

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ



E42146

SYNTHESIS OF TUNGSTEN TRIOXIDE-DOPED ZINC
OXIDE NANOPARTICLES BY FLAME SPRAY
PYROLYSIS AND THEIR APPLICATIONS

CHAWARAT SIRIWONG

DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY

THE GRADUATE SCHOOL
CHIANG MAI UNIVERSITY

APRIL 2010

600256325

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ



E42146

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



CHAWARAT SIRIWONG

**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 2010

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

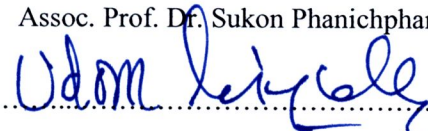
CHAWARAT SIRIWONG

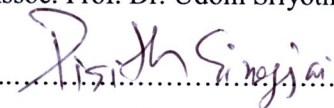
THIS THESIS HAS BEEN APPROVED
TO BE A PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY


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. Saengrawee Sriwichai


.....MEMBER
Dr. Paralee Waenkaew

22 April 2010

ACKNOWLEDGEMENTS

I must acknowledge many people who have helped me throughout this thesis and greatly increased the quality of 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. She has given me throughout my student life after the master degree. Especially, she provided me the great opportunities to visit many places such as Singapore, USA, New Zealand and China. I have been so fortunate to have her as my major advisor. I also would like to thank Professor Dr. David L Carroll for the opportunities, his supports, kindly 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, Dr. Udom Sriyotha, Assoc. Prof. Dr. Pisith Singjai, Dr. Saengrawee Sriwichai and Dr. Paralee Waenkaew who served as my dissertation committee.

I would also like to thanks 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 Development and Promotion of Science and technology Talents project (DPST) foundation, Bangkok, Thailand and the Graduate School, Chiang Mai University for providing all the financial supports. I also would like to thank Electron

Microscopy Research and Service Center (EMRSc), Chiang Mai University, Thailand and NECTEC.

Last but not least, I would like to express my deepest gratitude to my family. Especially, the most beloved mom, Sunthichar, dad, Suchin, and my sister, Sirinrat, for their constant love, gentle care and full support to me.

Chawarat Siriwong

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

E¹42146

WO₃-doped ZnO nanoparticles containing 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 3.0 and 5.0 mol% of WO₃ 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 WO₃-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 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 WO₃-doped ZnO nanoparticles in this study as: photocatalysts, gas sensors and solar cells. The photocatalytic activity of WO₃-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 WO₃ loading could greatly enhance the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for degrading methanol, glucose and sucrose. The optimized amount of WO₃ loading was 0.50 mol% in methanol, glucose and sucrose. This is consistent with WO₃ particles acting to trap photoinduced electrons, retarding the electron-hole recombination process, and thereby, promoting the photocatalytic activity.

The gas sensors based on WO₃-doped ZnO nanoparticles containing 0, 0.25, 0.50, and 0.75 mol% of WO₃ were fabricated and tested towards NO₂, C₂H₅OH, CO and H₂ at different gas concentrations and operating temperatures ranging from 300-400°C in dry air. The results showed that the appropriate amount of WO₃ loading could greatly enhance the NO₂ and C₂H₅OH sensitivity of ZnO sensors. In addition, 0.50 mol% WO₃-doped ZnO nanoparticles exhibited maximum response to NO₂ and C₂H₅OH at all temperatures and concentrations. The sensitivities of all ZnO films towards NO₂ were greatly higher than that

towards $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 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%.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนไตรออกไซด์ โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส และการประยุกต์								
ผู้เขียน	นายชวรัตน์ ศิริวงษ์								
ปริญญา	วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วิทยาศาตร์นาโนและเทคโนโลยีนาโน)								
คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	<table><tr><td>รศ. ดร. สุคนธ์ พานิชพันธ์</td><td>ประธานกรรมการ</td></tr><tr><td>รศ. ดร. อุดม ศรีโยธา</td><td>กรรมการ</td></tr><tr><td>รศ. ดร. พิศิษฐ์ สิงห์ใจ</td><td>กรรมการ</td></tr></table>			รศ. ดร. สุคนธ์ พานิชพันธ์	ประธานกรรมการ	รศ. ดร. อุดม ศรีโยธา	กรรมการ	รศ. ดร. พิศิษฐ์ สิงห์ใจ	กรรมการ
รศ. ดร. สุคนธ์ พานิชพันธ์	ประธานกรรมการ								
รศ. ดร. อุดม ศรีโยธา	กรรมการ								
รศ. ดร. พิศิษฐ์ สิงห์ใจ	กรรมการ								

บทคัดย่อ

E 42146

อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ ที่เจือด้วยທังสแทนไตรออกไซด์ ในอัตราส่วนการเจือร้อยละ 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 3.0 และ 5.0 โดยโมล ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส จากสารตั้งต้น ซิงก์แนปทีเนต และທังสแทนเอทออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขเปลวไฟ 5/5 (สารตั้งต้น/ออกซิเจน) ทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึก รูปร่าง และขนาด ของซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์ และซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยທังสแทนไตรออกไซด์ซึ่งเตรียมโดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ 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 องค์ประกอบของทั้งสเทนท์ในตัวอย่างซิงก์ออกไซด์ สามารถตรวจสอบได้โดยเทคนิควิเคราะห์การกระจายตัวของพลังงานรังสีเอกซ์ ในงานวิจัยนี้ได้ใช้อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้น ไปประยุกต์ใช้เป็น สารเร่งปฏิกิริยาค้ำยแสง แก๊สเซนเซอร์ และเซลล์แสงอาทิตย์

การศึกษาความสามารถในการเป็นสารเร่งปฏิกิริยาค้ำยแสงของ อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ ที่เจือด้วยทั้งสเทนท์ไดรอกไซด์ ในอัตราส่วนการเจือร้อยละ 0, 0.25, 0.50, 0.75 และ 1.0 โดยโมล ศึกษาโดยการย่อยสลาย เมทานอล กลูโคส และซูโครส ภายใต้แสงอุลตราไวโอเลต ในโฟโตแคทาไลติกริแอคเตอร์ จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณการเจือทั้งสเทนท์ที่เหมาะสม สามารถเพิ่มความสามารถของอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ในการย่อยสลายเมทานอล กลูโคส และซูโครสได้อย่างมาก โดยร้อยละ 0.50 โดยโมล เป็นปริมาณการเจือทั้งสเทนท์ที่ดีที่สุด ในการย่อยสลายเมทานอล กลูโคส และซูโครส ซึ่งผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของทั้งสเทนท์ทำหน้าที่เป็น ตัวดักจับอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง และยับยั้งกระบวนการกลับมารวมกันของอิเล็กตรอน และโฮล ซึ่งส่งผลให้ความสามารถในการเป็นสารเร่งปฏิกิริยาค้ำยแสงของอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ดีขึ้น

แก๊สเซนเซอร์ซึ่งมีส่วนประกอบของซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสเทนท์ไดรอกไซด์ ในอัตราส่วนการเจือร้อยละ 0, 0.25, 0.50 และ 0.75 โดยโมล ถูกสร้างขึ้น และทำการทดสอบกับแก๊สไนโตรเจนได

ออกไซด์ เอทานอล คาร์บอนมอนออกไซด์ และ ไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้นของแก๊สต่างๆ กัน ที่อุณหภูมิ
 ดำเนินการในช่วง 300-400 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะอากาศแห้ง จากผลการทดลองพบว่าปริมาณการ
 เจือทั้งสเทนท์ที่เหมาะสม มีผลในการเพิ่มความสามารถในการตอบสนองของเซนเซอร์ซิงก์ออกไซด์ ต่อ
 แก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ และเอทานอล อย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ปริมาณการเจือทั้งสเทนท์ใด
 ออกไซด์ร้อยละ 0.50 โดยโมล ซึ่งแสดงการตอบสนองต่อแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ และเอทานอลสูง
 ที่สุด ในทุกอุณหภูมิดำเนินการ และทุกความเข้มข้นของแก๊สที่ทำการทดลอง เซนเซอร์ซิงก์ออกไซด์ที่
 สร้างขึ้นมีความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์ สูงกว่าแก๊สเอทานอล คาร์บอน
 มอนออกไซด์ และ ไฮโดรเจนอย่างมาก อย่างไรก็ตามการเจือทั้งสเทนท์ใดออกไซด์ลงในเซนเซอร์ซิงก์
 ออกไซด์ ช่วยเพิ่มความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์เพียงเล็กน้อยเท่านั้น
 ในขณะที่แก๊สเซนเซอร์เหล่านี้แทบจะไม่ตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนเลย กล่าวคือแก๊สเซนเซอร์ที่สร้าง
 ขึ้นมีความเฉพาะเจาะจงต่อแก๊สในโตรเจนไดออกไซด์สูง

อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ ที่เจือด้วยทั้งสเทนท์ใดออกไซด์ ในอัตราส่วนการเจือร้อยละ 0, 0.25,
 0.50, 0.75, 1.0 และ 3.0 โดยโมล ประสบความสำเร็จในการนำไปประยุกต์ใช้ใน เซลล์แสงอาทิตย์แบบ
 ไฮบริด เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน จากลักษณะเฉพาะของกระแส และความต่างศักย์ ของอุปกรณ์
 เหล่านี้ พบว่า ทั้งสเทนท์ใดออกไซด์สามารถเพิ่มจำนวนของโฟตอน ที่จะเปลี่ยนไปเป็นประจุพาหะต่อไป
 ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน จากผลการทดลองนี้สามารถสรุปได้ว่า ปริมาณการเจือทั้ง
 สเทนท์ใดออกไซด์ที่เหมาะสมสามารถทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ แบบไฮบริดดีขึ้นได้
 โดยเฉพาะอย่างยิ่งโฟโตโวลตาอิก แบบไฮบริด ซิงก์ออกไซด์ กับพอลิ (3-เฮกซิลไทโอฟีน) ที่มี

E42146

ส่วนประกอบเป็นซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนไดรอกไซด์ร้อยละ 0.50 โดยโมล ซึ่งให้ประสิทธิภาพ

การแปลงพลังงานสูงที่สุดเป็น ร้อยละ 0.411

TABLE OF CONTENTS

	Page
ACKNOWLEDGEMENTS	iii
ABSTRACT (ENGLISH)	v
ABSTRACT (THAI)	viii
LIST OF TABLES	xix
LIST OF FIGURES	xx
ABBREVIATIONS AND SYMBOLS	xxxii
CHAPTER 1 INTRODUCTION	
1.1 Zinc oxide	1
1.2 Tungsten trioxide	6
1.3 Flame spray pyrolysis (FSP)	8
1.3.1 FSP reactor characteristic	10
1.3.1.1 Nozzle	11
1.3.1.2 Syringe pump	11
1.3.1.3 Mass flow controllers	11
1.3.1.4 Collector	11
1.3.1.5 Glass fiber filter	12
1.4 Characterization techniques	13

	Page
1.4.1 X-ray diffraction method	13
1.4.1.1 Identification of phases by XRD	13
1.4.1.2 Particle size measurement by XRD	14
1.4.2 Surface area and porosity determination	15
1.4.2.1 Surface area determination	15
1.4.2.2 Pore size distribution	18
1.4.3 Transmission electron microscopy and diffraction	21
1.4.4 Chemical composition analysis	25
1.4.4.1 X-ray spectroscopy in the electron microscope	25
1.4.4.2 Selected-area diffraction	27
1.4.4.3 Measurements of electron diffraction patterns	29
1.4.5 Scanning Electron Microscope (SEM)	29
1.4.5.1 Instrumentation	30
1.4.5.2 Interaction of electron beams with solids	32
1.4.6 UV-Vis absorption spectroscopy	34
1.4.7 Photoluminescence (PL)	39
REFERENCES	43

CHAPTER 2 SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PURE ZnO and WO₃-DOPED ZnO

	Page
2.1 Literature review	49
2.1.1 ZnO preparation	49
2.1.2 WO ₃ preparation	55
2.1.3 Flame spray pyrolysis	59
2.1.4 Flame-made ZnO nanoparticles and their composites	63
2.2 Experimental	65
2.2.1 Chemicals and equipment	65
2.2.2 Precursor preparation for FSP	66
2.2.3 Procedures for synthesizing nanoparticles by FSP	68
2.2.4 Particle characterization	72
2.3 Results and discussion	73
2.3.1 FSP synthesis	73
2.3.2 Powder appearance	74
2.3.3 Characterization of flame-made nanopowders	74
2.3.3.1 X-Ray diffraction analysis	74
2.3.3.2 BET analysis	75
2.3.3.3 Transmission Electron Microscopy (TEM)	77
2.3.3.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)	79
and Energy Dispersive x-ray	
Spectroscopy (EDS)	

	Page
2.3.3.5 UV-Vis absorption spectroscopy	84
2.3.3.6 Photoluminescence	85
2.4 Conclusions	87
REFERENCES	88

CHAPTER 3 APPLICATION OF PURE ZnO AND WO₃-DOPED

ZnO FOR USE AS PHOTOCATALYSTS

3.1	Introduction	93
3.1.1	Electronic properties of semiconductor	93
3.1.2	Mechanistic of ZnO Semiconductor Photocatalysis	95
3.1.3	Photocatalytic oxidation	99
3.1.4	Photocatalytic reduction	99
3.1.5	Modified photocatalysts: enhancement of photocatalytic activity	99
3.1.5.1	Doping with transition metal ions	100
3.1.5.2	Metal ion deposition	100
3.1.5.3	Semiconductor compound deposition	101
3.1.6	Literature review	102
3.2	Experimental	105
3.2.1	Apparatus	105

	Page
3.2.2 Preparation of photocatalyst suspension and operation	106
3.2.2.1 Calibration curve measurement	107
3.3 Results and discussion	108
3.3.1 The methanol degradation curve	108
3.3.2 The glucose degradation curve	109
3.3.3 The sucrose degradation curve	110
3.3.4 Photocatalytic activity of pure ZnO and WO ₃ -doped ZnO with methanol, glucose and sucrose under UV irradiation	111
3.4 Conclusions	116
REFERENCES	117

CHAPTER 4 APPLICATION OF PURE ZnO AND WO₃-DOPED ZnO FOR USE AS GAS SENSORS

4.1 Introduction	122
4.1.1 Operation principle of the semiconducting gas sensors	123
4.1.2 Sensor requirements and characteristics	131
4.1.2.1 Selectivity	131
4.1.2.2 Sensitivity	132
4.1.2.3 Response and recovery time	132

	Page
4.1.3 Literature review	134
4.2 Experimental	137
4.2.1 Chemical	137
4.2.2 Apparatus	137
4.2.3 Preparation of gas-sensing films	137
4.2.4 Characterization of gas-sensing films	138
4.3 Results and discussion	139
4.3.1 X-ray diffraction analysis	139
4.3.2 SEM cross-section micrograph and EDS line scan mode	140
4.3.3 Gas sensing characteristic	148
4.4 Conclusions	157
REFERENCES	159

CHAPTER 5 APPLICATION OF PURE ZnO AND WO₃-DOPED ZnO FOR USE AS PHOTOVOLTAIC DEVICES

5.1 Introduction	163
5.1.1 Electrical characteristic parameter of the photovoltaic	166
5.1.1.1 Short-circuit current	168
5.1.1.2 Open-circuit voltage	169

	Page
5.1.1.3 Fill factor	169
5.1.1.4 Power conversion efficiency	169
5.1.2 The ZnO nanoparticles as an electron acceptor with an electron donor conjugated polymers P3HT	170
5.1.3 Literature review	172
5.2 Experimental	174
5.2.1 Chemical	174
5.2.2 Apparatus	174
5.2.3 Measurement conditions	175
5.2.4 Preparation of photovoltaic devices	176
5.2.4.1 Indium Tin Oxide (ITO) glass cleaning	176
5.2.4.2 ZnO/P3HT solution preparation	177
5.2.3.3 Photovoltaic fabrication	177
5.3 Results and discussion	
5.3.1 Characterization of hybrid ZnO/P3HT bulk heterojunction photovoltaic devices	179
5.4 Conclusions	185
REFERENCES	186
CURRICULUM VITAE	190

LIST OF TABLES

Table	Page
1.1 Physical properties of wurtzite ZnO	5
1.2 Physical properties of WO ₃	7
2.1 Precursor preparation for FSP	67
3.1 The comparison of time for completing the degradation process of methanol, glucose and sucrose with different types of photocatalyst	112
5.1 Characteristic parameters of hybrid WO ₃ -doped ZnO/P3HT photovoltaic with different amount of WO ₃ concentration	185

LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1 Stick and ball representation of ZnO crystal structures: (a) cubic rocksalt, (b) cubic zinc-blende, and (c) hexagonal wurtzite. The shaded gray and black spheres denote Zn and O atoms, respectively.	2
1.2 The wurtzite structure model of ZnO. The tetrahedral coordination of Zn–O is shown.	3
1.3 Schematic illustration of the arrangement of the octahedra in a slightly substoichiometric WO ₃ crystal	7
1.4 The basic steps of particle formation and growth by gas-to-particle conversion in FSP	9
1.5 The schematic of experimental setup of FSP reactor	12
1.6 Schematic diagram of X-ray line broadening effects	15
1.7 Typical isotherm for N ₂ adsorption-desorption on γ -Al ₂ O ₃	16
1.8 BET plot for surface area (S.A.) determination for γ -Al ₂ O ₃	17
1.9 BJH analysis of data from Figure 1.8 showing differential and cumulative mesopore volume distributions for γ -Al ₂ O ₃	20
1.10 (a) Signals generated during electron beam-sample interactions; (b) a ‘ray diagram’ of image formation; and (c) a schematic diagram of the principles of electron microscopy: (A) imaging and (B) diffraction	24

Figure	Page
1.11 The process of electron-stimulated X-ray emission in the electron microscope	25
1.12 (a) Ray diagram showing the formation of the diffraction pattern and intermediate image by the objective lens. (b) In a three-lens microscope the intermediate lens (or projector 1) is normally focused on the intermediate image formed by objective lens	28
1.13 Schematic diagram of scanning electron microscope with CRT display	32
1.14 Diffuse reflectance spectrum of the fundamental absorption edge of titanium dioxide powder. Absorbance ($F(R_{\infty})$) vs. wavelength: (i) indirect transition; (ii) direct transition; (iii) direct band gap; $E_g = hc / \lambda_g$	35
1.15 (a) Schematic energy band diagram showing hole-electron pair formation as a consequence of differing energies of incident radiation; (b) schematic energy band diagram (energy vs. wave vector \tilde{k}) illustrating the difference between direct and indirect transitions	38
1.16 Typical experimental set-up for photoluminescence measurement	41
1.17 (a–c) Radiative recombination paths: (a) band-to-band; (b) donor to valence band; (c) conduction band to acceptor. (d) Nonradiative recombination via an intermediate stat	42

Figure		Page
2.1	Schematic overview of the synthesis of ZnO procedure by acetate-citrate gelation method	50
2.2	Flow chart for synthesis of ZnO nanopowders by the polymerized complex method	52
2.3	Schematic diagram for precipitation of precursor (zinc oxalate) nanoparticles using Zn-AOT/ethanol/isooctane microemulsion system	53
2.4	Flow chart for synthesis of ZnO nanoparticles by the precipitation transformation method	54
2.5	Schematic diagram of the apparatus used for the formation of WO ₃ nanoparticle	58
2.6	Schematic of the FSP unit for pure ZnO production. The liquid precursor was dispersed by a gas stream and ignited by a premixed methane/oxygen flame.	71
2.7	Schematic of the FSP unit for WO ₃ -doped ZnO production. The small WO ₃ particles are formed by nucleation, condensation, and deposited on ZnO support at the last step.	72

Figure		Page
2.8	Spray flame (0.5 M zinc naphthenate and tungsten (VI) ethoxide in ethanol) of (a) pure ZnO, (b) 0.25 mol% WO ₃ -doped ZnO, (c) 0.50 mol% WO ₃ -doped ZnO, (d) 0.75 mol% WO ₃ -doped ZnO, (e) 1.0 mol% WO ₃ -doped ZnO, (f) 3.0 mol% WO ₃ -doped ZnO and (g) 5.0 mol% WO ₃ -doped ZnO	73
2.9	The flame-made (5/5) pure ZnO and 0.25-5 mol% WO ₃ -doped ZnO nanoparticles ordered from the left to right with increasing WO ₃ concentrations.	74
2.10	XRD patterns of the flame-made (5/5) pure ZnO and WO ₃ -doped ZnO nanoparticles with different WO ₃ concentrations	75
2.11	The specific surface area (SSA_{BET}) and BET-particle diameter (d_{BET}) of the flame-made (5/5) pure ZnO and WO ₃ -doped ZnO nanoparticles with different WO ₃ concentrations	76
2.12	TEM bright-field images of the flame-made (5/5) (a) pure ZnO, (b) 0.25 mol% WO ₃ -doped ZnO, (c) 0.50 mol% WO ₃ -doped ZnO, (d) 0.75 mol% WO ₃ -doped ZnO, (e) 1.0 mol% WO ₃ -doped ZnO, (f) 3.0 mol% WO ₃ -doped ZnO and 5.0 mol% WO ₃ -doped ZnO nanoparticles. Insets show the corresponding diffraction patterns of ZnO in each image.	78

Figure	Page
2.13 SEM image of the flame-made (5/5) pure ZnO nanoparticles. Inset shows EDS spectrum for the region indicated by the white arrow.	80
2.14 SEM image of the flame-made (5/5) 0.25 mol% WO ₃ -doped ZnO nanoparticles. Inset shows EDS spectrum for the region indicated by the white arrow.	80
2.15 SEM image of the flame-made (5/5) 0.50 mol% WO ₃ -doped ZnO nanoparticles. Inset shows EDS spectrum for the region indicated by the white arrow.	81
2.16 SEM image of the flame-made (5/5) 0.75 mol% WO ₃ -doped ZnO nanoparticles. Inset shows EDS spectrum for the region indicated by the white arrow.	81
2.17 SEM image of the flame-made (5/5) 1.0 mol% WO ₃ -doped ZnO nanoparticles. Inset shows EDS spectrum for the region indicated by the white arrow.	82
2.18 SEM image of the flame-made (5/5) 3.0 mol% WO ₃ -doped ZnO nanoparticles. Inset shows EDS spectrum for the region indicated by the white arrow.	82
2.19 SEM image of the flame-made (5/5) 5.0 mol% WO ₃ -doped ZnO nanoparticles. Inset shows EDS spectrum for the region indicated by the white arrow.	83

