

**INORGANIC MESOPOROUS MEMBRANE FOR  
POTENTIALLY USED IN PROTON EXCHANGE MEMBRANE**



**Tanita Kuanchaitrakul**

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

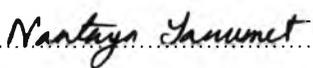
2008

511988

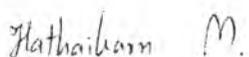
**Thesis Title:** Inorganic Mesoporous Membrane for  
Potentially Used in Proton Exchange Membrane  
**By:** Tanita Kuanchaitrakul  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya  
Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai

---

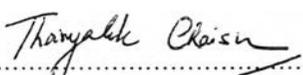
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

  
.....  
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)      College Director

**Thesis Committee:**

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

  
.....  
(Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai)

  
.....  
(Dr. Thanyalak Chaisuwan)

  
.....  
(Asst. Prof. Apirat Laobuthee)

## บทคัดย่อ

ธนิตา ควรชัยตระกูล : การเตรียมเมมเบรนชนิดสารอนินทรีย์ที่มีรูพรุนสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Inorganic Mesoporous Membrane For Potentially used in Proton Exchange Membrane) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.หทัยกานต์ มนต์ปิยะ และ รศ.ดร.สุวบุญ จิราญชัย 58 หน้า

เมมเบรนชนิดสารอนินทรีย์ที่มีรูพรุนเป็นทางเลือกใหม่สำหรับการปรับปรุงการใช้งานเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิสูงแทนที่นาฟิออน เมมเบรนชนิดนี้มีรูพรุนและพื้นที่ผิวสัมผัสสูงส่งผลให้มีความนำโปรตอนสูง งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมไททานเนียมที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนโดยใช้วิธีการโซล-เจล และมีการเติมไนโอเบียมร้อยละ 3 โดยน้ำหนักและแอนติโมนีร้อยละ 0-3 โดยน้ำหนักลงในไททานเนียมเพื่อปรับสภาพผิวของรูพรุนให้เป็นทางผ่านที่ดีของโปรตอน แล้วทำการเผาเจลที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จากนั้นเมมเบรนได้ถูกเตรียมขึ้นโดยการใช้เครื่องหมุนเคลือบ โดยมีการใช้อีพอกซีเรซินเป็นตัวเชื่อมประสาน คุณสมบัติทางด้านกายภาพ เคมี และไฟฟ้าของเมมเบรนได้ถูกศึกษา ผลการศึกษาจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนของไททานเนียมไดออกไซด์และโคปไททานเนียมไดออกไซด์เป็นอนุภาคที่มีรูพรุนขนาดนาโนและมีโครงสร้างเป็นอนาเทสเฟส โดยโคปไททานเนียมไดออกไซด์มีพื้นที่ผิวสูงกว่าไททานเนียมไดออกไซด์และการโคปแอนติโมนีมีผลต่อพื้นที่ผิวมากกว่าการโคปไนโอเบียมลงในไททานเนียมไดออกไซด์ นอกจากนี้ผลจากการทดสอบคุณสมบัติของเมมเบรนเพื่อประเมินความสามารถในการนำไปใช้เป็นอิเล็กโตรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้เครื่องอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี เครื่องศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน เครื่องทดสอบแรงแบบอเนกประสงค์ และความสามารถในการดูดซับน้ำ จากผลที่ได้พบว่าค่าการนำโปรตอนของไททานเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อมีการโคปด้วยแอนติโมนีและไนโอเบียมและเมมเบรนที่ได้มีสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลที่ดี

## ABSTRACT

4972033063: Polymer Science Program

Tanita Kuanchaitrakul: Inorganic Mesoporous Membrane for Potentially Used in Proton Exchange Membrane.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya and Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai 58 pp.

Keywords: PEMFCs Sol-gel process Niobium-modified Titanium dioxide Antimony/Niobium-modified Titanium dioxide

Inorganic Mesoporous Membranes are a new alternative to improve high-temperature fuel cell performance in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) to substitute for Nafion. They possess high porosity and high specific surface areas, resulting in high proton conductivity. In this study, niobium-modified titania and antimony/niobium-modified titania ceramics were prepared via the sol-gel technique. The various contents of antimony, 0 to 3 wt%, and 3% niobium are incorporated into titania to improve the porous surface condition of the ceramic particles. The xerogels were heated at about 500°C. Inorganic membranes were fabricated by using the spin-coating technique using epoxy resin as a binder. The physical, chemical, and electrical properties of these membranes were investigated. The XRD results showed that pure TiO<sub>2</sub> and doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles obtained possess an anatase structure with mesoporosity. The specific surface area of the doped TiO<sub>2</sub> was higher than that of pure TiO<sub>2</sub> and it is worth pointing out that the doping of antimony affected the surface areas more than the doping of niobium in TiO<sub>2</sub>. Moreover, these membranes were also tested to evaluate their potential use as an electrolyte in PEMFCs by using impedance spectroscopy, TGA, universal testing machine and water uptake. The results showed that the proton conductivity value of TiO<sub>2</sub>/epoxy membrane was enhanced by doping niobium and antimony into TiO<sub>2</sub> matrix and all of the nanocomposite films present good thermal and mechanical properties.

## ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, the author is grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

The author would like to gratefully give special thanks to my advisors, Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya for intensive suggestions, valuable guidance, encouragement and vital help throughout this research work and Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai for his constructive suggestions and valuable guidance. Gratitude is also extended to all other committee members, Dr. Thanyalak Chaisuwan and Asst. Prof. Apirat Laobuthee for taking time to serve on the committee and their valuable comments on thesis.

The author appreciates Prof. Jame Runt and Prof. Michael M. Hickner for measuring proton conductivity values, as well as National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for the electrical measurement and MTEC staffs for providing useful suggestion.

The author acknowledges Hitachi Hi-Technologies Corporation for the morphological characterization using TEM zero A H-7650 and Aditya Birla Chemicals (Thailand) Ltd. (Epoxy Division) for supplying Epoxy resin.

Finally, the author wishes to especially thank her parents, seniors, the college staff, and all her friends at the Petroleum and Petrochemical College for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement throughout this research work.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	 <b>3</b>
 <b>III EXPERIMENTAL</b>	 <b>13</b>
 <b>IV INORGANIC MESOPOROUS MEMBRANE UESD POTENTIALLY FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANE</b>	          <b>18</b>
4.1 Abstract	18
4.2 Introduction	19
4.3 Experimental	20
4.4 Results and Discussion	23
4.5 Conclusions	42
4.6 Acknowledgements	42
4.7 References	43
 <b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	 <b>45</b>

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>REFERENCES</b>	47
<b>APPENDICES</b>	52
<b>Appendix A</b> Lattice Parameters and Crystal Size Calculation	52
<b>Appendix B</b> SEM/EDX Micrographs of Sol-Gel TiO <sub>2</sub> and doped TiO <sub>2</sub> Powders	54
<b>CURRICULUM VITAE</b>	57

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER II</b>		
2.1	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> -fuel cell types	3
<b>CHAPTER IV</b>		
4.1	Summary of Physical Properties of TiO <sub>2</sub> and doped TiO <sub>2</sub> samples calcined at 500°C	23
4.2	Physicochemical Properties of TiO <sub>2</sub> and doped TiO <sub>2</sub> samples calcined at 500°C	26
4.3	Mechanical Properties of TiO <sub>2</sub> /epoxy and doped TiO <sub>2</sub> /epoxy thin films	40
4.4	Water leakage of TiO <sub>2</sub> /epoxy and doped TiO <sub>2</sub> /epoxy thin films	41
4.5	Water uptake (%) and proton conductivity of TiO <sub>2</sub> /epoxy and doped TiO <sub>2</sub> /epoxy thin films	42

**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER II</b>		
2.1	Principle of the proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)	4
2.2	The construction of the proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)	5
2.3	Structure of perfluorocarbon ion exchange polymers	6
2.4	Schematic representation of ion clustering in Nafion	7
<b>CHAPTER IV</b>		
4.1	XRD patterns of pure TiO <sub>2</sub> and doped TiO <sub>2</sub> calcined at 500°C	24
4.2	Raman spectra of pure TiO <sub>2</sub> and doped TiO <sub>2</sub> calcined at 500°C	25
4.3	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of pure TiO <sub>2</sub> and doped TiO <sub>2</sub> calcined at 500°C	27
4.4	Pore size distribution of pure TiO <sub>2</sub> and doped TiO <sub>2</sub> calcined at 500°C	29
4.5	TEM images (scale bar = 100 nm) of pure TiO <sub>2</sub> and doped TiO <sub>2</sub> samples calcined at 500°C	32
4.6	Lattice images (scale bar = 5 nm) of TiO <sub>2</sub> sample calcined at 500°C	33
4.7	TEM image (scale bar = 20 nm) of 3wt%Nb-TiO <sub>2</sub> calcined at 500°C	33
4.8	SEM images (scale bar = 100 nm) of pure TiO <sub>2</sub> and doped TiO <sub>2</sub> samples calcined at 500°C	34

FIGURE	PAGE
4.9 EDX graphs of doped TiO <sub>2</sub> samples calcined at 500°C	35
4.10 (a) SEM image (scale bar = 10 μm), (b) EDX Sb-mapping photograph, (c) EDX Nb-mapping photograph of 3wt%Nb-3wt%Sb-TiO <sub>2</sub> particles	37
4.11 TGA thermograms of TiO <sub>2</sub> /epoxy and doped TiO <sub>2</sub> /epoxy thin films	38
4.12 SEM image (scale bar = 10 μm) of cross-section area TiO <sub>2</sub> /epoxy film	39
4.13 SEM image (scale bar = 20 μm), (b) EDX Ti-mapping photograph of 3wt%Nb-3wt%Sb-TiO <sub>2</sub> /epoxy thin film	39