

การสังเคราะห์และลักษณะสมบัติของเมมเบรน $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ เพื่อรอฟส์ไกท์

นางสาว จินดา ยืนคงชัยวัฒน์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-14-1294-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ PEROVSKITE MEMBRANE

Miss Jinda Yeyongchaiwat

ศูนย์วิทยบริการ
และสนับสนุนวิชาการ
A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic year 2002

ISBN 974-14-1294-4

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Doctor's Degree

 Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

T. Vitidsant Chairman
(Associate Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D.)

 Thesis Advisor
(Associate Professor Supawan Tantavanon, Ph.D.)

Yi Hua Ma Thesis Co-advisor
(Professor Yi Hua Ma, Ph.D.)

 Member
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

W. Trakarnpruk Member
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

R. Jir Member
(Professor Ratana Jiraratananon, Ph.D.)

จบด้วยยืนยันวัตถุ : การสังเคราะห์และลักษณะสมบัติของเมมเบรน $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$
 เพอรอฟสไกท์ (SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$
 PEROVSKITE MEMBRANE) อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ศุภวรรณ ตันตยานนท์ อาจารย์ที่
 ปรึกษาร่วม : PROF. YI HUA MA จำนวนหน้า 138 หน้า. ISBN 974-14-1294-4.

เพอรอฟสไกท์ชนิด ABO_3 ที่มี แLENtanum แบเบรียม สทรอนเทียม เหล็ก โคบล็อก หรือ แกลเลียม ได้ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีซิเทรดประยุกต์ ที่ pH 9 พบร่วงเพอรอฟสไกท์ชนิด $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ แสดงโครงสร้างชิงเกลเฟสทั้งก่อนและหลังแคลเซอเนชัน ดังนั้น $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ที่มี x เท่ากับ 0.2, 0.4 และ 0.6 และ y เท่ากับ 0.2, 0.4, 0.6 และ 0.8 ได้ถูกสังเคราะห์ และวิเคราะห์ลักษณะสมบัติโดย เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร์กชัน ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า แLENtanumแgalเตตเพอรอฟสไกท์ 5 ชนิด จาก 12 ชนิด ได้แก่ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ และ $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ มีโครงสร้างชิงเกลเฟสทั้งก่อนและหลังแคลเซอเนชัน ยังไประนันน์ ปริมาณของเซคันเดริเฟส เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ สทรอนเทียมใน $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ และ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ มากกว่า 0.2 และ 0.6 ตามลำดับ ที่ pH ในช่วง 1.36 ถึง 9.27 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ที่มีโครงสร้างชิงเกลเฟสเกิดขึ้นได้ก่อนแคลเซอเนชัน เพราะจะนั้น pH ไม่มีผลต่อโครงสร้างและตัวแปรแล็ตทิส อนุภาคละเอียดของผงที่แคลไซน์ มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 1.7 ไมโครเมตรที่ pH 1.36 และ 0.56-0.60 ไมโครเมตร ที่ pH ในช่วง 3.39-9.27 และมีค่าตัวแปรแล็ตทิส 3.9 อังส่วน เมมเบรนของ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ เมื่อใช้บายเดอร์ และ เมมเบรนของ $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ เมื่อไม่ใช้บายเดอร์ ได้ถูกเตรียม และซินเทอร์ ที่อุณหภูมิ 1,250 ถึง 1,380 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง เมมเบรนทั้งสองชนิด ยังคงมีโครงสร้างคิวบิกหลังจากทำซินเทอร์ แล้ว โดยมีความหนาแน่นสัมพันธ์ 80 และ มากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เมมเบรนที่ความหนาแน่นตัวของ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ สามารถเพิ่ม เปอร์เซ็นต์ของก้าซออกซิเจนในอากาศ ได้ถึง 45 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ในกรณีของเมมเบรนที่มีความหนาแน่นสูงของ $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ อัตราการเพอร์เมโตร์ของก้าซออกซิเจน มีค่าสูงถึง 1.5 ลูกบาศก์เซ็นติเมตร (ที่ภาวะ มาตรฐาน) / ตารางเซ็นติเมตร.นาที ที่อุณหภูมิ 925 องศาเซลเซียส

ภาควิชาเคมีเทคนิค.....	ลายมือชื่อนิสิต	จันดา ยันบงกชาร์บูรี
สาขาวิชา....เคมีเทคนิค.....	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา	prof. ศุภวรรณ ตันตยานนท์
ปีการศึกษา ...2545.....	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	Yi Hua Ma

4173829223 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORDS: PEROVSKITE / CITRATE METHOD / CALCINATION / OXYGEN PERMEATION

MS. JINDA YEYONGCHAIWAT : SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ PEROVSKITE MEMBRANE.

THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUPAWAN TANTAYANON

THESIS COADVISOR : PROF. YI HUA MA

138 pp. ISBN 974-17-1294-4.

Several La, Ba, Sr, Fe, Co, or Ga-containing ABO_3 -based perovskites had been synthesized by a modified citrate method at pH 9. It was found that $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ powder exhibited the single-phase structure both with and without calcination. Therefore, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ where $x = 0.2, 0.4$, and 0.6 ; $y = 0.2, 0.4, 0.6$, and 0.8 were synthesized and characterized by the X-ray diffraction. The results indicated that 5 of 12 lanthanum gallate perovskites, i.e., $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, and $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ showed the single-phase structure both with and without calcination. Furthermore, the amount of the secondary phase increased when the amount of Sr in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ was higher than 0.2 and 0.6, respectively. At pH range of 1.36-9.27, the formation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ with single-phase structure was obtained even before calcination. Therefore, the pH had insignificant effect on the structure and lattice parameter of this perovskite. The fine particle of calcined powders was obtained with the average particle size $1.70 \mu\text{m}$ at pH 1.36 and $0.56-0.60 \mu\text{m}$ at pH range between 3.39-9.27, and with a lattice parameter about 3.9 \AA . The $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membrane with binder and $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ membrane without binder were prepared and sintered at $1,250-1,380^\circ\text{C}$ for 10 hours. Both membranes remained the cubic structure after sintering with the relative density 80% and higher than 90%, respectively. The undensed $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membrane could enrich the oxygen in air up to 45% at 900°C . In case of the densed $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ membrane, the oxygen permeation rate as high as $1.5 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ at 925°C was achieved.

Department...Chemical Technology..... Student's signature.....Jinda Yeyongchaiwat

Field of study...Chemical Technology..... Advisor's signature.....Supawan Tantayanon

Academic year2002..... Co-advisor's signature.....Yi Hua Ma

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my sincere gratitude to my advisors, Assoc. Prof. Supawan Tantayanon and Prof. Yi Hua Ma for their patient guidance, encouragement, assistance, suggestion and support throughout the research project and in the preparation of this thesis. I am indebted to Dr. Jidong Lou for his many useful and friendly discussions.

Financial support from Interdisciplinary and Global Studies Division (IGSD) of Worcester Polytechnic Institute (WPI) are gratefully acknowledged. The support provided by the WPI's Chemical Engineering Department is also gratefully acknowledged. I also thank to Dr. Erik Engwall for his many useful assistance and to Dr. Shigetaka Wada and Thanakorn Wasanapiarnpong for their useful assistance in particle size analysis. I would also like to pay a special tribute to Chemical technology communities at both WPI and Chulalongkorn University for making these pleasant stays in both places.

Finally, I would like to express my appreciation to my parents, sister, brother, and friends for their support, devotion, and encouragement during this study.

CONTENTS

	Pages
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF FIGURES.....	xi
LIST OF SCHAMES.....	xiv
LIST OF TABLES.....	xv
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xvi
CHAPTER I INTRODUCTION	1
CHAPTER II BACKGRAOUND AND LITERATURE REVIEW	
2.1 Structure of Perovskite.....	4
2.1.1 Crystal Structure.....	4
2.1.2 Nonstoichiometry in Perovskites.....	6
2.1.3 Physical Properties	7
2.2 Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation	8
2.2.1 Major Membrane Concepts.....	10
2.2.2 Oxygen Permeation through a Mixed-Conducting Membrane.....	13
2.3 Perovskite Containing Different Metals.....	19
2.3.1 Cobalt-Containing Perovskite.....	19
2.3.2 Barium-Containing Perovskite.....	19
2.3.3 Lanthanum-Containing Perovskite.....	20
2.4 Perovskite Membrane Synthesis.....	22
2.4.1 Wet Chemical Synthesis of Perovskites.....	22
2.4.2 Powder Sizing.....	27
2.4.3 Powder Compacting by Uniaxial Pressing.....	28
2.4.4 Sintering.....	29
2.4.4.1 Sintering Temperature.....	31
2.4.4.2 Other Reactions during Sintering.....	32

