

ไซโคลเตตระฟอสเฟตสำหรับการเคลือบเซรามิก Cyclotetraphosphate for Ceramic Coating

บรรจง บุญชม

Banjong Boonchom

วิทยาเขตชุมพร สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จ.ชุมพร

บทคัดย่อ

บทความนี้เป็นการศึกษาถึงสารโลหะไซโคลเตตระฟอสเฟตที่ถูกเตรียมขึ้นเพื่อใช้เป็นสีอินทรีย์เคมีสำหรับเคลือบสีเซรามิก เพื่อทดแทนสีเคลือบเซรามิกในกลุ่มโลหะออกไซด์ โดยเริ่มต้นนั้นจะกล่าวถึงความสำคัญ ลักษณะทางโครงสร้าง และความเป็นมาที่น่าสนใจ จากนั้นจะกล่าวถึงสารโลหะไซโคลเตตระฟอสเฟตในงานวิจัยต่าง ๆ ที่ผ่านมา จะเน้นกล่าวถึงเทคนิคการเตรียมสารโลหะไซโคลเตตระฟอสเฟต และจะอธิบายเกี่ยวกับการตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้างด้วยเทคนิคต่าง ๆ อาทิ Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR) และ X-ray powder diffraction (XRD) ในส่วนการระบุชนิดสีด้วยเครื่อง UV-Vis Near IR spectrophotometer และสุดท้าย จะกล่าวถึงข้อดีที่น่าสนใจของสารประกอบนี้ และพร้อมเปรียบเทียบกับสารกลุ่มอื่นๆ

คำสำคัญ: สีเคลือบเซรามิก, ไซโคลเตตระฟอสเฟต, ทวีโลหะไซโคลเตตระฟอสเฟต

Abstract

Metal cyclotetraphosphates prepared as inorganic ceramic pigments for the replacement of ceramic pigment in the class of metal oxides were reviewed in this article. First, the importance of materials, crystal structures and basic principle of metal cyclotetraphosphates was presented. Secondly, the metal cyclotetraphosphates proposed by various 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 detected by UV-Vis Near IR spectrophotometer. Finally, the importance of metal cyclotetraphosphates were discussed and compared with other materials.

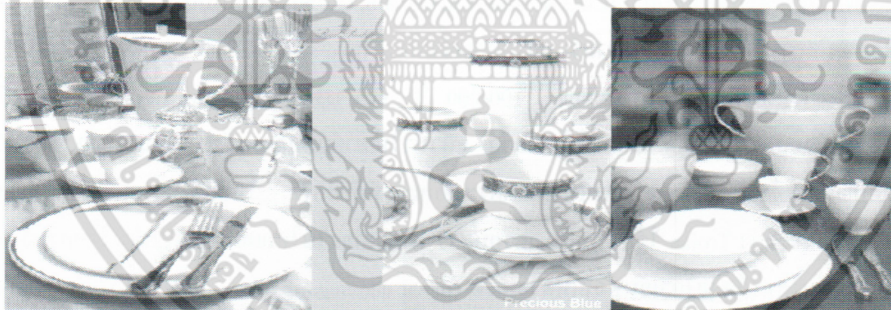
Keywords: Ceramic pigment, Cyclotetraphosphate, Binary cyclotetraphosphate

