CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED METAL SULFIDES SYNTHESIZED USING SOLVOTHERMAL METHOD

CHALERMCHAI PILAPONG

DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMISTRY

THE GRADUATE SCHOOL
CHIANG MAI UNIVERSITY
JANUARY 2012

CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED METAL SULFIDES SYNTHESIZED USING SOLVOTHERMAL METHOD

CHALERMCHAI PILAPONG

A THESIS SUBMITTED TO THE GRADUATE SCHOOL IN
PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMISTRY

THE GRADUATE SCHOOL
CHIANG MAI UNIVERSITY
JANUARY 2012

CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED METAL SULFIDES SYNTHESIZED USING SOLVOTHERMAL METHOD

CHALERMCHAI PILAPONG

THIS THESIS HAS BEEN APPROVED
TO BE A PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMISTRY

EXAMINING COMMITTEE

Vittaya Amornkitbamrung ..... CHAIRPERSON
Assoc. Prof. Dr. Vittaya Amornkitbamrung

Titipun Thongtem ..... MEMBER
Assoc. Prof. Titipun Thongtem

S. Thongtem ..... MEMBER
Prof. Dr. Somchai Thongtem

S. Kungwankunakorn ..... MEMBER
Dr. Sukjit Kungwankunakorn

Ponlayuth Sooksamiti ..... MEMBER
Dr. Ponlayuth Sooksamiti

THESIS ADVISORY COMMITTEE

Titipun Thongtem .....ADVISOR
Assoc. Prof. Titipun Thongtem

S. Thongtem .....CO-ADVISOR
Prof. Dr. Somchai Thongtem

S. Kungwankunakorn .....CO-ADVISOR
Dr. Sukjit Kungwankunakorn

6 January 2012

ACKNOWLEDGEMENTS

Firstly, I would like to express my sincere gratitude to my supervisor, Associate Professor Titipun Thongtem for her kind advice, interest, continual encouragement, reviewing the manuscript and helpful suggestions throughout this research work. Secondly, I would like to thank Prof. Dr. Somchai Thongtem for all kindly advices, helpful suggestions and valuable information about in- and out- of my thesis. I also would like to special thank the committee members, Dr. Sukjit Kungwankunakorn and Dr. Ponlayuth Sooksamiti, and especially, the external committee, Assoc. Prof. Dr. Vittaya Amornkitbamrung for their invaluable discussions and comments to complete this work.

I wish to express my thanks to the "the Office of Commission on Higher Education, Thailand under the Strategic Scholarships for Frontier Research Network of the Joint Ph.D. Research Program for supplying a scholarship which enabled this work to be carried out. I also thank to the Graduate School of Chiang Mai University and the Faculty of Science, Chiang Mai University in their funding for presentation some of my work in international conferences. Moreover, I would like to thanks the National Research Council and the Center for Innovation in Chemistry: Postgraduate Education and Research Program in Chemistry (PERCH-CIC) in their funding for some researches. Thanks are also due to the Department of Chemistry, Physics and Material Science, and Electron Microscopy Research and Service Center, Faculty of Science Chiang Mai University for providing all laboratory facilities.

I also would like to thank whose names are not listed here, and those who have one way or another contributed to the success of this work. Finally and most of all, I would like to express my deepest gratitude to my parents, my sisters and my family for their tender love, care and endless encouragement that enabled me to carry out this research work successfully.

