

Thesis Title Synthesis of Niobium-doped Zinc Oxide Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis and Their Applications

Author Miss Viruntachar Kruefu

Degree Doctor of Philosophy (Nanoscience and Nanotechnology)

Thesis Advisory Committee

Assoc. Prof. Dr. Sukon Phanichphant

Advisor

Assoc. Prof. Dr. Udom Sriyotha

Co-advisor

Assoc. Prof. Dr. Pisith Singjai

Co-advisor

ABSTRACT

Flame spray pyrolysis (FSP) was employed to synthesize pure ZnO and niobium-doped ZnO nanoparticles containing 0.10-3.00 mol% Nb. Precursor solutions of zinc naphthenate and niobium (V) ethoxide in toluene/methanol (70/30 vol%) were sprayed and combusted, resulting in crystalline and nanostructured particles. The crystalline phase, morphology and size of the nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD) and high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). The specific surface area of the nanoparticles was measured by nitrogen adsorption (BET analysis).

The ZnO nanoparticles were observed as particles having the clear spherical, hexagonal

and rod-like morphologies. The crystallite sizes of ZnO spherical and hexagonal particles were in the range of 5–20 nm. ZnO nanorods were found to be ranging from 5–20 nm in width and 20–40 nm in length. Average diameters of Nb particles/clusters deposited on ZnO were determined to be approximately 1.5 nm for 1.00 mol% Nb-doped ZnO nanoparticles. The optical properties of ZnO samples were evaluated in terms of UV-vis absorption spectra.

Bulk-heterojunction (BHJ) solar cells utilizing P3HT:PCBM composite doped with Nb-doped zinc oxide nanoparticles produced by FSP were fabricated. The devices loaded with and without Nb-doped ZnO nanoparticles were compared. It was found that Nb doping led to a slight increase in open circuit voltage and an increase in short circuit current that scaled with Nb concentration. Additional comparison was made between the device fabricated with 3.00 mol% Nb-doped ZnO and pure ZnO device. These also showed a similar open circuit voltage increased and an increasing in current when doped with Nb-doped zinc oxide nanoparticles concentration up to 30% by volume and then drops off at 33% Nb-doped ZnO nanoparticles by volume. The effect of co-solvent (1, 3, 5-trichlorobenzene; TCB) in chlorobenzene in the polymer solution was also investigated on the morphology and performance of a P3HT:PCBM and P3HT:PCBM:Nb-doped zinc oxide bulk-heterojunction solar cells. The device efficiency was improved due to a good quality of the thin film nanostructure and annealing time.

The effect of 0.25, 0.50 and 1.00 mol% Nb doping concentration on gas sensing properties of pure ZnO based on the results from gas sensing test was discussed. After the sensing tests, the morphology and the cross-section of sensing film were analyzed by

SEM and EDS analyses. The sensor performance of spin coated ZnO thick film-based NO₂ sensor was enhanced by Nb-doping. ZnO nanoparticles doped with 0.50 mol% Nb exhibited an optimum NO₂ response of ~1640 and a very fast response time of 27s compared to pure ZnO sensing film at a NO₂ concentration in air of 4 ppm at 300°C. The low NO₂ detection limit of 0.50 mol% Nb-doped ZnO was found to be 0.1 ppm at 250°C. Furthermore the 0.50 mol% Nb-doped ZnO sensor films are highly sensitive to low NO₂ concentrations (4 ppm) at 350°C. The sensing films showed lower gas response to other gases: CO (1000 ppm), C₂H₅OH (1000 ppm) and acetone (1000 ppm) suggesting the specific use of 0.50 mol% Nb-doped ZnO sensing films are for selective detection of these four gases.

High surface area of pure ZnO and Nb-doped ZnO nanoparticles containing 0.25, 0.50 and 1.00 mol% Nb were also investigated for the photocatalytic activities. The photocatalytic mineralization of ethanol, methanol, sucrose and glucose were investigated using pure ZnO and Nb-doped ZnO nanoparticles as photocatalysts in aqueous solutions under UVA irradiation. It was found that the rate of 50% mineralization of ethanol by 0.50 mol% Nb-doped ZnO was higher than that of pure ZnO, indicating an enhanced photocatalytic performance of ZnO by doping with an optimum amount of Nb.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยในโอเบียม โดยเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส และการประยุกต์	
ผู้เขียน	นางสาววิรัชชา เครือฟู	
ปริญญา	วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วิทยาศาสตรนาโนและเทคโนโลยีนาโน)	
คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ. ดร. สุคนธ์ พานิชพันธ์	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
	รศ. ดร. อุดม ศรีโยธา	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
	รศ. ดร. พิธิษฐ์ สิงห์ใจ	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

วิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสนำมาใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์และอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยในโอเบียม ในอัตราส่วนการเจือร้อยละ 0.10 ถึง 3.00 โดยโมลสารละลายตั้งต้นของ ซิงก์แนฟทีเนต และในโอเบียมเอทอกไซด์ ในโทลูอีน/เมทานอล (70/30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) ได้รับการพ่นฝอยและเผาไหม้ เป็นผลให้เกิดอนุภาคที่มีความเป็นผลึก และมีโครงสร้างในระดับนาโน ทำการศึกษาโครงสร้างของผลึก, ลักษณะพื้นฐานวิทยา และขนาดของอนุภาคโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านความ

ละเอียดสูง การวัดค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคโดยหลักการดูดซับแก๊สไนโตรเจน พบว่าอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ มีรูปร่างแบบทรงกลม แบบทรงหกเหลี่ยม และแบบแท่ง อย่างชัดเจน ขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบทรงกลม และแบบเสกซะ โคนอล อยู่ในช่วง 5–20 นาโนเมตร สำหรับอนุภาคนาโนมีรูปร่างแบบแท่งมีความกว้างอยู่ในช่วง 5–20 นาโนเมตร และมีความยาวอยู่ในช่วง 20–40 นาโนเมตร ขนาดของอนุภาคในไอเบียมที่อยู่บนผิวของซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยในไอเบียมร้อยละ 1.00 โดยโมล มีขนาดประมาณ 1.5 นาโนเมตร คุณสมบัติเชิงแสงของซิงก์ออกไซด์ถูกศึกษาจากเส้นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ต

เซลล์แสงอาทิตย์แบบไฮบริดที่ใช้วัสดุผสมระหว่าง พอลิ 3-เฮกซิลไทโอฟีน และพีนิลบิวทีริก แอซิดเมทิลเอสเทอร์ผสมด้วยอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยในไอเบียมที่สังเคราะห์โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสได้รับการประดิษฐ์ขึ้น ได้ทำการเปรียบเทียบเมื่อผสมและไม่ผสมด้วยอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยในไอเบียม พบว่าการเจือด้วยในไอเบียมเป็นผลทำให้ค่าความต่างศักย์วงจรเปิด และค่ากระแสวงจรรันมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณใน ไอเบียมที่เพิ่มขึ้น และจากการเปรียบเทียบเซลล์แสงอาทิตย์แบบไฮบริดที่ผสมด้วยอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยในไอเบียมร้อยละ 3.00 โดยโมล และอนุภาคซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์ จากผลการทดลองนี้ทำให้ได้ค่าความต่างศักย์วงจรเปิด และค่ากระแสวงจรรันมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อผสมด้วยอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยในไอเบียมร้อยละ 3.00 โดยโมล ในปริมาณร้อยละ 30 โดยปริมาตร และค่าเหล่านี้ได้ลดลงเมื่อผสมในปริมาณร้อยละ 33 โดยปริมาตร นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาผลของตัวทำละลายร่วม (1,3,5 ไตรคลอโรเบนซีน) ที่ผสมกับคลอโรเบนซีนในสารละลาย พอลิเมอร์ ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบไฮบริดระหว่างพอลิ 3-เฮกซิลไทโอฟีน และพีนิลบิวทีริกแอซิดเมทิลเอสเทอร์ผสมด้วยอนุภาคซิงก์

ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม และไม่ได้ผสมด้วยอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมได้รับการวิเคราะห์ ส่วนประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ได้รับการปรับปรุงให้ดีขึ้นจากโครงสร้างขนาดนาโนของฟิล์มและเวลาในการอบอ่อน

ได้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นจากการเจือไนโอเบียมในอัตราส่วนร้อยละ 0.25, 0.50 และ 1.00 โดยโมล ต่อคุณสมบัติของการเป็นตัวตรวจจับแก๊สของซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์ โดยได้ทำการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และความหนาของฟิล์มที่ใช้หลังจากการทดสอบสภาพไวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และวิเคราะห์การกระจายตัวของรังสีเอ็กซ์ การทำงานของเซ็นเซอร์ฟิล์มหนาซิงก์ออกไซด์ที่ได้รับการเตรียมโดยการเคลือบแบบการสัมผัสแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม หนึ่งอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมร้อยละ 0.50 โดยโมลแสดงค่าการตอบสนองต่อแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์สูงสุด โดยมีค่าการตอบสนองเท่ากับ 1640 โดยประมาณ และให้ค่าเวลาในการตอบสนองที่รวดเร็ว ประมาณ 27 วินาที เมื่อเปรียบเทียบกับเซ็นเซอร์ฟิล์มหนาของซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์ เมื่อทดสอบที่ความเข้มข้นของแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ในอากาศที่ความเข้มข้นเท่ากับ 4 ส่วนในหนึ่งล้านส่วน ณ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยขีดจำกัดต่ำสุดของเซ็นเซอร์ฟิล์มหนาซิงก์ออกไซด์ที่สามารถตรวจวัดแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ได้คือ 0.1 ส่วนในหนึ่งล้านส่วนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส นอกจากนี้เซ็นเซอร์ฟิล์มหนาซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมร้อยละ 0.50 โดยโมล ให้ค่าสภาพไวที่สูงที่สุดต่อแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ (4 ส่วนในหนึ่งล้านส่วน) ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และแสดงค่าการตอบสนองที่ต่ำต่อแก๊สอื่นๆ เช่นคาร์บอนไดออกไซด์ (1000 ส่วนในหนึ่งล้านส่วน) เอทานอล (1000 ส่วนในหนึ่งล้านส่วน) และอะซิโตน (1000 ส่วนในหนึ่งล้านส่วน) แสดงให้เห็นว่า เซ็นเซอร์ฟิล์มหนา

ซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมร้อยละ 0.50 โดยโมล มีการคัดสรรจำเพาะเมื่อทำการวัดค่าตอบสนองที่มีแก๊สทั้ง 4 ชนิดพร้อมกัน

ได้ทำการศึกษาความสามารถในการเป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ในอัตราส่วนการเจือร้อยละ 0.25, 0.50, และ 1.0 โดยโมล จากการศึกษาโดยการย่อยสลาย เอทานอล เมทานอล ซูโครส และกลูโคส โดยใช้อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายผสม ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณการเจือไนโอเบียมร้อยละ 0.50 โดยโมล สามารถย่อยสลายเอทานอล ได้ดีกว่าซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์ ซึ่งผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของไนโอเบียมที่เจือบนอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ทำให้ความสามารถในการเป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตดีกว่าใช้อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์