท้าย จะเป็นการแปลผลข้อมูลที่ได้ ซึ่งต้องอาศัยความเชี่ยวชาญและการศึกษาด้านคว้าข้อมูลกับงานทางด้านนี้ เพราะค่าต่าง ๆ ที่ได้จะบ่งบอกถึงพฤติกรรมของสารที่ศึกษาได้ พลังงานกระตุ้นของการสลายตัวที่เกิดจากการสลายพันธะจะไร้ทำให้แก๊สชนิดใดหลุดออกไป ใช้พลังงานไปเท่าใด ออกໄไดเร็วหรือช้า มีกลไกแบบใด โครงสร้างที่เป็นสารตั้งต้นอินเตอร์มีเดียต หรือสารผลิตภัณฑ์ ตัวไหนมีความเสถียรมากน้อยกว่ากัน อัตราการเพิ่มอุณหภูมิมีผลกระทบหรือไม่มีผลกระทบ สามารถควบคุมกลไกการสลายตัวได้หรือไม่ และที่สำคัญสลายไปแล้วได้อย่างไร และสมบัติทางกายภาพควรเป็นอย่างไรอันซึ่งสามารถทำนายได้

เอกสารอ้างอิง

Boonchom, B., and Danvirutai, C. (2008). Synthesis of $MnNiP_2O_7$ by non-isothermal decomposition kinetics of a new binary $Mn_{0.5}Ni_{0.5}HPO_4 \bullet H_2O$ obtained from a rapid coprecipitation at ambient temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49: 2941-2947.

Boonchom, B. (2008). Kinetics and thermodynamic properties of the thermal decomposition of manganese dihydrogenphosphate dihydrate. *J. Chem. Eng. Data.* 53:1533-1538.

Janković, B. (2008). Kinetic analysis of the nonoisothermal decomposition of potassium metabisulfite using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods. *Chem. Eng. J.* 139: 128-135.

Koga, N., and Yamane, Y. (2008). Thermal behaviors of amorphous calcium carbonates prepared in aqueous and ethanol media. *J. Therm. Anal. Carolim.* 94: 379-387.

Maensiri, S., Masingboon, C., Boonchom, B. and Seraphin, S. (2007). A simple route to synthesize nickel ferrite ($NiFe_2O_4$) nanoparticles using egg white. *Scripta Materialia*, 56: 797-80.

Li, L., Guan, C., Zhang, A., Chen D., and Qing, Z. (2004). Thermal stabilities and the thermal degradation kinetics of polyimides. *Polymer Degradation and Stability*, 84: 369-373.

Vlaev, L., Nedelchev, N., Gyurova, K., and Zagorcheva, M. (2008). A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 81:253-262.



ไฮโคลเตตระฟอสเฟตสำหรับการเคลือบเซรามิก (Cyclotetraphosphate for ceramic coating)

บรรจง บุญชุม

วิทยาเขตชุมพร สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 17/1 น.6 ต.ชุมโภ อ.ปะทิว จ.ชุมพร 86160

บทคัดย่อ

บทความนี้เป็นการกล่าวถึงสาร โลหะ ไฮโคลเตตระฟอสเฟตที่ถูกเตรียมขึ้นเพื่อใช้เป็นสี อนินทรีย์เคมีสำหรับเคลือบเซรามิก เพื่อทดแทนสีเคลือบเซรามิกในกลุ่มโลหะออกไซด์ โดย เริ่มต้นนั้นจะกล่าวถึงความสำคัญ ลักษณะทาง โครงสร้าง และความเป็นมาที่น่าสนใจ จากนั้นจะ กล่าวถึงสาร โลหะ ไฮโคลเตตระฟอสเฟตในงานวิจัยต่าง ๆ ที่ผ่านมา จะเน้นกล่าวถึงเทคนิคการเตรียม สาร โลหะ ไฮโคลเตตระฟอสเฟต และจะอธิบายเกี่ยวกับการตรวจสอบลักษณะทาง โครงสร้างด้วย เทคนิคต่าง ๆ อาทิ เช่น Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR) และ X-ray powder diffraction (XRD) ในส่วนการระบุสีด้วยเครื่อง UV-Vis Near IR spectrophotometer และสุดท้าย จะกล่าวถึงข้อดีที่น่าสนใจของสารประกอบนี้ และพร้อมเปรียบเทียบกับสารกลุ่มอื่นๆ

คำสำคัญ: สีเคลือบเซรามิก, ไฮโคลเตตระฟอสเฟต, ทวีโลหะ ไฮโคลเตตระฟอสเฟต

Abstract

Metal cyclotetraphosphates were reviewed in this article, prepared for inorganic ceramic pigments and used for the replacement of ceramic pigment in the class of metal oxides. Firstly, the importance of materials, crystal structures and basic principle of metal cyclotetraphosphates were presented. Secondly, the metal cyclotetraphosphates proposed by previous researchers were reviewed, especially the synthesis method and its characterization. Their crystal structures were determined by Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray powder diffraction (XRD). The color hue was explained by UV-Vis Near IR spectrophotometer. Finally, the interesting of metal cyclotetraphosphates were discussed and compared with other materials.