E-mail address: kbbanjon@kmitl.ac.th or kbbanjon@gmail.com

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

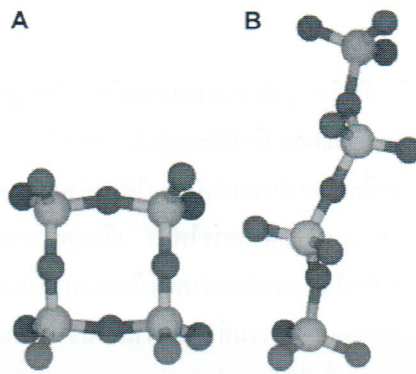
1. บทนำ

อุตสาหกรรมเซรามิก มีผลิตภัณฑ์มากมายหลายชนิด ผลิตภัณฑ์ที่สำคัญ ได้แก่ กระเบื้องปูพื้น บุผนัง เครื่องสุขภัณฑ์ จะผลิตเพื่อใช้ในกลุ่มวัสดุก่อสร้าง ของครัวเรือน เครื่องประดับ เครื่องใช้บนโต๊ะอาหารจะผลิตเพื่อเป็นเครื่องตกแต่งและใช้ในบ้าน (รูปที่ 1.1) ส่วนลูกถ้วยไฟฟ้าจะผลิตเพื่อ ใช้งานในกิจการสาธารณูปโภคด้านการไฟฟ้า เดิมอุตสาหกรรมเซรามิกผลิตเพื่อทดแทนการนำเข้า และได้พัฒนาเทคโนโลยีการผลิตอย่างต่อเนื่องจนสามารถผลิตเพื่อส่งออกนำรายได้เข้าประเทศ ปีละหมื่นล้านบาท เป็นอุตสาหกรรมที่ใช้แรงงานเป็นจำนวนมาก มีการกระจายรายได้ไปสู่ชนบท จึงนับว่าเป็นอุตสาหกรรมหนึ่งที่มีความสำคัญต่อระบบเศรษฐกิจของประเทศ วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเซรามิก ส่วนใหญ่ได้จาก ภายในประเทศมากกว่าร้อยละ 50 ได้แก่ ดินขาว ดินดำ ทราช แก้ว หรือหินควอทซ์ หินฟันม้าหรือเฟลสปาร์ และวัตถุดิบที่ต้อง นำเข้าจากต่างประเทศ ได้แก่ สีเคลือบ และเคมีภัณฑ์ ด้วยเหตุผลของการนำเข้าสีเคลือบและเคมีภัณฑ์นี้เอง ที่เป็นปัญหาที่ไทยประสบ ทำให้ได้วัตถุดิบมีคุณภาพไม่สม่ำเสมอ และภายีนำเข้าวัตถุดิบโดยเฉพาะสี มีอัตราสูงเมื่อเทียบกับประเทศคู่แข่ง จึงส่งผลต่อการส่งออก ต้องเผชิญการแข่งขันอย่างรุนแรงภายใต้ระบบการค้าที่มีความเสรีมากยิ่งขึ้น จากปัญหาเรื่องสีเคลือบเซรามิกที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศนั้น ปัจจุบันได้มีการศึกษาสารโลหะไซโคลเตตระฟอสเฟต เพื่อใช้ทดแทนสีเคลือบโลหะออกไซด์ และสามารถผลิตได้ง่ายภายในประเทศ มีหลากหลายเฉดสีให้เลือก ที่สำคัญด้านคุณภาพและข้อดีจะมีมากกว่าสีดั้งเดิมที่ใช้อยู่ และมีเหตุผลอธิบายมากมาย อาทิเช่น เตรียมขึ้นได้ง่าย ประหยัดต้นทุน เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม คุณภาพดี ทนการกัดกร่อนของกรดแก่และเบสแก่ ทนการใช้งานที่สภาพอุณหภูมิสูงกว่า 400 °ซ เหมาะกับการนำไปใช้งานหลาย ๆ ด้าน



รูปที่ 1.1 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ทางเซรามิก

โลหะ (II) ไซโคลเตตระฟอสเฟต [1-5] มีหน่วยโครงสร้างทางเคมี คือ ประกอบด้วย โลหะในกลุ่มทรานด์สิชัน (transition) หรือธาตุเรพรีเซนต์ทิฟ (representative) ที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 2+ สร้างพันธะกับ $P_4O_{12}^{4-}$ แอนไอออน (anion) โดยที่แอนไอออนมีโครงสร้างทางเคมี แบ่งออกเป็น 2 ชนิด ด้วยกัน คือ โพลีเตตระฟอสเฟต (polytetraphosphate) และ ไซโคลเตตระฟอสเฟต (cyclotetraphosphate) โดยรูปร่างโครงสร้างทางเคมีแสดงดังรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 ลักษณะโครงสร้างของสายโซ่วงแหวน (A) และสายโซ่ตรง (B) ของ $P_4O_{12}^{4-}$

โดยในลักษณะของโครงสร้างแบบวงแหวน เรียกว่า โซโคลเตตระฟอสเฟตนั้นจะนิยมเตรียมขึ้น เพื่อเป็นสียเคิลือบเซรามิก ด้วยเหตุผล เป็นโครงสร้างที่มีความแข็งแรง มีความเสถียรทนต่อสภาพความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้ดี และทนการกัดกร่อนของกรดแก่และเบสแก่ได้เป็นอย่างดี โดยไม่สูญเสียสภาพของโครงสร้าง ในอดีตที่ผ่านมา มีการศึกษาและเตรียมสารในกลุ่มนี้ขึ้นเพื่อใช้เป็นสียเซรามิกตั้งแต่ปี ค.ศ. 1990 [6-11] เป็นต้นมา โดยกลุ่มวิจัยที่ได้ศึกษาสารในกลุ่มนี้ และได้มีการจดสิทธิบัตรสารบางชนิดไปแล้วนั้น ได้แก่ Trojan และคณะ ตัวอย่างเช่น $Co_2P_4O_{12}$ (สีม่วง) [4-5] $Mn_2P_4O_{12}$ (สีชมพูอ่อน) [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 ได้ทำการเตรียมด้วยสารตั้งต้นที่เป็นโลหะคาร์บอเนต (MCO_3 ; M = Ba, Ca, Cu, Mn, Co, Ni) ผสมกับกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) โดยเทคนิคการสังเคราะห์ด้วยความร้อนแบบสองขั้นตอน (two-step thermal synthesis) เริ่มต้นด้วยการผสมสารที่สภาพอุณหภูมิประมาณ $100-200\text{ }^{\circ}C$ จนสารที่ผสมกันเหลือเฉพาะของแข็งเท่านั้น แล้วค่อยนำของแข็งที่ได้ออกมาบดให้ละเอียด แล้วนำไปเผาต่อที่อุณหภูมิประมาณ $600-800\text{ }^{\circ}C$ ผลิตภัณฑ์สุดท้ายก็จะได้สารโลหะโซโคลเตตระฟอสเฟตที่ต้องการ ในอีกวิธีการเตรียมอีกรูปแบบหนึ่ง กลุ่มวิจัยของ Trojan ได้อธิบายการเตรียมสาร โลหะเดี่ยวโซโคลเตตระฟอสเฟต โดยการนำเอาสารในกลุ่มโลหะไดไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต (metal dihydrogen hydrate, $M(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$) [5-8] ไปเผาที่อุณหภูมิ $400\text{ }^{\circ}C$ สารตั้งต้นก็จะสลายตัวไปเป็นสารโลหะโซโคลเตตระฟอสเฟตได้เช่นเดียวกัน และในเวลาต่อมา กลุ่มวิจัยของ Trojan ก็ได้พยายามทำการเตรียมสารให้มีเจดสีอื่น ๆ นอกเหนือจากที่กล่าวข้างบน โดยได้ทดลองผสมโลหะเข้าไปรวมภายในสูตรของโลหะเดี่ยวโซโคลเตตระฟอสเฟต (Single metal cyclotetraphosphate, $M_2P_4O_{12}$) ซึ่งจะกลายเป็นสารทวิโลหะโซโคลเตตระฟอสเฟต (Binary metal cyclotetraphosphate, $M'_{2-x}M''_xP_4O_{12}$) [1-4, 12-14] โดยวิธีคิดก็เหมือนกับหลักการผสมแม่สี หากเราอยากได้สารที่มีเจดสีใด เราก็ทำการผสมโลหะสองตัวที่จะให้เจดสีที่เกิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการผสมของเจดสีของโลหะเดี่ยวลงไป ตัวอย่างของสารที่ได้เตรียมมาในอดีต อาทิ $Zn_{2-x}Ni_xP_4O_{12}$ (สีเขียวจนถึงขาว) [1] เจดสีจะเปลี่ยนจากเขียวไปเป็นขาวเมื่อปริมาณโมลของ 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] และโดยสารเหล่านี้ก็จะมีการเปลี่ยนแปลงสีตามพฤติกรรมของการผสมสีของสารโลหะเดี่ยว โดยจะมีสีตามส่วนผสมของโลหะแต่ละชนิดในปริมาณต่างกัน โดยวิธีการเตรียมมีสองวิธี คือ การนำโลหะเดี่ยวไฮดรอกไซด์หรือฟอสเฟตมาผสมกันในสัดส่วนที่ต้องการ แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 800-900 °ซ ขณะที่อีกวิธีหนึ่งจะเป็นการนำสารโลหะไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ไฮเดรต ($M(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$) มาผสมกันก่อนในสัดส่วนตามต้องการ แล้วค่อยนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400-500 °C สุดท้ายก็จะได้สารทวิโลหะไฮดรอกไซด์หรือฟอสเฟต ในประเทศไทยเอง กลุ่มงานวิจัยของ บรรจง บุญชม และคณะ (พ.ศ. 2550) [14-19] ก็ได้มีการศึกษาเตรียมสารในกลุ่มนี้ ตัวอย่างสารที่ศึกษาไปแล้วนั้น เช่น $Mn_{2-x}Co_xP_4O_{12}$ (สีชมพูอ่อน) [14] $Mn_{2-x}Cu_xP_4O_{12}$ (สีชมพูอมฟ้า) [15] $Mn_{2-x}Fe_xP_4O_{12}$ (สีชมพูเหลือง) [16] $Mn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$ (สีชมพูอมเทา) [17] และยังมีสารอื่นที่กำลังศึกษาอยู่ ณ ขณะนี้ [18-19] อีกจำนวนหลากหลายเจดสี ดังรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 ลักษณะเจดสีต่างๆ ของสารโลหะไฮดรอกไซด์หรือฟอสเฟตบางตัว

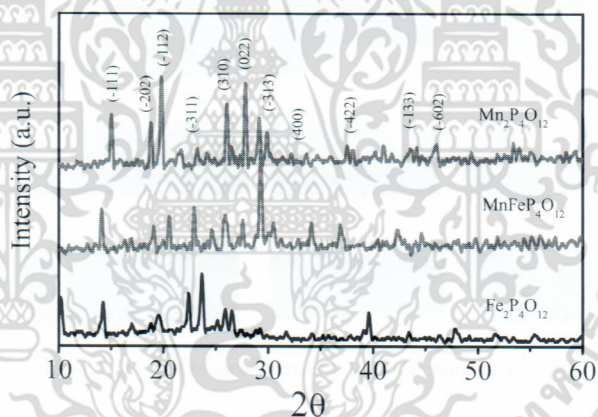
กระบวนการเตรียมสารของกลุ่มบรรจง บุญชม จะใช้วิธีการเตรียมสารทวิโลหะไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ไฮเดรต ($M'_{1-x}M''_x(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$) [14-19] ขึ้นมา แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 400-500 °ซ ก็จะได้อาร์ทวิโลหะไฮดรอกไซด์หรือฟอสเฟต ($M'_{2-x}M''_xP_4O_{12}$) เช่นเดียวกับวิธีของกลุ่มวิจัยของ Trojan และยังได้มีการเตรียมสารที่มีองค์ประกอบของโลหะหลายชนิดอีกหลายตัว ดังแสดงในรูปที่ 1.3

เมื่อทำการเตรียมสารทวิโลหะไซโคลเตตระฟอสเฟต ($M'_{2-x}M''_xP_4O_{12}$) ที่ต้องการได้แล้ว สิ่งที่ต้องทำต่อ ก็คือจะต้องทำการตรวจสอบลักษณะต่าง ๆ ของสารที่เตรียมขึ้นได้ดังกล่าว โดยจะยกตัวอย่าง การตรวจสอบของสาร $MnFeP_4O_{12}$ ด้วยเทคนิคดังต่อไปนี้

2. การตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ ด้วยเครื่องมือ

X-ray powder diffraction (XRD)

สารในกลุ่มทวิโลหะไซโคลเตตระฟอสเฟตนั้นจะลักษณะโครงสร้างที่คล้ายกัน (isostructural) กับสารโลหะเดี่ยวไซโคลเตตระฟอสเฟต ด้วยเหตุผลของการที่โลหะชนิดหนึ่งเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของโลหะอีกชนิด ซึ่งโลหะทั้งสองจะมีเลขออกซิเดชันเท่ากัน คือ 2+ และมีขนาดรัศมีอะตอมใกล้เคียงกัน ด้วยเหตุผลนี้ XRD pattern ของสารในกลุ่มทั้งหมดนี้จึงมีลักษณะที่คล้ายกัน (รูปที่ 2.1) ดังนั้น จึงทำให้สามารถระบุพิกัดและระนาบ hkl ได้เหมือน ๆ กัน จากข้อมูลที่ได้สามารถสรุปว่า สารโลหะทั้งทวิและเดี่ยวไซโคลเตตระฟอสเฟตมีระบบผลึกเป็น โมโนคลินิกมีสมมาตรผลึกแบบ C_{2h}^6 ($C2/c$) และมีจำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลล์เท่ากับ 4 แล้วสามารถคำนวณหาแลตติสพารามิเตอร์ (lattice parameter) และคำนวณขนาดของผลึกที่เตรียมขึ้นได้ดังตารางที่ 2.1



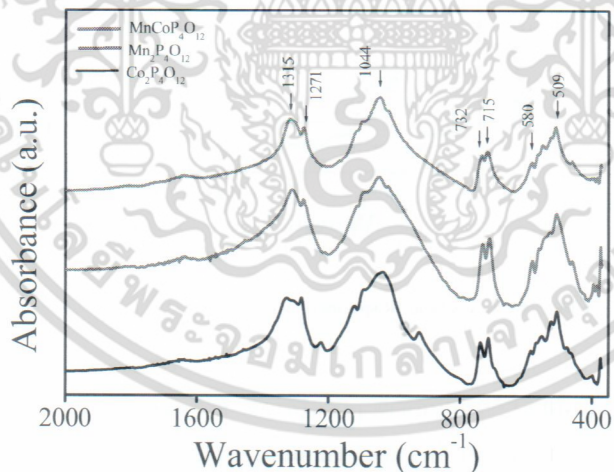
รูปที่ 2.1 XRD patterns of $MnFeP_4O_{12}$ เปรียบเทียบกับสารโลหะเดี่ยว

ตารางที่ 2.1 ขนาดผลึกของผลึกและค่าตัวแปรแลตติสของ $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ และ ที่คำนวณได้จากข้อมูล XRD เปรียบเทียบกับค่าจากข้อมูลมาตรฐานของสารโลหะเดี่ยว

| Compound | a (Å) | b(Å) | c(Å) | β (°) | Average crystallite 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 สามารถนำไปพิจารณาลักษณะของการสั่นของหมู่ฟังก์ชันองค์ประกอบหรือหน่วยย่อยภายในโมเลกุลของสารโลหะไซโคลเตตระพอสเฟตได้ เพราะสารดังกล่าวนี้จะประกอบด้วย $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ไอออนและ MO_6 ดังนั้นการสั่นพื้นฐานของพันธะหลัก ๆ ของสารนี้ จึงมีเฉพาะการสั่นที่เกิดจาก $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ไอออน เพราะในส่วนของพันธะของ M-O ที่มาจาก MO_6 (octahedral) นั้นจะอยู่ที่ความถี่ต่ำกว่า 400 cm^{-1} มีความเข้มพีกค่อนข้างน้อยมาก และขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะเดี่ยว ในบางครั้งอาจเห็นการแยกออกเป็นหลายพีก เนื่องจากสิ่งแวดล้อมที่อยู่ภายในโครงสร้างที่พันธะ M-O เชื่อมต่อกันในโมเลกุลแตกต่างกัน FTIR ของสารในกลุ่มนี้ จะมีลักษณะคล้ายดังรูปที่ 2.2



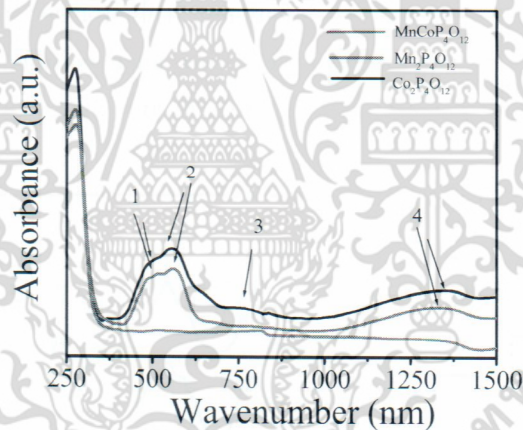
รูปที่ 2.2 FTIR spectra of $\text{MnCoP}_4\text{O}_{12}$ เปรียบเทียบกับสารโลหะเดี่ยวไซโคลเตตระพอสเฟต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การสั่นของ $P_4O_{12}^{4-}$ ไอออนจะมีลักษณะเด่นที่หากเป็นโครงสร้างแบบวงจะมีพีคประมาณ 732 และ 715 Cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคของ POP bending ที่ทำให้ระบุได้ว่าไอออนนี้เป็นไซโคลเตตระฟอสเฟต (cyclotetraphosphate) ไม่ใช่โครงสร้างแบบเส้นตรง (polytetraphosphate) และจะมีพีคที่สำคัญแบ่งออกเป็น สามช่วง คือ ประมาณ $1315\text{-}1271$ และ $1100\text{-}1000\text{ Cm}^{-1}$ ซึ่งถูกจำแนกเป็นรูปแบบการสั่นยืดหดของ PO_2^{2-} radical แบบสมมาตรและไม่สมมาตร ในช่วง $600\text{-}400\text{ Cm}^{-1}$ ของเป็นรูปแบบการสั่นแบบโค้งงอของ PO_2^{2-} radical

UV-Vis Near IR spectrophotometer

ลักษณะแถบสีของสารที่เตรียมขึ้นได้นั้นจะเปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณของโลหะที่ผสมกันกัน จึงมีเทคนิคที่ใช้ในการตรวจสอบการดูดกลืนสีในช่วง แสงสีขาวยุคคือ $350\text{-}700\text{ nm}$ โดยพิจารณาจากรูป 2.3 จากการเปรียบเทียบแถบสีที่ได้ของสาร $MnCoP_4O_{12}$ เปรียบเทียบกับสารโลหะเดี่ยว สารทวิโลหะจะมีสีแดงชมพูอ่อน ซึ่งต่างจากสาร $Mn_2P_4O_{12}$ ที่มีสีชมพูอ่อน ๆ และ $Co_2P_4O_{12}$ ที่มีสีแดงเข้มเหมือนเม็ดมะขาม และหากมีการเปลี่ยนปริมาณโลหะ โดยสูตร $Mn_{2-x}Co_xP_4O_{12}$ เมื่อ $x = 0 < x < 2$ ก็จะได้แถบสีในช่วงของสีชมพูถึงสีแดงเข้ม ในกรณีของโลหะตัวอื่นก็เกิดพฤติกรรมที่คล้ายกันนี้



รูปที่ 2.3 UV-Vis Near IR spectra of $MnCoP_4O_{12}$ เปรียบเทียบกับสารโลหะเดี่ยว

นอกจากนี้ยังมีเทคนิคอื่นอีกหลาย ๆ อย่างที่ใช้ศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารดังกล่าวนี้ อาทิเช่น การศึกษาสัมพัทธ์ทางไฟฟ้า พื้นที่ผิว และความเสถียรทางโครงสร้างทางความร้อน โดยสามารถค้นคว้าเพิ่มเติมได้จากงานวิจัยของ Trojan และคณะ [1-14] กับงานของบรรจง [15-21]

3. ข้อดีของสารในกลุ่มไซโคลเตตระฟอสเฟต

ประหยัดต้นทุน คือ ในการเตรียมสารดังกล่าวนี้ขึ้นมา สามารถเตรียมขึ้นได้จากสารตั้งต้นที่มีราคาถูกหลาย ๆ ตัว เพื่อเปลี่ยนมาเป็นสารโลหะไซโคลเตตระฟอสเฟต มีกระบวนการเตรียมด้วยวิธีที่ง่ายและเวลารวดเร็ว โดยไม่ต้องมีประสบการณ์และความชำนาญของผู้เตรียม อีกทั้งอุปกรณ์ที่ใช้เตรียมก็ไม่มีควมซับซ้อนในการใช้งาน ที่สำคัญหากอยากได้เจดสีใด ก็สามารถทดลองเตรียมผสมโลหะสองตัวได้อย่างง่ายดาย เหตุนี้เองที่ทำให้สามารถผลิตเจดสีตามความต้องการได้เอง ลดการนำเข้าต่างประเทศ สามารถควบคุมราคาผลิตภัณฑ์ เป็นผลดีต่อการแข่งขันด้านราคากับต่างประเทศได้

มิตรต่อสิ่งแวดล้อม ในแง่ความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เริ่มตั้งแต่ กระบวนการสังเคราะห์สารในกลุ่มนี้มีขั้นตอนการผลิตหลายวิธีเพื่อให้ได้สารที่มีคุณสมบัติทางกายภาพที่เหมาะสมกับการนำไปใช้เป็นสีเคลือบเซรามิก ทั้งขนาดอนุภาค และคงทนต่ออุณหภูมิสูง ๆ และ การทนการกัดกร่อนของความเป็นกรดและเบส ซึ่งสามารถเลือกกระบวนการสังเคราะห์และกำหนดการกระบวนการได้เอง ตัวอย่างเช่น หากเลือกสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เป็นสารในกลุ่มโลหะไนเตรทหรือคาร์บอเนต ในขั้นตอนการสังเคราะห์ ก็จะก่อให้เกิดการปลดปล่อยก๊าซ NO_x หรือ CO_x ($x = 1$ หรือ 2) ซึ่งเป็นแก๊สที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อน เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมหากจะผลิตสารดังกล่าวในระดับอุตสาหกรรม แต่มีวิธีในการดักจับแก๊สเหล่านั้นได้ หรือสามารถเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นสารตัวอื่นได้ ซึ่งจะเป็นการกำจัดปัญหาที่จะก่อให้เกิดมลพิษได้ จากนั้นในด้านการนำไปใช้เคลือบ สารในกลุ่มนี้มีองค์ประกอบของ ฟอสฟอรัสที่เป็นธาตุอาหารหลักและโลหะ(II) ที่เป็นธาตุอาหารรองของพืช ด้วยเหตุนี้ ในระหว่างขั้นตอนการเตรียมสารเพื่อเคลือบแล้วเหลือทิ้ง และเคลือบเสร็จ ออกเป็นผลิตภัณฑ์จำหน่าย ใช้งานจนกลายเป็นของเก่า ซ้ำรด ต้องทิ้ง สีที่เคลือบก็สามารถจะกลับคืนสู่สิ่งแวดล้อมด้วยกลไกตามธรรมชาติ เป็นปุ๋ยฟอสเฟตและจุลธาตุอาหารของพืชได้ โดยไม่ก่อให้เกิดผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม

คุณภาพดีเหมาะกับการนำไปใช้งานหลายด้าน สารไซโคลเตตระฟอสเฟตมีสูตรเคมีทั่วไปคือ $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ โครงสร้างดังรูปที่ 2 โดยเป็นสารที่มีโครงสร้างที่เสถียรจึงคงทนต่อสภาพอุณหภูมิสูง ทนการกัดกร่อนของสภาพความเป็นกรดและเบสได้ดี และมีสมบัติทางแสง สอดคล้องกับองค์ประกอบโลหะแต่ละชนิด นอกจากนี้จะถูกใช้เป็นส่วนประกอบเซรามิก ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานด้านอื่นหลายด้านด้วยกัน เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นปุ๋ยซูเปอร์ฟอสเฟต สารเรืองแสง อุปกรณ์เซลล์ทางแสง สารเคลือบผิวโลหะกันการกัดกร่อน ใช้ผลิตเซลล์แบตเตอรี่ผสมกับลิเทียมไอออน เป็นต้น

ดีกว่าสีกลุ่มโลหะออกไซด์และคาร์บอเนตได้ สีเซรามิก ณ ปัจจุบันนี้ ที่ใช้อยู่นั้น ได้แก่กลุ่มโลหะออกไซด์และคาร์บอเนต อาทิเช่น ZnO , Co_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 และ CuCO_3 เป็นต้น โดยทั่วไป การเผาเคลือบสีเหล่านี้จะใช้อุณหภูมิสูงกว่า 1200°C และต้องนำเข้าจากต่างประเทศเป็นหลัก ในขั้นตอนการใช้งาน จะมีกลไกทางเคมีที่ก่อให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ออกสู่

สิ่งแวดล้อม เมื่อใช้สีจำพวกโลหะคาร์บอนเนต สารดังกล่าวส่งผลต่อสภาวะโลกร้อนในปัจจุบัน ในขณะที่โลหะออกไซด์ ในขั้นตอนการเตรียมสารเคลือบ หากเหลือจากใช้งานแล้ว จะเป็นของเหลือทิ้ง ตกค้าง ต้องเตรียมบ่อทิ้งสารและกำจัดสารเหล่านี้เป็นอย่างดี เพราะโลหะหนักที่ใช้เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและมนุษย์เอง ดังตัวอย่างของโรงงานย้อม หรือชุบโลหะ ที่ต้องมีระบบบำบัดโลหะของเสียที่เหลือใช้ในขั้นตอนการผลิต เพื่อควบคุมมลภาวะที่เกิดขึ้น ทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายเพิ่มมากขึ้น จากเหตุผลที่กล่าวมา เมื่อใช้ สารไซโคลเตตระฟอสเฟต เริ่มต้นตั้งแต่กระบวนการสังเคราะห์ และได้มาซึ่งสีเคลือบที่มีความสะดวกง่าย ผลิตในประเทศ และราคาถูกกว่า ในขั้นตอนการใช้งานเคลือบก็เผาเคลือบที่อุณหภูมิต่ำกว่า 950 °ซ ลดอุณหภูมิและเวลาในการเผาในแต่ละครั้ง ในขณะที่การเตรียมสีเคลือบหากใช้ไม่หมด เหลือทิ้งสามารถใช้เป็นปุ๋ยโดยการเจือจางกับน้ำในสัดส่วนที่เหมาะสม ใช้รดหญ้า ต้นไม้ และพืชชนิดต่าง ๆ ได้ เพราะสารในกลุ่มนี้มีทั้งธาตุฟอสฟอรัสและจุลธาตุอาหารของพืช ที่อยู่ในรูปแบบที่พืชสามารถดูดซึมไปใช้ในการเจริญเติบโตได้ แต่มีข้อจำกัดเพียงปริมาณจุลธาตุที่เป็นโลหะแต่ละชนิดต้องไม่มากเกินไปเกินความต้องการของพืช เพราะธาตุโลหะดังกล่าวมีมากไปจะก่อให้เกิดพิษหากมีน้อยไปจะไม่เพียงพอทำให้พืชเจริญเติบโตช้า

