

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ



E41019

**SYNTHESIS OF NIOBIUM-DOPED ZINC OXIDE NANOPARTICLES
BY FLAME SPRAY PYROLYSIS AND
THEIR APPLICATIONS**

VERUNTACHEE KRUEFU

**DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY**

**THE GRADUATE SCHOOL
CHIANG MAI UNIVERSITY
APRIL 2011**



E41019

**SYNTHESIS OF NIOBIUM-DOPED ZINC OXIDE NANOPARTICLES
BY FLAME SPRAY PYROLYSIS AND
THEIR APPLICATIONS**

VIRUNTACHAR KRUEFU



**A THESIS SUBMITTED TO THE GRADUATE SCHOOL IN
PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY**

**THE GRADUATE SCHOOL
CHIANG MAI UNIVERSITY
APRIL 2011**

**SYNTHESIS OF NIOBIUM-DOPED ZINC OXIDE NANOPARTICLES
BY FLAME SPRAY PYROLYSIS AND THEIR APPLICATIONS**

VIRUNTACHAR KRUEFU

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


EXAMINING COMMITTEE

..... CHAIRPERSON

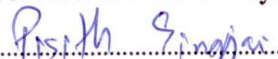
Dr. Pichai Pirakitikulr

..... MEMBER

Assoc. Prof. Dr. Sukon Phanichphant

..... MEMBER

Assoc. Prof. Dr. Udom Sriyotha

..... MEMBER

Assoc. Prof. Dr. Pisith Singjai

..... MEMBER

Dr. Paralee Waenkaew


..... MEMBER

Dr. Chaikarn Liewhiran


THESIS ADVISORY COMMITTEE

..... ADVISOR

Assoc. Prof. Dr. Sukon Phanichphant

..... CO-ADVISOR

Assoc. Prof. Dr. Udom Sriyotha

..... CO-ADVISOR

Assoc. Prof. Dr. Pisith Singjai

1 April 2011

© Copyright by Chiang Mai University

ACKNOWLEDGEMENTS

I must acknowledge many people who have helped me greatly and altered the quality of life throughout my education.

First, I would like to express my deep appreciation to Assoc. Prof. Dr. Sukon Phanichphant for her supervisions, valuable suggestions and all supports. Especially, she provided me many great opportunities to visit places such as USA, China, Japan and Austria. I have been so fortunate to have her as my major supervisor. I also would like to thank Professor Dr. David L. Carroll for his supports, kind suggestions and instructions about the work while I was in the USA. My thanks go to Dr. Anurat Wisitsoraat for his grateful kindness, valuable guidance when I worked at the National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC).

Special thanks would go directly to Dr. Pichai Pirakitikulr, Assoc. Prof. Dr. Udom Sriyotha, Assoc. Prof. Dr. Pisith Singjai, Dr. Paralee Waenkaew and Dr. Chaikarn Liewhiran who served as my dissertation committee.

I would also like to thank all members of the Nanoscience Research Laboratory Chemistry, Chiang Mai University, Thailand and the Center for Nanotechnology and Molecular Materials, Wake Forest University, USA for their helps and warm friendship.

I am grateful to the Royal Thai Government, Ministry of Science and Technology, Thailand and the Graduate School, Chiang Mai University for providing all financial supports. I also would like to thank the researchers in the Electron Microscopy Research and

Service Center (EMRSc), Chiang Mai University, Thailand and the National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), Thailand.

Last but not least, I would like to express my deepest gratitude to my family. Especially, the most beloved mom, Pud, and dad, Mern, for not only give me their constant love and full support but truth and services to mankind.

Viruntachar Kruefu

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

E¹41019

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	การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม โดยเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส และการประยุกต์	
ผู้เขียน	นางสาววิรัชชา เครือฟู	
ปริญญา	วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วิทยาศาสตร์นาโนและเทคโนโลยีนาโน)	
คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ. ดร. สุคนธ์ พานิชพันธ์	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
	รศ. ดร. อุดม ศรีโยธา	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
	รศ. ดร. พิสิษฐ์ สิงห์ใจ	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