Figure	Page
2.20 Absorption spectra of the flame-made (5/5) pure ZnO and WO ₃ -doped ZnO nanoparticles with different WO ₃ concentrations	84
2.21 Photoluminescence spectra of the flame-made (5/5) pure ZnO and WO ₃ -doped ZnO nanoparticles with different WO ₃ concentrations	86
3.1 The effect of the increase in the number N of monomeric units from unity to cluster of more than 2000 on the electronic structure of a semiconductor compound	94
3.2 Energy structures of various photosemiconductors	95
3.3 Illustrations of electrochemistry of ZnO particles in contact with an electrolyte and after irradiation. (a) Fermi level near the conduction band in ZnO prior to contact with an electrolyte. (b) Band-bending and the presence of an electric field after contact with electrolyte. (c) Transfer of the photogenerated electrons and holes upon irradiation. E _{VB} : Valence band, E _{CB} : Conduction band	96
3.4 The possible pathways of the main charge carriers occurring in a ZnO particle following photoexcitation.	97
3.5 Electron mediation by WO ₃ in contact with ZnO surface	102
3.6 Scheme of spiral photoreactor	106

Figure	Page
3.7 The percent of degradation of methanol using pure and WO ₃ -doped ZnO nanoparticles photocatalyst containing 0.25, 0.50, 0.75 and 1.0 mol% WO ₃	109
3.8 The percent of degradation of glucose using pure and WO ₃ -doped ZnO nanoparticles photocatalyst containing 0.25, 0.50, 0.75 and 1.0 mol% WO ₃	110
3.9 The percent of degradation of sucrose using pure and WO ₃ -doped ZnO nanoparticles photocatalyst containing 0.25, 0.50, 0.75 and 1.0 mol% WO ₃	111
3.10 Photocatalytic degradation rate of methanol, glucose and sucrose as a function of WO ₃ loading on ZnO photocatalyst	114
3.11 Simplified diagram of electronic energy level of conduction (CB) and valance (VB) band of ZnO, electronic energy level of WO ₃ clusters ([WO ₃] _n), WO ₃ (bulk) and O ₂ adsorbed on ZnO surfaces (O _A)	115
4.1 Space-charge modulations by adsorption in a semiconducting <i>n</i> -type semiconductor oxide sensor	124
4.2 Schematic representation of a semiconducting oxide sensor with bulk (<i>g_B</i>) and surface (<i>g_S</i>) conductivities shown	126
4.3 Grains of semiconductor, to show how the inter-grain contact resistance appears.	128

Figure	Page
4.4	129
Influence of particle size and contacts on resistances and capacitances in thin films are shown schematically for a current flow I from left to right	
4.5	130
Schematic models for grain-size effects	
4.6	138
(a) ZnO thin film on Al_2O_3 substrates with interdigitated Au electrodes	
(b) Schematic cross-sectional view of ZnO gas-sensing film	
4.7	139
Gas sensor measurement setup	
4.8	140
XRD pattern of gas sensing film based on flame-made 0.75 mol% WO_3 -doped ZnO nanoparticles after anneal and sensing test at 400 °C. JCPDS file No. 89-0510 and 82-1468 refer to ZnO and Al_2O_3 , respectively	
4.9	141
Cross-section SEM micrograph of gas sensing film based on flame-made pure ZnO nanoparticles. Inset shows the higher magnification image.	
4.10	142
Cross-section SEM micrograph of gas sensing film based on flame-made 0.25 mol% WO_3 -doped ZnO nanoparticles	
4.11	142
Cross-section SEM micrograph of gas sensing film based on flame-made 0.50 mol% WO_3 -doped ZnO nanoparticles	

Figure	Page
4.12 Cross-section SEM micrograph of gas sensing film based on flame made 0.75 mol% WO ₃ -doped ZnO nanoparticles. Inset shows the higher magnification image.	143
4.13 The EDS line scan mode-SEM analysis of sensor based on flame-made pure ZnO nanoarticles. The histograms showed the elemental compositions of samples. The lines scans correspond to O, Zn, Al, Au and W elements.	144
4.14 The EDS line scan mode-SEM analysis of sensor based on flame-made 0.25 mol% WO ₃ -doped ZnO nanoarticles. The histograms showed the elemental compositions of samples. The lines scans correspond to O, Zn, Al, Au and W elements.	145
4.15 The EDS line scan mode-SEM analysis of sensor based on flame-made 0.50 mol% WO ₃ -doped ZnO nanoarticles. The histograms showed the elemental compositions of samples. The lines scans correspond to O, Zn, Al, Au and W elements.	146
4.16 The EDS line scan mode-SEM analysis of sensor based on flame-made 0.75 mol% WO ₃ -doped ZnO nanoarticles. The histograms showed the elemental compositions of samples. The lines scans correspond to O, Zn, Al, Au and W elements.	147