Keywords: Ceramic pigment, Cyclotetraphosphate, Binary cyclotetraphosphate

Email address: kbbanjon@kmitl.ac.th or kbbanjon@gmail.com

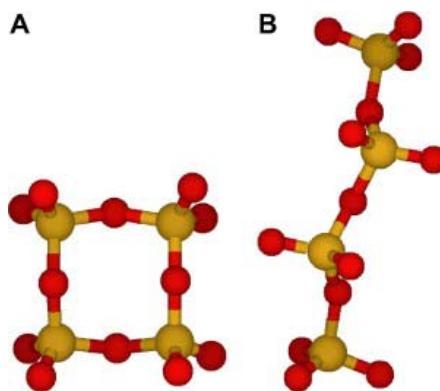
1. บทนำ

อุตสาหกรรมเชรามิก มีผลิตภัณฑ์มากมายหลายชนิด ผลิตภัณฑ์ที่สำคัญ ได้แก่ กระเบื้องปูพื้น บุผนัง เครื่องสุขภัณฑ์ จะผลิตเพื่อใช้ในกลุ่มวัสดุก่อสร้าง ของชำร่วย เครื่องประดับ เครื่องใช้ชีวนิสัยอาหารจะผลิตเพื่อเป็นเครื่องตกแต่งและใช้ในบ้าน (รูปที่ 1) ส่วนกลุ่มวัสดุไฟฟ้าจะผลิตเพื่อใช้งานในกิจการสาธารณูปโภคด้านการไฟฟ้า เดิมอุตสาหกรรมเชรามิกผลิตเพื่อทดแทนการนำเข้า และได้พัฒนาเทคโนโลยีการผลิตอย่างต่อเนื่องจนสามารถผลิตเพื่อส่งออกนำเข้าได้เช่นเดียวกัน ปัจจุบันเป็นอุตสาหกรรมที่ใช้แรงงานเป็นจำนวนมาก มีการกระจายรายได้ไปสู่ชนบท จึงนับว่าเป็นอุตสาหกรรมหนึ่งที่มีความสำคัญต่อระบบเศรษฐกิจของประเทศไทย วัตถุคุณิตที่ใช้ในการผลิตเชรามิก ส่วนใหญ่ได้จาก ภัยในประเทศไทยกว่าร้อยละ 50 ได้แก่ ดินขาว ดินดำ ทราย แก้ว หรือหินควอทซ์ หินฟินม้าหรือเฟลสปาร์ และวัตถุคุณิตที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ได้แก่ สีเคลือบ และเคมีภัณฑ์ ด้วยเหตุผลของการนำเข้าสีเคลือบและเคมีภัณฑ์นี้เอง ที่เป็นปัจจัยที่ไทยประสบ ทำให้ได้วัตถุคุณภาพไม่สม่ำเสมอ และภัยนำเข้าวัตถุคุณิตโดยเฉพาะสี มีอัตราสูงเมื่อเทียบกับประเทศคู่แข่ง จึงส่งผลต่อการส่งออก ต้องเพชญุการเบ่งบันอย่างรุนแรงภายใต้ระบบการค้าที่มีความเสรีมากยิ่งขึ้น จากปัจจัยนี้เองสีเคลือบเชรามิกที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศนั้น ปัจจุบันได้มีการศึกษาสารโลหะไซโคลเดตและฟอสเฟต เพื่อใช้ทดแทนสีเคลือบโลหะออกไซด์ และสามารถผลิตได้ง่าย ภัยในประเทศไทย มีหลากหลายเคลือสีให้เลือก ที่สำคัญด้านคุณภาพและข้อดีอาจจะมีมากกว่าสีดั้งเดิมที่ใช้อยู่ และมีเหตุผลอื่นบานามาก อาทิเช่น เตรียมเข็นใช้ง่าย ประทัยดันทุน เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม คุณภาพดี ทนการกัดกร่อนของกรดแก๊สและเบสแก๊ส ทนการใช้งานที่สภาพอุณหภูมิสูงกว่า 400 °C เหมาะกับการนำไปใช้งานหลาย ๆ ด้าน



รูปที่ 1 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ทางเซรามิก

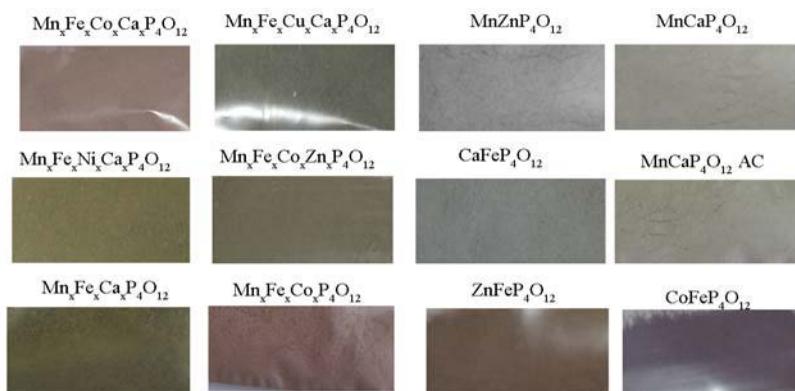
โลหะ (II) ไซโคลเตตระฟอสฟेट [1-5] มีหน่วยโครงสร้างทางเคมี คือ ประกอบด้วย โลหะในกลุ่ม ทรานต์สิชัน (transition) หรือชาตุเรพพรีเซนเตทีฟ (representative) ที่มีเลขออกรชีเดชันเท่ากับ 2+ สร้างพันธะกับ $P_4O_{12}^{4-}$ แอนิโอน (anion) โดยที่แอนิโอนมีโครงสร้างทางเคมี แบ่งออกเป็น 2 ชนิด ด้วยกัน คือ โพลิเตตระฟอสฟेट (polytetraphosphate) และ ไซโคลเตตระฟอสฟेट (cyclotetraphosphate) โดยรูปร่างโครงสร้างทางเคมีแสดงดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 ลักษณะโครงของสายโซ่ช่วงแหวน (A) และสายโซ่ต่อตัว (B) ของ $P_4O_{12}^{4-}$

