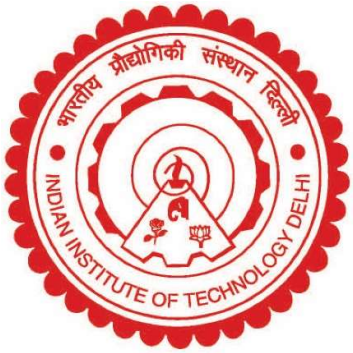
MICROFABRICATION AND PERFORMANCE EVALUATION OF MICROFLUIDIC MEMBRANELESS ENERGY CONVERSION DEVICES FOR HYDROGEN GENERATION AND UTILIZATION

BISWAJIT SAMIR DE



DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING
INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI
DECEMBER 2022

MICROFABRICATION AND PERFORMANCE EVALUATION OF MICROFLUIDIC MEMBRANELESS ENERGY CONVERSION DEVICES FOR HYDROGEN GENERATION AND UTILIZATION

by

BISWAJIT SAMIR DE

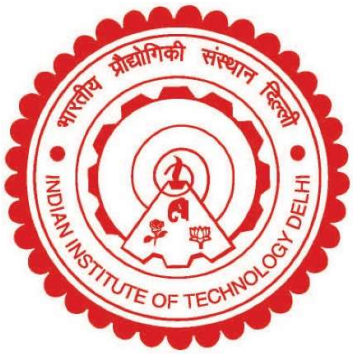
Department of Chemical Engineering

Submitted

In fulfilment of the requirements for the degree of

DOCTOR OF PHILOSOPHY

to the



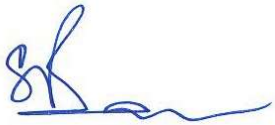
INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

DECEMBER 2022

Dedicated to my late grandmother Smt. Urmila De

Certificate

This is to certify that the thesis entitled "**Microfabrication and Performance Evaluation of Microfluidic Membraneless Energy Conversion Devices for Hydrogen Generation and Utilization**" submitted by **Mr. Biswajit Samir De** to the Indian Institute of Technology Delhi, for the award of the degree of Doctor of Philosophy, is a record of the original bonafide research work carried out by him. He has worked under my supervision and has fulfilled the requirements, which to my knowledge, has reached the requisite standard for the submission of this thesis. The results contained in this thesis have not been submitted in part or full to any University or Institute for the award of any degree or diploma.



Prof. Suddhasatwa Basu
Supervisor
Department of Chemical Engineering
Indian Institute of Technology Delhi

Prof. Neeraj Khare
Co-supervisor
Department of Physics
Indian Institute of Technology Delhi

Acknowledgments

'*What we know is a drop, what we do not know is an ocean*' – Sir Isaac Newton.

My journey so far, to explore the possibility of not knowing and the pursuit for knowledge was possible because Prof Suddhasatwa Basu accepted me as his prospective Ph.D. student. I will remain forever indebted for Prof Basu's contribution in my evolution as a researcher. My co-supervisor, Prof Neeraj Khare, has nourished me with his streamlined guidance and helped me overcome the challenges in every step of my research. I convey my deepest gratitude to Prof Anastasia Elias for providing me the opportunity to visit her group at the University of Alberta and helping me with her timely guidance.

I am thankful to my thesis committee members, Prof Anupam Shukla, Prof Ali Haider, and Prof Praveen Ingole, for finding time to discuss despite their tight schedule. I am thankful to the administrative and technical staff of the Department of Chemical Engineering and the Nanoscale Research Facility (NRF) for providing me with the facilities and tool to perform research.

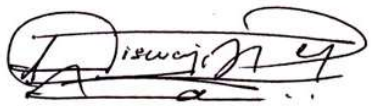
I am grateful to the Science and Engineering Research Board (SERB) to provide financial support to visit the University of Alberta and the Ministry of Electronics and Information Technology (MeitY) India for supporting my research at IIT Delhi.

The journey will be incomplete without the support my companions Dr. Aditya Singh, Ram Ji Dixit, and Vicky Dhongde. I am grateful to Dr. Harikrishnan and Vigness for being supportive when I was walking on thin ice. A shoutout to my friends Shantanu Banerjee, Saroj Samantaray, Debarghya Saha, Jeetendra Nanda, Ramdayal Panda, Vivek Dalvi and Rajat Dhawan for their help, motivation, and moral support.

I convey my heartfelt gratitude to my late grandmother, Urmila De, for her prayers and blessings. I extend my deepest love and respect to my parents Samir Kumar De and Manimala

De, and brother Prasenjit De, whom I admire. Finally, my journey so far would not have been possible without the prayer, support, and sacrifices of my sweet loving wife, Priyanka Arya De.

I pray and thank the Almighty, for showing the light and guide me away from the darkness.



Biswajit Samir De

Abstract

The typical electrolysis cell/ fuel cell components like membrane-electrode assembly (MEA), gas/liquid diffusion layer, and flow plates were eliminated by the strategic implementation of microfluidics. Microfluidic devices rendered membraneless operation owing to the prevalence of plane parallel flow in the microchannel. Hydrogen (H_2) production by water splitting in a membraneless microfluidic electrolysis cell (μEC) allows flexibility in the choice of pH. An applied voltage induced a two-phase flow of gas products and liquid electrolyte in the μEC microchannel. The gas products intermixing in the microchannel were averted by optimizing the electrolyte flow rate, which balanced the inertial and viscous forces acting on a fluid.

The development of the μEC is limited by the complexity in fabrication the low hydrogen throughput, and gas purity in membraneless operation. The present research sheds light on the investigation and development of the μEC that encompasses techniques to improve the reaction kinetics, ease the manufacturability, and enhance mass transfer in the microfluidic electrolysis cell to increase the hydrogen production rate with negligible gas crossover.

An asymmetric electrolyte configuration (acidic catholyte and alkaline anolyte) was used in the μEC to drastically reduce the overpotential of water electrolysis by utilizing the electrochemical neutralization energy. The μEC operating at 10 mA cm^{-2} current density could electrolyze water at 1.58 V for the asymmetric electrolyte which was less as compared to that in acidic and alkaline electrolyte. The μEC advancement was limited by the availability of a bifunctional catalyst compatible with microfabrication techniques. The scalable synthesis of a nickel nitride/ nickel (Ni_3N/Ni) bifunctional catalyst was demonstrated. Ni microelectrodes were microfabricated, and nitridation and N-H grafting of the electrodes was achieved by ammonia plasma. The μEC with Ni_3N/Ni exhibited a current density of 263.73 mA cm^{-2} at 2.5 V, a stable 6 h operation, and a performance efficiency of 99.86%. The multiple fabrication

steps and low H_2 production rate impedes the scale-up of the μEC for commercial application. The fabrication of the μEC was elucidated, and the H_2 production increased by implementing a 3D-printed μEC with flow-through porous electrodes. The μEC attained an H_2 production rate of 15 mL min^{-1} with a current density of 748 mA cm^{-2} at 2.5 V. Accelerated stress testing was performed for 370 h with a fluctuating current density as a stressor. Minimum degradation of the electrodes was observed with a slight decrease in the performance of the μEC. Negligible gas crossover at the optimized flow rate was observed in the μECs, which was analyzed by gas chromatography. The optimized flow rate of operation was obtained whereby, no gas intermixing takes place, by equating drag force acting on the gas bubble and opposing interfacial tension force at the triple phase boundary of electrode – gas bubble – liquid electrolyte interfaces in the direction of the flow.

The H_2 produced in the μEC was consumed in a microfluidic fuel cell (μFC) operating in tandem to generate micropower. In tandem operation, asymmetric electrolyte configuration could not be used due to opposite nature of operation of electrolysis cell and fuel cell. However, the results of the acidic and alkaline electrolyte were compared for the μEC and tandem μEC-μFC operation. A voltage applied to the μEC induces two-phase flow in the μEC-μFC, resulting in the evolution of H_2 and O_2 gases that are transported to the μFC by convection, and consumed to generate power. The μEC-μFC delivered 14.68 mW cm^{-2} maximum power density with μEC operating at 99.98% energy conversion efficiency and the μFC attaining up to 50% fuel utilization with 4 h of stable tandem operation.

The outcome of the thesis paves the way for future research towards the scale-up of the μEC for integration with renewable energy systems for on-site off-grid green hydrogen production.

सार

विशिष्ट इलेक्ट्रोलिसिस सेल/फ्यूल सेल के पुरजे जैसे की मेम्ब्रेन-इलेक्ट्रोड असेंबली (MEA), गैस/लिक्विड डिफ्यूजन लेयर और फ्लो प्लेट्स को माइक्रोफ्लुइडिक्स के समरिक क्रियांवयन के द्वारा समाप्त कर दिया गया था। माइक्रोचैनल में प्रचंड विस्कोस फोर्स की व्यपक्ता के कारण माइक्रोफ्लुइडिक अपकर्णो को मेम्ब्रेनलेस बना दिया गया था। एक मेम्ब्रेनलेस माइक्रोफ्लुइडिक इलेक्ट्रोलिसिस सेल (μEC) में वाटर स्प्लिटिंग से हाइड्रोजन उत्पादन के पीएच चुनाव में स्वाधीनता की अनुमति देता है। माइक्रोचैनल में स्थापित इलेक्ट्रोड्स पर वोल्टेज लगाने पर उसमे गैस उत्पाद और लिक्विड इलेक्ट्रोलाइट के टू-फेज फ्लो का गठन होता है। माइक्रोचैनल मी इंटरमिक्सिंग होन वाले गैस प्रोडक्ट्स को इलेक्ट्रोलाइट फ्लो रेट को अनुकुलित करके ताल दिया गया, जो एक फ्लूइड पर कार्य करने वाले इनर्टियल और विस्कोस फोर्सेस को संतुलित करता है। एक असममित इलेक्ट्रोलाइट कॉन्फ़िगरेशन (अम्लीय कैथोलिक और क्षारीय एनोलिटे) का उपयोग μEC में किया गया था ताकी इलेक्ट्रोकेमिकल न्यूट्रलाइजेशन एनर्जी का उपयोग करके वाटर इलेक्ट्रोलिसिस की ओवरपोटेंशियल को कम किया जा सके | 10 mA cm-2 करंट डेंसिटी पर काम करने वाला μEC एसिमेट्रिक इलेक्ट्रोलाइट में 1.58 V पर पानी को इलेक्ट्रोलाइज किया था, जो की एसिडिक और क्षारीय इलेक्ट्रोलाइट की तुलना में कम था। माइक्रोफैब्रिकेशन तकनीक के साथ संगत एक द्वि-कार्यात्मक उत्प्रेरक की उत्थान के करन μEC की उन्नति सीमित थी। निकेल नाइट्राइड/निकेल (Ni3N/Ni) द्वि-कार्यात्मक उत्प्रेरक के स्केलेबल

संश्लेषण का प्रदर्शन किया गया। नी माइक्रोइलेक्ट्रोड्स को माइक्रोफैब्रिकेट किया गया था, और नाइट्रिडेशन और इलेक्ट्रोड के एनएच ग्राफ्टिंग को अमोनिया प्लाज़्मा द्वारा प्रप्त किया गया था। Ni3N/Ni के साथ μEC ने 2.5 V पर 263.73 mA cm-2 का करंट डेंसिटी मिला, एक स्थिर 6 घंटे का ऑपरेशन , और 99.86% की प्रदर्शन दक्षता प्रदर्शित की। लिथोग्राफी के द्वारा विभिन्न फेब्रिकेशन स्टेप्स और कम एच2 उत्पादन दरव्यवसायिक उनुप्रयोग के लिए μEC के स्केल अप को बाधित करती है । 3D प्रिंटिंग के जरिए μEC के निर्माण को आसान किया गया और प्रवाह के मध्यम से पोरस इलेक्ट्रोड के साथ μEC को बनाकर H_2 प्रोडक्शन मे वृद्धि हुई। μEC ने 2.5 V पर 748 mA सेमी-2 के वर्तमान घनत्व के साथ 15 एमएल मिनट-1 की एच2 उत्पादन दर प्राप्त किया। एक तनव के रूप में उतार चढ़ाव वाले वर्तमान घनत्व के साथ 370 घंटे के लिए त्वरित तनाव परीक्षण किया गया था। μEC के कार्य में मामुली कमी के साथ इलेक्ट्रोड का न्युनातम गिरावट देखा गया। अनुकुलित प्रवाह दर पर कोई भी गैस क्रॉसओवर माइक्रोईईसी में नहीं देखा गया, जिस्का विश्लेषण गैस क्रोमैटोग्राफी द्वारा किया गया था। ऑपरेशन की अनुकूलित प्रवाह दर प्राप्त की गई थी, जिससे कोई गैस इंटरमिक्सिंग नहीं होती है, गैस बुलबुले पर अभिनय करने वाले ड्रैग फोर्स की बराबरी करके और इलेक्ट्रोड की ट्रिपल-फेज सीमा पर इंटरफेसियल टेंशन फोर्स का विरोध करते हुए - गैस बबल - लिक्विड इलेक्ट्रोलाइट इंटरफेस की दिशा में बहे।

μEC में उत्पादित H_2 की खपत एक माइक्रोफ्लुइडिक ईंधन सेल (μFC) में की गई जो माइक्रोपावर उत्पादन करने के लिए मिलकर काम कर रही थी |अग्रानुक्रम संचालन में, इलेक्ट्रोलाइज़र और ईंधन

सेल के संचालन की विपरीत प्रकृति के कारण असममित इलेक्ट्रोलाइट कॉन्फ़िगरेशन का उपयोग नहीं किया जा सकता है। हालांकि, अम्लीय और क्षारीय इलेक्ट्रोलाइट के परिणामों की तुलना μEC और अग्रानुक्रम μEC-μFC ऑपरेशन के लिए की गई थी। μEC पर लागू एक वोल्टेज μEC-μFC में दो टू-फेज फ्लो को प्रेरित करता है, जिसके परिणाम स्वरूप एच2 और ओ2 गैसों का विकास होता है जिन्हे कंवेक्टिव फ्लो द्वारा μFC में ले जाया जाता है और पावर जेनरेशन करने के लिए उपभोग होता है। μEC-μFC me μEC की 99.88% ऊर्जा रूपांतरण दक्षता पर संचालन के साथ14.68 मेगावाट सेमी-2 अधिकतम बिजली घनत्व दीया और μFC ने 4 घंटे के स्थिर संचालन के साथ 50% ईंधन उपयोग दक्षता प्रप्त किया।

Table of Contents

List of Figures

List of Tables