

**PREPARATION OF COPPER-INDIUM-TIN MIXED OXIDE (CuInSnO<sub>4</sub>)  
NANOFIBERS VIA SOL-GEL AND ELECTROSPINNING TECHNIQUES**

Tada Bintawihok

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
and Case Western Reserve University

2011

T28374782

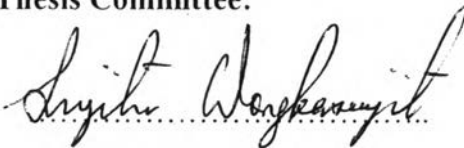
**Thesis Title:** Preparation of Copper-Indium-Tin Mixed Oxide (CuInSnO<sub>4</sub>)  
Nanofibers via Sol-gel and Electrospinning Techniques  
**By:** Tada Bintawihok  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit  
Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai  
Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan

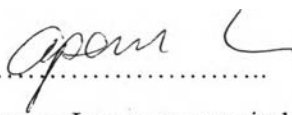
---

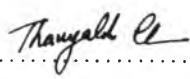
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the Requirements for the Degree of Master of Science.

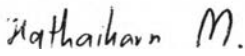
  
.....College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)


**Thesis Committee:**

  
.....  
(Asso. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

  
.....  
(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

  
.....  
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)

  
.....  
(Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya)

  
.....  
(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

## ABSTRACT

5272028063

Polymer Science Program

Tada Bintawihok: Preparation of Copper-Indium-Tin Mixed Oxide ( $\text{CuInSnO}_4$ ) Nanofibers via Sol-gel and Electrospinning Techniques.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, and Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan 34 pp.

Keywords:

Sol-gel method/ Electrospinning technique/ Copper-indium-tin mixed oxide

Preparation of copper-indium-tin mixed oxide nanofibers ( $\text{CuInSnO}_4$ ) via sol-gel and electrospinning methods at low temperature is the major research focus since the mixed metal oxides could help increasing the insertion of lithium ion into the lattice of  $\text{CuInSnO}_4$  for a good electrochemical performance in Li-ion battery. In this study, poly(vinyl alcohol) or PVA is used to mix with those corresponding precursors for spinning nanofibers to increase surface area of the product. After calcinations, the  $\text{CuInSnO}_4$  nanofibers were characterized by X-ray diffraction spectroscopy (XRD) for the spinel phase analysis, scanning electron microscope (SEM) for the morphology investigation, and BET technique for surface area analysis.

## บทคัดย่อ

ชานา บินทวิหค : การเตรียมนาโนไฟเบอร์โลหะออกไซด์ผสม คอปเปอร์-อินเดียม-ทิน โดยเทคนิคโซลเจลและการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต (Preparation of Copper-Indium-Tin Mixed Oxide ( $\text{CuInSnO}_4$ ) Nanofibers via Sol-gel and Electrospinning Techniques) อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ. ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์, ผศ. ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตรชัย และ ผศ. ดร. รัชฎ์ฤกษ์ ฉายสุวรรณ 34 หน้า

การเตรียมนาโนไฟเบอร์โลหะออกไซด์ผสม คอปเปอร์-อินเดียม-ทิน โดยเทคนิคโซลเจล และการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิตที่อุณหภูมิต่ำคือจุดประสงค์หลักของงานวิจัยนี้เพราะว่าโลหะออกไซด์ผสมนี้สามารถช่วยเพิ่มการบรรจุประจุที่เติมเข้าไปในโครงสร้างผลึกได้ง่ายขึ้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในแบตเตอรี่ลิเทียม ในงานวิจัยนี้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ถูกนำมาผสมกับสารตั้งต้นโลหะผสมสำหรับการปั่นเส้นใยนาโน เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของสารผลิตภัณฑ์ หลังจากผ่านการเผา นาโนไฟเบอร์โลหะออกไซด์ผสมที่ได้นี้ นำไปวิเคราะห์ลักษณะของการเกิดโครงสร้างผลึกด้วย เครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคชันสเปคโตรสโคปี (X-ray diffraction spectroscopy, XRD) วิเคราะห์โครงสร้างทางกายภาพและสัณฐานวิทยาด้วยเครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (scanning electron microscopy, SEM) และวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET

## ACKNOWLEDGEMENTS

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand.