E41019

วิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสนำมาใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์และอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ในอัตราส่วนการเจือร้อยละ 0.10 ถึง 3.00 โดยโมลสารละลายตั้งต้นของ ซิงก์แนฟทีเนต และไนโอเบียมเอทอกไซด์ ในโทลูอีน/เมทานอล (70/30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) ได้รับการพ่นฝอยและเผาไหม้ เป็นผลให้เกิดอนุภาคที่มีความเป็นผลึก และมีโครงสร้างในระดับนาโน ทำการศึกษาโครงสร้างของผลึก, ลักษณะฐานานวิทยา และขนาดของอนุภาคโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านความ

ละเอียดสูง การวัดค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคโดยหลักการดูดซับแก๊สในโตรเจน พบว่าอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ มีรูปร่างแบบทรงกลม แบบทรงหกเหลี่ยม และแบบแท่ง อย่างชัดเจน ขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบทรงกลม และแบบเสกซะโกนอล อยู่ในช่วง 5–20 นาโนเมตร สำหรับอนุภาคนาโนมีรูปร่างแบบแท่งมีความกว้างอยู่ในช่วง 5–20 นาโนเมตร และมีความยาวอยู่ในช่วง 20–40 นาโนเมตร ขนาดของอนุภาคในโอเปียมที่อยู่บนผิวของซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยในโอเปียมร้อยละ 1.00 โดยโมล มีขนาดประมาณ 1.5 นาโนเมตร คุณสมบัติเชิงแสงของซิงก์ออกไซด์ถูกศึกษาจากเส้นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงแสงอัลตราไวโอเลต

เซลล์แสงอาทิตย์แบบไฮบริดที่ใช้วัสดุผสมระหว่าง พอลิ 3-เฮกซิลไทโอฟีน และพีนิลบิวทีริกแอซิเดเมทิลเอสเทอผสมด้วยอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยในโอเปียมที่สังเคราะห์โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสได้รับการประดิษฐ์ขึ้น ได้ทำการเปรียบเทียบเมื่อผสมและไม่ได้ผสมด้วยอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยในโอเปียม พบว่าการเจือด้วยในโอเปียมเป็นผลทำให้ค่าความต่างศักย์วงจรเปิด และค่ากระแสวงจรมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณในโอเปียมที่เพิ่มขึ้น และจากการเปรียบเทียบเซลล์แสงอาทิตย์แบบไฮบริดที่ผสมด้วยอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยในโอเปียมร้อยละ 3.00 โดยโมล และอนุภาคซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์ จากผลการทดลองนี้ทำให้ได้ค่าความต่างศักย์วงจรเปิด และค่ากระแสวงจรมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อผสมด้วยอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยในโอเปียมร้อยละ 3.00 โดยโมล ในปริมาณร้อยละ 30 โดยปริมาตร และค่าเหล่านี้ได้ลดลงเมื่อผสมในปริมาณร้อยละ 33 โดยปริมาตร นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาผลของตัวทำละลายร่วม (1,3,5 ไตรคลอโรเบนซีน) ที่ผสมกับคลอโรเบนซีนในสารละลาย พอลิเมอร์ ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบไฮบริดระหว่างพอลิ 3-เฮกซิลไทโอฟีน และพีนิลบิวทีริกแอซิเดเมทิลเอสเทอผสมด้วยอนุภาคซิงก์

ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม และไม่ได้ผสมด้วยอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมได้รับการวิเคราะห์ ส่วนประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้รับการปรับปรุงให้ดีขึ้นจากโครงสร้างขนาดนาโนของฟิล์มและเวลาในการอบอ่อน

