



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การตรวจสอบการสังเคราะห์สารประกอบที่มีรูปร่างแบบเดนไดรต์โดยวิธีทางสารละลาย

โดย ดร. รูปนัย สารศรี

มิถุนายน 2548

สัญญาเลขที่ MRG4680166

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การตรวจสอบการสังเคราะห์สารประกอบที่มีรูปร่างแบนไครทโดยวิธีทางสารละลาย

ผู้วิจัย

สังกัด

ดร. จูปนิษฐ์ สารกรศรี

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

บทคัดย่อ

วิธีทางสารละลายเป็นเทคนิคที่ถูกใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบโลหะคู่ InSb , Cu_6Sn_5 และ Cu_2Sb โดยที่สารประกอบทั้งสามนี้ได้ถูกศึกษาว่าสามารถใช้ทำเป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่ให้ความสามารถในการเก็บประจุที่เหนือกว่าแอโนดที่ทำมาจากวัสดุคาร์บอนในปัจจุบัน วิธีทางสารละลายคือวิธีที่ใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างเกลือของโลหะสองชนิดที่ละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสมกับผงโลหะที่ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ การสังเคราะห์โดยวิธีนี้จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผงที่มีรูปลักษณะทางกายภาพเป็นแบบอนุภาคเดนไดรต์ที่เกิดจากการจัดเรียงตัวกันของอนุภาคของสารประกอบโลหะในขนาดนาโนเมตร งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของตัวแปรในปฏิกิริยา คือ ตัวทำละลาย ขนาดอนุภาคของตัวรีดิวซ์ และอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา ต่อการเกิดเป็นสารประกอบโลหะและการเกิดเป็นรูปร่างแบบเดนไดรต์ รวมถึงศึกษากลไกการเกิดรูปร่างแบบเดนไดรต์ โดยจะเป็นการพิสูจน์ข้อสมมุติฐานที่ว่าสารประกอบโลหะจะเริ่มก่อตัวบนอนุภาคของตัวรีดิวซ์และเกิดการพัฒนาต่อไปเป็นเดนไดรต์ด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้า ซึ่งจากการทดลองการแปรผันตัวแปรในการเตรียมสารประกอบทั้งสาม แล้วตรวจวิเคราะห์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ วิเคราะห์รูปลักษณะด้วยกล้องจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และวิเคราะห์รูปลักษณ์สัณฐานในระดับนาโนเมตรพร้อมทั้งวิเคราะห์โครงสร้างที่สัมพันธ์โดยตรงต่อกันด้วยกล้องจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน มากไปกว่านั้นยังได้ใช้เทคนิคอีฟราเรดในการตรวจวิเคราะห์เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีสารประกอบโลหะอนินทรีย์ที่อาจจะเกิดขึ้นและหลงเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ พบว่าตัวทำละลายต่างชนิดกันจะมีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์และรูปร่างของผลิตภัณฑ์ ตัวทำละลายที่เป็นเอทิลีนไกลคอลจะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีรูปร่างแบบเดนไดรต์มากที่สุดเมื่อเทียบกับตัวทำละลายชนิดอื่นๆ ที่ใช้ในการศึกษา ขนาดของอนุภาคของตัวรีดิวซ์ ซึ่งที่ศึกษาก็คือผงสังกะสีขนาด 45 และ 10 ไมครอน จะไม่ค่อยมีผลมากนักในกรณีของการเตรียมสารประกอบ InSb กับ Cu_6Sn_5 แต่จะมีผลค่อนข้างมากในการเตรียมสารประกอบ Cu_2Sb โดยขนาดอนุภาคของตัวรีดิวซ์ที่เล็กกว่าจะให้ผลิตภัณฑ์ดีกว่า ส่วนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาซึ่งก็คือที่อุณหภูมิ 0, ห้อง และ 50 องศาเซลเซียส จะมีผลค่อนข้างมากเฉพาะต่อการสังเคราะห์สารประกอบ Cu_2Sb เท่านั้น ส่วนผลการทดลองการศึกษากลไกการเกิดเดนไดรต์โดยการหยุดปฏิกิริยาก่อนที่จะเกิดสมบูรณ์หรือขณะที่ตัวรีดิวซ์ยังเปลี่ยนเป็นไอออนยังไม่หมด โดยการหยุดปฏิกิริยาหลังจากเติมผงสังกะสีแล้ว 1, 2, 3, 4 และ 5 นาทีเพื่อดูพัฒนาการของการเกิดเดนไดรต์ พบว่าอนุภาคของสารประกอบจะเริ่มก่อตัวบนอนุภาคของตัวรีดิวซ์แล้วเจริญเติบโตพัฒนาจนเป็นเดนไดรต์ และจะกระจายตัวอยู่ในสารละลายหลังจากที่โลหะสังกะสีได้ถูกเปลี่ยนไปเป็นไอออนของสังกะสีทั้งหมด ซึ่งเป็นจริงตามสมมุติฐานที่ตั้งไว้

Abstract

Solution route is a technique that was used for the synthesis of binary compounds, InSb, Cu_6Sn_5 , and Cu_2Sb . These three compounds were proposed as anode materials for lithium-ion battery, which provide high volumetric capacities over commercially carbon based anode. Solution route method is the method that used redox reaction between two metal salts dissolved in suitable solvent and metal powder reducing agent. This synthesis method gave product powders with physical morphology of dendrite particles forming by the nanometer intermetallic particles arrangement. This research studied the effect of processing parameters which were solvent, reducing agent particle size, and reaction temperature, to the formation of intermetallic compounds and the formation of dendrite morphology. Moreover the dendrite formation mechanism was also studied to verify the hypothesis proposing that intermetallic compounds will nucleate on reducing agent particle and grow into dendrite structure induced by an electric field. After the processing parameters were studied, the products were characterization by X-ray diffraction, morphological studied by scanning electron microscopy, and nanometer morphology directly related to crystallographic structure studied by transmission electron microscopy techniques. Additionally, infrared spectroscopy was used for verify the disappearance of organometallic compounds which may occur and left in the products. It was found that different type of solvents affected the intermetallic and dendrite structure formation differently. Ethylene glycol solvent gave the most dendritic intermetallic compounds compared with other two solvents. Reducing agent particle sizes, which were 45 and 10 μm zinc powders, had less effect for the synthesis of InSb and Cu_6Sn_5 than the synthesis of Cu_2Sb compound. Smaller reducing agent particle size gave relatively higher product powders. For reaction temperatures, which were 0, room, and 50°C, only significantly affected the synthesis of Cu_2Sb compound, similar to the effect of reducing agent particle size. Finally, the dendrite formation studied was conducted by stopped the reaction before the disappeared of reducing agent, which were at the point of 1, 2, 3, 3, 4, and 5 minutes after adding reducing agent to the solution for dendrites development determination. It was found that intermetallic compound started to nucleate on reducing particle and grown into dendrites. After the zinc metal had completely transferred into zinc ions, dendrite particles were found to disperse in the solution. This result is consistence with the proposed hypothesis.

Executive Summary

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

โครงการวิจัยนี้ต้องการเสนอแนวทางในการพัฒนาความเข้าใจที่สูงขึ้นในกระบวนการที่พ้องกันพบใหม่สำหรับการสังเคราะห์นาโนสเกลหลายส่วนประกอบ (nanoscale, multi-component) ของสารประกอบทวิภาค (binary compounds) ด้วยวิธีการใหม่ทางสารละลาย (novel solution route method) ซึ่งการทดลองบางส่วนได้กระทำเสร็จสมบูรณ์แล้วเมื่อก่อนที่ศึกษาอยู่ที่ประเทศสหรัฐอเมริกา และผลการทดลองได้แสดงให้เห็นว่ากระบวนการสังเคราะห์นี้ เป็นกระบวนการที่ประหยัดและมีความสำคัญต่อการผลิตที่ต้องการปริมาณมากๆหรือการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งในโครงการวิจัยนี้ เป็นการสังเคราะห์สารประกอบของ InSb (space group $F\bar{4}3m$), Cu_3Sn (space group $Pb\bar{3}m$) และ Cu_2Sb (space group $P4/nmm$) จากปฏิกิริยาระหว่างเกลือโลหะคลอไรด์กับโลหะสังกะสี ใน ethylene glycol สารประกอบทั้งสามชนิดนี้มีความสำคัญต่อการพัฒนาประสิทธิภาพของลิเทียมแบตเตอรี่ (Lithium Batteries) เป็นอย่างมาก เนื่องจากว่า สารที่ใช้ทำขั้วลบในอุตสาหกรรมในปัจจุบันนี้คือธาตุกลุ่มคาร์บอน ซึ่งมีข้อเสียคือคาร์บอนอิเล็กโทรดเมื่อทำปฏิกิริยากับลิเทียมไอออนอย่างสมบูรณ์แล้วจะมีความต่างศักย์ใกล้เคียงกับความต่างศักย์ของโลหะลิเทียมมาก (ประมาณเท่ากับศูนย์) และอาจจะเป็นต้นเหตุของการเกิดไฟได้ เพื่อแก้ไขปัญหานี้ ศูนย์วิจัยที่ประเทศสหรัฐอเมริกาที่มีชื่อว่า Argonne National Laboratory ตั้งอยู่ที่เมืองชิคาโก รัฐอิลลินอย ซึ่งร่วมมือกับ Michigan Technological University และ Uppsala University จากประเทศสวีเดน ได้นำเสนอสารประกอบที่มีคุณสมบัติที่ทำปฏิกิริยากับลิเทียมไอออนที่ความต่างศักย์ที่สูงกว่าโลหะลิเทียมประมาณ 100-200mV และยังเป็นโครงสร้างที่ลิเทียมไอออนสามารถเข้าและออกจากช่องว่างในสารประกอบนี้ในระหว่างกระบวนการ Charge และ Discharge โดยที่ขอบความยาวของหน่วยเซลล์ (lattice parameters) ของสารประกอบไม่เปลี่ยนแปลงมากหรือไม่มีการเพิ่มปริมาตรของสารประกอบหลังจากที่ลิเทียมไอออนเข้าไปอยู่ในช่องว่างจนเต็ม (insertion reaction) ถ้าปริมาตรของสารประกอบเพิ่มขึ้นมากหลังจากทำปฏิกิริยากับลิเทียมไอออน จะส่งผลให้เกิดการล้นเหลวของแบตเตอรี่ภายในระยะเวลาอันสั้น มากไปกว่านั้นสารประกอบเหล่านี้ยังมีประสิทธิภาพหรือความจุที่สูงกว่าคาร์บอนอิเล็กโทรด (800mAh/cc for C and ≈ 2000 mAh/cc for binary compound electrodes)

จากปัญหาที่ได้ข้างถึงแล้ว สารประกอบเหล่านี้ยังมีข้อดีต่อการพัฒนาขนาดของแบตเตอรี่ให้เล็กลงแต่มีประสิทธิภาพสูง ซึ่งเหมาะสมอย่างมากต่อความต้องการของผู้ใช้โทรศัพท์มือถือ แลปทอปกอมพิวเตอร์ และเครื่องใช้ไฟฟ้าอื่นๆที่น่าดึงดูดใจ

2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

เพื่อให้เข้าใจและพัฒนาวิธีการสังเคราะห์สารประกอบทวิภาค (binary compounds) โดยวิธีทางสารละลาย ให้ได้สารที่บริสุทธิ์และให้มีสิ่งเจือปนในผลิตภัณฑ์น้อยที่สุด และศึกษาตัวแปรและกลไกต่างๆที่มีผลต่อการเกิดโครงสร้างแบบเดนไดรต์ของสารประกอบทวิภาค (binary compounds) ซึ่งโครงสร้างชนิดนี้เป็นข้อดีต่อการนำมาใช้เป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ เพราะโครงสร้างการเกาะกันของอนุภาคแบบนี้จะให้พื้นที่ผิวสูง มากไปกว่านั้นยังสามารถนำวิธีการนี้ไปใช้ในการผลิตสารประกอบทวิภาค (binary compounds) ในเชิงอุตสาหกรรม ทั้งในการผลิตลิเทียมแบตเตอรี่ในอนาคต และในอุตสาหกรรมอื่นๆในปริมาณมากแต่ต้นทุนต่ำได้ และยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์ธาตุและสารประกอบอื่นๆในทางอุตสาหกรรมและการเรียนการสอนได้

3. ระเบียบวิธีการวิจัย

จากผลงานที่ผ่านมาได้แสดงให้เห็นว่ามีสิ่งสำคัญอยู่หลายสิ่งที่ต้องการการตรวจสอบให้ละเอียดขึ้นไปอีก ซึ่งการเกิดเป็นโครงสร้างแบบเดนไดรต์นั้น ไม่เพียงแต่มีความสำคัญทางเทคโนโลยีเพราะว่าเป็นโครงสร้างที่มีพื้นที่ผิวสูงแล้ว มากไปกว่านี้ โครงสร้างแบบเดนไดรต์ยังเป็นสิ่งที่น่าสนใจเชิงวิทยาศาสตร์ เพราะมีการจัดเรียงตัวเฉพาะที่ชอบที่จะเกิดในปริมาณมาก (strong crystallographic texture) ซึ่ง texture นี้ได้ใช้เป็นแนวทางศึกษากลไกของกระบวนการเกิด (nucleation) และการเจริญเติบโต (growth) ซึ่งในกรณีนี้ ผลการทดลองที่ได้ชี้ให้เห็นว่าบางที่ การสังเคราะห์โดยวิธีทางสารละลายนี้ อาจจะไม่เกี่ยวข้องกับการเกิดโครงสร้างผลึกของเดนไดรต์ (crystallographic dendrite) ก็ได้ ซึ่งต่อไปนี้เป็นแนวทางวิจัยที่เราจะเสนอ

3.1 ศึกษาตัวแปรในกระบวนการผลิตที่อาจจะมีผลต่อการควบคุมโครงสร้างขนาดไมครอน (microstructure) ของสารประกอบที่ถูกตกผลึกออกมา (precipitated compounds) ซึ่งการทดลองจะทำการตรวจสอบว่าลักษณะเฉพาะของรูปร่างลักษณะของเดนไดรต์ (dendrite morphology) จะแปรผันกับความเข้มข้นของเกลืออย่างไร และรวมไปถึงตัวรีดิวซ์, ขนาดของผงของตัวรีดิวซ์, และอุณหภูมิ มากไปกว่านั้นยังต้องการศึกษาจุดกำเนิดและอัตราส่วนของสารประกอบอินทรีย์โลหะ (organometallic compounds) ที่เป็นปฏิกิริยาข้างเคียง ซึ่งมีผลต่อการผลิตสารประกอบทวิภาคได้น้อยลงและไม่บริสุทธิ์

3.2 ต้องการศึกษากลไกที่ทำให้โครงสร้างเดนไดรต์เสถียรในภาวะที่ได้ทำการทดลองไปแล้วนี้ ซึ่งจะสามารถตรวจสอบได้โดยการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่ยังทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ หรืออยู่ในช่วงสถานะระหว่างกลาง (intermediate stage) ซึ่งเราจะสามารถตรวจสอบได้ว่า กระบวนการเกิดแบบไม่ทั่วถึง (heterogeneous nucleation) ได้ก่อตัว

บนโลหะสังกะสีหรือไม ความแตกต่างของค่าความต่างศักย์ครึ่งเซลล์ มีความสำคัญต่อ กลไกการเกิดโครงสร้างแบบเดนไดรต์ ซึ่งถ้าข้อความนี้เป็นจริง ค่าความต่างศักย์ของ ครึ่งเซลล์ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation potential) ของตัวรีดิวซ์ จะเป็นตัวแปรที่ ควบคุมกลไกการเกิดโครงสร้างแบบเดนไดรต์ ซึ่งในการวิจัยนี้จะศึกษาการเปลี่ยนแปลง ของโครงสร้างขนาดไมครอน ต่อการแปรผันตัวรีดิวซ์ (Fe, Mg และ Zn)

4. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

จากการทำการทดลองตามวิธีการวิจัยที่ได้เสนอซึ่งแบ่งการทดลองออกเป็นสองส่วน ใน ส่วนแรก เป็นการศึกษาตัวแปรในกระบวนการสังเคราะห์ว่ามีผลต่อการเกิดขึ้นของสารประกอบ โลหะทวิภาคที่มีโครงสร้างทางกายภาพเป็นแบบเดนไดรต์อย่างไร ผลการทดลองมีดังต่อไปนี้

ตอนที่ 1 การศึกษาตัวแปรในกระบวนการสังเคราะห์

1. การสังเคราะห์สารประกอบอินเดียมแอนด์โมโนไนด์ (InSb)

จากผลการแปรผันตัวแปรในการสังเคราะห์ คือ ตัวทำละลาย ตัวรีดิวซ์ ขนาดอนุภาคของ ตัวรีดิวซ์ และอุณหภูมิในการทดลอง พบว่าตัวทำละลายที่ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบโลหะใน อัตราส่วนมากที่สุดคือตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล ส่วนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากตัวทำละลายที่เป็นได เมทิลซัลฟอกไซด์และไดเมทิลฟอร์มาไมด์ พบว่ามีการเกิดของโลหะแอนด์โมโนไนด์และโลหะอินเดียม ในปริมาณที่มากกว่าสารประกอบอินเดียมแอนด์โมโนไนด์มาก สาเหตุก็สามารถอธิบายได้ว่าอาจ เนื่องมาจากความเป็นขั้วที่มากกว่าของเอทิลีนไกลคอลแต่มีค่าไดโพลน้อยกว่าตัวทำละลายอีกสอง ตัวจึงทำให้มีการล้อมรอบอิออนของโลหะโดยโมเลกุลของตัวทำละลายที่มีค่าไดโพลมากได้ดีและ เสถียรมาก การเกิดเป็นสารประกอบโลหะจึงเกิดได้ค่อนข้างยากหรือไม่สามารถเกิดขึ้นเลยในบาง กรณี ไดเมทิลซัลฟอกไซด์และไดเมทิลฟอร์มาไมด์ จึงไม่เหมาะที่จะนำมาเป็นตัวทำละลายในการ สังเคราะห์สารประกอบโลหะชนิดนี้ และจากการทดลองยังพบอีกว่าสารประกอบเกิดเป็น โครงสร้างแบบเดนไดรต์เฉพาะในกรณีที่ใช้ตัวทำละลายเป็นเอทิลีนไกลคอลเช่นเดียวกัน เหตุผลก็ เนื่องมาจากการล้อมรอบของตัวทำละลายต่ออนุภาคของสารประกอบที่เกิดขึ้น เนื่องจากขนาดของ ประจุของไดเมทิลซัลฟอกไซด์และไดเมทิลฟอร์มาไมด์ เท่ากับลบ 1 จึงมีการล้อมรอบอนุภาคของ สารประกอบโลหะที่เกิดขึ้นได้ไกลกว่าเมื่อเทียบกับการล้อมรอบของเอทิลีนไกลคอลที่มีประจุ เท่ากับลบ 2 โอกาสที่จะเกิดการเกาะกันของอนุภาคจึงเกิดขึ้นได้ง่ายในกรณีของตัวทำละลายเป็นเอ ทิลีนไกลคอล ส่วนกรณีของตัวทำละลายที่เป็นไดเมทิลซัลฟอกไซด์และไดเมทิลฟอร์มาไมด์จะมี แนวโน้มที่จะเกิดการผลึกกันมากกว่าการรวมกันของอนุภาคของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในสารละลาย

ผลการทดลองที่ได้จากการแปรผันตัวรีดิวซ์ ซึ่งได้ศึกษาตัวรีดิวซ์สามชนิดคือ ผงโลหะ แมกนีเซียม เหล็ก และสังกะสี พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ตัวรีดิวซ์เป็นแมกนีเซียมนั้นเป็น สารประกอบอัญฐานซึ่งไม่สามารถวิเคราะห์ได้ว่าเป็นสารประเภทใด เหตุผลที่อธิบายก็

เนื่องมาจากมีแนวโน้มอย่างมากที่โลหะแมกนีเซียมจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับตัวทำละลาย ซึ่งทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ได้ ถึงแม้ว่ารีดิวซ์เพาเวอร์ของโลหะแมกนีเซียมจะมากกว่าผงสังกะสี แต่ก็ไม่สามารถทำให้เกิดสารประกอบโลหะได้เลย ส่วนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ตัวรีดิวซ์เป็นผงเหล็ก พบว่าไม่เกิดตะกอนใดๆและพบการดึงดูดของแมกนีตกับกับผงเหล็กซึ่งมีสมบัติเป็นสารแม่เหล็ก ทำให้เกิดการเกาะของผงเหล็กรอบๆ แมกนีตกับ เพราะฉะนั้นผงโลหะของแมกนีเซียมและเหล็ก จึงไม่เหมาะที่จะใช้เป็นตัวรีดิวซ์ในการสังเคราะห์สารประกอบโลหะนี้ ส่วนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ผงสังกะสีเป็นตัวรีดิวซ์ พบว่าเกิดเป็นสารประกอบ โลหะอินเดียมแอนติโมนไนด์ที่ต้องการและมีโครงสร้างเป็นแบบเดนไดรต์ และจากการศึกษาผลของขนาดของตัวรีดิวซ์ โดยเลือกตัวรีดิวซ์ตัวเดียวที่ให้ผลการทดลองดีที่สุดก็คือผงสังกะสี พบว่าขนาดของผงสังกะสีที่ใช้คือ 10 และ 45 ไมครอน ไม่มีผลต่อการเกิดสารประกอบโลหะและโครงสร้างแบบเดนไดรต์อย่างเป็นที่สังเกตได้

ผลการทดลองที่ได้จากการแปรผันอุณหภูมิในการทดลอง ซึ่งก็คือที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียสและที่อุณหภูมิห้อง พบว่าไม่มีผลต่อการเกิดสารประกอบโลหะอินเดียมแอนติโมนไนด์และการเกิดโครงสร้างแบบเดนไดรต์อย่างเป็นที่สังเกตได้ระหว่างสองอุณหภูมิ โดยอธิบายได้อาจเนื่องจากสารประกอบชนิดนี้มีช่วงการเกิดเป็นสารประกอบที่ค่อนข้างกว้างหรือสอดคล้องด้วยเหตุผลทางเทอร์โมไดนามิกส์

2. การสังเคราะห์สารประกอบคอปเปอร์แอนติโมนไนด์ (Cu_2Sb)

จากผลการแปรผันตัวแปรในการสังเคราะห์ คือ ตัวทำละลาย ตัวรีดิวซ์ ขนาดอนุภาคของตัวรีดิวซ์ และอุณหภูมิในการทดลอง การทดลองนี้จะแตกต่างจากการสังเคราะห์สารประกอบอินเดียมแอนติโมนไนด์ตรงที่ในการศึกษาผลของตัวทำละลายสามชนิด คือ เอทิลีนไกลคอล ไดเมทิลซัลฟอกไซด์และไดเมทิลฟอร์มาไมด์ นั้นทดลองโดยการผสมสารละลายสองชนิดโดยยึดเอทิลีนไกลคอลเป็นหลัก ด้วยอัตราส่วนต่างๆ เพื่อดูผลของความหนืดและผลของค่าความเป็นขั้วและค่าไดโพลที่ผสมกันอยู่เปรียบเทียบการใช้ตัวทำละลายตัวเดียว ซึ่งก็คือ เอทิลีนไกลคอล พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากตัวทำละลายผสมเกิดเป็นโลหะทองแดงผสมกับโลหะสังกะสี (ตัวรีดิวซ์) สาเหตุก็สามารถอธิบายได้ว่าเนื่องมาจากความแตกต่างของประจุระหว่างทองแดงและแอนติโมนีทำให้ในขั้นตอนการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนนั้นจะเกิดขึ้นได้ยากสำหรับอ็อกไซด์ของแอนติโมนีซึ่งมีประจุเป็นบวก 3 เมื่อเทียบกับอ็อกไซด์ของทองแดงซึ่งมีประจุเป็นแคบวก 2 เนื่องจากมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างตัวทำละลายที่มาล้อมรอบกับอ็อกไซด์ของแอนติโมนีที่มากกว่าแรงยึดเหนี่ยวกับอ็อกไซด์ของทองแดง จึงทำให้เกิดการรีดิวซ์โดยสังกะสีที่อ็อกไซด์ของทองแดงได้ดี ทำให้พบเฉพาะโลหะทองแดงเป็นผลิตภัณฑ์รวมถึงผงโลหะสังกะสีที่เหลือจากปฏิกิริยา เปรียบเทียบกับการใช้ตัวทำละลายชนิดเดียวคือเอทิลีนไกลคอล พบว่าเกิดเป็นสารประกอบคอปเปอร์แอนติโมนไนด์ในอัตราส่วนสูง โดยมีโลหะแอนติโมนีและสารประกอบ $CuZn_3$ เป็นส่วนผสม

ส่วนการศึกษาผลของตัวรีดิวซ์ คือผงโลหะแมกนีเซียมและสังกะสี และขนาดอนุภาคของตัวรีดิวซ์ต่อการเกิดสารประกอบคอปเปอร์มอนโคโมไนต์และการเกิดโครงสร้างแบบเดนไดรต์พบว่าผงโลหะทั้งคู่จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบโลหะที่ต้องการแต่มีความเป็นผลึกไม่เท่ากัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาที่มีโลหะแมกนีเซียมเป็นตัวรีดิวซ์จะให้ขนาดของผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กและมีความเป็นผลึกอสัญฐานผสมอยู่ สาเหตุก็เนื่องมาจากผลของความเป็นไปได้ที่โลหะแมกนีเซียมจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์ซึ่งเป็นตัวทำละลายได้ดี แต่อย่างไรก็ตามลักษณะสัญญาณของอนุภาคที่ได้ก็มีโครงสร้างแบบเดนไดรต์อยู่บ้าง ส่วนการศึกษามาตรของอนุภาคของตัวรีดิวซ์ ในที่นี้คือผงสังกะสีขนาด 10 และ 45 ไมครอน พบว่าปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรีดิวซ์ขนาด 10 ไมครอนให้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กและเกิดเป็นโครงสร้างแบบเดนไดรต์มากกว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรีดิวซ์ขนาด 45 ไมครอน สามารถอธิบายได้ว่าเนื่องจากอนุภาคของตัวรีดิวซ์ขนาดเล็กเมื่อเกิดปฏิกิริยาจะให้ความร้อนเกิดขึ้นค่อนข้างสูง ความร้อนที่เกิดขึ้นนี้ส่งผลให้มีการเติบโตของเดนไดรต์จากที่เป็นก้อนของอนุภาคขนาดใหญ่และมีเดนไดรต์จำนวนหนึ่งก่อตัวบนอนุภาคนั้น เป็นเดนไดรต์ขนาดใหญ่ขึ้นและไม่พบก้อนขนาดใหญ่ หรืออาจอธิบายได้ว่าปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเมื่อเกิดที่อุณหภูมิสูง

ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยานั้นจะให้ผลคล้ายกับผลของขนาดอนุภาคของตัวรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสจะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบโลหะชนิดนี้และมีความเป็นผลึกสูงกว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาที่ใช้อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส เหตุผลสนับสนุนก็สามารถอธิบายด้วยหลักการเดียวกับกรณีของขนาดของตัวรีดิวซ์ข้างบน คือการเกิดเดนไดรต์จะเกิดสมบูรณ์และเข้าสู่สมดุลที่อุณหภูมิสูง ในที่นี้คือไม่เกิน 50 องศาเซลเซียส

3. การสังเคราะห์สารประกอบคอปเปอร์ทิน (Cu_6Sn_5)

จากผลการแปรผันตัวแปรในการสังเคราะห์ คือ ตัวทำละลาย ตัวรีดิวซ์ ขนาดอนุภาคของตัวรีดิวซ์ และอุณหภูมิในการทดลอง ในการศึกษาตัวทำละลายสามชนิดคือ เอทิลีนไกลคอล ไดเมทิลซัลฟอกไซด์และไดเมทิลฟอร์มาไมด์ นั้น พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นสารประกอบคอปเปอร์ทินอัตราส่วนค่อนข้างสูงในกรณีที่ใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย ส่วนกรณีที่ใช้ไดเมทิลซัลฟอกไซด์และไดเมทิลฟอร์มาไมด์เป็นตัวทำละลายนั้นพบโลหะทองแดงและโลหะสังกะสีเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งสามารถอธิบายได้ คือมีความเป็นไปได้ค่อนข้างสูงที่ไอออนของทินจะเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับลิแกนด์ ในที่นี้ก็คือโมเลกุลของตัวทำละลายทั้งสอง ทำให้เกิดเป็นไอออนของสารประกอบเชิงซ้อนของทิน ผงสังกะสีที่ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์จึงสามารถรีดิวซ์เฉพาะไอออนของทองแดง จึงพบโลหะทองแดงเป็นผลิตภัณฑ์และพบโลหะสังกะสีที่เหลือจากปฏิกิริยา

ส่วนผลของขนาดของตัวรีดิวซ์ ซึ่งในการทดลองนี้ คือผงสังกะสีขนาด 10 และ 45 ไมครอน พบว่าขนาดของตัวรีดิวซ์ไม่ให้ผลที่แตกต่างในผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น เนื่องจากมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของเดนไดรต์ที่ค่อนข้างกว้างจึงไม่สามารถบอกความแตกต่างได้ ผลของชนิด

ของตัวรีดิวซ์ ไม่ได้ศึกษาในการทดลองนี้เนื่องจากสองผลการทดลองที่ผ่านมาให้ผลการทดลองที่ไม่ดี จึงไม่ทำการศึกษาในการทดลองนี้

ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อการเกิดสารประกอบ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นไม่มีความแตกต่างกันในแต่ละอุณหภูมิในการทดลอง ซึ่งก็คือที่ 0 องศา อุณหภูมิห้อง และที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เพราะฉะนั้นการเตรียมสารประกอบคอปเปอร์ทินจึงสามารถเตรียมได้ในทุกอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 50 องศาเซลเซียส

ตอนที่ 2 การศึกษากลไกการเกิดโครงสร้างแบบเดนไดรต์

การศึกษากลไกการเกิดโครงสร้างแบบเดนไดรต์เพื่อพิสูจน์สมมุติฐานที่ว่าเดนไดรต์จะก่อกำเนิดบนอนุภาคของตัวรีดิวซ์ แล้วเติบโตเป็นโครงสร้างเดนไดรต์ ซึ่งพิสูจน์โดยการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่ยังทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ หรืออยู่ในช่วงสถานะระหว่างกลางหรือการหยุดปฏิกิริยาเป็นระยะก่อนที่จะทำปฏิกิริยาหมด จากการศึกษาพบว่า 1 นาทีหลังจากการเติมตัวรีดิวซ์จะเห็นการเกิดขึ้นของอนุภาคของสารประกอบกระจายอยู่บนตัวรีดิวซ์แต่ยังไม่เกิดเป็นรูปร่างที่ชัดเจน หลังจากเติมผงรีดิวซ์ไป 3-5 นาทีจะพบการเติบโตของเดนไดรต์ที่ชัดเจนเป็นไปตามกลไกที่นำเสนอไป

ส่วนการศึกษาค่าความต่างศักย์ครึ่งเซลล์ที่แตกต่างกันจะมีผลต่อการเกิดโครงสร้างแบบเดนไดรต์อย่างไร ซึ่งผลการทดลองก็รวมอยู่ในตอนที่ 1 ที่เป็นการศึกษาชนิดของตัวรีดิวซ์

ในส่วนงานของเนื้อหางานวิจัย จะแบ่งออกเป็นสามส่วนด้วยกันตามการสังเคราะห์สารประกอบโลหะสามชนิด คือ InSb, Cu₆Sn₅ และ Cu₂Sb

1. การสังเคราะห์สารประกอบอินเดียมแอนติโมนไนด์ (InSb)

การศึกษาตัวแปรในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อการเกิดเป็นสารประกอบและต่อการเกิดเป็นโครงสร้างแบบเดนไดรต์ ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ ตัวทำละลาย (เอทิลีนไกลคอล ไดมethylซัลฟอกไซด์ และไดเมทิลฟอร์มาไมด์) ตัวรีดิวซ์ (ผงสังกะสี, ผงแมกนีเซียม และผงเหล็ก) ขนาดอนุภาคของตัวรีดิวซ์ (ผงสังกะสีขนาด 10 และ 45 ไมครอน) และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (0 องศา, ห้อง และ 50 องศาเซลเซียส) โดยทำการแปรผันตัวแปรต่างๆ ในการสังเคราะห์เป็น 10 สถานะดังแสดงในตาราง 1

ตาราง 1 แสดงการแปรผันตัวแปรในการสังเคราะห์สารประกอบ InSb

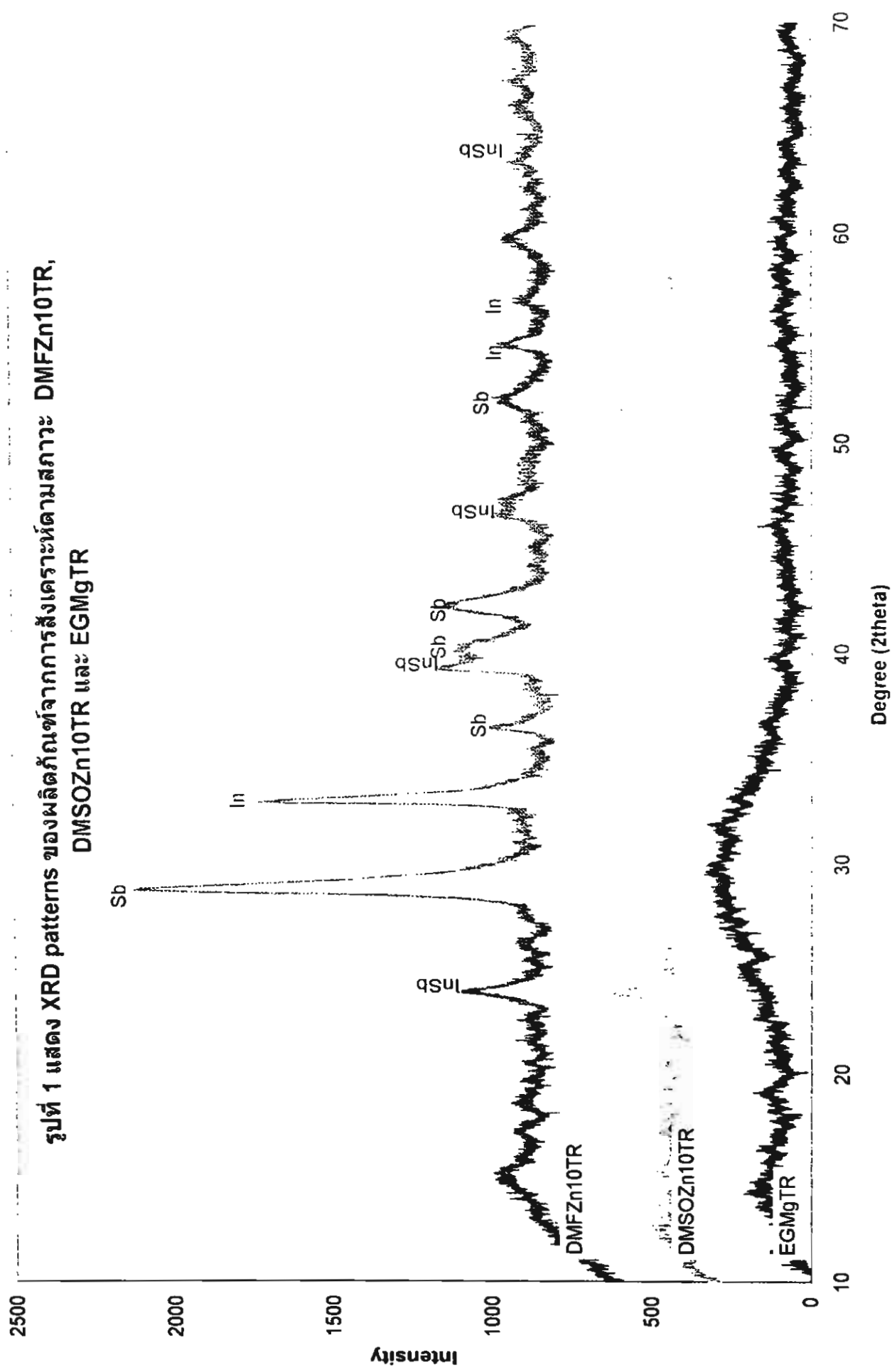
	Reaction code	ตัวทำละลาย	ตัวรีดิวซ์	ขนาดอนุภาคตัวรีดิวซ์ (μm)	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)
1	EGZn45TR	EG	Zn	45	R
2	EGZn10TR	EG	Zn	10	R
3	DMFZn10TR	DMF	Zn	10	R
4	DMSOZn10TR	DMSO	Zn	10	R
5	EGMgTR	EG	Mg	Unknown	R
6	EGFeTR	EG	Fe	Unknown	R
7	EGZn45T0	EG	Zn	45	0
8	EGZn10T0	EG	Zn	10	0
9	EGZn45T50	EG	Zn	45	50
10	EGZn10T50	EG	Zn	10	50

หมายเหตุ

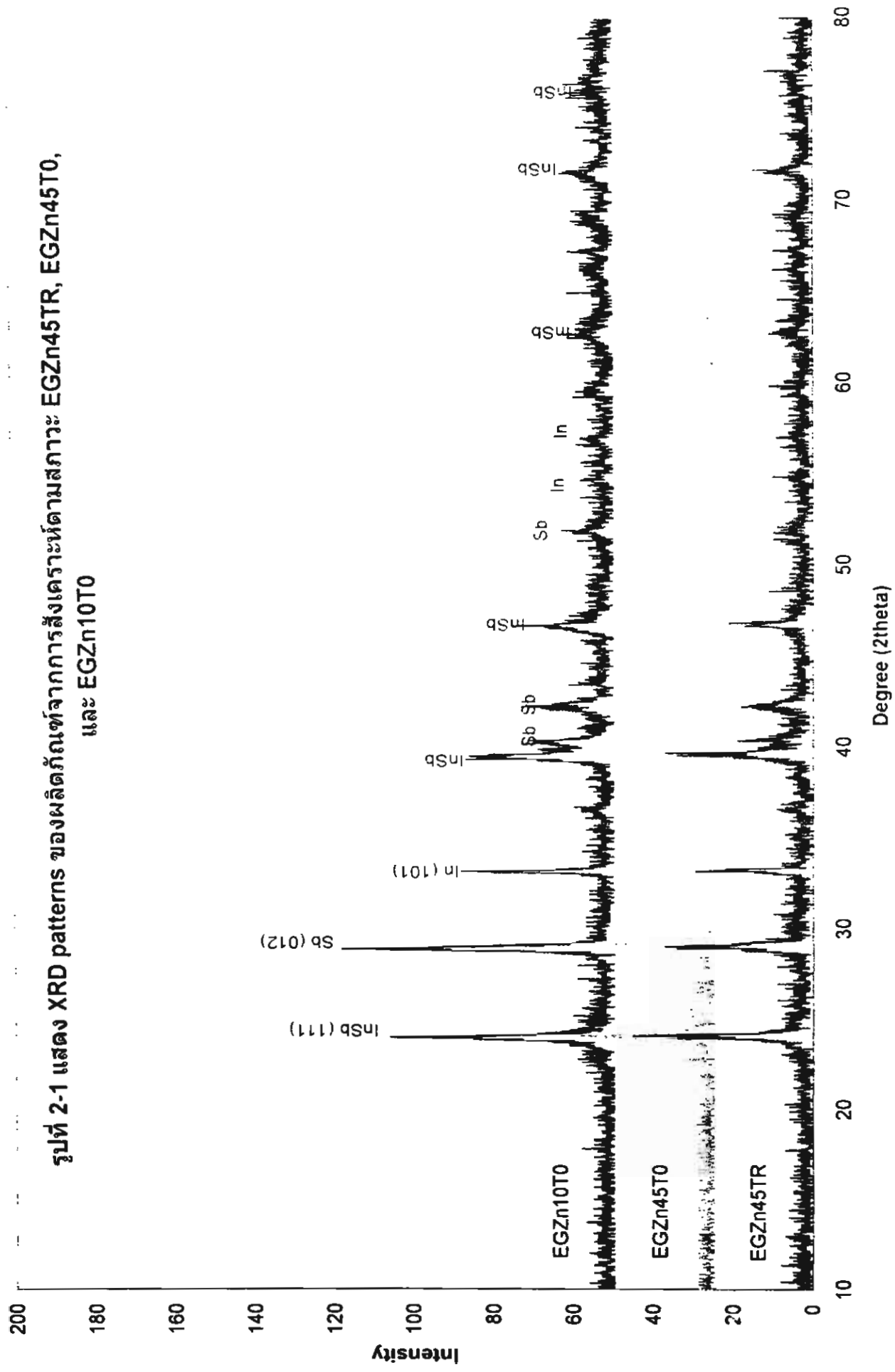
EG แทน ethylene glycol Zn แทน ผงสังกะสี
DMSO แทน dimethylsulfoxide Mg แทน ผงแมกนีเซียม
DMF แทน dimethylformamide Fe แทน ผงเหล็ก R แทน อุณหภูมิห้อง

1.1 การตรวจวิเคราะห์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค XRD

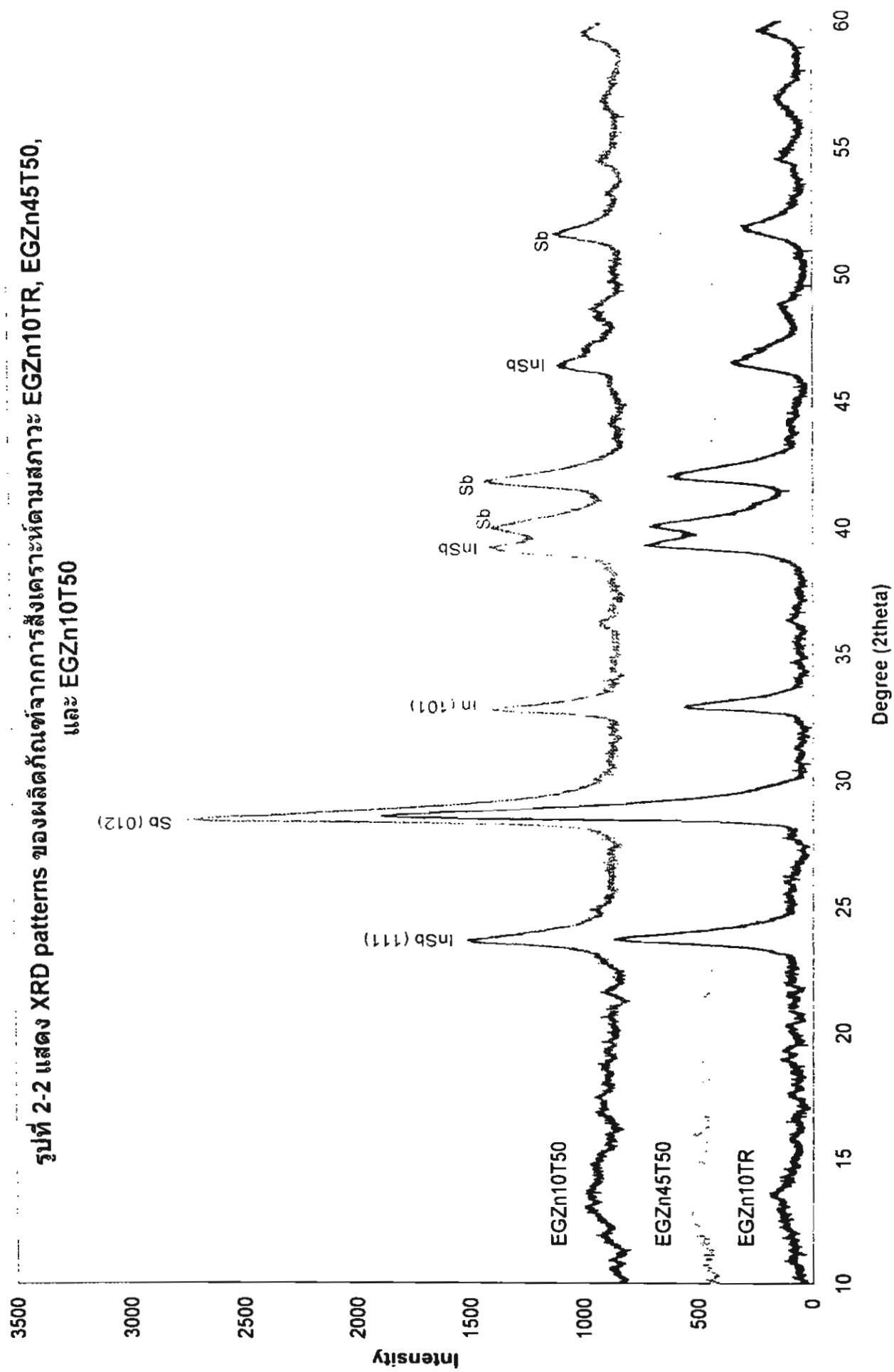
หลังจากที่ทำการสังเคราะห์ตามสถานะทั้ง 10 แล้ว ผลิตภัณฑ์ที่ได้ก็ถูกนำไปตรวจวิเคราะห์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) ผลการตรวจสอบได้แสดงในรูปที่ 1 สำหรับสถานะ DMFZn10TR, DMSOZn10TR และ EGMgTR รูปที่ 2-1 สำหรับสถานะ EGZn45TR, EGZn45T0 และ EGZn10T0 รูปที่ 2-2 สำหรับสถานะ



รูปที่ 2-1 แสดง XRD patterns ของผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ EGZn45TR, EGZn45T0, และ EGZn10T0



รูปที่ 2-2 แสดง XRD patterns ของผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ตามสภาวะ EGZn10TR, EGZn45T50, และ EGZn10T50



EGZn10TR, EGZn45T50 และ EGZn10T50 ส่วนสภาวะ EGFETR ไม่เกิดผลิตภัณฑ์ จึงไม่แสดงผลการทดลอง

จากผลการตรวจเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ พบว่าสภาวะที่ใช้ตัวทำละลายเป็นไดเมทิลซัลฟอกไซด์และไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMSO และ DMF, สภาวะ DMFZn10TR และ DMSOZn10TR) ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบ InSb ในอัตราส่วนที่ค่อนข้างน้อยมากเมื่อเทียบกับสภาวะที่ใช้เอทิลีนไกลคอล (EG) เป็นตัวทำละลาย (EGZn10TR รูป 2-2) และต่อจากนี้ไปจะขอใช้ตัวย่อแทนตัวทำละลายทั้งสามชนิด โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่เกิดเป็นโลหะแอนติโมนีและโลหะอินเดียม ดังแสดงในรูปที่ 1 การอธิบายความเป็นไปได้ของสาเหตุของปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น โดยอาศัยการเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวทำละลายทั้งสามดังแสดงในตารางที่ 2 พบว่า EG จะมีความเป็นขั้วสูงที่สุดแต่มีค่าไดโพลต่ำกว่าตัวทำละลายอีกสองตัว ซึ่งจากสมบัติตรงนี้ทำให้เกลือละลายได้ดีใน EG แต่เนื่องจากค่าไดโพลที่ต่ำกว่าทำให้การล้อมรอบออรอนของตัวทำละลายหรือเรียกว่าขบวนการโซลเวชัน (solvation) นั้นจะเกิดขึ้นได้ดีและเสถียรมากในกรณีของ DMF และ DMSO ส่งผลให้การเกิดเป็นสารประกอบโลหะจึงเกิดขึ้นได้ยาก [1]

ตาราง 2 แสดงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวทำละลาย EG, DMF และ DMSO

ตัวทำละลาย	Ethylene Glycol (EG)	Dimethyformamide (DMF)	Dimethylsulfoxide (DMSO)
Physical Properties			
-Empirical formulas	C ₂ H ₆ O ₂	HCON(CH ₃) ₂	C ₂ H ₆ SO
-Molecular weight	62.07	73.09	78.13
-Boiling point(°C)	198	153	189
-Melting point(°C)	-13	-61	18.5
Solvent properties			
-Dipole (D)	2.31	3.8	3.96
-Polarity (water 100)	79.0	40.4	44.4
-Absolute viscosity@25°C	20	0.82	2.0

ส่วนผล XRD ของการแปรผันตัวรีดิวซ์ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้เกิดเป็นผลึกอสัณฐาน (amorphous) โดยไม่สามารถบอกได้ว่าเป็นสารประเภทใด (ดังแสดงในรูปที่ 1) เมื่อใช้ผงแมกนีเซียมเป็นตัวรีดิวซ์ (EGMgTR) และเมื่อใช้ผงเหล็กเป็นตัวรีดิวซ์ (EGFeTR) พบว่าในขั้นตอนการเติมผงเหล็กนั้น เมื่อเติมผงเหล็กลงไปในสารละลาย ผงเหล็กซึ่งมีความเป็นสนามแม่เหล็กก็วิ่งไปเกาะที่แมกนีติบาร์ โดยไม่เกิดปฏิกิริยาใดๆ ในสารละลาย ซึ่งถ้าเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐานของตัวรีดิวซ์ทั้งสาม ดังแสดงในตารางที่ 3 พบว่าแมกนีเซียมมีค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐานติดลบมากที่สุด ก็หมายความว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ก็น่าจะเกิดขึ้นได้เองและได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ แต่จากการทดลองไม่เกิดผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบโลหะ ซึ่งจากการค้นคว้าเพิ่มเติมพบว่าโลหะแมกนีเซียมชอบที่จะเกิดเป็น

สารประกอบเชิงซ้อนโดยมีตัวทำละลายซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ [2] เราจึงพบผลิตภัณฑ์เป็นผลิตภัณฑ์ฐาน ส่วนในกรณีของผงเหล็กซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐานคิดลดน้อยที่สุด ทำให้มีผลต่างของค่าศักย์ไฟฟ้าที่เป็นแรงขับเคลื่อนให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันมีค่าน้อย ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นก็อาจจะเกิดขึ้นได้ยากกว่า และเนื่องสมบัติความเป็นแม่เหล็กของเหล็กจึงทำให้ไม่เหมาะที่จะนำมาเป็นตัวรีดิวซ์ เมื่อเทียบกับโลหะสังกะสีซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐานอยู่ระหว่างกลางแต่ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบโลหะที่ต้องการ แต่ก็ยังพบโลหะแอนติโมนีและโลหะอินเดียมเป็นผลิตภัณฑ์ผสมอยู่ ซึ่งจากการศึกษาที่ผ่านมา [3] พบว่าการเผาภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อยที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จะช่วยให้เกิดเป็นสารประกอบโลหะได้มากขึ้นมากกว่า 80%

ตาราง 3 แสดงค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐานของตัวรีดิวซ์ Zn, Mg และ Fe

ครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน	ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐาน (E°)
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.7618 V
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.372 V
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44 V

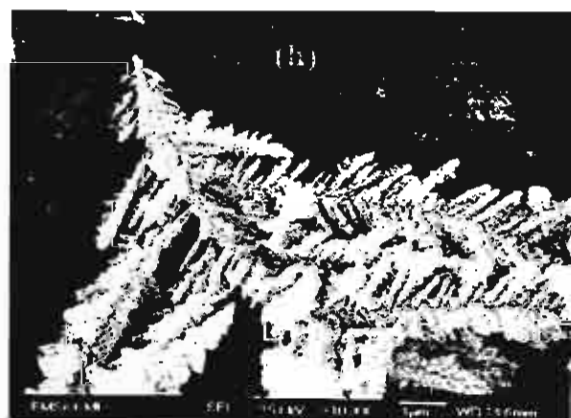
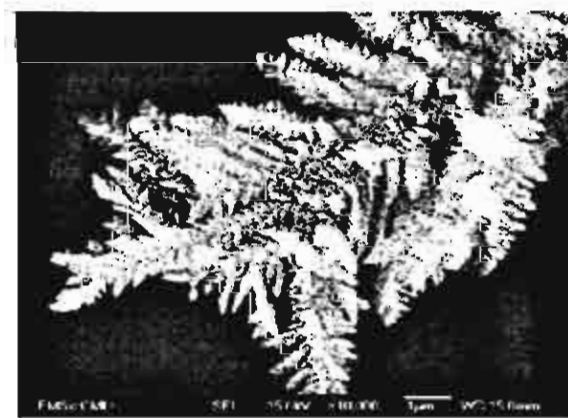
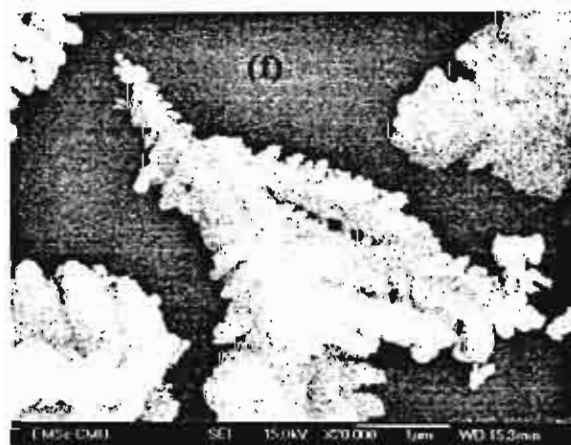
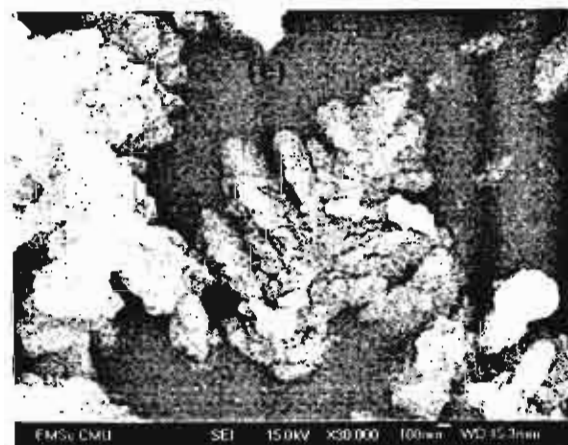
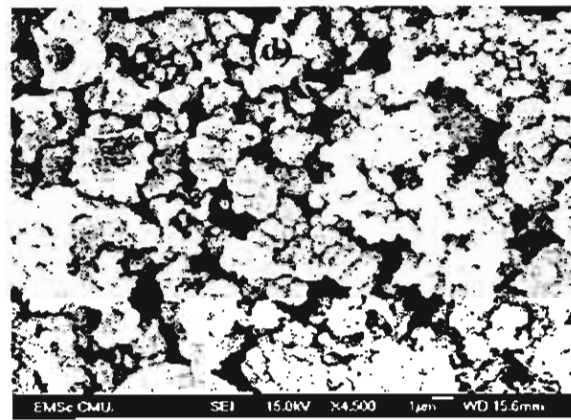
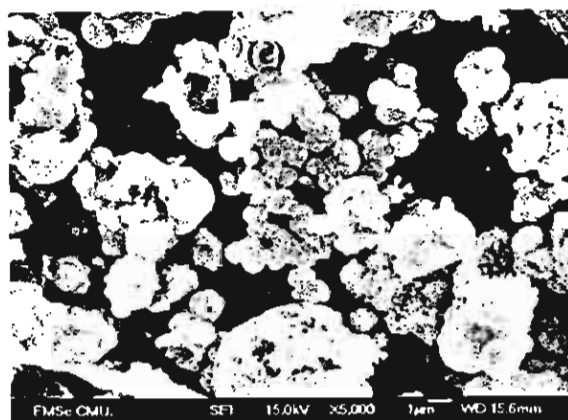
ส่วนผลการศึกษาทางเอกซเรย์ของการแปรผันขนาดของตัวรีดิวซ์ (ผงสังกะสีขนาด 10 และ 45 ไมครอน) ดังแสดงในรูปที่ 2-1 และ 2-2 พบว่าที่อุณหภูมิห้องสภาวะที่ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบโลหะในอัตราส่วนที่มากกว่าคือสภาวะที่ใช้ตัวรีดิวซ์ขนาด 45 ไมครอนโดยสังเกตได้จากฟีกของ InSb(111) และ Sb(012) ในทั้งสองสภาวะ มาถึงเรื่องของอุณหภูมิที่มีผลต่อการเกิดสารประกอบ จากการทดลองพบว่าทั้งที่อุณหภูมิ 0 องศาและอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสให้ผลการทดลองที่คล้ายกันคือมีทั้งสามเฟสเกิดขึ้นคือ InSb, Sb และ In โดยที่มีฟีกของ Sb(012) มีความเข้มสูงที่สุด แต่ในการคำนวณสัดส่วนปริมาตรของทั้งสามเฟส พบว่าสัดส่วนของ InSb จะมีมากที่สุด คืออยู่ประมาณ 40-50 เปอร์เซ็นต์ และที่เหลือก็คือโลหะแอนติโมนีผสมกับโลหะอินเดียม เนื่องจากผลของตัวแปรของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโลหะอินเดียมและโลหะแอนติโมนีทำให้มีความเข้มของฟีกสูงสอดคล้องกับปริมาณของสารที่มีจริงค่อนข้างน้อยเมื่อเทียบกับสารประกอบ InSb และยังพบอีกว่าสัดส่วนปริมาตรของสารประกอบโลหะนี้มีความแตกต่างกันเล็กน้อยในแต่ละสภาวะ ดังนั้นขนาดของตัวรีดิวซ์และอุณหภูมิก็ไม่มีผลต่อการเกิดเป็นสารประกอบโลหะ หรือสามารถบอกได้ว่าการเตรียมสารประกอบ InSb สามารถใช้ตัวรีดิวซ์ขนาดใดก็ได้ที่อยู่ในช่วง 10-45 ไมครอน และใช้อุณหภูมิในช่วง 0-50 องศาเซลเซียส จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบ InSb เหมือนกัน เพราะฉะนั้นการควบคุมอุณหภูมิในการเตรียมจึงไม่ค่อยจำเป็นมากนัก เป็นผลให้ลดต้นทุนในการผลิตลงได้

1.2 การตรวจวิเคราะห์รูปร่างลักษณะของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค SEM

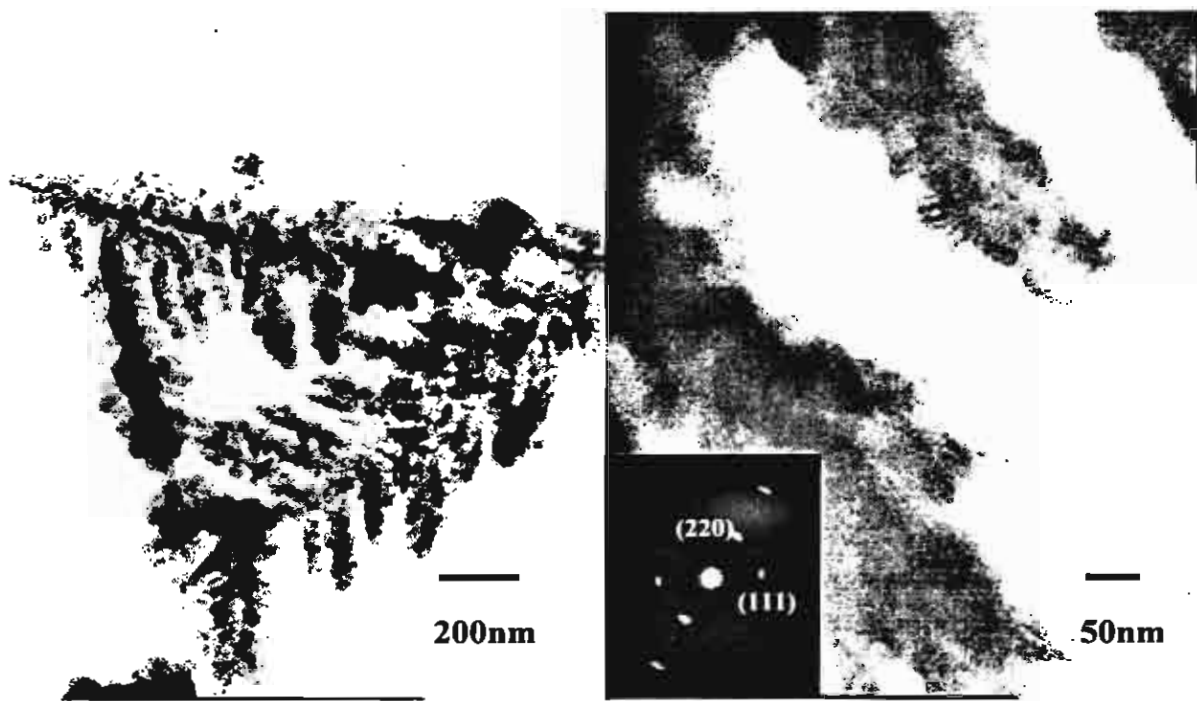
การตรวจวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ตามสภาวะต่างๆ ผลการทดลองได้ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 3 สำหรับทุกสภาวะ ยกเว้นสภาวะ EGMgTR และ EGFeTR เนื่องจากให้ผลที่ไม่เหมาะสม จึงไม่ทำการศึกษาต่อ จากรูปที่ 3 จะเห็นว่าสภาวะที่ใช้ตัวทำละลายเป็น DMF และ DMSO ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีรูปร่างคล้ายทรงกลมแต่เป็นทรงกลมที่ไม่สมบูรณ์ พร้อมทั้งมีขนาดค่อนข้างใหญ่ แต่เป็นที่สังเกตว่าภายในทรงกลมเหล่านั้นประกอบไปด้วยผลึกขนาดเล็กจำนวนมาก ซึ่งอาจจะกำลังตกผลึกออกมา ถ้าเป็นเช่นนั้นการให้ความร้อนเข้าไปอาจจะทำให้เกิดการตกผลึกที่สมบูรณ์และการเกิดเป็นสารประกอบที่ต้องการได้ ขั้นตอนนี้ก็จะเป็แนวทางในการทำการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป ส่วนสภาวะที่เหลือ (EGZn45TR, EGZn10TR, EGZn45T0, EGZn10T0, EGZn45T50 และ EGZn10T50 ดังแสดงในรูปที่ 3) ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีรูปร่างเป็นเดนไดรต์เป็นส่วนใหญ่และมีรูปร่างที่ค่อนข้างเป็นเดนไดรต์ที่สมบูรณ์ โดยมีอนุภาคที่มีรูปร่างไม่แน่นอนผสมอยู่ ขนาดของอนุภาคเดนไดรต์วัดได้ค่อนข้างยากเพราะมีความแตกต่างกันสูง คือมีหลายขนาดผสมกันอยู่ แต่จากรูป 3a (สภาวะ EGZn45TR) ขนาดของอนุภาคย่อยที่ประกอบเป็นเดนไดรต์นั้นมีขนาดอยู่ระหว่าง 50-100 nm ที่สภาวะอื่นๆก็อาจจะมีความแตกต่างกันบ้างเล็กน้อย เพราะฉะนั้นการใช้ตัวทำละลายเป็น EG และใช้ผงสังกะสีเป็นตัวรีดิวซ์จะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีรูปร่างแบบเดนไดรต์ ส่วนขนาดของตัวรีดิวซ์จะส่งผลค่อนข้างน้อยต่อการเกิดเป็นสารประกอบและต่อการเกิดเป็นเดนไดรต์ รวมถึงอุณหภูมิ ภายในช่วง 0-50 องศาเซลเซียส การเตรียมสารประกอบอินเดียมแอนติโมไนด์ให้ผลที่ไม่มีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน ซึ่งถือว่าเป็นข้อดีตรงที่ว่าการควบคุมอุณหภูมิก็ไม่ต้องเป็นสำหรับระบบการเตรียมนี้ จึงช่วยลดต้นทุนการผลิตลงไปได้ส่วนหนึ่ง

