Université Ferhat Abbas Sétif 1

Université Ferhat Abbas Sétif 1

People's Democratic Republic of Algeria

Ministry of Higher Education and Scientific Research

**FERHAT ABBAS - SETIF 1 UNIVERSITY**

**Faculty of Sciences**

**CHEMISTRY DEPARTEMENT**

**MASTER'S THESIS**

**SCIENCE OF MATTER**

## Specialty: Physical Chemistry

**Theme**

# Fabrication of Nanostructured Heterojunction Electrode for Photo-Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction

**Presented by:**

**Zizi Ikam**

**Rettab Maroua Nihed**

**Supervised by:**

**Dr. Belhadj Hamza**

**Members of the jury:**

**President: Pr. Azizi Amor**

**Supervisor: Dr. Belhadj Hamza**

**Co-Supervisor: Dr. Messaoudi Yazid**

**Examinator: Dr. Dehchar Charif**

**2024/2025**

## Abstract

Heterojunction nanostructures based on transition metal oxide electrodes have attracted significant attention as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER). In this work, a $CoWO_4$/ZnO nanostructure heterojunction was developed as an HER electrocatalyst. The individual components were synthesized via the co-precipitation method and subsequently integrated into a heterostructure using the ball milling technique. Compared to pristine $CoWO_4$ and ZnO, the $CoWO_4$/ZnO heterojunction demonstrated superior HER activity, requiring a low overpotential of 525.31 mV to achieve a current density of 20 mA $cm^{-2}$ in alkaline medium. This enhanced performance is attributed to the synergistic interaction between $CoWO_4$ and ZnO, resulting in a large number of exposed heterointerfaces that serve as highly abundant active sites. The heterojunction also exhibited rapid charge transfer and a high electrochemical active surface area (ECSA: 9.5 $cm^2$), along with a roughness factor of 38. These characteristics reflect a strong correlation between interfacial engineering and electrocatalytic performance. Furthermore, the $CoWO_4$/ZnO heterojunction exhibited a significantly higher photocurrent density compared to the individual ZnO and $CoWO_4$ components, indicating that heterojunction formation enhances the separation efficiency of photogenerated electron–hole pairs in HER. In addition, the band gap energy of the heterojunction was reduced, thereby improving the material's ability to absorb visible light. These outstanding features, achieved through heterojunction engineering, position the $CoWO_4$/ZnO electrocatalyst as a highly effective and promising candidate for future applications in photo-electrocatalytic hydrogen production.

**Keywords:** Electrocatalytic activity, Photo-electrocatalysis, Hydrogen Evolution Reaction (HER), Heterojunction.

## Résumé

Les nanostructures à hétérojonction basées sur des électrodes d'oxydes de métaux de transition ont suscité un vif intérêt en tant qu'électrocatalyseurs pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). Dans ce travail, une hétérojonction nanostructurée de $CoWO_4$/ZnO a été développée en tant qu'électrocatalyseur pour la HER. Les composants individuels ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation, puis intégrés dans une hétérostructure à l'aide de la technique de broyage à billes. Comparée aux matériaux $CoWO_4$ et ZnO purs, l'hétérojonction $CoWO_4$/ZnO a montré une activité HER supérieure, nécessitant une faible surtension de 525,31 mV pour atteindre une densité de courant de 20 mA·$cm^{-2}$ en milieu alcalin. Cette performance améliorée est attribuée à l'interaction interfaciale entre $CoWO_4$ et ZnO, produisant un grand nombre d'hétérointerfaces exposées servant de sites actifs abondants. L'hétérojonction a également présenté un transfert de

charge rapide et une grande surface électrochimiquement active (ECSA : 9.5 cm²), avec un facteur de rugosité de 38. Ces caractéristiques reflètent une forte corrélation entre l'ingénierie des interfaces et la performance électrocatalytique. En outre, l'hétérojonction $CoWO_4$/ZnO a affiché une densité de photocourant nettement plus élevée que celle des composants ZnO et $CoWO_4$ seuls, ce qui indique que la formation d'hétérojonction améliore l'efficacité de séparation des paires électron-trou photo-générées dans la HER. De plus, l'énergie de bande interdite de l'hétérojonction a été réduite, ce qui améliore la capacité du matériau à absorber la lumière visible. Ces caractéristiques remarquables, obtenues grâce à l'ingénierie des hétérojonctions, positionnent l'électrocatalyseur $CoWO_4$/ZnO comme un candidat très efficace et prometteur pour de futures applications dans la production d'hydrogène par photo-électrocatalyse.

**Mots-clés:** Activité électrocatalytique, Photo-électrocatalyse, Réaction d'évolution de l'hydrogène (HER), Hétérojonction.

## ملخص

لقد جذبت البنى النانوية ذات الوصلات غير المتجانسة (الهتروجونكشن) والمبنية على أقطاب أكاسيد معادن الانتقال اهتمامًا كبيرًا بوصفها محفزات كهربائية لتفاعل تحلل الماء لإنتاج الهيدروجين .(HER) في هذا العمل، تم تطوير وصلة غير متجانسة على شكل مصفوفة من هياكل نانوية $CoWO_4$/ZnO كمحفز كهربائي لتفاعل .HER تم تصنيع المكونات الفردية باستخدام طريقة الترسيب المشترك، ثم دمجها لتشكيل وصلة غير متجانسة باستخدام تقنية الطحن الكروي. مقارنةً بـ $CoWO_4$ و ZnOالنقيين، أظهرت وصلة $CoWO_4$/ZnO غير المتجانسة أداءً فائقًا في تفاعلHER ، حيث تطلبت فرق جهد منخفضًا بلغ 525.31 ميلي فولت لتحقيق كثافة تيار قدرها 20 ميلي أمبير/سم² في وسط قلوي. يُعزى هذا الأداء المحسن إلى التفاعل بين $CoWO_4$ وZnO، مما أدى إلى تكوين عدد كبير من الواجهات غير المتجانسة المكشوفة التي تعمل كمواقع نشطة بكثرة . كما أظهرت هذه الوصلة غير المتجانسة سرعة عالية في انتقال الشحنات وسطحًا نشطًا كهربائيًا كبيرًا (ECSA :9.5 cm²) إلى جانب عامل خشونة بلغ 38. تعكس هذه الخصائص ارتباطًا قويًا بين هندسة الواجهة والأداء التحفيزي الكهربائي .بالإضافة إلى ذلك، أظهرت وصلة $CoWO_4$/ZnO غير المتجانسة كثافة فوتو-تيار أعلى بشكل ملحوظ مقارنة بالمكونات الفردية ZnO و$CoWO_4$، مما يشير إلى أن تكوين الوصلة غير المتجانسة يعزز كفاءة فصل أزواج الإلكترون–الفجوة الضوئية خلال تفاعل .HER كما أن طاقة الفجوة الإلكترونية (band gap) قد انخفضت في هذه البنية، مما حسّن قدرة المادة على امتصاص الضوء المرئي .تجعل هذه الميزات المتميزة، الناتجة عن هندسة الوصلات غير المتجانسة، من المحفز الكهربائي $CoWO_4$/ZnO مرشحًا فعالًا ومبشرًا جدًا لتطبيقات مستقبلية في إنتاج الهيدروجين عبر التحفيز الكهروضوئي.

**الكلمات المفتاحية:** النشاط التحفيزي الكهربائي، التحفيز الكهروضوئي، تفاعل إنتاج الهيدروجين(HER) ، الوصلة غير المتجانس (Heterojunction).

Table of contents

Abbreviations……..i
List of figures……..ii
List of tables…….. 5
General introduction……1
References……..3
Chapter I: Literature review
I.1. Nanomaterials……4
I.1.1. General Properties of Nanomaterials……4
I.1.2. Classification of Nanomaterials by Dimensions……5
I.2. Approaches for the Synthesis of Nanomaterials……6
I.2.1. Bottom-up Approaches……7
I.2.2. Top-down Approaches……8
I.3. Characterization of Nanomaterials……8
I.4. Metal Oxide Semiconductors……9
I.4.1. Fundamental Properties of Semiconductors……9
I.4.2. The Fermi Level……10
I.4.3. Intrinsic Semiconductor……10
I.4.4. Extrinsic Semiconductors……10
I.4.5. Flat-band Potential ……11
I.4.6. Band Gap Energie ……11
I.4.7. Applications of Metal Oxides……11
I.5. Hydrogen Production……11
I.5.1. Electrocatalysis……12
I.5.1.1. Reaction Mechanism in Different Media……12
I.5.2. Photo-electrocatalysis……13
I.5.3. Electronic Band Alignment in an Electrocatalyst……14
I.5.4. The Hydrogen Evolution Reaction (HER)……15
I.6. Challenges and Strategies in Photo-electrocatalytic Hydrogen Production……16
I.7. Heterojunction of Semiconductor……17
I.7.1. Straddling Band Alignment (type I heterojunction)……18
I.7.2. Staggered Band Alignment (type II heterojunction)……18
I.7.3. Broken Band Alignment (type III)……19
References……20
Chapter Ⅱ: Experimental procedure
Ⅱ.1. Properties of ZnO and CoWO4……25
Ⅱ.1.1. Zinc Oxide (ZnO)…….. 25
Ⅱ.1.2. Cobalt Tungstate ($CoWO_4$)…….. 26
Ⅱ.2. Synthesis of CoWO4 and ZnO…….. 28
II.2.1. Co-precipitation Method……28
II.2.2. Preparation of CoWO4 and ZnO by Co-precipitation……28
II.3. Fabrication of CoWO4/ZnO Heterojunction ……32
II.3.1. Vibration Ball Mill …… ...32
II.3.2. CoWO4/ZnO Heterojunction……33
Ⅱ.4. Electrode Fabrication……34 Ⅱ.4.1. Doctor Blading Method……35
Ⅱ.4.2. Electrode Coating Procedure……35

Ⅱ.5. Experimental Setup…… 36
II.5.1. Setup Assembly……..…..36
Ⅱ.5.2. Electrochemical Cell……...37
Ⅱ.5.3. Description of Electrodes…….. 37
Ⅱ.6. Electrochemical and Photoelectrochemical Characterization……..38
References……40
Chapter Ⅲ: Results and discussion
III.1. Characterization Techniques……43
III.1.1. X-Ray Diffraction (XRD)……..43
III.1.2. UV-Visible Spectroscopy……...45
III.2. Electrochemical Characterization……46
III.2.1. Linear Sweep Voltammetry……..46
III.2.2. Tafel Measurement……47
III.2.3. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)……...48
III.2.4. Cyclic Voltammetry (CV)……49
III.2.5. Electrocatalytic Stability……51
III.2.6. Photocurrent Analysis……...52
Ⅲ.2.7. Mott–Schottky Analysis……..53
Ⅲ.2.8. Mechanism of p-n Heterojunction Formation……55
References……57
Conclusion……61