โดยในลักษณะของโครงสร้างแบบวงแหวน เรียกว่า “ไฮโคลเตตระฟอสเฟตันน์จะนิยม เตรียมขึ้น เพื่อเป็นสีเคลือบเซรามิก ด้วยหดพล เป็นโครงสร้างที่มีความแข็งแรง มีความเสถียรทนต่อ สภาพความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้ดี และทนการกัดกร่อนของกรดแก่และเบสแก่ได้เป็นอย่างดี โดยไม่ สูญเสียสภาพของโครงสร้าง ในอดีตที่ผ่านมา มีการศึกษาและเตรียมสารในกลุ่มนี้ขึ้นเพื่อใช้เป็นสี เซรามิกตั้งแต่ปี ค.ศ. 1990 [6-11] เป็นต้นมา โดยกลุ่มวิจัยที่ได้ศึกษาสารในกลุ่มนี้ และได้มีการจด สิทธิบัตรสารบางชนิดไปแล้วนั้น ได้แก่ Trojan และขณะ ตัวอย่างเช่น $Co_2P_4O_{12}$ (สีม่วง) [4, 5] $Mn_2P_4O_{12}$ (สีมุกอ่อน)[3, 8, 13, 14] $Ni_2P_4O_{12}$ (สีเขียว)[1, 2, 14] $Zn_2P_4O_{12}$ (สีขาว)[1, 2, 7, 12] และ $Cu_2P_4O_{12}$ (สีฟ้า)[3, 6] โดยวิธีการเตรียมสารกลุ่มนี้นั้น กลุ่มวิจัยของ Trojan ได้ทำการเตรียมด้วยสาร ตั้งต้นที่เป็นโลหะคาร์บอนเนต (MCO_3 ; $M = Ba, Ca, Cu, Mn, Co, Ni$) ผสมกับกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) โดยเทคนิคการสังเคราะห์ด้วยความร้อนแบบสองขั้นตอน (two-step thermal synthesis) เริ่มต้นด้วย การผสมสารที่สภาพอุณหภูมิประมาณ 100-200 °C จนสารที่ผสมกันเหลือเฉพาะของแข็งเท่านั้น แล้วค่อยนำของแข็งที่ได้ออกมาด้วยอุ่น แล้วนำไปเผาต่อที่อุณหภูมิประมาณ 600-800 °C ผลิตภัณฑ์สุดท้ายก็จะได้สารโลหะไฮโคลเตตระฟอสเฟตที่ต้องการ ในอีกวิธีการเตรียมอีกรูปแบบ หนึ่ง กลุ่มวิจัยของ Trojan ได้อธิบายการเตรียมสาร โลหะเดี่ยวไฮโคลเตตระฟอสเฟต โดยการนำเอา สารในกลุ่มโลหะไดไฮdroเจนฟอสเฟตไฮเดรต (metal dihydrogen hydrate, $M(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$) [5-8] ไปเผาที่อุณหภูมิ 400 °C สารตั้งต้นก็จะกลายเป็นสารโลหะไฮโคลเตตระฟอสเฟตได้ เช่นเดียวกัน และในเวลาต่อมากลุ่มวิจัยของ Trojan ก็ได้พิจารณาทำการเตรียมสารให้มีผลลัพธ์ นอกเหนือจากที่กล่าวข้างบน โดยได้ทดลองผสมโลหะเข้าไปร่วมกัยในสูตรของโลหะเดี่ยวไฮโคล เตตระฟอสเฟต (Single metal cyclotetraphosphate, $M_2P_4O_{12}$) ซึ่งจะกลายเป็นสารทวิโลหะไฮโคลเต ตระฟอสเฟต (Binary metal cyclotetraphosphate, $M_{2-x}M_x^{II}P_4O_{12}$) [1-4, 12-14] โดยวิธีคิดก็เหมือนกับ หลักการผสมเมมส์ หากเราอย่างได้สารที่มีผลลัพธ์ เราที่ทำการผสมโลหะสองตัวที่จะให้ผลลัพธ์เกิด