1.3 การตรวจวิเคราะห์รูปร่างลักษณะของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค TEM

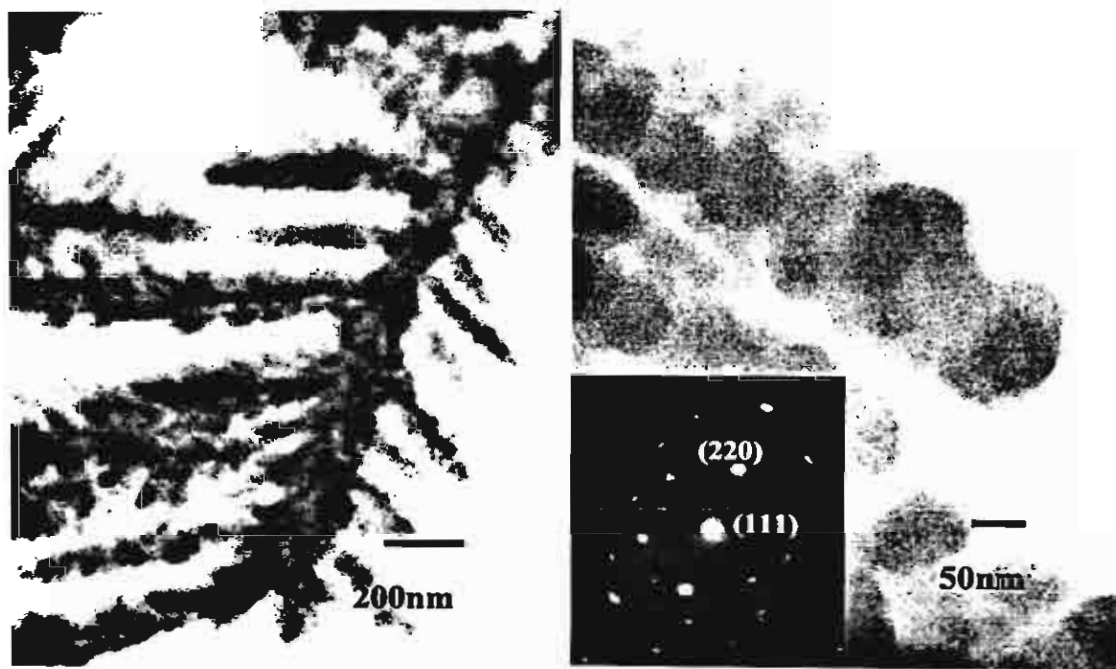
รูปที่ 4 และ 5 แสดงภาพถ่าย TEM และ selected area diffraction (SAD) pattern จากบริเวณเดนไดรต์ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากสภาวะ EGZn45TR และ สภาวะ EGZn45T0 ตามลำดับ พบว่า SAD pattern ทั้งสองสามารถถูกวิเคราะห์ด้วยขบวนการทางโครงสร้างผลึกได้ว่าเป็นแพทเทิลของสารประกอบ InSb ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ zinc-blende ผลการทดลองนี้ก็สอดคล้องกับผลการทดลองจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่ว่าผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่ได้เป็นสารประกอบ InSb และสอดคล้องกับเทคนิค SEM ที่ว่าอนุภาคส่วนใหญ่ที่พบคือเดนไดรต์ซึ่งเดนไดรต์เหล่านี้ก็คือ InSb เอง เพราะฉะนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายและใช้ผงสังกะสีเป็นตัวรีดิวซ์จะเป็นสารประกอบ InSb ที่มีรูปร่างลักษณะเป็นแบบเดนไดรต์ตามที่ต้องการ มากไปกว่านี้ก็เป็นสิ่งที่สังเกตว่าเดนไดรต์ในรูป 4 และ 5 นั้นแสดงความเป็นผลึกค่อนข้างสูง ดังจะเห็นได้จาก diffraction pattern ที่เป็จุดที่ชัดเจนหรือเป็นแพทเทิลแบบ single crystal หรือแพทเทิลแบบผลึกเดี่ยว ซึ่งหมายความว่าเตรียมโดยวิธีทาง



รูปที่ 3 ภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากสถานะ EGZn45TR (a) , EGZn10TR (b), DMSOZn45TR (c), DMFZn45TR (d), EGZn45T0 (e), EGZn10T0 (f), EGZn45T50 (g) และ EGZn10T50 (h)



รูปที่ 4 ภาพถ่าย TEM ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากสภาวะ EGZn45TR แสดงโครงสร้างเดนไดรต์ พร้อมทั้ง diffraction pattern ที่ยืนยันว่าเดนไดรต์เป็นสารประกอบ InSb



รูปที่ 5 ภาพถ่าย TEM ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากสภาวะ EGZn45T0 แสดงโครงสร้างเดนไดรต์ พร้อมทั้ง diffraction pattern ที่ยืนยันว่าเดนไดรต์เป็นสารประกอบ InSb

สารละลายนี้เป็นวิธีที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว แล้วผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังมีความเป็นผลึกสูงด้วย ถ้าศึกษาต่อให้ลึกลงไปอีกจะพบว่า การเกิดแขนแรกของเดนไดรต์ (primary arm) จะเกิดไปในทิศทางเฉพาะ โดยจะเกิดไปในทิศทาง [220] และการเกิดกิ่งที่สองของเดนไดรต์จะเกิดโดยทำมุม 60° กับแขนแรก และกิ่งที่สามของเดนไดรต์จะเกิดโดยทำมุม 60° ต่อกิ่งที่สองเช่นกัน กลไกการเกิดเดนไดรต์ได้ถูกเสนอขึ้นว่าด้วยขบวนการแรงดึงดูดทางสนามไฟฟ้าระหว่างตัวรีดิวซ์และไอออนของโลหะ ทำให้มีการก่อกำเนิดเดนไดรต์บนอนุภาคของตัวรีดิวซ์ ซึ่งสมมุติฐานนี้จะทำการพิสูจน์ว่าเป็นจริงหรือไม่ ซึ่งจะขอแสดงผลการพิสูจน์นี้ในส่วนของการสังเคราะห์สารประกอบ Cu_6Sn_5 เนื่องจากอินเดียมคลอไรด์มีราคาก่อนข้างแพงกว่าเกลือตัวอื่นหลายๆ จึงทำการทดลองในสารประกอบตัวเดียว โดยผลการทดลองที่ได้ก็สามารถใช้อธิบายการเกิดเดนไดรต์ของสารประกอบอื่นๆ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทางสารละลายได้เช่นเดียวกัน

2. การสังเคราะห์สารประกอบคอปเปอร์ทิน (Cu_6Sn_5)

การศึกษาตัวแปรในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อการเกิดเป็นสารประกอบและต่อการเกิดเป็นโครงสร้างแบบเดนไดรต์ ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ ตัวทำละลาย (เอทิลีนไกลคอล ไดมethylซัลฟอกไซด์ และไดเมทิลฟอร์มาไมด์) ความเข้มข้นของตัวทำละลาย (โดยการแปรผันปริมาตรของตัวทำละลาย เอทิลีนไกลคอล คือ 75, 100 และ 125 มิลลิลิตร ต่อการสังเคราะห์คอปเปอร์ทิน 1.2 กรัม) ตัวรีดิวซ์ (ผงสังกะสี, ผงแมกนีเซียม และผงเหล็ก) ขนาดอนุภาคของตัวรีดิวซ์ (ผงสังกะสีขนาด 10 และ 45 ไมครอน) และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (0 องศา, ห้อง และ 50 องศาเซลเซียส) โดยทำการแปรผันตัวแปรต่างๆ ในการสังเคราะห์เป็น 8 สภาวะดังแสดงในตาราง 4

ตาราง 4 แสดงการแปรผันตัวแปรในการสังเคราะห์สารประกอบ Cu_6Sn_5

	Reaction code	ตัวทำละลาย	ปริมาตรตัวทำละลาย(ml)	ขนาดอนุภาคของตัวรีดิวซ์ (Zn, μm)	อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา ($^{\circ}\text{C}$)
1	EG75Zn45TR	EG	75	45	R
2	EG100Zn45TR	EG	100	45	R
3	EG125Zn45TR	EG	125	45	R
4	EG125Zn10TR	EG	125	10	R
5	EG125Zn45T0	EG	125	45	0
6	EG125Zn45T50	EG	125	45	50
7	DMF125Zn45TR	DMF	125	45	R
8	DMSO125Zn45TR	DMSO	125	45	R

หมายเหตุ

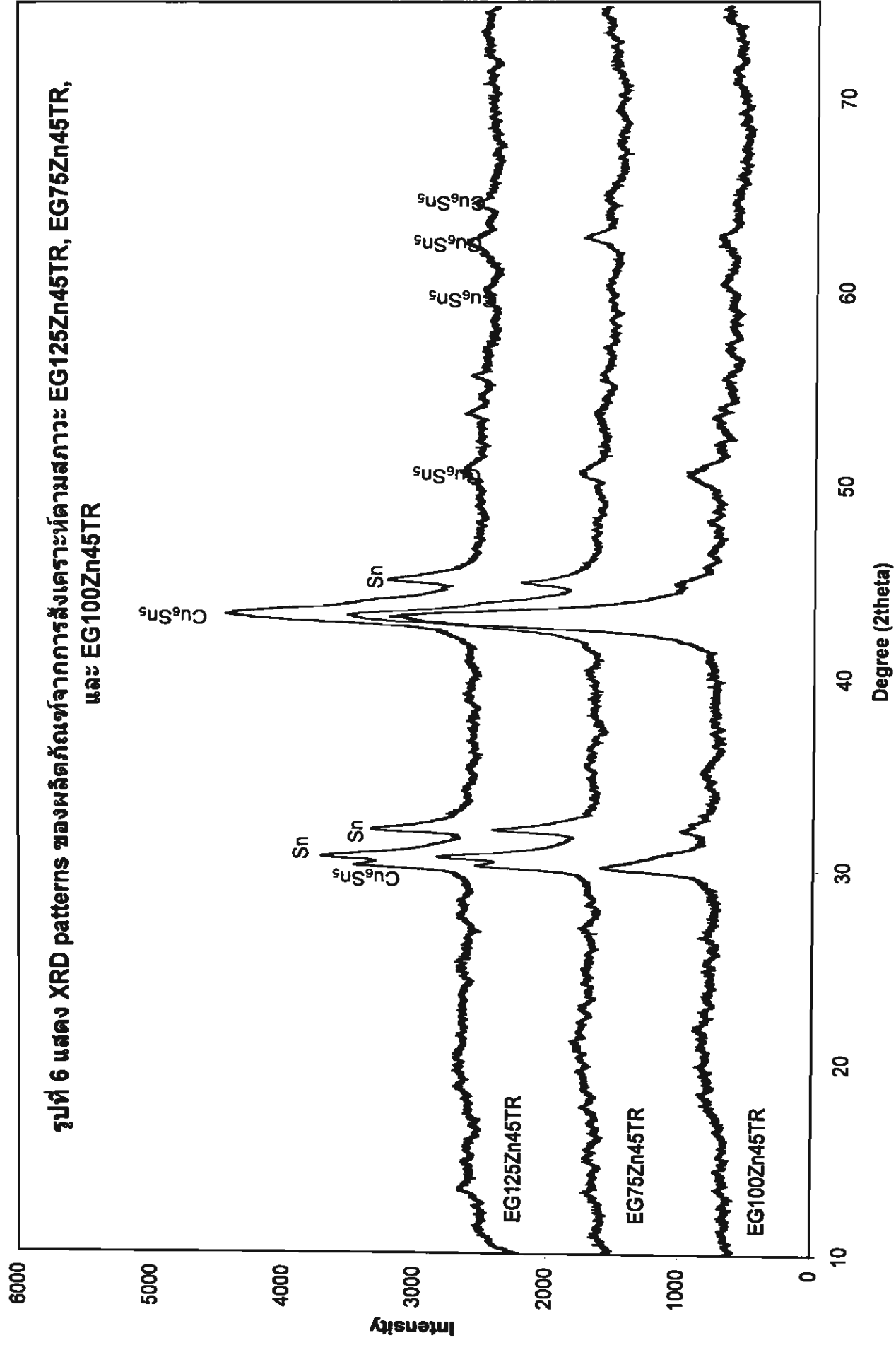
EG แทน ethylene glycol Zn แทน ผงสังกะสี R แทน อุณหภูมิห้อง
DMSO แทน dimethylsulfoxide DMF แทน dimethylformamide

2.1 การตรวจวิเคราะห์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค XRD

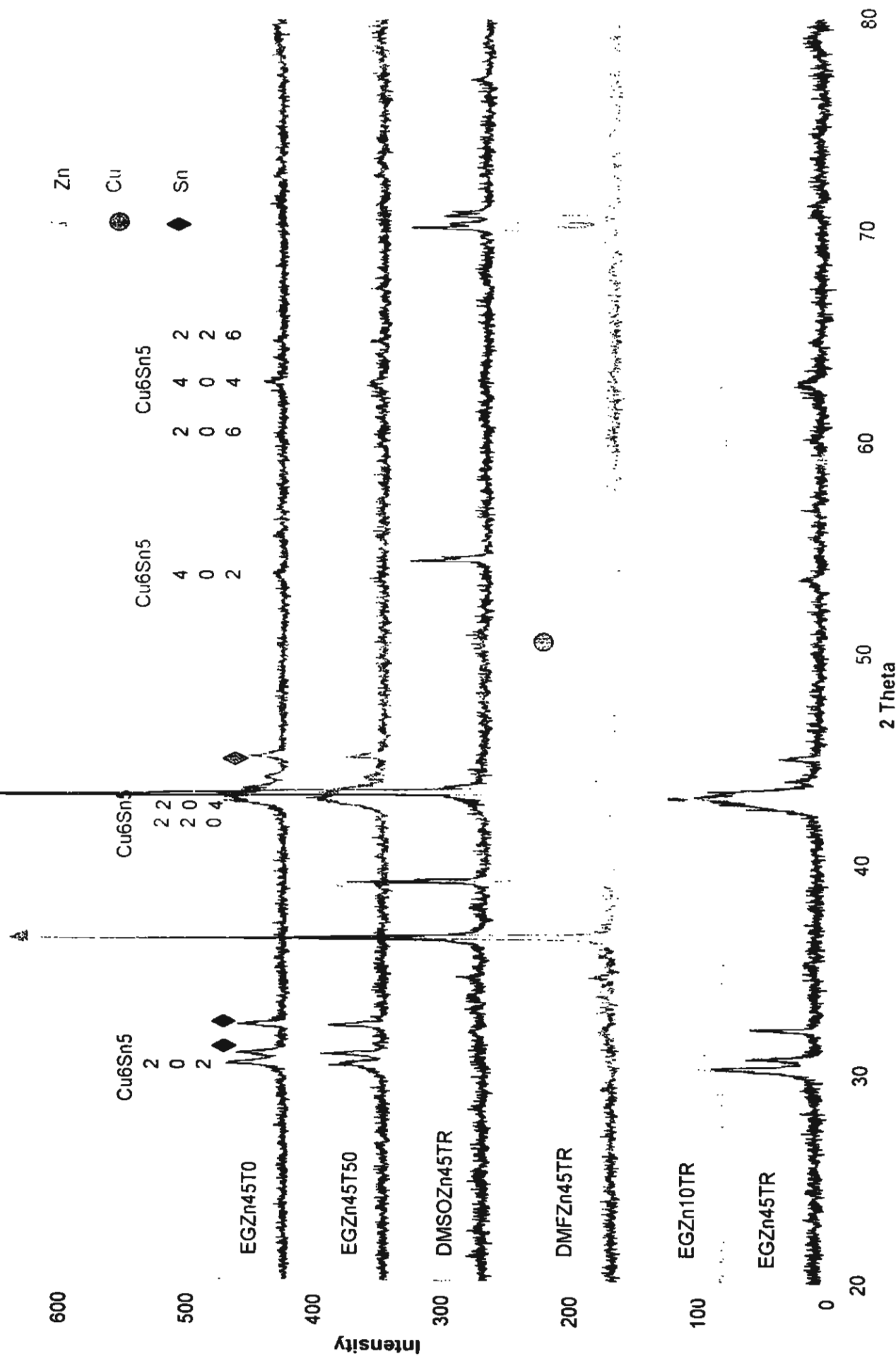
การตรวจวิเคราะห์ผลของตัวแปรอันแรกที่ศึกษาสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบคอปเปอร์ทิน คือความเข้มข้นของสารละลาย หรือดูจากปริมาตรของตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบปริมาณเท่ากัน ซึ่งผลการตรวจวิเคราะห์ XRD ของผลิตภัณฑ์ในสามสถานะแรก คือสถานะ EG75Zn45TR, EG100Zn45TR และ EG125Zn45TR ที่ใช้ปริมาตรของตัวทำละลายเป็น 75, 100 และ 125 มิลลิลิตร ตามลำดับ ถูกแสดงในรูปที่ 6 จากผลการทดลองที่ได้ พบว่าผลิตภัณฑ์ประกอบไปด้วยสารประกอบ Cu_6Sn_5 และโลหะทิน โดยทั้งสามสถานะให้ผลการทดลองคล้ายกันในสถานะที่ใช้ตัวทำละลายปริมาตร 75 และ 125 มิลลิลิตร ส่วนสถานะที่ใช้ตัวทำละลายปริมาตร 100 มิลลิลิตรให้ผล XRD ที่มีอัตราส่วนของโลหะทินน้อยกว่าสองสถานะแรก จึงน่าจะเป็นสถานะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบคอปเปอร์ทินในอัตราส่วนที่มากที่สุด ในการทดลองการแปรผันตัวแปรอื่นๆ สำหรับการเตรียมสารประกอบคอปเปอร์ทินต่อไปนี้ได้เลือกใช้ปริมาตรของตัวทำละลายเป็น 125 มิลลิลิตร เนื่องจากเป็นสถานะที่คาดเดาก่อนว่าจะให้ผลิตภัณฑ์ที่ดีที่สุด จึงเป็นตัวแปรควบคุมในการทดลองต่อไป

ส่วนผล XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ตามสถานะอื่นๆ ที่เหลือถูกแสดงในรูปที่ 7 คือสถานะ EG125Zn45T0, EG125Zn45T50, DMSO125Zn45TR, DMF125Zn45TR, EG125Zn10TR และ EG125Zn45TR (เพื่อเป็นการเปรียบเทียบ) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นสารประกอบ Cu_6Sn_5 ทุกสถานะที่ใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย แต่ด้วยอัตราส่วนหรือด้วยความเข้มข้นที่ต่างกันเนื่องจากมีสารเจือปนเกิดขึ้น ซึ่งก็คือโลหะทิน ความเข้มข้นของ Cu_6Sn_5 และโลหะทินได้ถูกคำนวณเป็นเปอร์เซ็นต์สัดส่วนปริมาตร (percentage volume fraction) ด้วยวิธี direct comparison method ที่ใช้พื้นที่ใต้พีกของ $\text{Cu}_6\text{Sn}_5(101)$ และ $\text{Sn}(101)$ ในการคำนวณ สัดส่วนปริมาตรที่ได้จากการคำนวณมีความแตกต่างกันเล็กน้อยในสี่สถานะที่ใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย คือ EG125Zn45T0, EG125Zn45T50, EG125Zn10TR และ EG125Zn45TR ดังแสดงในตารางที่ 5 อย่างไรก็ตามค่าที่แตกต่างกันเล็กน้อยนี้อาจจะไม่ถูกถือเป็นสำคัญว่าเป็นผลที่เกิดจากตัวแปรในการสังเคราะห์ที่แตกต่าง คือผลของอุณหภูมิและผลของขนาดของตัวรีดิวซ์

เป็นที่น่าสังเกตว่าอัลลอย เช่น Cu_6Sn_5 นี้สามารถถูกสังเคราะห์ได้ในอุณหภูมิทั่วไปโดยเป็นไปตามหลักเทอร์โมไดนามิกส์และใช้เวลาในการสังเคราะห์ค่อนข้างสั้นมาก คือ 1 ชั่วโมง ซึ่งถ้าพิจารณาตามหลักของเฟสไดอะแกรมพบว่าสารประกอบตัวนี้จะไม่สามารถเกิดขึ้นที่อุณหภูมิที่ต่ำขนาดนี้ จึงเป็นข้อที่ได้เปรียบสำหรับวิธีการเตรียมทางสารละลาย อย่างไรก็ตามการปลอมปนจากโลหะทินก็สามารถใช้วิธีให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อยที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียสจะช่วยให้เกิดเป็นสารประกอบคอปเปอร์ทินได้มากขึ้น



รูปที่ 7 แสดง XRD patterns ของผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ตามสภาวะ EG125Zn45T0, EG75Zn45T50, DMSO125Zn45TR, DMF125Zn45TR และ EG125Zn10TR



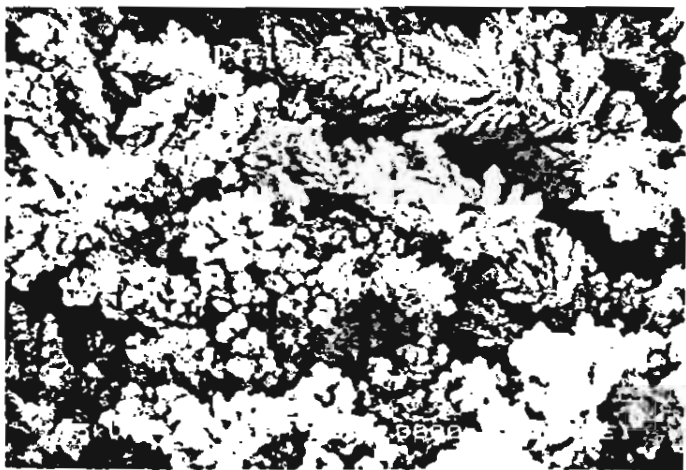
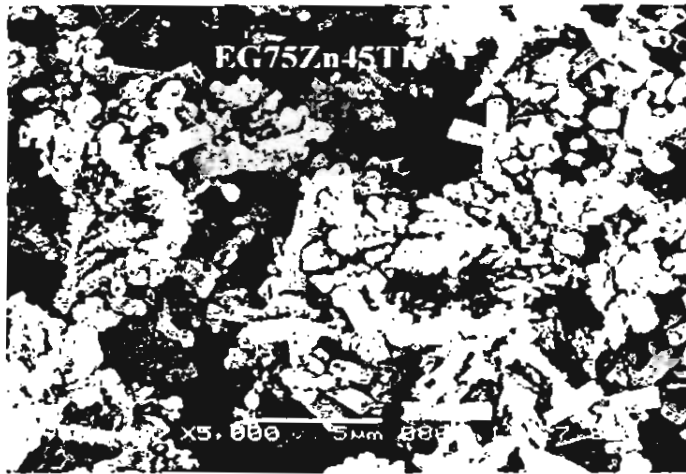
ตาราง 5 แสดงเปอร์เซ็นต์สัดส่วนปริมาตรที่ได้จากการคำนวณของสารประกอบ Cu_6Sn_5 และ Sn จากข้อมูลทาง XRD ที่ใช้พื้นที่ใต้พีคของ $\text{Cu}_6\text{Sn}_5(101)$ และ $\text{Sn}(101)$

Reaction code	Volume Fraction (%) $\text{Cu}_6\text{Sn}_5:\text{Sn}$
EG125Zn45TR	97.48 : 2.52
EG125Zn10TR	99.66 : 0.34
EG125Zn45T0	99.73 : 0.27
EG125Zn45T50	99.50 : 0.50

ส่วนผลการทดลองจากสถานะที่ใช้ตัวทำละลายเป็นไดเมทิลซัลโฟลไซด์และไดเมทิลฟอร์มาไมด์ นั้นพบว่าเฉพาะ โหะคอปเปอร์และโลหะสังกะสีถูกตรวจพบในผลิตภัณฑ์ สาเหตุที่ไม่เกิดสารประกอบคอปเปอร์ทึนเลยก็สามารถอธิบายได้จากความเป็นไปได้ที่ไอออนของทึนชอบที่จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโมเลกุลของตัวทำละลายที่ทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ โดยสร้างพันธะผ่านอะตอมของออกซิเจนเพื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียร คือ $[(\text{CH}_3)_4\text{S}_2\text{Cl}_4\text{O}_2\text{Sn}]^{4+}$ การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนนี้ไปขัดขวางการถูกรีดิวซ์ของไอออนของทึนให้เป็นโลหะทึนหรือเป็นสารประกอบคอปเปอร์ทึน ดังนั้นจึงไม่น่าสงสัยว่าทำไมจึงพบโลหะสังกะสีที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์

2.2 การตรวจวิเคราะห์รูปร่างลักษณะของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค SEM

ภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ในสามสถานะแรกที่เป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นของตัวทำละลาย คือสถานะ EG75Zn45TR, EG100Zn45TR และ EG125Zn45TR ถูกแสดงในรูปที่ 8 จากภาพถ่ายทั้งสามสถานะพบว่าในสถานะที่ใช้ตัวทำละลาย 75 มิลลิลิตรรูปร่างของอนุภาคประกอบไปด้วยทั้งรูปร่างแบบเดนไดรต์ รูปร่างแบบคล้ายท่อกลวง และรูปร่างแบบเป็นเม็ดเกาะกัน ซึ่งจากผล XRD ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วย Cu_6Sn_5 และ Sn จึงอาจจะเป็นไปได้ว่าอนุภาคที่มีรูปร่างแบบเดนไดรต์น่าจะเป็น Cu_6Sn_5 เฟส และอนุภาคที่เป็นทรงท่อกลวงน่าจะเป็น Sn เฟส ซึ่งจากผลการทดลองของการสังเคราะห์สารประกอบ InSb พบว่ารูปร่างแบบเดนไดรต์เป็นของสารประกอบโลหะ ส่วนผลการวิเคราะห์ภาพถ่ายจากสถานะที่ใช้ตัวทำละลาย 125 มิลลิลิตร พบว่าอนุภาคส่วนใหญ่มีรูปร่างเป็นแบบเดนไดรต์และมีอนุภาคที่มีรูปร่างเป็นท่อกลวงผสมอยู่แต่มีขนาดเล็กกว่าในสถานะที่ใช้ตัวทำละลาย 75 มิลลิลิตร ส่วนสถานะที่ใช้ตัวทำละลายเป็น 100 มิลลิลิตร นั้นรูปร่างของอนุภาคที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เป็นแบบเดนไดรต์และมีขนาดค่อนข้างเล็กกว่าทั้งสองสถานะที่กล่าวมาข้างต้น ซึ่งจากผล XRD บอกว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นสารประกอบ Cu_6Sn_5 เกือบทั้งหมด จึงสอดคล้องกับผล SEM ที่พบเฉพาะอนุภาคแบบเดนไดรต์ ดังแสดงในรูปที่ 8



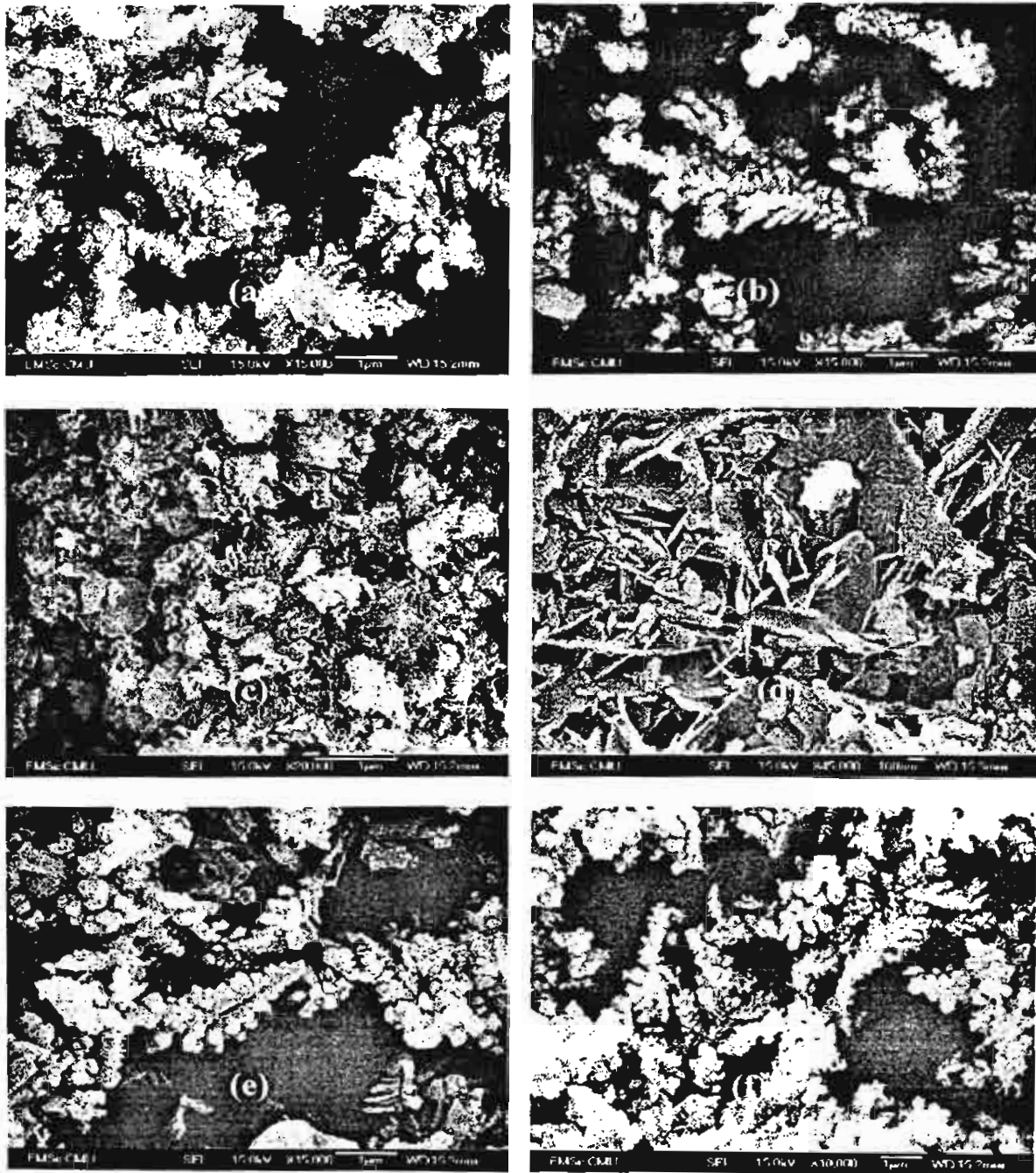
รูปที่ 8 แสดงภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ตามสภาวะ EG75Zn45TR, EG125Zn45TR และ EG100Zn45TR