Figure	Page
4.17 NO ₂ response of WO ₃ -doped ZnO with different WO ₃ concentrations vs. time towards 1, 5, 10, 20, 30 and 50 ppm square pulses at 400°C	149
4.18 NO ₂ sensitivity of WO ₃ -doped ZnO with different WO ₃ concentrations vs. operating temperature at 50 ppm concentration	150
4.19 C ₂ H ₅ OH response of WO ₃ -doped ZnO with different WO ₃ concentrations vs. time towards 100, 200, 300, 500 and 1,000 ppm square pulses at 400°C	151
4.20 C ₂ H ₅ OH sensitivity of WO ₃ -doped ZnO with different WO ₃ concentrations vs. operating temperature at 1,000 ppm concentration	152
4.21 CO response of WO ₃ -doped ZnO with different WO ₃ concentrations vs. time towards 50, 100, 300, 500 and 1,000 ppm square pulses at 400°C	153
4.22 CO sensitivity of WO ₃ -doped ZnO with different WO ₃ concentrations vs. operating temperature at 1,000 ppm concentration	154
4.23 H ₂ response of WO ₃ -doped ZnO with different WO ₃ concentrations vs. time towards 500, 1,000, 2,000, 5,000 and 1,000 ppm square pulses at 400°C	155
4.24 H ₂ sensitivity of WO ₃ -doped ZnO with different WO ₃ concentrations vs. operating temperature at 2,000 ppm concentration	156

Figure		Page
4.25	The comparison of sensitivity of WO ₃ -doped ZnO with different WO ₃ concentrations towards 50 ppm of NO ₂ , 1,000 ppm of C ₂ H ₅ OH, 1,000 ppm of CO and 1,000 ppm of H ₂ at 400°C	157
5.1	(a) Current (voltage) characteristics of a typical organic diode (b) Metal-insulator-metal picture of organic diode device function. (b-a) Closed circuit condition: under illumination photogenerated charges drift toward the contacts. (b-b) Open circuit condition: the current becomes zero. (b-c) Reversed bias: photogenerated charges drift in strong electric fields, the diode operates as a photodetector. (b-d) Forward bias larger than V _{OC} : the injection increases and the diode open up	167
5.2	Chemical structures of (a) P3HT and (b) PEDOT: PSS	171
5.3	Exciton dissociation of P3HT/ZnO hybrid bulk-heterojunction	171
5.4	The AM 1.5 solar spectrum with total irradiation power 100 mW/cm ² . Inset shows the solar simulation system	176
5.5	The photovoltaic device structure	178
5.6	The hybrid bulk heterojunction photovoltaic devices before depositing with LiF and Al back electrode	178

Figure		Page
5.7	The current-voltage (I-V) characteristic of hybrid pure ZnO/P3HT photovoltaic measured under AM 1.5 illumination	180
5.8	The current-voltage (I-V) characteristic of hybrid 0.25 mol% WO ₃ -doped ZnO/P3HT photovoltaic measured under AM 1.5 illumination	181
5.9	The current-voltage (I-V) characteristic of hybrid 0.50 mol% WO ₃ -doped ZnO/P3HT photovoltaic measured under AM 1.5 illumination	181
5.10	The current-voltage (I-V) characteristic of hybrid 0.75 mol% WO ₃ -doped ZnO/P3HT photovoltaic measured under AM 1.5 illumination	182
5.11	The current-voltage (I-V) characteristic of hybrid 1.0 mol% WO ₃ -doped ZnO/P3HT photovoltaic measured under AM 1.5 illumination	182
5.12	The current-voltage (I-V) characteristic of hybrid 3.0 mol% WO ₃ -doped ZnO/P3HT photovoltaic measured under AM 1.5 illumination	183
5.13	The comparison of current-voltage (I-V) characteristic of hybrid WO ₃ -doped ZnO/P3HT photovoltaic with difference amount of WO ₃ concentration	184

ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

Å	Angstrom
AM	Air Mass
Au	Gold
A_m	The cross-sectional area of absorbed gas
Al_2O_3	Alumina
A^+	Electron acceptor
at. %	atomic %
bfp	Back focal plane
B	The peak width measured at half height measured in radius
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C	Amount of carbon
C	A constant, related to the free energy of adsorption
c	Speed of light
cm	Centimeter
cm^3/min	Cubic centimeter per minute
CO	Carbon monoxide
CO ₂	Carbon dioxide
CRT	Cathode-Ray Tube
CVD	Chemical Vapor Deposition
CMU	Chiang Mai University
C_A	The concentration of element A
C_B	The concentration of element B
C ₂ H ₅ OH	Ethanol
°C	Degrees Celsius
d_{hkl}	Interplanar distance between (hkl) planes

d	the lattice planar spacing or thickness
DTA	Differential Thermal Analysis
CB	Conduction Band
D	an electron donor
d_{BET}	BET-particle diameter
e^-	Electron
e^-_{CB}	Electron in the conduction band
eV	Electron Volt
E	binding energy
EDS, EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EM	Electron Microscope
E_0	Energy of ground state
E_1	Energy of first excited state
E_a	Apparent activation energy
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_k	Kinetic energy
E_{vac}	Energy of vacuum level
FF	Fill factor
FT	Fourier Transform
FT-IR	Fourier transform spectroscopy
FSP	Flame Spray Pyrolysis
G	Conductance
g/l	grams/liter
h	Hour

h	Plank's constant (6.63×10^{-34} Js), hour
HCP	Hexagonal close-packing
HOMO	Highest occupied molecular orbital
$h\nu$	Photon energy
H_2	Hydrogen
h^+	Hole
h^+_{VB}	Hole in the valence band
I_0	Intensity of the incident beam
I	Intensity of the transmittance
I_A	Background subtracted peak intensities for A
I_B	Background subtracted peak intensities for B
I_{SC}	Short circuit current
ITO	Indium-tin oxide
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Intensity of the reflected radiation
JCPDS	Joint Committee Powder Diffraction Standards
K	Kelvin
K	Absorption coefficient
k	Conductivity value
keV	Kilo electron volt
kV	Kilo-volt
\tilde{k}	Wave vector
\tilde{k}'_{cb}	Wave vector of the lowest energy state in the conduction band
\tilde{k}'_{vb}	Wave vector of the highest energy state in the valence band
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
LPG	Liquid petroleum gas

L/min	Liter per minute
M	Mol per liter
MIM	Metal-Insulator-Metal
mg	Milligram
min	Minute
mL	Milliliter
m ²	Square meter
mS	Millisiemen
n	Order of diffraction
n _b	Electron density in bulk
n _s	Electron density in the space-charge region
nm	Nanometer (10 ⁻⁹ m)
NO ₂	Nitrogen dioxide
N _a	Avogadro's number (6.02 × 10 ²³)
O	Oxygen
O ₂	Oxygen gas
O ₂ ^{•-}	Superoxide radical
O _A	O ₂ adsorbed on surfaces
OH [•]	Hydroxyl radical
p	Pressure at the constant temperature
p ₀	Saturation pressure at the measurement temperature
PL	Photoluminescence
R _α	Absolute remittance
rpm	Revolution per minute
r _k	Kelvin radius
R ₀	Resistance in air
R _g	Resistance when the gas is present
r _p	Actual pore radius

S	Twice the scattering coefficient of sample or gas-sensing sensitivity
Sc	Semiconductor
SEM	Scanning Electron Microscopy
SSA	Specific Surface Area
SSA_{BET}	BET specific surface area
T	Transmittance
T_{rec}	Recovery time
T_{res}	Response time
TEM	Transmission Electron Microscopy
TGA	Thermal Gravimetric Analysis
t	Thickness (t) of adsorbed N ₂ layers
t_{hkl}	Particle size measured from X-rays diffracted from the (hkl) planes
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
V	The volume, reduced to standard conditions (STP) of gas adsorbed per unit mass of adsorbent at a given pressure
VB	Valence band
V_{OC}	Open circuit voltage
$V_m I_m$	The maximum deliverable power
V_m	The volume of gas adsorbed at STP per unit mass of adsorbent, when the surface is covered by a unimolecule layer of adsorbate
V_{mol}	The molar volume of absorbate gas at STP(22.4 mol ⁻¹)
WO ₃	Tungsten trioxide
XPS	X-ray photo-electron spectroscopy

XRD	X-ray diffraction
Z	Atomic number
ZnO	Zinc Oxide
λ	Wavelength
μg	Microgram (10^{-6} g)
$\mu\text{g C}$	Microgram of carbon
μm	Micron (10^{-6} meter)
μs	Electron mobility at the surface
$\mu\text{S/cm}$	MicroSiemens /square centimeter
Φ	Work function
ε	Absorptivity
ε_0	The permittivity of the vacuum
θ	The Bragg angle for the reflection
ν	Frequency
ν_{as}	Frequency asymmetric
ν_{s}	Frequency symmetric
σ_{s}	Surface conductivity
$\Delta\phi_{\text{s}}$	The surface potential barrier height
ΔR	Resistance change
η	Power conversion efficiency