Chalermchai Pilapong

Thesis Title	Characterization of Nanostructured Metal Sulfides Synthesized Using Solvothermal Method
Author	Mr. Chalermchai Pilapong
Degree	Doctor of Philosophy (Chemistry)
Thesis Advisory Committee	Assoc. Prof. Titipun Thongtem Advisor Prof. Dr. Somchai Thongtem Co-advisor Dr. Sukjit Kungwankunakorn Co-advisor

ABSTRACT

Some nanostructured metal sulfides (CdS, Bi_2S_3 and CuS) were synthesized by solvothermal method. Then they were characterized by various techniques, such as XRD, SEM, TEM, HRTEM, SAED, FTIR, Raman, UV-NIR and PL to determine their phases, morphologies, growth directions, lattice vibrations and optical properties, controlled by types and amount of starting materials, lengths of reaction time and temperatures. In this research, formation mechanisms of the metal sulfides with different morphologies were proposed according to the experimental results, including the benefits of Bi_2S_3 and CuS for dye sensitized solar cells (DSSCs).

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การหาลักษณะเฉพาะของโลหะซัลไฟด์โครงสร้างนาโนที่สังเคราะห์โดยวิธีโซลโวเทอร์มอล
ผู้เขียน	นายเฉลิมชัย ปิละพงค์
ปริญญา	วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (เคมี)
คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ. ธิติพันธุ์ ทองเต็ม อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ศ.ดร. สมชาย ทองเต็ม อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. สุขจิตต์ กังวานคุณากร อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

ได้สังเคราะห์โลหะซัลไฟด์โครงสร้างนาโนบางชนิด (แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) บิสมัทซัลไฟด์ (Bi_2S_3) และคอปเปอร์ซัลไฟด์ (CuS)) โดยวิธีโซลโวเทอร์มอล จากนั้นหาลักษณะเฉพาะของโลหะซัลไฟด์ดังกล่าวด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น การเลี้ยงเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านชนิดมีความละเอียดสูง (HRTEM) การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนแบบเลือกพื้นที่ (SAED) สเปกโทรสโกปีของอินฟราเรด (FTIR) สเปกโทรสโกปีของรามาน (Raman) สเปกโทรสโกปีของอัลตราไวโอเลต-ย่านใกล้อินฟราเรด (UV-NIR) และสเปกโทรสโกปีของการเรืองแสง (PL) เพื่อระบุถึงเฟสที่ได้ ลักษณะรูปร่าง ทิศทางการเติบโต การสั่นของแลตทิซและสมบัติทางแสง ซึ่งควบคุมโดยชนิดและปริมาณของสารตั้งต้นที่ใช้ เวลาและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้ยังได้เสนอกลไกการกำเนิดโลหะซัลไฟด์ที่มีลักษณะรูปร่างต่าง ๆ กันที่สอดคล้องกับผลการทดลองนี้ รวมทั้งประโยชน์ของบิสมัทซัลไฟด์ (Bi_2S_3) และคอปเปอร์ซัลไฟด์ (CuS) ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงด้วย

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

Figure **Page**

Figure **Page**

Figure **Page**

Figure **Page**

ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

^{o}C	=	Degree Celsius
mm	=	Millimeter
nm	=	Nanometer
μm	=	Micrometer
Å	=	Angstrom
mg	=	Milligram
ml	=	Milliliter
FT-IR	=	Fourier-Transform Infrared Spectrometry
UV-NIR	=	UV-Visible-Near IR Spectrometry
PL	=	Photoluminescence Spectrometry
SEM	=	Scanning Electron Microscopy
TEM	=	Transmission Electron Microscopy
XRD	=	X-Ray Diffraction Spectrometer
JCPDS	=	The Joint Committee for Powder Diffraction Standards
DSSC	=	Dye sensitized solar cell
HSSC	=	Hybrid sensitized solar cell
SSSC	=	Semiconductor sensitized solar cell
NCs	=	Nanocrystals
0D	=	Zero dimension
1D	=	One dimension

2D	=	Two dimension
3D	=	Three dimension
DOS	=	Density of state
QD	=	Quantum dot
hcp	=	Hexagonal closed packing
ccp	=	Cubic closed packing
HEC	=	Hydroxy ethyl cellulose
PEG	=	Polyethylene glycol
PVA	=	Polyvinyl alcohol
PVP	=	Polyvinyl pyrrolidone