I wish to express special thanks to my advisor and co advisors, Asso. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, and Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan. Furthermore, I would like to thank MTEC, NSTDA, for using a furnace, Miss. Ruethaithip Wisedsri for laboratory assistance, and my research group for their kindness, cheerfulness, suggestions, encouragement and friendly assistance. Finally, I am deeply indebted to my parents for their true love, support, encourage and understanding through my whole life.

I appreciate all Professors for their valuable knowledge and all staffs for their assistances at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II LITERATURE REVIEW</b>	 <b>3</b>
 <b>III EXPERIMENTAL</b>	 <b>12</b>
3.1 Equipment and Materials	12
3.1.1 Equipment	12
3.1.2 Materials	13
3.2 Experimental Procedures	13
3.2.1 Synthesis of CuInSnO <sub>4</sub> by Sol-gel Method	13
3.2.2 CuInSnO <sub>4</sub> Nanofiber via Electrospinning Method	14
 <b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	 <b>15</b>
4.1 Synthesis of CuInSnO <sub>4</sub> by Sol-gel Method	15
4.2 CuInSnO <sub>4</sub> nanofiber via Electrospinning Method	15
Effect of Distance	16
Effect of Voltage	17

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>26</b>
	<b>REFERENCES</b>	<b>27</b>
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>34</b>

## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	The spinel structure phase pattern of various spinel structure compounds	23
4.2	Surface area data of fibers and non-fibers product of $\text{CuInSnO}_4$	24
4.3	Conductivity data of mixed metal oxide compound fibers at various calcination temperatures	25



## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Schematic of Li-ion battery.	1
4.1	Micrographs of 10% PVA spun at 15 cm distance and 12kV voltage, and taken with magnification of A) 3,000x and B) 7,000x.	15
4.2	SEM images of mixed metal mixture spun at 15 kV, and various distances; A) 15 cm, 4500x, B) 17 cm, 4500x, and C) 20 cm, 5,000x.	16
4.3	SEM images of mixed metal mixture spun at 20 cm distance and various voltages; A) 12 kV, 10,000x, B) 15 kV, 5,000x, C) 16 kV, 10,000x.	17
4.4	Mixed metal mixture in 10% PVA solution spun at 20 cm distance and 16 kV voltage; A) 5,000x and B) 10,000x.	18
4.5	Mixed metal mixture in 10% PVA solution spun at 17 cm distance and 15 kV voltage; A) 4,500x and B) 10,000x.	18
4.6	Mixed metal mixture in 10% PVA solution spun at 15 cm distance and 15 kV voltage; A) 4,500x and B) 10,000x.	19
4.7	Mixed metal mixture in 10% PVA solution spun at 20 cm distance and 16 kV voltage and calcined at 800 °C; heating rate 0.5 °C/min A) 50,000x and B) 10,000x.	20
4.8	Mixed metal mixture in 10% PVA solution spun at 20 cm distance and 16 kV voltage and calcined at 900 °C; heating rate 0.5 °C/min A) 10,000x and B) 20,000x.	20
4.9	Mixed metal mixture in 10% PVA solution spun at 20 cm distance and 16 kV voltage and calcined at 1,100 °C; heating rate 0.5 °C/min A) 10,000x and B) 20,000x.	20
4.10	Mixed metal mixture in 10% PVA solution spun at 20 cm distance and 16 kV voltage and calcined at 950 °C heating rate 0.3°C per min A) 10,000x and B) 20,000x.	21

- 4.11 XRD pattern of  $\text{CuInSnO}_4$  at various heating temperatures for 36 h with the heating rate of 0.5 °C per min. 22
- 4.12 XRD patterns of  $\text{CuInSnO}_4$  at 950 °C for 36 h with the heating rates of 0.5 and 0.3 °C per min. 22