ผลของเพอรอฟสไกต์ชนิดแลนทานัมและแบเรียมที่เคลือบบนเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ต่อการซึมผ่านของออกซิเจน

นางสาวสิริกานดา นวลแสง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-53-1639-3

EFFECTS OF La- AND Ba- BASED PEROVSKITES COATED ON PEROVSKITE MEMBRANES ON OXYGEN PERMEATION

Miss Sirikanda Nounsang

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2004

ISBN 974-53-1639-3

Thesis Title	EFFECTS OF La- AND Ba- BASED PEROVSKITES COATED ON PEROVSKITE MEMBRANES ON OXYGEN PERMEATION
By	Miss Sirikanda Nounsang
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Oravan Sanguanruang, Ph.D.
Thesis Co-Advisor	Jinda Yeyongchaiwat, Ph.D.

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

.... Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

Thesis Committee

.... Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.... Thesis Advisor
(Oravan Sanguanruang, Ph.D.)

.... Thesis Co-Advisor
(Jinda Yeyongchaiwat, Ph.D.)

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

.... Member
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

สิริกานดา นวลแสง : ผลของเพอรอฟสไกต์ชนิดแลนทานัมและแบเรียมที่เคลือบบนเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ต่อการซึมผ่านของออกซิเจน (EFFECTS OF La- AND Ba-BASED PEROVSKITES COATED ON PEROVSKITE MEMBRANES ON OXYGEN PERMEATION) อาจารย์ที่ปรึกษา : อ. ดร. อรวรรณ สงวนเรือง อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : อ. ดร. จินดา ยืนยงชัยวัฒน์ 93 หน้า. ISBN 974-53-1639-3

การปรับปรุงพื้นผิวหน้าเมมเบรนเพอรอฟสไกต์ให้มีความเป็นรูพรุนด้วยสารประกอบเพอรอฟสไกต์ชนิด $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$, $Ba_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, และ $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ หรือเขียนเป็นตัวย่อว่า LSC, LSF, BSC, และ BSF ตามลำดับ เมื่อสัดส่วนของสตรอนเตียม (x) = 0.2 - 0.6 ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีซิเทรตประยุกต์ศึกษาปริมาณสตรอนเตียมที่มีต่อลักษณะโครงสร้างผลึกของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ และภาวะที่เหมาะสมในการเผาต่อการเปลี่ยนแปลงเป็นโครงสร้างผลึกเดียวที่อุณหภูมิ 800-1,000 °C ผงเพอรอฟสไกต์ที่เตรียมได้นำไปทำให้อยู่ในรูปของของเหลวหนืดเคลือบของผสมดังกล่าวลงบนแผ่นเมมเบรนชนิด $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$, $La_{0.6}Sr_{0.4}Ga_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$, และ $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ หรือเขียนเป็นตัวย่อว่า LSCF8264, LSGF6437, และ BSCF5582 ตามลำดับ ด้วยวิธีการทาสกรีน โดยทำการเคลือบลงไปบนทั้งสองด้านของแผ่นเมมเบรน และทำการเคลือบซ้ำ ทั้งหมดสองครั้ง จากนั้นนำแผ่นเมมเบรนที่เคลือบแล้วไปเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 800-1,100 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ตรวจสอบโครงสร้างผลึกของผงเพอรอฟสไกต์ และแผ่นเมมเบรนที่เคลือบแล้วด้วยเทคนิค การตรวจสอบลักษณะอนุภาคของแผ่นเมมเบรนที่เคลือบแล้ว ทำโดยเทคนิค SEM พบว่า ลักษณะพื้นผิวหน้าของแผ่นเมมเบรนมีความเป็นรูพรุน ที่ภาวะการเผาที่อุณหภูมิ 1,000 °C ศึกษาความสามารถในการคายการดูดซับก๊าซออกซิเจนของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ด้วยเทคนิค TGA และ O_2-TPD พบว่าสารประกอบเพอรอฟสไกต์ชนิด BSF55 มีปริมาณการคายการดูดซับก๊าซออกซิเจนสูงที่สุด เท่ากับ 2.192 % ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จาก O_2-TPD ซึ่งจากทฤษฎี คาดว่าสารประกอบเพอรอฟสไกต์ BSF 55 เคลือบบนแผ่นเมมเบรน BSCF5582 จะให้อัตราการแพร่ของก๊าซออกซิเจนสูงที่สุด

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต สิริกานดา นวลแสง

ปีการศึกษา 2547 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อรวรรณ สิงห์ (ชื่อ)

