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

Author Mr. Chawarat Siriwong

Degree Doctor of Philosophy (Nanoscience and Nanotechnology)

Thesis Advisory Committee

Assoc. Prof. Dr. Sukon Phanichphant	Chairperson
Assoc. Prof. Dr. Udom Sriyotha	Member
Assoc. Prof. Dr. Pisith Singjai	Member

ABSTRACT

WO_3-doped ZnO nanoparticles containing 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 3.0 and 5.0 mol% of WO_3 were successfully synthesized by Flame Spray Pyrolysis (FSP) from zinc naphthenate and tungsten ethoxide precursors under 5/5 (precursor/oxygen) flame condition. The crystalline phase, morphology and size of undoped ZnO and WO_3-doped ZnO prepared by FSP were observed by XRD, BET, TEM and SEM. The XRD patterns showed that the nanoparticles had the hexagonal phase of ZnO with the JCPDS file No.89-0510. The TEM image showed nanoparticles having clear spherical, hexagonal and rod-like

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

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 5-10 nm in width and 10-25 nm in length. The W compositions of the ZnO samples were verified by EDS mode. In this research, these nanoparticles were applied in photocatalytic, gas sensing and photovoltaic applications.

There are three applications of WO_3-doped ZnO nanoparticles in this study as: photocatalysts, gas sensors and solar cells. The photocatalytic activity of WO_3-doped ZnO nanoparticles containing 0.25, 0.50, 0.75 and 1.0 mol% were investigated by UV-induced degradation of methanol, glucose and sucrose in aqueous solution in the photocatalytic reactor. The results showed that the appropriate amount of WO_3 loading could greatly enhance the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for degrading methanol, glucose and sucrose. The optimized amount of WO_3 loading was 0.50 mol% in methanol, glucose and sucrose. This is consistent with WO_3 particles acting to trap photoinduced electrons, retarding the electron–hole recombination process, and thereby, promoting the photocatalytic activity.

The gas sensors based on WO_3-doped ZnO nanoparticles containing 0, 0.25, 0.50, and 0.75 mol% of WO_3 were fabricated and tested towards NO_2, C_2H_5OH, CO and H_2 at different gas concentrations and operating temperatures ranging from 300-400°C in dry air. The results showed that the appropriate amount of WO_3 loading could greatly enhance the NO_2 and C_2H_5OH sensitivity of ZnO sensors. In addition, 0.50 mol% WO_3-doped ZnO

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

nanoparticles exhibited maximum response to NO_2 and C_2H_5OH at all temperatures and concentrations. The sensitivities of all ZnO films towards NO_2 were greatly higher than that towards C_2H_5OH, CO and H_2. Nevertheless, hydrogen sensitivity was relatively less improved by WO_3 doping while sensitivity toward CO was almost insensitive to WO_3 content, therefore WO_3-doped ZnO sensor had a high selectivity towards NO_2.

WO_3-doped ZnO nanoparticles containing 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0 and 3.0 mol% of WO_3 were successfully applied in hybrid photovoltaic devices as an electron acceptor. The current-voltage characteristic of these devices showed that WO_3 could increase the number of photons actually converted to charge carriers which affect the power conversion efficiency. These results concluded that an appropriate amount of WO_3 doping could enhance the hybrid photovoltaic efficiency. Especially, the hybrid ZnO/P3HT photovoltaic device with 0.50 mol% WO_3-doped ZnO as an electron acceptor exhibited maximum power conversion efficiency of 0.411%.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเทนไตรออกไซด์ โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส และการประยุกต์

ผู้เขียน นายชวรัตน์ ศิริวงษ์

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วิทยาศาสตร์นาโนและเทคโนโลยีนาโน)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ. ดร. สุคนธ์ พานิชพันธ์	ประธานกรรมการ
รศ. ดร. อุดม ศรีโยธา	กรรมการ
รศ. ดร. พิศิษฐ์ สิงห์ใจ	กรรมการ

บทคัดย่อ

อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ ที่เจือด้วยทังสเทนไตรออกไซด์ ในอัตราส่วนการเจือร้อยละ 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 3.0 และ 5.0 โดยโมล ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส จากสารตั้งต้น ซิงก์แนปทีเนต และทังสเทนเอทอคไซด์ ภายใต้เงื่อนไขเปลวไฟ 5/5 (สารตั้งต้น/ออกซิเจน) ทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึก รูปร่าง และขนาด ของซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์ และซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเทนไตรออกไซด์ซึ่งเตรียมโดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

รังสีเอกซ์ การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยวิธีบีอีที กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล ซึ่งสอดคล้องเป็นอย่างดีกับ JCPDS หมายเลข 89-0510 จากภาพถ่ายของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ มีรูปร่างแบบทรงกลม แบบเฮกซะโกนอล และแบบแท่ง อย่างชัดเจน ขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบทรงกลม และแบบเฮกซะโกนอล อยู่ในช่วง 5-20 นาโนเมตร สำหรับอนุภาคนาโนมีรูปร่างแบบแท่งมีความกว้างอยู่ในช่วง 5-10 นาโนเมตร และมีความยาวอยู่ในช่วง 10-25 นาโนเมตร องค์ประกอบของทังสเทนในตัวอย่างซิงก์ออกไซด์ สามารถตรวจสอบได้โดยเทคนิควิเคราะห์การกระจายตัวของพลังงานรังสีเอกซ์ ในงานวิจัยนี้ได้ใช้อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้น ไปประยุกต์ใช้เป็น สารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง แก๊สเซนเซอร์ และเซลล์แสงอาทิตย์

การศึกษาความสามารถในการเป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ ที่เจือด้วยทังสเทนไตรออกไซด์ ในอัตราส่วนการเจือร้อยละ 0, 0.25, 0.50, 0.75 และ 1.0 โดยโมล ศึกษาโดยการย่อยสลาย เมทานอล กลูโคส และซูโครส ภายใต้แสงอุลตราไวโอเลต ในโฟโตแคทาลิติกรีแอคเตอร์ จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณการเจือทังสเทนที่เหมาะสม สามารถเพิ่มความสามารถของอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ในการย่อยสลายเมทานอล กลูโคส และซูโครสได้อย่างมาก โดยร้อยละ 0.50 โดยโมล เป็นปริมารถการเจือทังสเทนที่ดีที่สุด ในการย่อยสลายเมทานอล กลูโคส และซูโครส ซึ่งผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของทังสเทนทำหน้าที่เป็น ตัวดักจับอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง และยับยั้ง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

กระบวนการกลับมารวมกันของอิเล็กตรอน และโฮล ซึ่งส่งผลให้ความสามารถในการเป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ดีขึ้น

แก๊สเซนเซอร์ซึ่งมีส่วนประกอบของซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเทนไตรออกไซด์ ในอัตราส่วนการเจือร้อยละ 0, 0.25, 0.50 และ 0.75 โดยโมล ถูกสร้างขึ้น และทำการทดสอบกับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ เอทานอล คาร์บอนมอนออกไซด์ และ ไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้นของแก๊สต่างๆ กัน ที่อุณหภูมิดำเนินการในช่วง 300-400 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะอากาศแห้ง จากผลการทดลองพบว่าปริมาณการเจือทังสเทนที่เหมาะสม มีผลในการเพิ่มความสามารถในการตอบสนองของเซนเซอร์ซิงก์ออกไซด์ ต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ และเอทานอล อย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ปริมาณการเจือทังสเทนไตรออกไซด์ร้อยละ 0.50 โดยโมล ซึ่งแสดงการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ และเอทานอลสูงที่สุด ในทุกอุณหภูมิดำเนินการ และทุกความเข้มข้นของแก๊สที่ทำการทดลอง เซนเซอร์ซิงก์ออกไซด์ที่สร้างขึ้นมีความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ สูงกว่าแก๊สเอทานอล คาร์บอนมอนออกไซด์ และ ไฮโดรเจนอย่างมาก อย่างไรก็ตามการเจือทังสเทนไตรออกไซด์ลงในเซนเซอร์ซิงก์ออกไซด์ ช่วยเพิ่มความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ในขณะที่แก๊สเซนเซอร์เหล่านี้แทบจะไม่ตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนเลย กล่าวคือแก๊สเซนเซอร์ที่สร้างขึ้นมีความเฉพาะเจาะจงต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์สูง

อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ ที่เจือด้วยทังสเทนไตรออกไซด์ ในอัตราส่วนการเจือร้อยละ0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0 และ 3.0 โดยโมล ประสบความสำเร็จในการนำไปประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์แบบ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ไฮบริด เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน จากลักษณะเฉพาะของกระแส และความต่างศักย์ ของอุปกรณ์เหล่านี้ พบว่า ทังสเทนไตรออกไซด์สามารถเพิ่มจำนวนของโฟตอน ที่จะเปลี่ยนไปเป็นประจุพาหะต่อไป ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน จากผลการทดลองนี้สามารถสรุปได้ว่า ปริมาณการเจือทังสเทนไตรออกไซด์ที่เหมาะสมสามารถทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ แบบไฮบริดดีขึ้นได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งโฟโตโวลทาอิก แบบไฮบริด ซิงก์ออกไซด์ กับพอลิ (3-เฮกซิลไทโอฟีน) ที่มีส่วนประกอบเป็นซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเทนไตรออกไซด์ร้อยละ 0.50 โดยโมล ซึ่งให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงที่สุดเป็น ร้อยละ 0.411

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved