DEMOCRATIC AND PEOPLE'S REPUBLIC OF ALGERIA

Ministry of Higher Education and Scientific Research

University Ferhat Abbas Sétif-1

Faculty of Sciences



MASTER'S THESIS

Field: Science of Matter

Specialty: Chemistry-Physics

Thesis Title:

Study of the Electrocatalytic Properties of Electrodes for Water Electrolysis

Presented by: GHIAT Khouloud

BELILITA Lamise

Supervised by: H. BELHADJ

Thesis defended publicly on 21/06/2025 before the examination committee composed of:

Committee in charge:

President: A. Azizi

Examiner: C. Dehchar

Supervisor: H. Belhadj

Co-supervisor: Y. Messaoudi

2024/2025

Abstract

In this study, pristine ZnS, ZnFe□O□, and their composite ZnS/ZnFe□O□ heterostructure were successfully synthesized via a simple electrodeposition method and comprehensively characterized using structural, optical, and electrochemical techniques. X-ray diffraction (XRD) confirmed the crystalline nature and successful formation of as-prepared electrode. UV–Vis spectroscopy and Tauc analysis revealed a shift in the absorption edge of the heterojunction, resulting in a novel band gap of 2.80 eV, enabling visible-light excitation. Mott–Schottky analysis demonstrated the formation of a p–n heterojunction with enhanced charge carrier concentration and a favorable flat-band potential shift, promoting efficient interfacial charge separation. Electrochemical investigation showed superior hydrogen evolution reaction (HER) activity for the ZnS/ZnFe□O□ electrode in alkaline media, delivering a low overpotential of 261 mV at −10 mA·cm^{-2} and a Tafel slope of 122 mV·dec^{-1}, indicating Volmer-step-dominated kinetics. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) revealed the lowest charge-transfer resistance (2.13 Ω) and the highest electrochemically active surface area (ECSA = 30.25 cm²), suggesting rapid electron transport and abundant active sites. The composite electrode also demonstrated excellent durability, maintaining stable performance after 1500 LSV cycles and 3 hours of continuous operation at −100 mA·cm^{-2}. Notably, under visible-light irradiation, HER activity was further enhanced due to improved electrical conductivity and efficient charge separation at the ZnS/ZnFe□O□ interface. The formation of the p–n heterojunction effectively reduces charge recombination and creates new active sites, significantly enhancing hydrogen production. These findings highlight the potential of heterojunction engineering and establish ZnS/ZnFe□O□ as a cost-effective and durable photo and electrocatalyst for sustainable hydrogen generation in alkaline media.

Keywords: Hydrogen Evolution Reaction (HER), ZnS, ZnFe□O□, Heterojunction, Electrocatalysis.

الملخص

في هذه الدراسة، تم بنجاح تحضير كل من ZnSالنقي، وZnFe□O□، بالإضافة إلى المركب غير المتجانس ZnS/ZnFe□O□باستخدام طريقة الترسيب الكهربائي البسيطة .وقد تم توصيف هذه المواد بشكل شامل باستخدام تقنيات بنيوية، وبصرية، وكهروكيميائية. أكد تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) على الطبيعة البلورية والتكوين الناجح للقطب الكهربائي المحضَّر. كما كشفت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV–Vis)إلى جانب تحليل Tauc عن حدوث انتقال في حافة الامتصاص ضمن الوصلة غير المتجانسة، مما أدى إلى ظهور فجوة طاقة جديدة (Band Gap)تساوي 2.80إلكترون فولت(eV) ، وهو ما يسمح بتحفيزها تحت إشعاع الضوء المرئي.أظهر تحليل Mott–Schottkyتكوّن وصلة غير متجانسة من النوع p–n، مصحوبة بزيادة في تركيز ناقلات الشحنة (Charge Carriers) وتحول إيجابي في جهد النطاق المسطح (Flat-Band Potential)، مما يعزز بشكل فعال فصل الشحنات على السطح البيني.أظهرت الدراسة الكهروكيميائية أداءً فائقًا لقطب ZnS/ZnFe□O□في تفاعل إنتاج الهيدروجين (HER) في وسط قلوي، حيث سُجل جهد زائد منخفض (Overpotential) قدره 261ميلي فولت (mV) عند 10–ميلي أمبير لكل سنتيمتر مربع(−10 mA·cm^{-2}) ، وميل Tafelبلغ 122 mV·dec^{-1}، مما يدل على أن آلية التفاعل تهيمن عليها خطوة فولمر.(Volmer step) كذلك، أظهرت مطيافية الإعاقة الكهربائية (EIS) أدنى مقاومة لنقل الشحنة بلغت 2.13أوم(Ω) ، وأعلى مساحة سطحية نشطة كهروكيميائيًا (ECSA) وصلت إلى 30.25سم²(cm²) ، مما يشير إلى وجود نقل إلكتروني سريع وتوفر كبير في المواقع النشطة.كما أثبت القطب المركب مقاومة عالية واستقرارًا ممتازًا، حيث حافظ على أدائه بعد 1500دورة من اختبار LSVو 3ساعات من التشغيل المتواصل عند 100 mA·cm^{-2}–ومن الجدير بالذكر أن نشاط تفاعل HER قد تحسَّن بشكل إضافي تحت إشعاع الضوء المرئي، نتيجة لتحسُّن التوصيلية الكهربائية وكفاءة فصل الشحنات عند واجهة ZnS/ZnFe□O□. إن تكوين الوصلة غير المتجانسة p–n يساهم بفعالية في تقليل إعادة اتحاد الشحنات وخلق مواقع نشطة جديدة، مما يؤدي إلى تعزيز كبير في إنتاج الهيدروجين. تُبرز هذه النتائج الإمكانات الواعدة لهندسة الوصلات غير المتجانسة(Heterojunction Engineering) ، وتُثبت أن ZnS/ZnFe□O□يمثل محفزًا ضوئيًا وكهروكيميائيًا منخفض التكلفة، فعالًا ومستقرًا لإنتاج الهيدروجين المستدام في الوسائط القلوية.

الكلمات المفتاحية:

تفاعل إنتاج الهيدروجين(HER) ، ZnS، ZnFe□O□، وصلة غير متجانسة، التحفيز الكهروكيميائي.

CONTENTS

List of abbreviation
GENERAL INTRODUCTION 1
Reference bibliography 2

Chapter I: Review Bibliography

I.1. General concepts of semiconductors 4
I.1.1. Transparent Conductive Oxides (TCOs) 5
I.1.2. Types of semiconductors 6
I.1.2.1. Intrinsic semiconductors 6
I.1.2.2. Extrinsic semiconductors 6
A. N-type Semiconductor 6
B. P-type Semiconductor 6
I.2. n-p Junctions 6
I.2.1. Different types of junctions 6
I.2.1.1. Homojunction 6
I.2.1.2. Heterojunction 7
A. Type-I (Straddling Gap) 7
B. Type-II (Staggered Gap) 7
C. Type-III (Broken Gap) 8
D. Z-Scheme Heterojunction 8
I.3. Approaches to Synthesis 8
I.3.1 Top-down Approach 8
I.3.2. Bottom-up Approach 9
I.4. Properties of semiconductors 10
I.4.1. Electricals properties 10
I.4.1.1 Conductivity 10
I.4.1.2. Resistivity 10
I.4.1.3. Bandgap 10
I.4.2. Optical properties 11
I.5. Applications 11
I.5.1. Electrocatalysis for the Hydrogen Evolution Reaction (HER) 12
I.5.2. Photoelectrochemical Cells (PECs) 12
References Bibliography 13

Chapiter II: Experimental Section

Ⅱ.1. Properties of the Semiconductor Materials 16
Ⅱ.1.1. Zinc Sulfide (ZnS) 16
Ⅱ.1.2. Zinc Ferrite (ZnFe□O□) 17
II.2. Bath and conditions for developing deposits 18
II.3. Experimental Setup for Electrodeposition (ED) 18
II.4. Materials And Reagents 19
II.5. Substrate Preparation 19
II.6. Electrodeposition 20
II.6.1. Electrodeposition of ZnS 20
II.6.2. Electrodeposition of ZnFe□O□ 20
II.6.3. Fabrication of ZnS/ZnFe□O□ Heterojunction Electrodes 21
II.7. Mechanism of Electrodeposition 21
II.7. 1.Electrodeposition Mechanism of ZnS 21
II.7.2. Electrodeposition Mechanism of ZnFe□O□ 21
Reference 23

Chapter III: Results and Discussions

III.1. Structural analysis by X-ray diffraction (XRD) 25
III.2. Ultraviolet–Visible Spectroscopy (UV/Vis) 27
III.3. Electrochemical study 28
III.3.1. Electrocatalytic HER Performance 28
III.3.2. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements 31
III.3.3. Stability 33
III.4. Mott–Schottky Measurements (M–S) 34
III.5. Photoelectrochemical (PEC) measurements 37
III.6. Possible mechanism 39
Reference 40

Conclusion 42