



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการเตรียมและหาลักษณะเฉพาะของ
วาเนเดตของธาตุหายากและออกไซด์ของธาตุหายากรีเอียงแสง
ด้วยวิธีการทางเคมีเชิงสารละลาย

โดย ดร.สุลาวัลย์ ขาวผ่อง และคณะ

มิถุนายน 2555

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการเตรียมและหาลักษณะเฉพาะของ
วาเนเดตของธาตุหายากและออกไซด์ของธาตุหายากรีเอียงแสง
ด้วยวิธีการทางเคมีเชิงสารละลาย

ผู้วิจัย

- ดร.สุลาวัลย์ ขาวผ่อง
- ศาสตราจารย์ ดร. สมชาย ทองเต็ม

สังกัด

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา
สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และมหาวิทยาลัยเชียงใหม่
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5380295

ชื่อโครงการ: การเตรียมและหาลักษณะเฉพาะของวาเนเดตของธาตุหายากและออกไซด์
ของธาตุหายากเรืองแสงด้วยวิธีการทางเคมีเชิงสารละลาย

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน ดร. สุลาวัลย์ ขาวผ่อง
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

อีเมล: sulawank@gmail.com, sulawan_k@gmail.com

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

บทคัดย่อ:

สารประกอบวาเนเดตของธาตุหายากเป็นสารที่มีการศึกษาอย่างแพร่หลาย และมีความน่าสนใจเป็นอย่างมากในการประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเรืองแสง อิทธิพลของวาเนเดตเจือด้วยยูโรเปียมไอออน (Eu^{3+} -doped YVO_4) เป็นหนึ่งในวัสดุเปล่งแสงที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในจอภาพชนิด FEDs และแผงจอภาพพลาสมา ในงานวิจัยนี้ อนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการทางเคมีเชิงสารละลายสองวิธี วิธีแรก อนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีซอลเจล โดยใช้กรดคาร์บอกซิลิก ได้แก่ กรดซิตริก กรดมาลิก และกรดทาร์ทาริก เป็นตัวจับไอออน และได้ศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่มีผลต่อโครงสร้าง ความเป็นผลึก ขนาดอนุภาคและลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) ปรากฏพีกของการดัดแปลงอินฟราเรดของ VO_4^{3-} ที่ $750\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ และ $\text{Y}(\text{Eu})\text{-O}$ ที่ $450\text{-}460\text{ cm}^{-1}$ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่า ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ คือ อนุภาคนาโน YVO_4 มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล และมี lattice parameter คือ $a = b = 7.0570$ และ $c = 6.2562$ นาโนเมตร ทั้งนี้ความเป็นผลึกและขนาดของอนุภาคจะเพิ่มขึ้นเมื่อให้อุณหภูมิในการเผาสูงขึ้น อย่างไรก็ตามขนาดของอนุภาคยังคงอยู่ในระดับนาโนเมตรโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 30 ถึง 60 นาโนเมตร ดังนั้นจึงเลือกผลิตภัณฑ์ที่ถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มาวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และเทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible spectroscopy) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมด้วยกรดมาลิกจะมีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เตรียมด้วยกรดทาร์ทาริกนั้นจะมีขนาดอนุภาคใหญ่ที่สุด นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาช่องว่างระหว่างระดับพลังงาน อนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 ที่เตรียมด้วยกรดมาลิก กรดซิตริก และกรดทาร์ทาริก จากการ

วิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis) ได้เท่ากับ 5.65, 5.62 และ 5.62 eV ตามลำดับ

สำหรับวิธีที่สอง อนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีซอลโวลเทอรัมอล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง ภายใต้ตัวทำละลายคือสารละลายผสมระหว่างเมทานอลและน้ำ และได้ศึกษาผลของค่าพีเอชที่มีต่อขนาดและสัญญาณวิทยาของอนุภาคจากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่า ผงที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยอนุภาคที่มีรูปร่างคล้ายราสเบอร์รี่ (raspberry-like) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250-450 นาโนเมตร ซึ่งอนุภาคเหล่านี้ประกอบขึ้นมาจากอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 14-20 นาโนเมตร โดยที่ขนาดของอนุภาคทรงกลมนี้มีแนวโน้มลดลงเมื่อค่าพีเอชเพิ่มขึ้น ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส พบว่าความเข้มของการเปล่งแสงสีเดงนั้นสูงขึ้น โดยที่รูปร่างของอนุภาคทรงกลมที่ได้จากการเตรียมในสารละลายกรด ยังคงมีรูปร่างดั้งเดิม ในขณะที่อนุภาคทรงกลมที่ได้จากการเตรียมในสารละลายเบส มีรูปร่างเปลี่ยนไปเนื่องมาจากกระบวนการเผา

นอกจากนี้ ยังได้เตรียม อนุภาคนาโนแกโดลิเนียมวาเนดเตต (GdVO_4) จากกระบวนการซอล-เจล โดยใช้กรดทาร์ทาริกเป็นตัวจับไอออนแล้วทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 ถึง 700 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ยืนยันว่าผงที่สังเคราะห์ได้เป็น GdVO_4 ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล โดยมี lattice parameters $a = 7.1599$ นาโนเมตร, $c = 6.3242$ นาโนเมตร และความเป็นผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา จากเทคนิค FT-IR พบแถบการดูดกลืนแสงที่กว้างของ VO_4^{3-} stretching ปรากฏอยู่ในช่วง $750\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ และการดูดกลืนแสงความเข้มต่ำของ Gd-O bond ที่ 452 cm^{-1} จากเทคนิค SEM และเทคนิค TEM บ่งชี้ว่าอนุภาคที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส มีลักษณะเป็นทรงกลม และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 35-100 นาโนเมตร แต่ที่อุณหภูมิการเผา 700 องศาเซลเซียส อนุภาคที่ได้จะเกิดการเกาะกลุ่มกันมาก และมีขนาดระดับไมโครเมตร จากเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis) สามารถคำนวณหาช่องว่างระหว่างระดับพลังงานของอนุภาคนาโน GdVO_4 ได้ โดยจะมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาสูงขึ้น จากการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างโลหะกับโมลของกรดทาร์ทาริกที่มีต่อขนาดและลักษณะสัญญาณวิทยาของอนุภาคนาโน GdVO_4 พบว่า อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเมื่อปริมาณของกรดทาร์ทาริกเพิ่มขึ้น

คำหลัก: ซอลเจล ซอลโวลเทอรัมอล อนุภาคนาโน อิทเทรียมวาเนดเตตเจือด้วยยูโรเปียมไอออน แกโดลิเนียมวาเนดเตต

Abstract

Project Code : MRG5380295

Project Title : Synthesis and Characterization of rare earth vanadate (RVO_4 , R = Y or Gd) and rare earth oxide (R_2O_3 , R = Y or Gd) phosphors by solution-based chemical methods

Investigator : Dr. Sulawan Kaowphong

E-mail Address : sulawank@gmail.com, sulawan_k@hotmail.com

Project Period : 2 years

Abstract:

Rare earth vanadates have been studied extensively and they are of great interest as better hosts for luminescence materials. Eu^{3+} -doped YVO_4 is one of the most interesting phosphor materials due to its applications in field emission display and plasma display devices. In this research, Eu^{3+} -doped YVO_4 nanoparticles were prepared by two solution-based chemical methods. First method, Eu^{3+} -doped YVO_4 nanoparticles were prepared by a sol-gel method. Carboxylic acids such as citric acid, malic acid and tartaric acid were used as chelating agents. The effect of calcination temperatures (500°C , 600°C and 700°C) on structure, crystallinity, size and morphology of the Eu^{3+} -doped YVO_4 nanoparticles were studied. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectra of the products showed the broadband absorption peak of VO_4^{3-} and Y(Eu)-O stretching appeared in $750\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ and $450\text{--}460\text{ cm}^{-1}$ regions, respectively. The products, characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), were tetragonal YVO_4 nanoparticles with lattice parameters $a = b = 7.0570\text{ nm}$ and $c = 6.2562\text{ nm}$. The crystallinity and particle sizes of the products increased with increasing calcination temperatures. However, all of the products are within nano-scale with diameters of about $30\text{--}60\text{ nm}$ therefore the products calcined at 700°C were used for the transmission electron microscopy (TEM) and UV-Vis spectroscopy. It was found that the product treated with the malic acid had the smallest particle size but that treated with the tartaric acid had the greatest particle size. The band gap energies of the products treated with malic acid, citric acid and tartaric acid were determined as 5.65 , 5.62 and 5.62 eV , respectively.

Eu^{3+} -doped YVO_4 nanoparticles with controllable size were fabricated by a solvothermal method at 300°C for 3 hours employing methanol-water solution. The effect of the solution pH on size and morphology of the Eu^{3+} -doped YVO_4 particles was examined. SEM micrographs have revealed that the powders are composed of raspberry-like particles with a diameter of 250-450 nm that are comprised by the primary spherical particles in the range of 14-20 nm. The sizes of the primary particles decrease with the increase of pH. Post-annealing at 1000°C improved the luminescence intensity of the Eu^{3+} -doped YVO_4 red phosphor, whereas the raspberry-like shapes of the powders prepared in acidic solutions have retained. The powders prepared under basic conditions experienced considerable sintering.

Moreover, GdVO_4 nanoparticles have been prepared by the sol-gel method using tartaric acid as chelating agent followed by calcinations at 500°C - 700°C for 3 h. The X-ray diffraction (XRD) patterns indicate that pure GdVO_4 has a tetragonal structure and their lattice parameters are $a = 7.1599$ nm, $c = 6.3242$ nm. The increase in the crystallinity is by increasing the calcination temperatures. The fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectra show the broadband absorption peak of VO_4^{3-} stretching in the $750\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ region and weak absorption peak of Gd-O bond at 452 cm^{-1} . The scanning electron microscopy (SEM) and the transmission electron microscopy (TEM) images show that the powders calcined at 500°C - 600°C compose of spherical nanoparticles with diameters of about 35-100 nm. But the average particle size of the powder calcined at 700°C quite aggregated to form macro-scale. The ultraviolet visible spectroscopy (UV-vis) spectra show the band gap energy that decrease as increasing the calcination temperatures. The effect of the molar ratios of total metal ions to tartaric acid on size and morphology of the GdVO_4 nanoparticles was also studied.

Keywords : sol-gel, solvothermal, nanoparticles, Eu^{3+} -doped YVO_4 , GdVO_4

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	ก
Abstract	ค
สารบัญ	จ
สารบัญรูป	ฉ
สรุปย่อ (Executive summary)	1
วัตถุประสงค์	3
บทที่ 1 บทนำ	4
1.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับสารประกอบอิตเทรียมวาเนเตต (YVO_4)	5
1.2 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4)	6
บทที่ 2 ตัวอย่างงานวิจัยและเอกสารที่เกี่ยวข้อง	8
บทที่ 3 วิธีทดลอง	14
บทที่ 4 ผลการทดลอง	16
บทที่ 5 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง	56
เอกสารอ้างอิง	60
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก The Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) ของสารประกอบอิตเทรียมวาเนเตต (YVO_4)	64
ภาคผนวก ข The Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) ของแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4)	67
ภาคผนวก ค Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.	70

สารบัญรูป

	หน้า
รูป 1.1 โครงสร้างผลึกของอิทเทรียมวาเนเตต	5
รูป 1.2 แสดงโครงสร้างของแกโดลิเนียมวาเนเตต ($GdVO_4$)	6
รูป 1.3 โครงสร้างแบบ Body-centered tetragonal ของแกโดลิเนียมวาเนเตต ($GdVO_4$)	7
รูป 4.1 XRD patterns ของผง Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ citric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิในการเผาต่างๆ	16
รูป 4.2 XRD patterns ของผง Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ malic acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิในการเผาต่างๆ	17
รูป 4.3 XRD patterns ของผง Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ tartaric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิในการเผาต่างๆ	18
รูป 4.4 SEM images ของผง Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ citric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิในการเผา (a) 500 °C (b) 600 °C และ (c) 700 °C	19
รูป 4.5 SEM images ของผง Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ malic acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิในการเผา (a) 500 °C (b) 600 °C และ (c) 700 °C	20
รูป 4.6 SEM images ของผง Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ tartaric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิในการเผา (a) 500 °C (b) 600 °C และ (c) 700 °C	21
รูป 4.7 FTIR spectrum อนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์โดยใช้ citric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิในการเผาต่างๆ	22
รูป 4.8 FTIR spectrum อนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์โดยใช้ malic acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิในการเผาต่างๆ	22
รูป 4.9 FTIR spectrum อนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์โดยใช้ tartaric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิในการเผาต่างๆ	23
รูป 4.10 TEM image และ SAED pattern ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 เมื่อใช้ citric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิการเผา 700°C	24
รูป 4.11 HRTEM image ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 เมื่อใช้ citric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิการเผา 700°C	24
รูป 4.12 TEM image และ SAED pattern ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 เมื่อใช้ malic acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิการเผา 700°C	25
รูป 4.13 HRTEM image ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 เมื่อใช้ malic acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิการเผา 700°C	26
รูป 4.14 TEM image และ SAED pattern ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 เมื่อใช้ tartaric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิการเผา 700°C	27

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูป 4.15 HRTEM image ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 เมื่อใช้ tartaric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิการเผา 700°C	27
รูป 4.16 UV-Vis spectrum และค่า E_g ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 ที่สังเคราะห์โดยใช้ citric acid เป็นตัวจับไอออน อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 700°C	28
รูป 4.17 UV-Vis spectrum และค่า E_g ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 ที่สังเคราะห์โดยใช้ malic acid เป็นตัวจับไอออน อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 700°C	29
รูป 4.18 UV-Vis spectrum และค่า E_g ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 ที่สังเคราะห์โดยใช้ tartaric acid เป็นตัวจับไอออน อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 700°C	29
รูป 4.19 XRD patterns ของผง $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ที่สังเคราะห์ขึ้นภายใต้ pH ต่าง ๆ	31
รูป 4.20 SEM images ของผง Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้น (ก่อนเผา) ภายใต้ pH ต่าง ๆ (a) pH 3, (b) pH 5, (c) pH 6.5, (d) pH 9, และ (e) pH 11	32
รูป 4.21 SEM images ของผง Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้น (หลังเผา) ภายใต้ pH ต่าง ๆ (a) pH 3, (b) pH 5, (c) pH 6.5, (d) pH 9, และ (e) pH 11	33
รูป 4.22 TEM images และ SAED patterns ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้น (ก่อนเผา) ภายใต้ pH ต่าง ๆ (a) pH 3, (b) pH 6.5, และ (c) pH 11	34
รูป 4.23 particle sizes distribution ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้น (ก่อนเผา) ภายใต้ pH ต่าง ๆ (a) pH 3, (b) pH 6.5, และ (c) pH 11	35
รูป 4.24 แสดง excitation ($\lambda_{\text{ex}} = 271 \text{ nm}$) และ emission spectra ($\lambda_{\text{em}} = 618 \text{ nm}$) ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 (หลังเผา) ภายใต้ pH ต่าง ๆ (a) pH 3, (b) pH 5, (c) pH 6.5, (d) pH 9, และ (e) pH 11	36
รูป 4.25 XRD pattern ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล	38
รูป 4.26 FTIR spectrum ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล ที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ	39
รูป 4.27 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล ที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ (a) as-prepared product, (b) 500°C, (c) 600°C และ (d) 700°C	40
รูป 4.28 สเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS) ของอนุภาคนาโนแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากกระบวนการซอล-เจล ที่อุณหภูมิการเผา 500°C	41

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูป 4.29 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) ของอนุภาคนาโนแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากกระบวนการซอล-เจล ที่อุณหภูมิการเผา 500°C	42
รูป 4.30 ภาพถ่ายความละเอียดสูงจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (HRTEM) ของอนุภาคนาโนแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากกระบวนการซอล-เจล ที่อุณหภูมิการเผา 500°C	42
รูป 4.31 XRD pattern ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:1)	43
รูป 4.32 XRD pattern ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:2)	44
รูป 4.33 XRD pattern ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:3)	44
รูป 4.34 XRD pattern ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:4)	45
รูป 4.35 FTIR spectrum ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:1)	46
รูป 4.36 FTIR spectrum ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:2)	46
รูป 4.37 FTIR spectrum ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:3)	47
รูป 4.40 SEM images ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:2)	49
รูป 4.41 SEM images ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:3)	50
รูป 4.42 SEM images ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:4)	51
รูป 4.43 TEM image และ SAED ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:1)	52
รูป 4.44 TEM image และ SAED ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:2)	53

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูป 4.45 TEM image และ SAED ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:3)	54
รูป 4.46 TEM image และ SAED ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:4)	55

สรุปย่อ (Executive summary)

สารประกอบ Rare earth vanadate เช่น สารประกอบ Yttrium vanadate (YVO_4) เป็นสารที่มีคุณสมบัติการเรืองแสงที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับแสง ได้แก่ polarizer, laser host material และอุปกรณ์เรืองแสง (phosphor) สำหรับสารประกอบ Gadolinium vanadate (GdVO_4) ก็เป็นอีกหนึ่งในสารที่มีคุณสมบัติการเรืองแสงที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมากเช่นกัน เนื่องจากแกโดลิเนียมไอออน (Gd^{3+} ions) มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนในชั้นเวเลนซ์อิเล็กตรอน แบบ $4f^7$ เป็นแบบ Half-field ทำให้โครงสร้างของ GdVO_4 มีความเสถียร ใช้พลังงานในการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนขึ้นไปสู่สถานะกระตุ้น (excited state) ต่ำ และสามารถเปล่งแสงที่มีความเข้มสูงได้ดี ด้วยคุณสมบัติเฉพาะดังกล่าว GdVO_4 จึงถูกนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ทางเลเซอร์ และ laser host materials สารประกอบทั้งสองที่กล่าวถึงข้างต้นสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของสมบัติทางแสงได้โดยการเจือ (Doped) ไอออนของธาตุหายาก (rare earth ions) ทำให้สามารถเปล่งแสงเป็นสีต่างๆ ได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุหายากที่เจือเข้าไป เช่น ยูโรเพียม (Eu) ให้แสงสีแดง ซาเมเรียม (Sm) ให้แสงสีส้ม ดิสโพรเซียม (Dy) ให้แสงสีเหลือง ทูเลียม (Tm) ให้แสงสีฟ้า และเออร์เบียม (Er) ให้แสงสีเขียว เป็นต้น ซึ่งคุณสมบัตินี้ทำให้เราสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในจอภาพชนิด FEDs (field emission display devices) และแผงจอภาพพลาสมา (plasma display panels), red-emitting materials, cathode ray tube และ X-ray detector เป็นต้น

เป็นที่ทราบกันดีว่าคุณสมบัติทางแสงนอกจากจะขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์ และโครงสร้างของสารแล้ว ยังขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาคและลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคอีกด้วย ซึ่งลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดของอนุภาคที่แตกต่างกันนั้นจะถูกควบคุมโดยเทคนิคและกระบวนการที่ใช้ในการสังเคราะห์ ตลอดจนสภาวะที่ใช้สังเคราะห์ เป็นต้น ซึ่งการที่สารมีลักษณะสัณฐานที่แตกต่างกันนั้นจะแสดงความเข้มของการเปล่งแสงที่แตกต่างกันไปด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าสารที่มีอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร จะแสดงสมบัติทางแสงที่แตกต่างไปจากสารชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่กว่า เนื่องจากสารที่มีอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรนั้น มักจะนำไปสู่การเกิดปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ (quantum confinement effects) ส่งผลการขยับเคลื่อนของสเปกตรัม (spectrum shift) ซึ่งจะนำไปสู่การเกิดสมบัติทางแสงใหม่ ๆ ขึ้น ซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายประเภท ยกตัวอย่างเช่น สารประกอบ Yttrium vanadate ที่เป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) จะถูกนำไปใช้เป็นวัสดุที่ทำหน้าที่เป็น laser host materials สำหรับสารประกอบ Yttrium vanadate เจือด้วย Eu ที่มีอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร จะถูกนำไปประยุกต์ใช้กับหลอดรังสีแคโทด (cathode ray tubes) และจอแสดงผลพลาสมาสำหรับโทรทัศน์ (plasma display panels) จากสมบัติทางแสงที่กล่าวมา จะเห็นว่ามีสมบัติหลากหลายขึ้นอยู่กับลักษณะของผลผลิตที่ได้ ซึ่งมีความน่าสนใจเป็นอย่างมาก

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงได้เล็งเห็นความสำคัญในการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์สารประกอบ Yttrium vanadate เจือด้วย Eu ตลอดจนศึกษาการปรับปรุงสมบัติทางแสงให้ดีขึ้น โดยได้ทำการศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารประกอบ Yttrium vanadate เจือด้วย Eu ($\text{YVO}_4:\text{Eu}$) ด้วยวิธีการทางเคมีเชิงสารละลาย ได้แก่ วิธีซอลเจล และกระบวนการซอลโวลเทอรัมอล ทั้งนี้ เพื่อลดต้นทุน ลดพลังงานและเวลาที่ใช้ในการผลิต และเพื่อให้ง่ายต่อการควบคุมลักษณะสัญญาณรวมถึงขนาดของอนุภาค โดยได้ทำการศึกษาสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อความบริสุทธิ์ ขนาดและลักษณะสัญญาณของอนุภาคของสารที่เตรียมได้ เพื่อให้ได้อนุภาคนาโน $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ที่มีความบริสุทธิ์และมีคุณภาพสูง โดยสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ด้วยวิธีซอลเจล ได้แก่ การศึกษาชนิดของ กรดคาร์บอกซิลิกซึ่งเป็นตัวจับไอออน ได้แก่ กรดซิตริก กรดทาร์ทริก และกรดมาลิก รวมถึงอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการ calcined สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคนาโน $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ด้วยวิธีซอลโวลเทอรัมอลนั้น ได้ทำการศึกษาค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย (ค่า pH) และศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการ calcined ผง $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ที่เตรียมได้จากวิธีซอลโวลเทอรัมอล นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการเตรียมและการหา ลักษณะเฉพาะอนุภาคนาโน Gadolinium vanadate (GdVO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซอลเจลโดยใช้กรดทาร์ทริกเป็นตัวจับไอออนแทนการใช้กรดซิตริก ทั้งนี้เพื่อต้องการลดปริมาณโมเลกุลสารอินทรีย์ที่ต้องกำจัดออกโดยการเผา และยังได้ศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอออนของโลหะกับตัวจับไอออนที่อาจส่งผลต่อความบริสุทธิ์ ขนาดและลักษณะสัญญาณวิทยของอนุภาค GdVO_4 ที่สังเคราะห์ได้

จากการศึกษาการสังเคราะห์ $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ด้วยวิธีซอลเจล พบว่า สามารถเตรียมอนุภาคนาโน $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ที่มีความบริสุทธิ์ มีโครงสร้างเป็นแบบ tetragonal ทั้งนี้ความเป็นผลึกและขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อให้อุณหภูมิในการเผาสูงขึ้น อย่างไรก็ตามขนาดของอนุภาคยังคงอยู่ในระดับนาโนเมตร โดยอนุภาคนาโน $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ที่เตรียมด้วยกรดมาลิกมีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด ส่วนอนุภาคนาโน $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ที่เตรียมด้วยกรดทาร์ทริกนั้นมีขนาดอนุภาคใหญ่ที่สุด นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาช่องว่างระหว่างระดับพลังงานของอนุภาคนาโน $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ที่เตรียมด้วยกรดมาลิก กรดซิตริก และกรดทาร์ทริก ได้เท่ากับ 5.65, 5.63 และ 5.62 ตามลำดับ สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคนาโน $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ด้วยวิธีซอลโวลเทอรัมอลนั้น พบว่า สามารถเตรียมอนุภาคนาโน $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ที่มีความบริสุทธิ์ มีโครงสร้างเป็นแบบ tetragonal โดยขนาดของอนุภาคจะเล็กลงเมื่อค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายมีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้ผงของสารประกอบ $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ที่เตรียมได้ยังมีความเข้มของการเปล่งแสงที่ค่อนข้างสูงกว่าสารประกอบ $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ที่หาซื้อได้ตามบริษัทสารเคมีทั่วไปอีกด้วย

สำหรับการสังเคราะห์ GdVO_4 ด้วยกระบวนการซอลเจล โดยใช้กรดทาร์ทริกเป็นตัวจับไอออนแทนการใช้กรดซิตริกแบบดั้งเดิม พร้อมกับทำการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างโมลของโลหะกับโมลของกรดทาร์ทริกที่ใช้ และศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการ calcined ที่จะส่งผลต่อความบริสุทธิ์ โครงสร้าง ขนาดและรูปร่างของอนุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้ จาก

การทดลองพบว่าสามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโน $GdVO_4$ ที่มีความบริสุทธิ์ และมีความเป็นผลึก โดยใช้อุณหภูมิในการ calcined ต่ำกว่าการใช้กรดซัลฟิวริกซึ่งเป็นตัวจับไอออนที่ใช้กันแต่ดั้งเดิม และจากการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอออนของโลหะกับกรดทาร์ทาริก พบว่า อนุภาคนาโน $GdVO_4$ มีแนวโน้มใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเมื่อโมลของกรดทาร์ทาริกเพิ่มขึ้น

วัตถุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์ และพัฒนาเทคนิคการเตรียม อนุภาคนาโน rare earth vanadate (RVO_4 , $R = Y$ or Gd)
2. เพื่อศึกษาเงื่อนไขหรือสภาวะในการเตรียมอนุภาคนาโน rare earth vanadate (RVO_4 , $R = Y$ or Gd) ที่มีอิทธิพลต่อความบริสุทธิ์ สัณฐานวิทยา และขนาดอนุภาค
3. เพื่อศึกษาสมบัติทางแสง และหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน rare earth vanadate (RVO_4 , $R = Y$ or Gd)

บทที่ 1

บทนำ

สารประกอบ Rare earth vanadate (RVO_4) เช่น สารประกอบ Yttrium vanadate (YVO_4) เป็นสารที่มีคุณสมบัติการเรืองแสงที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับแสง ได้แก่ polarizer, laser host material และอุปกรณ์เรืองแสง (phosphor) [1] สำหรับสารประกอบ Gadolinium vanadate (GdVO_4) ก็เป็นอีกหนึ่งในสารที่มีคุณสมบัติการเรืองแสงที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมากเช่นกัน เนื่องจากแกโดลิเนียมไอออน (Gd^{3+} ions) [2] มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนในชั้นเวเลนซ์อิเล็กตรอน แบบ $4f^7$ เป็นแบบ Half-filled ทำให้โครงสร้างของ GdVO_4 มีความเสถียร ใช้พลังงานในการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนขึ้นไปสู่สถานะกระตุ้น (excited state) ต่ำ และสามารถเปล่งแสงที่มีความเข้มสูงได้ดี ด้วยคุณสมบัติเฉพาะดังกล่าว GdVO_4 จึงถูกนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ทางเลเซอร์ และ laser host materials [3-4] สารประกอบทั้งสองที่กล่าวถึงข้างต้นสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของสมบัติทางแสงได้ โดยการเจือ (Doped) ไอออนของธาตุหายาก (rare earth ions) ทำให้สามารถเปล่งแสงเป็นสีต่างๆ ได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุหายากที่ เจือเข้าไป เช่น ยูโรเพียม (Eu) ให้แสงสีแดง ซาเมเรียม (Sm) ให้แสงสีส้ม ดิสโพรเซียม (Dy) ให้แสงสีเหลือง ทูเลียม (Tm) ให้แสงสีฟ้า และเออร์เบียม (Er) ให้แสงสีเขียว [5-7] เป็นต้น ซึ่งคุณสมบัตินี้ทำให้เราสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในจอภาพชนิด FEDs (field emission display devices) และแผงจอภาพพลาสมา (plasma display panels), red-emitting materials, cathode ray tube และ X-ray detector เป็นต้น [8]

เป็นที่ทราบกันดีว่าคุณสมบัติทางแสงนอกจากจะขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์ และโครงสร้างของสารแล้ว ยังขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาคและลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคอีกด้วย ซึ่งลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดของอนุภาคที่แตกต่างกันนั้นจะถูกควบคุมโดยเทคนิคและกระบวนการที่ใช้ในการสังเคราะห์ ตลอดจนสภาวะที่ใช้สังเคราะห์ เป็นต้น ซึ่งการที่สารมีลักษณะสัณฐานที่แตกต่างกันนั้นจะแสดงความเข้มของการเปล่งแสงที่แตกต่างกันไปด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าสารที่มีอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร จะแสดงสมบัติทางแสงที่แตกต่างไปจากสารชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่กว่า เนื่องจากสารที่มีอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรนั้น มักจะนำไปสู่การเกิดปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ (quantum confinement effects) [9] ส่งผลการขยับเคลื่อนของสเปกตรัม (spectrum shift) ซึ่งจะนำไปสู่การเกิดสมบัติทางแสงใหม่ ๆ ขึ้น ซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายประเภท ยกตัวอย่างเช่น สารประกอบ Yttrium vanadate ที่เป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) จะถูกนำไปใช้เป็นวัสดุที่ทำหน้าที่เป็น laser host materials สำหรับสารประกอบ Yttrium vanadate เจือด้วย Eu ที่มีอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร จะถูกนำไปประยุกต์ใช้กับหลอดรังสีแคโทด (cathode ray tubes) และจอแสดงผลพลาสมาสำหรับโทรทัศน์ (plasma display

panels) [8] จากสมบัติทางแสงที่กล่าวมา จะเห็นว่ามีสมบัติหลากหลายขึ้นอยู่กับลักษณะของผลผลิตที่ได้ ซึ่งมีความน่าสนใจเป็นอย่างมาก

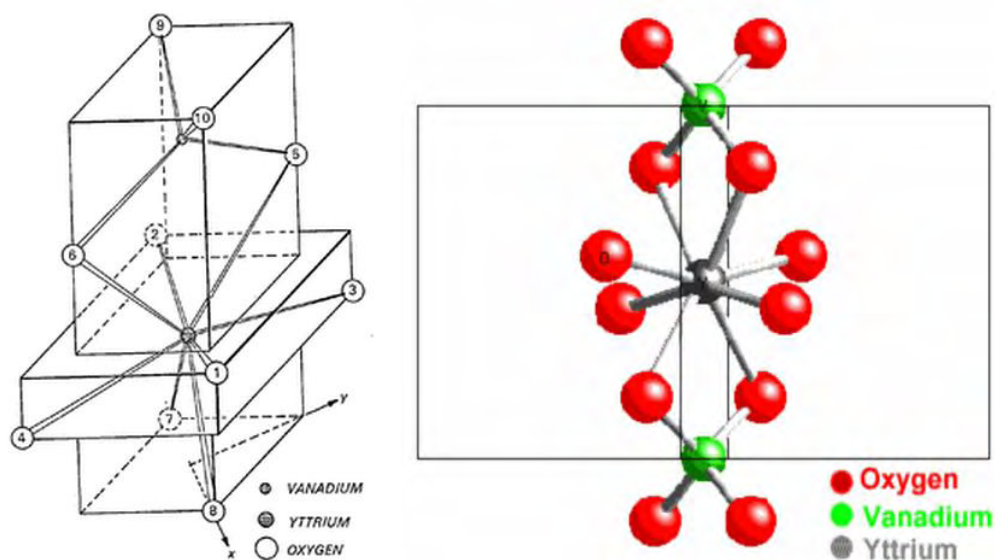
1.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับสารประกอบอิตเทรียมวาเนเดต (YVO_4) [10-12]

1.1.1 สมบัติทางกายภาพ

ชื่อ IUPAC	อิตเทรียมวาเนเดต (YVO_4)
ชื่อสามัญ	yttrium vanadium oxide, vanadium yttrium oxide
สูตรโมเลกุล	YVO_4
น้ำหนักโมเลกุล	203.85 g/mol
สถานะ	ผลึกของแข็ง
กลิ่น	ไม่มีกลิ่น
จุดหลอมเหลว	1825 °C
ความหนาแน่น	4.22 g/cm ³

1.1.2 โครงสร้างผลึก (crystal structure) [13-14]

โครงสร้างผลึกของอิตเทรียมวาเนเดต มี โครงสร้างผลึกเพียงแบบเดียวคือเป็นแบบ tetragonal มี lattice parameters: $a = b = 7.123 \text{ \AA}$ and $c = 6.291 \text{ \AA}$



รูป 1.1 โครงสร้างผลึกของอิตเทรียมวาเนเดต

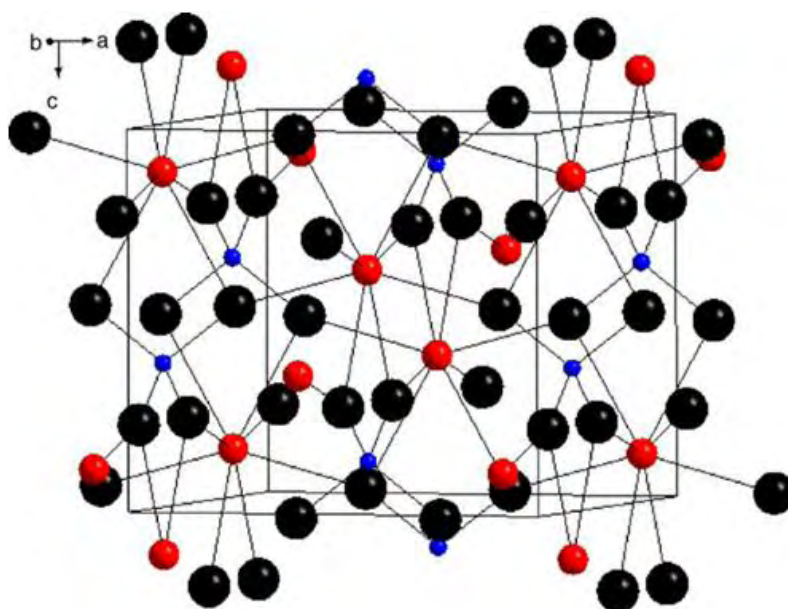
1.2 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับสารประกอบแกโดลิเนียมวานาเตต (GdVO_4) [15-16]

1.2.1 สมบัติทางกายภาพ

ชื่อ	Gadolinium Vanadate
สูตรโมเลกุล	GdVO_4
สถานะ	ผงของแข็ง
สี	สีเหลืองน้ำตาล
แลตทิซพารามิเตอร์	$a = b = 7.2126 \text{ \AA}$ และ $c = 6.3483 \text{ \AA}$
น้ำหนักโมเลกุล	272.1891 g/mol
จุดหลอมเหลว	1780°C
ความหนาแน่น	5.47 g/cm^3
ความจุความร้อนจำเพาะ	11.7 W/m/K

1.2.1 โครงสร้างผลึก (crystal structure)

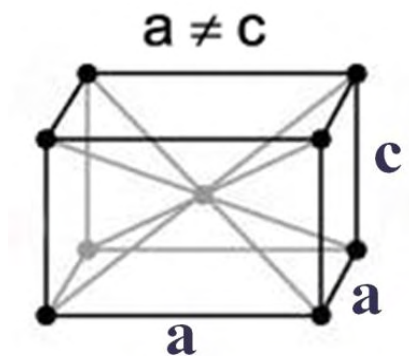
โครงสร้างของแกโดลิเนียมวานาเตต (GdVO_4) มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) โดยมีไอออน Gd^{3+} อยู่ในช่องว่างออกตะฮีดรอล (Octahedral hole) และไอออน V^{5+} อยู่ในช่องว่าง เตตระฮีดรอล (Tetrahedral hole)



รูป 1.2 แสดงโครงสร้างของแกโดลิเนียมวานาเตต (GdVO_4) [17]
โดยอะตอมสีแดงคือ Gd, อะตอมสีน้ำเงินคือ V และ อะตอมสีดำ คือ O

แกโดลิเนียมวานาเตต (GdVO_4) มีโครงสร้างแบบบอดีเซ็นเตอร์เตตระโกนอล (Body-centered tetragonal) มีพารามิเตอร์ $a = 7.2126 \text{ \AA}$ และพารามิเตอร์ $c = 6.3483 \text{ \AA}$ โดย

มีแกโดลิเนียมไอออน (Gd^{3+}) อยู่กลางยูนิตเซลล์ (Unit cell) มี Point group เป็น D_{4h} ซึ่งประกอบด้วย C_4 2 แกน, C_2 5 แกน, S_4 1 แกน, σ_h 1 ระนาบ, σ_v 2 ระนาบ, σ_d 2 ระนาบ และจุดศูนย์กลางสมมาตร (Inversion center, i)



รูป 1.3 โครงสร้างแบบ Body-centered tetragonal ของแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4)

บทที่ 2

ตัวอย่างงานวิจัยและเอกสารที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันมีเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบ rare earth vanadate (RVO_4 , $\text{R} = \text{Y}$ or Gd) หลากหลายวิธี เริ่มตั้งแต่การสังเคราะห์จากปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง วิธีนี้สามารถเตรียมได้โดยการนำสารตั้งต้นที่เป็นของแข็ง ซึ่งได้สัดส่วนตามต้องการ แล้วนำมาบดและผสมเข้าด้วยกัน แล้วทำการเผาที่อุณหภูมิที่ต้องการ วิธีนี้เตรียมง่ายและค่าใช้จ่ายน้อย แต่มีข้อเสียหลายประการ ได้แก่ ขนาดของอนุภาคมีขนาดใหญ่และมักเกาะกันแน่น (hard aggregate) มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคกว้าง สารตั้งต้นอาจทำปฏิกิริยากันได้ไม่สมบูรณ์ ผลผลิตที่ได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และมีสิ่งเจือปนซึ่งข้อเสียเหล่านี้มีผลต่อสมบัติทางแสงของวัสดุ นอกจากนี้เพื่อให้ได้ผลผลิตที่ต้องการมักจะต้องเผาที่อุณหภูมิสูงและใช้เวลาในการเผาที่ยาวนาน จึงทำให้เกิดความบกพร่องในโครงสร้างเนื่องมาจากออกซิเจน (oxygen deficiencies) อันจะส่งผลเสียต่อคุณสมบัติทางแสงของสารประกอบ rare earth vanadate (RVO_4 , $\text{R} = \text{Y}$ or Gd) นอกจากนี้ยังเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานและเป็นการเพิ่มต้นทุนในการผลิตอีกด้วย

ต่อมาจึงได้มีการเตรียมด้วยวิธีการทางสารละลาย เริ่มจากการทำสารตั้งต้นให้อยู่ในรูปของสารละลายก่อน แล้วผสมให้เข้ากันเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์และเกิดในระดับโมเลกุล จากนั้นทำการเผาที่อุณหภูมิ และช่วงเวลาที่พอเหมาะ ผลผลิตที่ได้ จะเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็ก และยังสามารถควบคุมให้มีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน มีความบริสุทธิ์สูง และมีความเป็นเนื้อเดียวกัน โดยใช้อุณหภูมิในการเผาต่ำ และระยะเวลาในการเผาสั้นกว่าเดิม

ตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมสารประกอบอิตเทรียมวาเนเตตมีดังนี้
Tojo และคณะ [18] ทำการศึกษาการเตรียมสารประกอบ lanthanum orthovanadate (LaVO_4) / RVO_4 ($\text{R} = \text{Y}$, Nd , Sm , Gd , Dy และ Er) ด้วยเทคนิคการทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง โดยใช้ ball mill ในการบด ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้สารตั้งต้น คือ La_2O_3 และ V_2O_5 พบว่าการเตรียมสารประกอบด้วยเทคนิคการทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง ผลิตรัศที่ได้อาจมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนและจะมีความเป็นผลึกสูงที่สุด เมื่อใช้เวลาในการบดสารนานถึง 480 นาที

Herrera และคณะ [19] ทำการศึกษาการเตรียมสารประกอบ yttrium orthovanadate (YVO_4) ด้วยเทคนิคการทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง โดยใช้สารตั้งต้น คือ Y_2O_3 และ V_2O_5 พบว่าการเตรียมด้วยเทคนิคนี้ต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 1200°C อนุภาคที่ได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกันและไม่บริสุทธิ์

Xia และคณะ [20] ทำการศึกษาการเตรียมสารประกอบอิตเทรียมวาเนเตตเจือด้วยยูโรเปียมไอออนและบิสมีต (Eu^{3+} , Bi^{3+} -doped YVO_4) ด้วยเทคนิคการทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็งและเทคนิค ซอล-เจล (sol-gel) โดยกระบวนการ Pechini โดยใช้สารตั้งต้น คือ Y_2O_3 , Eu_2O_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 , citric acid และ polyethylene glycol โดยใช้ตัวทำ

ละลาย คือ water-ethanol พบว่าการเตรียมด้วยเทคนิคการทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง ต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 1100 °C และมีขนาดของอนุภาค 2-4 µm ส่วนเทคนิค ซอล-เจล (sol-gel) จะใช้อุณหภูมิ 800 °C และมีขนาดของอนุภาค 0.1-0.4 µm โดยทั้งสองเทคนิคให้รูปร่างเป็น nanoparticles

จากตัวอย่างงานวิจัยจะเห็นว่าเทคนิค การทำปฏิกิริยาใน สถานะของแข็ง โดยมากมักต้องอาศัยการเผาที่อุณหภูมิสูงจึงจะได้ผลผลิตที่บริสุทธิ์ ซึ่งอุณหภูมิที่สูงมักส่งผลให้ได้ผลผลิตที่มีอนุภาคขนาดใหญ่และจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนซึ่งส่งผลเสียต่อคุณสมบัติทางแสง ด้วยเหตุนี้ ต่อมาจึงได้มีการพัฒนาวิธีการเตรียม YVO₄:Eu โดยใช้วิธี ทางเคมีเชิงสารละลาย ตัวอย่างงานวิจัย ดังนี้ Chang และคณะ [21] ทำการศึกษาการเตรียมสารประกอบอิตเทรียมวานาเดตเจือด้วยยูโรเปียมไอออน (Eu³⁺-doped YVO₄) ด้วยเทคนิคซอล-เจลโดยกระบวนการ Pechini โดยใช้สารตั้งต้น คือ NH₄VO₃, Y(CH₃CO₂)₃, Eu(CH₃CO₂)₃, citric acid และ ethyleneglycol โดยมีน้ำเป็นตัวทำละลาย พบว่าการเตรียมสารประกอบด้วยเทคนิคซอล-เจล จะใช้อุณหภูมิ 800 °C เมื่อเจือด้วย Eu³⁺ 10% mol อนุภาคจะเกิดเป็นผลึกได้ดี ที่สุดและมีขนาดของอนุภาค 10-50 nm

Zhang และคณะ [22] ทำการศึกษาการเตรียมสารประกอบอิตเทรียมวานาเดตเจือด้วยยูโรเปียมไอออน (Eu³⁺-doped YVO₄) ด้วยเทคนิคซอล-เจล โดยใช้สารตั้งต้น คือ NH₄VO₃, Y₂O₃, lithium LiNO₃, 0.2 M Eu(NO₃)₃ และ citric acid โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย นำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550°C, 650°C, 750°C และ 850°C พบว่าขนาดของสารประกอบอิตเทรียมวานาเดตเจือด้วยยูโรเปียมไอออนที่เตรียมได้จะมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นตามอุณหภูมิในการแคลไซน์ คือ 3–10, 12–15, 40–50 และ 90–100 nm ตามลำดับ

Kuisheng และคณะ [23] ทำการศึกษาการเตรียมสารประกอบอิตเทรียมวานาเดตเจือด้วย Yb³⁺, Er³⁺ โดยเทคนิคซอล-เจล โดยใช้สารตั้งต้น คือ Y₂O₃, NH₄VO₃, Yb₂O₃, Er₂O₃ และ citric acid โดยสารละลายกรดไนตริกเป็นตัวทำละลาย คือ เมื่อนำไปทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C, 800°C และ 900°C พบว่าขนาดของอนุภาคจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการแคลไซน์คือ 40 nm, 67 nm และ 70 nm ตามลำดับ

Grandhe และคณะ [24] ทำการศึกษาการเตรียมสารประกอบอิตเทรียมวานาเดตเจือด้วยยูโรเปียมไอออน (Eu³⁺-doped YVO₄) โดยเทคนิคการทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง โดยใช้สารตั้งต้น คือ Y₂O₃ และ V₂O₅ and Eu₂O₃ และเทคนิคการตกตะกอนร่วม (co-precipitation method) โดยใช้สารตั้งต้น คือ Y₂O₃, Eu₂O₃, NH₄VO₃ และ polyvinyl pyrrolidone (PVP) โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย พบว่าการเตรียมด้วยเทคนิคการทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็งจะใช้อุณหภูมิสูง 1100 °C และมีขนาดของอนุภาคใหญ่กว่าเทคนิคการตกตะกอนร่วม (co-precipitation method) ที่มีขนาดของอนุภาค 20-30 nm และใช้อุณหภูมิ 900 °C โดยทั้งสองเทคนิคให้รูปร่างเป็น nanoparticles

จากตัวอย่างงานวิจัยที่ได้กล่าวมาข้างต้น จะเห็นได้ว่าการเตรียม Eu^{3+} -doped YVO_4 ด้วยวิธีทางเคมีเชิงสารละลาย มักใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำกว่าวิธีการทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง และผลผลิตที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง และมีความเป็นเนื้อเดียว วกันเนื่องจากปฏิกิริยาเกิดในระดับโมเลกุล ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกศึกษาวิธีการสังเคราะห์ Eu^{3+} -doped YVO_4 ด้วยวิธีการทางเคมีเชิงสารละลาย โดยใช้กรดคาร์บอกซิลิก ได้แก่ กรดทาร์ทาริก (tartaric acid) เป็นตัวจับไอออน พร้อมทั้งศึกษาสภาวะต่างๆ เช่น อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ รวมถึงปริมาณของกรดทาร์ทาริก ที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 ที่มีความบริสุทธิ์ มีความเป็นผลึก และมีคุณสมบัติทางแสงที่ดี

สำหรับตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต มีดังนี้

Takatoshi Tojo และคณะ [25] ทำการศึกษาการเตรียม rare earth orthovanadates (RVO_4) จาก rare earth oxide (R_2O_3) และผง V_2O_5 โดย mechanochemical method การสังเคราะห์เริ่มจากการนำ R_2O_3 ($\text{R}=\text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ และ Er) และ ผง V_2O_5 บรรจุลงในเครื่อง planetary ball mill และทำการบดการให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วยความเร็ว 700 rpm โดยทำการศึกษาเวลาที่ใช้ในการบดที่ 15, 30, 60, 120, 240 และ 480 นาทีจากนั้นหาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค XRD, FT-IR และ SEM พบว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ (GdVO_4) มีลักษณะเป็นอนุภาคนาโนขนาดเล็กประมาณ 200 nm และพบว่าอนุภาค GdVO_4 จะมีความเป็นผลึกสูงสุด เมื่อใช้เวลาในการบด 480 นาที แม้ว่าวิธีนี้จะเป็วิธีสังเคราะห์ที่ทำได้ง่าย รวดเร็ว และได้อนุภาคในระดับนาโนเมตร แต่ถือว่ามีขนาดใหญ่ และมีการเกาะกลุ่มกันสูง เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีอื่น

Xueqing Su และคณะ [26] ทำการศึกษาการเตรียม $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ และ $\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ โดยวิธีการตกตะกอนร่วม การสังเคราะห์เริ่มจากละลาย Gd_2O_3 , Y_2O_3 และ Eu_2O_3 ด้วยกรดไนตริกเข้มข้น เติมน้ำ superfluous salicylic acid ผสมให้กันเป็นเนื้อเดียวกัน เติมน้ำ Urea และ polyvinyl alcohol, PVA ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70°C ควบคุม pH ≈ 7.5 และเติมน้ำ NH_4VO_3 ผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน ทั้งให้เกิดการตกตะกอน กรองตะกอนที่ได้ แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 900°C นาน 5 ชั่วโมง จากนั้นทำการหาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค XRD, SEM และ fluorophotometer พบว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ($\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$) มีลักษณะเป็นอนุภาคนาโนขนาดเล็กประมาณ $1.0 \mu\text{m}$ และพบว่าที่ปริมาณการเจือ Eu^{3+} 5% เป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากให้ความเข้มแสงจากการเปล่งแสงเข้มที่สุด อย่างไรก็ตามวิธีนี้เป็นวิธีที่มีการเตรียมหลายขั้นตอน ใช้เวลานานในการตกตะกอน อีกทั้งยังอนุภาคที่ยังอยู่ในระดับไมโครเมตร

Xue Li และคณะ [27] ทำการศึกษาการเตรียม $\text{GdVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Dy}, \text{Sm}$) ด้วยระบบไฟฟ้าสถิต (electrospinning process) การสังเคราะห์เริ่มจากละลาย Gd_2O_3 , Eu_2O_3 และ NH_4VO_3 ด้วยกรดไนตริกเจือจาง เติมน้ำสารละลายผสมระหว่างน้ำกับแอลกอฮอล์ ($\text{v/v}=3:7$) นำสารละลายที่ได้ผสมกับกรดซิตริกในอัตราส่วน (metal ions : citric acid, 1:2) เติมน้ำ 8%

polyvinyl pyrrolidone, PVP ผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน นำสารละลายที่ได้ไปขึ้นรูปด้วยระบบไฟฟ้าสถิต และเผาที่อุณหภูมิ 700 °C นาน 4 ชั่วโมง จากนั้นทำการหาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค XRD, FT-IR, TG-DTA, SEM และ TEM พบว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ($\text{GdVO}_4: \text{Ln}^{3+}$) มีลักษณะเป็นเส้นใย (1D nano-structure) ขนาด 100 ถึง 160 nm และพบว่าการเจือด้วย rare earth ion ที่ต่างกัน (Eu, Dy, Sm) ก็จะได้แสงต่างกันคือ สีแดง สีเหลือง และสีส้ม ตามลำดับ โดยการเจือด้วย Eu^{3+} จะให้ความเข้มแสงจากการเปล่งแสงเข้มที่สุด และจากการคำนวณขนาดของผลึกโดยเฉลี่ยด้วยเทคนิค TEM พบว่าขนาดของผลึกเฉลี่ยประมาณ 24 nm แม้ว่าวิธีนี้จะ เป็นวิธีสังเคราะห์ที่มีประสิทธิภาพสูง สามารถควบคุมลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานได้ แต่ก็ เป็นวิธีที่การเตรียมหลายขั้นตอน อีกทั้งอุปกรณ์ที่ใช้มีราคาค่อนข้างแพง

Guangzhi Li และคณะ [28] ทำการศึกษาการเตรียมและหาลักษณะเฉพาะของ $\text{GdVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ โดยวิธีซอล-เจล เริ่มจากการละลายสารตั้งต้น Gd_2O_3 และ Eu_2O_3 ด้วยกรดไนตริก ควบคุม pH ให้อยู่ในช่วง 2-3 เติมน้ำละลายผสมระหว่างน้ำกับแอลกอฮอล์ (v/v=1:5) แล้วเติม NH_4VO_3 และกรดซิตริกในอัตราส่วน Metal ions : Citric acid (1:2) จากนั้นเติม polyethylene glycol, PEG แล้วทำการให้ความร้อนพร้อมกับการคนสม่ำเสมอ จะได้สารละลายที่มีลักษณะเป็น เจล นำไปอบให้แห้ง ที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเผาที่อุณหภูมิ 400-1000 °C นาน 2 ชั่วโมง ตรวจสอบและหาลักษณะเฉพาะของสารด้วยเทคนิค XRD, FT-IR, SEM, PL และ CL พบว่าพบผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ($\text{GdVO}_4: \text{Eu}^{3+}$) มีลักษณะเป็นอนุภาคนาขนาดเล็ก ประมาณ 80-150 nm และความเข้มแสงจากการเปล่งแสงจะแปรผันตรงกับอุณหภูมิที่ใช้ในการ เผา นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณการเจือ Eu^{3+} 5% เป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากให้ ความเข้มแสงจากการเปล่งแสงเข้มที่สุด

M. Yu และคณะ [29] ทำการศึกษาการเตรียมและหาลักษณะเฉพาะของ $\text{RP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4: \text{A} (\text{R}=\text{Y, Gd, La} ; \text{A}=\text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+} ; \text{X}=0, 0.5, 1)$ โดย Pechini Sol-gel process เริ่มจาก การละลายสารตั้งต้น La_2O_3 และ A_2O_3 ด้วยกรดไนตริก เติมน้ำละลายผสมระหว่างน้ำกับแอลกอฮอล์ (v/v = 1:7) และเติมกรดซิตริกในอัตราส่วน Metal ions : Citric acid (1:2) แล้วทำการ ปรับ pH ของสารละลายด้วยกรดไนตริก (pH = 1) จากนั้นเติมผง $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4VO_3 และ polyethylene glycol, PEG ให้ความร้อนพร้อมกับการคนสม่ำเสมอ นาน 1 ชั่วโมง นำไปขึ้นรูป เป็นแผ่นฟิล์มด้วย silica glasses ล้างด้วย 5% KOH และน้ำตามลำดับ สั่นด้วยเครื่อง ultrasonic เพื่อให้ silica glasses หลุดออกไป จะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแผ่นฟิล์ม นำไปเผา/หลอม ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วหาลักษณะเฉพาะของสารด้วยเทคนิค XRD, laser ellipsometer, AFM และ spectrofluorimeter พบว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ($\text{GdVO}_4: \text{Er}^{3+}$) มี ลักษณะเป็นอนุภาคนาขนาดเล็กประมาณ 100 nm นอกจากนี้ยังพบว่าความเป็นผลึกและความ เข้มแสงจากการเปล่งแสงเข้มที่สุดเมื่อเทียบกับ lanthanide vanadate, LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y, La}$)

K. Byrappa และคณะ [30] ทำการศึกษาการเตรียม rare earth vanadate, $\text{RVO}_4: \text{Nd}$ ($\text{R}=\text{Y, Gd}$) โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) เริ่มจากนำสารตั้งต้น

Gd_2O_3 หรือ Y_2O_3 , V_2O_5 และ Nd_2O_3 ละลายในตัวทำละลายผสมที่ pH ต่างกัน แล้วบรรจุสารละลายลงใน เทฟลอน ประกอบเข้ากับ autoclave ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $240^\circ C$ โดยใช้ Rate $10^\circ C/h$. ในช่วง $100^\circ C$ แรก จากนั้นใช้ Rate $5^\circ C/h$. จนถึง $240^\circ C$ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปหาลักษณะเฉพาะของสารด้วยเทคนิค XRD และ FT-IR พบว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกที่สูง และมีลักษณะทางกายภาพต่างกัน ขึ้นอยู่กับ pH ที่ใช้ในการสังเคราะห์ เนื่องจากงานวิจัยนี้ศึกษาแค่การสังเคราะห์และการเกิดผลึกของ rare earth vanadate จึงไม่มีผลของการศึกษาคุณสมบัติทางแสงของอนุภาค

S. Mahapatra และคณะ [31] ทำการศึกษาการเตรียม Lanthanide orthovanadates, $LnVO_4$ ($Ln=Sm, Gd, Dy$ และ Ho) โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เริ่มจากการละลายสารตั้งต้น V_2O_5 , $NaVO_3$ และ Ln_2O_3 ด้วย 1 M NaOH ควบคุม pH ที่ 12 – 13 จากนั้นนำสารละลายที่ได้บรรจุลงในกระบอกเทฟลอน ประกอบเข้ากับ autoclave ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $180^\circ C$ นาน 48 - 72 ชั่วโมง หาลักษณะเฉพาะของสารด้วยเทคนิค XRD, TGA, FT-IR และ SEM พบว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ($GdVO_4: Er^{3+}$) มีลักษณะเป็นอนุภาคนาขนาดเล็กประมาณ 300 nm และมีโครงสร้างผลึกแบบ tetragonal โดยมีพารามิเตอร์ $a = 7.2 \text{ \AA}$ และ $c = 6.3 \text{ \AA}$ เนื่องจากงานวิจัยนี้ศึกษาแค่การสังเคราะห์และโครงสร้างผลึกของ lanthanide orthovanadates, $LnVO_4$ ($Ln=Sm, Gd, Dy$ และ Ho) จึงไม่มีผลของการศึกษาคุณสมบัติทางแสงของอนุภาค

J. W. Chung และคณะ [32] ได้ทำการศึกษาการเตรียมและผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อสมบัติทางแสงของ $GdVO_4:Eu^{3+}$ โดยวิธีซอลโวเทอร์มอล เริ่มจากการละลายสารตั้งต้น $Gd(AcAc)_3$, $Eu(AcAc)_3$ และ $VO(OR)_3$ ด้วย isopropyl alcohol จากนั้นนำสารละลายที่ได้บรรจุลงในกระบอกเทฟลอน ประกอบเข้ากับ autoclave ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $250^\circ C$ นาน 10 ชั่วโมง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้เผาที่อุณหภูมิ 600, 700, 800, 900 และ $950^\circ C$ แล้วหาลักษณะเฉพาะของสารด้วยเทคนิค XRD, SEM และ PLE พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีขนาดในช่วง 30 ถึง 100 นาโนเมตรขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา ซึ่งแปรผันตรงกับขนาดของอนุภาค นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิมีผลต่อความเป็นผลึก และคุณสมบัติทางแสงของอนุภาค โดยที่อุณหภูมิ $950^\circ C$ จะให้อนุภาคที่มีความเป็นผลึกและความเข้มแสงจากการเปล่งแสงเข้มที่สุด

จากตัวอย่างงานวิจัยที่ได้กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าการเตรียมสารโดยวิธีซอล-เจล เป็นเทคนิคที่ใช้อุปกรณ์น้อย สารที่ได้มี ความเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดในระดับโมเลกุล และมีความบริสุทธิ์สูง อีกทั้งยังสามารถขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ที่หลากหลาย ในการศึกษาครั้งนี้จึงได้เลือกวิธี ซอล-เจล ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแกโดลิเนียมวาเนดเต ($GdVO_4$) โดยใช้กรดทาร์ทาริกเป็นตัวจับไอออนแทนการใช้กรดซิตริก ทั้งนี้เพื่อต้องการลดปริมาณโมเลกุลสารอินทรีย์ที่ต้องกำจัดออกโดยการเผา

นอกจากนี้การสังเคราะห์สารด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลหรือซอลโวเทอร์มอล (Hydrothermal or Solvothermal method) ก็เป็นเทคนิคที่ทำได้ง่าย ขั้นตอนไม่ซับซ้อน และ

อาศัยหลักการตกตะกอนโดยตรงจากสารละลาย ทำให้สามารถควบคุมลักษณะพื้นฐาน และขนาดของอนุภาคได้ง่าย เทคนิคนี้จึงเป็นเทคนิคที่มีความน่าสนใจ และคาดว่าจะใช้ศึกษาต่อไปในอนาคต (ในงานวิจัยต่อไป)

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ Eu^{3+} doped YVO_4 และ GdVO_4 ด้วยวิธีการทางเคมีเชิงสารละลาย ได้แก่ วิธีซอลเจล และวิธีซอลโวกเทอร์มอล โดยได้แบ่งงานวิจัยออกเป็น 3 ตอน ดังนี้

การทดลองตอนที่ 1 การสังเคราะห์สารประกอบ Eu^{3+} doped YVO_4 ด้วยวิธีซอลเจล

การทดลองตอนที่ 2 การสังเคราะห์สารประกอบ Eu^{3+} doped YVO_4 ด้วยวิธีซอลโวกเทอร์มอล

การทดลองตอนที่ 3 การสังเคราะห์สารประกอบ GdVO_4 ด้วยวิธีซอลเจล

มีรายละเอียด ดังต่อไปนี้

3.1 การทดลองตอนที่ 1: การสังเคราะห์สารประกอบ Eu^{3+} doped YVO_4 ด้วยวิธีซอลเจล

การทดลองนี้เป็นการสังเคราะห์อนุภาคนาโนอิทเทรียมวานาเดตเจ็ดด้วยยูโรเปียมไอออน (Eu^{3+} -doped YVO_4) ด้วยวิธีการซอลเจล โดยใช้กรดคาร์บอกซิลิกชนิดต่าง ๆ ได้แก่ citric acid, malic acid และ tartaric acid เป็นตัวจับไอออน ใช้สารตั้งต้นคือ 2.5 mmol NH_4VO_3 , 2.5 mmol $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ 0.125 mmol $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ละลายในน้ำปราศจากไอออน 60 cm^3 คนสารละลายที่อุณหภูมิ 70-80 องศาเซลเซียส จากนั้นค่อยๆ หยดสารละลายกรดคาร์บอกซิลิก ปริมาตร 60 cm^3 ลงในสารละลายผสมอย่างช้าๆ คนสารละลายผสมต่อไปภายใต้อุณหภูมิ 70-80 องศาเซลเซียส จนสารละลายมีลักษณะเป็นเจล (ใช้เวลาประมาณ 3 ชั่วโมง) นำสารที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง จากนั้นบดให้ละเอียดแล้วแบ่งมาเผาที่อุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง

จากนั้นทำการหาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และเทคนิค Selected area electron diffraction (SAED) รวมถึงวัดคุณสมบัติทางแสงด้วย UV-Vis spectrophotometer

3.2 การทดลองตอนที่ 2: การสังเคราะห์สารประกอบ Eu^{3+} doped YVO_4 ด้วยวิธีซอลโวกเทอร์มอล

สามารถเตรียมได้โดยใช้สารตั้งต้นคือ 1.25 mmol NH_4VO_3 , 1.25 mmol $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ 0.0625 mmol $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ละลายในตัวทำละลายผสมระหว่างน้ำและเมทานอลในอัตราส่วน 1:9 ทำการปรับ pH = 3, 5, 6.5, 9, 11 ด้วย 5% HNO_3 และ NaOH จากนั้นบรรจุสารละลายที่ได้ลงใน autoclave reactor และประกอบเข้ากับชุด

เครื่องมือซอลโวเทอร์มอล นำเข้าเตาอบเพื่อให้สารทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา รอให้ชุดเครื่องมือเย็นลงก่อนกรองตะกอนที่ได้ และล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน และเอทานอล 95% ตามลำดับ ปล่อยให้ตะกอนแห้ง แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง

จากนั้นทำการหาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และเทคนิค Selected area electron diffraction (SAED) การหาพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคด้วยวิธี Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area analysis รวมถึงวัดคุณสมบัติทางแสงด้วย fluorescence spectrophotometer

3.3 การทดลองตอนที่ 3: การสังเคราะห์สารประกอบ GdVO_4 ด้วยวิธีซอลเจล

ละลายแกดโกลิเนียมอะซิเตต ($\text{Gd}(\text{OAc})_3$) และแอมโมเนียมเมตาวาเนดัต (NH_4VO_3) ในอัตราส่วนโดยโมล 1:1 ในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 20 cm^3 (ถ้าไม่ละลาย ให้ทำการให้ความร้อน $\approx 70\text{-}80$ องศาเซลเซียส จนสารละลายหมด) จากนั้นจึงเทสารละลายทั้งสองชนิดผสมกันอย่างช้าๆ คนและให้ความร้อน $\approx 70\text{-}80$ องศาเซลเซียส จนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน (homogenous solution) ค่อยๆ เติมสารละลายกรดทาร์ทาริกในอัตราส่วนระหว่างโมลโลหะทั้งหมด : โมลกรดทาร์ทาริก = 1:1 จากนั้นให้ความร้อน ควบคุมอุณหภูมิ $\approx 70\text{-}80$ องศาเซลเซียส จนสารละลายมีลักษณะเป็นเจล (ใช้เวลาประมาณ 3 ชั่วโมง) เจลที่ได้นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จากนั้นบดให้เป็นผงละเอียด แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง ทำให้เย็นตัวลงในอุณหภูมิห้อง บดให้เป็นผงละเอียด

ทำการทดลองเหมือนเดิม แต่เปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างโมลโลหะทั้งหมด : โมลกรดทาร์ทาริก = 1:2, 1:3 และ 1:4

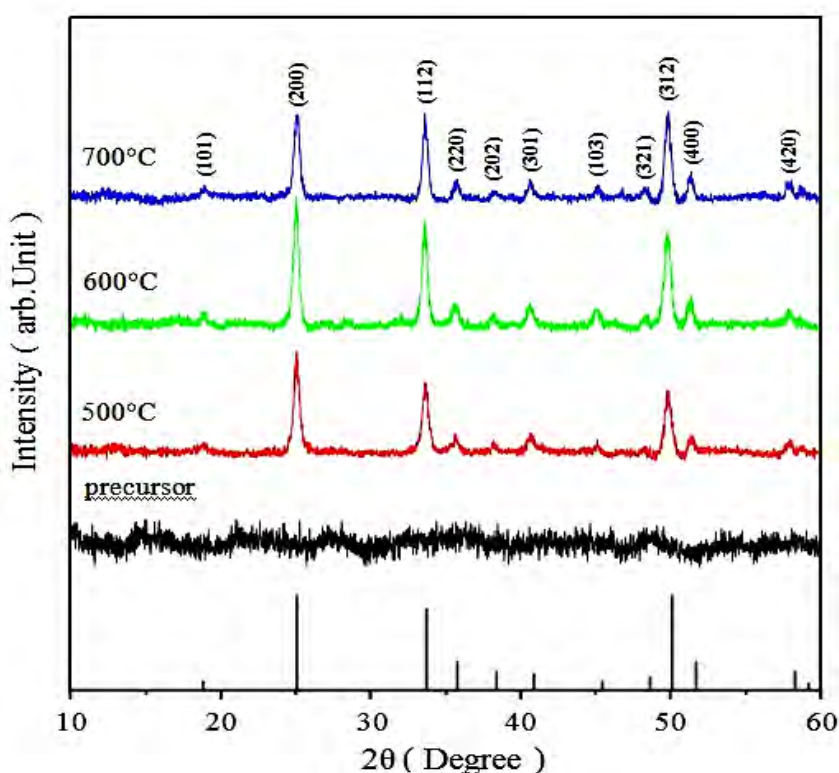
จากนั้นนำไปหาลักษณะเฉพาะของสารด้วยเทคนิคการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และเทคนิค Selected area electron diffraction (SAED รวมถึงวัดคุณสมบัติทางแสงด้วย UV-vis spectroscopy

บทที่ 4

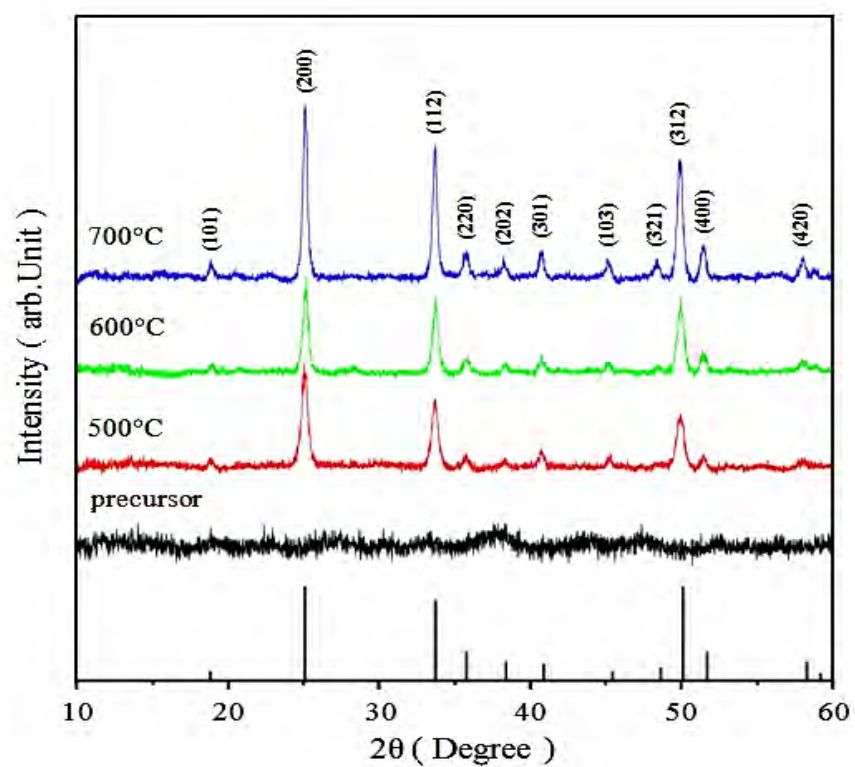
ผลการทดลอง

4.1 ผลการทดลองตอนที่ 1: ผลการสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของสารประกอบ Eu^{3+} doped YVO_4 ด้วยวิธีซอลเจล

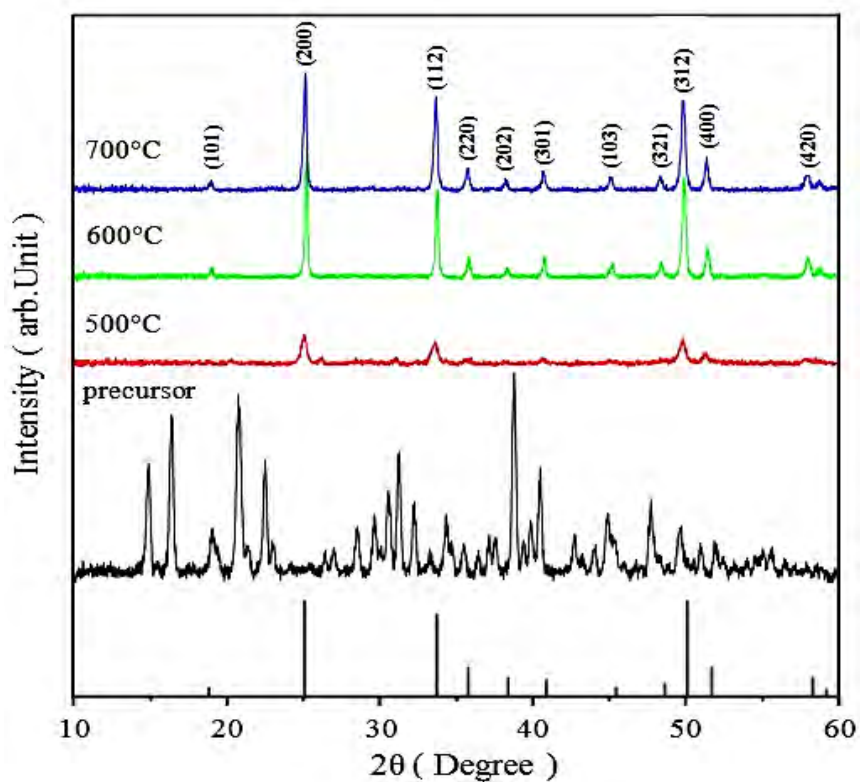
สารที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารตั้งต้น คือ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 และ $\text{EuN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้ตัวจับไอออนเป็น citric acid, malic acid และ tartaric acid ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C – 700°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถู้นำไปวิเคราะห์โครงสร้างและความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ได้ผลแสดงดังรูป 4.1-4.3



รูป 4.1 XRD patterns ของผง Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ citric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิในการเผาต่างๆ



รูป 4.2 XRD patterns ของผง Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ malic acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิในการเผาต่างๆ



รูป 4.3 XRD patterns ของผง Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ tartaric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิในการเผาต่างๆ

ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ จะเห็นว่า เมื่อใช้ตัวจับไอออนทั้ง 3 ตัว คือ citric acid, malic acid และ tartaric acid จะให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เช่นเดียวกัน ทั้งนี้ผลิตภัณฑ์ก่อนการเผาของ citrate และ malate precursors ไม่ปรากฏฟีกใดๆ บ่งบอกถึงความเป็นอสัณฐาน (amorphous) ส่วนผลิตภัณฑ์ก่อนการเผาของ tartrate precursor ปรากฏฟีกขึ้นซึ่งไม่สามารถระบุได้แน่ชัดว่าเป็นฟีกของสารประกอบใด แต่เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C, 600 °C และ 700 °C พบว่า เริ่มปรากฏฟีกขึ้นโดยความเข้มของฟีกสูงและฐานฟีกแคบลง แสดงถึงแนวโน้มความเป็นผลึก (crystallinity) ที่สูงขึ้น และขนาดของอนุภาคก็จะมีแนวโน้มใหญ่ขึ้นด้วย โดยความเป็นผลึก (crystallinity) สูงที่สุดที่อุณหภูมิ 700 °C

จากการเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานอิทเทรียมวาเนดเตต (Joint Committee on Powder Diffraction Standard, JCPDS) ปรากฏว่าลำดับความเข้มและตำแหน่งของฟีกของสารที่เตรียมได้มีค่าใกล้เคียงกับตำแหน่งและความเข้มของสารประกอบ อิทเทรียมวาเนดเตต ที่ปรากฏใน JCPDS card หมายเลข 00-016-0250 ซึ่งมีโครงสร้างแบบ tetragonal มี parameter $a = b = 7.0487$ nm และ $c = 6.2593$ nm นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณขนาดของอนุภาค Eu^{3+} doped YVO_4 ที่เตรียมได้จากวิธีการทางเคมีเชิงสารละลาย ที่อุณหภูมิในการเผา 500 °C, 600 °C และ 700 °C จากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's formula)

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}$$

โดยเมื่อ D = ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (average crystalline size)

λ = ความยาวคลื่นของ diffraction beam, $\text{Cu K}\alpha$ (1.54059 Å)

θ = มุมของ Bragg diffraction

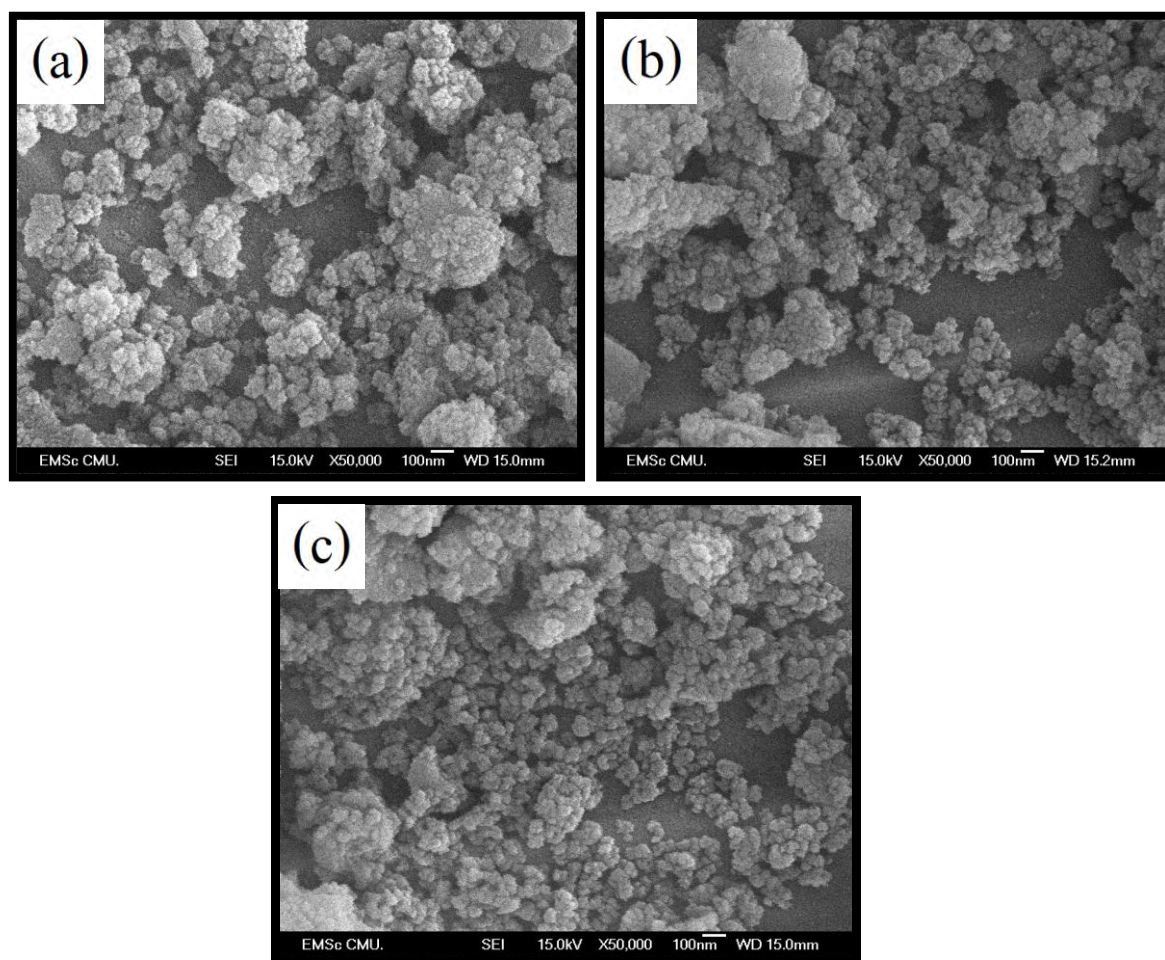
β = full width at half maximum (FWHM) ในที่นี้ใช้ฟีกที่ตำแหน่ง (200)

จากการคำนวณ พบว่า เมื่อใช้ citric acid, malic acid และ tartaric acid เป็นตัวจับไอออน อนุภาคจะมีขนาดเฉลี่ย แสดงดังตาราง 4.1

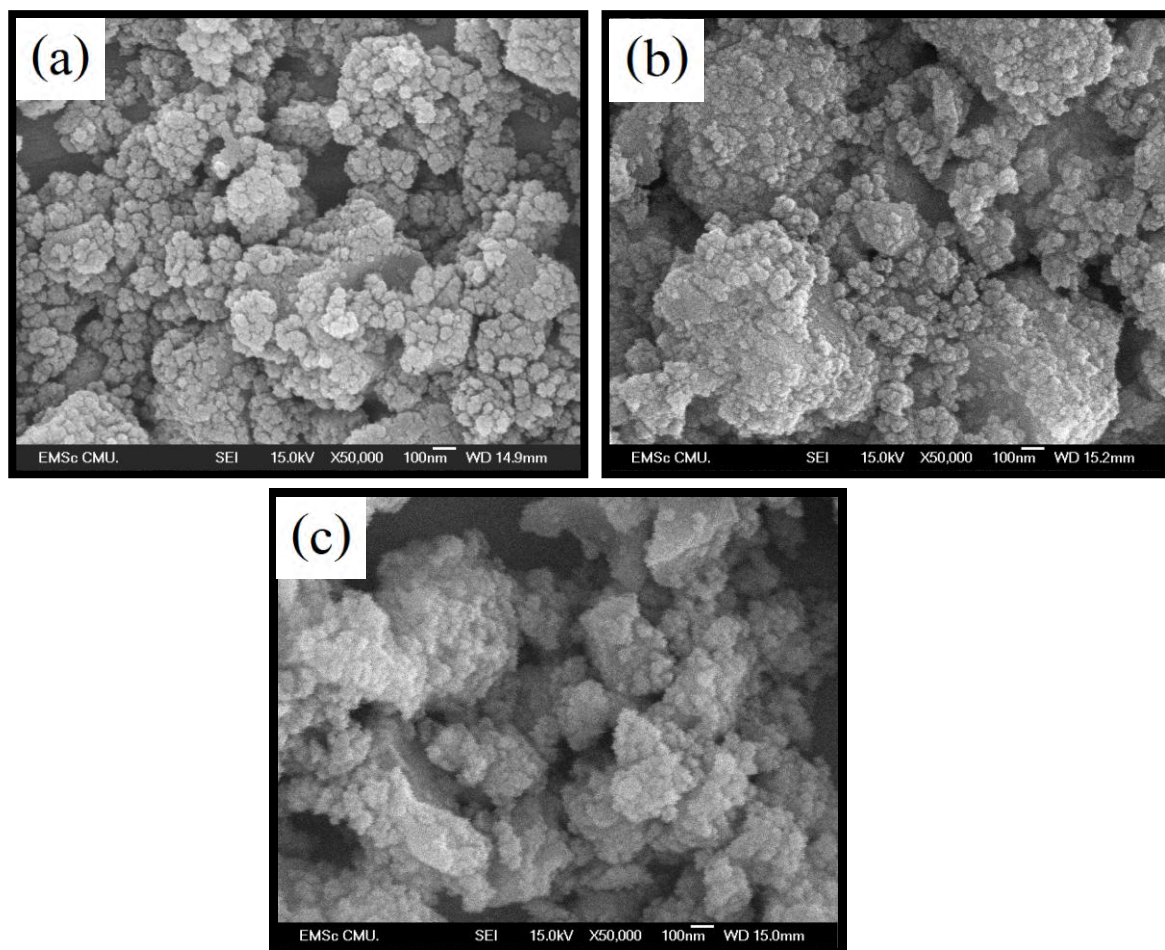
ตาราง 4.1 ขนาดอนุภาค Eu^{3+} doped YVO_4 เฉลี่ยที่คำนวณได้จากสมการ Scherrer equation

อุณหภูมิที่ใช้ ตัวจับไอออน	ขนาดอนุภาค (nm)		
	citric acid	malic acid	tartaric acid
500 °C	44	39	39
600 °C	44	44	117
700 °C	35	44	117

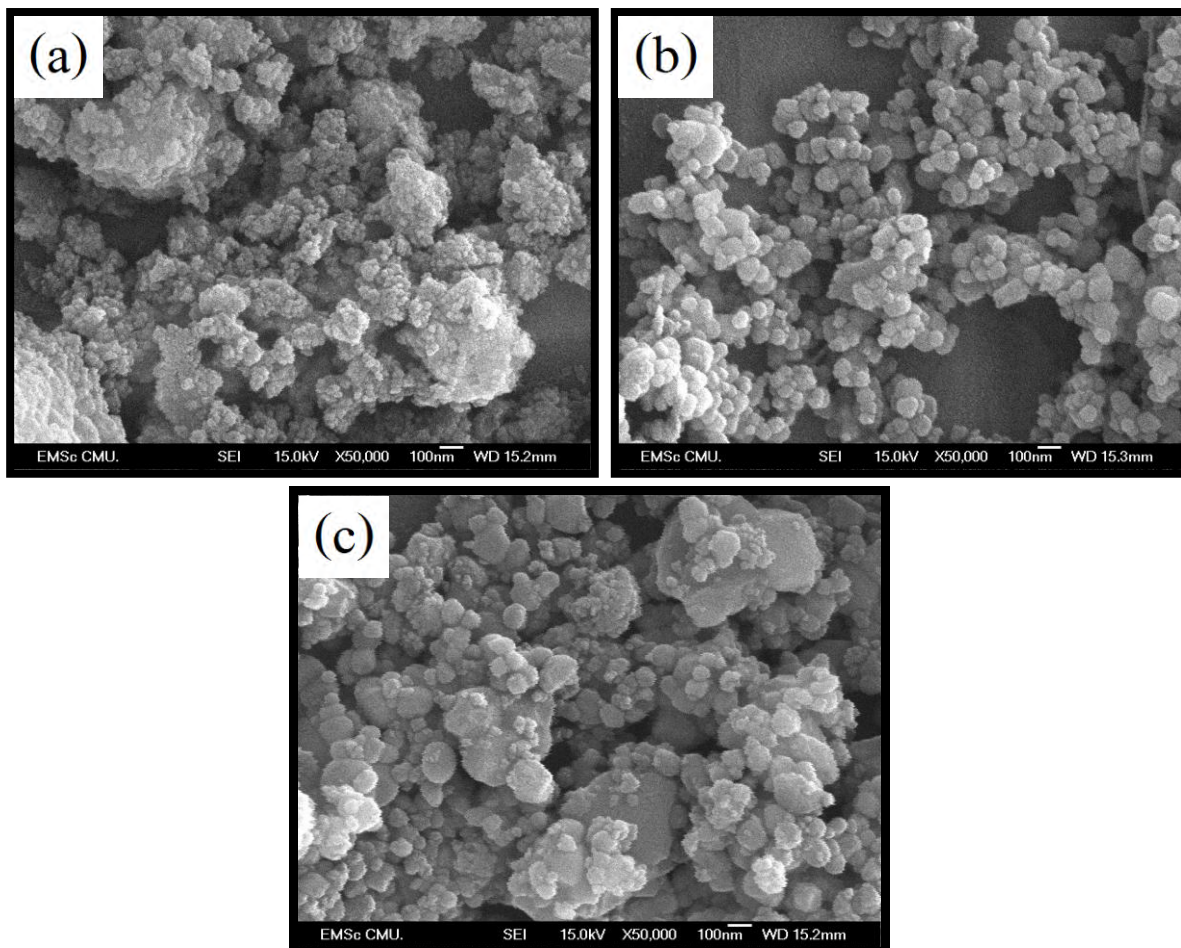
เมื่อนำอนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ได้ไปทำการหาลักษณะ
 สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่ามีลักษณะคล้ายทรง
 กลม (spherical) เหมือนกัน และเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้นขนาดของอนุภาคมีแนวโน้ม
 เพิ่มขึ้นเล็กน้อย คือ ถ้าเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นขนาดของอนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 จะใหญ่
 ขึ้น เนื่องจากอนุภาคที่กระจายตัวอยู่เมื่อได้ รับอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะทำให้มีพลังงานมากขึ้น และ
 การที่อนุภาคมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากเมื่อได้รับพลังงานมากเกินไปจึงไม่เสถียร เพื่อให้เกิดความ
 เสถียรอนุภาคจึงเข้าใกล้กันและเกาะกันเพื่อที่จะลดพื้นที่ผิวสัมผัสให้น้อยลงเพื่อไม่ให้มีพลังงาน
 มากเกินไป ดังนั้น อนุภาคจึงมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น ส่งผลทำให้ความเป็นผลึก
 สูงขึ้นด้วยเช่นกัน



รูป 4.4 SEM images ของผง Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ citric acid เป็นตัวจับ
 ไอออน ที่อุณหภูมิในการเผา (a) 500 °C (b) 600 °C และ (c) 700 °C

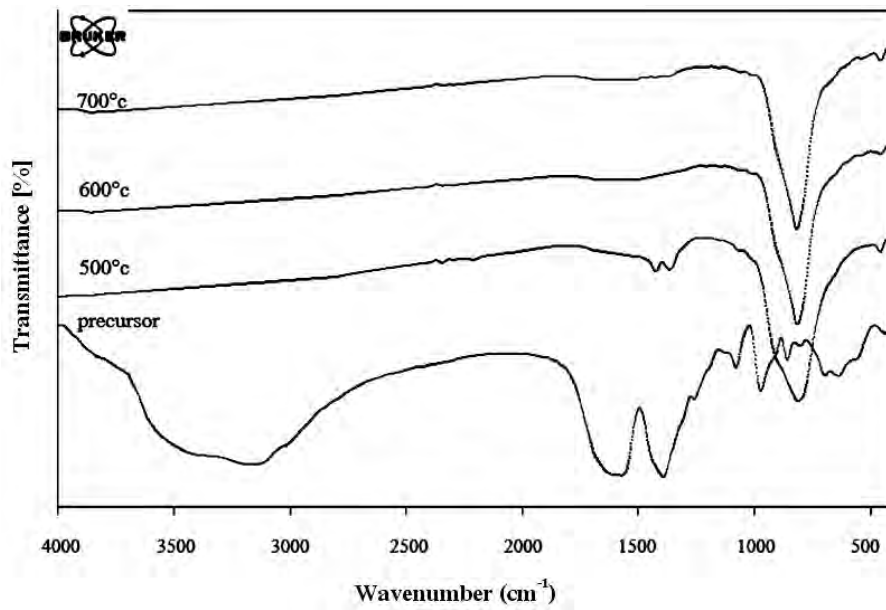


รูป 4.5 SEM images ของผง Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ malic acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิในการเผา (a) 500 °C (b) 600 °C และ (c) 700 °C

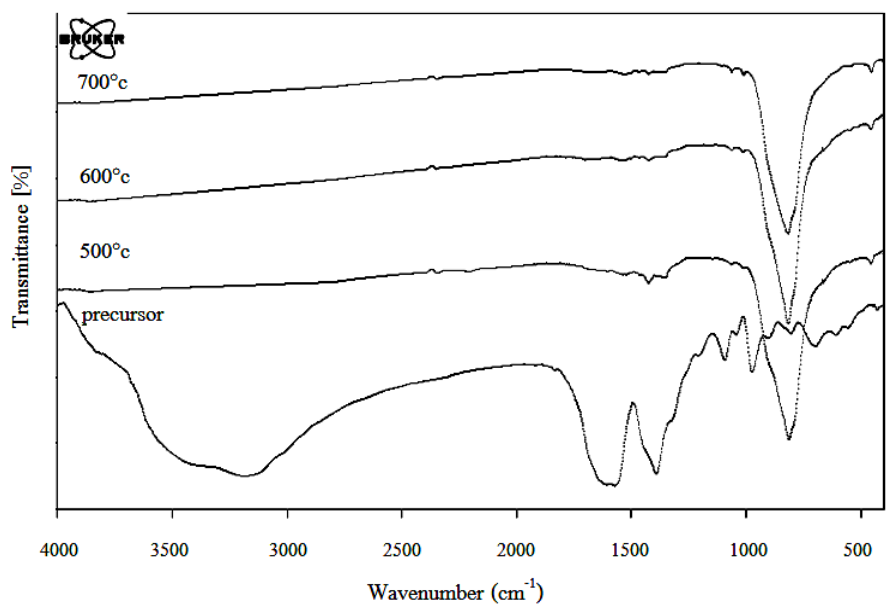


รูป 4.6 SEM images ของผง Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ tartaric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิในการเผา (a) 500 °C (b) 600 °C และ (c) 700 °C

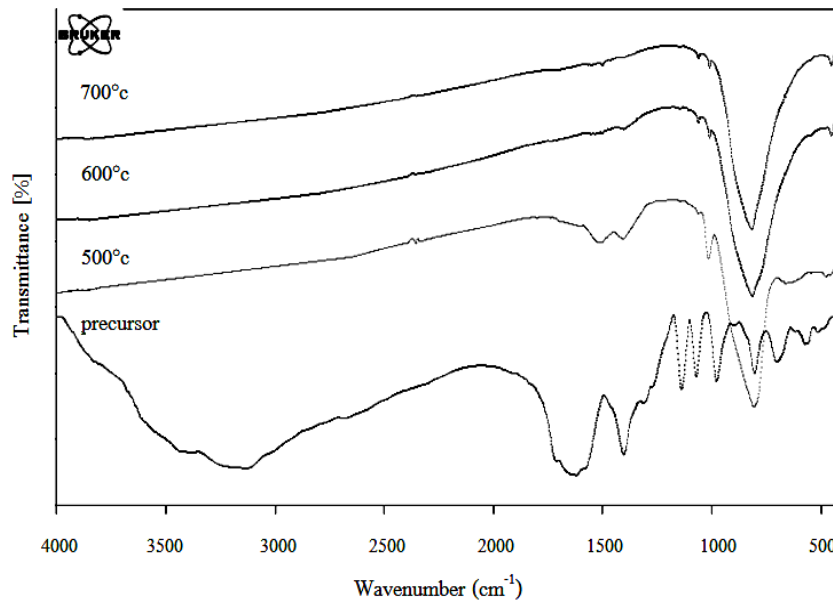
จาก FTIR spectrum ในรูป 4.7-4.9 จะเห็นว่า สเปกตรัมของ ผลิตภัณฑ์ก่อนการเผาปรากฏแถบการดูดกลืนคลื่นแสงที่มีลักษณะแบนกว้างที่ตำแหน่ง 3447 cm^{-1} เป็นชนิดการสั่นของ O-H stretching, ที่ตำแหน่ง 1593 cm^{-1} เป็นชนิดการสั่นของ C=O stretching, ที่ตำแหน่ง 1398 cm^{-1} เป็นชนิดการสั่นของ CH_2 bending ส่วนที่ตำแหน่ง 1258, 1115 และ 970 cm^{-1} เป็นชนิดการสั่นของ C-O stretching ซึ่งเกิดจากตัวจับไอออน carboxylic acid และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาที่ 500 °C จะเห็นว่าพีคบางส่วนจะหายไป แต่ยังคงปรากฏพีคการดูดกลืนคลื่นแสงที่ตำแหน่ง $1450\text{-}1380 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นชนิดการสั่นของ COO stretching และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นที่ 600°C - 700°C หมู่คาร์บอกซิเลตจะถูกกำจัดออกไป ทำให้ไม่ปรากฏพีคการดูดกลืนคลื่นแสงดังกล่าวอีก แต่จะปรากฏพีคการดูดกลืนคลื่นแสงที่สำคัญ 2 พีค คือ ที่ตำแหน่ง 824 cm^{-1} เป็นชนิดการสั่นของ V-O (จาก VO_4^{3-}) และที่ตำแหน่ง 453 cm^{-1} เป็นชนิดการสั่นของพันธะ Y(Eu)-O bonds



รูป 4.7 FTIR spectrum อนุภาคนาโน Eu³⁺ doped YVO₄ ที่สังเคราะห์โดยใช้ citric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิในการเผาต่างๆ

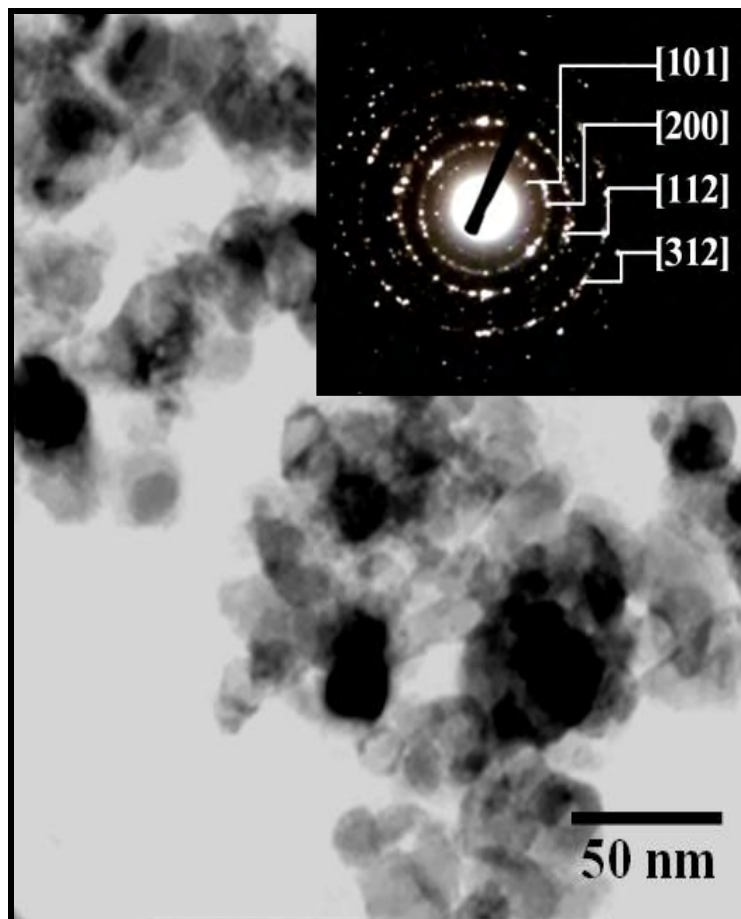


รูป 4.8 FTIR spectrum อนุภาคนาโน Eu³⁺ doped YVO₄ ที่สังเคราะห์โดยใช้ malic acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิในการเผาต่างๆ

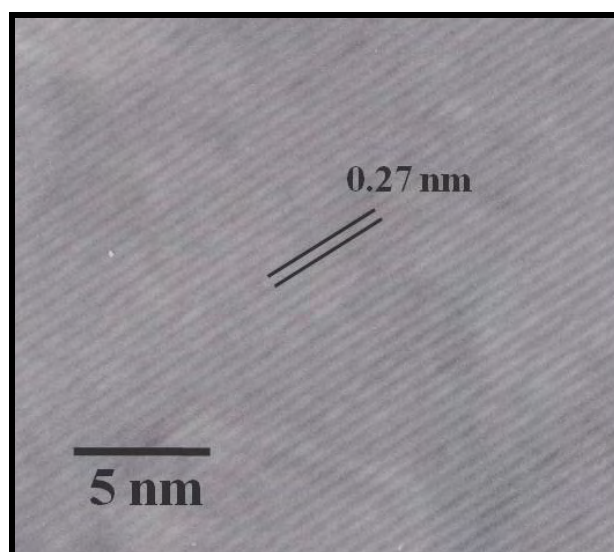


รูป 4.9 FTIR spectrum อนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์โดยใช้ tartaric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิในการเผาต่างๆ

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 เมื่อใช้ citric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิการเผา 700°C แสดงดังรูป 4.10-4.11 จะเห็นว่าอนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลม มีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 31 นาโนเมตร เมื่อนำมาคำนวณหาระนาบจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) เปรียบเทียบกับ JCPDS file หมายเลข 00-016-0250 พบว่าปรากฏระนาบที่สอดคล้องกันกับผลของ XRD คือ (101) (200) (112) และ (312) และจากภาพถ่ายความละเอียดสูงจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (HRTEM) พบว่า อนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 มีระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) เท่ากับ 0.27 นาโนเมตร ซึ่งตรงกับระนาบ (112)

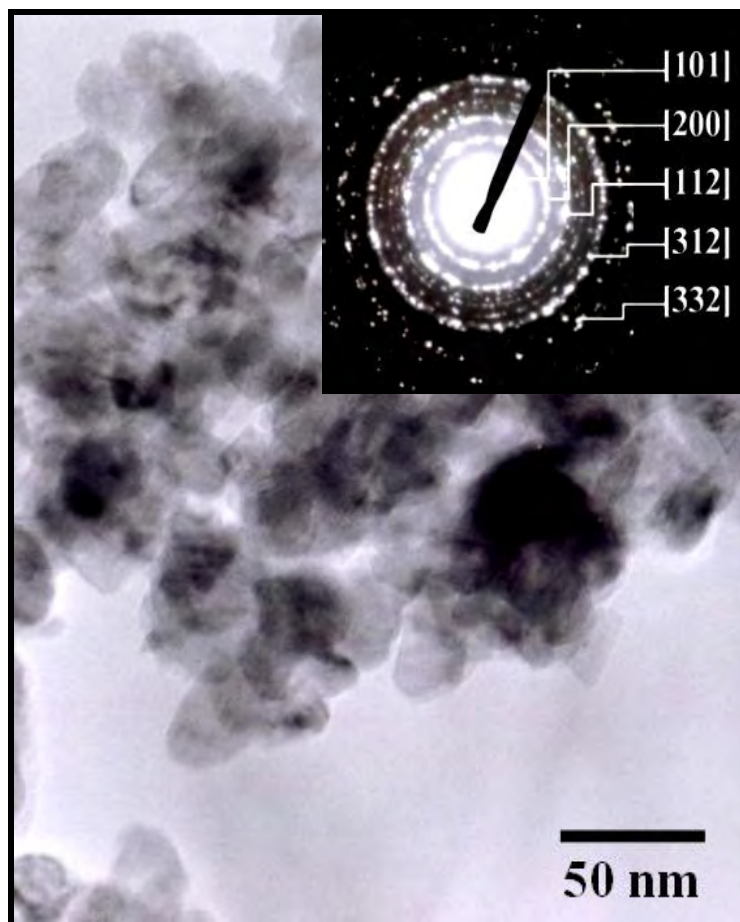


รูป 4.10 TEM image และ SAED pattern ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 เมื่อใช้ citric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิการเผา 700°C

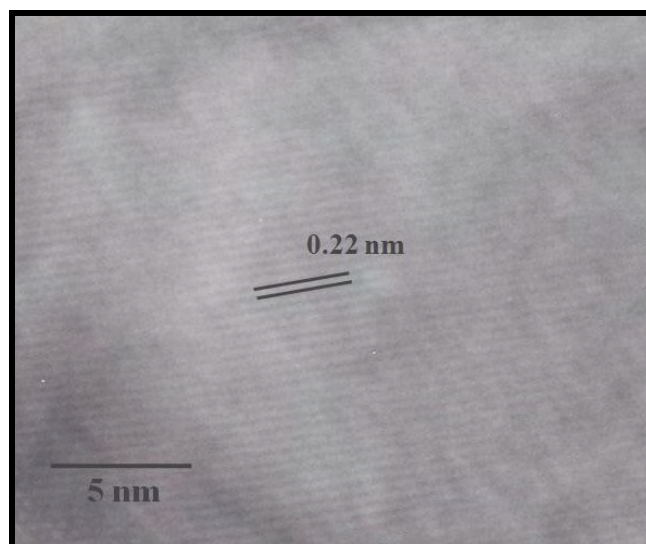


รูป 4.11 HRTEM image ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 เมื่อใช้ citric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิการเผา 700°C

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 เมื่อใช้ malic acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิการเผา 700°C แสดงดังรูป 4.12-4.13 จะเห็นว่าอนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลม มีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 29 นาโนเมตร เมื่อคำนวณหาระนาบจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) เปรียบเทียบกับ JCPDS file หมายเลข 00-016-0250 พบว่าปรากฏระนาบที่สอดคล้องกันกับผลของ XRD คือ (101) (200) (112) และ (312) และจากภาพ ถ่ายความละเอียดสูงจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (HRTEM) พบว่า Eu^{3+} doped YVO_4 มีระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) เท่ากับ 0.22 นาโนเมตร ซึ่งตรงกับระนาบ (301)

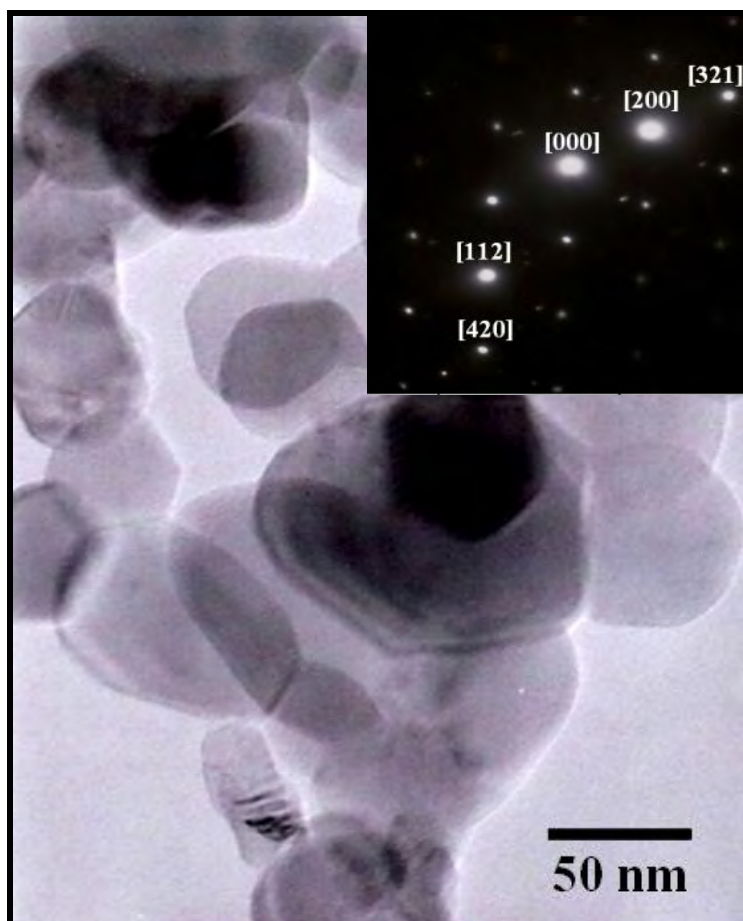


รูป 4.12 TEM image และ SAED pattern ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 เมื่อใช้ malic acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิการเผา 700°C

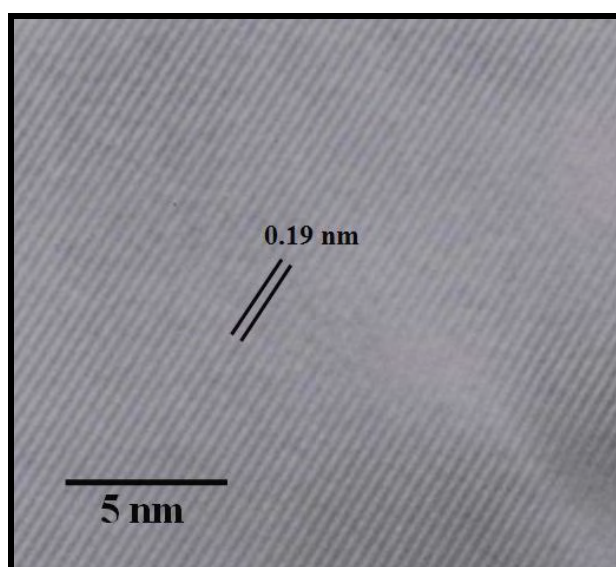


รูป 4.13 HRTEM image ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 เมื่อใช้ malic acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิการเผา 700°C

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 เมื่อใช้ tartaric acid เป็นตัวจับไอออนโลหะ ที่อุณหภูมิการเผา 700°C แสดงดังรูป 4.14-4.15 จะเห็นว่าอนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลม มีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 60 นาโนเมตร เมื่อคำนวณหาระนาบจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) เปรียบเทียบกับ JCPDS file หมายเลข 00-016-0250 พบว่าจะปรากฏระนาบที่สอดคล้องกันกับผลของ XRD คือ (101) (200) (112) และ (312) และจากภาพถ่ายความละเอียดสูงจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (HRTEM) พบว่า อนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 มีระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) เท่ากับ 0.19 นาโนเมตร ซึ่งตรงกับระนาบ (321)

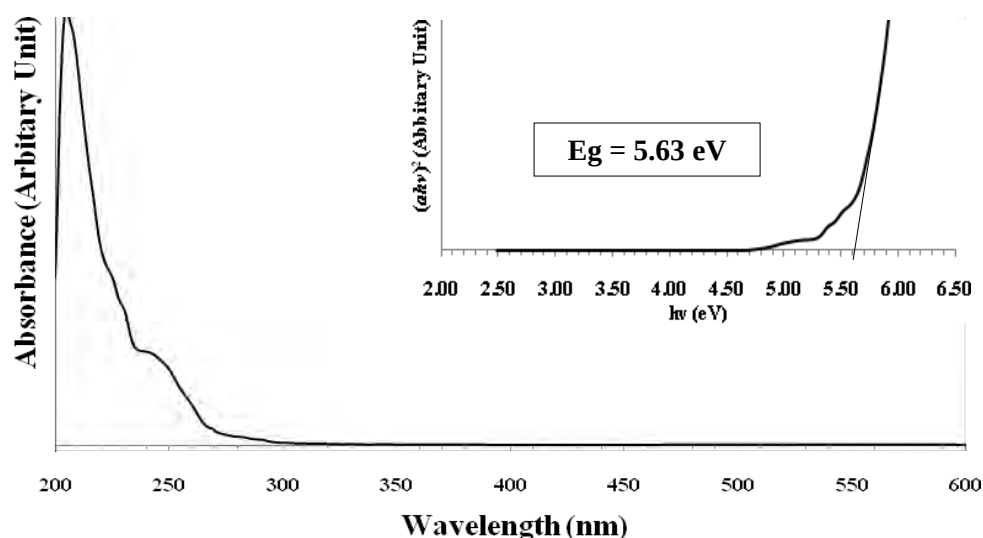


รูป 4.14 TEM image และ SAED pattern ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 เมื่อใช้ tartaric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิการเผา 700°C

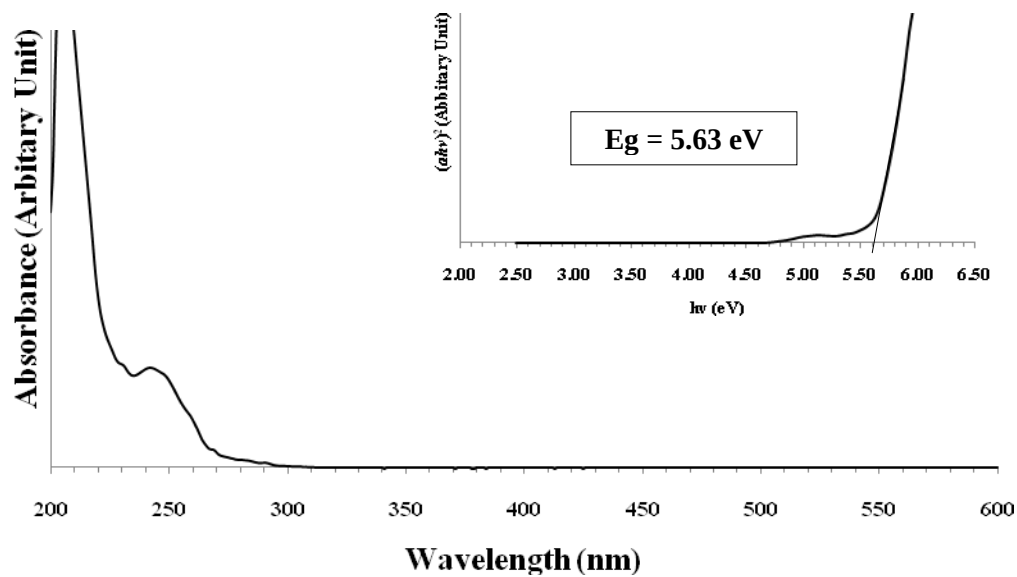


รูป 4.15 HRTEM image ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 เมื่อใช้ tartaric acid เป็นตัวจับไอออน ที่อุณหภูมิการเผา 700°C

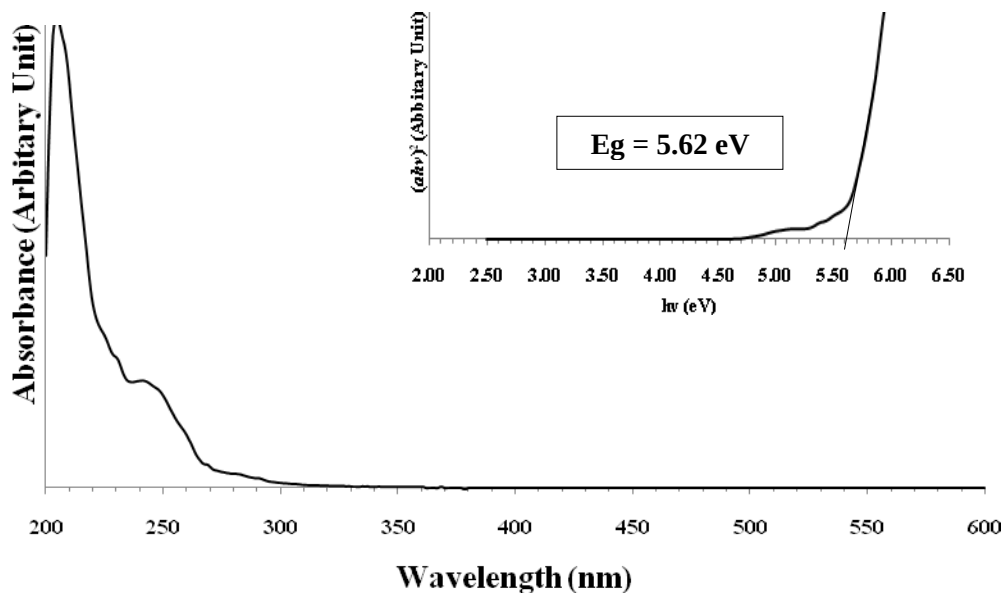
ยูวี-วิสสเปกโตรเมตริกของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 โดยใช้ตัวจับไอออนทั้ง 3 ตัว คือ citric acid, malic acid และ tartaric acid ที่อุณหภูมิการเผา 700°C แสดงดังรูป 4.16-4.18 ตามลำดับ พบว่ามีการดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวีที่ช่วงความยาวคลื่น 230-350 นาโนเมตร ซึ่งคาดว่าเป็นการถ่ายเทประจุ (electron transfer) จากออกซิเจนไอออน (O^{2-}) ไปยังวาเนเดียมไอออน (V^{5+}) ภายในลิแกนด์ (VO_4^{3-} group) [33] จากสเปกตรัม สามารถคำนวณหาค่า energy gap (E_g) ได้จากสมการ $\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n$ เมื่อ α คือค่าการดูดกลืนแสง (absorbance), h คือค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant), ν คือความถี่ของโฟตอน (photon frequency), E_g คือ energy gap และ n คือตัวเลขจำนวนเต็มที่ขึ้นกับลักษณะการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนจากสภาวะพื้น (ground state) ไปยังสภาวะกระตุ้น (excited state) หรือการเกิด electronic transition โดยอาจเกิดได้ทั้งหมด 4 แบบคือ direct – allowed, indirect – allowed, direct – forbidden และ indirect – forbidden ซึ่ง n จะมีค่าเท่ากับ 1/2, 2, 3/2 และ 3 ตามลำดับ ในการคำนวณหา E_g ของ Eu^{3+} -doped YVO_4 จะใช้ค่า n เท่ากับ 1/2 (direct – allowed) จะได้สมการที่ใช้ในการคำนวณคือ $(\alpha h\nu)^2 = h\nu - E_g$ โดยค่า E_g จะหาได้จากจุดตัดแกน X เมื่อ $\alpha = 0$ จะได้ energy gap ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 ที่อุณหภูมิการเผา 700°C เท่ากับ 5.63, 5.65 และ 5.62 eV เมื่อใช้ citric acid, malic acid และ tartaric acid เป็นตัวจับไอออน ตามลำดับ ทั้งนี้ค่า E_g มีความสัมพันธ์กับขนาดของอนุภาค กล่าวคือ ค่า E_g มีแนวโน้มมากขึ้นตามขนาดอนุภาคที่เล็กลง อันเนื่องมาจาก เกิดปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ (quantum confinement effect) จึงส่งผลต่อการขยับเคลื่อนของสเปกตรัม (spectrum shift) นั้นเอง



รูป 4.16 UV-Vis spectrum และค่า E_g ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 ที่สังเคราะห์โดยใช้ citric acid เป็นตัวจับไอออน อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 700°C



รูป 4.17 UV-Vis spectrum และค่า E_g ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 ที่สังเคราะห์โดยใช้ malic acid เป็นตัวจับไอออน ออณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 700°C



รูป 4.18 UV-Vis spectrum และค่า E_g ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 ที่สังเคราะห์โดยใช้ tartaric acid เป็นตัวจับไอออน ออณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 700°C

4.2 ผลการทดลองตอนที่ 2: ผลการสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของสารประกอบ Eu^{3+} doped YVO_4 ด้วยวิธีซอลโวลูเทอร์มอล

สารที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีซอลโวลูเทอร์มอลภายใต้ pH ต่างๆ (ก่อนทำการเผา) ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ได้ผลแสดงดังรูป 4.19(a) จาก XRD pattern ไม่พบพีคของสิ่งเจือปน ค่า d-spacing ของพีคหลัก และลำดับความเข้มของพีคสอดคล้องกับสารมาตรฐาน JCPDS card no. 80-0007 ซึ่งยืนยันว่าสารที่เตรียมได้เป็น YVO_4 ที่มีโครงสร้างเป็น tetragonal นอกจากนี้สังเกตได้ว่าแต่ละพีคมีลักษณะของฐานพีคที่กว้าง และความเข้มของพีคมีแนวโน้มต่ำลงเมื่อค่า pH สูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้น่าจะเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็ก จึงได้คำนวณหาขนาดของอนุภาคด้วยสมการ Scherrer equation โดยใช้โปรแกรม X-fit software ช่วยคำนวณ

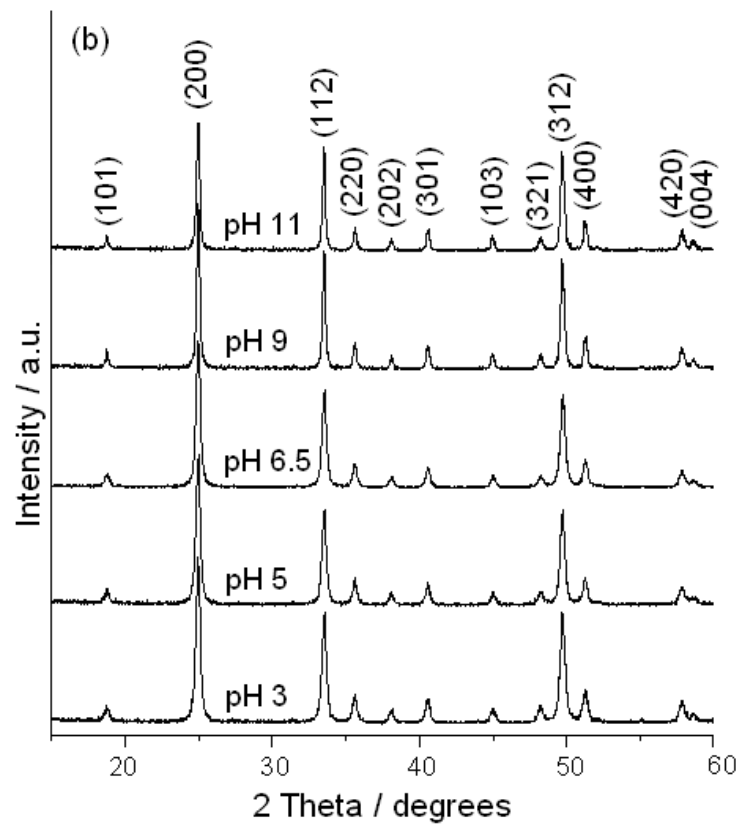
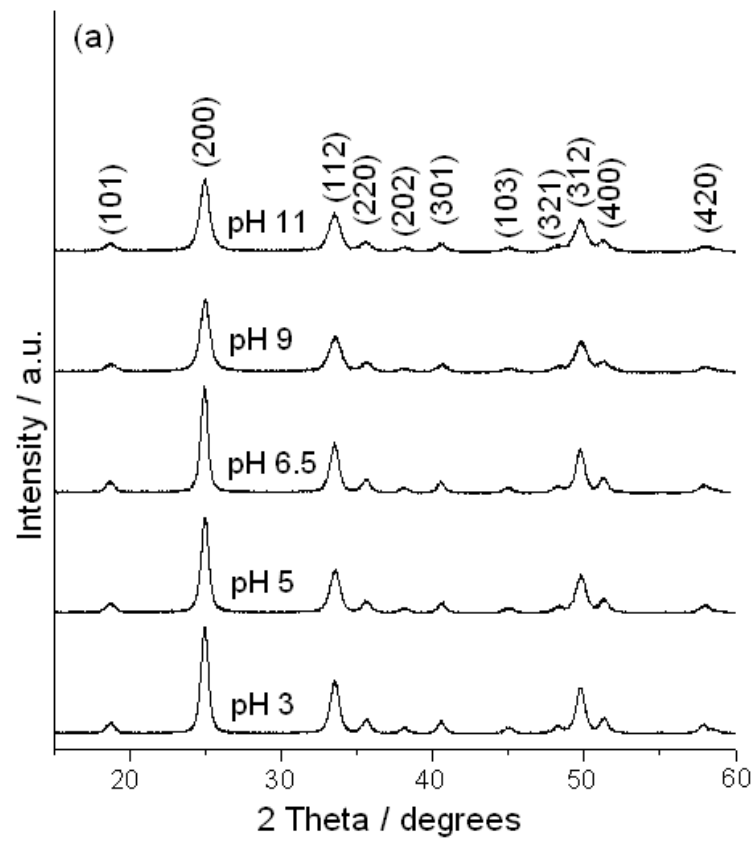
$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}$$

โดยที่ λ แทน wavelength ของ $\text{Cu K}\alpha$ (0.15406 nm), B แทน FWHM ในหน่วย radian, θ แทน diffraction peak angle

ผลคำนวณแสดงดังตาราง 4.2 กล่าวคือผง Eu^{3+} doped YVO_4 ที่เตรียมได้ที่ pH 3 ก่อนทำการเผา พบว่าอนุภาคมีขนาดใหญ่ที่สุด (20.2 nm) จากนั้นเมื่อเพิ่มค่า pH ให้สูงขึ้นขนาดของอนุภาคกลับมีแนวโน้มลดลง และที่ pH 11 อนุภาคมีขนาดเล็กที่สุด (14.1 nm) หลังจากเผาที่ 1000 °C (รูป 4.19(b)), ความกว้างของพีคมีลักษณะแคบลง และมีความเข้มของพีคที่สูงขึ้น บ่งบอกว่าอนุภาคที่ได้หลังเผามีความเป็นผลึกสูงขึ้นและมีขนาดใหญ่ขึ้นกว่าก่อนทำการเผา

ตาราง 4.2 ขนาดอนุภาค Eu^{3+} doped YVO_4 ที่คำนวณได้จากสมการ Scherrer equation

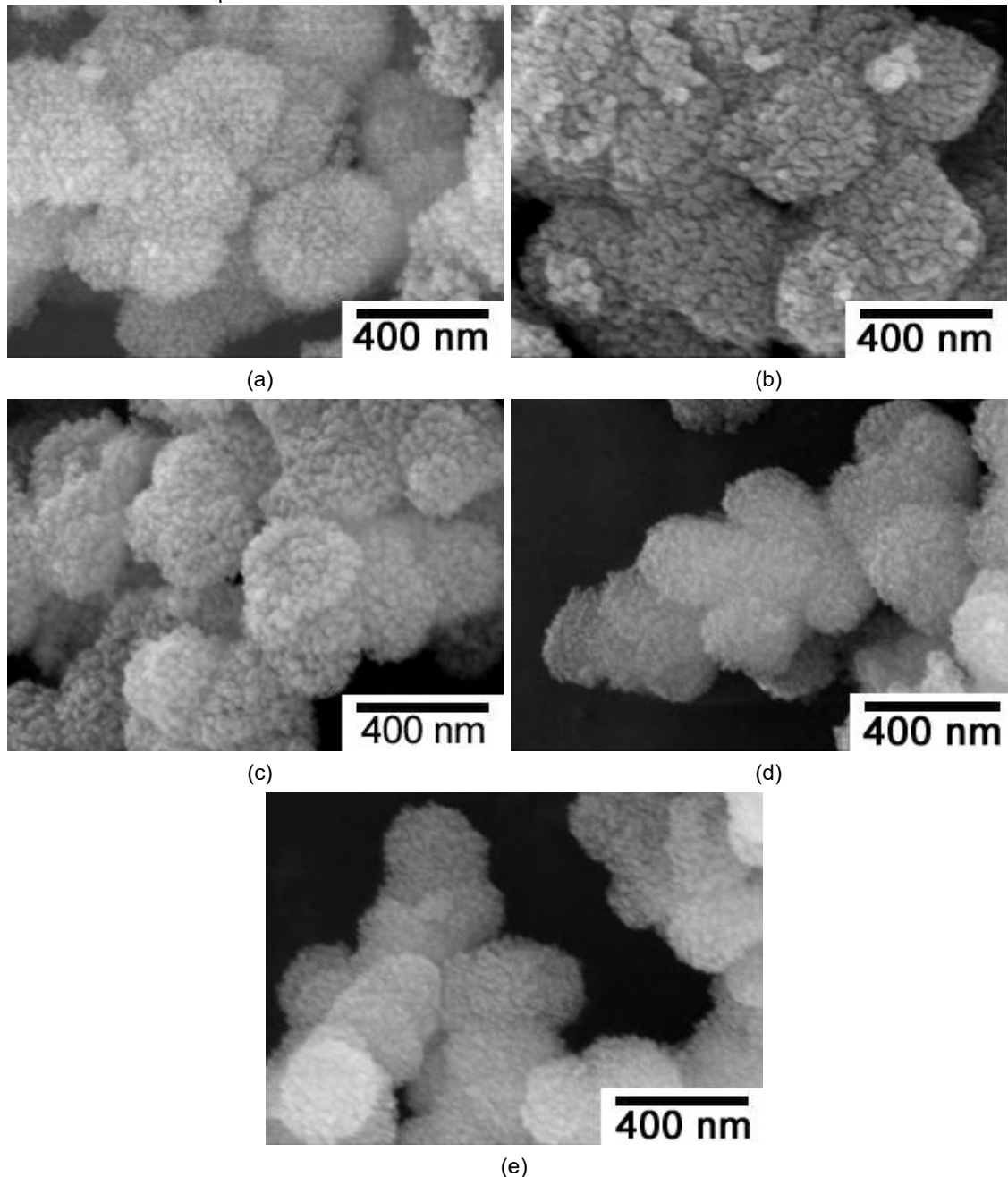
pH value	Before calcination			After 1000 °C calcination		
	2 θ (deg)	FWHM (rad)	D(200) (nm)	2 θ (deg)	FWHM (rad)	D(200) (nm)
3	24.92	0.4037	20.2	24.93	0.2172	37.4
5	24.94	0.4222	19.3	24.93	0.2159	37.7
6.5	24.91	0.4296	18.9	24.94	0.2149	37.9
9	24.95	0.5598	14.5	24.94	0.0993	82.0
11	24.92	0.5772	14.1	24.93	0.1025	79.4



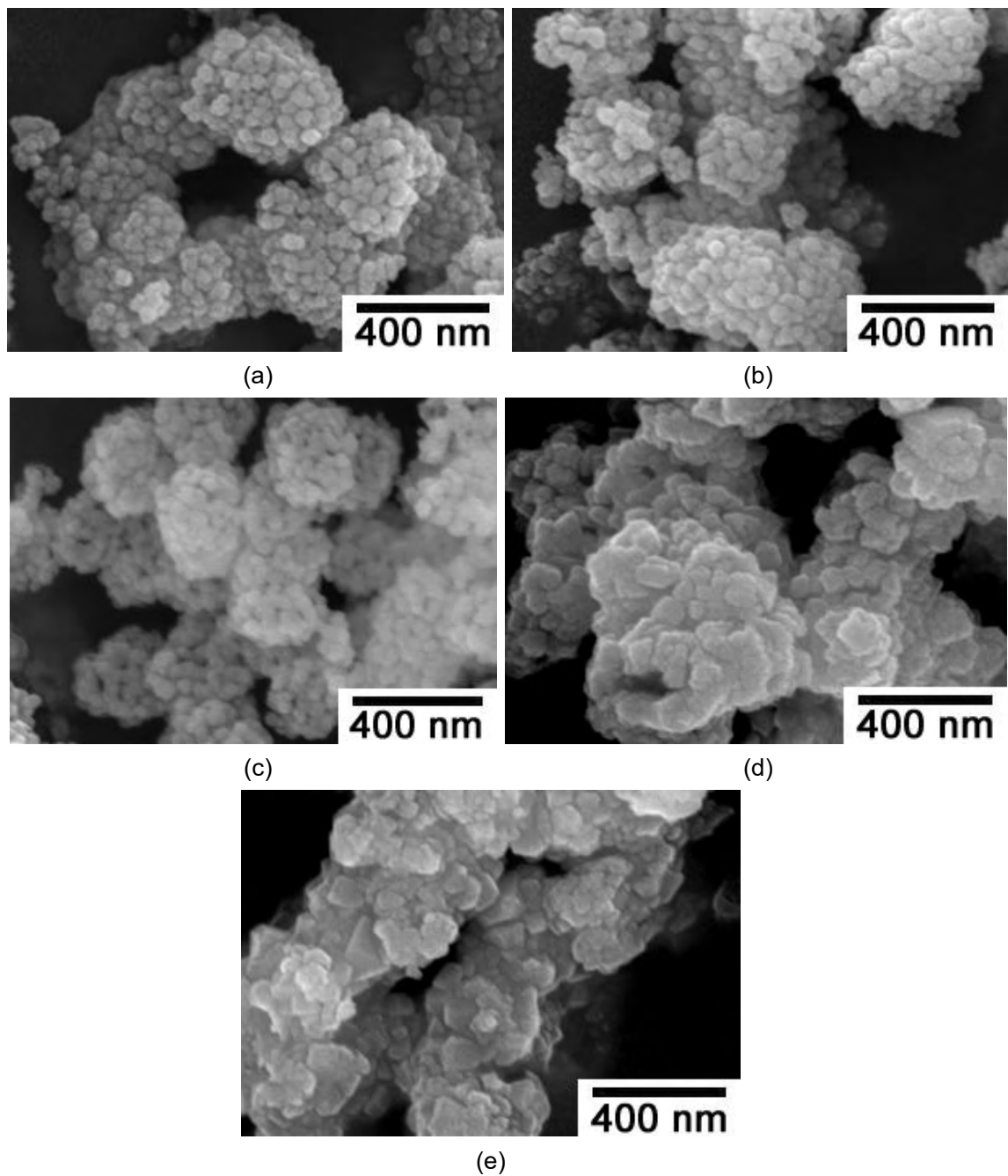
รูป 4.19 XRD patterns ของผง $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ที่สังเคราะห์ขึ้นภายใต้ pH ต่าง ๆ

(a) ก่อนเผา (b) หลังเผา

เมื่อนำอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ไปทำการหาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่า อนุภาค Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้น (ก่อนเผา) มีลักษณะเป็นก้อนทรงกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250-400 nm โดยแต่ละก้อนทรงกลมนั้นประกอบด้วยอนุภาคนาโนขนาดเล็กประมาณ 14-20 nm จำนวนมาก ดังแสดงในรูป 4.20 เป็นที่สังเกตว่า nanoparticle ที่เตรียมได้จากสภาวะที่เป็นกรด จะมีขนาดใหญ่กว่าที่เตรียมได้จากสภาวะเบส สิ่งนี้ชี้ให้เห็นว่าค่าความเป็นกรด-เบส มีอิทธิพลต่อขนาดอนุภาคของสารผลิตภัณฑ์ รูป 4.21 แสดง SEM images ของอนุภาค Eu^{3+} doped YVO_4 หลังเผาที่ 1000 องศาเซลเซียส พบว่า อนุภาคนาโนมีขนาดใหญ่ขึ้น (50-80 nm)



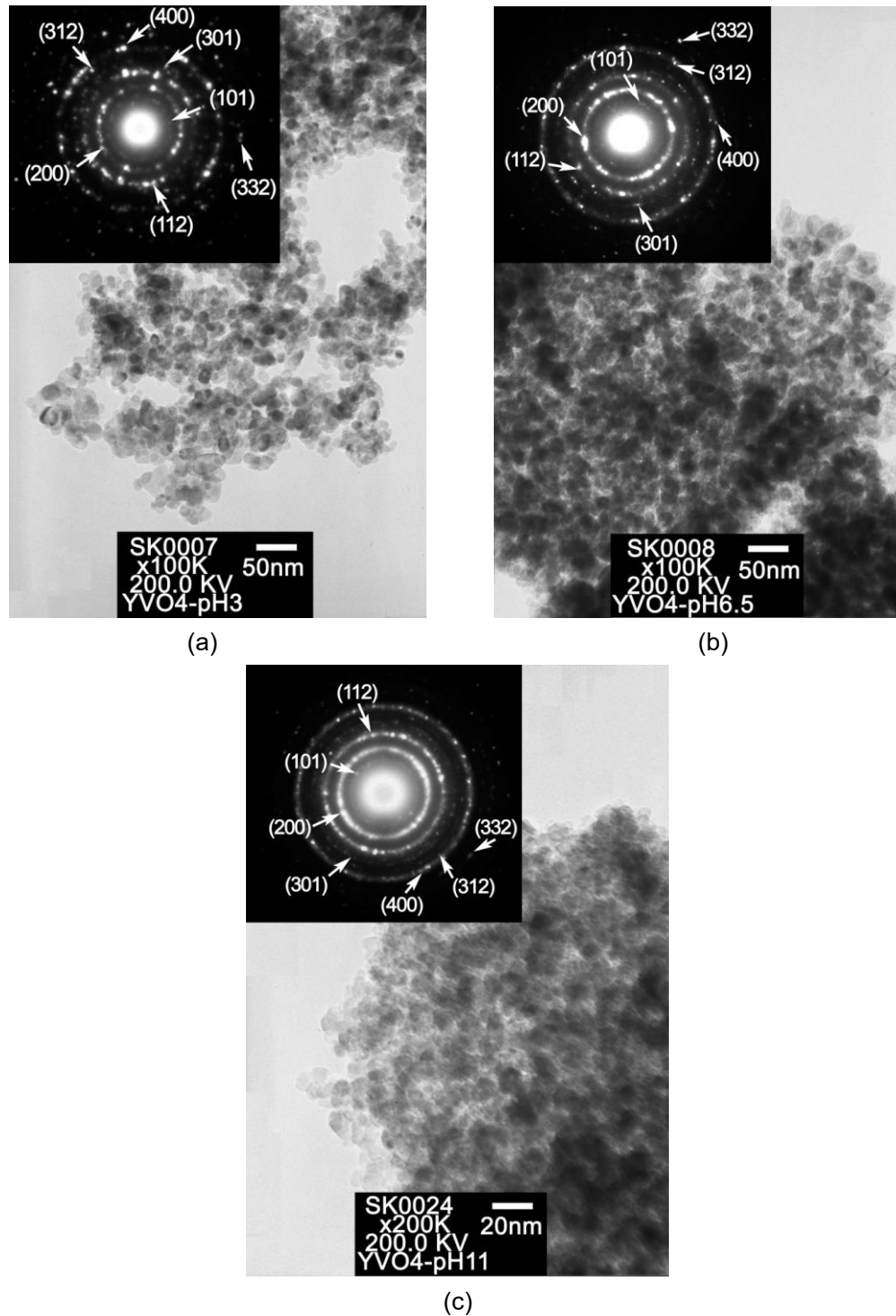
รูป 4.20 SEM images ของผง Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้น (ก่อนเผา) ภายใต้อัตรา pH ต่าง ๆ (a) pH 3, (b) pH 5, (c) pH 6.5, (d) pH 9, และ (e) pH 11



รูป 4.21 SEM images ของผง Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้น (หลังเผา) ภายใต้ pH ต่าง ๆ (a) pH 3, (b) pH 5, (c) pH 6.5, (d) pH 9, และ (e) pH 11

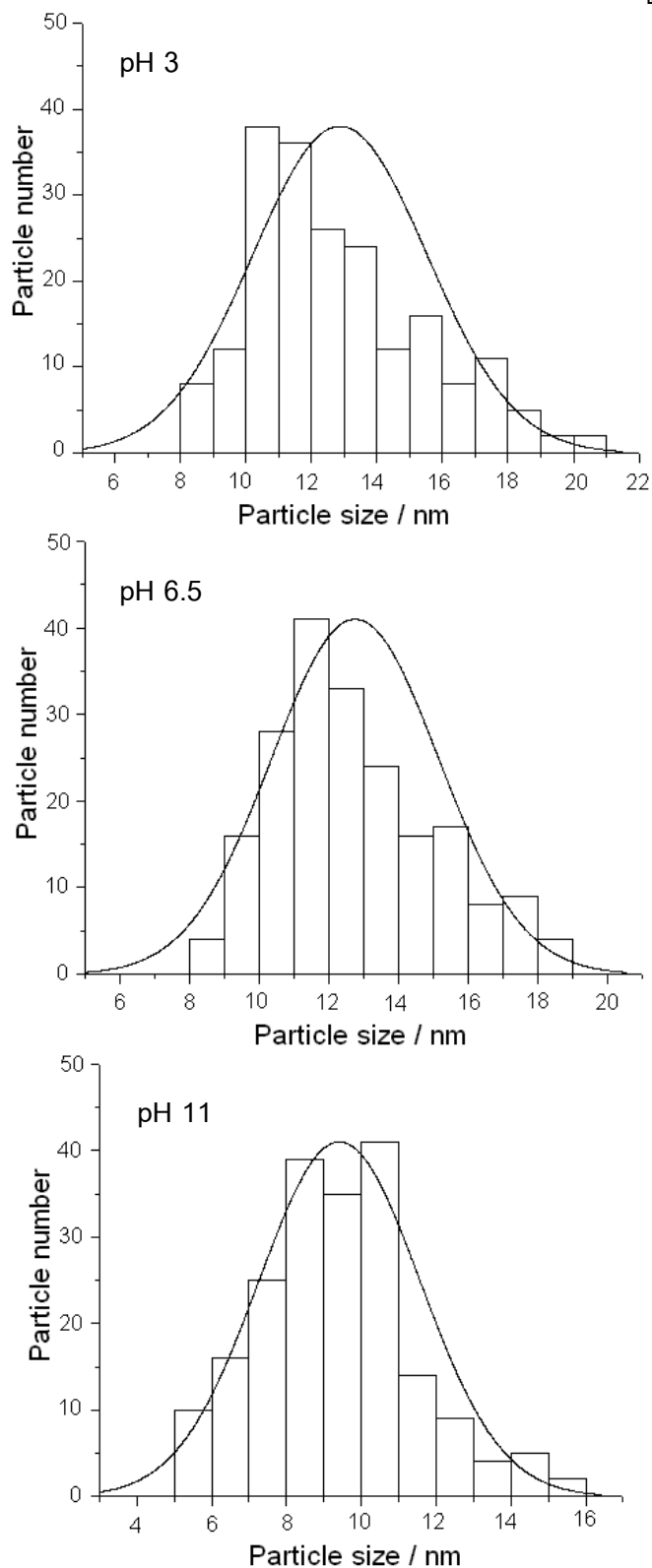
ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นภายใต้ pH 3, 6.5, และ 11 มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ $73.50 \text{ m}^2/\text{g}$ $104.87 \text{ m}^2/\text{g}$ และ $119.53 \text{ m}^2/\text{g}$ ตามลำดับ บ่งชี้ว่าอนุภาคที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก จะมีขนาดอนุภาคที่เล็ก ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าขนาดอนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่เตรียมได้ภายใต้สภาวะที่เป็นเบสจะมีขนาดเล็กกว่าที่เตรียมได้ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด

TEM images และ SAED patterns ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นภายใต้ pH 3, 6.5, และ 11 แสดงดังรูป 4.22 พบระนาบ คือ (101), (200), (112), (301), (312), (400), and (332) ปรากฏตรงกับผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งเป็นการยืนยันโครงสร้างของ อนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ได้ว่ามีโครงสร้างเป็นแบบ tetragonal



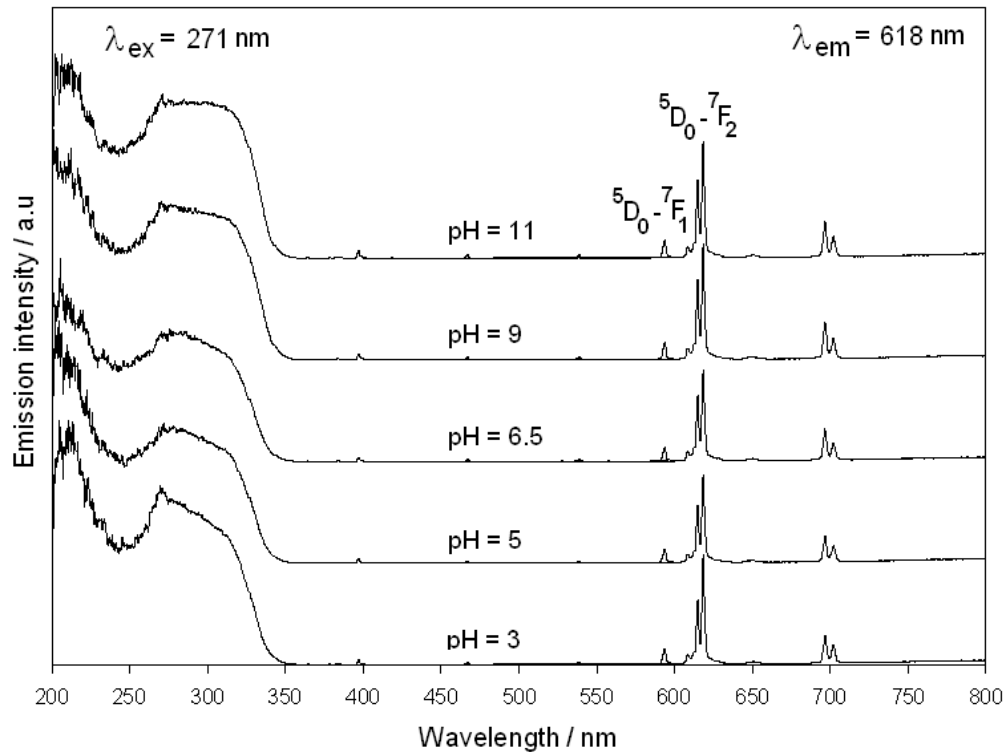
รูป 4.22 TEM images และ SAED patterns ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้น (ก่อนเผา) ภายใต้ pH ต่าง ๆ (a) pH 3, (b) pH 6.5, และ (c) pH 11

จากการวัดขนาดของอนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้น (ก่อนเผา) ภายใต้อัตรา pH ต่าง ๆ แล้วนำมาพล็อตกราฟ particle size distribution ได้ผลดังรูป 4.23



รูป 4.23 particle sizes distribution ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้น (ก่อนเผา) ภายใต้อัตรา pH ต่าง ๆ (a) pH 3, (b) pH 6.5, และ (c) pH 11

รูป 4.24 แสดง excitation ($\lambda_{\text{ex}} = 271 \text{ nm}$) และ emission spectra ($\lambda_{\text{em}} = 618 \text{ nm}$) ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 (หลังเผา) จาก excitation spectra พบ Strong broad bands เกิดขึ้นที่ 250 - 350 nm แสดงถึง การถ่ายเทพะจุจาก oxygen ligands (O^{2-}) ไปสู่ central vanadium ions (V^{5+}) ของ $(\text{VO}_4)^{3-}$ group และแสดงถึง การถ่ายเทพะจุระหว่าง Eu^{3+} และ O^{2-} ions สำหรับ emission spectra พีดหลักแสดงถึง $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ และ $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ electron transitions ของ Eu^{3+} [34-35]

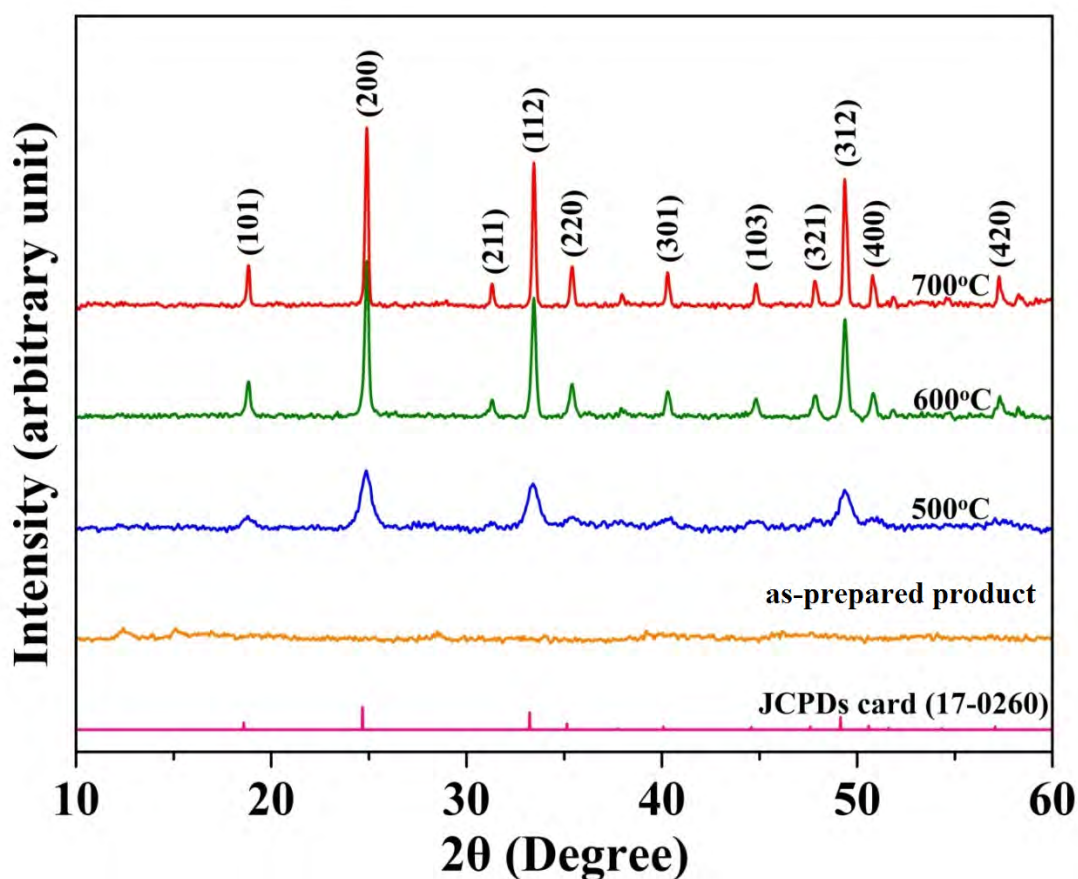


รูป 4.24 แสดง excitation ($\lambda_{\text{ex}} = 271 \text{ nm}$) และ emission spectra ($\lambda_{\text{em}} = 618 \text{ nm}$) ของอนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 (หลังเผา) ภายใต้ pH ต่างๆ (a) pH 3, (b) pH 5, (c) pH 6.5, (d) pH 9, และ (e) pH 11

4.3 ผลการทดลองตอนที่ 3: ผลการสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของสารประกอบ GdVO_4 ด้วยวิธีซอล-เจล

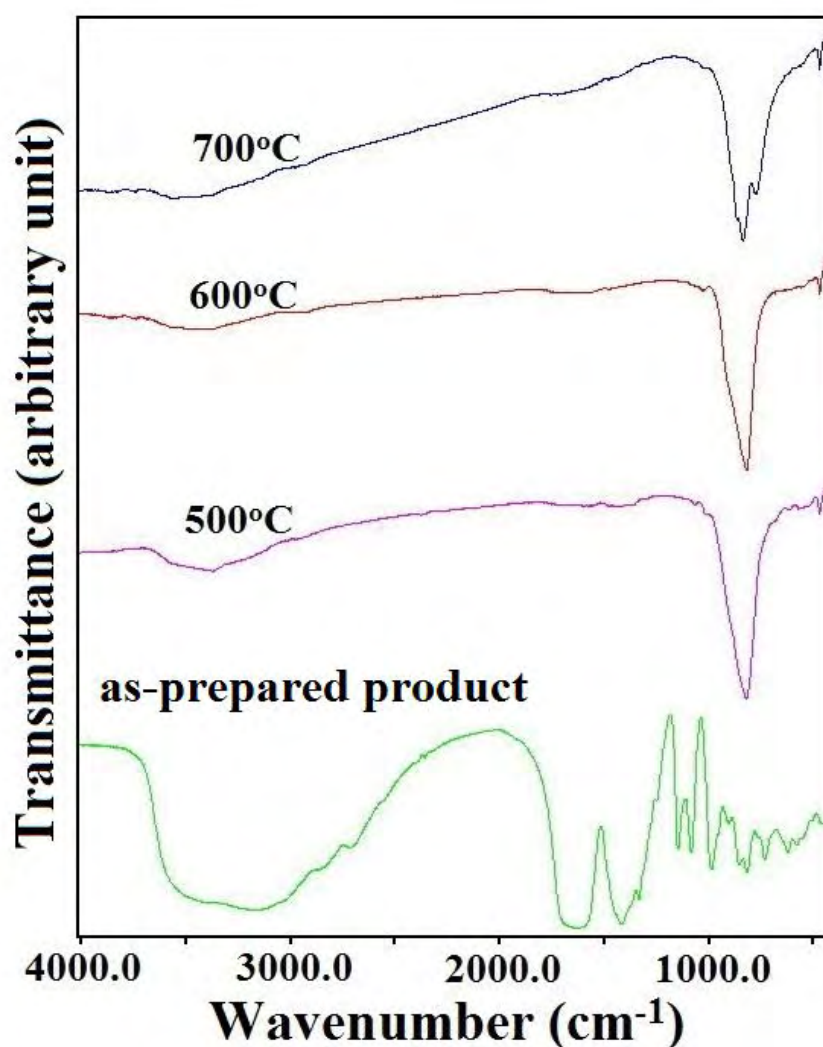
จากการสังเคราะห์สารประกอบแกลิเนียมวานาเตต (GdVO_4) ด้วยวิธีซอล-เจล (sol-gel method) และใช้กรดทาร์ทาริก (tartaric acid) เพื่อทำหน้าที่จับกับไอออนของโลหะ จะเกิดเป็นโครงข่ายที่เป็นสายโซ่ยาวหรือเป็นอนุภาคนาขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ในสารละลาย โดยเริ่มแรกหลังจากผสมสารละลายแกโดลิเนียมอะซิเตต ($\text{Gd}(\text{OAc})_3$) และสารละลายแอมโมเนียมเมตาวานาเตต (NH_4VO_3) เข้าด้วยกันจะได้สารละลายใสเป็นสีเหลืองอ่อน หลังจากเติมกรดทาร์ทาริกแล้ว สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเหลืองส้ม ทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80°C tartrate ions จะเริ่มจับกับไอออนโลหะ จากนั้นสีของสารละลายจะเริ่มเปลี่ยนจากสีเหลืองส้มไปเป็นสีเขียว และสีฟ้าตามลำดับ ให้ความร้อนอย่างต่อเนื่อง ความหนืดของของเหลวจะมากขึ้นจากกระบวนการ condensation จนกระทั่งเกิดเป็นสารกึ่งของเหลวอันเนื่องมาจากโครงข่ายของสายโซ่โมเลกุลนั้นได้ห่อหุ้มของเหลวไว้ภายในมีลักษณะเป็นคอลลอยด์ “เจล” อบให้แห้ง และบดให้ละเอียด หลังจากนั้นทำการเผาที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700°C เพื่อสลายโครงข่ายสายโซ่ของ Tartrate ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแกลิเนียมวานาเตต (GdVO_4) มีลักษณะเป็นผงสีเหลืองอ่อน ซึ่งจะไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, EDS, SAED, FTIR เพื่อยืนยันว่าเป็นผงแกโดลิเนียมวานาเตตจริง และนำไปตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ ขนาดของผงอนุภาคด้วยเทคนิค SEM, TEM, UV-Vis

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า XRD pattern (รูป 4.25) ของสารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากกระบวนการซอล-เจล และเผาที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700°C พบว่าผลิตภัณฑ์ก่อนเผา (as-prepared product) ไม่ปรากฏพีคใดๆ บ่งบอกถึงความเป็น amorphous เมื่อเผาที่ 500°C พบว่าเริ่มปรากฏพีคแต่มีลักษณะเป็นพีคกว้าง (broad peak) และมีความเข้ม (intensity) ต่ำ ซึ่งบ่งบอกถึงความเป็นผลึกต่ำ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาเป็น 600°C และ 700°C พบว่าพีคจะมีแนวโน้มแคบ (narrow) ปลายแหลม (sharp) และความเข้มสูงขึ้นแสดงถึงความเป็นผลึก (crystallinity) ที่สูงขึ้น เมื่อทำการเปรียบเทียบพีคของสารประกอบที่เตรียมได้กับพีคมาตรฐาน (Joint Committee on Powder Diffraction Standard, JCPDS) ปรากฏว่าความเข้มและตำแหน่งของพีคของสารที่เตรียมได้มีค่าใกล้เคียงกับตำแหน่งและความเข้มของสารประกอบแกโดลิเนียมวานาเตตที่ปรากฏใน JCPDS card หมายเลข 00-17-0260 โครงสร้างแบบ tetragonal มี lattice parameter $a = 7.1599 \text{ nm}$ และ $c = 6.3241 \text{ nm}$ จาก XRD pattern ยังสามารถคำนวณขนาดของอนุภาคเฉลี่ยด้วยสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer's formula) ได้ พบว่าอนุภาคมีขนาดเท่ากับ 25, 72 และ 112 นาโนเมตรเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700°C ตามลำดับ



