DEVELOPMENT OF ELECTROSPUN CARBON NITRIDE-BASED NANOFIBERS AS OXYGEN REDUCTION CATALYSTS FOR MICROFLUIDIC FUEL CELLS

AMANDEEP JINDAL

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING
INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI
MAY, 2017

DEVELOPMENT OF ELECTROSPUN CARBON NITRIDE-BASED NANOFIBERS AS OXYGEN REDUCTION CATALYSTS FOR MICROFLUIDIC FUEL CELLS

by

AMANDEEP JINDAL

Department of Chemical Engineering

Submitted
in fulfilment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy
to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI
MAY, 2017

Dedicated to

my mother, Dr. Anita Rani,

my brother, Arshdeep and his family, Dr. Cosmika and Nitzii

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled "**Development of Electrospun Carbon Nitride-Based Nanofibers as Oxygen Reduction Catalysts for Microfluidic Fuel Cells",** being submitted by **Mr. Amandeep Jindal** to the Indian Institute of Technology Delhi, for fulfilment of the requirements for the award of **Doctor of Philosophy** in Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Delhi is a record of bona fide research work carried out by him. He has worked under my guidance and 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.

Dr. Suddhasatwa Basu

Professor

Department of Chemical Engineering

Indian Institute of Technology Delhi

New Delhi 110016, India

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deep and sincere gratitude to my guide and mentor, Prof. Suddhasatwa Basu, Department of Chemical Engineering, under whose guidance, inspiration, keen interest and support, I had the opportunity to carry out this study. I shall be indebted to him for believing in me even during the times when my own confidence was low. He always pushed me, encouraged me and understood me which has helped me achieve what I could in my research today.

I wish to thank my committee members, Prof. Ratan Mohan, Dr. Vivek Buwa and Dr. S. Aravindan for their valuable suggestions and requisite guidance on technical issues during my Ph.D. research. I wish to thank Prof. Vikram Kumar for letting me be a part of Nanoscale research facility (NRF), IIT Delhi. I am also grateful to all the faculty members of Chemical Engineering Department and NRF facility for extending their help and cooperation when needed. I utilised the sophisticated characterization and clean room facilities at NRF, IIT Delhi that helped me in my research in a big way. I wish to thank Department of Information Technology (DIT), Government of India for financial support during the execution of research work.

I wish to thank Prof. Sakthi Kumar, Dr. Neha Chauhan, Dr. Tomofumi Ukai, Dr. Aby CP, Dr. Sheikh Mohamed, Dr. Vivekanandan Palaninathan and Prof. Toru Maekawa, Bio-Nano Electronics Research Center, Toyo University, Japan for helping me carry out microfluidic fuel cell research work. I would also like to thank Prof. V. Venkatraman and Mrs. Samudyatha K.T., Department of Physics, IISc Bangalore for helping me carry out the initial studies in microfluidics. I would like to thank Dr. GVN Rathna, NCL Pune for helping me with the electrospinning technique during my initial Ph.D. days. I would like to thank Prof. A.K. Ganguli for encouraging me and providing me valuable inputs in microfluidics. I would like to thank Mr. Akshey Kaushal for helping me out in carrying out TEM characterization.

I thank all the non-teaching staff of Chemical Engineering Department and NRF for their help and support. It was great pleasure to work in the fuel cell laboratory. I am especially thankful to the young brigade of the fuel cell lab: Mr. Deepak, Ms. Akansha, Mr. Aseem, Mr. Amol, Ms. Garima, Ms. Anu, Ms. Criti, Mr. Debayon, Mr. Arnab for being with me and cheering me up, especially when I was alone. I am also thankful to Dr. Pankaj Kumar Tiwari, Dr. Varagunapandyan N, Mr. Baijnath, Mr. Shahid, Dr. Gurpreet Kaur, Mr. Harikishnan, Dr Debika Basu, Dr. Rajalekhmi Chockalingam, Mrs. Nitu, Ms. Ieeba, Dr. Kapil, Dr. Merajul, Mr. Ravi and all other lab members. I would like to thank Mr. Sundar Singh for his kind support during the entire period. The support and strength provided by my friends, especially Jasneet Grewal, Sumit, Sanjay, Neeti, Nikhil, Angad, Deepak, Akansha, Simrjit, Deepanshu, Arnab, Harpreet and all other friends was immense. I would like to thank all of them.