	Pages
2.4.4.2.1 Loss of Physical Water.....	32
2.4.4.2.2 Oxidation	33
2.4.4.2.3 Decomposition.....	34
2.4.4.2.4 Polymorphic Transformation.....	34
2.4.4.3 The Effect of Processing Conditions on Sintering Procedure.....	35
2.4.4.4 The Effect of Material Compositions on Sintering Process.....	36
CHAPTER III EXPERIMENTAL STUDIES	
3.1 Processing of Perovskite Discs.....	39
3.1.1 General Procedure for Powder Preparation by a Modified Citrate Method.....	39
3.1.2 Powder Preparation by a Solid State Method.....	51
3.1.3 Membrane Preparation.....	51
3.2 Disk-Shaped Membrane Reactor.....	52
3.2.1 Joining of Ceramic Tubes and Perovskite Discs.....	52
3.2.2 Gas Chromatography Analysis.....	54
3.2.3 Permeation Operation.....	56
3.3 Characterization of Powders and Membranes.....	59
3.3.1 X-Ray Diffraction (XRD).....	59
3.3.2 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	59
3.3.3 Particle Size Analysis.....	60
3.3.4 Density Measurement.....	60
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Designation of Synthesized ABO_3 -based Perovskite.....	61
4.2 Preliminary Study for Synthesis of Perovskite Powders.....	63
4.2.1 $\text{SrCoO}_{3.8}$ and LaCoO_3 -based Perovskite.....	63
4.2.2 Phase Transformation of LaBaO_3 -based Perovskite by Calcination Temperature.....	65

	Pages
4.2.3 The Influence of Synthetic Method on the Formation of Ba _{0.5} Sr _{0.5} Ga _{0.1} Co _{0.1} Fe _{0.8} O _{3-δ}	67
4.3 The Influence of A-site and B-site Cation on the Formation of ABO ₃ -based Perovskite.....	69
4.4 Characterization of the LaGaO ₃ -based Perovskite.....	73
4.4.1 The Variation of Sr-Content in the LaGaO ₃ -based Perovskite.....	73
4.4.1.1 Effect of Sr Content on Ga Rich La _{1-x} Sr _x Ga _{0.4} Fe _{0.6} O _{3-δ}	73
4.4.1.2 Effect of Sr Content on Ga Lean La _{1-x} Sr _x Ga _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	76
4.4.2 The Variation of Fe-Content on LaGaO ₃ -based Perovskite.....	78
4.4.3 The Effect of Sr and Fe on the Formation of LaGaO ₃ - based Perovskite.....	81
4.4.4 The Variation of pH of Nitrate Solution.....	83
4.4.4.1 Ga Rich in La _{0.6} Sr _{0.4} Ga _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	84
4.4.4.2 Ga Lean in La _{0.6} Sr _{0.4} Ga _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	85
4.4.5 The Influence of Calcination Temperature on Phase Purification.....	92
4.4.5.1 Non-single phase of Ga Rich in La _{0.6} Sr _{0.4} Ga _{0.4} Fe _{0.6} O _{3-δ}	92
4.4.5.2 Single Phase of Ga Lean in La _{0.6} Sr _{0.4} Ga _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	94
4.5 The Mechanism of Perovskite Formation.....	97
4.6 Characterization of the Perovskite Membrane.....	101
4.6.1 Characterization of La _{0.6} Sr _{0.4} Ga _{1-y} Fe _y O _{3-δ} Membranes..	101
4.6.2 Microstructure of Membranes.....	106
4.6.3 The Influence of Sintering Temperature on the Morphology of La _{0.6} Sr _{0.4} Ga _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} Membranes.....	109
4.6.4 Characterization of La _{0.4} Sr _{0.6} Ga _{0.4} Fe _{0.6} O _{3-δ} Membranes.	112