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม จินดา

4572650323 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: PEROVSKITE / STRONTIUM SUBSTITUTION / COATED MEMBRANE / OXYGEN DESORPTION

SIRIKANDA NOUNSANG : EFFECTS OF La- AND Ba- BASED PEROVSKITES COATED ON PEROVSKITE MEMBRANES ON OXYGEN PERMEATION. THESIS ADVISOR : ORAWAN SANGUANRUANG, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : JINDA YEYONGCHAIWAT, Ph.D., 93 pp. ISBN 974-53-1639-3

The surface modification of substrate perovskite membranes with a porous layer was performed by coating of the catalytic perovskite compounds: $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$, $Ba_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, and $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ or abbreviated as LSC, LSF, BSC, and BSF, respectively where x = 0.2 - 0.6. These perovskites were synthesized by a modified citrate method. Amount of strontium (x) affecting the crystallines structure of the perovskite compounds were studied. The catalytic perovskite layer was coated on both surfaces of the sintered membrane by a screen-printing method and repeated twice. Post heat treatment was conducted to control the porosity of the coating layer at 800-1,100 °C. The substrate membranes were using $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$, $La_{0.6}Sr_{0.4}Ga_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$, and $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ or abbreviated as LSCF8264, LSGF6437, and BSCF5582. The formation of catalytic perovskite powders and coated membrane were confirmed by XRD. The morphology of the coated membranes was investigated by SEM. The results indicated that in the sinter temperature at 1,000 °C, the porous layer was formed. The oxygen desorption of the perovskite compounds were determined by TGA and O_2-TPD. Experimental results of TGA indicated that the amount of oxygen desorbed from the BSF55 catalyst is higher (2.192 %) than that of the other catalytic compounds. By introducing a highly oxygen desorbed BSF55 coating on the BSCF5582 membrane, significant promotion in the oxygen permeation fluxes could be obtained.

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Student's signature SIRIKANDA NOUNSANG

Academic year 2004 Advisor's signature Orawan Sanguanruang

Co-advisor's signature Jinda Yeyongchaiwat

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express greatest gratitude to her advisor, Dr.Oravan Sanguanruang, for her advice, assistance and generous encouragement throughout the course of this research. Gratefully thanks to Dr. Jinda Yeyongchaiwat, her co-advisor, for good advice. In addition, the author wishes to express deep appreciation to Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk, and Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri for serving as the chairman and members of her thesis committee, respectively, for their valuable suggestions and comments

Appreciation is also extended to Program of Petrochemistry and Polymer Science and the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for granting financial support to fulfill this study and provision of experimental facilities. Acknowledgement is extended to the Energy Policy and Planning office (EPPO), Ministry of Energy for financial support during her graduate study. This thesis could not have been completed without generous help of the staff members of the Material Chemistry and Catalysis Research Unit for their kind assistance and generosity.

Further acknowledgement is extended to her friends for their help and encouragement during her graduate studies. Finally, the author is very appreciated to her family and her good friends whose names are not mentioned here for their love, assistance and encouragement throughout her entire education. Without them, the author would have never been able to achieve this goal.

CONTENTS

Page

Page

LIST OF FIGURES

Page

Page

LIST OF SCHEMES

LIST OF TABLES

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
BSC	Perovskite containing Ba, Sr, and Co
BSF	Perovskite containing Ba, Sr, and Fe
c	Cubic
^oC	Degree celsius
DBP	Dibutyl phthalate
EDTA	Ethylene diamine tetraacetic acid
LSC	Perovskite containing La, Sr, and Co
LSF	Perovskite containing La, Sr, and Fe
LSCF	Perovskite containing La, Sr, Co, and Fe
LSGF	Perovskite containing La, Sr, Ga, and Fe
MIECM	Mixed ionic-electronic conducting membrane
min	Minute (s)
o	Orthorhombic
O_2-TPD	Temperature program desorption of oxygen
P'_{O2}	Partial pressure of oxygen at higher pressure
P''_{O2}	Partial pressure of oxygen at lower pressure
PEG	Polyethylene glycol
POM	Partial Oxidation of Methane
PVA	Polyvinyl alcohol
r	Rhombohedral
r_{La3+}	Ionic radius of lanthanum
r_{Sr2+}	Ionic radius of strontium
r_{Ba2+}	Ionic radius of barium
SEM	Scanning Electron Microscope
t	Tolerance number

TGA	Thermogravimetric analysis
XRD	X-ray diffraction