จากการทดสอบของเนคสีของโลหะเดี่ยวลงไป ตัวอย่างของสารที่ได้เตรียมมาในอดีต อาทิเช่น $Zn_{2-x}Ni_xP_4O_{12}$ (สีเขียว จนถึงขาว) [1] เนคสีจะเปลี่ยนจากเขียวไปเป็นขาวเมื่อปริมาณโนล ของ x เพิ่มขึ้น และยังมีสารตัวอื่นอีก คือ $Cd_{2-x}Zn_xP_4O_{12}$ [2], $Cu_{2-x}Mn_xP_4O_{12}$ [3], $Co_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$ [4], $Zn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$ [9], $Cd_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$ [10], $Zn_{2-x}Ni_xP_4O_{12}$ [11], และ $Mn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$ [12] และโดยสารเหล่านี้ ก็จะมีเนคสีตามพฤติกรรมของการทดสอบสีของสาร โลหะเดี่ยว โดยจะมีสีตามส่วนทดสอบของโลหะแต่ละ ชนิดในปริมาณต่างกัน โดยวิธีการเตรียมมีสองวิธี คือ การนำโลหะเดี่ยวใช้โคลเตตระฟอสเฟตมา ทดสอบกันในสัดส่วนที่ต้องการ แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ $800-900^{\circ}C$ ขณะที่อีกวิธีหนึ่งจะเป็น การนำสารโลหะเดี่ยวใช้โครงเรนฟอสเฟต ไฮเครต ($M(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$) มาทดสอบกันก่อนในสัดส่วนตาม ต้องการ แล้วค่อยนำไปเผาที่อุณหภูมิ $400-500^{\circ}C$ ศุดท้ายก็จะได้สารทวิโลหะใช้โคลเตตระฟอสเฟต ในประเทศไทยยัง กลุ่มงานวิจัยของ บรรจง บุญชุม และคณะ (พ.ศ. 2550) [14-19] ก็ได้มีการศึกษา เตรียมสารในกลุ่มนี้ ตัวอย่างสารที่ศึกษาไปแล้วนั้น เช่น $Mn_{2-x}Co_xP_4O_{12}$ (สีชมพูอ่อน) [14] $Mn_{2-x}Cu_xP_4O_{12}$ (สีชมพูอ่อนฟ้า) [15] $Mn_{2-x}Fe_xP_4O_{12}$ (สีชมพูอมเหลือง) [16] $Mn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$ (สีชมพูอมเทา) [17] และยังมีสารอื่นที่กำลังศึกษาอยู่ ณ ขณะนี้ [18-19] อีกจำนวนหลักเนคสี ดังรูปที่ 3.



รูปที่ 3 ลักษณะเนคสีต่าง ๆ ของสาร โลหะใช้โคลเตตระฟอสเฟตบางตัว

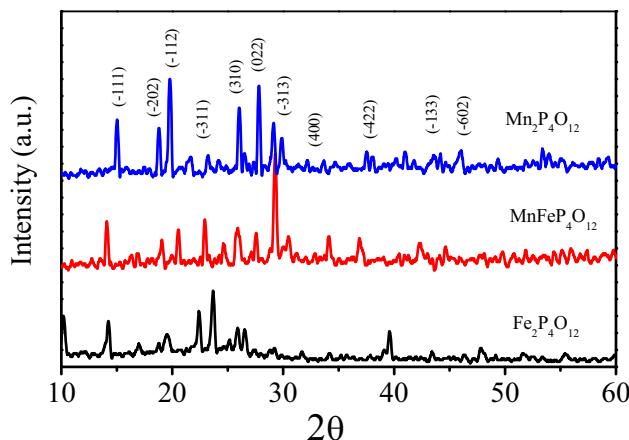
กระบวนการเตรียมสารของกลุ่มบรรจง บุญชุม จะใช้วิธีการเตรียมสารทวิโลหะ ได้ ไฮโครงเรนฟอสเฟต ไฮเครต ($M^{I-x}M^{II}(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$) [14-19] ขึ้นมา แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ ประมาณ $400-500^{\circ}C$ ก็จะได้สาร ทวิโลหะใช้โคลเตตระฟอสเฟต ($M^{I-x}M^{II}P_4O_{12}$) เช่นเดียวกับวิธี ของกลุ่มวิจัยของ Trojan และยังได้มีการเตรียมสารที่มีองค์ประกอบของ โลหะหลายชนิดอีกหลาย ตัว ดังแสดงในรูปที่ 3

เมื่อทำการเตรียมสารทวิโลหะใช้โคลเตตระฟอสเฟต ($M^{I-x}M^{II}P_4O_{12}$) ที่ต้องการ ได้แล้ว สิ่ง ที่ต้องทำต่อ ก็คือจะต้องทำการตรวจสอบลักษณะต่าง ๆ ของสารที่เตรียมขึ้นได้ดังกล่าว โดยจะ ยกตัวอย่าง การตรวจสอบของสาร $MnFeP_4O_{12}$ ด้วยเทคนิคดังต่อไปนี้

2. การตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ ด้วยเครื่องมือ

X-ray powder diffraction (XRD)

สารในกลุ่มทวิโลหะ ไซโคลเตตตระฟอสเฟตนี้จะลักษณะ โครงสร้างที่คล้ายกัน (isostuctural) กับสารโลหะเดี่ยว ไซโคลเตตตระฟอสเฟต ด้วยเหตุผลของการที่โลหะชนิดหนึ่งเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของโลหะอีกชนิด ซึ่งโลหะทั้งสองจะมีเลขออกชิดซันเท่ากัน คือ 2+ และมีขนาดรัศมีอะตอมใกล้เคียงกัน ด้วยเหตุผลนี้ XRD pattern ของสารในกลุ่มทั้งหมดนี้จึงมีลักษณะที่คล้ายกัน (รูปที่ 4) ดังนั้น จึงทำให้สามารถระบุพิกัดและระนาบ hkl ได้เหมือน ๆ กัน จากข้อมูลที่ได้สามารถสรุปว่า สารโลหะทั้งทวิและเดี่ยว ไซโคลเตตตระฟอสเฟตมีรูปแบบผลึกเป็น โมโนคลินิกมีสมมาตรผลึกแบบ C_{2h}^6 ($C2/c$) และมีจำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลล์เท่ากับ 4 และสามารถคำนวณหา ผลิตติสฟารามิเตอร์ (lattice parameters) และคำนวณขนาดของผลึกที่เตรียมขึ้นได้ดังตารางที่ 1