	Pages
4.6.5 The Influence of Binder on the Morphology of La _{0.6} Sr _{0.4} Ga _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} Membrane.....	113
4.6.6 Summary of Characterization of the Perovskite Membranes.....	115
4.7 Oxygen Permeation of La _{0.6} Sr _{0.4} Ga _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} and La _{0.4} Sr _{0.6} Ga _{0.4} Fe _{0.6} O _{3-δ} Membranes.....	116
4.7.1 La _{0.6} Sr _{0.4} Ga _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} Membrane.....	116
4.7.2 La _{0.4} Sr _{0.6} Ga _{0.4} Fe _{0.6} O _{3-δ} Membrane.....	119
CHAPTER V CONCLUSION	122
REFERENCES	124
APPENDICES	131
A. The Calculation of Tolerance Number.....	132
B. The Calculation of Oxygen-Permeation Rate.....	133
C. Raw Data from the XRD Pattern of La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Ga _{0.2} O _{3-δ}	135
D. The Calculation of the Theoretical Density.....	136
BIOGRAPHY	138

LIST OF FIGURES

Figures	Pages
2.1 (a) Corner-sharing (BO_6) octahedral and with A ions placed in twelve-coordinate interstices, (b) Cation B at the center of the unit cell.....	5
2.2 Oxygen transport in a mixed ion conductor.....	10
2.3 Illustration of the principle in a MICE membrane at various zones during steady state oxygen permeation.....	14
2.4 Mechanism of sintering; X is the internal radius of the neck, r is the particle radius, L is the shrinkage.....	30
2.5 Shrinking rate versus temperature.....	32
3.1 The configurations of on-line gas chromatography sampling system.....	54
3.2 Experimental layout.....	57
3.3 A disk-shaped membrane reactor used in all experiments.....	58
4.1 XRD patterns of SCF1082, and LSCF2828 perovskite calcined at 1,030°C for 5 hours.....	64
4.2 XRD patterns of LBCF2828 at different calcination temperature.....	66
4.3 XRD patterns of BSGCF55118 (a) membrane, (b) powder synthesized by solid state method, (c) powder synthesized by modified citrate method.....	67
4.4 XRD patterns of LSCF6428, LSGF6428, BSCF5528, and BSGF5528 perovskites (a) before and after calcination at 1,000°C, (b) without calcination	69
4.5 XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.4$, and 0.6) (a) calcination temperature at 900°C (b) without calcination.....	74
4.6 The dependence of the lattice parameter on the amount of Sr in A-site.....	75
4.7 XRD patterns of uncalcined $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$, and 0.8)	76
4.8 XRD patterns of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$, and 0.8) (a) calcined at 900°C and (b) without Calcination.....	79
4.9 XRD patterns of uncalcined $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ga}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.4, 0.6$, and 0.8)....	80
4.10 XRD patterns of uncalcined LSGF6428 at different pH.....	84

Figures	Pages
4.11 XRD patterns of LSGF6428 at different pH (a) calcination at 900°C and (b) without calcination.....	86
4.12 Particle size distribution of calcined LSGF6428 at different pH: (a) pH = 1.36, (b) pH = 3.39, (c) pH = 7.65, (d) pH = 9.27.....	89
4.13 SEM pictures of calcined powder LSGF6428 synthesized pH =9.27 (a) cluster, (b) single.....	90
4.14 XRD patterns of LSGF6446 without calcination and after calcination.....	93
4.15 XRD patterns of LSGF6428 without and after calcination.....	94
4.16 Temperature dependence of lattice parameter of LSGF6428 powder.....	95
4.17 XRD patterns of the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ membranes ($y = 0.2, 0.5$, and 0.8) after sintering at 1,250 °C for 20 hours.....	103
4.18 Surface and cross section of LSGF membranes sintered at 1,250 °C (a) surface LSGF6428 membrane; (b) cross section of LSGF6428 membrane; (c) surface LSGF6455 membrane; (d) cross section of LSGF6455 membrane; (e) surface LSGF6482 membrane; (f) cross section of LSGF6482 membrane.....	105
4.19 Unpolished surface of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ samples sintered at 1,380 °C for 10 hours: (a) $x = 0.2$ (b) $x = 0.4$ (c) $x = 0.6$	107
4.20 Cross section of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ samples sintered at 1,380 °C for 10 hours: (a) $x = 0.4$ (b) $x = 0.6$	108
4.21 XRD patterns of LSGF6428 membranes sintered at different temperatures for 10 hours.....	109
4.22 SEM pictures of surface and cross section of LSGF6428 membranes sintered at different temperature for 10 hours (a) surface membrane sintered at 1,250 °C; (b) cross section of membrane sintered at 1,250 °C; (c) surface membrane sintered at 1,380 °C; (d) cross section of membrane sintered at 1,380 °C.....	111
4.23 XRD patterns of LSGF4646 membrane sintered at 1,380°C for 10 hours...	112
4.24 Cross section of LSGF6428 membranes (a) and (b) with binder and sintered at 1,380 °C, x 1500 and x 10000, respectively; (c) and (d) no binder and sintered at 1,250 °C, x 2500 and x 15000, respectively.....	114
4.25 Flux of each gas at different ΔP	117

Figure	Pages
4.26 Gas chromatogram from an oxygen permeation experiment through LSGF6428 membrane.....	118
4.27 The percentage of permeated oxygen as a function of time at 900 °C.....	118
4.28 Gas chromatogram of the permeated gas through LSGF4646 membrane...	119
4.29 Temperature dependence of oxygen permeation rate for LSGF4646 membrane (●) our study ($\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$, 0.62 mm); (□) Yang et al. (2001) ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) [51]; (▽) Tasi et al. (1998) ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, 0.55 mm) [56].....	120

LIST OF SCHEMES

Schemes	Pages
1 The postulated mechanism of the formation of perovskite.....	99



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Tables	Pages
3.1 Reagent for synthesis perovskite.....	40
3.2 A list of the experimental conditions for synthesis of the perovskite compounds in the preliminary study.....	42
3.3 A list of the experimental conditions for synthesis of the perovskite compounds.....	43
3.4 A list of the experimental conditions for synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.4$, and 0.6) perovskites.....	44
3.5 A list of the experimental conditions for synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$ and 0.8) perovskites.....	45
3.6 A list of the experimental conditions for synthesis of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$ and 0.8) perovskites.....	46
3.7 A list of the experimental conditions for synthesis of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ga}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.4, 0.6$ and 0.8) perovskites.....	47
3.8 A list of the experimental conditions for synthesis of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ prepared from different pH of nitrate solution.....	48
3.9 A list of the experimental conditions for synthesis of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ prepared from different pH of nitrate solution.....	49
3.10 A list of the experimental conditions for calcinations $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ at different temperature.....	50
3.11 A list of the experimental conditions for calcinations $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ at different temperature.....	50
4.1 The selected ABO_3 -based perovskite and the tolerance number.....	62
4.2 Lattice parameter of perovskite powder.....	71
4.3 The effect of Sr and Fe on the formation of LaGaO_3 -based perovskite....	81
4.4 The weight loss of powder at various calcination temperature.....	96

LIST OF ABBRIVIATIONS

δ	Non-stoichiometry of oxygen in mole formula
σ_e	Electronic conductivity
σ_i	Ionic conductivity
σ_{tot}	Electrical conductivity
BSCF	Perovskite containing Ba, Sr, Co, and Fe
BSCGF	Perovskite containing Ba, Sr, Co, Ga, and Fe
BSGF	Perovskite containing Ba, Sr, Ga, and Fe
LBCF	Perovskite containing La, Ba, Co, and Fe
L_c	Characteristic length
LSCF	Perovskite containing La, Sr, Co, and Fe
LSF	Perovskite containing La, Sr, and Fe
LSGF	Perovskite containing La, Sr, Ga, and Fe
LSGM	Perovskite containing La, Sr, Ga, and Mg
MAL	Malic acid
MICE	Mixed ionic and electronic conductivity
ODH	Oxalyl dihydrazide
P'₀₂	Partial pressure of oxygen at higher pressure
P''₀₂	Partial pressure of oxygen at lower pressure
SCF	Perovskite containing Sr, Co, and Fe
SEM	Scanning electron microscope
t	Tolerance number
T_c	Calcination temperature
TFTA	Tetra formal tri azine
T_s	Sintering temperature
XRD	X-ray diffraction