4. สรุปและวิจารณ์

จากที่กล่าวมาทั้งหมดนี้ สารในกลุ่มสารไซโคลเตตระฟอสเฟต เป็นสารที่มีการศึกษามาตั้งแต่อดีต (1980) และได้ถูกใช้ในต่างประเทศกันมาอย่างต่อเนื่อง มีการจดสิทธิบัตรสารกลุ่มนี้ไปหลายตัว ในเมืองไทยยังไม่มีการรายงานเป็นเอกสาร แต่อุตสาหกรรมเซรามิกได้มีการใช้งานแต่เป็นความลับทางการค้าของแต่ละบริษัทผลิต แม้แต่กลุ่มวิจัยต่างประเทศข้อมูลการสังเคราะห์สารกลุ่มนี้ที่มีเจดสีต่าง ๆ ก็แทบไม่มีการระบุ แต่กลุ่มวิจัยของ บรรจง บุญชม ได้ศึกษาและได้รายงานการสังเคราะห์สารในกลุ่มนี้ โดยอาศัยหลักการเตรียมที่ง่าย รวดเร็ว สามารถควบคุมลักษณะทางรูปร่าง ลักษณะ ขนาดอนุภาค นาโน หรือไมโครเมตร และลักษณะเจดสี ต่าง ๆ ดังตัวอย่างในรูปที่ 3 ในอนาคตสีที่เตรียมได้ ผู้เขียนบทความนี้ กำลังทดสอบการใช้งานจริงสำหรับเคลือบเซรามิก หวังว่าจะได้นำสารดังกล่าวนี้ไปทดลองใช้งานในระดับภาคอุตสาหกรรม เพื่อทดแทนการนำเข้าสีเคลือบจากต่างประเทศ และงานวิจัยในอนาคตจะเป็นการสังเคราะห์สีกลุ่มอนุภาคซิลเวอร์และไทเทเนียม โลหะไซโคลเตตระฟอสเฟต เพื่อใช้กับผลิตภัณฑ์ทางเซรามิก ที่เป็นเทคโนโลยีที่เป็นความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน

เอกสารอ้างอิง

- [1] Trojan, M., Šulcová, P. and Mošner, P. 2000. The synthesis of binary zinc(II)-nickel(II) cyclo-tetraphosphates as new special pigments. *Dyes and Pigments*. 44, 161.
- [2] Trojan, M. and Šulcová, P. 2000. The binary Cd(II)-Zn(II) cyclo-tetraphosphates. *Thermochim. Acta*. 343, 135.

- [3] Trojan, M. and Šulcová, P. 2000. Binary Cu(II)–Mn(II) cyclo-tetraphosphates. *Dyes and Pigments*, 47, 291-294.
- [4] Trojan, M. 2000. Binary cyclo-tetraphosphates $\text{Co}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ as special pigments. *J. Mater. Sci.* 25, 2159.
- [5] Trojan, M., Brandová, D., Paulik, F. and Arnold, M. 1990. 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.* 36, 929-938.
- [6] Brandová, D., Trojan, M., Arnold, M. and Paulik, F. 1990. 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.* 36, 677-684.
- [7] Trojan, M. and Brandová, D. 1990. 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*, 157, 1-9.
- [8] Trojan, M. and Brandová, D. 1990. 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*, 157, 11-21.
- [9] Trojan, M. 2000. Binary cyclotetraphosphates $\text{Zn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ as new special pigments *Dyes and Pigments*, 13, 1-10.
- [10] Trojan, M. and Brandová, D. 1990 A study of the thermal preparation of $\text{c-Cd}_{4/3}\text{Ca}_{2/3}\text{P}_4\text{O}_{12}$. *Thermochim. Acta*, 160, 349-359.
- [11] Trojan, M., Šulcová, P. and Mošner, P. 2000. The synthesis of binary zinc(II)–nickel(II)cyclo-tetraphosphates as new special pigments. *Dyes and Pigments*, 44, 161-164.
- [12] Trojan, M. 2000. Double tetrametaphosphates $\text{Mn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ as special pigments. *Dyes and Pigments*, 12, 35-47.
- [13] Trojan, M. 1990. Binary cyclotetraphosphates $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ as colour thermostable products. *Dyes and Pigments*, 12, 307-318.
- [14] Boonchom, B. and Danvirutai, C. 2008. 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 Sciences*, 10, 129-136.
- [15] Boonchom, B. and Danvirutai, C. 2008. 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.*, 47, 2941.
- [16] Boonchom, B., Maensiri, S., Youngme, S. and Danvirutai, C. 2009. 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 Sciences*, 11, 485-490.
- [17] Boonchom, B. and Danvirutai, C. 2009. Rapid synthesis, kinetics and thermodynamics of binary $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 98, 717-723.

- [18] Boonchom, B., Thongkam, M., Vittayakorn, N. and Kongtaweelert, S. 2009. A new binary cobalt iron cyclotetraphosphate, $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ synthesized by aqueous and acetone media. *J. Alloys Compd*, 486 (1-2), 689-692.
- [19] Boonchom, B., Thongkam, M., Vittayakorn, N. and Kongtaweelert, S. 2009. 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. *Materials Res. Bull.* 44(12), 2206-2210.
- [20] Boonchom, B. and Vittayakorn, N. 2010. Flora-like microarchitectures of cobalt iron cyclotetraphosphate obtained by solid state synthesis. *Powder Technology.* 198, 25-28.
- [21] Boonchom, B. and Vittayakorn, N. 2010. One-step thermal synthesis of binary manganese iron cyclotetraphosphate $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$. *J. Mater. Sc.*, 45, 1459-1463.