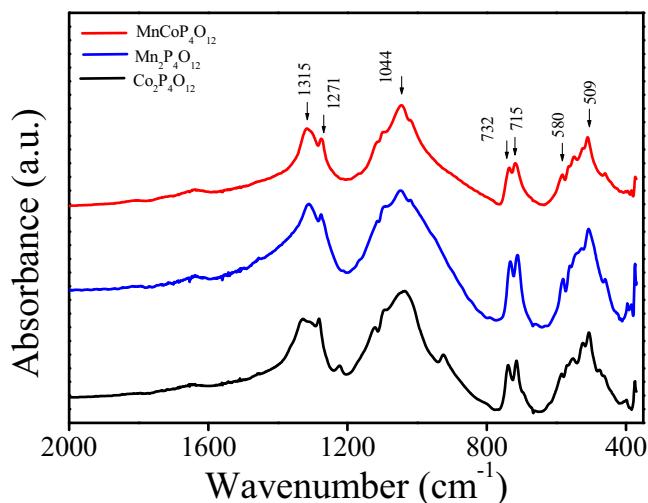
รูปที่ 4 XRD patterns of $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ เปรียบเทียบกับสารโลหะเดี่ยว

ตารางที่ 1 ขนาดผลึกของผลึกและค่าตัวแปรผลติสของ $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ และที่คำนวณได้จากข้อมูล XRD เปรียบเทียบกับที่มาจากการอ่านค่าจากตารางของสารโลหะเดี่ยว

Compounds	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Average crystallites sizes (nm)
PDF# 380314 ($\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$)	11.88	8.59	10.14	119.21	-
This work ($\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$)	12.06(8)	8.48(2)	10.12(4)	119.12(5)	62 ± 13
PDF# 760223 ($\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$)	11.94	8.37	9.94	118.77	-

Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR)

เทคนิค FTIR สามารถนำไปพิจารณาลักษณะของการสัมของหมู่พังก์ชันองค์ประกอบหรือหน่วยย่อยภายในโมเลกุลของสาร โลหะ ไซโคลเตตระฟอสเฟตได้ เพราะสารดังกล่าวจะมีการสัมที่เกิดจาก $P_4O_{12}^{4-}$ ไอออนและ MO_6 ดังนั้นการสัมพื้นฐานของพันธะหลัก ๆ ของสารนี้ จึงมีเฉพาะการสัมที่เกิดจาก $P_4O_{12}^{4-}$ ไอออน เพราะในส่วนของการสัมของ M-O ที่มีจาก MO_6 (octahedral) นั้นจะอยู่ที่ความถี่ต่ำกว่า 400 cm^{-1} มีความเข้มพิกค่อนข้างน้อยมาก และขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะเดียวในบางครั้งอาจเห็นการแยกออกเป็นหลายพิก เมื่อจากสิ่งแวดล้อมที่อยู่ภายใต้แสงอาทิตย์ต่างกัน FTIR ของสารในกลุ่มนี้ จะมีลักษณะคล้ายดังรูปที่ 5



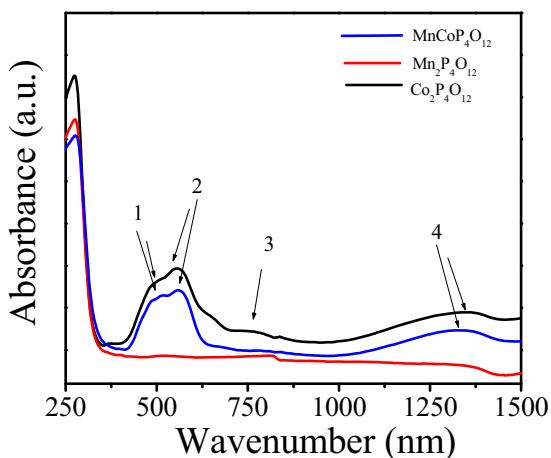
รูปที่ 5 FTIR spectra of $MnCoP_4O_{12}$ เมื่อเทียบกับสาร โลหะเดียว ไซโคลเตตระฟอสเฟต

การสัมของ $P_4O_{12}^{4-}$ ไอออนจะมีลักษณะเด่นที่หากเป็นโครงสร้างแบบวงจะมีพิกประมาณ 732 และ 715 cm^{-1} ซึ่งเป็นพิกของ POP bending ที่ทำให้ระบุได้ว่า ไอออนนี้เป็น ไซโคลเตตระฟอสเฟต (cyclotetraphosphate) ไม่ใช่โครงสร้างแบบเส้นตรง (polytetraphosphate) และจะมีพิกที่สำคัญเบ่งออกเป็น สามช่วง คือ ประมาณ $1315-1271$ และ $1100-1000\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งถูกจำแนกเป็นรูปแบบการสัมยีดหดของ PO_2^{2-} radical แบบสามาตรและไม่สามาตร ในช่วง $600-400\text{ cm}^{-1}$ ของเป็นรูปแบบการสัมแบบโถ้งของ PO_2^{2-} radical