ส่วนภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ตามสภาวะที่เหลื่อถูกแสดงในรูปที่ 9 สำหรับสภาวะ EG125Zn45T0, EG125Zn45T50, DMSO125Zn45TR, DMF125Zn45TR, EG125Zn10TR และ EG125Zn45TR อนุภาคที่มีรูปร่างเป็นแบบเดนไดรต์ถูกพบในทุกสภาวะที่ใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย อนุภาคที่มีรูปร่างเป็นแผ่นเกิดขึ้นในสภาวะที่ใช้ไดเมทิลซัลฟอกไซด์และไดเมทิลฟอร์มาไมด์เป็นตัวทำละลาย ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ที่แสดงว่าอนุภาคแบบแผ่นเป็นของโลหะคอปเปอร์และผล XRD ที่พบว่ามีเฉพาะโลหะคอปเปอร์ที่เกิดขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์ และโลหะสังกะสีที่เหลืออยู่ปรากฏอยู่ในรูปร่างของอนุภาคที่เป็นแบบหลายเหลี่ยมหรือรูปร่างไม่แน่นอนที่เกาะอยู่บนแผ่นคอปเปอร์ เป็นที่สังเกตว่าปฏิกิริยาที่ใช้ไดเมทิลซัลฟอกไซด์และไดเมทิลฟอร์มาไมด์เป็นตัวทำละลายจะไม่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีรูปร่างเป็นเดนไดรต์ที่เป็นสารประกอบโลหะ และเนื่องจากความแตกต่างของขนาดของเดนไดรต์ที่เกิดขึ้นค่อนข้างสูงในทั้งสองสภาวะที่ใช้ขนาดของอนุภาคของตัวรีดิวซ์สองขนาดคือ 10 และ 45 ไมครอน (EG125Zn10TR และ EG125Zn45TR) ดังแสดงในรูปที่ 9e และ 9f ผลของขนาดของอนุภาคของตัวรีดิวซ์ต่อการเกิดเดนไดรต์จึงไม่ชัดเจนจนสามารถวัดได้

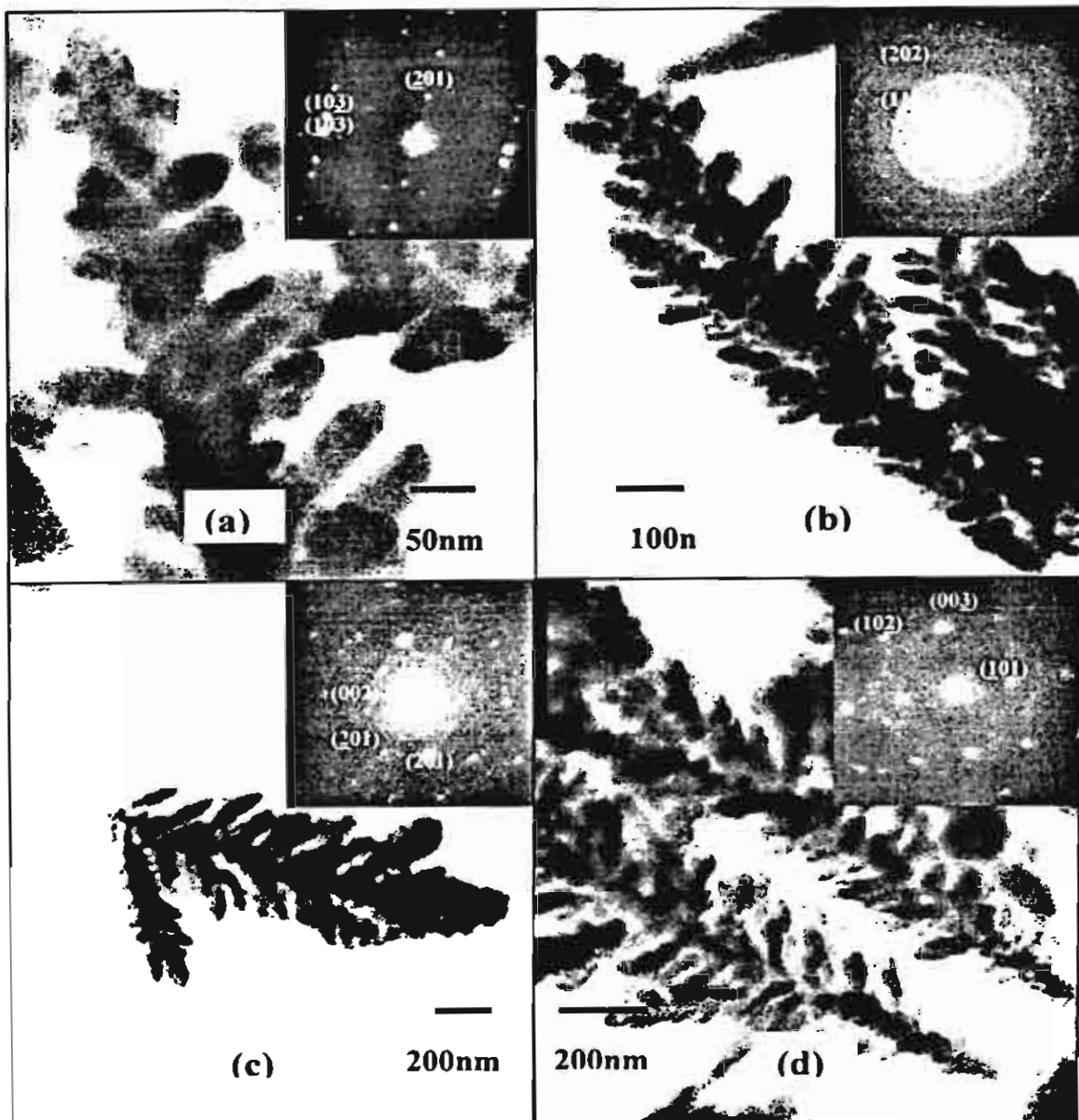
2.3 การตรวจวิเคราะห์รูปร่างลักษณะของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค TEM

โครงสร้างภายในของอนุภาคเดนไดรต์ถูกยืนยันขึ้นด้วยการใช้เทคนิค TEM ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคเดนไดรต์ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะ EG125Zn45TR, EG125Zn10TR, EG125Zn45T0 และ EG125Zn45T50 ถูกแสดงในรูปที่ 10 ส่วนภาพเล็กที่แทรกอยู่ข้างในคือ SAD แพทเทิร์นที่ถ่ายจากอนุภาคเดนไดรต์ในรูปนั้นๆ ซึ่งแสดง diffraction spots ที่มีสมมาตรเชิงโครงสร้างที่สอดคล้องกับ โครงสร้างแบบเฮกแซกโกนอลของสารประกอบ Cu_6Sn_5 และ SAD ที่ได้ที่มีทั้งความเป็นผลึกเดี่ยวและผลึกผสมแสดงให้เห็นถึงความเป็นผลึกของเดนไดรต์ของสารประกอบ Cu_6Sn_5 ที่เตรียมได้ ผล SEM ก่อนหน้านี้แสดงถึงรูปร่างแบบเดนไดรต์ที่ถูกพบในทุกสภาวะที่ใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย และได้ถูกยืนยันด้วยเทคนิค TEM แล้วว่าอนุภาคเดนไดรต์เหล่านั้นก็คือสารประกอบ Cu_6Sn_5 ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าสารประกอบโลหะ Cu_6Sn_5 ที่เตรียมได้โดยวิธีทางสารละลายนี้ปรากฏรูปร่างลักษณะเป็นแบบเดนไดรต์

รูปร่างลักษณะการเติบโตของเดนไดรต์มีความสำคัญอย่างมากสำหรับการนำไปใช้ประโยชน์ของวัสดุสารประกอบสำหรับใช้ทำขั้วลบของลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ ความที่มีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่สูงของรูปร่างแบบเดนไดรต์จึงทำให้ไปลด overpotential บริเวณรอยต่อได้ โดยไปลดความหนาแน่นของกระแส อย่างไรก็ตามมันก็ไม่ชัดเจนนักที่ว่าทำไมรูปร่างลักษณะแบบเดนไดรต์จึงเสถียรในการสังเคราะห์วิธีนี้ “point effect of the electric field” คือกลไกที่ได้ถูกพิจารณาสำหรับความเสถียรของรูปร่างเดนไดรต์ระหว่างการตกผลึก อย่างไรก็ตามเมื่อมีความต่างศักย์ทางไฟฟ้าเข้ามาเกี่ยวข้อง ก็ยังมีผลที่มาจากสนามไฟฟ้า ดังนั้นเราจึงเสนอในที่นี้ว่าเดนไดรต์



รูปที่ 9 แสดงภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ตามสภาวะ (a) EGZn45TR, (b) EGZn10TR, (c) DMFZn45TR, (d) DMSOZn45TR, (e) EGZn45T50 และ (f) EGZn45T0

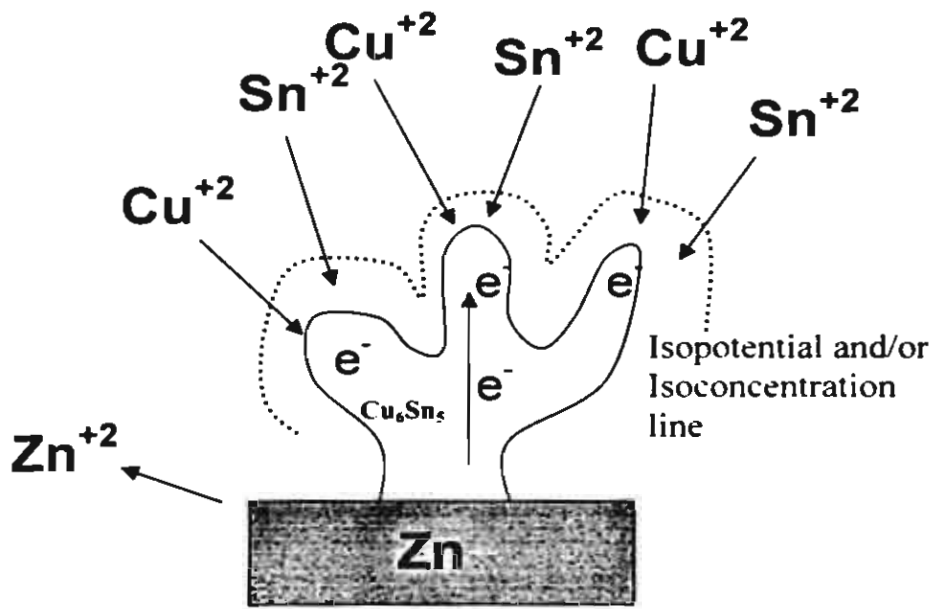


รูปที่ 10 ภาพถ่าย TEM ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ตามสภาวะ (a) EGZn45TR, (b) EGZn10TR, (c) EGZn45T0, and (d) EGZn45T50

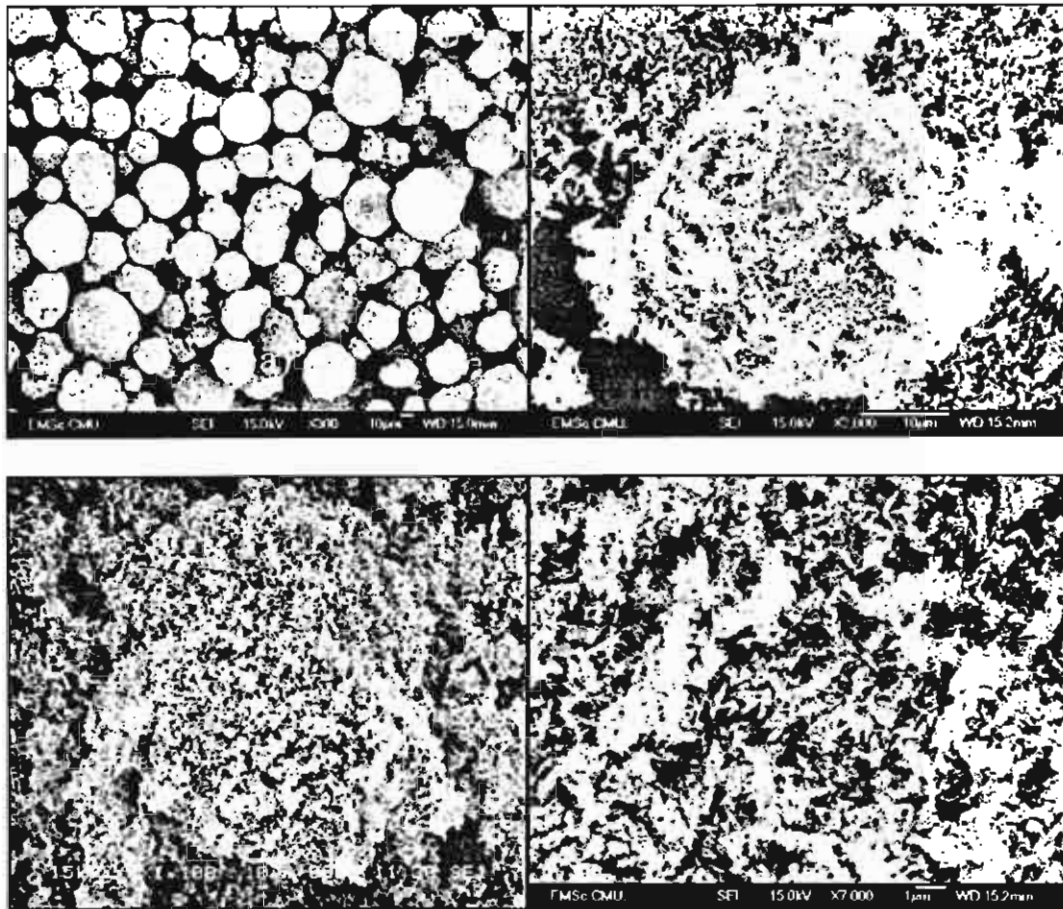
ของสารประกอบเกิดการก่อตัวบนผิวด้านของสังกะสี โดยที่ผิวด้านของสังกะสีทำหน้าที่เหมือนขั้วไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของไอออนของเงินและคอปเปอร์ กลไกที่คาดว่าได้เกิดขึ้นถูกแสดงในรูปที่ 11 ไฟฟ้าเคมี overpotential ที่รอยต่อระหว่างสารละลายและตะกอนที่ตกออกมาจะสร้างสนามไฟฟ้าที่ไปทำให้เกิดการรวมกันของกระแสบริเวณปลายของเดนไดรต์ ความคิดนี้ได้ถูกพิจารณาก่อนหน้านี้ว่าเป็นเหมือน rationalization สำหรับการเกิดเดนไดรต์ระหว่างการทำ electroplating

2.4 การศึกษากลไกการเกิดโครงสร้างแบบเดนไดรต์

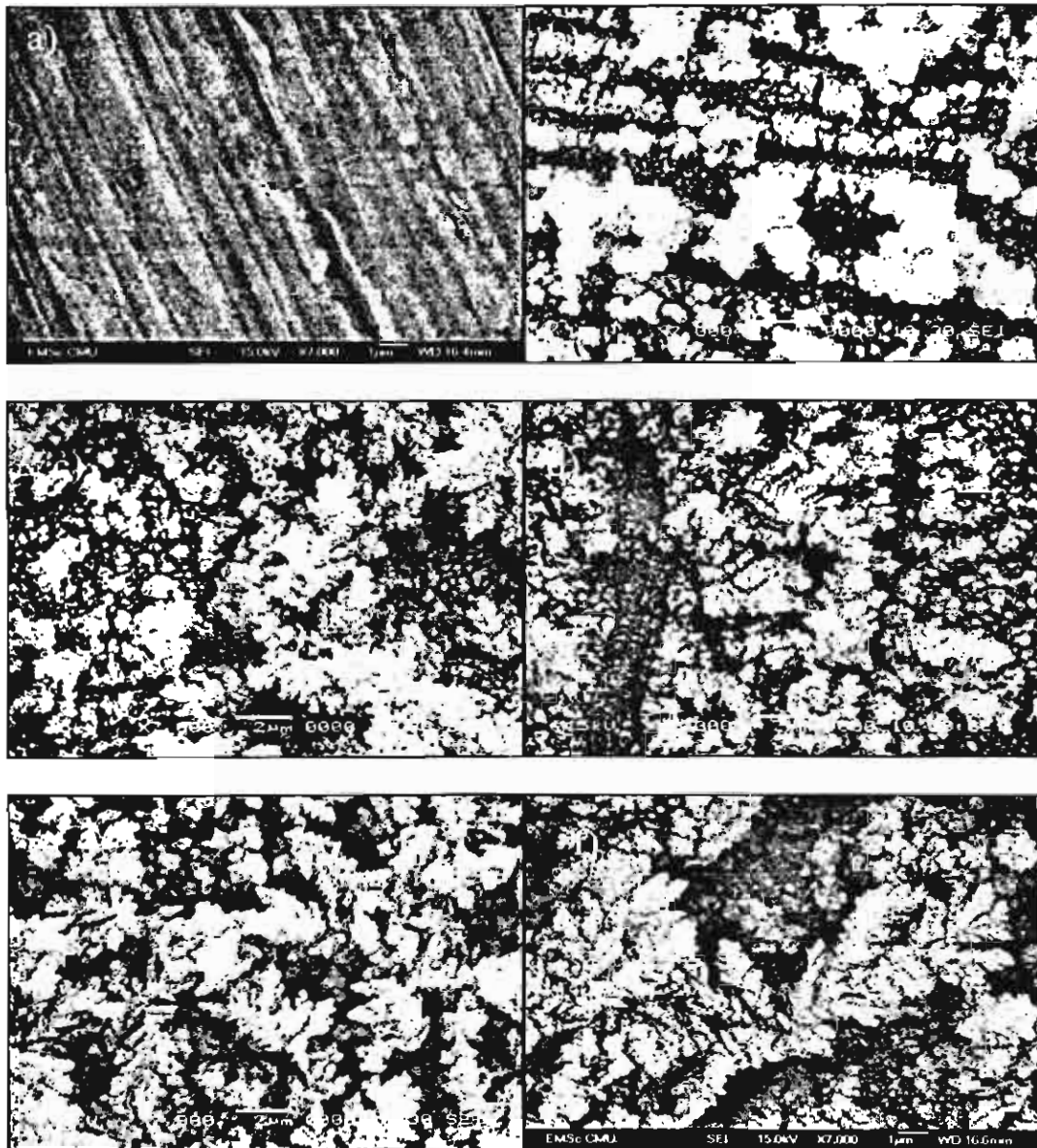
การศึกษาการเกิดโครงสร้างแบบเดนไดรต์โดยการแปรผันเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโดยให้อยู่ระหว่างกลางหรือระหว่างที่ผิวด้านของสังกะสียังทำปฏิกิริยาไม่หมด และใช้รูปแบบของตัวรีดิวซ์สองชนิดคือรูปร่างแบบเป็นผิวด้านซึ่งก็ใช้ใช้ในการทดลองทั้งหมด และรูปร่างของตัวรีดิวซ์แบบเป็นแผ่น ส่วนเวลาที่เลือกศึกษา คือ 1, 2 และ 5 นาที สำหรับปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรีดิวซ์แบบผง และเวลาที่ 1, 2, 3, 4 และ 5 นาที สำหรับปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรีดิวซ์แบบแผ่น ผลการตรวจสอบรูปร่างลักษณะด้วยเทคนิค SEM ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากใช้ผิวด้านของสังกะสีเป็นตัวรีดิวซ์และเวลาในการทำปฏิกิริยาทั้งสามเวลาได้ถูกแสดงในรูปที่ 12 รวมถึงภาพถ่ายผิวด้านของสังกะสีก่อนทำปฏิกิริยาเพื่อเป็นการเปรียบเทียบ ส่วนผลการตรวจสอบรูปร่างลักษณะด้วยเทคนิค SEM ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากใช้แผ่นสังกะสีเป็นตัวรีดิวซ์และเวลาในการทำปฏิกิริยาทั้งห้าเวลาได้ถูกแสดงในรูปที่ 13 รวมถึงภาพถ่ายแผ่นสังกะสีก่อนทำปฏิกิริยาเพื่อเป็นการเปรียบเทียบ จากภาพถ่าย SEM ของผิวด้านของสังกะสีก่อนทำปฏิกิริยา จะเห็นว่ามีพื้นผิวที่ค่อนข้างเรียบและมีขนาดของอนุภาคอยู่ระหว่าง 30-50 ไมครอน ส่วนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาที่ใช้เวลา 1 นาทีพบว่าอนุภาคเดนไดรต์ขนาดเล็กจำนวนมากคลุมบางส่วนของพื้นผิวของผิวด้านของสังกะสี สาเหตุที่พบเดนไดรต์ขนาดเล็กก็เนื่องมาจากในเวลา 1 นาทีนี้มีอิเล็กตรอนเพียงบางส่วนที่ถูกถ่ายเทให้กับไอออนของคอปเปอร์และไอออนของเงินเพื่อเกิดเป็นสารประกอบหรือเกิดเป็นเดนไดรต์ที่บริเวณผิวของผิวด้านของสังกะสีนั่นเอง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา 2 นาที พบว่ามีเดนไดรต์คลุมทั่วผิวของผิวด้านของสังกะสี ซึ่งกลไกในการเกิดเดนไดรต์นี้สามารถอธิบายได้จากการพิจารณาการเกิดของสารประกอบคอปเปอร์เงินบนผิวของผิวด้านของสังกะสีซึ่งเกิดโดยการเป็นกลุ่มของก้อนเล็กๆที่มีรูปร่างไม่แน่นอนก่อนและหลังจากนั้นก็เจริญเติบโตขึ้นเป็นเดนไดรต์โดยมีเส้นทางการถ่ายเทอิเล็กตรอนผ่านผิวด้านของสังกะสี (ดังแสดงในรูปที่ 14) มากกว่าที่จะถ่ายเทผ่านสารละลาย ดังที่ได้เสนอกลไกไปว่าเนื่องจากมี electrochemical overpotential ที่บริเวณรอยต่อของสารละลายกับตะกอนที่ตกออกมา ที่สร้างสนามแม่เหล็กและทำหน้าที่เหมือนขั้วไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของไอออนของเงินและไอออนของคอปเปอร์ที่บริเวณปลายของเดนไดรต์ ดังนั้นสารประกอบโลหะจึงเจริญเติบโตออกมาเป็นกิ่งย่อยๆ ขาวออกไปจากก้อนของเดนไดรต์ในตอนแรก ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาที่ 5 นาที พบว่าเดนไดรต์ได้เติบโตเป็นเดนไดรต์ที่ค่อนข้างสมบูรณ์และมีขนาดใหญ่ขึ้นมีกิ่งก้านมากขึ้น และพบว่าเดนไดรต์เหล่านี้ได้หลุดออกจากกันเนื่องจากไม่มีโลหะสังกะสีเหลือแล้ว และเดนไดรต์



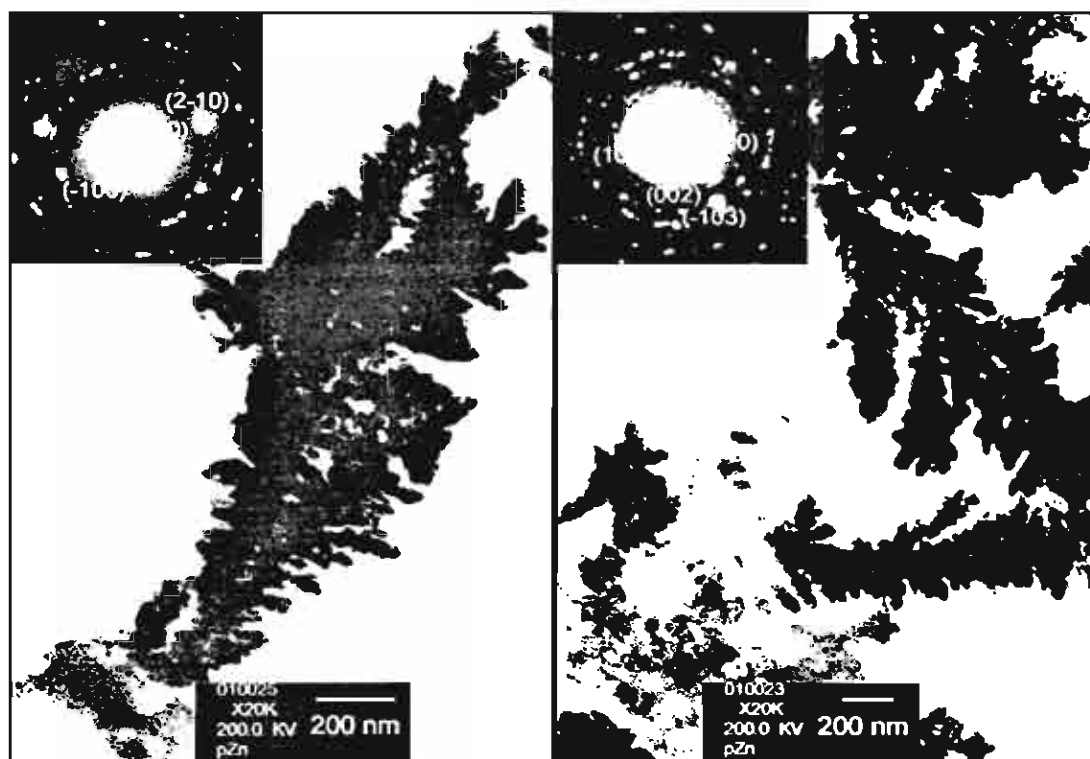
รูปที่ 11 ภาพวาดแสดงกลไกการก่อตัวของเดนไดรต์ของสารประกอบ Cu_6Sn_5 บนอนุภาคของสังกะสี



รูปที่ 12 ภาพถ่าย SEM ของผงสังกะสีก่อนทำปฏิกิริยา (a), ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากสถานะที่ใช้เวลา 1 นาที (b), 2 นาที (c) และ 5 นาที (d)



รูปที่ 13 ภาพถ่าย SEM ของแผ่นสังกะสีก่อนทำปฏิกิริยา (a), ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากสถานะที่ใช้เวลา 1 นาที (b), 2 นาที (c), 3 นาที (d), 4 นาที (e) และ 5 นาที (f)



รูปที่ 14 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคเดนไดรต์ของสารประกอบ Cu_6Sn_5 ต่อกับอนุภาคของผงสังกะสีที่ยืนยันด้วย diffraction pattern ในภาพแทรก

เหล่านี้ก็ถูกกวาดด้วยขบวนการกวาดในการทดลอง จึงหลุดออกจากกันและกระจายตัวอยู่ในสารละลาย และกิ่งก้านบางส่วนก็เกิดการหักออกเป็นชิ้นส่วนเล็กๆ

ส่วนผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ของตัวอย่างที่ได้จากปฏิกิริยาที่ใช้เวลา 1 นาที ดังแสดงในรูปที่ 11 พบว่ามีบริเวณที่มีสีจางติดอยู่กับบริเวณที่เป็นอนุภาคเดนไดรต์ ซึ่งจากภาพถ่าย SAD pattern ของบริเวณที่มีสีจางตรงโคนของเดนไดรต์พบว่าสอดคล้องกับโลหะสังกะสี จากผลการทดลองนี้จึงเป็นอีกหนึ่งหลักฐานว่าเดนไดรต์ได้ก่อตัวและเติบโตบนอนุภาคของสังกะสีตามกลไกที่ได้เสนอไป (point effect of the electric field)

สำหรับปฏิกิริยาที่ใช้แผ่นสังกะสีเป็นตัวรีดิวซ์ ภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด รวมถึงแผ่นสังกะสีก่อนทำปฏิกิริยาถูกแสดงในรูปที่ 13 ซึ่งจากภาพถ่ายของผลิตภัณฑ์ที่เวลา 1 นาที พบว่าได้เกิดกลุ่มก้อนของสารประกอบโลหะได้ก่อตัวบนผิวของแผ่นสังกะสีแต่ยังไม่ได้มีรูปร่างเป็นเดนไดรต์ ซึ่งแตกต่างจากผลการทดลองที่ได้เมื่อใช้ผงสังกะสีเป็นตัวรีดิวซ์ สาเหตุเนื่องมาจากว่าที่ผิวของแผ่นสังกะสีมีสารประกอบออกไซด์เคลือบอยู่ ซึ่งในระยะแรกที่เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนเหล่านี้ได้ใช้ในการรีดิวซ์ออกไซด์ก่อนแล้วจึงส่งต่อไปให้กับไอออนของคอปเปอร์และไอออนของนิกเกิลที่อยู่ในสารละลาย ทำให้ยังไม่พบเดนไดรต์ที่เวลา 1 นาที หลังจากนั้นเดนไดรต์ก็ได้เติบโตขึ้น มีกิ่งก้านมากขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ โดยที่ปริมาณของอิเล็กตรอนนั้นไม่จำกัด

เป็นที่สังเกตว่าจำนวนของอนุภาคเดนไดรต์พบในปฏิกิริยาที่ใช้ผงสังกะสีที่เวลา 1 นาที มากกว่าในปฏิกิริยาที่ใช้แผ่นสังกะสี ซึ่งสาเหตุก็ดังได้อธิบายไปแล้ว คือเนื่องจากผลของออกไซด์บนผิวของแผ่นสังกะสี ในทางตรงกันข้ามที่เวลา 5 นาที เดนไดรต์ของสภาวะที่ใช้แผ่นสังกะสีให้ผลิตภัณฑ์เดนไดรต์ที่มีขนาดใหญ่และมีความสมบูรณ์มากกว่าสภาวะที่ใช้ผงสังกะสี ซึ่งสามเหตุก็เนื่องมาจากว่าแผ่นสังกะสีนั้นมีจำนวนอิเล็กตรอนไม่จำกัด เดนไดรต์จึงสามารถเจริญเติบโตได้เต็มที่เปรียบเทียบกับสภาวะที่ใช้ผงสังกะสี เดนไดรต์ได้รับอิเล็กตรอนในจำนวนจำกัดซึ่งหมดก่อนที่จะถึงเวลา 5 นาที เดนไดรต์จึงเติบโตไม่เต็มที่และไม่ค่อยสมบูรณ์มากนัก และในท้ายที่สุดก็หลุดออกจากกัน กระจายอยู่ในสารละลาย

3. การสังเคราะห์สารประกอบคอปเปอร์แอนติโมนิไนด์ (Cu_2Sb)

การศึกษาตัวแปรในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อการเกิดเป็นสารประกอบและต่อการเกิดเป็นโครงสร้างแบบเดนไดรต์ ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ ตัวรีดิวซ์ (ผงสังกะสี และผงแมกนีเซียม) ขนาดอนุภาคของตัวรีดิวซ์ (ผงสังกะสีขนาด 10 และ 45 ไมครอน) และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (0 องศา, ห้อง และ 50 องศาเซลเซียส) โดยทำการแปรผันตัวแปรต่างๆ ในการสังเคราะห์เป็น 7 สภาวะ ดังแสดงในตาราง 6

ตาราง 6 แสดงการแปรผันตัวแปรในการสังเคราะห์สารประกอบ Cu_2Sb

	Reaction Code	ตัวทำละลาย	ขนาดอนุภาคของ ผงสังกะสี (μm)	อุณหภูมิที่ทำ ปฏิกิริยา ($^{\circ}\text{C}$)
1	EGZn45TR	EG	45	R
2	EGZn10TR	EG	10	R
3	EGZn45T50	EG	45	50
4	EGZn10T50	EG	10	50
5	EGZn45T0	EG	45	0
6	EGZn10T0	EG	10	0
7	EGMgTR	EG	unknown	R

หมายเหตุ

EG แทน ethylene glycol

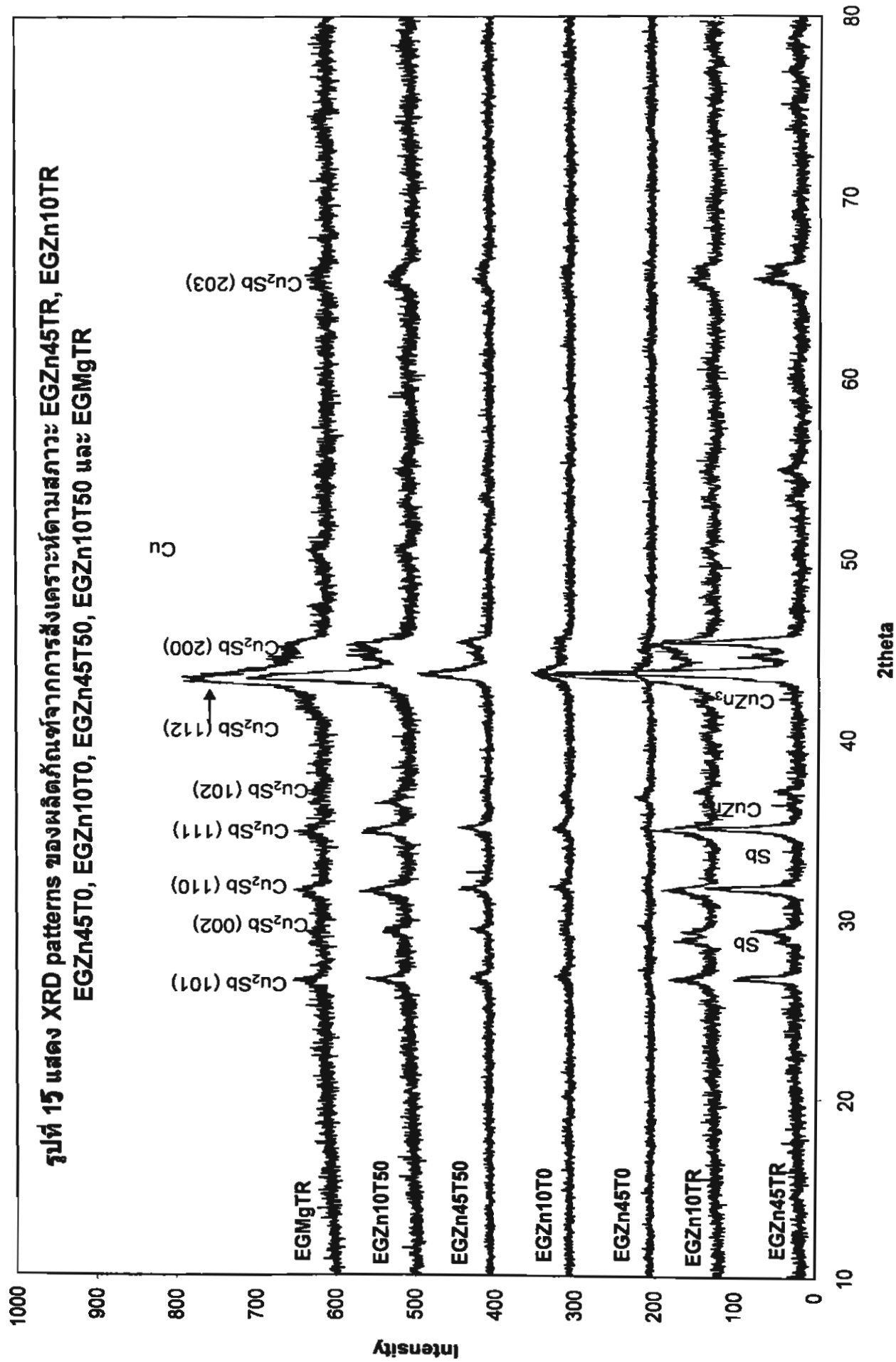
Mg แทน ผงแมกนีเซียม

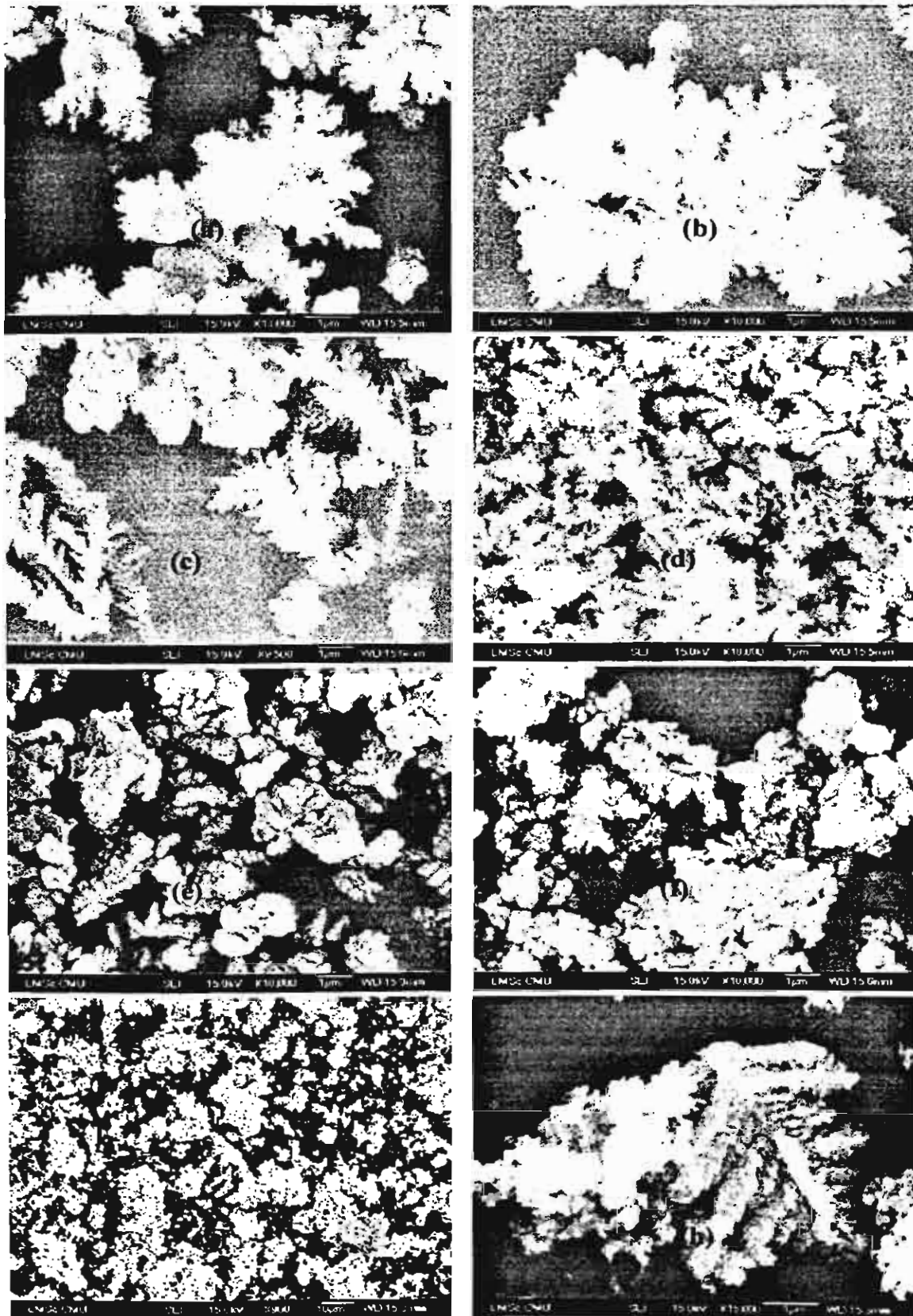
R แทน อุณหภูมิห้อง

Zn แทน ผงสังกะสี

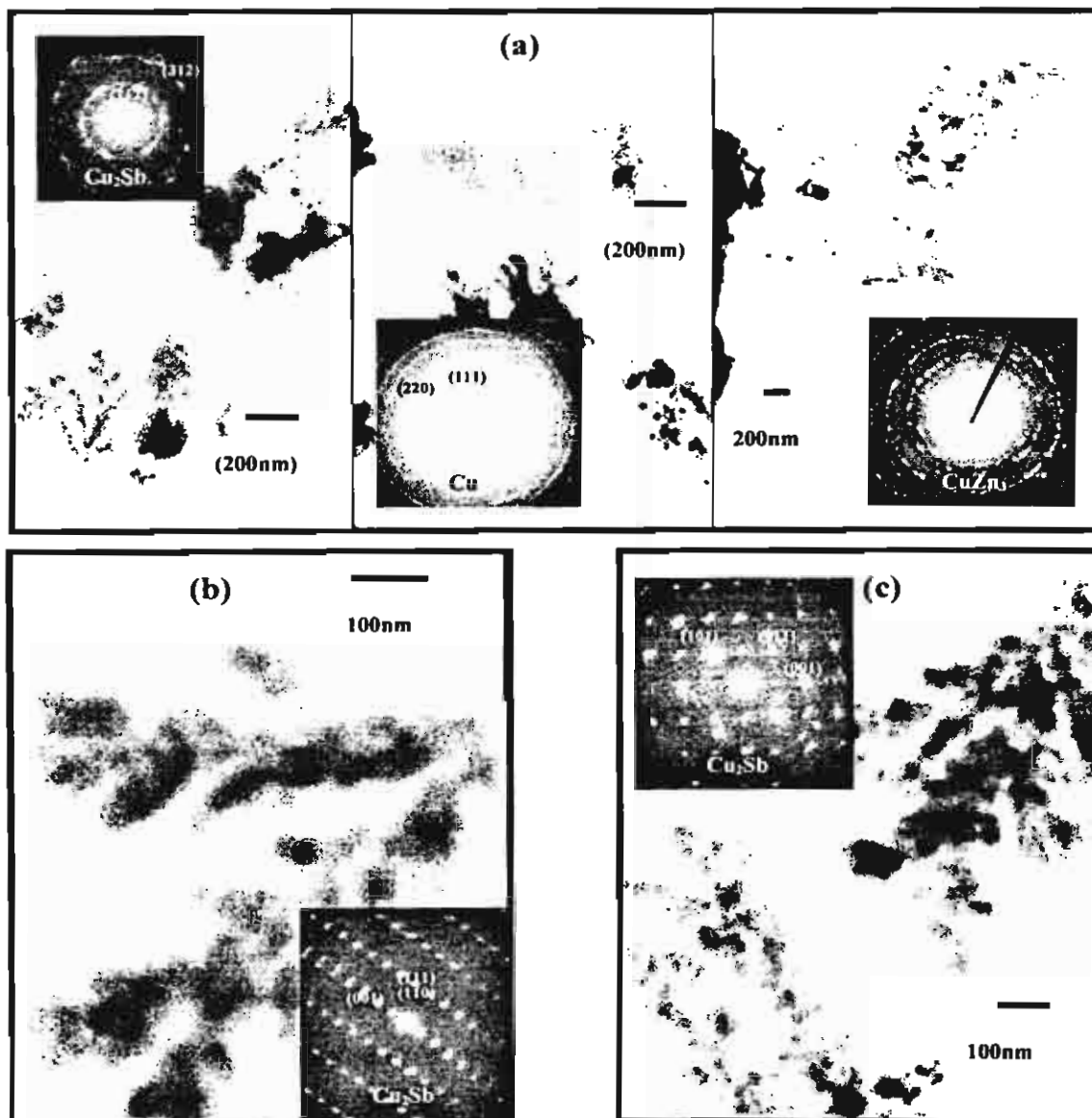
3.1 การตรวจวิเคราะห์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค XRD

XRD แพทเทิลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ตามสภาวะทั้ง 7 ถูกแสดงในรูปที่ 15 ส่วนผลการตรวจรูปร่างลักษณะด้วยเทคนิค SEM ก็ถูกแสดงในรูปที่ 16 สำหรับทุกสภาวะเช่นเดียวกัน การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM จะเลือกวิเคราะห์บางสภาวะเท่านั้น ซึ่งผลถูกแสดงในรูปที่ 17 จากผล XRD พบว่าเฟสส่วนใหญ่ที่ปรากฏถูกตรวจสอบเอกลักษณ์ว่าเป็นโครงสร้างเตตระโกนอลของสารประกอบ Cu_2Sb ตาม JCPDS card หมายเลข 85-492 สำหรับทุกสภาวะในการสังเคราะห์โดยมีส่วนผสมเล็กน้อยของสารปนเปื้อน ซึ่งถูกแสดงไว้ในรูปที่ 15 เป็นที่สังเกตว่าฟีกที่คมชัดที่สุดได้รับจากสภาวะ EGZn45TR และจากภาพถ่าย SEM ของสภาวะนี้เปิดเผยอนุภาคเดนไดรต์ขนาดเล็กจำนวนมากกำลังก่อกำเนิดออกมาจากอนุภาครูปทรงกลมที่เกาะกลุ่มกัน โดยมีขนาดประมาณ 1 ไมครอน ดังแสดงในรูป 16a มองดูคล้ายดอกไม้ทะเลขนาดนาโน จากผลการศึกษาด้วยเทคนิค EDS พบว่าทั้งสัญญาณของคอปเปอร์และแอนติโมนีถูกพบในทั้งสองบริเวณแสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ที่รูปร่างแบบทรงกลมจะกำลังเปลี่ยนไปเป็นเดนไดรต์ และจากภาพถ่าย TEM ในรูปที่ 17a พบว่าโดยส่วนใหญ่อนุภาคที่เห็นคือเดนไดรต์ขนาดเล็ก ซึ่งเดนไดรต์เหล่านี้จึงถูกคาดว่าก่อนหน้านี้ได้ติดอยู่กับอนุภาคใหญ่ที่เห็นในภาพถ่าย SEM โดยอาจจะถูกแยกออกจากกันจากขบวนการเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ด้วย TEM ส่วน SAD ริงแพทเทิลที่แทรกในภาพถ่าย TEM สอดคล้องกับโครงสร้างเตตระโกนอลของสารประกอบ Cu_2Sb อย่างไรก็ดีตามยังคงมีบริเวณที่เป็นฟิล์มบางที่มี SAD แพทเทิลสอดคล้องกับโลหะคอปเปอร์ได้ถูกค้นพบรวมถึงบริเวณของโลหะคอปเปอร์กับสังกะสี (ที่ถูกรวดด้วยเทคนิค EDS) และ SAD แพทเทิล





รูปที่ 16 แสดงภาพถ่าย SEM จากการสังเคราะห์ Cu_2Sb ตามสภาวะ (a) EGZn45TR, (b) EGZn10TR, (c) EGZn45T50, (d) EGZn10T50, (e) EGZn45T0, (f) EGZn10T0, (g) EGMgTR กำลังขยายต่ำ, and (h) EGMgTR กำลังขยายสูง



รูปที่ 17 แสดงภาพถ่าย TEM จากการสังเคราะห์สารประกอบ Cu_2Sb ตามสภาวะ (a)

EGZn45TR ซึ่งแสดงอนุภาคเดนไดรต์และ SAD แพทเทิลจากบริเวณเดนไดรต์ โดย แพทเทิลนี้สอดคล้องกับสารประกอบ Cu_2Sb , บริเวณฟิล์มบางที่มี SAD ริ่งแพทเทิล เป็นของโลหะคอปเปอร์และบริเวณที่มีคอปเปอร์กับสังกะสีมี SAD สอดคล้องกับ $\epsilon\text{-CuZn}_3$, (b) EGZn10TR, and (c) EGZn10T50

ของบริเวณนี้เป็นของสารประกอบ $\epsilon\text{-CuZn}_3$ ที่ซึ่งปรากฏใน XRD แพทเทิลที่ 36.24 และ 41.95 องศา 2 θ ดังนั้นจึงยังคงมีโลหะแอนติโมนีที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยากับโลหะคอปเปอร์ปรากฏใน XRD แพทเทิล และเป็นที่สังเกตว่าสัดส่วนปริมาตรไม่สามารถคำนวณได้อย่างถูกต้องเนื่องจากเกิดการเลื่อนซ้อนกันของพีคใน XRD แพทเทิล

สำหรับสภาวะ EGZn10TR, EGZn45T50 และ EGZn10T50 นั้น อนุภาคที่พบส่วนใหญ่เป็นอนุภาคแบบเดนไดรต์ ดังแสดงในรูปที่ 16b-16d ที่ซึ่งขนาดจะมีขนาดค่อนข้างเล็กกว่าเมื่อเทียบกับรูปร่างแบบทรงกลมที่เกิดในสภาวะ EGZn45TR ผลที่ตามมาคือพีคที่กว้างปรากฏใน XRD แพทเทิลซึ่งถูกคาดเดาว่าเกิดมาจากผลของขนาดอนุภาคที่เล็ก ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ของสภาวะทั้งสามนี้ พบว่ามีความสอดคล้องกันดีกับผลของ SEM ที่ว่าจะพบอนุภาคเดนไดรต์ขนาดใหญ่กว่าที่พบในสภาวะ EGZn45TR และ (110) zone axis ของแพทเทิลผลึกเดี่ยวของสภาวะ EGZn10TR (รูปที่ 17b) ได้ถูกแสดงในภาพแทรก ซึ่งแสดงถึงความเป็นผลึกสูงของเดนไดรต์ของสารประกอบ Cu_2Sb สำหรับสภาวะ EGZn10T50 นั้น (101) zone axis ของแพทเทิลผลึกเดี่ยว (รูปที่ 17c) ของอนุภาคเดนไดรต์ได้ถูกพบเช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตามพบว่าไม่มีพื้นที่ของฟิล์มบางและบริเวณของ CuZn_3 ได้ถูกพบในสามสภาวะนี้

สำหรับปฏิกิริยาที่ทำที่อุณหภูมิ 0 องศา คือสภาวะ EGZn45T0 และ EGZn10T0 นั้น พีคที่กว้างได้ถูกพบใน XRD แพทเทิลซึ่งแสดงถึงความเป็นไปได้ที่ความเป็นผลึกของสสารจะปรากฏในสองสภาวะนี้ ผลการวิเคราะห์ด้วย SEM พบว่ารูปร่างลักษณะส่วนใหญ่เป็นแบบอนุภาคขนาดใหญ่ที่เกิดการเกาะกลุ่มกัน ดังแสดงในรูปที่ 16e และ 16f ซึ่งแสดงให้เห็นถึงเฟสของผลึกของสสารดังที่ได้พบว่าเกิดพีคที่กว้างใน XRD แพทเทิล จากผลการทดลองเหล่านี้ สามารถสรุปได้ว่าความเป็นผลึกของผลิตภัณฑ์และความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์บางที่อาจจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อนจึงเป็นที่สังเกตว่า การใช้ตัวรีดิวซ์ขนาด 10 ไมครอนที่อุณหภูมิห้องจะผลิตความร้อนขึ้นมากกว่าการใช้ตัวรีดิวซ์ขนาด 45 ไมครอน ดังนั้น สมดุลของการถ่ายเทอิเล็กตรอนก็เกิดขึ้นที่จะไปมีผลให้เกิดเดนไดรต์อย่างสมบูรณ์ การอธิบายนี้ได้ถูกนำไปใช้สำหรับปฏิกิริยาที่ 50 องศาด้วยเช่นกัน สำหรับปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 0 องศาจะผลิตผลึกของ Cu_2Sb เป็นส่วนใหญ่ โดยที่ถูกรวบรวมไว้เกิดจากการได้รับพลังงานที่ไม่เพียงพอสำหรับขบวนการ diffusion อย่างไรก็ตามการให้ความร้อนแก่ผลิตภัณฑ์ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอนจะช่วยปรับปรุงความเป็นผลึกให้ดีขึ้นได้

ปฏิกิริยาที่ใช้ผงแมกนีเซียมเป็นตัวรีดิวซ์นั้นผลิตอนุภาคที่มีรูปร่างไม่แน่นอนแบบเกาะกลุ่มกัน ดังแสดงในรูป 16g และมีอนุภาคแบบเดนไดรต์ผสมอยู่ ดังแสดงในรูปที่ 16h มากไปกว่านั้น พีค XRD ที่กว้างได้ปรากฏขึ้นสำหรับปฏิกิริยานี้ ที่ซึ่งถูกคาดเดาว่าเกิดจากผลของอนุภาคขนาดเล็กและสิ่งที่สำคัญคือความเป็นไปได้ที่แมกนีเซียมจะสร้างพันธะแบบเตตระฮีดรอลกับโมเลกุลของสารอินทรีย์เกิดเป็นสารประกอบอินทรีย์โลหะ โดยเกิดผ่านทางอะตอมของออกซิเจน

ของโมเลกุลของเอทิลีนไกลคอล ถึงแม้ว่าแมกนีเซียมจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐานเป็นลบมากกว่าสังกะสี ปฏิกริยาในตัวทำละลายอินทรีย์ก็อาจจะไม่เหมาะสม

การเตรียมสารประกอบโลหะทั้งสามชนิดนี้ยังได้ใช้เทคนิคอินฟราเรดในการยืนยันการไม่เกิดขึ้นของสารประกอบอินทรีย์โลหะเมื่อใช้ตัวทำละลายเป็นเอทิลีนไกลคอล ซึ่งพบว่าไม่สังเกตเห็นสัญญาณของเอทิลีนไกลคอลในผลการทดสอบของผลิตภัณฑ์เลย

5. สรุปผลการทดลอง

การศึกษาตัวแปรสำหรับการเตรียมด้วยวิธีทางสารละลายของสารประกอบ InSb , Cu_6Sn_5 และ Cu_2Sb พบว่าตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดเป็นสารประกอบ คือชนิดของสารละลาย และสารละลายที่ให้ผลการทดลองดีที่สุดคือเอทิลีนไกลคอล ส่วนขนาดของตัวรีดิวซ์จะมีผลต่อการเกิดเป็นสารประกอบมากที่สุดเฉพาะในการเตรียม Cu_2Sb เท่านั้น การเตรียมสารประกอบสองตัวที่เหลือ ขนาดของตัวรีดิวซ์ไม่ส่งผลกระทบอย่างเป็นที่สังเกตได้ ตัวแปรเรื่องของอุณหภูมิก็เช่นเดียวกัน คืออุณหภูมิจะมีผลกระทบเฉพาะสำหรับการเตรียมสารประกอบ Cu_2Sb เท่านั้น การเตรียมสารประกอบสองตัวที่เหลือ อุณหภูมิไม่ส่งผลกระทบอย่างเป็นที่สังเกตได้ ตัวแปรสุดท้ายคือชนิดของตัวรีดิวซ์ ที่เหมาะสมที่สุด คือผงสังกะสีจะให้ผลิตภัณฑ์ที่ดีที่สุด ส่วนผงเหล็กจะไม่ให้ผลิตภัณฑ์ใดๆ เนื่องจากผลต่างของศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานมีค่าไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ ส่วนผงแมกนีเซียมถึงแม้ว่าจะมีผลต่างของค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานมีค่ามาก แต่ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบโลหะในบางสภาวะและเป็นสารที่เป็นผลึกอสัณฐานในบางสภาวะ จึงไม่เหมาะสม และมากไปกว่านั้นเนื่องมีแนวโน้มที่จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับตัวทำละลายได้

ในการศึกษากลไกการเกิดโครงสร้างแบบเดนไดรต์เป็นไปตามกลไกที่ได้นำเสนอ คือ “point effect of the electric field” ซึ่งเดนไดรต์เริ่มก่อตัวบนอนุภาคสังกะสีและเติบโตเป็นเดนไดรต์โดยรับอิเล็กตรอนผ่านปลายของเดนไดรต์ทำให้มีการแตกกิ่งก้านของเดนไดรต์ต่อไปเรื่อยๆ เวลานานขึ้นจะได้เดนไดรต์ที่ขนาดใหญ่และสมบูรณ์มากขึ้น

6. เอกสารอ้างอิง

1. M. M. Thackeray, J. T. Vaughey, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, and R. Benedek, *Electrochemistry Communications* 1(1999) 111-115.
2. D. Kepler, J. T. Vaughey, and M. M. Thackeray, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2(7) (1999) 307-309.
3. M. M. Thackeray, C. S. Johnson, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, J. T. Vaughey, Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, *ITE Battery Letters* 1(1) (1999) 26
4. J. Yang, M. Winter, and J. O. Besenhard, *Solid-State Ionics*, 90 (1996) 281.
5. J. O. Besenhard, J. Yang, and M. Winter, *J. Power Sources*, 68 (1997) 87.
6. D. Kepler, J. T. Vaughey, and M. M. Thackeray, *J. Power Sources*, 81-82(1999)383-387
7. R. Janot, D. Guérard, *Progress in Materials Science* 50(2005) 1-92.
8. T. Sarakonsri, Ph.D. Thesis, Michigan Technological University, Houghton, (2002).
9. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed. (Massachusetts, Addison-Wesley, 1977)
10. C. U. Davanzo, G. Yoshitaka, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry* 3(1981) 843-6.
11. C. U. Davanzo, G. Yoshitaka, *Inorganica Chimica Acta* 60 (1982) 219-22.
12. L. Coghi, C. Pelizzi and G. Pelizzi, *Journal of Organometallic Chemistry*, 114(1976) 53-65
13. *Modern Electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area* (New York, Plenum Press, 1970).
14. R. Benedek and M. M. Thackeray, *Journal of Power Sources*, 110(2002) 406-411
15. M. M. Thackeray, J. T. Vaughey, C. S. Johnson, A. J. Kropf, R. Benedek, L. M. L. Fransson, and K. Edstrom, *Journal of Power Sources*, 113(2003) 124-130
16. M. Kis-Varga and, D. L. Beke, *Materials Science Forum* (1996), 225-227(Pt.1), 465-470
17. L. M. L. Fransson, J. T. Vaughey, R. Benedek, K. Edstrom, J. O. Thomas, and M. M. Thackeray, *Electrochemistry Communications*, 3(2001) 317-323
18. Seung-Wan Song, R. P. Reade, E. J. Cairns, J. T. Vaughey, M. M Thackeray, and K. A. Striebel, *Journal of the Electrochemical Society* (2004), 151(7)

19. T. Sarakonsri, T. Apirattanawan, S. Tungprasurt and T. Tunkasiri, Submitted to Journal of Materials Science
20. C. S. Johnson, T. Sarakonsri, S. A. Hackney, J. T. Vaughey, N. Li, and M. M Thackeray, presented at 2004 IBA Battery and Fuel Cell materials Symposium, Graz, Australia, April 18-22, 2004
21. T. Sarakonsri, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, N. Li, S. A. Hackney, and M. M Thackeray, presented at 12th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB-12), Nara, Japan, June 27-July 2, 2004
22. T. Sarakonsri, Ph.D. Thesis, Michigan Technological University, Houghton, (2002)
23. R. Juskenas, V. Pakstas, A. Sudavicius, V. Kapocius, and V. Karpaviciene, Applied Surface Science 229(2004) 402-408
24. R. Juskenas, V. Latvys, Chemija, 1(1992)54-66
25. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed. Massachusetts, Addison-Wesley, 1977
26. A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry, 2nd ed. Singapore, Longman, 1986
27. C. S. Johnson, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, T. Sarakonsri, S. A. Hackney, L. Fransson, K. Edstrom, J. O. Thomas, Electrochemical Communications 2 (2000) 595-600
28. J. T. Vaughey, J. O'Hara, and M. M. Thackeray, Electrochem. Solid State Lett., 3 (2000) 13
29. R. Janot, D. Guérard, Progress in Materials Science 50 (2005) 1-92
30. O. Mao, R. L. Turner, I. A. Courtney, B. D. Frederickson, M. I. Buckett, L. J. Krause, and J. R. Dahn, Electrochemical and Solid-State Letters, 2(1) (1999) 3-5
31. J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, J. Y. Xie, O. Yamamoto, Solid State Ionics 133 (2001) 189-194

7. Output ที่ได้จากโครงการ

เสนอผลงานในที่ประชุมนานาชาติ

1. เสนอผลงานแบบโปสเตอร์ที่ประเทศญี่ปุ่นในระหว่างวันที่ 27 มิถุนายน ถึง 2 กรกฎาคม 2547 ณ เมืองนารา ในการประชุม 12th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB-12) ในหัวข้อเรื่อง Low temperature synthesis of intermetallic and composite electrodes for lithium batteries
2. เสนอผลงานแบบโปสเตอร์ที่ประเทศเกาหลีในระหว่างวันที่ 24-26 สิงหาคม 2548 ณ กรุงโซล ในการประชุม 11th Asian Chemical Congress ในหัวข้อเรื่อง Electron microscopy study of the formation of dendrite Cu_6Sn_5 powders, synthesized by solution route method

ผลงานตีพิมพ์ระดับนานาชาติ

1. Solution Route Synthesis of Dendrite Cu_6Sn_5 Powders. Anode Material for Lithium-ion Batteries. T. Sarakonsri, T. Apirattanawan, S. Tungprasurt and T. Tunkasiri, *submitted to Journal of Material Science*
2. Another Investigation: Solution Route Synthesis of Dendrite Cu_2Sb powders, Anode Material for Lithium-ion Batteries. T. Sarakonsri, T. Aamjaikad, T. Tunkasiri, *submitted to Journal of Power Sources*

ผลงานตีพิมพ์ระดับชาติ

1. Solution Route Preparation and Characterization of Dendrite InSb powders, Anode Material for Lithium-ion Batteries, T. Sarakonsri, K. Choksawatpinyo, S. Seraphin, T. Tunkasiri, *submitted to Chiang Mai Journal of Science*
2. Electron microscopy study of the formation of dendrite Cu_6Sn_5 powders, synthesized by solution route method, S. Tungprasurt, T. Sarakonsri, T. Tunkasiri, *submitted to Asean Journal on Science & Technology for Development*

ภาคผนวก

Low Temperature Synthesis of Intermetallic- and Composite Electrodes for Lithium Batteries

T. S. Sarakonsri¹*, C. S. Johnson², J. T. Vaughey², N. Li²,
S. A. Hackney¹ and M. M. Thackeray²

¹Department of Metallurgical and Materials Engineering,
Michigan Technological University
Houghton, Michigan 49931, USA

²Chemical Engineering Division
Argonne National Laboratory
Argonne, Illinois 60439, USA

*Current address: Department of Chemistry, Chiang Mai
University, Chiang Mai 50200, Thailand

Over the past ten years, there has been a renewed interest in metal alloys and intermetallic compounds for replacing graphitic carbon as the anode of choice in lithium-ion batteries. These compounds react with lithium in several ways:

1) by lithium insertion that occurs with little or no extrusion of any metal atoms from the host structure as it occurs in pure metal systems such as Al, Si and Sn, that form discrete Li_xAl , Li_xSi and Li_xSn phases, respectively [1]. Examples also include the intermetallic compounds Cu_6Sn_5 and MnSb that form Li_2CuSn [2] and LiMnSb [3], respectively.

2) by lithium insertion into, and metal displacement from, an intermetallic host structure. The host can be comprised of elements, all of which react with lithium, such as SnSb [4], InSb [5] or Ag_3Sb [6], or of elements, only some of which react with lithium, such as FeSn_2 [7], Cu_2Sb [8] and CoSb_3 [9].