ได้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นจากการเจือไนโอเบียมในอัตราส่วนร้อยละ 0.25, 0.50 และ 1.00 โดยโมล ต่อคุณสมบัติของการเป็นตัวตรวจจับแก๊สของซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์ โดยได้ทำการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และความหนาของฟิล์มที่ใช้หลังจากการทดสอบสภาพไวด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และวิเคราะห์การกระจายตัวของรังสีเอ็กซ์ การทำงานของเซ็นเซอร์ฟิล์มหนาซิงก์ออกไซด์ที่ได้รับการเตรียมโดยการเคลือบแบบการสั่นต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม หนึ่งอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมร้อยละ 0.50 โดยโมลแสดงค่าการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์สูงสุด โดยมีค่าการตอบสนองเท่ากับ 1640 โดยประมาณ และให้ค่าเวลาในการตอบสนองที่รวดเร็ว ประมาณ 27 วินาที เมื่อเปรียบเทียบกับเซ็นเซอร์ฟิล์มหนาของซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์ เมื่อทดสอบที่ความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ในอากาศที่ความเข้มข้นเท่ากับ 4 ส่วนในหนึ่งล้านส่วน ณ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยขีดจำกัดต่ำสุดของเซ็นเซอร์ฟิล์มหนาซิงก์ออกไซด์ที่สามารถตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ได้คือ 0.1 ส่วนในหนึ่งล้านส่วนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส นอกจากนี้เซ็นเซอร์ฟิล์มหนาซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมร้อยละ 0.50 โดยโมล ให้ค่าสภาพไวด์ที่สูงที่สุดต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (4 ส่วนในหนึ่งล้านส่วน) ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และแสดงค่าการตอบสนองที่ต่ำต่อแก๊สอื่นๆ เช่นคาร์บอนไดออกไซด์ (1000 ส่วนในหนึ่งล้านส่วน) เอทานอล (1000 ส่วนในหนึ่งล้านส่วน) และอะซิโตน (1000 ส่วนในหนึ่งล้านส่วน) แสดงให้เห็นว่า เซ็นเซอร์ฟิล์มหนา

ซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมร้อยละ 0.50 โดยโมล มีการคัดสรรจำเพาะเมื่อทำการวัดค่า
ตอบสนองที่มีแก๊สทั้ง 4 ชนิดพร้อมกัน

ได้ทำการศึกษาความสามารถในการเป็นสารเร่งปฏิกิริยาดำแสงของอนุภาคนาโนซิงก์
ออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ในอัตราส่วนการเจือร้อยละ
0.25, 0.50, และ 1.0 โดยโมล จากการศึกษาโดยการย่อยสลาย เอทานอล เมทานอล ซูโครส และ
กลูโคส โดยใช้อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม
เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายผสม ภายใต้แสงอัลตราไวโอเลต จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณการ
เจือไนโอเบียมร้อยละ 0.50 โดยโมล สามารถย่อยสลายเอทานอล ได้ดีกว่าซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์ ซึ่งผล
ที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของไนโอเบียมที่เจือบนอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ทำให้ความสามารถใน
การเป็นสารเร่งปฏิกิริยาดำแสงอัลตราไวโอเลตดีกว่าใช้อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์

TABLE OF CONTENTS

	Page
ACKNOWLEDGEMENTS	iii
ABSTRACT (ENGLISH)	v
ABSTRACT (THAI)	viii
LIST OF TABLES	xx
LIST OF FIGURES	xxi
ABBREVIATIONS AND SYMBOLS	xxxii
CHAPTER 1 INTRODUCTION	
1.1 Zinc oxide	3
1.1.1 Crystal structure	3
1.1.2 Mechanical properties	5
1.1.3 Electronic properties	5
1.1.4 Optical properties	6
1.1.5 Applications	8
1.1.6 Doping ZnO with a metal	8
1.1.7 ZnO nanostructure	9
1.2 Niobium	10
1.3 Flame Spray Pyrolysis (FSP)	13

1.3.1	The basic steps of particle formation and growth by gas-to-particle conversion in FSP	17
1.3.1.1	Nucleation	17
1.3.1.2	Nucleated condensation	17
1.3.1.3	Coagulation	18
1.3.1.4	Coalescence	20
1.4	The theory of characterization techniques	22
1.4.1	X-ray diffraction method	22
1.4.1.1	Crystal structure	22
1.4.1.2	Bragg's Law	24
1.4.1.3	Crystallinity	25
1.4.1.4	Lattice parameters	26
1.4.1.5	Powder diffraction and identification of phases by XRD	26
1.4.2	Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis-Particle size (d_{BET})	28
1.4.3	Scanning Electron Microscope (SEM)	29
1.4.4	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)	33
1.4.5	Transmission Electron Microscopy and diffraction	34
1.4.6	UV-Vis absorption spectroscopy	37
1.4.6.1	Beer's Law	39
1.4.6.2	Tauc's relation	39
1.4.7	Atomic Force Microscopy (AFM)	43

1.4.7.1 Basic principles	44
1.4.7.2 Imaging modes	45
1.4.7.3 AFM cantilever deflection measurement	48

REFERENCES	49
-------------------	----

CHAPTER 2 SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

OF PURE ZnO AND Nb-DOPED ZnO NANOPARTICLES

2.1	Research overviews	60
2.1.1	Synthesis of ZnO nanoparticles	60
2.1.2	Flame spray synthesis of nanoparticles	62
2.1.3	Flame spray pyrolysis based on pure ZnO and metal-doped ZnO	64
2.2	Experimental	69
2.2.1	Chemicals and equipments	69
2.2.2	Solubility test	69
2.2.3	Precursor preparation for FSP	71
2.2.4	Procedures for synthesizing nanoparticles by FSP	73
2.2.5	Particle characterization method	75
2.3	Results and discussion	76
2.3.1	Nanoparticles synthesis	76
2.3.1.1	Flame-made pure ZnO and Nb-doped ZnO nanoparticles	76
2.3.1.2	Powder appearance	77

2.3.2	Characterization of flame-made nanoparticles	77
2.3.2.1	X-ray diffraction analysis	77
2.3.2.2	BET analysis	79
2.3.2.3	Transmission electron microscopy (TEM)	80
	and Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)	
2.3.2.4	Scanning Electron Microscopy (SEM)	85
	and Energy Dispersive X-ray Spectrometry	
	(EDS): dot-mapping modes	
2.3.2.5	UV-vis absorption spectroscopy	88
2.4	Conclusions	90
	REFERENCES	91

CHAPTER 3 APPLICATION OF PURE ZnO AND Nb-DOPED

ZnO FOR USE AS PHOTOVOLTAIC DEVICES

3.1	Introduction	98
3.1.1	Inorganic solar cells	98
3.1.2	Organic solar cells	99
3.1.3	Advantages of organic solar cells	103
3.1.4	Characterization of organic bulk heterojunction	103
	solar cells	
3.1.5	Principles of bulk heterojunction solar cell	103
3.1.6	Literature review	109
3.2	Chemicals and equipments	116

3.2.1	Solar cell preparation	116
3.2.2	Solar cell characterization	117
3.3	Experimental	118
3.3.1	Device fabrication	118
3.3.1.1	The effect of Nb loading on the solar efficiency of the P3HT:PCBM:Nb-doped ZnO blend films and the amount of Nb-doped ZnO loading on the solar efficiency of the P3HT:PCBM:Nb-doped ZnO blend films	118
3.3.1.2	The effect of niobium doping on composite solar cells using the 3 mol% Nb-doped ZnO NPs and the use of 1,3,5-trichlorobenzene (TCB) as co-solvent for enhancing nanostructured P3HT:PCBM:Nb/ZnO layer	119
3.3.2	Measurements and characterization	120
3.4	Results and Discussion	122
3.4.1	The effect of Nb loading on the solar efficiency of the P3HT:PCBM:Nb-doped ZnO blend films and the amount of Nb-doped ZnO loading on the solar efficiency of the P3HT:PCBM:Nb-doped ZnO blend films	122

3.4.2	The effect of niobium doping on composite solar cells using the 3.00 mol% Nb-doped ZnO nanoparticles and the use of 1, 3, 5- trichlorobenzene (TCB) as co-solvent for enhancing nanostructured P3HT:PCBM: Nb-doped ZnO layer	130
3.5	Conclusions	135
REFERENCES		136

CHAPTER 4 APPLICATION OF PURE ZnO AND Nb-DOPED

ZnO FOR USE AS GAS SENSORS

4.1	Introduction	145
4.1.1	Gas sensing mechanism	149
4.1.2	Temperature Limitations	153
4.1.3	Response and recovery time	154
4.1.4	Selectivity	155
4.1.5	Metal additives affect	155
4.1.6	Literature review	157
4.2	Chemicals and equipments	165
4.3	Experimental	165
4.3.1	Sensing film fabrication	165
4.3.2	Sensing film Characterization	166
4.3.3	Gas sensing characterization	166
4.4	Results and discussion	168

4.4.1	Sensing film properties	168
4.4.1.1	X-ray diffraction analysis	168
4.4.1.2	SEM-film thickness sensing layer	169
4.4.1.3	Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS): line scan mode	170
4.4.2	Gas sensing properties	175
4.5	Conclusions	185
REFERENCES		186

CHAPTER 5 APPLICATION OF PURE ZnO AND Nb-DOPED ZnO FOR USE AS PHOTOCATALYSTS

5.1	Introduction	192
5.1.1	Function and principles of photocatalysts	195
5.1.2	Photocatalytic oxidation	197
5.1.3	Photocatalytic reduction	198
5.1.4	Effect of surface area on photocatalytic activity	198
5.1.5	Effect of electron-hole recombination on photo catalytic activity	199
5.1.6	Design of photocatalysts of high activity	200
5.1.7	Increasing efficiency by incorporation of metal nanoparticles	200
5.1.6	Literature review	202
5.2	Chemicals and equipments	206

5.3	Experimental	207
5.3.1	Calibration curve measurement	207
5.3.2	Preparation of photocatalyst suspension and operation	207
5.4	Results and discussion	209
5.5	Conclusions	212
	REFERENCES	214
	CURRICULUM VITAE	222

LIST OF TABLES

Table	Page
1.1 The basic materials parameters of wurtzite ZnO.	7
1.2 The electron configuration of vanadium, niobium and tantalum.	10
1.3 Physical properties of Nb.	13
2.1 Ag-ZnO catalysts prepared via FSP (3/8, 5/5, 8/3) and wet-phase synthesis together with measured SSA and reaction performance in photodegradation of MB.	68
2.2 Precursor preparation for FSP.	72
3.1 Nonexhaustive survey of reports focusing on photovoltaic devices based on P3HT:PCBM and P3HT:PCBM:Metal or Metal Oxide blends.	110
3.2 Solar cell parameters.	125
3.3 Solar cell parameters.	128
3.4 Solar cells characteristics of P3HT: PCBM and P3HT:PCBM:3.00 mol% Nb-doped ZnO bulk-hetero junction solar cells blends (both with and without added TCB) annealed for 5 and 7 min.	132
4.1 A summary on the gas sensing properties of pure/doped metal oxide semiconductors for NO ₂ , CO, C ₂ H ₅ OH and acetone gas.	157
5.1 The common chemical oxidants, placed in the order of their oxidizing Strength.	197

5.2	The comparison of time for completing the degradation process of methanol, ethanol, glucose and sucrose of different types of photocatalyst.	212
-----	--	-----

LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1 crystal structure of zinc oxide. (a) Wurtzite phase ZnO, (b) Zincblende phase ZnO.	4
1.2 The periodic table.	11
1.3 Sketch of the basic steps of particle formation.	16
1.4 Steps leading to grain growth by coalescence of small and large grains with a curved grain boundary.	20
1.5 Image of a lab-scale reactor (right). The critical sub-processes in the FSP process and their approximate spatial location are indicated on the left. Nanoparticle samples extracted from the flame at the indicated heights are shown.	21
1.6 A unit cell from a three dimensional lattice.	23
1.7 Deriving Bragg's law using the reflection geometry and applying Trigonometry.	24
1.8 XRD pattern of FeOOH sample.	27
1.9 X-ray diffraction system used in this research.	2
1.10 Schematic diagram of a typical SEM.	31
1.11 Electrons produced in SEM.	32
1.12 SEM system used in this research.	32

1.13	Schematic diagram of a TEM.	36
1.14	TEM system used in this research.	36
1.15	Attenuation of a beam of radiation by an absorbing solution. The larger arrow on the incident beam signifies a higher radiant power than is transmitted by the solution. The path length of the solution is b , and the concentration is c .	38
1.16	Schematic diagram of the absorption process.	40
1.17	UV-vis spectrum of nanostructured zinc oxide.	42
1.18	Varian Cary 50 UV-vis absorption spectrophotometer.	42
1.19	Drawing of basic principle of AFM. A cantilever, with a very small tip (probe), moves along the surface and experiences atomic forces. Laser and Photodiode are used to measure those forces.	43
2.1	The solubility tests of the precursors were performed using zinc napthenate as a Zn precursor dissolved in several organic solvents prior to the precursor preparation.	70
2.2	The solubility tests of the precursors were performed using niobium (V) ethoxide as a Nb precursor dissolved in several organic solvents prior to the precursor preparation.	70
2.3	The solubility tests of the precursors were performed using zinc napthenate and niobium (V) ethoxide as Zn and Nb precursors dissolved well in toluene:methanol mixture with ratio of 70:30 vol% prior to the precursor preparation.	71

2.4	The experimental setup for flame-made pure ZnO and Nb-doped ZnO nanoparticles.	73
2.5	Spray flame (0.5 M zinc naphthenate and niobium (V) ethoxide in toluene/methanol: 70/30 vol%).	76
2.6	The flame-made (5/5) pure ZnO and 0.10-3.00 mol% Nb-doped ZnO nanoparticles ordered from the left to right with increasing Nb concentrations.	77
2.7	XRD patterns of the flame-made (5/5) pure ZnO and Nb-doped ZnO nanoparticles with different Nb concentrations.	78
2.8	The specific surface area (SSA_{BET}) and BET-particle diameter (d_{BET}) of the flame-made (5/5) pure ZnO and Nb-doped ZnO nanoparticles with different Nb concentrations.	80
2.9	TEM bright-field image of (a, b) pure ZnO, (c, d) 1.00 mol% Nb-doped ZnO nanoparticles and (e, f) 3.00 mol% Nb-doped ZnO nanoparticles.	81
2.10	TEM bright-field image and EDS mode of 1.00 mol% Nb-doped ZnO.	82
2.11	EDS spectrum (line scan mode) of pure ZnO nanoparticles.	83
2.12	EDS spectrum (line scan mode) of pure 0.25 mol% Nb-doped ZnO nanoparticles.	83
2.13	EDS spectrum (line scan mode) of pure 0.50 mol% Nb-doped ZnO nanoparticles.	84
2.14	EDS spectrum (line scan mode) of pure 1.00 mol% Nb-doped ZnO nanoparticles.	84

2.15	EDS spectrum (line scan mode) of pure 3.00 mol% Nb-doped ZnO nanoparticles.	85
2.16	SEM image and EDS dot-mapping modes of the flame-made (5/5) pure ZnO nanoparticles.	86
2.17	SEM image and EDS dot-mapping modes of the flame-made (5/5) 0.25 mol% Nb-doped ZnO.	86
2.18	SEM image and EDS dot-mapping modes of the flame-made (5/5) 0.50 mol% Nb-doped ZnO.	87
2.19	SEM image and EDS dot-mapping modes of the flame-made (5/5) 1.00 mol% Nb-doped ZnO.	87
2.20	SEM image and EDS dot-mapping modes of the flame-made (5/5) 3.00 mol% Nb-doped ZnO.	88
2.21	UV-vis absorption spectra of pure ZnO and Nb-doped ZnO	
3.1	Chemical structures and abbreviations of some conjugated organic molecules.	101
3.2	Schematic layout of an organic solar cell.	102
3.3	Schematic drawing of the donor and acceptor energy levels.	103
3.4	Typical J-V characteristics of an organic PV cell.	104
3.5	The interface between two different semiconducting polymers (D = donor, A = acceptor) can facilitate either charge transfer by splitting the exciton or energy transfer, where the whole exciton is transferred from the donor to the acceptor.	107

3.6	Device configuration of the polymer solar cells.	118
3.7	The bulk heterojunction photovoltaic devices (a) before and (b) after depositing with LiF and Al electrode.	120
3.8	The solar simulation system.	121
3.9	The EQE simulation system.	122
3.10	Device structure and energy level diagram of the components.	123
3.11	J-V curves under 120 mW/cm^2 white light illumination of Nb-doped ZnO loading with different Nb concentrations on device performance.	124
3.12	EQE spectra of Nb-doped ZnO loading with different Nb concentrations on device performance.	124
3.13	The J-V curves of P3HT:PCBM:Nb-doped ZnO photovoltaic cells measured in the ambient atmosphere with 120 mW/cm^2 white-light irradiation.	126
3.14	EQE spectra of the device fabricated using BHJ films with 3.00 mol% Nb-doped ZnO concentrations of 24, 27, 30, and 33 vol%.	127
3.15	Absorption spectra of P3HT:PCBM:Nb-doped ZnO films at various concentrations of Nb-doped ZnO solution blended into the P3HT:PCBM active layer.	128
3.16	The J-V curves of P3HT:PCBM:1-butanol photovoltaic cells measured in the ambient atmosphere with 120 mW/cm^2 white-light irradiation.	130
3.17	J-V characteristics of P3HT:PCBM and P3HT:PCBM:3.00 mol% Nb-doped ZnO bulk-hetero junction solar cells blends (both with and without added TCB) annealed for 5 and 7 min.	131

