

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 จากการวิเคราะห์ผลึกพันธ์ด้วยฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) ปรากฏพีคของการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดของ 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 ผลึกพันธ์ที่เตรียมได้ คือ อนุภาคนาโน YVO_4 มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล และมี lattice parameter คือ $a = b = 7.0570$ และ $c = 6.2562$ นาโนเมตร ทั้งนี้ความเป็นผลึกและขนาดของอนุภาคจะเพิ่มขึ้นเมื่อให้อุณหภูมิในการเผาสูงขึ้น อย่างไรก็ตามขนาดของอนุภาคยังคงอยู่ในระดับนาโนเมตรโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 30 ถึง 60 นาโนเมตร ดังนั้นจึงเลือกผลึกพันธ์ที่ถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มาวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible spectroscopy) พบว่าผลึกพันธ์ที่เตรียมด้วยกรดมาลิกจะมีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด ส่วนผลึกพันธ์ที่เตรียมด้วยกรดทาร์ทาริกนั้นจะมีขนาดอนุภาคใหญ่ที่สุด 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 ภายหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส พบว่าความเข้มของการเปล่งแสงสีเดงนั้นสูงขึ้น โดยที่รูปร่างของอนุภาคทรงกลมที่ได้จากการเตรียมในสารละลายกรดยังคงมีรูปร่างดั้งเดิม ในขณะที่อนุภาคทรงกลมที่ได้จากการเตรียมในสารละลายเบส มีรูปร่างเปลี่ยนไปเนื่องมาจากกระบวนการเผา

นอกจากนี้ ยังได้เตรียม อนุภาคนาโนแกโดลิเนียมวาเนเดต (GdVO_4) จากกระบวนการซอล-เจล โดยใช้กรดทาร์ทริกเป็นตัวจับไอออนแล้วทำการเผาที่อุณหภูมิ 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 จากการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างโลหะกับโมลของกรดทาร์ทริกที่มีต่อขนาดและลักษณะสัญญาณวิทยาของอนุภาคนาโน GdVO_4 พบว่า อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเมื่อปริมาณของกรดทาร์ทริกเพิ่มขึ้น

คำหลัก: ซอลเจล ซอลโวลเทอรัมอล อนุภาคนาโน อิทเทรียมวาเนเดตเจือด้วยยูโรเปียมไอออน แกโดลิเนียมวาเนเดต

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 ($500^\circ C$, $600^\circ C$ and $700^\circ C$) 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 $750-950\text{ cm}^{-1}$ and $450-460\text{ cm}^{-1}$ 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 $30-60\text{ nm}$ therefore the products calcined at $700^\circ C$ 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.

Eu³⁺-doped YVO₄ 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 Eu³⁺-doped YVO₄ 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 Eu³⁺-doped YVO₄ 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, GdVO₄ nanoparticles have been prepared by the sol-gel method using tartaric acid as chelating agent followed by calcinations at 500 °-700 °C for 3 h. The X-ray diffraction (XRD) patterns indicate that pure GdVO₄ 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 VO₄³⁻ stretching in the 750-950 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 °-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 GdVO₄ nanoparticles was also studied.

Keywords : sol-gel, solvothermal, nanoparticles, Eu³⁺-doped YVO₄, GdVO₄