Electrochemical reactions of lithium with metals or intermetallic compounds are typically accompanied by an increase in volume. Repeated expansion and contraction during electrochemical cycling pulverizes the electrode particles. In attempts to overcome this problem, nano-composite intermetallic electrodes have been fabricated, for example, by high-energy ball-milling [7, 10] in order to control lithium diffusion lengths within the metal matrix and to minimize the loss of particle-to-particle contact during the electrochemical pulverization process.

We are using a solution technique as an alternative method to making small intermetallic particles at room temperature. We have been depositing these particles onto a carbon or graphite matrix in an attempt to increase the capacity advantage that the metal component offers and the structural stability of the carbon component. This approach yields similar results to those obtained by Dailly et al in which Sb metal was deposited onto graphite by reduction of SbCl_3 with potassium-intercalated graphite (KC_8) [11].

In this presentation, we report the morphological features and the electrochemical behavior of InSb , Cu_2Sb , and Cu_6Sn_5 electrodes when synthesized by the solution route on their own and in the presence of carbon or graphite. Salts of the appropriate metals (typically chlorides) were dissolved in ethylene glycol and reduced with metallic zinc powder. Products were isolated and annealed at 220°C under an inert atmosphere to homogenize the materials. Intermetallic compounds prepared by this technique tend to crystallize with high-surface area dendritic structures, as shown in Figure 1 for an InSb sample. Apart from a large irreversible capacity loss on the initial cycle, Cu_2Sb electrodes prepared by the solution technique deliver more than 80% of their

theoretical capacity with excellent cycling stability (Figure 2) in good agreement with previously reported data for ball-milled Cu_2Sb samples [8].

Acknowledgements

Financial support from the Office of Basic Energy Sciences of the U.S. Department of Energy under Contract No. W31-109-Eng-38 is gratefully acknowledged.

References

1. R. A. Huggins, in: J. O. Besenhard (Ed.), Handbook of Battery Materials, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999, Part III.1, p. 359.
2. K. D. Kepler, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, *Electrochem. Solid State Lett.* **2**, 307 (1999).
3. L. M. L. Fransson, J. T. Vaughey, K. Edstrom and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A86 (2003).
4. I. Rom, M. Wachtler, I. Papst, M. Schmied, J. O. Besenhard, F. Hofer, M. Winter, *Solid State Ionics*, **143**, 329 (2001).
5. H. Tostmann, A. J. Kropf, C. S. Johnson, J. T. Vaughey and M. M. Thackeray, *Phys. Rev. B*, **66**, 014106 (2002).
6. J. T. Vaughey, L. M. L. Fransson, H. A. Swinger, K. Edstrom, M. M. Thackeray, *J. Power Sources* **119**, 64 (2003).
7. O. Mao, R. A. Dunlap and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 405 (1999).
8. L. M. L. Fransson, J. T. Vaughey, R. Benedek, K. Edstrom, J. O. Thomas and M. M. Thackeray, *Electrochem. Comm.* **3**, 317 (2001).
9. R. Alcantara, F. J. Fernandez-Madrigal, P. Lavela, J. L. Tirado, J. C. Jumas and J. Olivier-Fourcade, *J. Mater. Chem.* **9**, 2517 (1999).
10. I. Kim, P. N. Kumta and G. E. Blomgren, *Electrochem. Solid State Lett.* **3**, 493 (2000).
11. A. Dailly, J. Ghanbaja, P. Willmann, D. Billaud, *Electrochem. Acta* **48**, 977 (2003).



Fig. 1. A TEM image showing the dendritic morphology of InSb formed from a solution route.

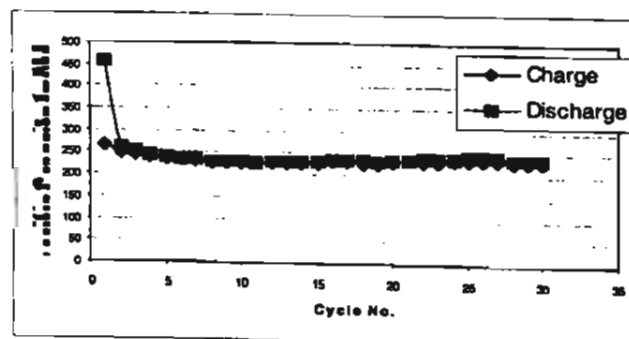


Fig. 1. Cycling stability of a $\text{Li}/\text{Cu}_2\text{Sb}$ cell with an annealed Cu_2Sb electrode formed from a solution route.

The investigation of the formation of dendrite Cu_6Sn_5 powder, synthesized by solution route method

S. Thungprasert^{a*} and T. Sarakonsri^{a**}

^aDepartment of Chemistry, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Abstract

Dendrite Cu_6Sn_5 powders, anode material for lithium-ion batteries [1, 2], can be synthesized by performing a redox reaction between stoichiometric amount of metals chloride and zinc in ethylene glycol solvent [3]. The formation of dendrite morphology was investigated by varying two processing parameters. Reducing agent, which were zinc powders (45 μm) and zinc plate, was the first parameter. Reaction time varying from 1-5 minutes was the second one. From the characterization of the product powder by SEM and TEM techniques, Cu_6Sn_5 compound was confirmed to nucleate on reducing agent particles and grown into dendrite structure, showed in figure 1. More dendrite structure with long branches was found consequently when letting the reaction went for longer time. Finally, only dendrite particle have found to disperse in the solution.

Keywords: Cu_6Sn_5 , lithium-ion batteries, synthesis, dendrite structure, and electron microscopy

* Corresponding author. Email address: siwattawis@yahoo.com

** Corresponding author. Tel: +66-53-941907; Fax: +66-53-892277
Email address: scchi017@chiangmai.ac.th

References

- [1] D. Kepler, J. T. Vaughey, and M.M. Thackeray, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2(7) (1999) 111-115.
- [2] K.D. Kepler, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, *J. Power Sources*, 81-82 (1999) 383-387
- [3] T. Sarakonsri, T. Apirattanawan, S. Tungprasert, T. Tunkasiri, submitted to *J. Materials Science*.

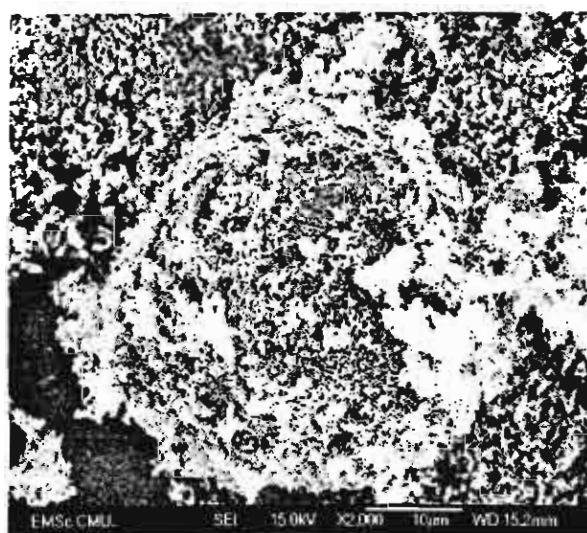


Figure 1 SEM micrograph dendrite structure from the synthesis of Cu_6Sn_5 by zinc powder for 1 minute

Solution Route Synthesis of Dendrite Cu_6Sn_5 Powders, Anode Materials for Lithium-ion Battery

T. Sarakonsri^{a*}, T. Apirattanawan^a, S. Tungprasurt^a and T. Tunkasiri^b

^a*Department of Chemistry, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*

^b*Department of Physics, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*

Abstract

Intermetallic dendrite particles, such as Cu_6Sn_5 compound, possible anode materials for high power lithium-ion batteries, can be synthesized by using solution technique. Solution route method can induced the formation of the compound by performing a redox reaction between metal-chloride salts and metallic reducing powder in a suitable solvent. The morphological features and single phase formation corresponding to different processing conditions including, solvent type, reducing agent particle size, and reaction temperature, were determined. The XRD, SEM, and TEM results illustrating the dendritic morphology of Cu_6Sn_5 particles with small amount of impurities can be synthesized by using ethylene glycol as a solvent and zinc powder as a reducing agent. Reducing agent particle size and reaction temperature has a very small effect on the formation of the Cu_6Sn_5 dendrite powder.

Keywords; Lithium-ion battery, intermetallic alloys and compounds, synthesis, electron microscopy, and Cu_6Sn_5

* Corresponding author. Tel: +66-53-941907; Fax: +66-53-892277
Email address: scchi017@chiangmai.ac.th;

Introduction

Rechargeable lithium battery has long been known as a state of the art because of its high energy density in a portable size. The microstructure properties of a positive and a negative electrode materials, makes this type of battery outstanding among other types of battery. Commercially rechargeable lithium battery composes of LiCoO_2 as a positive electrode and graphite as a negative electrode. These electrodes were considered as intercalation electrodes because they act as a host lattice structure for lithium insertion/extraction without significant change in lattice parameters. Graphite electrode delivers about 360mAh/g or about 700mAh/cc. The great thing about this electrode is that the volume expansion of the alloy phase is only about 6 percent [1]. However, there is a concern about the safety of this cell because lithiated graphite electrodes, Li_xC_6 , reach the lithium potential when cells approach a fully charged state, as well as, the presence of a highly oxidizing $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ electrode and a flammable organic electrolyte [2]. Recently, alternative negative electrodes that operate a few hundred millivolts above lithiated graphite have been proposed [3] with the zinc-blende structure. Like the LiCoO_2 structure, the Zinc-blende compounds contain vacant interstitial sites for lithium ions to be inserted reversibly without dramatic volume expansion. Recently the idea of an intermetallic compound MM' was introduced by M.M. Thackeray group [3- 5], where M is an active alloying element and M' is an inactive element (or elements). $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ (space group $\text{P6}_3/\text{mmc}$), which has NiAs and Ni_2In structures (similar to zinc-blende), was considered as an intermetallic insertion electrode [3]. The electrochemical investigation of this intermetallic compound electrode shows excellent properties (about 275mAh/g or about 1900mAh/cc) and potentially safer over graphite electrode [2, 3, 6].

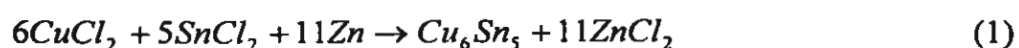
Mechanically alloying or ball milling process was reported [6] for the preparation of Cu_6Sn_5 compound. Small particles size usually receives by this method. However, due to high pressure applied during the process may introduce some disordered or amorphous phase in the product as well as particles agglomeration due to high reactivity surfaces [7], which will associate in poor cycle ability. Smaller particles with relatively low crystal defects may be required to improve the cell performance. Solution route method was introduced here as an alternative way of making crystalline intermetallic compounds at ambient temperature with size approaching as small as nanometer scale. Initial experiment [8] showed that the precipitated was formed in a specific morphology with dendrite structure, which composed of very fine particles. The reaction conditions are considered to have an influence on the dendrite formation. This research will explore a study of the effect of processing parameters, such as, solvent, reducing agent particle size, and reaction temperature, to the dendrite formation of Cu_6Sn_5 compound.

Experimental

The general idea of solution route method may be represented as an oxidation-reduction reaction between metal chloride salts and reducing agent in a non-aqueous solution. Processing parameters, such as, solvent, reducing agent particle size, and reaction temperature were varied in order to examine the effect of processing parameters to the dendrite formation (shown in table 1). Various viscosity and polarity solvents such as ethylene glycol (EG, JT. Baker, purity 99.0%), dimethyl sulfoxide (DMSO, Sigma Chemical) and dimethyl formamide (DMF, Labscan Asia, 99.8% v/v) were chosen. Size of reducing agent particle (Fluka, 10 and 45 μ particle size) may involve in kinetic process and affect the size of dendrite particles. However,

due to an exothermic reaction some oxide compounds may be introduced in the product. The reaction temperature was then controlled at zero degree. In contrast, reaction above room temperature may introduce the driving force for the phase transformation to occur as more intermetallic phase will be received. In this experiment, zero, room temperature and 50 degree reaction temperatures will be investigated.

The preparation of Cu_6Sn_5 was conducted and coded according to the processing parameters as shown in table 1. The detail of the preparation for the first experimental condition is described by dissolving stoichiometric amounts (equation (1)) of CuCl_2 (Sigma-Aldrich, purity 99.0%) and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, purity 99.99%) in ethylene glycol (EG, JT. Baker, purity 99.0%) at room temperature. Zinc powder, a reducing agent, was gradually added to the solution. The reaction was continuously stirred for over 1 hour before it was filtered and washed by methanol (Merck, commercial grade). Finally, it was dried in the oven at 65°C for 30 minutes.



Phases present were examined by powder X-ray diffraction (XRD, siemen D500/D501, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda 1.54$) Ni filter, $2\theta = 10-80^\circ$) technique as well as the quantitative analyses. Secondary Electron Microscopy (SEM) equipped with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) (JEOL JSM-6335F) technique was used to observe morphology of the product powders. Finally, nanometer scale morphology directly related to the crystallography of the phase presents was determined by Transmission Electron Microscopy (TEM, JEOL JEM-2010) technique.

Results and Discussion

Powder XRD patterns (figure 1) from the preparation of Cu_6Sn_5 indicated the occurrence of Cu_6Sn_5 hexagonal structure (JCPDS card no 02-0713) in all conditions using ethylene glycol (EG) as a solvent but varied in concentration (Table 2) due to the impurity by Sn metal presence. The concentration of Cu_6Sn_5 and Sn phases were calculated as percentage volume fraction by direct comparison method using the integrated intensities of Cu_6Sn_5 (101) and Sn (101) peaks [9]. The calculated volume fractions of Cu_6Sn_5 phase were slightly different in four conditions (EGZn45T0, EGZn10TR, EGZn45T50, and EGZn45TR). However, these small differences may not significantly count as the effect of processing parameters. It is interesting that alloys, such as Cu_6Sn_5 can thermodynamically be produced at this ambient temperature and at this short period of time by this method, which is impossible to occur at this temperature taking into consideration by the phase diagram. However, as the contaminated Sn phase exists, annealing in inert gas atmosphere at about 400°C may be required to improve intermetallic purity. For other observations, only Zn and Cu metals were detected in XRD patterns for the conditions using dimethyl sulfoxide (DMSO) and dimethylformamide (DMF) solvents. The vanished of Cu_6Sn_5 compound in DMSO and DMF conditions can be explained by the possibility of Sn^{2+} ion preferably coordinated with these solvent molecules, which act as ligands, through their oxygen atoms to form stable coordinated ions, $[(\text{CH}_3)_4\text{S}_2\text{Cl}_4\text{O}_2\text{Sn}]^{4+}$ [10-12]. The formation of these coordinated ions hindered the reduction Sn^{2+} ion to a metal form. Therefore, unreacted Zn powder was remained undoubtedly after the reaction finished.

After XRD data were obtained, the SEM technique for morphological study was employed. SEM micrographs of product powders synthesized from all conditions

for Cu_6Sn_5 are revealed in figure 2. Dendrite particles are found in conditions using EG as a solvent. Plate shape particles were obtained with conditions using DMF and DMSO solvents corresponding to and Cu metal, identified by EDS spectrum. The SEM result, which was in consistency with XRD data, indicated the appearance of the remained Zn metal as equiax white particles located on top of the Cu plates. It should be noted that reaction in DMF and DMSO solvents could not be used to stimulate dendrite intermetallic phase. Due to large distribution of dendrite particle sizes in both conditions (EGZn45TR and EGZn10TR) as illustrated in figure 2, the effect of reducing particle size to dendrite formation is not too diverse to be measured.

The microstructure of the dendrite particles was confirmed by TEM technique. Figure 3 shows the TEM micrographs of dendrite particles synthesized from condition EGZn45TR, EGZn10TR, EGZn45T0, and EGZn45T50. The inserted figures are the consequent selected area diffraction pattern from the dendrite area, which give diffraction spots correspond to the crystallographic planes of Cu_6Sn_5 hexagonal structure. The SAD patterns of both single crystal and polycrystalline suggest crystalline dendritic morphology of Cu_6Sn_5 phase obtained. The previous SEM results illustrate dendrite morphology observed in all conditions using EG as a solvent, which was verified by TEM images associated with SAD patterns as Cu_6Sn_5 compound. Therefore, it can be summarized that intermetallic Cu_6Sn_5 compound prepared by this method is considered to appear as dendritic configuration.

The dendritic growth morphology is of particular importance to the application of the compound materials as a component to the Li ion negative electrode. The high surface area to volume ratio inherent in the dendrite morphology acts to reduce the interface overpotential by reducing the current density. It is not obvious, however, why a dendritic morphology is stabilized in this synthesis method. The ‘point effect of

diffusion' is the mechanism that has been considered for stabilizing the dendrite morphology during solidification. However, when electric potentials are involved, there is also a contribution from the point effect of the electric field. The proposal put forth here is that the compound dendrites nucleate on the Zn powder, acting as electrodes for the reduction of the Sn and Cu ions. The proposed mechanism is illustrated in figure 4. The electrochemical overpotential at the solution/precipitate interface will produce an electric field acting to focus the ionic current to the dendrite tip. This idea has been considered previously as a rationalization for dendrite formation during electroplating [13].

Conclusion

The nanometer crystalline dendrite Cu_6Sn_5 powder was successfully synthesized by reacting copper and tin chloride salts with zinc powder in an unreacted polar non-aqueous solvent, such as ethylene glycol. Particle size of zinc powder, a reducing agent, unaffected the size of dendrite particles as well as reaction temperature in the range of 0 to 50°C has unconsiderably effect to the formation of the intermetallic phase. Therefore, the solution route method is the economic, convenience, and powerful technique for making dendritic morphology intermetallic compounds.

Acknowledgement

CMU electron microscopy research and service center is thanked for sample testing. Supported for this work from the Thailand Research Fund (TRF) and The Commission on Higher Education, contract no MRG4680166 is gratefully acknowledged.

References

- [1] M. M. Thackeray, J. T. Vaughey, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, and R. Benedek, *Electrochemistry Communications* 1(1999) 111-115.
- [2] D. Kepler, J. T. Vaughey, and M. M. Thackeray, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2(7) (1999) 307-309.
- [3] M. M. Thackeray, C. S. Johnson, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, J. T. Vaughey, Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, *ITE Battery Letters* Vol. 1, No 1.
- [4] J. Yang, M. Winter, and J. O. Besenhard, *Solid-State Ionics*, 90 (1996) 281.
- [5] J. O. Besenhard, J. Yang, and M. Winter, *J. Power Sources*, 68 (1997) 87.
- [6] D. Kepler, J. T. Vaughey, and M. M. Thackeray, *J. Power Sources*, 81-82(1999)383-387
- [7] R. Janot, D. Guérard, *Progress in Materials Science* 50(2005) 1-92.
- [8] T. Sarakonsri, Ph.D. Thesis, Michigan Technological University, Houghton, (2002).
- [9] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed. (Massachusetts, Addison-Wesley, 1977)
- [10] C. U. Davanzo, G. Yoshitaka, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry* 3(1981) 843-6.
- [11] C. U. Davanzo, G. Yoshitaka, *Inorganica Chimica Acta* 60 (1982) 219-22.
- [12] L. Coghi, C. Pelizzi and G. Pelizzi, *Journal of Organometallic Chemistry*, 114(1976) 53-65
- [13] *Modern Electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area* (New York, Plenum Press, 1970).

Figure Captions

Figure 1 Powder XRD patterns from the synthesized of Cu_6Sn_5 with conditions EGZn45TR, EGZn10TR, DMFZn45TR, DMSOZn45TR, EGZn45T50, and EGZn45T50

Figure 2 SEM micrographs from the synthesized of Cu_6Sn_5 with conditions (a) EGZn45TR, (b) EGZn10TR, (c) DMFZn45TR, (d) DMSOZn45TR, (e) EGZn45T50, and (f) EGZn45T0

Figure 3 TEM micrographs from the synthesized of Cu_6Sn_5 with conditions (a) EGZn45TR, (b) EGZn10TR, (c) EGZn45T0, and (d) EGZn45T50

Figure 4 Schematic diagram of the mechanism of the dendrite nucleation

Tables

Table 1 Processing parameters for the synthesis of Cu_6Sn_5 compound

Reaction	Solvent types	Particle size of Zn(μ)	Temp ($^{\circ}\text{C}$)
EGZn45TR	EG	45	Room
EGZn45T0	EG	45	0
EGZn10TR	EG	10	Room
EGZn45T50	EG	45	50
DMSOZn45TR	DMSO	45	Room
DMFZn45TR	DMF	45	Room

Table 2 Percentage calculated volume fraction of Cu_6Sn_5 and Sn phases from XRD data using integrated intensities of Cu_6Sn_5 (101) and Sn (101) peaks

Reaction	Volume Fraction (%) Cu_6Sn_5 : Sn
EGZn45TR	97.48 : 2.52
EGZn10TR	99.66 : 0.34
EGZn45T0	99.73 : 0.27
EGZn45T50	99.50 : 0.50

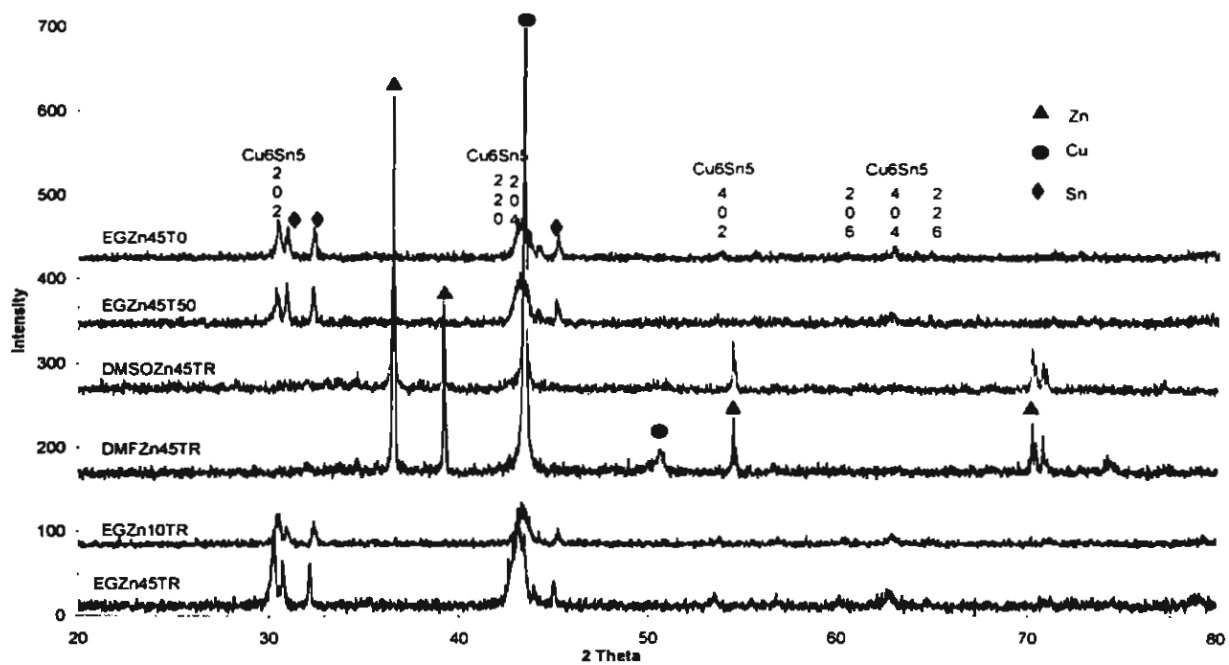


Figure 1

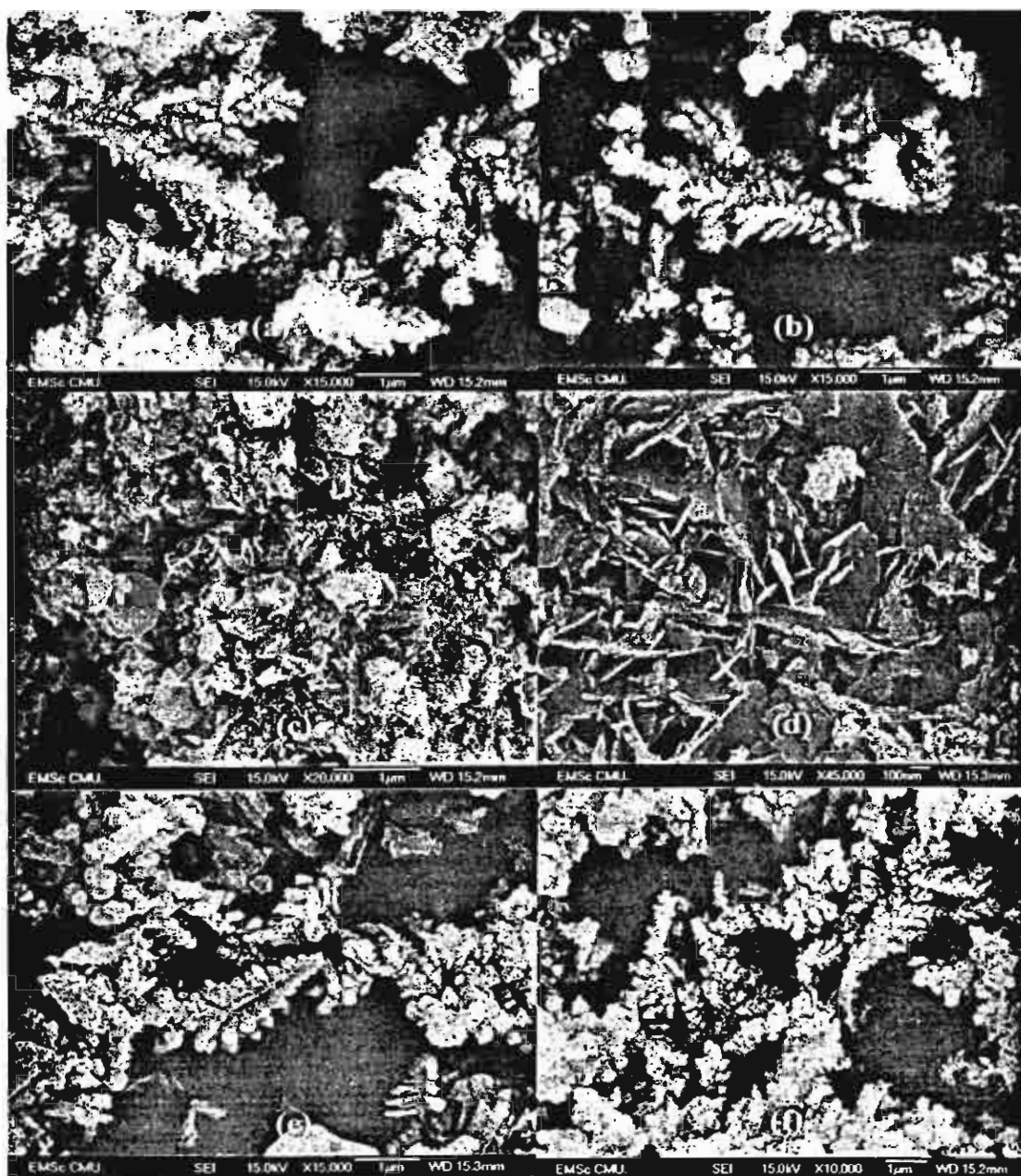


Figure 2

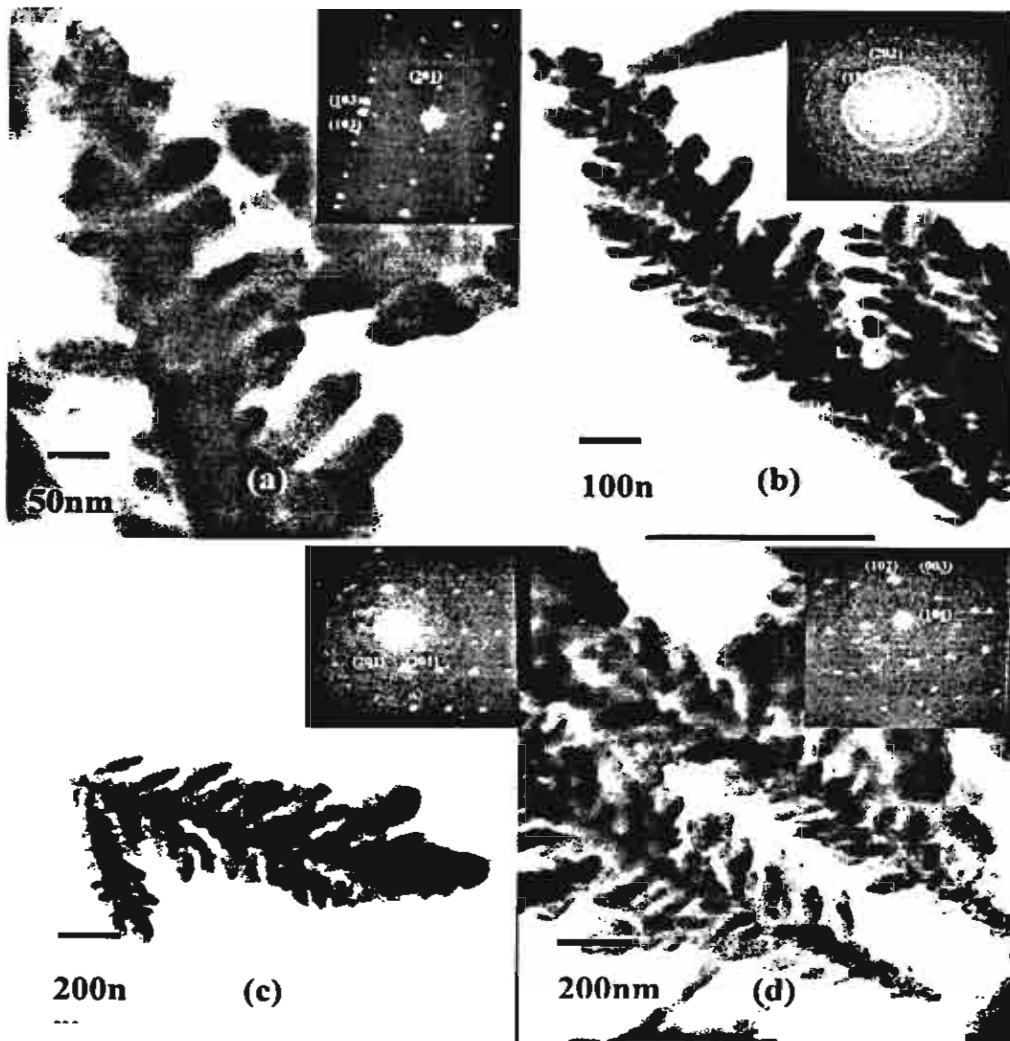


Figure 3

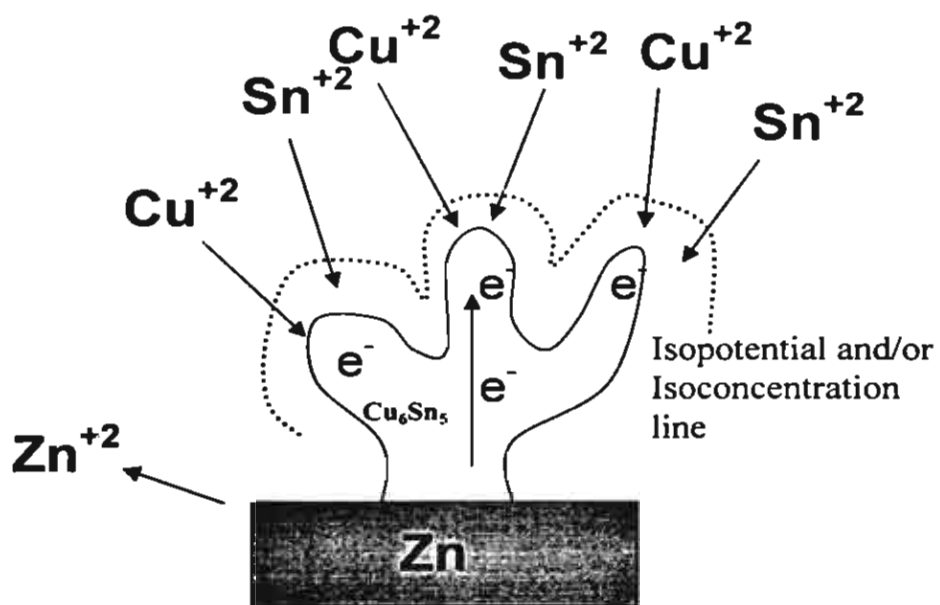


Figure 4

Another Investigation: Solution Route Synthesis of Dendrite Cu_2Sb powders, Anode Material for Lithium-ion Batteries

T. Sarakonsri^{a*}, T. Aamchikad^a, T. Tunkasiri^b

^a*Department of Chemistry, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*

^b*Department of Physics, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*

Abstract

Dendrite Cu_2Sb powders, anode materials for lithium-ion batteries, was successfully synthesized by redox reaction between metal chloride salts and metallic reducing agent at ambient temperature. This experiment reports on the consequence of processing parameters to the formation of dendrite Cu_2Sb powder. The results from XRD, SEM, and TEM techniques suggest that high purity dendrite Cu_2Sb powder can be synthesized in ethylene glycol by using zinc powder reducing agent at reaction temperature ranging from room to 50°C.

Keywords; Lithium-ion batteries, intercalation compounds, synthesis, electron microscopy, Copper antimonide

* Corresponding author. Tel: +66-53-941907; Fax: +66-53-892277
Email address: scchi017@chiangmai.ac.th;

Introduction

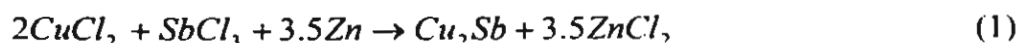
The tetragonal copper antimonide, Cu_2Sb (space group $P4/nmm$) has been proposed as a potential anode material for lithium-ion batteries with the possibility that lithium can be intercalated in its structure [1]. High gravimetric capacity (about 290 mAh g^{-1} or about 1914 mAh cc^{-1}) and excellent capacity retention were received from this electrode [2]. The preparation of Cu_2Sb compound can be carried out by conventional ball-milling process or by pulse laser deposition method [3-5]. Due to the concerning of particle size and nanotechnology come to play an important role in this part, recently the economical and less time consuming method to prepared nanocrystalline intermetallic Cu_6Sn_5 compound has been introduced [6]. Solution route or oxidation-reduction method was reported for the production of Cu_6Sn_5 with dendritic morphology. The intermetallic compound was received by performing in ethylene glycol, using 10 and $45\mu\text{m}$ zinc powder, and at reaction temperature up to 50°C . Nanocrystalline intermetallic Cu_2Sb compound additionally has been synthesized in this way and was reported for using as anode material for lithium-ion batteries [7-9]. There were several processing parameters that had to be controlled to acquire the most suitable means to synthesize this material; such as solvent, reducing agent, and temperature. Therefore, this experiment will explore the consequence of those processing parameters to dendrite Cu_2Sb powder formation in order to obtain the most suitable means to produce crystalline dendrite Cu_2Sb powder.

Experimental

The theory concerning solution route synthesis was described in the report on dendrite Cu_6Sn_5 powders [9]. For Cu_2Sb compounds, the processing parameters affecting dendrite formation are solvents, reducing agents, reducing agent particle sizes, and reaction temperatures. Only one type of solvent was examined which is

ethylene glycol (EG, JT. Baker, purity 99.0%) From the previous study. EG solvent initiated more suitable for synthesizing dendrite intermetallic powder over other two solvents (dimethyl sulfoxide, DMSO and dimethyl formamide, DMF) [6]. Zinc (Fluka, 10 and 45 μ particle size) was used as reducing agent along with magnesium (Sigma-Aldrich, purity 99.0%), which has more negative value of standard reduction potential than zinc. The reaction temperature at 0°C, room, and 50°C were employed.

The preparation of Cu₂Sb was conducted and coded according to the processing parameters as shown in table 1. The detail of the preparation for the first experimental condition was carried out by dissolving stoichiometric amounts (equation (1)) of CuCl₂ (Sigma-Aldrich, purity 99.0%) and SbCl₃ (Aldrich Chemical, purity 99.0%) in ethylene glycol at room temperature. Zinc powder was gradually added to the solution. The reaction was continuously stirred for over 1 hour before it was filtered and washed by methanol (Merck, commercial grade). Finally, it was dried in the oven at 65°C for 30 minutes.



As received powders were characterized for the phases presented by powder X-ray diffraction (XRD, siemen D500/D501, Cu K α (λ 1.54) Ni filter, $2\theta = 10$ -80°, step:0.02°, step time: 1s) technique. Scanning Electron Microscopy (SEM) equipped with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) (JEOL JSM-6335F) technique was used to observe morphology of the product powders. Finally, nanometer scale morphology which directly related to the crystallography of the phase presented was determined by Transmission Electron Microscopy (TEM) equipped with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) (JEOL JEM-2010) technique.

Results and Discussion

The X-ray diffraction patterns and SEM images of the as received powders for all synthesis conditions were illustrated in figure 1 and 2, respectively. TEM analyses of selected conditions were demonstrated in figure 3. The major phase presence was identified to be tetragonal Cu_2Sb phase (JCPDS card no 85-492) for all synthesis conditions with some small amount of impurities as indicated in figure 1. It was observed that sharpest XRD peaks were obtained in EGZn45TR condition. Its SEM image (figure 2a) revealed number of relatively small dendrite particles being nucleated out of agglomerated rounded particle ($1\text{ }\mu\text{m}$ in diameter); assemble the sea anemones in nanometer scale. By EDS study, analogous copper and antimony signals were observed from both areas suggesting the possibility of rounded morphology being transformed into dendrite. From the TEM analysis (figure 3a), mostly small dendrite particles were observed. These dendrites hence were assumed to be former attached to those large particles observed in SEM image which they were separated out by the TEM sample preparation process. The selected area diffraction (SAD) ring pattern in the inserted figure corresponds to tetragonal Cu_2Sb . However, there was a thin film area which its SAD pattern corresponded to copper was discovered as well as the area of copper plus zinc metals (confirmed by the EDS spectrum) and its corresponding SAD pattern (figure 3a) belongs to $\epsilon\text{-CuZn}_3$ phase [10-11] which appeared in XRD pattern at 36.24 and 41.95 degree 2θ . Therefore, some antimony metal remained unreacted and evident in the XRD pattern. It was noted that the volume fraction could not accurately calculated due to peaks overlapping in XRD patterns.

For EGZn10TR, EGZn45T50, and EGZn10T50 conditions, mostly dendrite particles were observed (figure 2b-2d), which is relatively smaller compared to

rounded particles in EGZn45TR. Consequently, broad peaks which appeared in XRD patterns may assumed as because of small particle size effect [12]. The TEM analyses of these conditions were in good agreement with SEM data for relatively larger dendrite particles than observed in EGZn45TR. The (1 $\bar{1}$ 0) zone axis single crystal SAD pattern of EGZn10TR (figure 3b) was shown in the inserted figure representing high crystalline Cu₂Sb dendrite. For condition EGZn10T50, the (10 $\bar{1}$) zone axis single crystal SAD pattern (figure 3c) of the Cu₂Sb dendrite particle was observed as well. There were no areas of thin copper and CuZn₃ film as observed in EGZn45TR.

The reactions reacted at 0°C (EGZn45T0 and EGZn10T0) reveal very broad XRD peaks suggesting the possibility of amorphous phase presence. The SEM results show the major morphology of large agglomerated particles (figure 2e and 2f) suggesting amorphous phase which is in accordance with the very broad peaks observed in XRD pattern. From these results, it can be concluded that product crystallinity and purity perhaps depend on reaction temperature. Because of an exothermic process, it was observed that using 10 μ reducing agent at room temperature generate more heat than using 45 μ . Consequently, equilibrium electrons diffusion process occurred, which was resulted in complete growth of dendrite structures. This explanation was applied for the reaction at 50°C additionally. The 0°C reaction produced mostly Cu₂Sb amorphous phase, which was understood to be insufficient energy for diffusion process. However, annealing the product powders under argon atmosphere may improve the crystallinity [8].

The reaction using magnesium reducing agent powder produced mostly agglomerated unwell defined particles (figure 2g) with some dendrite morphology (figure 2h). Furthermore, broad XRD peaks appeared in this reaction, which was assumed to be small particle size effect and more importantly the feasibility that the

magnesium prefer to tetrahedral coordinated by organic group [13] to form organometallic compound through oxygen atoms of ethylene glycol molecules. Although it has more negative standard reduction potential value, reaction in organic solvent might not applicable.

Conclusion

The tetragonal Cu_2Sb was successfully synthesized by solution route method. Reaction temperature and reducing agent particle size has an effect on dendrite particle formation and crystal characteristic. The reaction using zinc 10 μm powder at room temperature and the reactions at 50°C produced the most purified crystal Cu_2Sb dendrite powders.

Acknowledgement

The Chiang Mai University electron microscopy research and service center is thanked for sample testing. Support for this work from the Thailand Research Fund (TRF) and The Commission on Higher Education, contract no MRG4680166 are gratefully acknowledged.

References

- [1] R. Benedek and M. M. Thackeray, *Journal of Power Sources*, 110(2002) 406-411
- [2] M. M. Thackeray, J. T. Vaughey, C. S. Johnson, A. J. Kropf, R. Benedek, L. M. L. Fransson, and K. Edstrom, *Journal of Power Sources*, 113(2003) 124-130
- [3] M. Kis-Varga and, D. L. Beke, *Materials Science Forum* (1996), 225-227(Pt.1), 465-470
- [4] L. M. L. Fransson, J. T. Vaughey, R. Benedek, K. Edstrom, J. O. Thomas, and M. M. Thackeray, *Electrochemistry Communications*, 3(2001) 317-323
- [5] Seung-Wan Song, R. P. Reade, E. J. Cairns, J. T. Vaughey, M. M Thackeray, and K. A. Striebel, *Journal of the Electrochemical Society* (2004), 151(7)
- [6] T. Sarakonsri, T. Apirattanawan, S. Tungprasurt and T. Tunkasiri, Submitted to *Journal of Materials Science*
- [7] C. S. Johnson, T. Sarakonsri, S. A. Hackney, J. T. Vaughey, N. Li, and M. M Thackeray, presented at 2004 IBA Battery and Fuel Cell materials Symposium, Graz, Australia, April 18-22, 2004
- [8] T. Sarakonsri, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, N. Li, S. A. Hackney, and M. M Thackeray, presented at 12th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB-12), Nara, Japan, June 27-July 2, 2004
- [9] T. Sarakonsri, Ph.D. Thesis, Michigan Technological University, Houghton, (2002)
- [10] R. Juskenas, V. Pakstas, A. Sudavicius, V. Kapocius, and V. Karpaviciene, *Applied Surface Science* 229(2004) 402-408
- [11] R. Juskenas, V. Latvys, *Chemija*, 1(1992)54-66
- [12] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed. Massachusetts, Addison-Wesley, 1977
- [13] A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 2nd ed. Singapore, Longman, 1986

Figure Captions

Figure 1 Powder XRD patterns from the synthesized of Cu_2Sb with conditions

EGZn45TR, EGZn10TR, EGZn45T50, EGZn10T50, EGZn45T0,
EGZn10T0, and EGMgTR

Figure 2 SEM micrographs from the synthesized of Cu_2Sb with conditions (a)

EGZn45TR, (b) EGZn10TR, (c) EGZn45T50, (d) EGZn10T50, (e)
EGZn45T0, (f) EGZn10T0, (g) EGMgTR for low magnification, and (h)
EGMgTR for high magnification

Figure 3 TEM micrographs from the synthesized of Cu_2Sb with conditions (a)

EGZn45TR showing dendrite particles and its corresponding SAD pattern
which corresponds to Cu_2Sb compound, thin film area which its SAD ring
pattern belongs to copper metal and copper plus zinc area which its SAD
pattern corresponds to $\epsilon\text{-CuZn}_3$ phase, (b) EGZn10TR, and (c) EGZn10T50

Tables

Table 1 Processing parameters for the synthesis of Cu_2Sb compound

Reaction	Solvent types	Particle size of Zn(μ)	Temp ($^{\circ}\text{C}$)
EGZn45TR	EG	45	Room
EGZn10TR	EG	10	Room
EGZn45T50	EG	45	50
EGZn10T50	EG	10	50
EGZn45T0	EG	45	0
EGZn10T0	EG	10	0
EGMg45TR	EG	Mg	Room

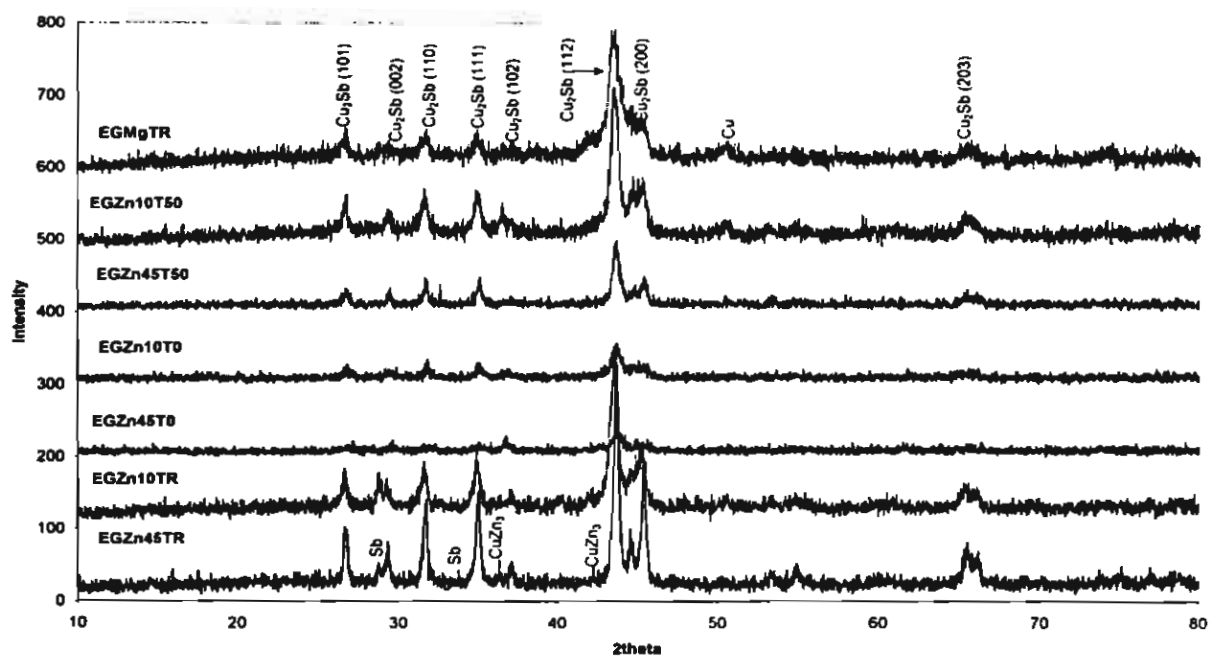


Figure 1

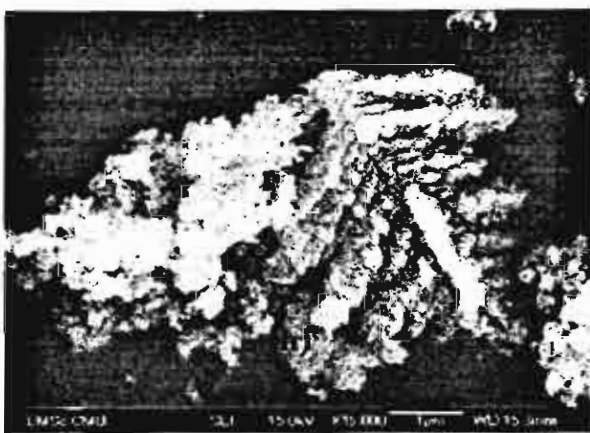
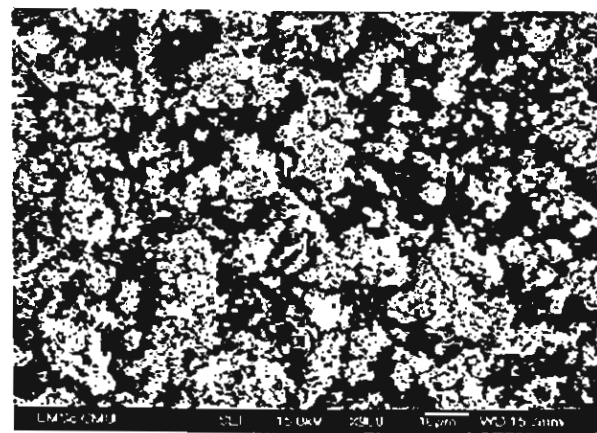
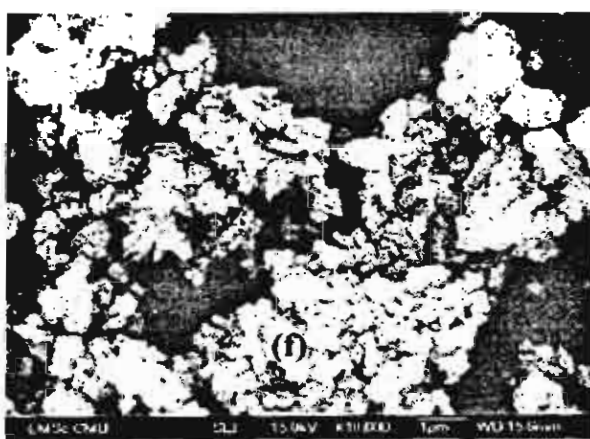
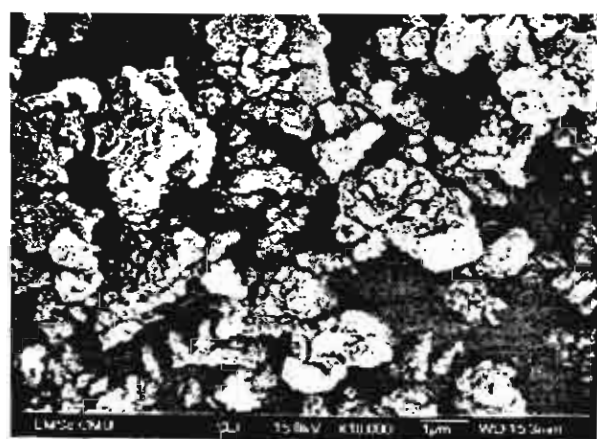
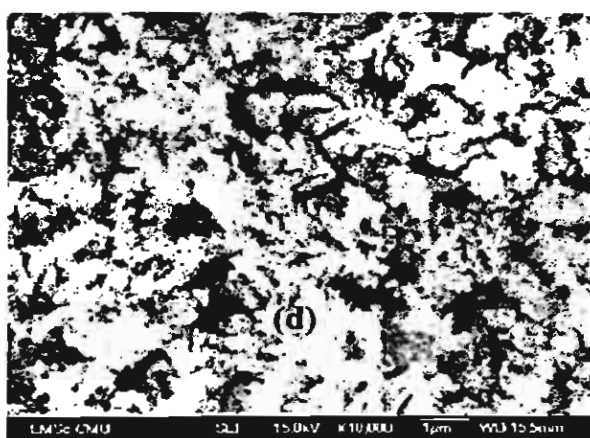
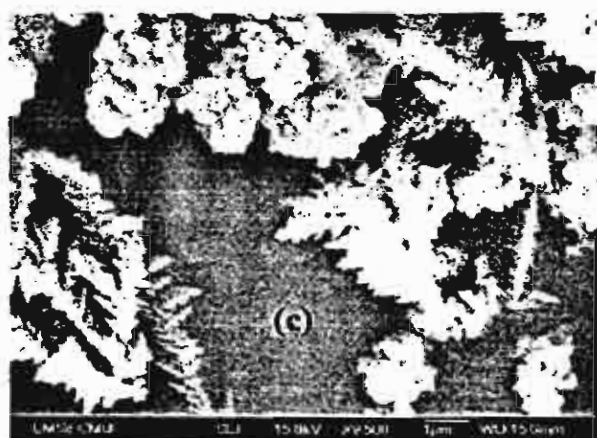
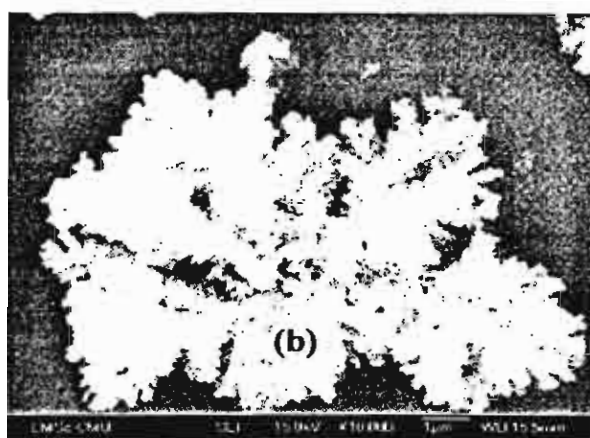
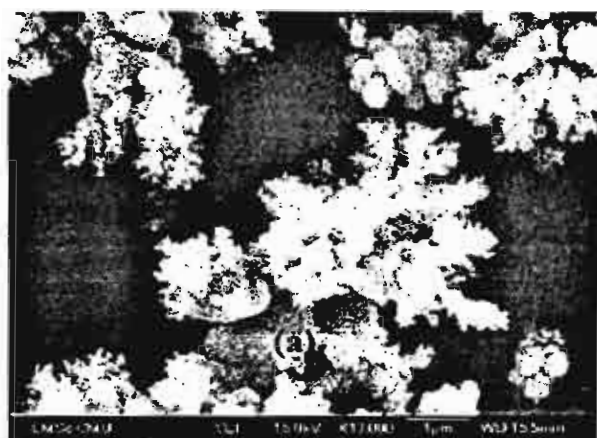


Figure 2

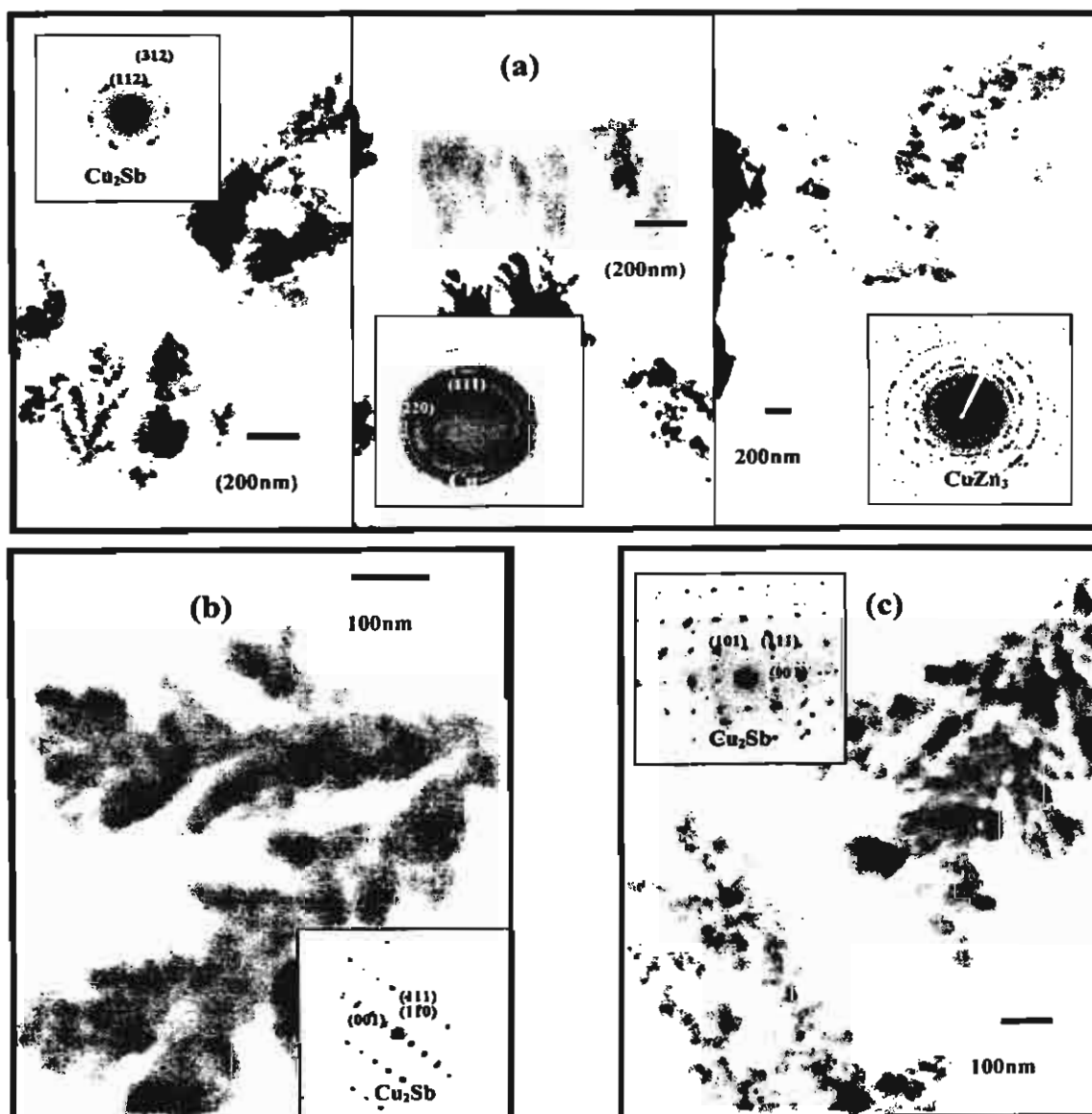


Figure 3

Solution Route Preparation and Characterization of Dendrite InSb powders, Anode Material for Lithium-ion Batteries

T. Sarakonsri^{a*}, K. Choksawatpinyo^a, S. Seraphin^b, T. Tunkasiri^c

^a*Department of Chemistry, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*

^b*Department of Materials Science and Engineering, University of Arizona, Tucson, Arizona, 85721, USA*

^c*Department of Physics, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*

Abstract

Solution route method can be used to synthesize InSb compound, potential anode material for lithium-ion batteries. Stoichiometric amount of InCl₃, SbCl₃, and Zn powders were reacted in ethylene glycol to receive intermetallic InSb powders. The characterization of the as received product by XRD technique indicated 48% InSb volume fraction and some other impurities. From SEM results, the morphology of the product was observed to have dendritic structure. The selected area diffraction (SAD) pattern obtained from TEM technique verified the dendrite particles as InSb phase. High crystallinity InSb dendrite was also confirmed by TEM micrograph and its single crystal SAD pattern.

Keywords; Lithium-ion battery, intercalation compound, synthesis, electron microscopy, indium antimonide

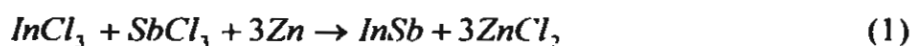
* Corresponding author. Tel: +66-53-941907; Fax: +66-53-892277
Email address: scchi017@chiangmai.ac.th;

Introduction

The binary semiconducting compound InSb, with zinc-blende type structure (space group $F\bar{4}3m$ (216)) has exhibited interesting properties as a negative insertion material for lithium-ion batteries replacing graphite electrode for the safety reason [1-3]. Crystallographically, the zinc-blende framework also contains three dimensional interstitial sites suitable for lithium ions intercalation [3]. It was reported that InSb electrode prepared by ball-milling method provides approximately 340 mAh g^{-1} , which was relatively high compared to carbon base electrode [2]. However, the material producing by ball-milling process may introduce some residual stresses as well as particles agglomeration, which potentially reduce the cell performance [4]. Chemical route approach was then came into attention and was proposed [5] with the objective to minimize those problems and more importantly the production cost. The theory concerning this method was reported elsewhere, which analogous to the synthesis of Cu_6Sn_5 and Cu_2Sb compounds [5-7]. From those preliminary results, the intermetallic compounds were observed to precipitate out as dendritic morphology. This morphology appeared to compose of nanometer particles, which associated with high surface area. Consequently, this experiment explored the synthesis of InSb compound by carried the reaction out using only one condition as for the synthesis of Cu_6Sn_5 and Cu_2Sb compounds, which were ethylene glycol solvent, zinc powder ($45\mu\text{m}$ particle size) reducing agent, and reacted at room temperature. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM) techniques were employed for phase identification and morphological studied.

Experimental

The preparation of InSb was conducted by dissolving stoichiometric amounts (equation (1)) of InCl_3 (Fluka, purity 98.0%) and SbCl_3 (Aldrich Chemical, purity 99.0%) in ethylene glycol (EG, JT. Baker, purity 99.0%) at room temperature. Zinc powder (Fluka, 45 μm particle size) was gradually added to the solution. The reaction was continuously stirred for over 1 hour before it was filtered and washed by methanol (Merck, commercial grade). Finally, it was dried in the oven at 65°C for 30 minutes.



As received product powder was characterized for the phases presented by powder X-ray diffraction (XRD, siemen D500/D501, Cu $\text{K}\alpha$ ($\lambda 1.54$) Ni filter, $2\theta = 10$ -80°, step:0.02°, step time: 1s) technique. Scanning Electron Microscopy (SEM) equipped with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) (JEOL JSM-6335F) technique was used to observe morphology of the product powders. Finally, nanometer scale morphology which directly related to the crystallography of the phase presented was determined by Transmission Electron Microscopy (TEM) equipped with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) (JEOL JEM-2010) technique.

Results and Discussion

The powder XRD pattern of the as received product was presented in figure 1. There were three phases present; InSb, Sb metal (space group R-3m), and In metal (space group I4/mmm). By applying direct comparison method, the volume fractions of those phases were calculated using the integrated intensities of InSb (111), Sb (012), and In (101) peaks [8]. The intermetallic InSb was observed to form 48% by

volume followed by Sb and In which were observed to appear 34% and 18% by volume, respectively. Small amount of InSb phase presence may possibly be explained by the insufficient electrons moving energy due to low temperature reaction, additionally metals phase presented consequently. However, annealing the product powder at 400°C under argon atmosphere can improve the intermetallic formation approximately 82% InSb, 16% Sb, and 2% In_2O_3 [5,7]. The existence of In_2O_3 was considered as due to the reaction between indium metal and the unremoved ethylene glycol solvent [5].

The morphology of the as received product observed by SEM technique was shown in figure 2. Dendrite structure with an average of 0.84-2.00 μm primary arms, 0.16-0.40 μm secondary arms, and 40-100nm ternary arms was discovered. Because of individual nanometer particle attached to each other creating a specific dendrite structure, the surface area was understood to be relatively high. This property is one of the key parameters needed for fast cell reaction and good capacity retention as well as long charge-discharge cycle life due to proportional of the particle size to the absolute dimensional changes [9-10]. The identification of dendrites was confirmed by TEM studied. The selected area diffraction (SAD) pattern taken from the dendrite particle indicated in figure 3 was indexed as zinc-blende InSb compound. From the preliminary studied, dendrites with lighter color were additionally determined as antimony metal [5]. It is interesting that high crystallinity intermetallic InSb dendrites can amazingly occur at this low temperature, which takes an advantage over other method by lowering the cost of electrode material manufacturing. It also was attractive to note that growing of secondary arms was determined to be 60° angle from primary arms as well as between ternary and secondary arms. The crystallographic growth direction of the primary arm was measured to be [220]

direction. The mechanism of dendrite formation was proposed [5-6] as a nucleation of the intermetallic compounds on the reducing agent particles and finally grown into dendrites. After zinc powders had all transformed into ions, detached dendrite particles were found to disperse in the solution.

The electrochemical properties of the annealed material were reported previously [7] to provide approximately 400 mAh g^{-1} in the first cycle and drop to 350 mAh g^{-1} in the second cycle followed by slow capacity fading in the subsequent cycles. The large irreversible capacity in the first cycle and capacity fading were assumed as due to Sb and In_2O_3 impurities. The electrochemical performance of this material can be improved by minimizing those impurities. Processing parameters, such as solvent type, reducing agent, reaction temperature, and more importantly reacting under inert gas atmosphere are all necessary parameters that need to be controlled in order to receive the most suitable mean to produce high purity InSb compound.

Conclusion

The binary semiconducting compound, InSb can be synthesized by solution route method with In and Sb impurities. Crystalline dendrite morphology of InSb powders were received from this method. It was considered to provide high surface area suitable for making lithium-ion batteries negative electrode. However, the small amount of impurities presence affected the cell performance. Therefore, the synthesis method improvements are strongly necessary to minimize those contaminations.

Acknowledgement

The Chiang Mai University electron microscopy research and service center is thanked for sample testing. Supported for this work from the Thailand Research Fund (TRF) and The Commission on Higher Education, contract no MRG4680166 is gratefully acknowledged.

References

- [1] C. S. Johnson, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, T. Sarakonsri, S. A. Hackney, L. Fransson, K. Edstrom, J. O. Thomas, Electrochemistry and in-situ X-ray diffraction of InSb in lithium batteries, *Electrochemical Communications* 2 (2000) 595-600
- [2] J. T. Vaughey, J. O'Hara, and M. M. Thackeray, Intermetallic insertion electrodes with zinc blende-type structure for Li Batteries: A study of Li_xInSb ($0 \leq x \leq 3$), *Electrochemical and Solid State Letters*, 3 (2000) 13
- [3] M. M. Thackeray, C. S. Johnson, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, J. T. Vaughey, Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, Composite electrodes for lithium batteries, *ITE Battery Letters* 1(1) (1999) 26
- [4] R. Janot, D. Guérard, *Progress in Materials Science* 50 (2005) 1-92
- [5] T. Sarakonsri, *On the processing and properties of binary compound insertion electrodes*, Ph.D. Thesis, Michigan Technological University, Houghton, USA (2002).
- [6] T. Sarakonsri, T. Apirattanawan, S. Tungprasurt and T. Tunkasiri, Solution synthesis of dendrite Cu_6Sn_5 powders, anode materials for lithium-ion battery, Submitted to *Journal of Materials Science*
- [7] T. Sarakonsri, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, N. Li, S. A. Hackney, and M. M Thackeray, Low temperature synthesis of intermetallic and composite electrodes for lithium batteries, presented at *12th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB-12)*, Nara, Japan, June 27-July 2, 2004
- [8] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed. (Massachusetts, Addison-Wesley, 1977)
- [9] O. Mao, R. L. Turner, I. A. Courtney, B. D. Frederickson, M. I. Buckett, L. J. Krause, and J. R. Dahn, Active/inactive nanocomposites as anodes for li-ion batteries, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2(1) (1999) 3-5
- [10] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, J. Y. Xie, O. Yamamoto, Intermetallic SnSb_x compounds for lithium insertion hosts, *Solid State Ionics* 133 (2001) 189-194

Figure Captions

Figure 1 Powder XRD pattern of the as received product

Figure 2 SEM micrograph of the as received product powders showing dendrite morphology

Figure 3 TEM micrographs showing the dendrite particles (a) and the dendrite tip with the inserted single crystal SAD pattern corresponds to InSb phase (b)

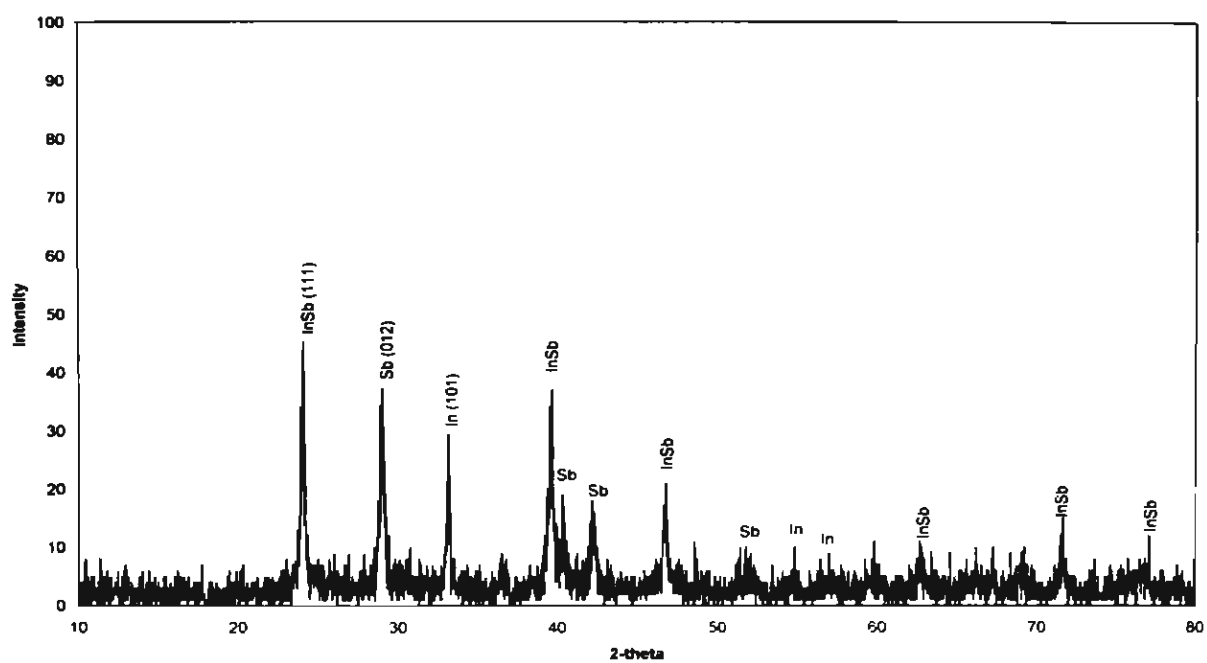


Figure 1



Figure 2

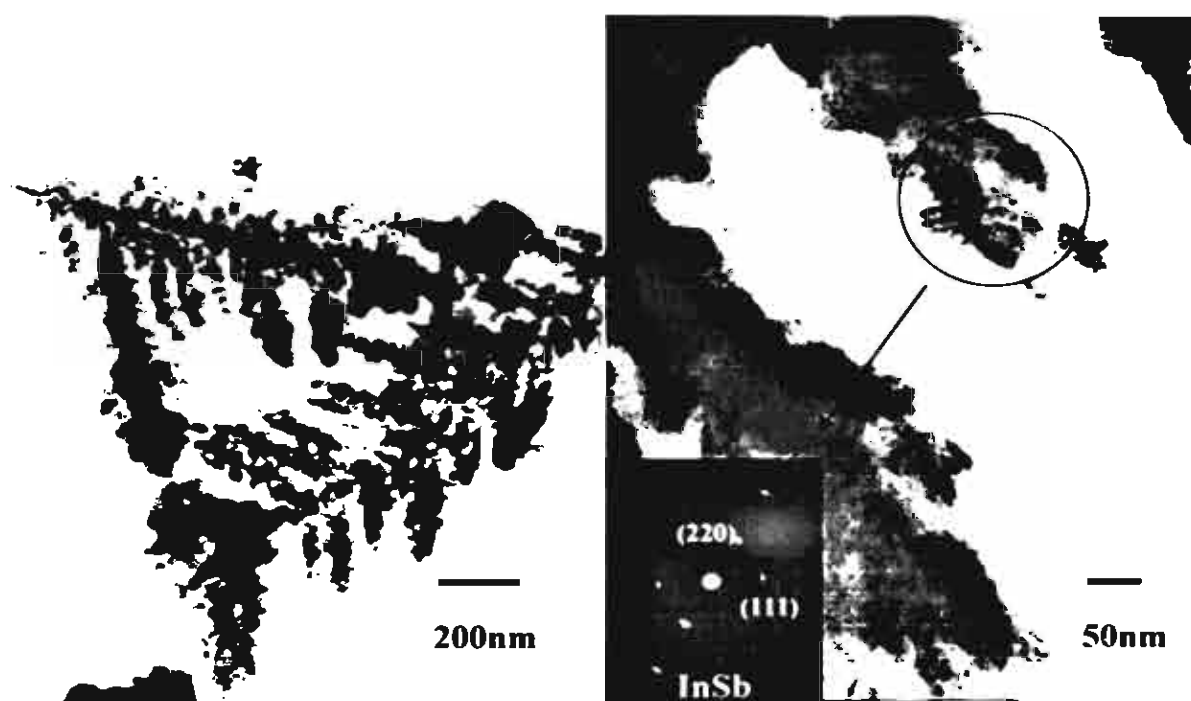


Figure 3

Electron microscopy study of the formation of dendrite Cu_6Sn_5 powders, synthesized by solution route method

S. Thungprasert^{a*}, T. Sarakonsri^{a**}, and T. Tunkasiri^b

^aDepartment of Chemistry, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^bDepartment of Physics, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Abstract

Dendrite Cu_6Sn_5 powders, a potential anode material for lithium-ion battery, can be synthesized by performing a redox reaction between stoichiometric amount of metals chlorides and zinc metal in ethylene glycol solvent. The formation of dendrite morphology was investigated by considering two processing parameters. Two forms of reducing agent; zinc powders (45 μm) and zinc plate, were the first parameter. Reaction time varying from 1-5 minutes was the second one. From the characterization of the product powders by using SEM and TEM techniques, Cu_6Sn_5 compound was discovered to nucleate on reducing agent particles and subsequently grown into dendrite structure with long branches. These results have confirmed the proposed mechanism for dendrite formation in this solution system.

Keywords; Cu_6Sn_5 , lithium-ion battery, synthesis, dendrite structure, and electron microscopy

* Corresponding author. Email address: siwattawis@yahoo.com

** Corresponding author. Tel: +66-53-941907; Fax: +66-53-892277

Email address: scchi017@chiangmai.ac.th

Introduction

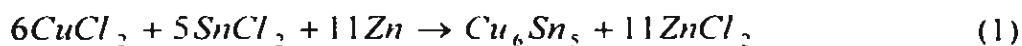
A lithium-ion battery is an important portable power source for the current human society because of its high energy density, high voltage, long cycle life, flexible design and considerably safe to use [1]. Lithium-ion batteries were developed to replace Ni-Cd batteries which contain toxic materials and encounter a problem on memory effect [2]. Lithium-ion batteries commercially made from graphite negative electrode, which gave excellent cycle ability without memory effect problem [3]. However, there is a safety concern due to lithiated graphite, Li_xC_6 , reach the lithium potential when cells approach a fully charged state as the positive electrode ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$) was a highly oxidizing agent [4]. Moreover, it provides volumetric capacity only about 750 mAh/cm^3 [3]. The Cu_6Sn_5 compound, then was proposed as an intermetallic insertion negative electrode due to their high volumetric capacity (approximately 1760 mAh/cm^3) over graphite electrode and it reacted with lithium at the voltage above 100 mV, which satisfy the safety issue [5,6].

The Cu_6Sn_5 , which initially has NiAs type structure, can be rearranged itself into zinc-blende type structure after the first discharge [7]. The initial-research reported that Cu_6Sn_5 compound could be synthesized at low-temperature by the solution route method [8], which also can be used to synthesize other intermetallic compounds. The morphology of the intermetallic powders was studied and reported to have dendrite structure [8]. The dendrites, which had branches composed of nanometer size particles, were considered to have relatively high surface area compared with the material synthesized by mechanically alloying. The dendrite structure also could be synthesized by another methods such as solvothermal or hydrothermal [9,10]. These two methods produce nanoscale dendrite structure similar to solution route method. However, it takes longer time to synthesize. Solution route method then was a convenience and easy controlled method, which was applied to follow the formation of dendrite in a short period of time.

As was reported initially, the dendrite morphology was proposed to occur by the “point effect of the electric field” [8]. This research therefore has applied electron microscopy techniques which were scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) to investigate the dendrite formation and to prove the above hypothesis. Different forms of zinc reducing agent, which were zinc powders and zinc plates, were studied in this experiment. The plate shape reducing agent was used because the dendrite development will be easily observed due to larger particle, which associated with high electron density, compared with powder reducing agent. Reaction time was an important parameter for the study of dendrite formation mechanism. Products examination after the reaction occurred for 1,2,3,4, and 5 minutes allowed the dendrite development to be observed.

Experimental

The experimental procedure was conducted as followed. The experimental condition was described by dissolving stoichiometric amounts (equation (1)) of CuCl_2 (Sigma-Aldrich, purity 99.0%) and SnCl_2 (Sigma-Aldrich, purity 99.0%) in ethyl glycol (JT. Baker, purity 99.0%) at room temperature. The metal ions were reduced by adding zinc powder (Fluka, 45 μm particle size) and the reaction was stirred for 1 minute. Then, the product powder was filtered and washed by methanol (Merck, commercial grade). Finally, it was dried in the oven at 65 $^{\circ}\text{C}$ for 30 minutes. The subsequence experiments were performed analogues to the above experiment except varying reaction times to 2 and 5 minutes. Other reactions were carried out the same as all the above experiments except using zinc plate (Riedel-deHën, purity 99.9%) as reducing agent and varying the reduction times by 1,2,3,4, and 5 minutes.



The dendrite formation at different reaction times then was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM, JEOL JSM-6335F) technique. The nanometer scale morphology was observed to confirm the SEM results using Transmission Electron Microscopy (TEM, JEOL JEM-2010) technique.

Result and discussion

Initially, the SEM technique was employed for morphology study. The pre-reacted zinc powders was observed as smooth surface and had particle size around 30-50 μm (figure 1a). At 1 minute reaction, the SEM micrograph in figure 1b shows that the zinc particle was partly covered by a large number of small dendrites. The small size of dendrite particles were observed due to only a few electrons were transferred to copper and tin ions for copper tin compound formation. At 2 minutes reaction, the dendrite particles were found to fully cover the zinc particle (figure 1c). The mechanism of dendrite formation can possibly be considered to occur initially by the Cu_6Sn_5 intermetallic compound on the zinc surface had formed in group of lump and subsequently grown out into dendrites by the prefer transferring path of electrons from zinc through intermetallic compound rather than transferring to distributed ions in the solvent. The possible reason as was proposed, due to there was the electrochemical overpotential at the solution precipitate interface that produce an electric field and act as electrodes for the reduction of the Sn and Cu ions at the dendrite tip. Intermetallic compound therefore, has grown out as branches from lump to dendrite structure (figure 2) by the “point effect of the electric field” mechanism. The electrons from zinc particles had transferred through intermetallic compound to metal ions in solvent at the top of

branches. At 5 minutes reaction (figure 1d), the dendrites grown into complete dendrite and were dispersed in the solution due to the disappearance of zinc metal. It was observed at the end that the groups of dendrite particle were dispersed in the solution by the stirring process and some dendrites had broken into small branches.

The characterization by TEM technique gave similar results to SEM technique. As shown in figure 3a and 3b for the product synthesized for 1 minute. The light color particle attached to dendrite at the bottom left corner was confirmed by poly crystal selected area diffraction (SAD) pattern to be zinc metal. It was noted that more spots in SAD pattern similar to ring pattern were observed in figure 3b due to large zinc particles presence. Therefore, the TEM results consistence with SEM results which verified the number of dendrite structures from zinc particle and the growing of their branches by the proposed mechanism.

For the reaction using zinc plate reducing agent, the SEM image of the pre-reacted zinc plate is shown in figure 4a. The SEM image of the product from 1 minute reaction was shown in figure 4b along with the SEM image of the products from 2, 3, 4, and 5 minutes reaction in figure 4c-4f, respectively. At 1 minute reaction, zinc plate bonded the group of lump on it surface. Similar results as for zinc powders condition were observed, except no dendrite structure formed on the zinc surface because of the electrons transferring from zinc to metal ions for zinc powders were better than for zinc plate condition. Its reason which can be described as due to the presence of an oxide film on the zinc plate surface, which was a good oxidizing agent, snatched electrons from copper and tin ions and consequently decrease growing rate of intermetallic compound. Then, the dendrites were observed to grow into longer branches at 2 minutes reaction time and continue to grow extensively as the time increase. Compared with the previous zinc

powder condition, larger dendrites were formed by using zinc plate because of an infinite number of electrons provided for the reduction process.

This research has also discovered that the number of dendrites at 1 minute reaction time from the zinc powder condition were relatively higher than those from the zinc plate condition. This phenomenon can be explained by the possibility of the impurity such as oxide film on the zinc plate surface hindrance the dendrite nucleation. On the other hand, at 5 minutes reaction, the dendrites from the zinc plate condition had relatively longer branches than those from the zinc powders condition. The reason was due to the insufficient electrons from zinc powder for extended grown of dendrites and the reduction process completed before it reached 5 minutes. Therefore, separated dendrites were found randomly in the solution.

Conclusion

The dendrite Cu_6Sn_5 powder can be successively synthesized by solution route method. The formation of Cu_6Sn_5 dendrite was effectively monitored by examining the products at different reaction times using SEM and TEM techniques. Different forms of zinc reducing agent were employed to reveal the dendrite formation behavior. The proposed nucleation mechanism by "point effect of the electric field" was confirmed to occur in this solution route method.

Acknowledgement

CMU electron microscopy research and service center is thanked for sample testing. Supported for this work from the Thailand Research Fund (TRF) and The Commission on Higher Education, contract no MRG4680166 is gratefully acknowledged.

Reference

- [1] L.M.L. Fransson, J.T. Vaughey, R. Benedek, K. Edström, J.O. Thomas and M.M. Thackeray, *Electrochemistry Communications* 3 (2001) 317-323.
- [2] B.Ramachandra Reddy, D. Neela Priya, S. Venkateswara Rao, P. Radhika, *Hydrometallurgy* 77 (2005) 253-261.
- [3] Shoufeng Yang, Peter Y. Zavalij, M. Stanley Whittingham, *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 587–590.
- [4] D. Kepler, J.T. Vaughey, and M.M. Thackeray, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 90 (1996) 281.
- [5] M.M. Thackeray, C.S. Johnson, A.J. Kahaian., K.D. Kepler, J.T. Vaughey, Y. Shao-Horn, S.A. Hackney, *ITE Battery Letters* Vol. 1, No.1
- [6] M.M. Thackeray, J.T. Vaughey, A.J. Kahaian, K.D. Kepler, R. Benedek, *Electrochemistry Communication* 1 (1999) 111-115
- [7] J.T. Vaughey, K.D. Kepler, R. Benedek, M.M. Thackeray, *Electrochemistry Communications* 1, 1999, 517–521.
- [8] T. Sarakonsri, T. Apirattanawan, S. Tungprasert, T. Tunkasiri, submitted to *J. Materials Science*.
- [9] Hanmei Hu, Baojun Yang, Qiaowei Li, Xinyuan Liu, Weichao Yu, Yitai Qian, *Journal of Crystal Growth* 261 (2004) 485–489.
- [10] Yongchun Zhu, Huagui Zheng, Yuan Li, Lisheng Gao, Zhiping Yang, Yitai Qian, *Materials Research Bulletin* 38 (2003) 1829–1834.

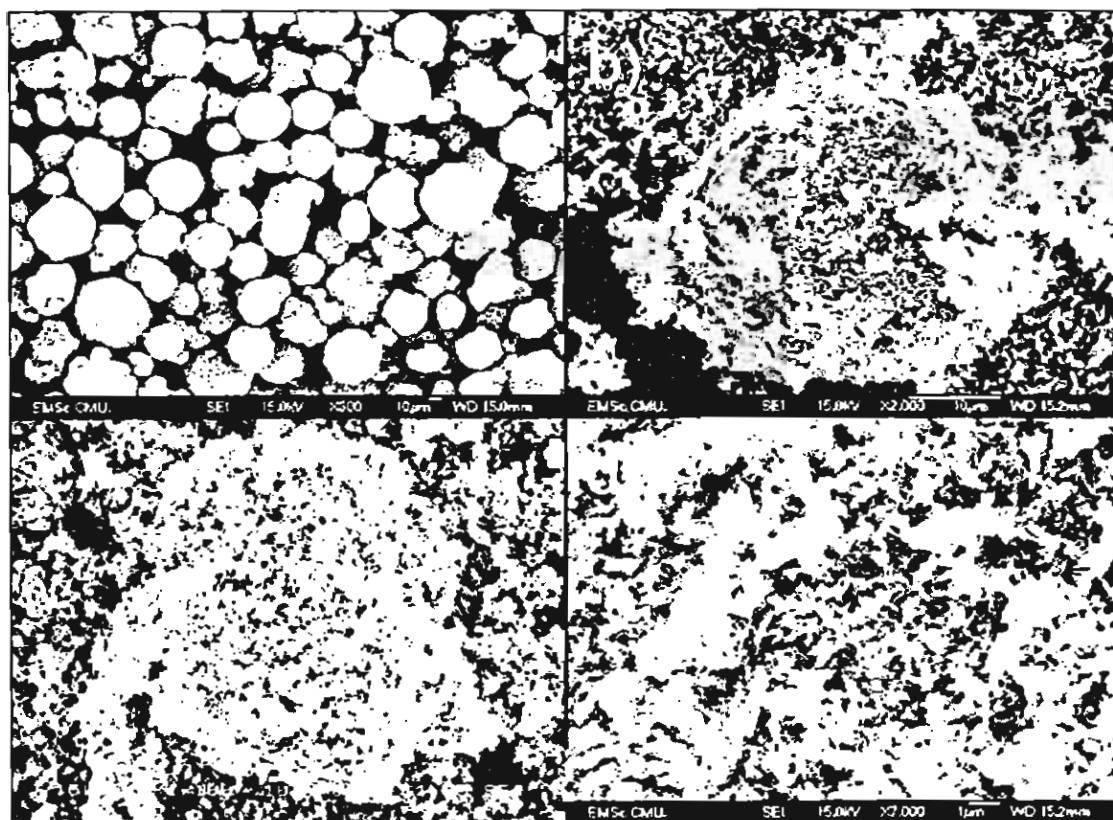


Figure 1 SEM micrographs showing the pre- reacted zinc powders (a) Cu_6Sn_5 dendrites on zinc powder at 1 minute (b), 2 minutes (c), and 5 minutes reaction time (d).

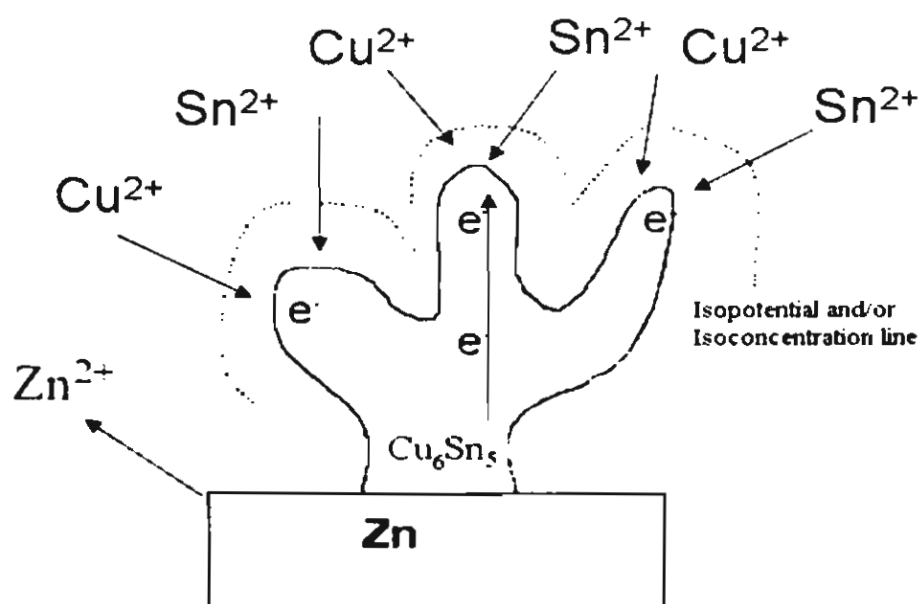


Figure 2 Schematic diagram of the nucleation mechanism of dendrite Cu_6Sn_5 on zinc particle.

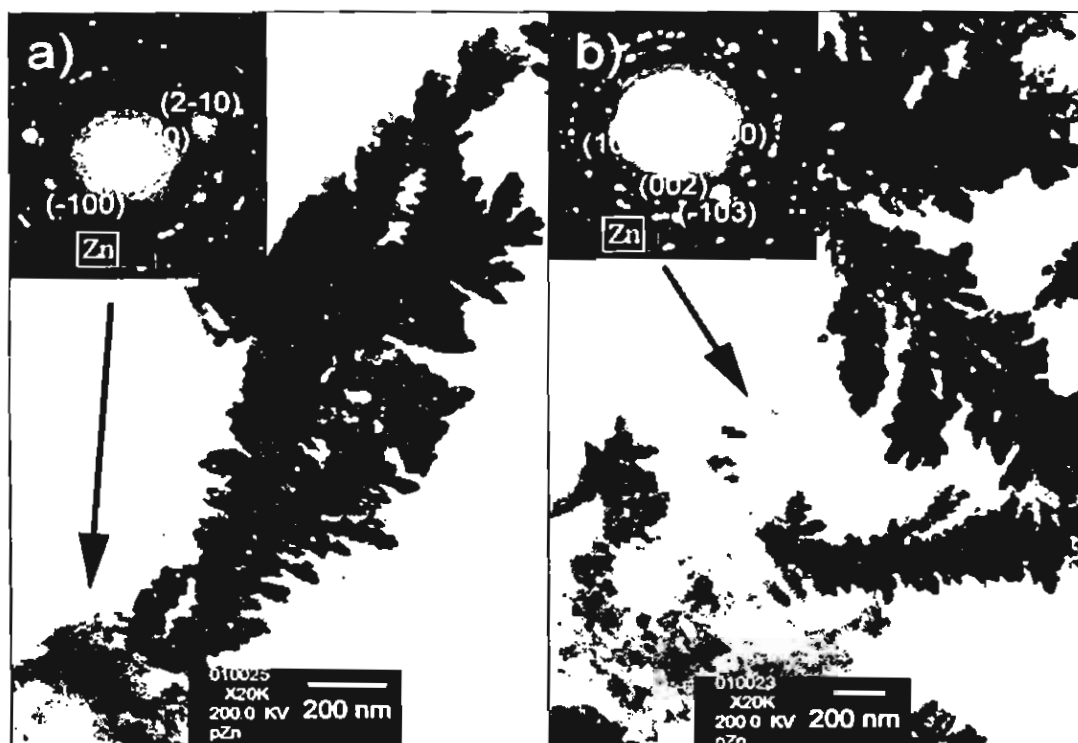


Figure 3a and 3b TEM micrographs of Cu_6Sn_5 dendrite particles attached to zinc powder and the corresponding zinc diffraction patterns from 1 minute reaction time in the inserted figures.

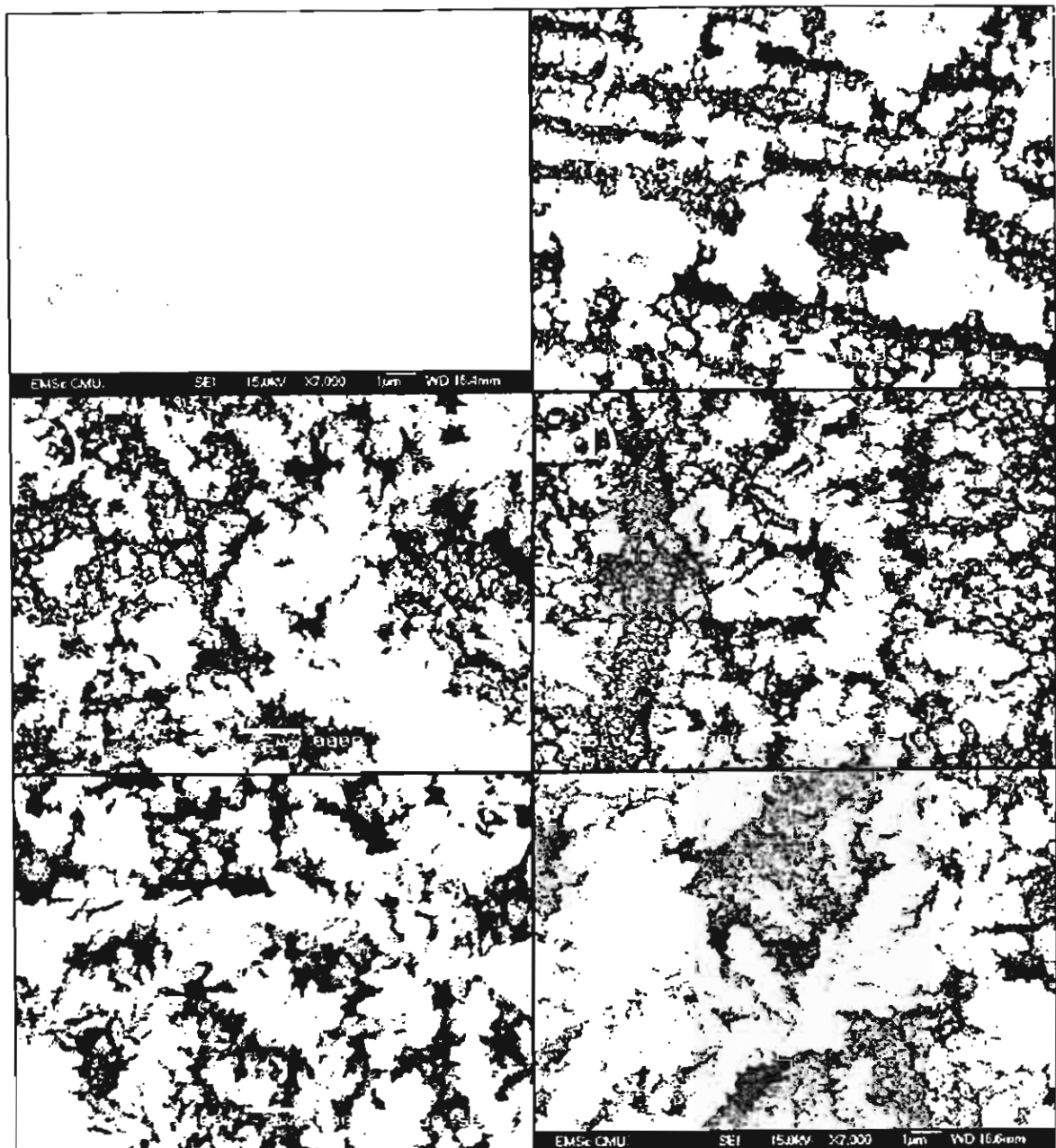


Figure 4 SEM micrographs showing the pre-reacted zinc plate surface (a), Cu_6Sn_5 dendrites on zinc plate at 1 minute (b), 2 minutes (c), 3 minutes (d), 4 minutes (e), and 5 minutes reaction times (f).