When it comes to personal support and strength, I wish to express my heartfelt thanks to my mother, Dr. Anita Rani and my brother, Arshdeep, my sister-in-law, Dr. Cosmika and our cute little Nitzii. Their unflinching support, patience and love have helped me pursue my dreams. My mother, being a professor herself, has always understood me, believed in me and encouraged me at every step to be positive. My brother has always been so helpful and kind to me and without his support, it would not have been possible for me to complete my research work in a timely manner. Lastly, but most importantly, I would like to thank the almighty God for his blessings to give me the strength to put in hard work for my Ph.D. research work.

(Amandeep Jindal)

ABSTRACT

Recent increase in demand of power source for portable devices has increased momentum in research for microfluidic fuel cells (MFC). Electrochemical oxygen reduction reaction (ORR) via non-precious catalysts has the potential for significant cost reduction in commercialization of fuel cells. Towards this end, dense, multi-layered poly(vinyl) alcohol (PVA) nanofibers dispersed with catalytically active carbon nitride (CN_x) nanoparticles are synthesized using electrospinning process. In electrospinning, the polymer solution is passed through high electric field, whereby, electrostatic forces generated stretch the polymer solution into nanofibers, evaporating the solvent. Significant improvement in the electrocatalytic activity of CN_x nanoparticles dispersed in the PVA nanofibers as compared to its native form is observed towards ORR. ORR activity of CN_x is further improved by using polyacrylonitrile (PAN) as a supporting polymer for electrospinning. PAN portrays good spinnability and serves as a secondary source of nitrogen, augmenting the physical and electronic properties of CN_x/PAN nanofibers. In order to disperse CN_x nanoparticles in nanofibrous structure, no high temperature is used in the present work.

ORR activity of CN_x/PAN nanofibers is found to improve further due to addition of fillers, e.g., carbon black and Nafion® dispersion (referred to as CN_x nanofibers) and gives comparable ORR activity to that of Pt/C catalyst. While carbon black enhances electronic conductivity, Nafion® provides proton conductivity to CN_x nanofibers required for ORR. ORR study for all the catalysts is carried out using linear sweep voltammetry (LSV). SEM, TEM and XPS are carried out to understand the size, morphology and the form of N groups present in the native CN_x nanoparticles and the CN_x/PVA, CN_x/PAN and CN_x nanofibers catalysts. In order to understand ORR mechanism, RRDE and *in-situ* FTIR coupled with cyclic voltammetry (CV) is carried out. RRDE confirms occurring of 4-electron pathway mechanism for ORR and FTIR studies confirms the dominance of ORR in the active potential range by showing the increase

in water formation for the CN_x/PVA, CN_x/PAN and CN_x nanofibers catalysts. The stability of all the nanofiber catalysts towards ORR is confirmed by 5000 repetitions of LSV coupled with FTIR.

MFC with active area of 0.11 cm^2 is fabricated using Y-shape polydimethylsiloxane (PDMS) microchannel, aligned and soft bonded with metallised electrodes. Polarization and power density measurements are carried out for MFC using carbon nitride (CN_x) nanofibers, Pt and Au as cathode catalysts. Formic acid is used as fuel, $KMnO_4$ as oxidant and H_2SO_4 as supporting electrolyte. MFC flow architecture is optimised such that the diffusion of anolyte and catholyte, which adversely affect the MFC operation at low flow rates is negligible. The maximum power density is achieved at the flow rate of 300 µL min^{-1} as compared to flow rate of 400 µL min^{-1} and 500 µL min^{-1}. CN_x nanofibers, as cathode catalyst, exhibit better ability to withstand fuel crossover effect as compared to Pt and Au as it is not active towards formic acid oxidation. Moreover, CN_x nanofibers enable MFC to operate at a wider range of flow rates of fuel and oxidant as compared to Pt and Au. MFC utilising CN_x nanofibers as cathode catalyst exhibits maximum power density of 3.43 mW cm^{-2} and current density of 9.79 mA cm^{-2}, as compared to MFC that utilises Au (2.72 mW cm^{-2}, 6.04 mA cm^{-2}) and Pt (3.09 mW cm^{-2}, 6.18 mA cm^{-2}) as cathode catalyst.

सार

पोर्टेबल उपकरणों के लिए बिजली के स्रोत की मांग में हाल ही में वृद्धि ने माइक्रोफ़्लुइडिक ईंधन कोशिकाओं (एमएफसी) के लिए अनुसंधान में गति बढ़ा दी है। गैर-अनमोल उत्प्रेरक के माध्यम से इलेक्ट्रोकेमिकल ऑक्सीजन रिडक्शन प्रतिक्रिया (ओआरआर) में ईंधन कोशिकाओं के व्यावसायीकरण में महत्वपूर्ण लागत में कमी की संभावना है। इस उद्देश्य के लिए, कार्बन नाइट्राइड (सीएनएक्स) नैनोकणों के साथ फैले हुए घने, बहु-स्तरीय पॉली (विनाइल) अल्कोहल (पीवीए) नैनोफाइबर इलेक्ट्रोस्पिनिंग प्रक्रिया का उपयोग करके संश्लेषित होते हैं। इलेक्ट्रोस्पिनिंग में, बहुलक समाधान उच्च विद्युत क्षेत्र के माध्यम से पारित किया जाता है, जिससे, इलेक्ट्रोस्टैटिक बलों ने विलायक को वाष्पीकरण करने वाले, नैनोफाइबर में बहुलक समाधान को बढ़ाया। सीएनएक्स नैनोकणों के इलेक्ट्रोकैटैलिटिक गतिविधि में महत्वपूर्ण सुधार पीवीए नैनोफाइबर्स में छितराया गया था, क्योंकि इसके मूल रूप की तुलना में ओआरआर की ओर देखा गया है। सीएनएक्स की ओआरआर गतिविधि को इलेक्ट्रोस्पिनिंग के लिए एक समर्थन बहुलक के रूप में पॉलीएक्रिलोनैट्रियल (पैन) का उपयोग करके और बेहतर किया गया है। पैन अच्छा स्पिबिलाबिलिटी दर्शाता है और सीएनएक्स/पैन नैनोफाइबर्स के भौतिक और इलेक्ट्रॉनिक गुणों को बढ़ाकर, नाइट्रोजन का एक माध्यमिक स्रोत के रूप में कार्य करता है। नैनोफाइब्रस संरचना में सीएनएक्स नैनोकणों को फैलाने के लिए, वर्तमान कार्य में कोई उच्च तापमान का उपयोग नहीं किया जाता है।

सीएनएक्स/पैन नैनोफाइबर्स की ओआरआर गतिविधि फिलर के अलावा, कार्बन ब्लैक और नाफियोन® के फैलाव (सीएनएक्स नैनोफाइबर्स के रूप में संदर्भित) के अतिरिक्त सुधार करने के लिए और पीटी/सी उत्प्रेरक के बराबर ओआरआर गतिविधि देता है। जबकि कार्बन ब्लैक इलेक्ट्रॉनिक चालकता को बढ़ाता है, नाफियन® ओआरआर के लिए आवश्यक सीएनएक्स नैनोफाइबर्स को प्रोटॉन चालकता प्रदान करता है। सभी उत्प्रेरक के लिए ओआरआर अध्ययन रैखिक स्वीप वोल्टैमेट्री (एलएसवी) का उपयोग किया जाता है। एसईएम, टीईएम और एक्सपीएस को आकार, आकृति विज्ञान और देशी सीएनएक्स नैनोकणों और सीएनएक्स/पीवीए, सीएनएक्स/पैन और सीएनएक्स नैनोफाइबर्स उत्प्रेरक में उपस्थित एन समूहों

के रूप को समझने के लिए किया जाता है। आरआरडीई और इन-सिटू एफटीआईआर को चक्रीय वोल्टैमेट्री (सीवी) के साथ मिलकर समझा जाता है। आरआरडीई पुष्टि करता है कि 4-इलेक्ट्रान मार्ग तंत्र के ओआरआर और एफटीआईआर अध्ययन के लिए सीएनएक्स/पीवीए, सीएनएक्स/पैन और सीएनएक्स नैनोफाइबर्स उत्प्रेरक के लिए पानी के गठन में वृद्धि दिखाकर सक्रिय संभावित सीमा में ओआरआर के प्रभुत्व की पुष्टि करता है। ओआरआर की ओर सभी नैनोफायबर उत्प्रेरक की स्थिरता एफटीआईआर के साथ मिलकर एलएसवी की 5000 दोहरावों द्वारा पुष्टि की गई है।

0.11 सेमी^{2} के सक्रिय क्षेत्र के साथ एमएफसी वाई-आकार पॉलीडिमैथाइलसिलोक्सीन (पीडीएमएस) माइक्रोचैनल, इलेक्ट्रोड के साथ नरम गठबंधन का उपयोग करके निर्मित किया गया। कार्बन नाइट्राइड (सीएनएक्स) नैनोफाइबर्स, प्लैटिनम और सोना का उपयोग कैथोड उत्प्रेरक के रूप में एमएफसी के लिए ध्रुवीकरण और बिजली घनत्व माप को किया जाता है। फॉर्मिक एसिड ईंधन के रूप में इस्तेमाल किया जाता है, केएमएनओ$_4$ ऑक्सीडेंट और एच$_2$एसओ$_4$ के रूप में इलेक्ट्रोलाइट का समर्थन करता है। एमएफसी फ्लो आर्किटेक्चर का अनुकूलन किया गया है, जिससे एनोलाइट और कैथोलाइट का प्रसार, जो कम प्रवाह दर पर प्रतिकूल रूप से एमएफसी ऑपरेशन को प्रभावित करते हैं, नगण्य है। 400 μL मिनट$^{-1}$ और 500 μL मिनट$^{-1}$ की प्रवाह दर की तुलना में अधिकतम पॉवर घनत्व 300 μL मिनट$^{-1}$ की प्रवाह दर पर प्राप्त किया जाता है। कैथोड उत्प्रेरक के रूप में सीएनएक्स नैनोफाइबर्स, पीटी और एयू की तुलना में ईंधन क्रॉसओवर प्रभाव को रोकने की बेहतर क्षमता का प्रदर्शन करते हैं क्योंकि यह फार्मिक एसिड ऑक्सीकरण के प्रति सक्रिय नहीं है। इसके अलावा, सीएनएक्स नैनोफाइबर्स एमएफसी को पीटी और एयू की तुलना में ईंधन और ऑक्सीडेंट के प्रवाह दर की व्यापक रेंज पर संचालित करने में सक्षम बनाता है। एमएफ़सी ने सीएनएक्स नैनोफाइबर्स का उपयोग कैथोड उत्प्रेरक के रूप में 3.43 एमडब्ल्यू सेमी$^{-2}$ की अधिकतम पॉवर घनत्व और 9.79 एमए सेमी$^{-2}$ की करअंट घनत्व को दर्शाया है, जो एमएफसी की तुलना में एयू (2.72 एमडब्ल्यू सेमी$^{-2}$, 6.04 एमए सेमी$^{-2}$) और पीटी (3.09 एमडब्ल्यू सेमी$^{-2}$, 6.18 एमए सेमी$^{-2}$) कैथोड उत्प्रेरक के रूप में।

CONTENTS

List of Figures

List of Tables