UV-Vis Near IR spectrophotometer

ลักษณะเด่นของสารที่เตรียมขึ้นได้นั้นจะเปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณของโลหะที่ผสมกันกัน จึงมีเทคนิคที่ใช้ในการตรวจสอบการดูดกลืนลีนีส์ในช่วงแสงสีขาว คือ $350-700\text{ nm}$ โดยพิจารณา

จากรูป 6 จากการเปรียบเทียบแนวสีที่ได้ขึ้นของสาร $MnCoP_4O_{12}$ เปรียบเทียบกับสาร โลหะเดี่ยว สารทวิโลหะจะมีสีแดงชมพูดอง ซึ่งต่างจากสาร $Mn_2P_4O_{12}$ ที่มีสีชมพูดอง ๆ และ $Co_2P_4O_{12}$ ที่มีสีแดงเข้ม เหมือนเม็ดมะขาม และหากมีการเปลี่ยนปริมาณโลหะ โดยสูตร $Mn_{2-x}Co_xP_4O_{12}$ เมื่อ $x = 0 < x < 2$ ก็จะได้สีในช่วงของสีชมพูถึงสีแดงเข้ม ในกรณีของโลหะตัวอื่นก็เกิดพุติกรรมที่คล้ายกันนี้



รูปที่ 6 UV-Vis Near IR spectra of $MnCoP_4O_{12}$ เปรียบเทียบกับสาร โลหะเดี่ยว

ยังมีเทคนิคอื่นอีกหลาย ๆ อย่างที่ใช้ศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารดังกล่าว เช่น อาทิเช่น การศึกษาสัมฐานวิทยา ที่มีพิเศษ และความเสถียรทางโครงสร้างทางความร้อน โดยสามารถค้นคว้าเพิ่มเติมได้จากการวิจัยของ Trojan และคณะ [1-14] กับงานของบรรจง บุญชุม [15-21] ในส่วนสุดท้ายนี้จะอธิบายลักษณะเด่นของสารในกลุ่ม ไชโคลเตตระฟอสเฟต ดังนี้ คือ

3. ข้อดีของสาร

ประยุกต์ด้านทุน คือ แต่ในการเตรียมสารดังกล่าวที่มีน้ำ สามารถเตรียมที่ได้จากสารตั้งต้นที่มีราคาถูกหลาย ๆ ตัว เพื่อเปลี่ยนมาเป็นสาร โลหะ ไชโคลเตตระฟอสเฟต โดยมีกระบวนการเตรียมด้วยวิธีที่ง่ายและเวลารวดเร็ว โดยไม่ต้องมีประสบการณ์และความชำนาญของผู้เตรียม อีกทั้งอุปกรณ์ที่ใช้เตรียมก็ไม่มีความซับซ้อนในการใช้งาน ที่สำคัญหากอยากรักษาสีได้สีเดิม ก็สามารถทดลองเตรียมผสม โลหะสองตัวได้อย่างง่ายดาย เหตุนี้เองที่ทำให้สามารถผลิตเนคเดสีตามความต้องการ ได้เองลดการนำเข้าต่างประเทศ สามารถควบคุมราคาผลิตภัณฑ์ เป็นผลดีต่อการแข่งขันด้านราคา กับต่างประเทศได้

มีต่อต่อสิ่งแวดล้อม ในแง่ความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เริ่มต้นแต่กระบวนการสังเคราะห์สารในกลุ่มนี้มีขั้นตอนการผลิตหลากหลายวิธี เพื่อจะให้สารที่มีคุณสมบัติทางกายภาพที่เหมาะสมกับการนำไปใช้เป็นสีเคลือบเซรามิก ทั้งขนาดอนุภาค และคงทนต่ออุณหภูมิสูง ๆ และ การทนการกัด

กร่อนของความเป็นกรดและเบส ซึ่งสามารถเลือกกระบวนการสังเคราะห์และกำหนดการกระบวนการได้เอง ตัวอย่างเช่น หากเลือกสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เป็นสารในกลุ่มโลหะใน terrestrial หรือคาร์บอนเนต ในขั้นตอนการสังเคราะห์ ก็จะก่อให้เกิดการปลดปล่อยก๊าซ NO_x หรือ CO_x ($x = 1$ หรือ 2) ซึ่งเป็นแก๊สที่ก่อให้เกิดสภาพภาวะโลกร้อน เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมหากจะผลิตสารดังกล่าวในระดับอุตสาหกรรม แต่มีวิธีในการดักจับแก๊สเหล่านั้นได้ หรือสามารถเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นสารตัวอื่นได้ ซึ่งจะเป็นการกำจัดปัญหาที่จะก่อให้เกิดมลพิษได้ จากนั้นในด้านการนำไปใช้เคลือบสารในกลุ่มนี้มีองค์ประกอบของ ฟอสฟอรัสที่เป็นธาตุอาหารหลักและโลหะ(II) ที่เป็นธาตุอาหารรองของพืช ด้วยเหตุนี้ ในระหว่างขั้นตอนการเตรียมสารเพื่อเคลือบแล้วเหลือทิ้ง และเคลือบเสร็จออกเป็นผลิตภัณฑ์จำหน่าย ใช้งานจนถาวรเป็นของค่า ชำรุด ต้องทิ้ง สีที่เคลือบก็สามารถจะกลับคืนสู่สิ่งแวดล้อมด้วยกลไกตามธรรมชาติ เป็นปุ๋ยฟอสฟे�ตและจุลธาตุอาหารของพืชได้ โดยไม่ก่อให้เกิดผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม

คุณภาพดีหมายความว่าการนำไปใช้งานหลายด้าน สารไนโตรเจนตระฟอสฟ์มีสูตรเคมีทั่วไปคือ $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ โครงสร้างดังรูปที่ 2 โดยเป็นสารที่มีโครงสร้างที่เสถียรจึงคงทนต่อสภาพอุณหภูมิสูง ทนการกัดกร่อนของสภาพความเป็นกรดและเบสได้ดี และมีสมบัติทางแสง ลดคลื่นล้องกับองค์ประกอบโลหะแต่ละชนิด นอกจากจะถูกใช้เป็นสีเคลือบเซรามิก ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานด้านอื่นหลายด้านด้วยกัน เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นปุ๋ยชูปเปอร์ฟอสฟे�ต สารเรืองแสง อุปกรณ์เซลล์ทางแสง สารเคลือบพิวโลหะกันการกัดกร่อน ใช้ผลิตเซลล์เบตเตอร์พัฒนาการกันลิเทียม ไอออน เมื่อต้น

ดีกว่าสีกกลุ่มโลหะออกไซด์และคาร์บอนเนตได้ สีเซรามิก ปัจจุบันนี้ ที่ใช้อยู่นั้น

ได้แก่กลุ่มโลหะออกไซด์และคาร์บอนเนต อาทิเช่น ZnO , Co_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 และ CuCO_3 เป็นต้น โดยทั่วไป การเผาเคลือบสีเหล่านี้จะใช้อุณหภูมิสูงกว่า 1200°C และต้องนำเข้าจากต่างประเทศเป็นหลัก ในขั้นตอนการใช้งาน จะมีกลไกทางเคมีที่ก่อให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ออกสู่สิ่งแวดล้อม เมื่อใช้สีจำพวกโลหะคาร์บอนเนต สารดังกล่าวส่งผลต่อสภาพโลกร้อนในปัจจุบัน ในขณะที่โลหะออกไซด์ ในขั้นตอนการเตรียมสารเคลือบ หากเหลือจากใช้งานแล้ว จะเป็นของเหลือทิ้ง ตกค้าง ต้องเตรียมบ่อทิ้งสารและกำจัดสารเหล่านี้เป็นอย่างดี เพราะโลหะหนักที่ใช้เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและมุนย์ของ ดังตัวอย่างของโรงงานย้อม หรือชูบโลหะ ที่ต้องมีระบบบำบัดโลหะของเสียที่เหลือใช้ในขั้นตอนการผลิต เพื่อควบคุมมลภาวะที่เกิดขึ้น ทำให้สีเปลี่ยนค่าใช้จ่ายเพิ่มมากขึ้น จากเหตุผลที่กล่าวมา เมื่อใช้ สารไนโตรเจนตระฟอสฟ์มีสูตรเคมีที่ไม่ใช้ในขั้นตอนการใช้งาน เคลือบก็เผาเคลือบที่อุณหภูมิต่ำกว่า 950°C ลดอุณหภูมิและเวลาในการเผาในแต่ละครั้ง ในขณะการเตรียมสีเคลือบหากใช้ไม่หมุด เหลือทิ้งสามารถใช้เป็นปุ๋ยโดยการเจือจางกับน้ำในสัดส่วนที่เหมาะสม ใช้ค่า ph ตั้งไว้ และพืชชนิดต่าง ๆ ได้ เพราะสารในกลุ่มนี้มีทั้งธาตุฟอสฟอรัสและจุลธาตุอาหารของพืช ที่อยู่ในรูปที่พืชสามารถดูดซึมไปใช้ในการเจริญเติบโตได้ แต่มีข้อจำกัดเพียง

ปริมาณจุลธาตุที่เป็นโลหะแต่ละชนิดต้องไม่นำมากเกินความต้องการของพืช เพราะธาตุโลหะดังกล่าวมีมากไปจะก่อให้เกิดพิษหากมีน้อยไปจะไม่เพียงพอทำให้พืชเจริญเติบโตช้า

4. สรุปและวิจารณ์

จากที่กล่าวมาทั้งหมดนี้ สารในกลุ่ม สารไฮโคลเตตระฟอสเฟต เป็นสารที่มีการศึกษามาตั้งแต่เดือน (1980) และได้ถูกใช้ในต่างประเทศกันมาอย่างต่อเนื่อง มีการจดสิทธิบัตรสารกลุ่มนี้ไปหลายตัว ในเมืองไทยยังไม่มีการรายงานเป็นเอกสาร แต่อุตสาหกรรมเซรามิกได้มีการใช้งานแต่เป็นความลับทางการค้าของแต่ละบริษัทผลิต แม้แต่กลุ่มวิจัยต่างประเทศข้อมูลการสังเคราะห์สารกลุ่มนี้ที่มีผลลัพธ์ต่าง ๆ ก็แทบไม่มีการระบุ แต่กลุ่มวิจัยของ บรรจง บุญชุม ได้ศึกษาและได้รายงานการสังเคราะห์สารในกลุ่มนี้ โดยอาศัยหลักการเตรียมที่ง่าย รวดเร็ว สามารถควบคุมลักษณะทางรูปร่างสัณฐาน ขนาดอนุภาค นาโน หรือไมโครเมตร และลักษณะเคมี ต่าง ๆ ดังตัวอย่างในรูปที่ 3 ในอนาคตสีที่เตรียมได้ ผู้ใช้บนพื้นที่ก่อสร้าง สามารถใช้งานจริงสำหรับเคลือบเซรามิก หวังว่าจะได้นำสารดังกล่าวไปทดลองใช้งานในระดับภาคอุตสาหกรรม เพื่อทดสอบการนำเข้าสีเคลือบจากต่างประเทศ และงานวิจัยในอนาคตจะเป็นการสังเคราะห์สีกลุ่มอนุภาคซิลิเวอร์และไทเทเนียมโลหะไฮโคลเตตระฟอสเฟต เพื่อใช้กับผลิตภัณฑ์ทางเซรามิก ที่เป็นเทคโนโลยีที่เป็นความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน

เอกสารอ้างอิง

- [1] Trojan, M., Šulcová, P., Mošner, P. "The synthesis of binary zinc(II)-nickel(II) cyclo-tetraphosphates as new special pigments". **Dyes and Pigments.** 2000(44) 161.
- [2] Trojan, M., Šulcová, P. "The binary Cd(II)-Zn(II) cyclo-tetraphosphates." **Thermochim. Acta.** 2000 (343)135.
- [3] Trojan, M., Šulcová, P. "Binary Cu(II)–Mn(II) cyclo-tetraphosphates." **Dyes and Pigments.** 2000(47):291-294.
- [4] Trojan, M. "Binary cyclo-tetraphosphates $Co_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$ as special pigments." **J. Mater. Sci.** 2000 (25) 2159.
- [5] Trojan, M., Brandová, D., Paulik, F., Arnold, M. "Mechanism of the thermal dehydration of $Co_{1/2}Ca_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$," **J. Therm. Anal. Calorim.** 1990 (36):929-938.
- [6] Brandová, D., Trojan, M., Arnold, M., Paulik, F. "Thermal study of decomposition of $Cu_{1/2}Mg_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 0.5 H_2O$." **J. Therm. Anal. Calorim.** 1990;36: 677-684.

[7] Trojan, M., Brandová, D. “Mechanism of dehydration of $Zn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$.” **Thermochim. Acta**, 1990 (157):1-9.

[8] Trojan, M., Brandová, D. “Study of thermal dehydration of $Mn_{0.5}Mg_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.” **Thermochim. Acta**, 1990 (157):11-21.

[9] Trojan, M. “Binary cyclotetraphosphates $Zn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$ as new special pigments” **Dyes and Pigments**, 2000 (13):1-10.

[10] Trojan, M., Brandová, D. “A study of the thermal preparation of c- $Cd_{4/3}Ca_{2/3}P_4O_{12}$.” **Thermochim. Acta**, 1990 (160):349-359.

[11] Trojan, M., Šulcová, P., Mošner, P. “The synthesis of binary zinc(II)–nickel(II)cyclotetraphosphates as new special pigments.” **Dyes and Pigments**, 2000(44):161-164.

[12] Trojan, M. “Double tetrametaphosphates $Mn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$ as special pigments” **Dyes and Pigments**, 2000(12):35-47.

[13] Trojan, M. “Binary cyclotetraphosphates $Co_{2-x}Ni_xP_4O_{12}$ and $Mn_{2-x}Ni_xP_4O_{12}$ as colour thermostable products.” **Dyes and Pigments**, 1990(12):307-318.

[14] Boonchom, B., Danvirutai, C. “A rapid co-precipitation and non-isothermal decomposition kinetics of new binary $Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$.” **Solid State Sciences**. 2008(10)129-136.

[15] Boonchom, B., Danvirutai, C. “Rapid Coprecipitation and Non-Isothermal Decomposition Kinetics of New Binary $Mn_{0.5}Cu_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 1.5H_2O$ ”. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2008(47)2941-.

[16] Boonchom, B., Maensiri, S., Youngme, S., Danvirutai, C. “A simple synthesis and room temperature magnetic properties of new binary $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot xH_2O$ obtained from a rapid co-precipitation at ambient temperature.” **Solid State Sciences**. 2009 (11): 485-490.

[17] Boonchom, B., Danvirutai, C. “Rapid synthesis, kinetics and thermodynamics of binary $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$.” **J. Therm. Anal. Calorim.** 98; 2009; 717-723.

[18] Boonchom, B., Thongkam, M., Vittayakorn, N., Kongtaweeleert, S. “A new binary cobalt iron cyclotetraphosphate, $CoFeP_4O_{12}$ synthesized by aqueous and acetone media.” **J. Alloys Compd**, 486 (1-2):2009; 689-692.

[19] Boonchom, B. Thongkam, M. Vittayakorn, N., Kongtaweeleert, S. “Flower-like microparticles and novel superparamagnetic properties of new binary $Co_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ obtained by a rapid solid state route.” **Materials Res. Bull.** 44(12):2009; 2206-2210.

[20] Boonchom, B., Vittayakorn, N. “Flora-like microarchitectures of cobalt iron cyclotetraphosphate obtained by solid state synthesis.” **Powder Technology.** 198: 2010; 25-28

[21] Boonchom, B., Vittayakorn, N. “One-step thermal synthesis of binary manganese iron cyclotetraphosphate $MnFeP_4O_{12}$.” **J. Mater. Sc.** 45:2010:1459-1463