การตกตะกอนแบบพีริออดิกของสารประกอบโลหะในวุ้นอาการ์ที่ถูกผสมกับผงแก้ว

นางสาวศศิธร แซ่เจียง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2538

ISBN 974-632-340-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I16396202

PERIODIC PRECIPITATION OF METAL COMPOUND IN AGAR GEL MIXED WITH GLASS POWDER

MISS SASITHORN SAE-JIANG

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of Requirements
for the Degree of Master of Science
Department of Materials Science
Graduate School
Chulalongkorn University
1995

ISBN 974-632-340-7

Thesis Title	Periodic Precipitation of Metal Compound in Agar Gel Mixed with Glass Powder
By	Miss Sasithorn Sae-Jiang
Department	Materials Science
Thesis Adviser	Reinhard Conradt, Ph.D.
Thesis Co-Adviser	Assoc. Prof. Preeda Pimkhaokham

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

.....Dean of Graduate School

(Assoc. Prof. Santi Thoong Suwan, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Assoc. Prof. Werasak Udomkichdecha, Ph.D.)

.....Thesis Adviser

(Reinhard Conradt, Ph.D.)

.....Thesis Co-Adviser

(Assoc. Prof. Preeda Pimkhaokham)

.....Member

(Assoc. Prof. Supatra Jinawath, Ph.D.)

.....Member

(Assoc. Prof. Charussri Lorprayoon, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ศศิธร แซ่เจียง การตกตะกอนแบบพีริออดิกของสารประกอบโลหะในวุ้นอาการ์ที่ถูกผสมกับผงแก้ว (PERIODIC PRECIPITATION OF METAL COMPOUND IN AGAR GEL MIXED WITH GLASS POWDER) อ.ที่ปรึกษา ดร.ไรน์ฮารด คอนราด, รศ. ปรีดา พิมพ์ขาวขำ, 129 หน้า. ISBN 934-632-340-7

การศึกษาวิธีการเตรียมวัสดุตั้งต้น(Pre-forms) ที่เหมาะสมนี้ เป็นงานขั้นต้นของโครงการเตรียมวัสดุเชิงประกอบชนิดใหม่ซึ่งมีจุดมุ่งหมายในระยะยาว เพื่อให้ได้เมทริกซ์แก้วที่มีโลหะจัดเรียงตัวเป็นชั้น ส่วนจุดมุ่งหมายสำหรับงานวิจัยเบื้องต้นนี้ก็คือ การเตรียมวัสดุตั้งต้นที่มีผงแก้วและตะกอนของสารประกอบโลหะเรียงตัวกันตามต้องการ สารประกอบโลหะที่เลือก คือคอปเปอร์ออกซาเลต ซึ่งแบบผงแก้วนั้นจะแขวนลอยอยู่ในอาการ์เจล วิธีการเตรียมชั้นของตะกอนให้มีการจัดเรียงตัวเป็นระยะหรือชั้น นี้เรียกว่าการตกตะกอนแบบพีริออดิก (ปรากฏการณ์ลีเซอกัง) อาการ์เจลเป็นตัวกลางให้เกิดการแพร่ และการตกตะกอนเท่านั้น จะถูกกำจัดออกในขั้นต่อไป อัตราส่วนโดยประมาณ คือ อาการ์เจล 30 มล. ต่อแก้ว 100 กรัม ระบบที่ทำการศึกษา คือ คอปเปอร์ไนเตรด แพร่ไปยังอาการ์เจลที่มีแอมโมเนียมออกซาเลตอยู่ อัตราส่วนความเข้มข้นที่เหมาะสม คือ 0.3 :0.1 โมลลาร์ที่ผิวผงแก้วถูกเตรียมให้เป็นไฮโดรโฟรบิค เพื่อป้องกันการเกิดเฮทเทอโรจีนีอัส นิวคลีเอชัน ซึ่งรบกวนกระบวนการตกตะกอน การเคลือบแบบเคมีด้วย ไดเมทธิลไดคลอโรไซเลน ร่วมกับการเคลือบแบบกายภาพ (การจุ่ม) ด้วยพาราฟินแว็กซ์ทำให้เกิดรูปแบบชั้นของตะกอนที่ดี ซึ่งเคลือบนี้สามารถกำจัดออกโดยใช้ความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิที่ทำการซินเทอร์ผงแก้ว และคอปเปอร์ออกซาเลต ถูกรีดิวซ์เป็นโลหะคอปเปอร์บางส่วน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต ศศิธร แซ่เจียง