3.18	EQE spectra of P3HT:PCBM and P3HT:PCBM:3.00 mol%Nb-doped ZnO bulk-hetero junction solar cells blends (both with and without added TCB) annealed for 7 min.	133
3.19	AFM images of P3HT:PCBM:3.00 mol% Nb-doped ZnO spin-coated from (a) CB and (b) CB+TCB annealed for 7 min.	134
4.1	Schematic drawings of sensor devices (a) sintered block type, (b) thick- or thin-film type.	146
4.2	Typical characteristics of semiconductor gas sensor: (a) response transient; (b) temperature dependence of gas response; (c) dependence of R_g on gas concentration.	147
4.3	The adsorbed molecule can significantly modify the dielectric property at the surface of the semiconductor gas sensor.	150
4.4	Schematic diagrams of the as-pasted ZnO nanoparticles.	153
4.5	The response and recovery time of n-type semiconductor for reducing gas.	154
4.6	Mechanism of sensitization by metal additive.	156
4.7	(a) Photograph of sensor substrate including interdigitated comb-like Pt electrodes and a resistive heater. (b) Zn thin-film sputtered sensor substrate. (c) A schematic illustration for the sonochemical growth of vertically aligned ZnO nanorod arrays on a sensor substrate.	160
4.8	(a) Photograph of sensor substrate including interdigitated comb-like Au electrodes. (b) ZnO thick-film spin coat sensor substrate.	166
4.9	Gas sensor measurement setup.	167

4.10	XRD patterns of the flame-made (5/5) pure ZnO and Nb-doped ZnO nanoparticles with different Nb concentrations, and samples of sensing films were spin-coated on Au/Al ₂ O ₃ substrate after annealing and sensing test at 350°C.	169
4.11	SEM micrographs of flame-made ZnO thick films as a sensor.	170
4.12	The EDS line scan mode of sensor based on flame-made pure ZnO nanoarticles.	171
4.13	The EDS line scan mode of sensor based on flame-made 0.25 mol% Nb-doped ZnO nanoarticles.	172
4.14	The EDS line scan mode of sensor based on flame-made 0.50 mol% Nb-doped ZnO nanoarticles.	173
4.15	The EDS line scan mode of sensor based on flame-made 1.00 mol% Nb-doped ZnO nanoarticles.	174
4.16	Dynamic response of pure ZnO and 0.25, 0.50 and 1.00 mol% Nb-doped ZnO gas sensor towards 0.1–4 ppm NO ₂ gas square pulses at 250°C.	175
4.17	Dynamic response of pure ZnO and 0.25, 0.50 and 1.00 mol% Nb-doped ZnO gas sensor towards 0.1–4 ppm NO ₂ gas square pulses at 300°C.	176
4.18	Dynamic response of pure ZnO and 0.25, 0.50 and 1.00 mol% Nb-doped ZnO gas sensor towards 0.1–4 ppm NO ₂ gas square pulses at 350°C.	176

4.19	The response of Nb-doped ZnO gas sensor towards 4 ppm of NO ₂ versus the operating temperature. The composition of 0.50 mol% Nb in ZnO thin film shows a maximum response of 1640 at 300°C.	178
4.20	Variation of response (left) of NO ₂ concentrations (0.1–4 ppm) and variation of response times (right) with change in resistance at 300°C.	179
4.21	Dynamic response of pure ZnO and 0.25, 0.50 and 1.00 mol% Nb-doped ZnO gas sensor towards 50–1000 ppm C ₂ H ₅ OH gas square pulses at 350°C.	180
4.22	Variation of response of C ₂ H ₅ OH concentrations (50–1000 ppm) with change in resistance at 350°C.	181
4.23	Dynamic response of pure ZnO and 0.25, 0.50 and 1.00 mol% Nb-doped ZnO gas sensor towards 50–1000 ppm acetone gas square pulses at 350°C.	182
4.24	Variation of response of acetone concentrations (50–1000 ppm) with change in resistance at 350°C.	182
4.25	Dynamic response of pure ZnO and 0.25, 0.50 and 1.00 mol% Nb-doped ZnO gas sensor element from 50–1000 ppm CO gas square pulses at 350°C	183
4.26	Variation of response of CO concentrations (50–1000 ppm) with change in resistance at 350°C.	184

4.27	Variation of response with concentration of NO ₂ (4 ppm), CO, C ₂ H ₅ OH and acetone (1000 ppm) at 350°C for sensor of pure ZnO as compared to 0.25, 0.50 and 1.00 mol% Nb-doped ZnO.	184
5.1	Bandgap energies for some common semiconductor materials at 0 K.	193
5.2	The eletromagnetic spectrum.	193
5.3	<i>Schematic representation of the mechanism of photocatalytic activity.</i> On absorption of photon of energy $h\nu$, electrons are excited from valence band (VB) to conduction band (CB). There is a transfer of electron to oxygen molecule to form superoxide ion radical ($\bullet\text{O}^{-2}$) and a transfer of electron from water molecule to VB hole to form hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$).	196
5.4	<i>Incorporation of silver nanoparticles facilitate longer charge separation by trapping photogenerated electrons.</i>	201
5.5	Schematic diagram of spiral photoreactor.	208
5.6	Photocatalytic degradation rate of methanol on pure ZnO and Nb-doped ZnO nanoparticles with different Nb loading.	209
5.7	Photocatalytic degradation rate of ethanol on pure ZnO and Nb-doped ZnO nanoparticles with different Nb loading.	210
5.8	Photocatalytic degradation rate of sucrose on pure ZnO and Nb-doped ZnO nanoparticles with different Nb loading.	210
5.9	Photocatalytic degradation rate of glucose on pure ZnO and Nb-doped ZnO nanoparticles with different Nb loading.	211

ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

Å	Angstrom
Au	Gold
Al ₂ O ₃	Alumina
at%	atomic %
C	Amount of carbon
cm	Centimeter
cm ³ /min	Cubic centimeter per minute
CRT	Cathode-Ray Tube
CVD	Chemical Vapor Deposition
°C	Degrees Celsius
d_{hkl}	Interplanar distance between (hkl) planes
d	the lattice planar spacing or thickness
d_{EM}	different primary particle sizes
CB	Conduction Band
CB	Chlorobenzene
d_{BET}	BET-particle diameter
e ⁻	Electron
eV	Electron Volt
E	binding energy
E_0	Energy of ground state
E_b	Binding energy
E_F	Fermi level
E_g	Optical band gap of the semiconductor
E_{CB}	Conduction band energy
E_{VB}	Valence band energy

E_{vac}	Energy of vacuum level
FF	Fill factor
EPMA	Electron probe micro-analysis by X-ray
g/L	grams/liter
h	Hour
h	Plank's constant (6.63×10^{-34} Js), hour
HMDSO	Hexamethyldisiloxane
HOMO	Highest occupied molecular orbital
h ν	Photon energy
h^+	Hole
I_0	Intensity of the incident beam
I	Intensity of the transmittance
J_{sc}	Short circuit current
ITO	Indium-tin oxide
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee Powder Diffraction Standards
K	Kelvin
keV	Kilo electron volt
kV	Kilo-volt
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
L/min	Liter per minute
M	Mol per liter
mg	Milligram
min	Minute
mL	Milliliter
m^2	Square meter
mS	Millisiemen
n	Order of diffraction
N_a	Avogadro's number (6.02×10^{23})
O ₂	Oxygen gas

$\bullet\text{O}_2^-$	Superoxide radical
$\bullet\text{OH}$	Hydroxyl radical
rpm	Revolution per minute
R_0	Resistance in air
R_g	Resistance when the gas is present
T	Transmittance
T_{rec}	Recovery time
T_{res}	Response time
VB	Valence band
V_{OC}	Open circuit voltage
$V_m I_m$	The maximum deliverable power
	The volume of gas adsorbed at STP per unit mass of adsorbent, when the surface is covered by a
V_m	unimolecule layer of adsorbate
Z	Atomic number
λ	Wavelength
μg	Microgram (10^{-6} g)
$\mu\text{g C}$	Microgram of carbon
μm	Micron (10^{-6} meter)
μ_s	Electron mobility at the surface
$\mu\text{S/cm}$	MicroSiemens /square centimeter
ε	Absorptivity
ε_0	The permittivity of the vacuum
θ	The Bragg angle for the reflection
ν	Frequency
η	Power conversion efficiency