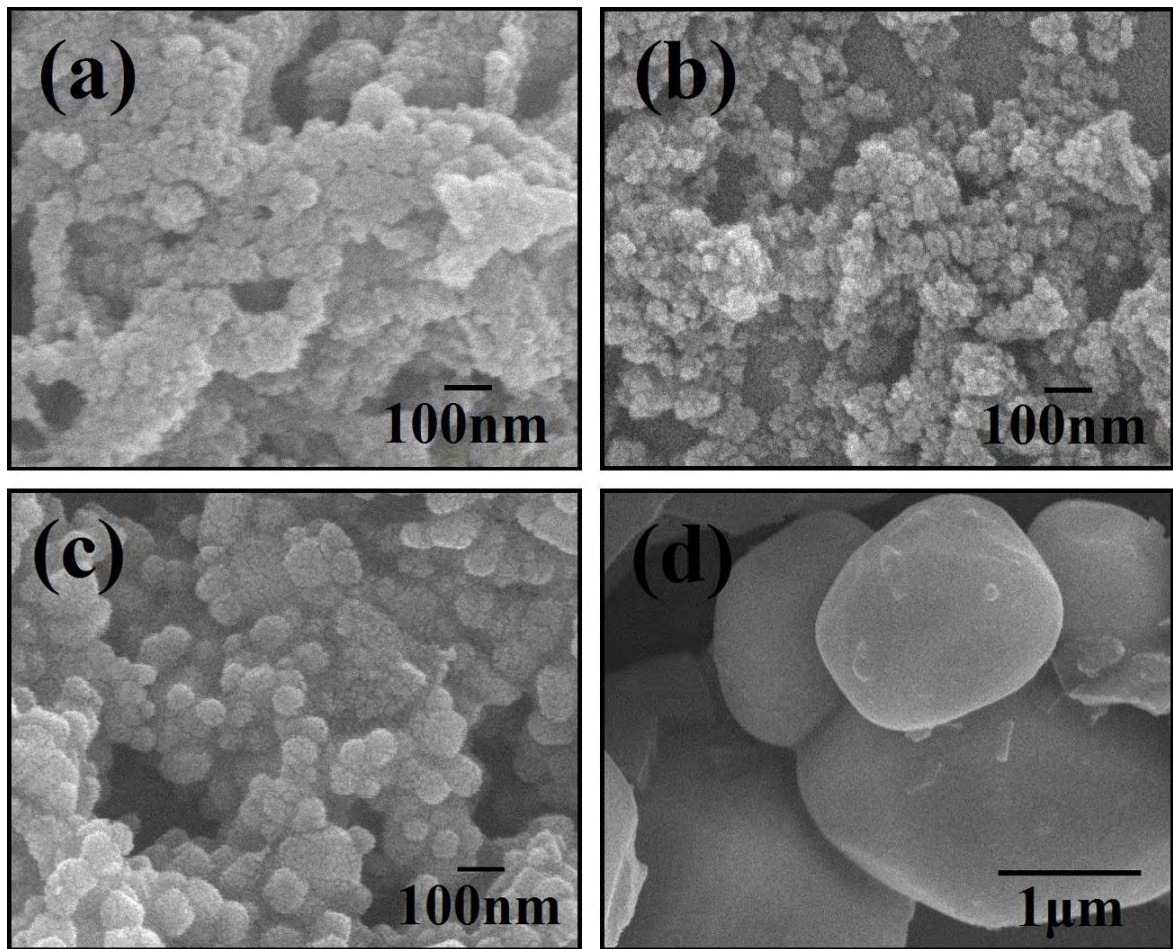
รูป 4.25 XRD pattern ของสารประกอบแกโดลิเนียมวานาเนต (GdVO_4)
ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล

IR Spectrum ของสารประกอบแกโดลิเนียมวานาเนต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล ที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ แสดงดังรูป 4.26 พบว่าสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ก่อนการเผาปรากฏแถบการดูดกลืนคลื่นแสงที่มีลักษณะเป็นแบนกว้างที่ตำแหน่ง 3166 cm^{-1} เป็นชนิดการสั่นของ O-H Stretching นอกจากนี้ยังพบพีกการดูดกลืนคลื่นแสงที่ตำแหน่ง 1613, 1402, 1132 และ 1068 cm^{-1} เป็นชนิดการสั่นของ $\text{C}=\text{O}$ Stretching, CH_2 Bending, C-C Stretching และ C-O Stretching ตามลำดับ ซึ่งปรากฏที่ความถี่ที่ต่ำกว่าหมู่คาร์บอกซิเลตอิสระเนื่องจากหมู่คาร์บอกซิเลตของ tartrate ion จับกับโลหะ แต่พีดดังกล่าวจะหายไปหลังจากทำการเผาที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700°C ยืนยันได้ว่าสามารถกำจัดโมเลกุลของสารอินทรีย์ออกไปได้หมดโดยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ (500°C) และนอกจากนี้ยังปรากฏพีกที่ตำแหน่ง 802 และ 452 cm^{-1} เป็นชนิดของการสั่น VO_4^{3-} group และ Gd-O bonds ตามลำดับ [36-37] แสดงถึงการก่อตัวของผลึก (crystalline phase) ของแกโดลิเนียมวานาเนต (GdVO_4) หลังจากการเผาที่ 500, 600 และ 700°C สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)



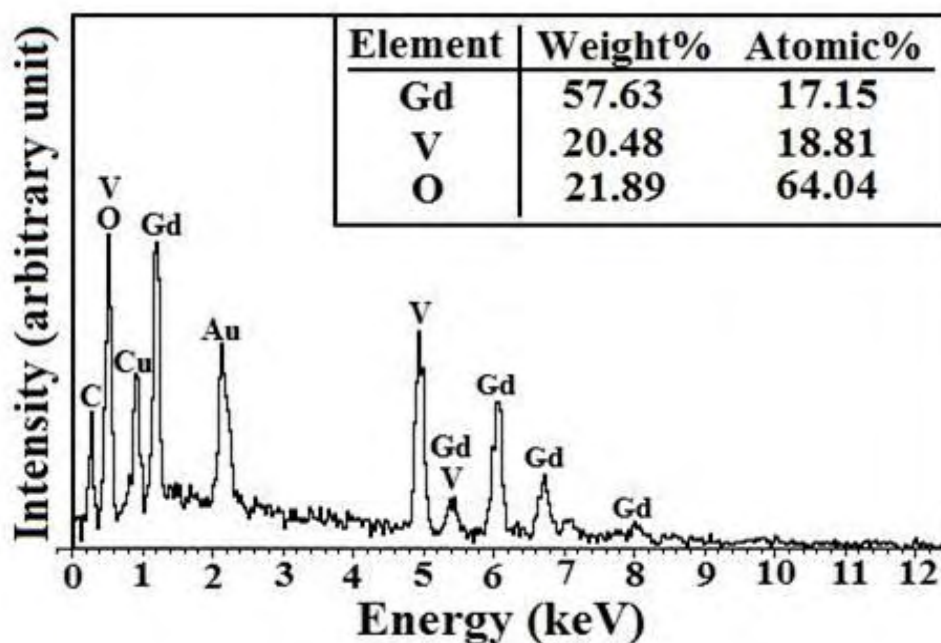
รูป 4.26 FTIR spectrum ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4)
ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล ที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ

จากการนำผงแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จาก วิธีซอล-เจล ที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ มาตรวจสอบลักษณะของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) (ดังรูป 4.27) พบว่าสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตตที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะคล้ายกับทรงกลม (spherical) และขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิสูงเป็นการเพิ่มพลังงานพื้นผิว (surface energy) ให้กับอนุภาค อนุภาคจึงเกิดการเกาะกลุ่ม (aggregation) เพื่อลดพลังงานพื้นผิว ทำให้ขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผา



รูป 4.27 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของสารประกอบแกโดลิเนียมวานาเนต (GdVO_4) เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล ที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ (a) as-prepared product, (b) 500°C , (c) 600°C และ (d) 700°C

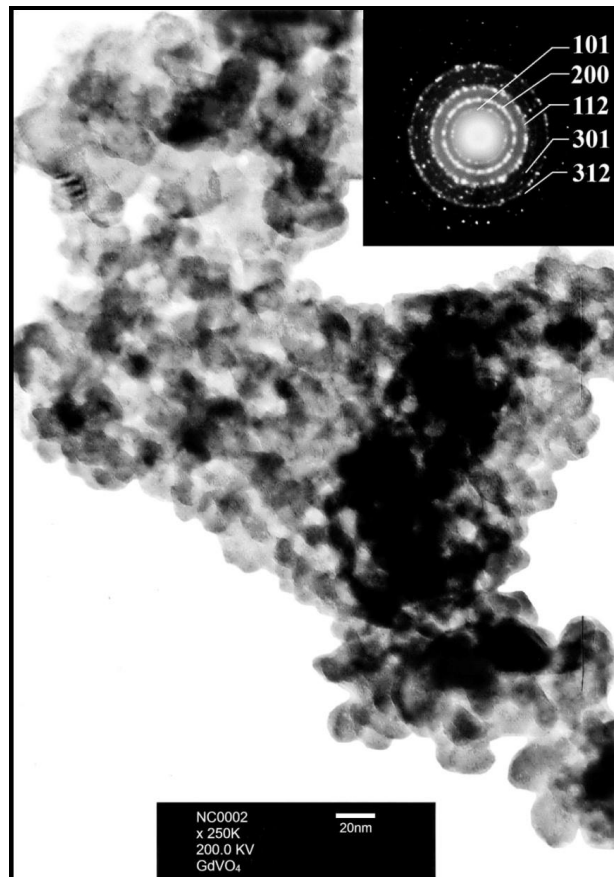
จากการตรวจสอบเชิงคุณภาพเพื่อศึกษาธาตุที่เป็นองค์ประกอบในอนุภาคนาโนแกโดลิเนียมวานาเนต (GdVO_4) ที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDX) เพื่อวัดพลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (characteristic x-ray) ที่เกิดขึ้นจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารประกอบที่เตรียมได้ภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยเปรียบเทียบกับพลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวชนิดต่างๆ พบว่า อัตราส่วนของธาตุองค์ประกอบระหว่าง $\text{Gd} : \text{V} : \text{O}$ เท่ากับ $1.00 : 1.02 : 3.74$ สามารถสรุปได้ว่าสารประกอบที่สังเคราะห์ได้คือ GdVO_4 โดย EDX spectrum, %weight และ %atomic ของธาตุ แสดงในรูป 4.28



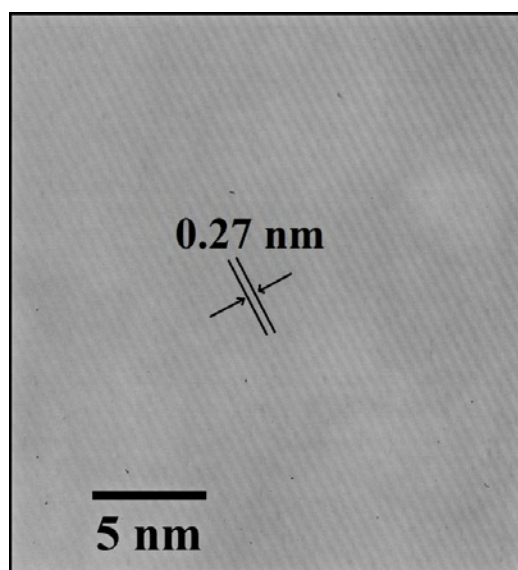
รูป 4.28 สเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS) ของอนุภาคนาโนแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) เตรียมได้จากการอบการซอล-เจล ที่อุณหภูมิการเผา 500°C

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) ของอนุภาคนาโนแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) เตรียมได้จากการอบการซอล-เจล ที่อุณหภูมิการเผา 500°C แสดงดังรูป 4.29 จากภาพจะเห็นว่าอนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลม เช่นเดียวกับผลจากการตรวจสอบลักษณะอนุภาค โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และมีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 20 นาโนเมตร จากรูปรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน เมื่อนำมาคำนวณหาระนาบของวงเปรียบเทียบกับ JCPDS file หมายเลข 00-17-0260 พบว่ามีความสอดคล้องกันกับผลของ XRD ระนาบที่ปรากฏ คือ (101) (200) (112) (301) และ (312) ซึ่งระนาบที่ปรากฏมีความเข้มสูง และไม่ปรากฏของระนาบสารประกอบอื่นๆ สามารถยืนยันได้ว่า อนุภาคนาโนแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้นั้นมีความบริสุทธิ์และไม่มีสารมลทินอื่นปนอยู่

ภาพถ่ายความละเอียดสูงจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (HRTEM) ของอนุภาคนาโนแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) เตรียมได้จากการอบการซอล-เจล ที่อุณหภูมิการเผา 500°C แสดงดังรูป 4.30 จะเห็นว่าระยะห่างระหว่างระนาบ (D-spacing) เท่ากับ 0.27 นาโนเมตร ซึ่งตรงกับระนาบ (112)



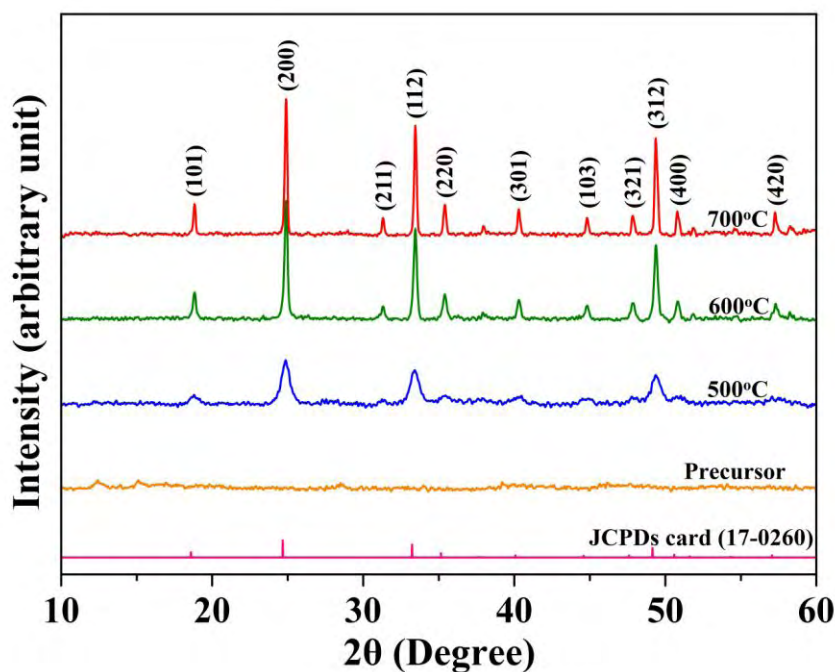
รูป 4.29 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) ของอนุภาคนาโนแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) เตรียมได้จากกระบวนการซอล-เจล ที่อุณหภูมิการเผา 500°C



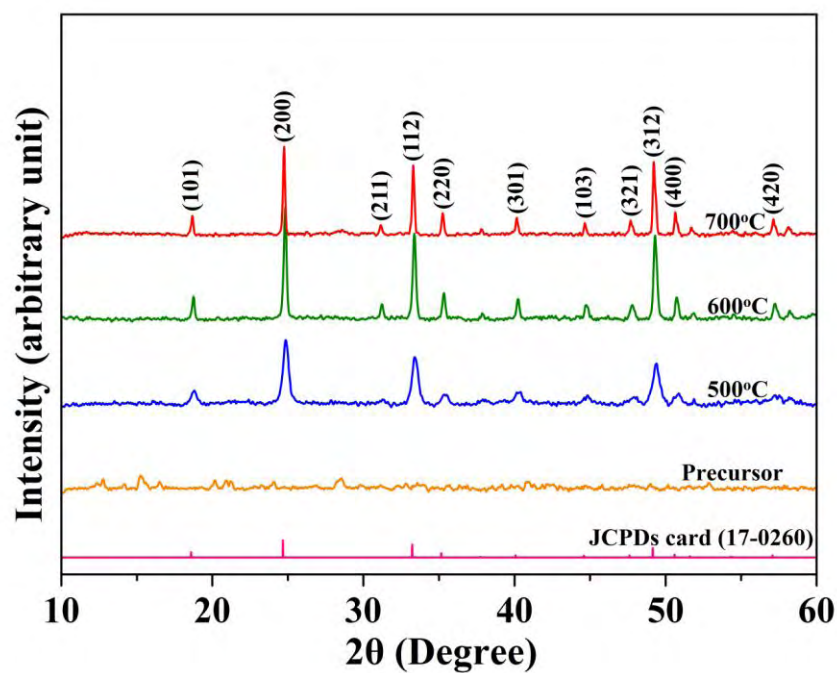
รูป 4.30 ภาพถ่ายความละเอียดสูงจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (HRTEM) ของอนุภาคนาโนแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) เตรียมได้จากกระบวนการซอล-เจล ที่อุณหภูมิการเผา 500°C

สำหรับผลผลิตที่ได้จากการ ศึกษาอัตราส่วนระหว่างโมล โลหะทั้งหมด : โมลกรด ทาร์ทริก (Metal:TA) = 1:1, 1:2, 1:3 และ 1:4 ถูกนำไปตรวจสอบความบริสุทธิ์ ความเป็นผลึก และโครงสร้าง ด้วยเทคนิค XRD, EDS, SAED, FTIR และนำไปตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ ขนาดของผงอนุภาคด้วยเทคนิค SEM, TEM ได้ผลการทดลองเป็นดังนี้

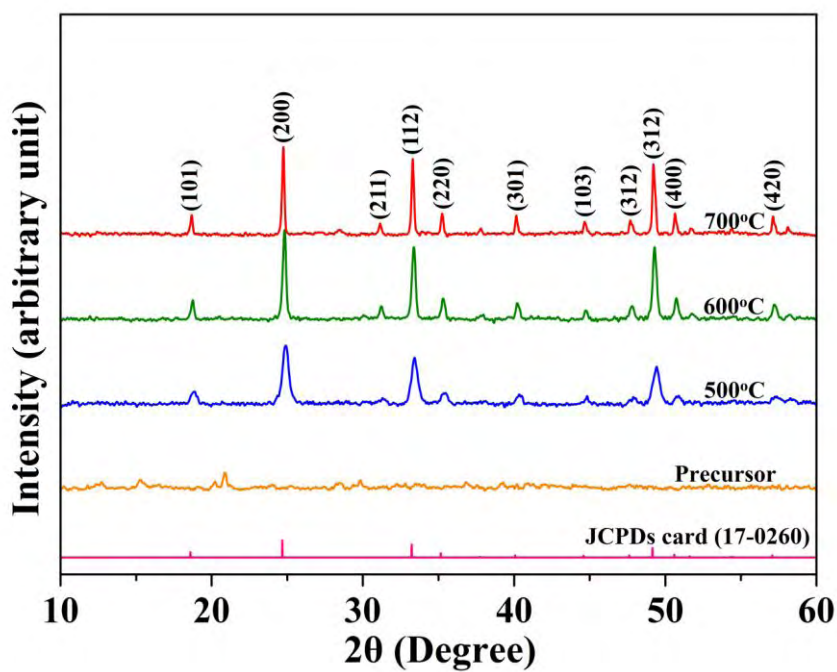
การวิเคราะห์ด้วยเท คนิก XRD พบว่า XRD pattern ของสารผลิตภัณฑ์ที่ เตรียมได้จากการบวกรวมการซอล- เจลโดยใช้อัตราส่วนระหว่างโมลโลหะทั้งหมด : โมลกรดทาร์ทา ริก = 1:1, 1:2, 1:3 และ 1:4 แสดงในรูป 4.31-4.34 ตามลำดับ พบว่าผลิตภัณฑ์ก่อนเผาเมื่อใช้ อัตราส่วนระหว่างโมลโลหะทั้งหมด : โมลกรดทาร์ทริก = 1:1 ไม่ปรากฏฟีกใดๆ บ่งบอกถึง ความเป็น amorphous แต่ผลิตภัณฑ์ก่อนเผาเมื่อใช้ อัตราส่วนระหว่างโมลโลหะทั้งหมด : โมลกร ดทาร์ทริก = 1:2, 1:3 และ 1:4 พบฟีกปรากฏขึ้นซึ่งไม่สามารถระบุได้แน่ชัดว่าเป็นฟีกของ สารประกอบใด และสังเกตได้ว่า unknown peak จะปรากฏชัดเจนและความเข้มสูงขึ้นเมื่อโม ลของกรดทาร์ทริกมากขึ้น แต่เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C, 600 °C และ 700 °C พบว่า ฟีกเหล่านั้นหายไป แต่จะปรากฏฟีกของสารประกอบโดลิเนียมวาเนเดตขึ้น (ความเข้มและ ตำแหน่งของฟีกของสารที่เตรียมได้มีค่าใกล้เคียงกับตำแหน่งและความเข้มของสารป ระกอบ แกโดลิเนียมวาเนเดตที่ปรากฏใน JCPDS card หมายเลข 00-17-0260) โดยเมื่ออุณหภูมิใน การเผาสูงขึ้นความเข้มของฟีกมีแนวโน้มสูงและฐานฟีกแคบลง แสดงถึงแนวโน้มความเป็นผลึก (crystallinity) ที่สูงขึ้น และขนาดของอนุภาคก็จะมีแนวโน้มใหญ่ขึ้นด้วย โดยความเป็นผลึก (crystallinity) สูงที่สุดที่อุณหภูมิ 700 °C



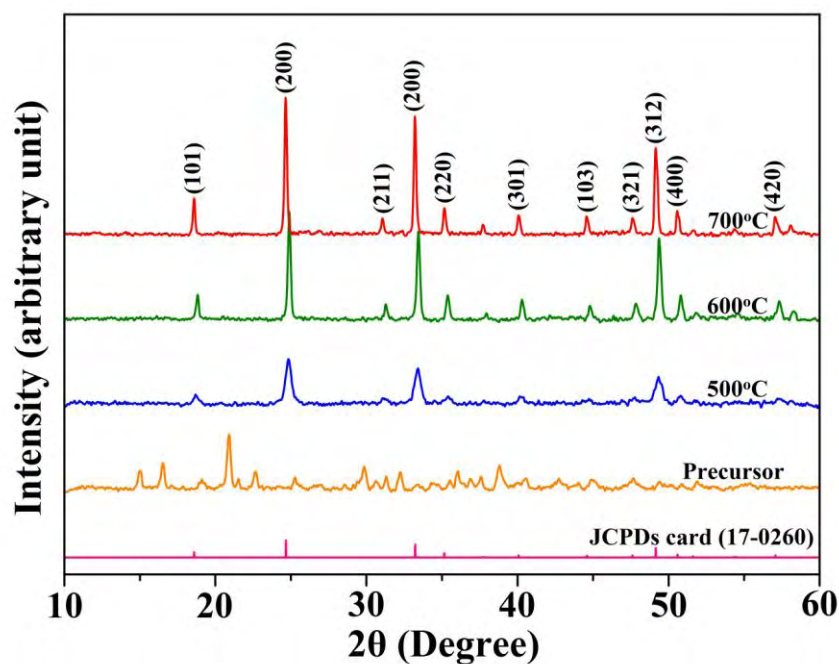
รูป 4.31 XRD pattern ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเดต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:1)



รูป 4.32 XRD pattern ของสารประกอบแกโดลิเนียมวานาเตต (GdVO_4)
ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:2)

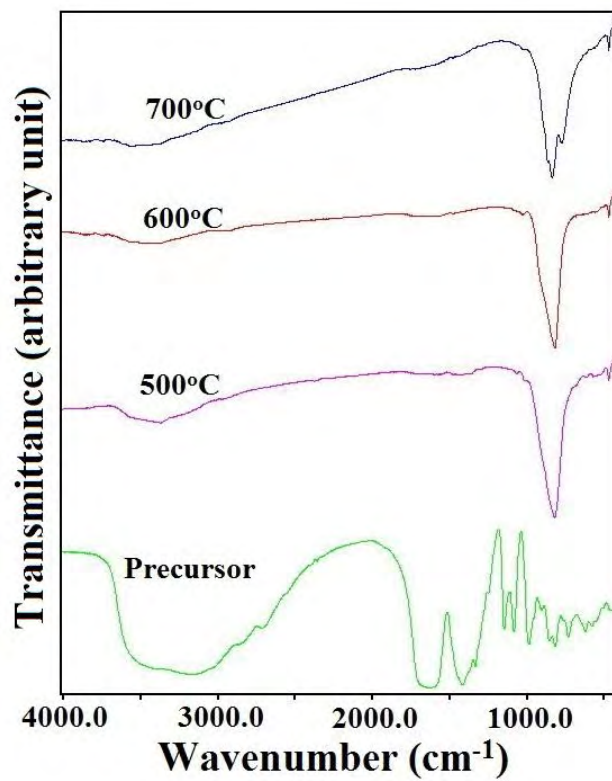


รูป 4.33 XRD pattern ของสารประกอบแกโดลิเนียมวานาเตต (GdVO_4)
ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:3)

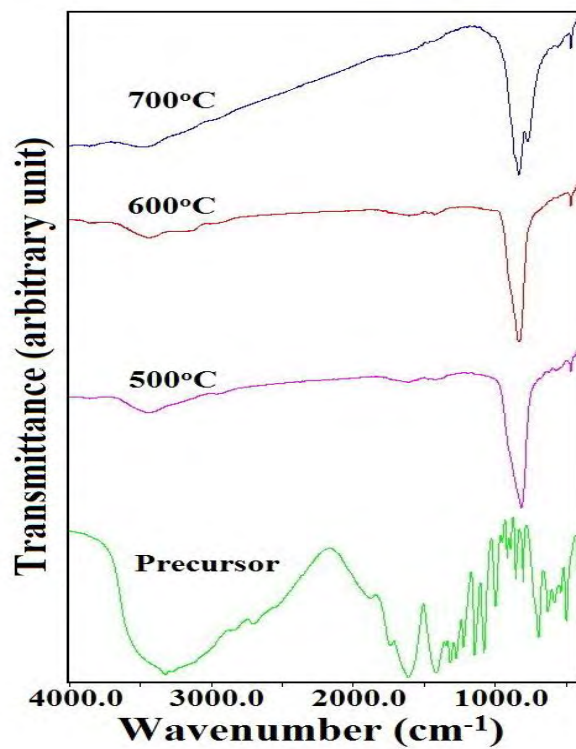


รูป 4.34 XRD pattern ของสารประกอบแกโดลิเนียมวานาเนต (GdVO_4)
ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:4)

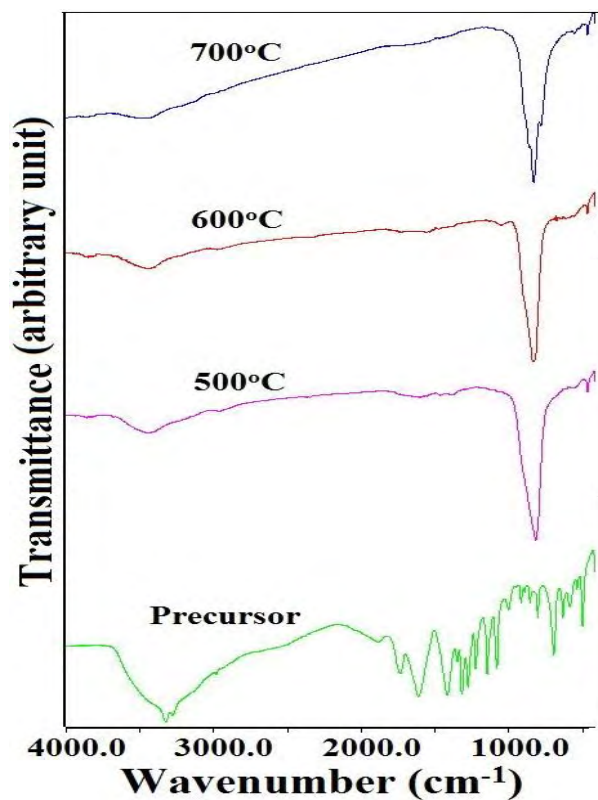
IR Spectrum ของสารประกอบแกโดลิเนียมวานาเนต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล โดยใช้อัตราส่วนระหว่างโมลโลหะทั้งหมด : โมลกรดทาร์ทริก = 1:1, 1:2, 1:3 และ 1:4 ที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ แสดงดังรูป 4.35-4.38 พบว่าสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ก่อนการเผาปรากฏแถบการดูดกลืนคลื่นแสงที่มีลักษณะเป็นแบนกว้างที่ตำแหน่ง 3166 cm^{-1} เป็นชนิดการสั่นของ O-H Stretching นอกจากนี้ยังพบพีกการดูดกลืนคลื่นแสงที่ตำแหน่ง 1613 , 1402 , 1132 และ 1068 cm^{-1} เป็นชนิดการสั่นของ -C=O Stretching, -CH_2 Bending, C-C Stretching และ C-O Stretching ตามลำดับ ซึ่งปรากฏที่ความถี่ที่ต่ำกว่าหมู่คาร์บอกซิเลตอิสระเนื่องจากหมู่คาร์บอกซิเลตของ tartrate ion จับกับโลหะ แต่พีกดังกล่าวจะหายไปหลังจากทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 , 600 และ 700°C ยืนยันได้ว่าสามารถกำจัดโมเลกุลของสารอินทรีย์ออกไปได้หมดโดยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ (500°C) และนอกจากนี้ยังปรากฏพีกที่ตำแหน่ง 802 และ 452 cm^{-1} เป็นชนิดของการสั่น VO_4^{3-} group และ Gd-O bonds ตามลำดับ แสดงถึงการก่อตัวของผลึก (crystalline phase) ของแกโดลิเนียมวานาเนต (GdVO_4) หลังจากการเผาที่ 500 , 600 และ 700°C สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)



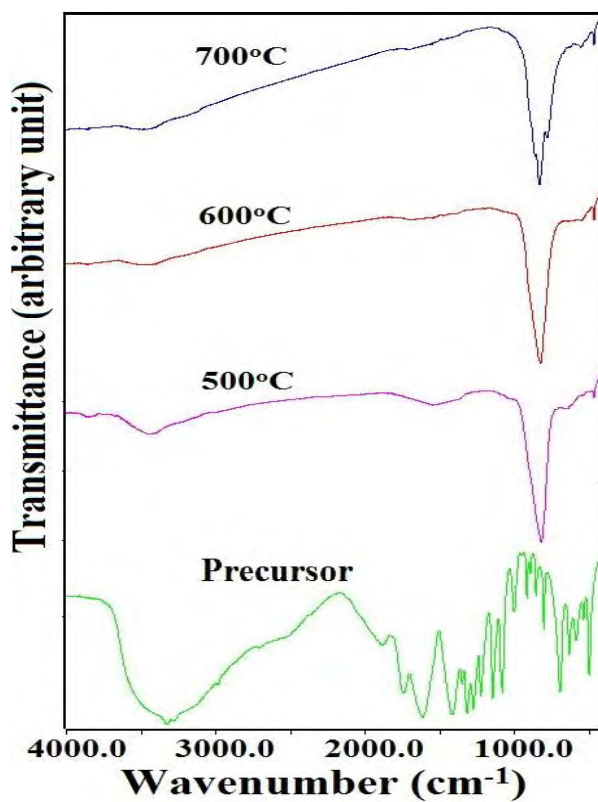
รูป 4.35 FTIR spectrum ของสารประกอบแกโดลิเนียมวานาเตต (GdVO_4)
ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:1)



รูป 4.36 FTIR spectrum ของสารประกอบแกโดลิเนียมวานาเตต (GdVO_4)
ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:2)

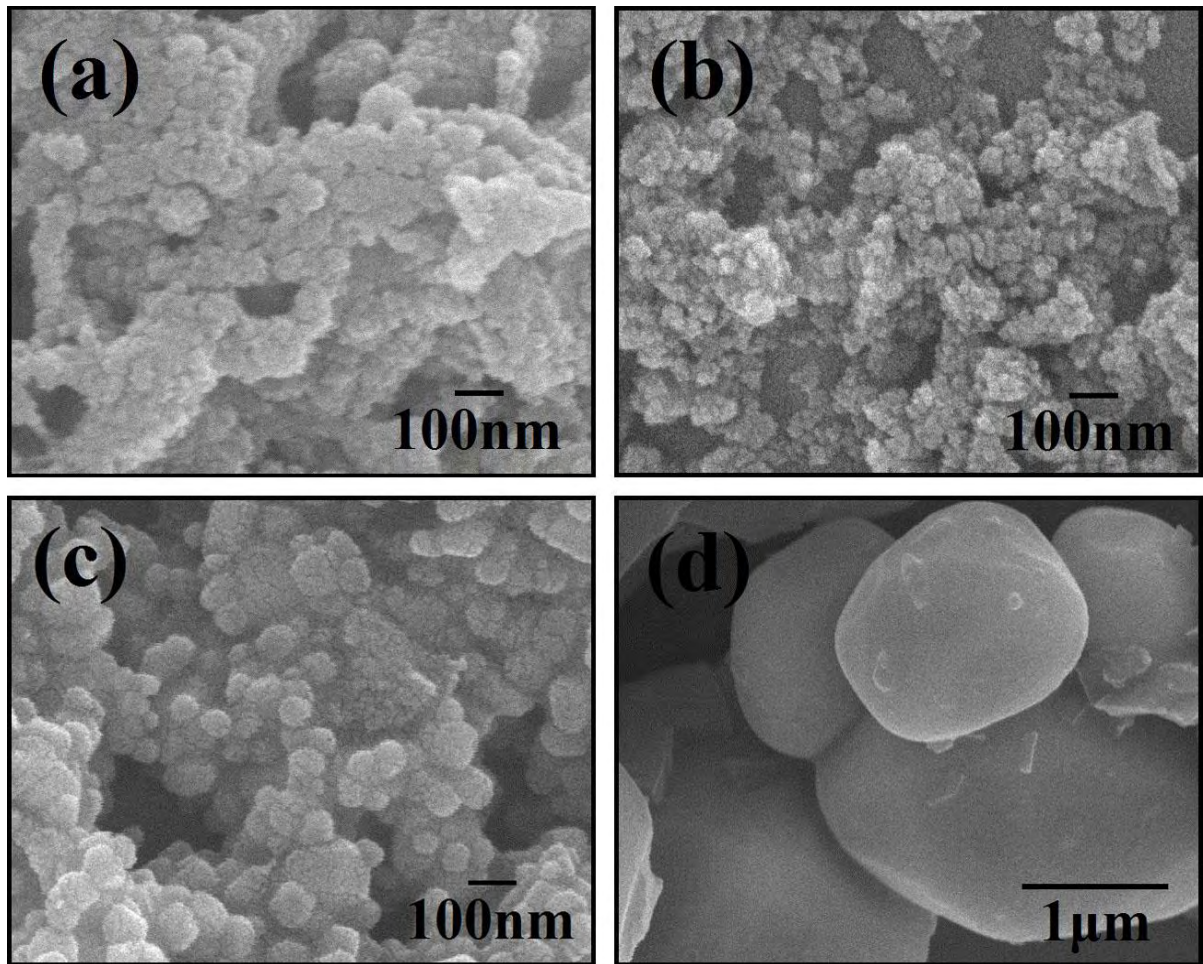


รูป 4.37 FTIR spectrum ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4)
ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:3)

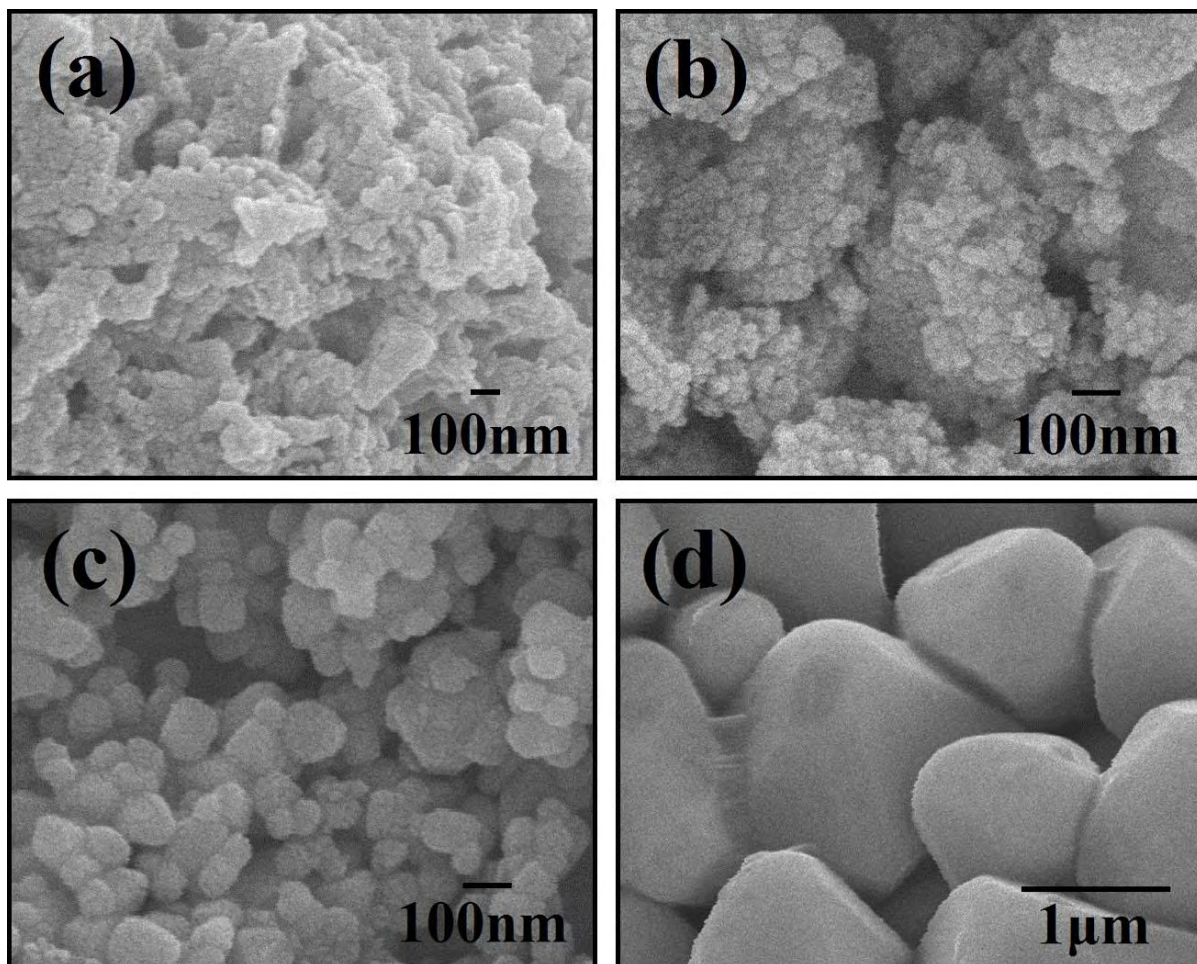


รูป 4.38 FTIR spectrum ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4)
ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:4)

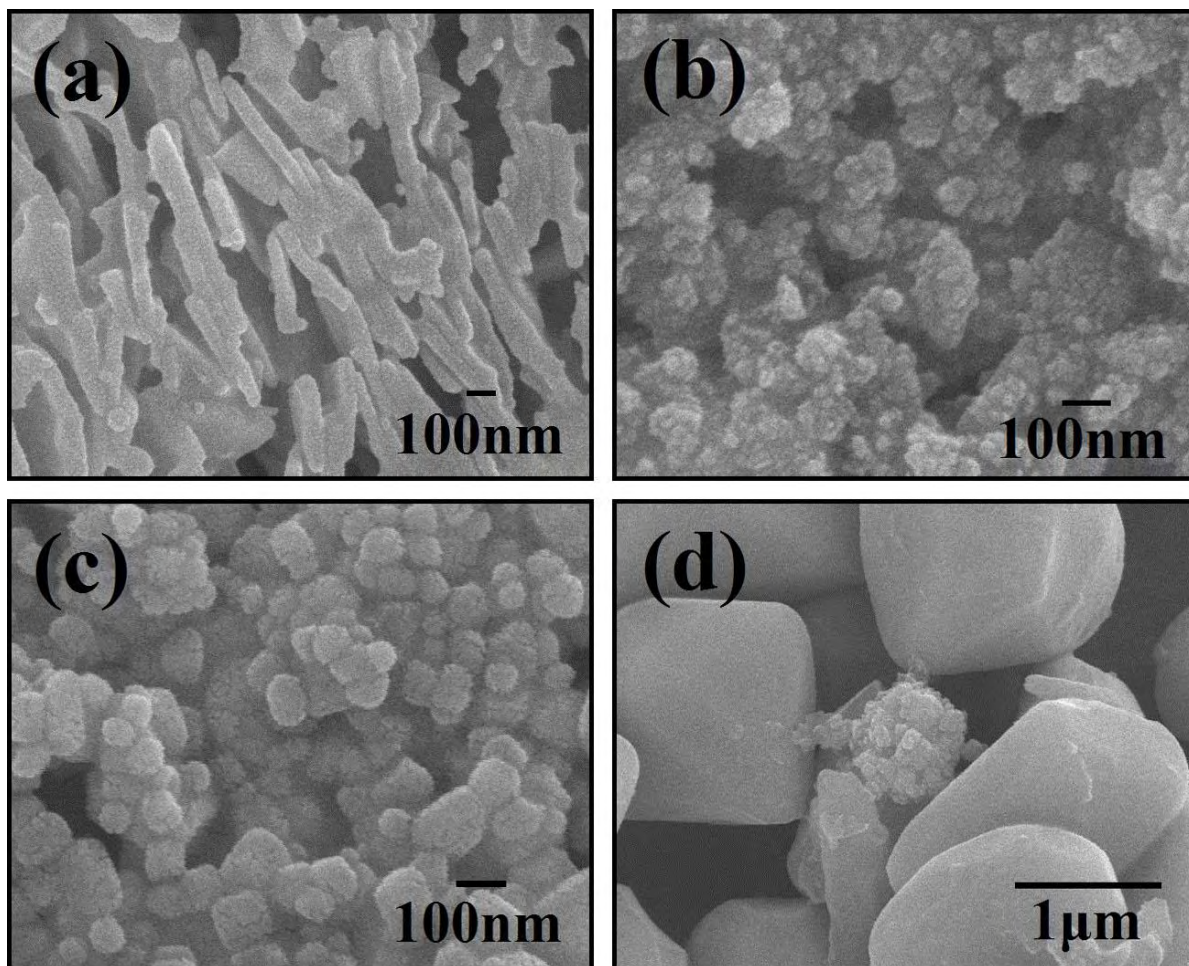
จากการนำผงแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล โดยใช้อัตราส่วนระหว่างโมลโลหะทั้งหมด : โมลกรดทาร์ทริก = 1:1, 1:2, 1:3 และ 1:4 ทั้งก่อนถูกเผาและหลังถูกเผาที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ มาตรวจสอบลักษณะของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดง ดังรูป 4.39-4.42 พบว่าสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตตที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะคล้ายกับทรงกลม (spherical) และขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิสูงเป็นการเพิ่มพลังงานพื้นผิว (surface energy) ให้กับอนุภาค อนุภาคจึงเกิดการเกาะกลุ่ม (aggregation) เพื่อลดพลังงานพื้นผิว ทำให้ขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผา



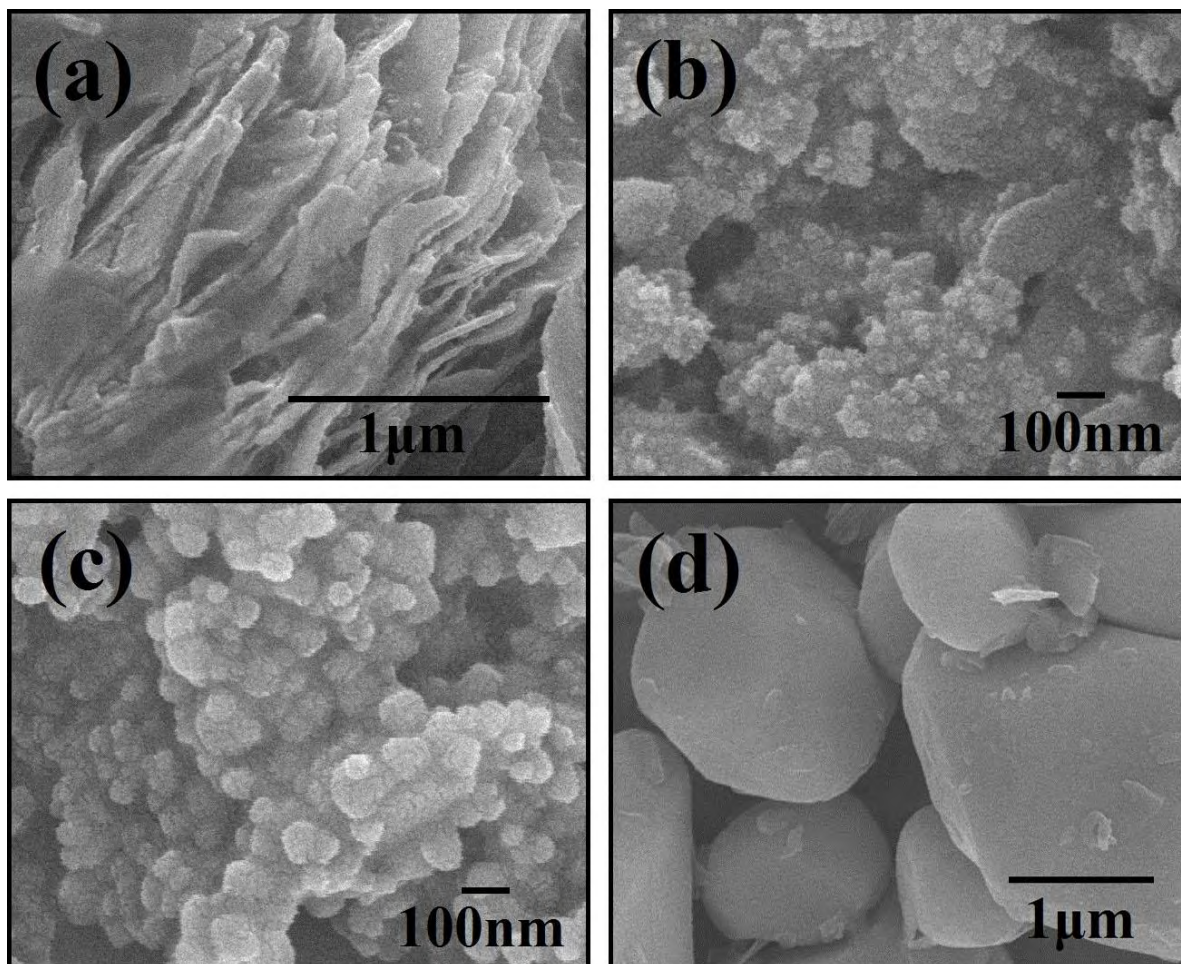
รูป 4.39 SEM images ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:1)



รูป 4.40 SEM images ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4)
ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:2)

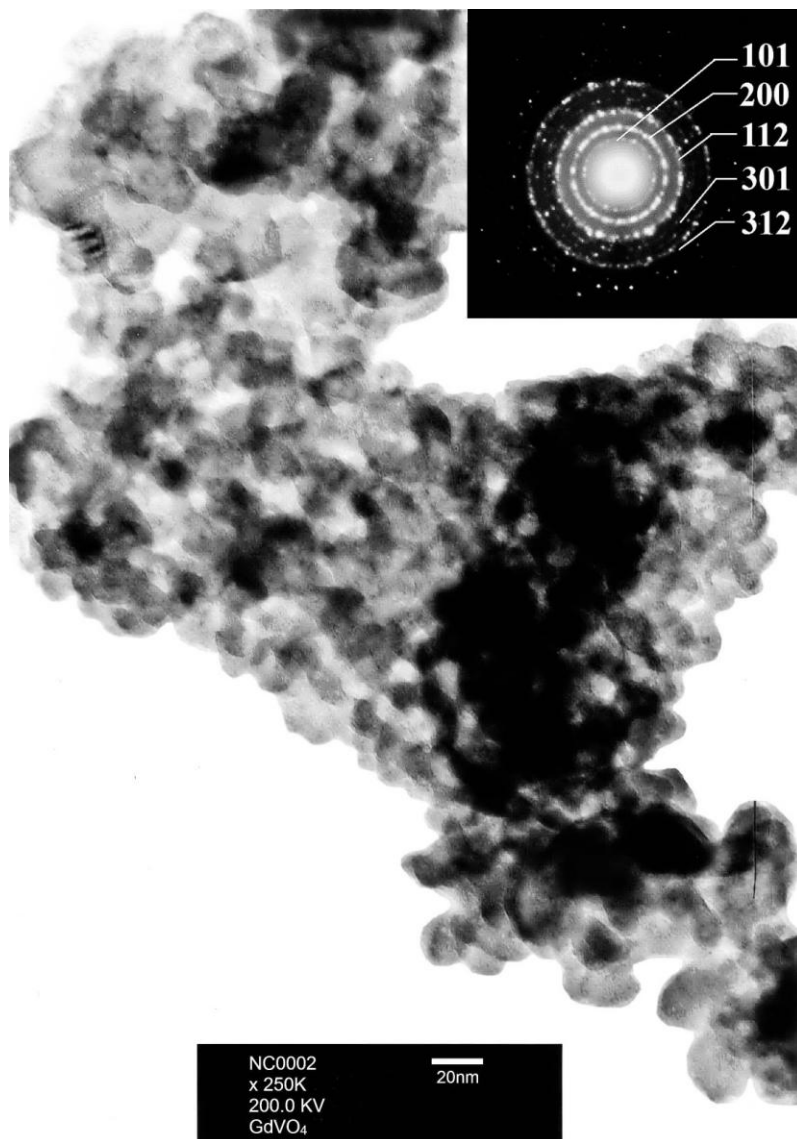


รูป 4.41 SEM images ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4)
 ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:3)

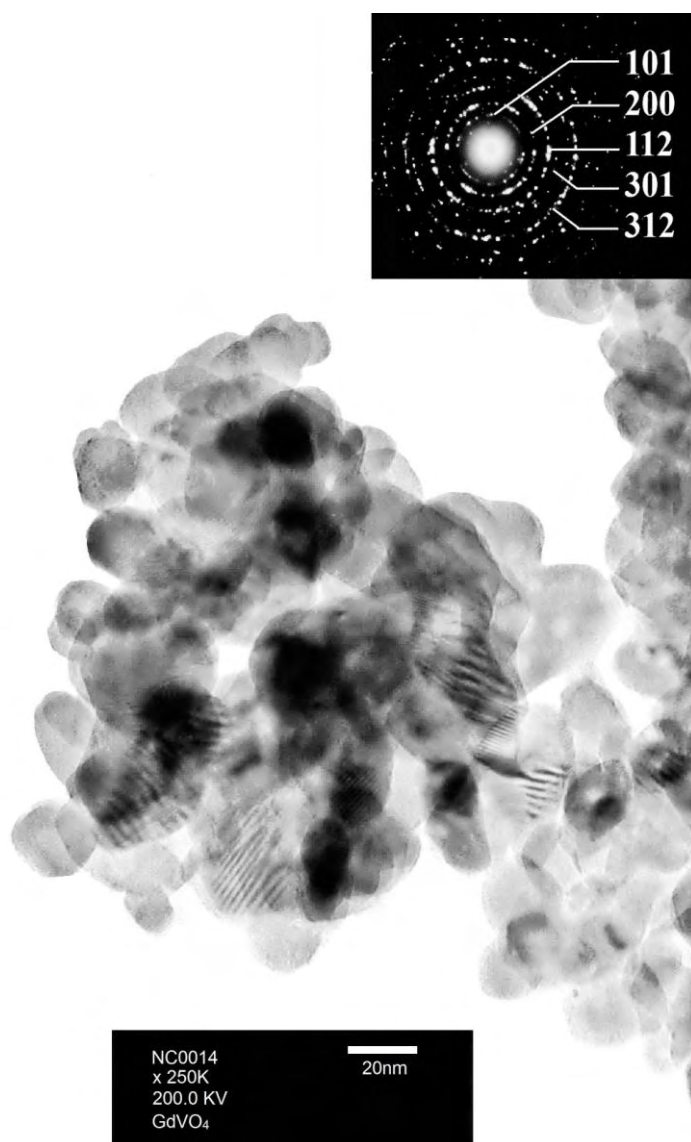


รูป 4.42 SEM images ของสารประกอบแกโดลิเนียมวานาเตต (GdVO_4)
ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:4)

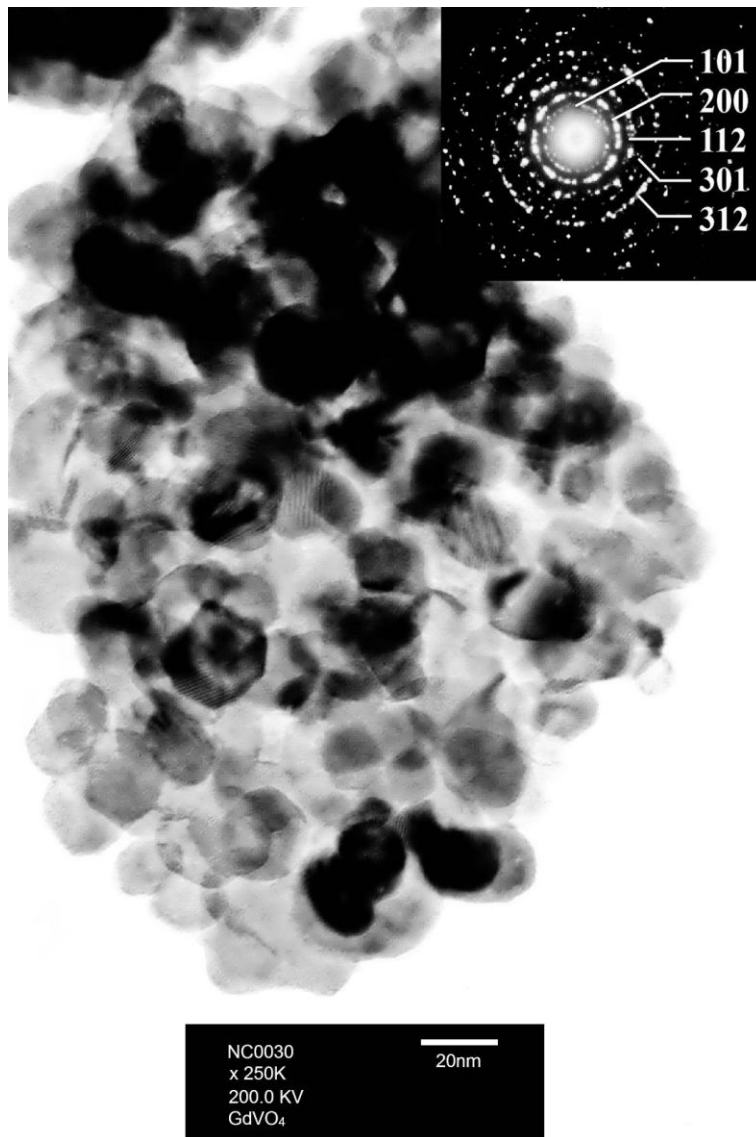
ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) ของอนุภาคนาโนแกโดลิเนียมวานาเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้จากกระบวนการซอล-เจล โดยใช้อัตราส่วนระหว่างโมลโลหะทั้งหมด : โมลกรดทาร์ทาริก = 1:1, 1:2, 1:3 และ 1:4 ที่อุณหภูมิการเผา 500°C แสดงดังรูป 4.43-4.46 จากภาพจะเห็นว่าอนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลม เช่นเดียวกับผลจากการตรวจสอบลักษณะอนุภาค โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และมีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 20-40 นาโนเมตร ทั้งนี้ขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเมื่อโมลของกรดทาร์ทาริกมากขึ้น จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน เมื่อนำมาคำนวณหาระนาบของวงเปรียบเทียบกับ JCPDS file หมายเลข 00-17-0260 พบว่ามีความสอดคล้องกันกับผลของ XRD ระนาบที่ปรากฏ คือ (101) (200) (112) (301) และ (312) ซึ่งระนาบที่ปรากฏมีความเข้มสูง และไม่ปรากฏวงของระนาบสารประกอบอื่นๆ สามารถยืนยันได้ว่า อนุภาคนาโนแกโดลิเนียมวานาเตต (GdVO_4) ที่เตรียมได้นั้นมีความบริสุทธิ์และไม่มีสารมลทินอื่นปนอยู่



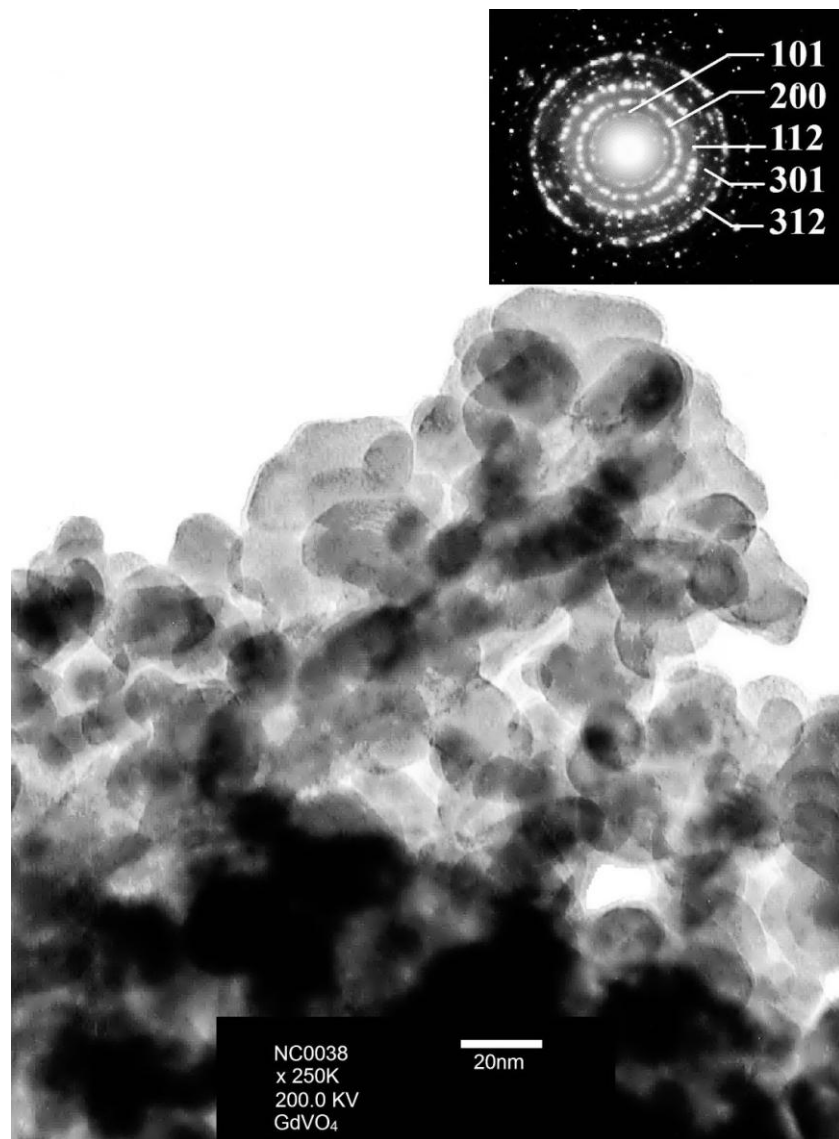
รูป 4.43 TEM image และ SAED ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4)
ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:1)



รูป 4.44 TEM image และ SAED ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO₄)
ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:2)



รูป 4.45 TEM image และ SAED ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4)
ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:3)



รูป 4.46 TEM image และ SAED ของสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4)
ที่เตรียมได้จากวิธีซอล-เจล (Metal:TA = 1:4)

บทที่ 5

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

5.1 สรุปการทดลองตอนที่ 1: การสังเคราะห์สารประกอบ Eu^{3+} doped YVO_4 ด้วยวิธีซอลเจล

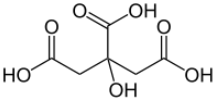
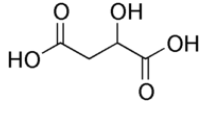
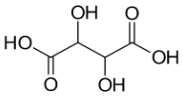
การทดลองตอนนี้ได้ทำการศึกษาถึงวิธีการสังเคราะห์ และการหา ลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน อิทเทรียมวาเนเตตเจือด้วยยูโรเปียมไอออน (Eu^{3+} -doped YVO_4) โดยทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 ได้โดยวิธีการทางเคมีเชิง สารละลาย โดยใช้ yttrium (III) nitrate hexahydrate ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ammonium metavanadate (NH_4VO_3), europium(III) nitrate pentahydrate ($\text{EuN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) เป็นสารตั้งต้น โดยมี citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), malic acid ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) และ tartaric acid ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) เป็นตัวจับ ไอออน และใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ $500^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$ นาน 3 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบหาลักษณะเฉพาะโดยเทคนิคต่างๆ พบว่า เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD เพื่อหาโครงสร้างและตรวจสอบความเป็นผลึกของสารที่สังเคราะห์ได้ พบว่า อนุภาคนาโนมีการเผาที่ 500°C , 600°C และ 700°C อนุภาคจะมีแนวโน้มความเป็นผลึก (crystallinity) สูงขึ้นตามลำดับ โดยแสดงถึงความเป็นผลึกสูงสุดที่อุณหภูมิ 700°C และมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตรงกับรูปแบบของ อิทเทรียมวาเนเตต JCPDS file หมายเลข 00-016-0250 จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่า $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ที่เผาที่ 700°C มีลักษณะเป็นอนุภาคนาโนขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ลักษณะคล้ายรูปทรงกลม โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาอนุภาคจะมีขนาดเพิ่มขึ้น และกรณีที่ใช้ตัวจับไอออนต่างกัน พบว่ามีผลต่อขนาดอนุภาคด้วย กล่าวคือ เมื่อใช้ citric acid, malic acid และ tartaric acid เป็นตัวจับไอออนและเผาที่ 700°C จะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 31, 29 และ 60 นาโนเมตร ตามลำดับ

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี พบว่า ปรากฏพีกอินฟราเรดสเปกตรัมที่สำคัญ 2 พีก คือ ที่ความยาวคลื่น 824 cm^{-1} เป็นสเปกตรัมของ V-O (จาก VO_4^{3-}) และที่ความยาวคลื่น 453 cm^{-1} เป็นสเปกตรัมของ Y(Eu)-O bonds โดยผลิตภัณฑ์ก่อนการเผาจะมีสารปนเปื้อนพวกคาร์บอกซิเลตที่เกิดจากตัวจับไอออนปนอยู่ และจะถูกกำจัดออกไปเมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้นและจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล ปรากฏพีกการดูดกลืนแสงแบบ blue shift กล่าวคือ เมื่อขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มลดลง จะปรากฏค่า band gap energy (E_g) ที่จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นโดยจะมีค่าประมาณ 5.63, 5.65 และ 5.62 eV เมื่อใช้ citric acid, malic acid และ tartaric acid เป็นตัวจับไอออน ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลมาจาก quantum size effect ของ nano-system [38]

จากผลการวิเคราะห์ข้างต้น สามารถสรุปได้ว่า อนุภาคนาโนที่ใช้ในการแคลไซน์นี้มีผลต่อขนาดของอนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 กล่าวคือ ถ้าเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นขนาดของ

อนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 จะใหญ่ขึ้น เนื่องจากอนุภาคที่กระจายตัวอยู่เมื่อได้รับอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะทำให้มีพลังงานพื้นผิวมากขึ้น และการที่อนุภาคมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากขึ้นเมื่อได้รับพลังงานมากเกินไปจึงไม่เสถียร เพื่อให้เกิดความเสถียรอนุภาคจึงเข้าใกล้กันและเกาะกัน เพื่อที่จะลดพื้นที่ผิวสัมผัสให้น้อยลงเพื่อให้ระดับพลังงานต่ำลง ดังนั้นอนุภาคจึงมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น ส่งผลทำให้ความเป็นผลึกสูงขึ้นด้วยเช่นกัน โดยที่เมื่อใช้ tartaric acid จะเกิดอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ที่สุด และจะลดลงเมื่อใช้ citric acid และ malic acid ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากความแตกต่างสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวจับไอออนทั้ง 3 ชนิด ดังตาราง 5.1 เช่น จุดหลอมเหลว, โครงสร้าง, จำนวนของหมู่คาร์บอกซิเลต หรือหมู่ไฮดรอกซิล เป็นต้น

ตาราง 5.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวจับไอออน [39]

carboxylic acid properties	citric acid	malic acid	tartaric acid
molecular formula	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$
molecular weight (g/mole)	192.12	134.09	150.09
melting point ($^{\circ}\text{C}$)	154	131-133	168-170
structure			

ในการทดลองตอนนี้อุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนอิทเทรียมาเนเตตเจือด้วยยูโรเปียมไอออน ให้มีความบริสุทธิ์และมีความเป็นผลึกสูง คือที่อุณหภูมิมากกว่า 700°C เป็นต้นไป

5.2 สรุปการทดลองตอนที่ 2: การสังเคราะห์สารประกอบ Eu^{3+} doped YVO_4 ด้วยวิธีซอลโวเทอร์มอล

การทดลองตอนนี้ได้ทำการศึกษาถึงวิธีการสังเคราะห์ และ ลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนอิทเทรียมาเนเตตเจือด้วยยูโรเปียมไอออน (Eu^{3+} -doped YVO_4) โดยทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโน Eu^{3+} -doped YVO_4 ได้โดยวิธีซอลโวเทอร์มอล โดยใช้ NH_4VO_3 , $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ 5% $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ละลายในตัวทำละลายผสมระหว่างน้ำและเมทานอล และปรับ pH = 3, 5, 6.5, 9, 11 จากนั้นนำเข้าสู่กระบวนการซอลโวเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบลักษณะเฉพาะโดยเทคนิคต่างๆ พบว่า สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่มีความบริสุทธิ์ มีโครงสร้างเป็นแบบ

tetragonal อนุภาคมีขนาดเล็กในระดับนาโน อนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่เตรียมได้ที่ pH 3 ก่อนทำการเผามีขนาดใหญ่ที่สุด เมื่อค่า pH ให้สูงขึ้น ขนาดของอนุภาคกลับมีแนวโน้มลดลง โดยที่ pH 11 อนุภาคมีขนาดเล็กที่สุด หลังจากผ่านการเผาที่ 1000°C อนุภาคที่ได้หลังเผามีความเป็นผลึกสูงขึ้นและมีขนาดใหญ่ขึ้นกว่าก่อนทำการเผา แต่อย่างไรก็ตามอนุภาคยังมีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร สิ่งนี้ชี้ให้เห็นว่าค่าความเป็นกรด-เบส มีอิทธิพลต่อขนาดอนุภาคของสารผลิตภัณฑ์ ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นภายใต้ pH 3, 6.5, และ 11 มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ $73.50 \text{ m}^2/\text{g}$ $104.87 \text{ m}^2/\text{g}$ และ $119.53 \text{ m}^2/\text{g}$ ตามลำดับ บ่งชี้ว่าอนุภาคที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก จะมีขนาดอนุภาคที่เล็ก ดังนั้น สามารถสรุปได้ว่าขนาดอนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่เตรียมได้ภายใต้สภาวะที่เป็นเบสจะมีขนาดเล็กกว่าที่เตรียมได้ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด นอกจากนี้อนุภาคนาโน Eu^{3+} doped YVO_4 ที่เตรียมได้ยังมีความเข้มของการเปล่งแสงที่ค่อนข้างสูงกว่าสารประกอบ $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ที่หาซื้อได้ตามบริษัทสารเคมีทั่วไปอีกด้วย

5.3 สรุปการทดลองตอนที่ 3: การสังเคราะห์สารประกอบ GdVO_4 ด้วยวิธีซอลเจล

อนุภาคนาโน GdVO_4 ที่เตรียมได้โดยกระบวนการ ซอล-เจล ซึ่งเป็นเทคนิคที่ง่าย สารที่ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดในระดับโมเลกุล และมีความบริสุทธิ์สูง ในการทดลอง ตอนนี้ได้ทำการเตรียม อนุภาคนาโน GdVO_4 โดยใช้กรดทาร์ทาริกเป็นตัวกลางในการเกิดสารประกอบคาร์บอกซิเลต แล้วทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาที่มีต่อสมบัติฐานวิทยาและขนาดของอนุภาคสาร จากนั้นจึงนำ ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ เพื่อหาลักษณะเฉพาะ

จากการสังเคราะห์แกโดลิเนียมวาเนเตต (GdVO_4) พบว่าผงผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นผงสีฟ้า และหลังจากเผากำจัดโครงข่ายสายโซ่ของสารประกอบคาร์บอกซิเลตแล้วผงที่ได้จะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ปรากฏว่าสามารถเกิดสารประกอบ GdVO_4 ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 500°C , 600°C และ 700°C จากการวิเคราะห์โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) พบว่าผลิตภัณฑ์ก่อนการเผามีสารประกอบพวกคาร์บอกซิเลตปนอยู่ ซึ่งจะสลายไปหลังจากการเผาที่อยู่อุณหภูมิต่างๆ ได้เป็นสารประกอบ GdVO_4 ที่มีความบริสุทธิ์ เช่นเดียวกับผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จากผลการตรวจสอบหาลักษณะอนุภาคโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่าผง GdVO_4 ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะคล้ายกับทรงกลม (spherical) และมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผา โดยมีขนาดอยู่ในช่วง 35-100 นาโนเมตร ยกเว้น ที่อุณหภูมิการเผาที่ 700°C อนุภาคที่ได้จะมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร ในการตรวจสอบเชิงคุณภาพเพื่อศึกษาธาตุที่เป็นองค์ประกอบในอนุภาคนาโน GdVO_4 โดยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDX) สามารถยืนยันได้ว่าสารที่เตรียมได้ประกอบด้วยธาตุที่ควรพบในสารประกอบแกโดลิเนียมวาเนเตต และการวิเคราะห์โดยเทคนิคเทคนิคยูวี-วิสิ

เบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis) พบว่าค่า energy gap (E_g) จะมีแนวโน้มลดลง เมื่อขนาดของอนุภาคเพิ่มขึ้น เนื่องจากขนาดของอนุภาคนาโนแกโดลิเนียมวาเนเตตที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร จึงมีผลจากปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ (quantum confinement effect) ส่งผลการขยับเคลื่อนของสเปกตรัม (spectrum shift) และจากการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างโลหะกับโมลของกรดทาร์ทาริกที่มีต่อขนาดและลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโน $GdVO_4$ พบว่า อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเมื่อปริมาณของกรดทาร์ทาริกเพิ่มขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] H. Wu, H. Xu, Q. Su, T. Chen, M. Wu, "Size- and shape-tailored hydrothermal synthesis of YVO_4 crystals in ultra-wide pH range conditions", *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003) 1223-1228.
- [2] J. W. Chung, H.K. Yang, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong, J.S. Bae, K.H. Kim, "The dependence of temperature synthesis of $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticle phosphors by solvothermal method", *Curr. App. Phy.* 9 (2009) S222–S225.
- [3] G. Li, K. Chao, H. Peng, K. Chen, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of YVO_4 and $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ Nanobelts and Polyhedral Micron Crystals", 112(16) (2008) 6228-6231.
- [4] F. He, P. Yang, N. Niu, W. Wang, S. Gai, D. Wang, J. Lin "Hydrothermal synthesis and luminescent properties of $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Eu, Dy, and Sm) microspheres" *Journal of Colloid and Interface Science*, 343 (2010) 71-78.
- [5] F. Zheng, W. Wang, P. Yang, "GdVO₄:Ln³⁺ (Ln = Eu, Dy, and Sm) microstructures: solvothermal and luminescent properties", *Optoelectron Adv. Mat.* 5 (2011) 596-599.
- [6] H. Xin, L.Xia Lin, J. Hua Wu, B. Yan, "Hydrothermal synthesis and multi-color photoluminescence of $\text{GdVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Sm, Dy, Er) sub-micrometer phosphors", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 22 (2011) 1330-1334.
- [7] A. I. Zagumennyi, V. A. Mikhailov, V. I. Vlasov, A. Sirotkin, V. I. Podreshetnikov, Yu. L. Kalachev, Yu. D. Zavartsev, S. A. Kutovoi, I. A. Shcherbakov, *Laser Phys.* 13 (2003) 311-318.
- [8] X. Su, B. Yang, H. Huang, "In situ co-precipitation synthesis and luminescence of $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ microcrystalline phosphors derived from the assembly of hybrid precursors", *J. Alloys Compd.* 399 (2005) 251-255.
- [9] Mansur, Herman Sander "Quantum dots and nanocomposites", Wiley Interdisciplinary Reviews Nanomedicine and Nanobiotechnology, Vol.2, Iss.2, pp.113, 2010, ISSN: 19395116
- [10] <http://www.toplent.com/yvo4.htm> (Access 4/02/12)
- [11] <http://www.ultiquetcom.com/products/optics/yvo4.html> (Access 5/02/12)
- [12] <http://www.castech-us.com/yvo4.htm> (Access 3/02/12)
- [13] <http://journals.iucr.org/b/issues/1968/02/00/a06059/a06059.pdf> (Access 4/02/12)

- [14] <http://www.solgel.com/articles/Sept00/Huignard.htm> (Access 4/02/12)
- [15] <http://bananacom.igetweb.com/?mo=3&art=406477> (Access 15/08/11)
- [16] G.L. Miessler, D.A. Tarr, "Inorganic Chemistry", 3th edition, Pearson Education, Inc., USA, 2004.
- [17] S. Mahapatra, A. Ramanan, "Hydrothermal synthesis and structural study of lanthanide orthovanadates, LnVO_4 (Ln = Sm, Gd, Dy and Ho)", *Journal of Alloys and Compounds*, 395 (2005) 149–153.
- [18] T. Tojo, Q. Zhang, F. Saito, "Mechanochemical synthesis of rare earth orthovanadates from R_2O_3 (R = rare earth elements) and V_2O_5 powders", *Journal of Alloys and Compounds*, 427 (2007) 219-222.
- [19] G. Herrera, E. Chavira, J. Jimenez-Mier, L. Baños, "Synthesis and structural characterization of YVO_4 prepared by sol–gel acrylamide polymerization and solid state reaction methods", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 46 (2008) 1-10.
- [20] Z. Xia, D. Chen, M. Yang, T. Ying, "Synthesis and luminescence properties of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} phosphor with enhanced photoluminescence by Bi^{3+} doping", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71 (2010) 175-180.
- [21] Y. S. Chang, F. M. Huang, Y. Y. Tsai, L. G. Teoh, "Synthesis and photoluminescent properties of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nano-crystal phosphor prepared by Pechini process" *Journal of Luminescence*, 129 (2009) 1181–1185.
- [22] H. Zhang, M. Lü, Z. Xiu, G. Zhou, S. Wang, Y. Zhou, S. Wang, "Influence of processing condition on the luminescence of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles", *Materials Science and Engineering*, 130 (2006) 151-157.
- [23] Y. Kuisheng, Z. Fang, W. Rina, L. Hansheng, Z. Xiyan, "Upconversion Luminescent Properties of $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} Nano-Powder by Sol-Gel Method", *Journal of Rare Earths*, 24 (2006) 162-166.
- [24] B. K. Grandhe, V. R. Bandi, K. Jang, S. Ramaprabhu, H. S. Lee, D. S. Shin, S. S. Yi, J. H. Jeong, "Multi wall carbon nanotubes assisted synthesis of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanocomposites for display device applications", *Composites: Part B*, 2011.
- [25] T. Tojo, Q. Zhang, F. Saito, "Mechanochemical synthesis of rare earth orthovanadates from R_2O_3 (R = rare earth elements) and V_2O_5 powders", *Journal of Alloys and Compounds* 427 (2007) 219-222.

- [26] F. Zheng, W. Wang, P. Yang, "GdVO₄:Ln³⁺ (Ln = Eu, Dy, and Sm) microstructures: solvothermal and luminescent properties", *Optoelectron Adv. Mat.* 5 (2011) 596-599.
- [27] X. Li, M. Yu, Z. Hou, G. Li, P. Ma, "One-dimensional GdVO₄:Ln³⁺ (Ln = Eu, Dy, Sm) nanofibers : Electrospinning preparation and luminescence properties", *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 141-148.
- [28] G. Li, Z. Wang, M. Yu, Z. Quan, J. Lin, "Fabrication and optical properties of core-shell structured spherical SiO₂@GdVO₄:Eu³⁺ phosphors via sol-gel process", *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2698-2706.
- [29] M. Yu, J. Lin, Y.H. Zhou, M.L. Pang, X.M. Han, S.B. Wang, "Luminescence properties of RP_{1-x}V_xO₄ : A (R = Y, Gd, La; A = Sm³⁺, Er³⁺ x = 0, 0.5, 1) thin films prepared by Pechini sol-gel process", *Thin Solid Films.* 444 (2003) 245-253.
- [30] K. Byrappa, C.K. Chandrashekar, B. Basavalingu, K.M. LokanathaRai, S. Ananda, M. Yoshimura, "Growth, morphology and mechanism of rare earth vanadate crystals under mild hydrothermal conditions", *J. Cryst. Growth.* 306 (2007) 94-101.
- [31] S. Mahapatra, A. Ramanan, "Hydrothermal synthesis and structural study of lanthanide orthovanadates, LnVO₄ (Ln = Sm, Gd, Dy and Ho)", *J. Alloys Compd.* 395 (2005) 149-153.
- [32] J.W. Chung, H.K. Yang, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong, J.S. Bae, K.H. Kim, "The dependence of temperature synthesis of GdVO₄:Eu³⁺ nanoparticle phosphors by solvothermal method", *Curr. App. Phy.* 9 (2009) S222-S225.
- [33] Mansur, Herman Sander "Quantum dots and nanocomposites", Wiley Interdisciplinary Reviews Nanomedicine and Nanobiotechnology, Vol.2, Iss.2, pp.113, 2010, ISSN: 19395116.
- [34] Y. Wang, Y. Zuo, and H. Gao, "Luminescence Properties of Nanocrystalline YVO₄:Eu³⁺ under UV and VUV Excitation," *Mater. Res. Bull.*, 41 2147-2153 (2006).
- [35] A. Huignard, T. Gacoin, and J. P. Boilot, "Synthesis and Luminescence Properties of Colloidal YVO₄:Eu Phosphors," *Chem. Mater.*, 12 1090-1094 (2000).
- [36] J.W. Chung, H.K. Yang, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong, J.S. Bae, K.H. Kim, "The dependence of temperature synthesis of GdVO₄:Eu³⁺ nanoparticle phosphors by solvothermal method", *Curr. App. Phy.* 9 (2009) S222-S225.

- [37] S. Mahapatra, A. Ramanan, "Hydrothermal synthesis and structural study of lanthanide orthovanadates, LnVO_4 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ and Ho)", *J. Alloys Compd.* 395 (2005) 149–153.
- [38] Mansur, Herman Sander "Quantum dots and nanocomposites", Wiley Interdisciplinary Reviews Nanomedicine and Nanobiotechnology, Vol.2, Iss.2, pp.113, 2010, ISSN: 19395116.
- [39] J. G. Speight, "Lange's Handbook of Chemistry", 16th ed., The McGraw-Hill Companies, Inc., New York 2005.
- [40] Powder Diffract. File, JCPDS-ICDD, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073-3273, U.S.A. 2001.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก The Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) ของ
สารประกอบอิตเทรียมวาเนเดต (YVO_4) [40]

Name and formula

Reference code:	00-016-0250
PDF index name:	Yttrium Vanadium Oxide
Empirical formula:	O_4VY
Chemical formula:	YVO_4

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I41/amd
Space group number:	141
a (?):	7.1230
b (?):	7.1230
c (?):	6.2910
Alpha (?):	90.0000
Beta (?):	90.0000
Gamma (?):	90.0000

Calculated density (g/cm^3):	4.24
Measured density (g/cm^3):	4.21
Volume of cell (10^6 pm^3):	319.19
Z:	4.00
RIR:	-

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Inorganic
Quality:	Star (S)

Comments

Deleted by:

Deleted: see 17-341.

References

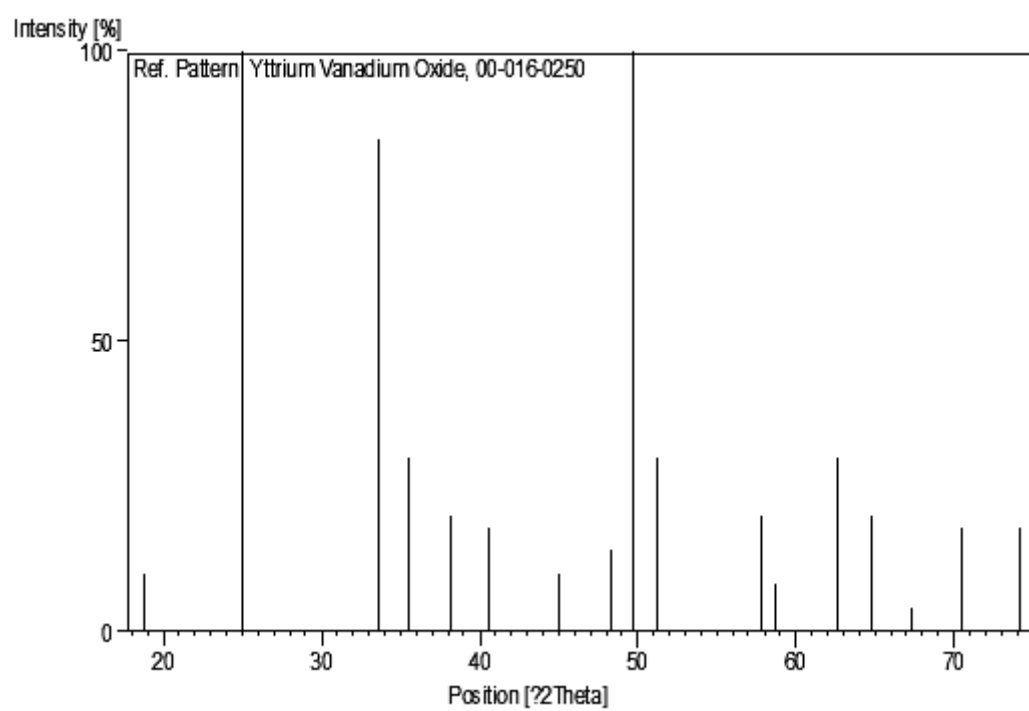
Primary reference:

Schwarz., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **322**, 143, (1963)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	4.72000	18.785	10.0
2	2	0	0	3.56000	24.993	100.0
3	1	1	2	2.66700	33.575	85.0
4	2	2	0	2.52100	35.583	30.0
5	2	0	2	2.35700	38.150	120.0
6	3	0	1	2.22300	40.548	18.0
7	1	0	3	2.01100	45.045	10.0
8	3	2	1	1.88400	48.267	14.0
9	3	1	2	1.83200	49.728	100.0
10	4	0	0	1.78000	51.285	30.0
11	4	2	0	1.59400	57.796	20.0
12	0	0	4	1.57300	58.642	8.0
13	3	3	2	1.48200	62.634	30.0
14	3	2	3	1.43800	64.779	20.0
15	4	3	1	1.38900	67.362	4.0
16	2	2	4	1.33400	70.541	18.0
17	5	1	2	1.27700	74.200	18.0

Stick Pattern



ภาคผนวก ข The Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) ของ
แกโดลิเนียมวานาเดต (GdVO_4)

Name and formula

Reference code:	00-017-0260
PDF index name:	Gadolinium Vanadium Oxide
Empirical formula:	GdVO_4
Chemical formula:	GdVO_4

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I41/amd
Space group number:	141
a (?):	7.2126
b (?):	7.2126
c (?):	6.3483
Alpha (?):	90.0000
Beta (?):	90.0000
Gamma (?):	90.0000
Calculated density (g/cm^3):	5.47
Volume of cell (10^6 pm^3):	330.25
Z:	4.00
RIR:	3.10

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic NBS pattern
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Gray-yellow
Sample preparation:	A mixture of $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ and V_2O_5 was heated at 800 C for 15 minutes.

Analysis: Spectrographic analysis: 0.01 to 0.1% Si; 0.001 to 0.01% Al, Cu, and Fe as impurities.

References

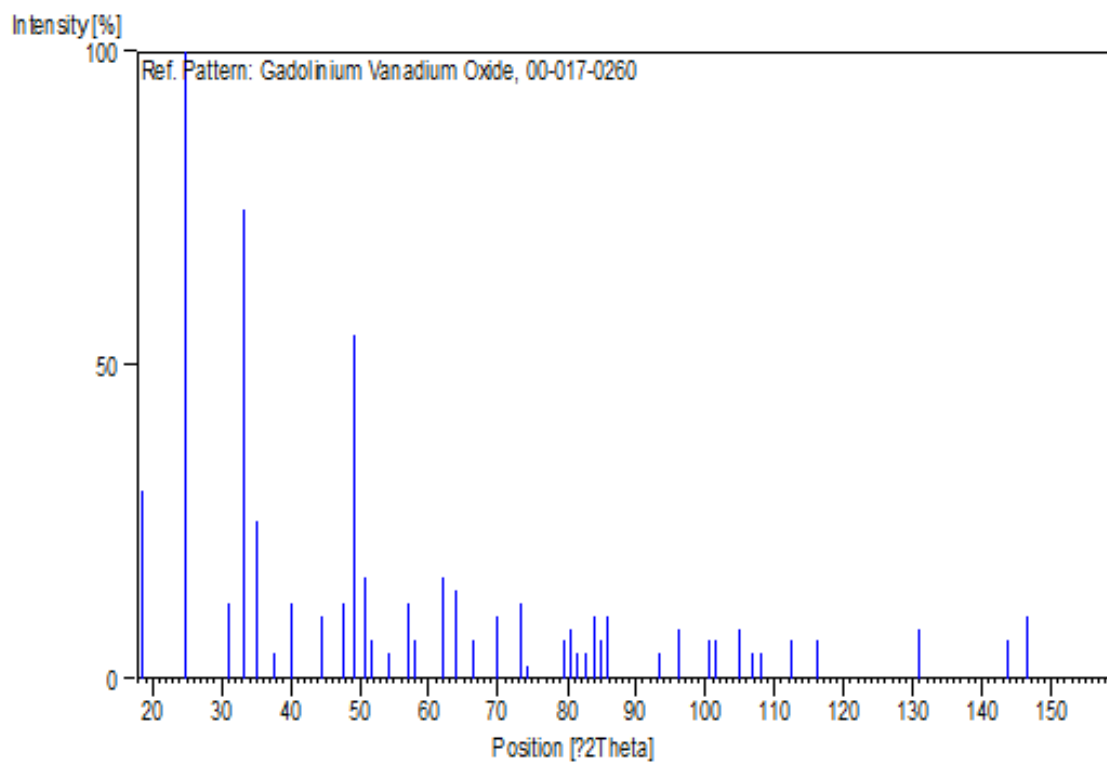
Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 5, 30, (1967)*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	4.76600	18.602	30.0
2	2	0	0	3.60600	24.669	100.0
3	2	1	1	2.87400	31.093	12.0
4	1	1	2	2.69400	33.229	75.0
5	2	2	0	2.55100	35.151	25.0
6	2	0	2	2.38300	37.719	4.0
7	3	0	1	2.24820	40.074	12.0
8	1	0	3	2.03030	44.593	10.0
9	3	2	1	1.90830	47.614	12.0
10	3	1	2	1.85200	49.156	55.0
11	4	0	0	1.80300	50.584	16.0
12	2	1	3	1.76940	51.615	6.0
13	4	1	1	1.68650	54.355	4.0
14	4	2	0	1.61270	57.064	12.0
15	0	0	4	1.58760	58.051	6.0
16	3	3	2	1.49860	61.863	16.0
17	2	0	4	1.45270	64.045	14.0
18	4	3	1	1.40670	66.404	6.0
19	2	2	4	1.34760	69.725	10.0
20	5	1	2	1.29220	73.184	12.0
21	4	4	0	1.27500	74.336	2.0
22	6	0	0	1.20200	79.710	6.0
23	4	0	4	1.19150	80.556	8.0
24	2	1	5	1.18130	81.397	4.0
25	6	1	1	1.16560	82.731	4.0
26	5	3	2	1.15270	83.865	10.0

27	6	2	0	1.14040	84.980	6.0
28	4	2	4	1.13130	85.828	10.0
29	6	3	1	1.06020	93.198	4.0
30	1	1	6	1.03610	96.054	8.0
31	6	4	0	1.00040	100.706	6.0
32	5	4	3	0.99420	101.573	6.0
33	5	5	2	0.97110	104.976	8.0
34	3	1	6	0.95990	106.735	4.0
35	4	3	5	0.95310	107.842	4.0
36	6	2	4	0.92610	112.561	6.0
37	7	3	2	0.90770	116.126	6.0
38	5	1	6	0.84720	130.798	8.0
39	7	5	2	0.81070	143.671	6.0
40	5	3	6	0.80400	146.705	10.0
41	8	3	3	0.78400	158.546	6.0

Stick Pattern



ภาคผนวก ค Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

งานวิจัยนี้กำลังอยู่ในระหว่างเตรียมผลงานเพื่อการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ อย่างไรก็ตาม ส่วนหนึ่งของงานวิจัยนี้ ได้ถูกนำเสนอต่อที่ประชุมวิชาการนานาชาติ “Pure and Applied Chemistry International Conference 2012 (PACCON 2012)” ในระหว่างวันที่ 11 - 13 มกราคม 2555 เรื่อง “Synthesis of $GdVO_4$ Nanoparticles by a Sol-gel Method using Tartaric Acid as a Chelating Agent. และได้รับการตีพิมพ์ในวารสารงานประชุม ดังรายละเอียดต่อไปนี้