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อและบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เป็นการนำเสนอบทคัดย่อและบทคัดย่อวิทยานิพนธ์

C527066 : MAJOR TECHNOLOGY CERAMICS
KEY WORD: PERIODIC PRECIPITATION/LIESEGANG RING/HETEROGENEOUS NUCLEATION
SASITHORN SAE-JIANG : PERIODIC PRECIPITATION OF METAL COMPOUND IN AGAR GEL MIXED WITH GLASS POWDER. THESIS ADVISOR: REINHARD CONRADT, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR: ASSOC.PROF.PREEDA PIMKKHAOKHAM, 129 pp.
ISBN 974-632-340-7

Within the scope of a long-term research effort to make novel composite materials, the preparation of suitable precursors (pre-forms) was studied in this thesis. The long-term objective is a glass matrix containing a spatially periodic arrangement of metallic inclusions. The immediate objective of the presented thesis is the preparation of a glass powder pre-form containing metal compound precipitates of the desired arrangement. The metal compound chosen is copper oxalate. The initial pre-form is a glass powder dispersed in an agar gel. The method to produce the spatial arrangement of precipitates is the so-called periodic precipitation (Liesegang phenommenon). The agar gel phase serves as diffusion and precipitation medium only and is completely removed in a later stage. The approximate ratio is 30 ml agar gel per 100 g glass. An appropiate system is copper nitrate counter-diffusing with ammonium oxalate contaoned in the agar gel. The suitable concentration ratio is 0.3 : 0.1 M. The surface of the glass had to be made hydrophobic to prevent heterogeneous nucleation, which otherwise spoils the precipitation process. Chemical coating with dimethyl-dichloro-silane and consecutive physical coating (dip coating) with paraffin wax allows suitable precipitation patterns to form. This type of coating can be removed completely by heat treatment at temperatures below the viscous sintering temperature of the glass powder, and the copper oxalate can be partially reduced to metallic Cu.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิค ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

CONTENTS

Page

Abstract (Thai)..... I

Abstract (English)..... II

Acknowledgement..... III

List of Figures..... IV

List of Tables..... IX

Chapter 1 Introduction

General knowledge about periodic precipitation..... 1

Motivation..... 3

Objective..... 6

Scope of thesis work..... 7

Literature survey..... 8

Chapter 2 Theory

The precipitation process..... 11

Thermodynamic aspects

2.1-a Stability limits..... 15

2.1-b Solubilities of aqueous electrolytes.... 16

2.1-c Ostwald's concept of supersaturation.... 20

Diffusion

2.2-a Electrolyte interdiffusion..... 22

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Page

2.2-b Influence of an inert gel..... 24

2.2-c Influence of a gel with ion exchange capacity..... 25

Phase formation

2.3-a Nature of a nucleus..... 28

2.3-b Homogeneous nucleation..... 30

2.3-c Heterogeneous nucleation..... 35

2.3-d Conditions for periodic precipitation... 37

Chapter 3 Experimentation

Description and scope..... 42

Apparatus and Instruments..... 46

Chemical reagents..... 47

Procedure

3.1 Selection of electrolytes..... 48

3.2 Glass powder preparation..... 52

3.3 Gel preparation..... 59

3.4 Pre-test on periodic precipitation..... 63

- Precipitation in pure agar gel
- Precipitation in original glass-gel preforms
- Precipitation in HF etched glass-gel preforms

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Page

- Precipitation in hydrophobic glass (treated with silicone oil-gel pre forms)
- Precipitation in other hydrophobic glass-gel preforms
- Choose the most suitable coating and condition of electrolyte

3.5 Main tests on periodic precipitation 67

- Outer vs. inner electrolyte concentration
- Volume of outer electrolyte
- pH of inner electrolyte
- Size of preforms
- Particle size of the glass powder
- Temperature
- Shape of preforms

3.6 Pre-test on heat treatment..... 71

Chapter 4 Results and discussion..... 73

Chapter 5 Conclusion..... 117

Reference 119

Appendices 124

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Acknowledgement

I would like to express my sincere gratitude and appreciation to my adviser, Dr. Reinhard Conradt, for his patience, invaluable assistance with the organization and writing of the manuscript and for all that I have learned Without his constant guidance and encouragement, including a very friendly attitude, this thesis would not have been accomplished. Special thanks to my co-adviser, Assoc. Prof. Preeda Pimkhaokham, for his comments and continued interest. It is also a pleasure to thank all lecturers that taught me.

I would like to thank my good friends, Nang Sam Kham, who introduced me to the first steps in gel preparation, as well as Chatchavit Eiumnoh who introduced me to computers. Finally, I would like to express my love and gratitude to my parents for their love and encouragement.

The provision of free silicone oil sample from Union Carbide Co. Ltd., and glass samples from Thai Glass Industry Co. Ltd. is gratefully acknowledged.

List of Figures

Figure		Page
1.1	Concentric ring systems in agar.....	2
2.1	Flow chart of precipitation process.....	13
2.2	Sketch of the experimental set-up for diffusion and precipitation experiments.....	18
2.3	Solubility curve.....	21
2.4	Nature of nucleus, classical formulation.....	29
2.5	Nature of nucleus, nonclassical analysis.....	30
2.6	Nucleation curve.....	32
2.7	Nucleation probability W as a function of actual saturation $K/K_{(=)}$ and critical super-saturation $K_{(c)}/K_{(=)}$.....	34
2.8	Probability of formation of AY as a function of the local stoichiometry.....	40
3.1	Flow chart of experiment work.....	44
3.2	Flow chart of glass powder preparation.....	55
3.3	Flow chart of glass-gel preparation.....	62
3.4	Glass-gel preform.....	71
4.1	Precipitation in the system $Cu(NO_3)_2$-$(NH_4)_2C_2O_4$ in a gel prepared from pyrogenic silica gel with a specific surface area of approx.300 m^2/g(A300); concentration of both electrolytes 0.1 mol/l.....	76

Figure Page

4.2 Illustration of precipitation patterns typically found in the precipitation experiments summarized in table 4.3..... 80

4.3 Influence of outer electrolyte concentrations on the development of periodic precipitation patterns of CuC_2O_4 in a glass powder (silicone oil treated) + agar gel (0.1 M $(NH_4)_2C_2O_4$ system test NO.5..... 84

4.4 Influence of outer electrolyte concentrations on the development of periodic precipitation patterns of CuC_2O_4 in a glass powder (silicone oil treated) + agar gel (0.2 M $(NH_4)_2C_2O_4$ system test NO.6..... 85

4.5 Influence of inner electrolyte concentrations of periodic precipitation patterns of CuC_2O_4 in a glass powder (silicone oil treated) + agar gel system (compare test NO.5, 6)..... 86

4.6 Influence of the arrangment of outer and inner electrolyte on the development of periodic precipitation patterns of CuC_2O_4 in a glass powder (silicone oil treated) + agar gel system (test NO.7.....87

Figure

Page

4.7 Compare the periodic precipitation in the glass (that coated with paraffin wax)+agar gel system.. 89

4.8 Comparison of the influence of each binder treated glass powder surface on the development of periodic precipitation patterns of CuC_2O_4 in a glass powder + agar gel system..... 90

4.9 Optical micrographs of original glass powder..... 92

4.10 Optical micrographs of glass powder 63 to 125 μm coated with silicone oil..... 93

4.11 Optical micrographs of glass powder 125 to 180 μm coated with paraffin wax (improved method)..... 93

4.12 Influence of outer electrolyte concentration on the development of periodic precipitation patterns of CuC_2O_4 in a glass powder ($(CH_3)_2SiCl_2$ + paraffin wax treated)+ agar gel system at 25$\pm$5 °C 96

4.13 Influence of inner electrolyte concentration on the development of periodic precipitation patterns of CuC_2O_4 in a glass powder ($(CH_3)_2SiCl_2$ + paraffin wax treated)+ agar gel system at 25$\pm$5 °C 97

4.14 Influence of volume of outer electrolyte on the development of periodic precipitation patterns of CuC_2O_4 in a glass powder ($(CH_3)_2SiCl_2$ + paraffin wax treated)+ agar gel system at 25$\pm$5 °C..... 98

Figure Page

4.15 Influence of the pH value of inner electrolyte on the development of periodic precipitation patterns of CuC_2O_4 in a glass powder ($(CH_3)_2SiCl_2$ + paraffin wax treated)+ agar gel system at 25±5 °C 99

4.16 Influence of diameter of the tube on the development of periodic precipitation patterns of glass (coated with $(CH_3)_2SiCl_2$ + paraffin wax) + agar gel system at 25±5 °C..... 100

4.17 Influence of particle size of the glass powder on the development of periodic precipitation patterns of CuC_2O_4 in a glass powder ($(CH_3)_2SiCl_2$ + paraffin wax) + agar gel system at 25±5 °C..... 101

4.18 Influence of alternating of temperature on the development of periodic precipitation patterns of CuC_2O_4 in a glass powder ($(CH_3)_2SiCl_2$ + paraffin wax treated) + agar gel system 102

4.19 Periodic precipitation in different preform..... 103

4.20 The preform of glass + agar gel system, heat treatment at 550 °C and 700 °C..... 105

4.21 The sample preform surface-treated with silicone oil..... 106

4.22 The precipitate band prior to heat treatment, optical micrograph..... 107

Figure Page

4.23 Optical micrograph of precipitated band after heat treatment..... 108

4.24 Scanning electron micrograph of the interfaces of precipitate and glass..... 109

4.25 TGA VS. DTA curve of CuC_2O_4 in O_2 gas atmosphere. 111

4.26 TGA VS. DTA curve of CuC_2O_4 in N_2 gas atmosphere. 112

4.27 Oxygen partial pressures for the transition $CuO \longrightarrow Cu_2O$ and $Cu_2O \longrightarrow Cu$ VS. temperature..... 114

4.28 Hydrogen partial pressures for the transition $CuO \longrightarrow Cu_2O$ and $Cu_2O \longrightarrow Cu$ VS. temperature..... 115

4.29 Oxygen partial pressures for the transition $CuO \longrightarrow Cu_2O$ and $Cu_2O \longrightarrow Cu$, compare with the transition SiO_2 Si and SiO_2 SiO VS. temperature 116

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

List of tables

Table Page

3.1 Flow chart of the problem solving process from the start to the final success..... 45

3.2 Chemical reagents used in the experiments..... 47

3.3 Solubility limits (18 to 25 °C) of potentially suited precipitates..... 50

3.4 Solubility limits (30 °C) of highly soluble electrolytes carrying ions of potential target precipitates..... 51

3.5 Chemical composition of glass sample..... 52

3.6 Properties of a commercial glass sample..... 53

4.1 Consequences of the variation of the glass powder to agar sol ratio..... 74

4.2 Solubility situation of performed tests..... 77

4.3 Summary of precipitation pre-tests performed for finding the suitable coating and concentration of electrolyte solution..... 81

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย