Democratic and People's Republic of Algeria Ministry

of Higher Education and Scientific Research

University Ferhat Abbas Sétif-1

Faculty of Sciences

Department of Chemistry

MASTER'S THESIS

DOMAIN: Science of matter

FILIERE: Fundamental chemistry

SPECIALTY: Chemistry-Physics

THEME

Development of electrocatalyst materials for water electrolysis based on transition elements

Presented by:

Meguellati Kaouther
Benkhaled Souhila

Supervised by:

Dr. Messaoudi. Y

Committee in charge:

President: Dr. Hamza Djamel Eddine

Examinat: Pr. Khalladi Mohamed Redha

Supervisor: Dr. Messaoudi Yazid

Promotion: 2023/2024

Abstract

Developing the efficient and low-cost electrocatalysts for overall water splitting is of the great importance for the production of H_2. The popular bi-functional catalysts usually shown good activity for one half reaction at expense of the activity for another half-reaction, thus given a moderate performance for overall water splitting. This will be followed by outlining current knowledge on the two half-cell reactions, hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER), in terms of reaction mechanisms in alkaline media. In this work, we carried out an experimental study of an electrodeposited coating of Ni-Mo on a copper substrate, were prepared by electrodeposition from an alkaline bath containing at different current t densities of 50, -100 and -150 mA/cm² and different concentrations of $(NH_4)_2SO_4$ 0.05M,0.2M and 0.5M. nano structures were created using cost-effective, versatile electrochemical deposition method, and the electrocatalytic activity of various samles for hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) were investigated in alkaline environment. In order to achieve high electrochemical active surface area (ECSA) due to the development of nanostructures on the surface, we used multiple techniques to analyse the samples different properties which showed excellent electrocatalytic activity. In order to deliver the biggest ECSA leading to the best electrocatalitic activity for the HER and OER processe, in order to do so, the alloy's morphology had to be enhanced which we were able to achievethanks to the multiple changes we made the electrochemical deposition process the stability test showed that after 4h of electrolysis at a current density of -150 mA/cm², the potential value increases slightly indicating that the obtained alloy sample had excellent electrostatic stability to say the least.

Résumé

Le développement d'électrocatalyseurs efficaces et peu coûteux pour le fractionnement global de l'eau est d'une grande importance pour la production de H_2. Les catalyseurs bi-fonctionnels populaires ont généralement montré une bonne activité pour une réaction de moitié au détriment de l'activité pour une autre demi-réaction, donnant ainsi une performance modérée pour le fractionnement global de l'eau. Ensuite, nous présenterons les connaissances actuelles sur les deux réactions demicellulaires, la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) et la réaction d'évolution de l'oxygène (OER), en termes de mécanismes de réaction dans les milieux alcalins. Dans ce travail, nous avons réalisé une étude expérimentale d'un revêtement électrodéposé de Ni-Mo sur un substrat de cuivre, préparé par électrodéposition à partir d'un bain alcalin contenant à différentes densités de courant t de 50, -100 et 150 mA/cm² et à différentes concentrations de $(NH_4)_2SO_4$ 0.05M, 0.2M et 0.5M. Des nano structures ont été créées en utilisant une méthode de dépôt électrochimique rentable et polyvalente, et l'activité électrocatalytique de divers échantillons pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) et la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) ont été étudiées dans un environnement alcalin. Afin d'obtenir une surface active électrochimique (ECSA) élevée en raison du développement de nanostructures sur la surface, nous avons utilisé plusieurs techniques pour analyser les différentes propriétés des échantillons qui ont montré une excellente activité électrocatalytique. Afin de fournir le plus grand ECSA menant à la meilleure activité électrocatalitique pour le processus HER et OER, pour ce faire, la morphologie de l'alliage doit être améliorée, ce que nous avons pu réaliser grâce aux modifications multiples que nous avons apportées au procédé de dépôt électrochimique. letest de stabilité a montré qu'après 4 h d'électrolyse à une densité de courant de -150 mA/cm², la valeur du potentiel augmente légèrement indiquant que l'échantillon d'alliage obtenu avait une excellente stabilité électrostatique.

الملخص

يعد تطوير المحفزات الكهربائية الفعالة ومنخفضة التكلفة لتقسيم المياه بشكل عام أمرًا ذا أهمية كبيرة لإنتاج H_2. عادةً ما أظهرت المحفزات ثنائية الوظيفة الشائعة نشاطًا جيداً لنصف رد فعل على حساب النشاط لنصف رد فعل آخر، وبالتالي أعطيت أداءً معتدلاً

لتقسيم الماء بشكل عام. وسيتبع ذلك تحديد المعرفة الحالية حول تفاعلين نصف الخلية، تفاعل تطور الهيدروجين (HER) وتفاعل تطور الأكسجين(OER) ، من حيث آليات التفاعل في الوسائط القلوية. في هذا العمل، أجرينا دراسة تجريبية لطلاء كهربي من-Ni Mo على ركيزة نحاسية، تم إعداده عن طريق التوسع الكهربائي من حمام قلوي يحتوي على كثافة تيار مختلفة تبلغ 50 و - 100 و - 150 مللي أمبير/سم ² وتركيزات مختلفة من $(NH_4)_2SO_4$ 0.05M,0.2M و0.5M. تم إنشاء هياكل نانوية باستخدام طريقة ترسيب كهروكيميائية فعالة من حيث التكلفة ومتعددة الاستخدامات، وتم فحص النشاط التحفيزي الكهربائي للعبوات المختلفة لتفاعل تطور الهيدروجين (HER) وتفاعل تطور الأكسجين (OER) في البيئة القلوية. من أجل تحقيق مساحة سطح كهروكيميائية نشطة عالية (ECSA) بسبب تطور الهياكل النانوية على السطح، استخدمنا تقنيات متعددة لتحليل العينات الخصائص المختلفة التي أظهرت نشاطًا ممتازًا في التحفيز الكهربائي. من أجل تقديم أكبر ECSA مما يؤدي إلى أفضل نشاط كهربي للحافز لعملية HER وOER، من أجل القيام بذلك، كان لا بد من تعزيز مورفولوجيا السبيكة التي تمكنا من تحقيق الفضل في التغييرات المتعددة التي أجريناها على عملية الترسيب الكهروكيميائي ،أظهر اختبار الثبات أنه بعد 4 ساعات من التحليل الكهربائي بكثافة حالية قدرها - 150 مللي أمبير/سم ²، تزيد القيمة المحتملة بشكل طفيف مما يشير إلى أن عينة السبيكة التي تم الحصول عليها كانت تتمتع باستقرار كهروستاتيكي ممتاز على أقل تقدير.

Contents

Liset of figures
Liset of tableaux
Liset abbreviation
General Introduction 1
Reference bibliography 3

Chapiter I: Review

I.1.1 Hydrogen as a source of energy 5
I.2 Hydrogen production 8
I.2.1 Steam methane reforming 8
I.2.2 Photocatalytic 9
I.2.3 Water splitting 9
I.3 Mechanism of the HER 10
I.4 The kinetics of the HER 11
I.5 Comparison of HER electrocatalysts 12
I.5.1 Tafel slope 14
I.5.2 Overpotential 14
I.5.3 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 15
I.5.4 Electrochemical surface area active (ECSA) 15
I.5.5 Stability 16
I.6 HER electrocatalysts 16
I.6.1. Nobel Metal 16
a. Platinum 16
b. Palladium 17
c. Ruthenium 17
I.6.2. No Nobel Metal 18
a. Metal oxides 18

b. The nitrides 18
c. Phosphides 18
d. Selenides 19
I.7 Ni-Mo alloys as electrocatalyst for HER 19
References 23

Chapiter II: Experimental Designs and Characterization Methods

II.1. Experimental device 26

II.1.1 Assembly 26

II.1.2 Preparation of Solutions and Conditions for Preparation of Deposits 26

II.2 Structural and morphological characterization techniques 27

II.2.1. Scanning electron microscopy (SEM) 27

II.2.2. X-ray diffraction (XRD) 28

II.3 Electrochemical methods 29

II.3.1 Cyclic Voltaperometry (VC) 30

II .3.2 Scanning linear voltametry (LSV) 30

II.3.3 Potentiodynamic polarization curve (Tafel curve) 31

II.3.4 Electrochemical Impedance Spectrometry (EIS) 33

Bibliographic reference

Chapiter III: Results and discussions

III.1 Conditions for the preparation of deposits 37
III.2 Characterization of Ni-Mo electrodes 37
III.2.1 Morphological characterization by scanning electron microscopy (SEM) 37
III.2.2 structural analysis by X-ray diffraction (DRX) 39
III.3 Electrocatalytic property ~~to the hydrogen evolution reaction~~of NiMo deposits 40
III.3.1 Effect of $(NH_4)_2$ SO_4 concentration 40

III.3. ~~Study of e~~Electrocatalytic property ~~to the hydrogen evolution reaction~~of NiMo deposits 40

III.3.1 1: Study ~~by linear voltameter (LSV) and polarization curve (Tafel):~~of HER performance 40

Mis en forme : Police :Non Gras, Couleur de police : Automatique, Police de script complexe :+Titres CS (Times New Roman), 12 pt, Non Gras

Mis en forme : Police :(Par défaut) Times New Roman, 12 pt, Non Gras, Non souligné, Couleur de police : Automatique, Police de script complexe :Times New Roman, 11 pt, Non Gras

Mis en forme : Police :(Par défaut) Times New Roman, 12 pt, Couleur de police : Automatique, Police de script complexe :Times New Roman, 11 pt, Non Gras, Anglais (États Unis)

Mis en forme : Table Paragraph, Gauche, Aucun(e), Interligne : Exactement 13.25 pt

Mis en forme : Police :Times New Roman, 12 pt, Police de script complexe :11 pt, Non Gras, Anglais (États Unis)

Mis en forme : Table Paragraph, Aucun(e), Interligne : Exactement 13.25 pt

Mis en forme : Police :Times New Roman, 12 pt, Police de script complexe :11 pt, Non Gras

A) Voltametric investigation 40

~~A)~~B) ~~III.3Study by e~~Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements 42

~~B)~~C) Electrochemical surface Active (ECSA) 44

~~C)~~D) Stability 45

III.3.1.2 Study of OER performance~~III.4 Study of electrocatalytic property to the oxygen evolution reaction~~ 46

A) oltametric investigation 46

B) Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements 48

III.3.2 Effect applied current density 49

III.3.2.1 Study of HER performance 49

A) Voltametric investigation 49

~~A)~~B) Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements 51

~~B)~~C) Electrochemical surface Active (ECSA) 52

III.3.2.2 Study of OER performance 53

A) Voltametric investigation 53

B) Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements 54

Reference bibliographique

Conclusion générale 60

Mis en forme : Police :Times New Roman, 12 pt, Police de script complexe :11 pt, Non Gras

Mis en forme : Table Paragraph, Justifié, Aucun(e), Retrait : Suspendu : 0.7 cm, Interligne : simple, Numéros + Niveau : 1 + Style de numérotation : A, B, C, … + Commencer à : 1 + Alignement : Gauche + Alignement : 0.75 cm + Retrait : 1.39 cm

Mis en forme : Police :12 pt, Police de script complexe :12 pt, Non Gras

Mis en forme : Police :12 pt, Non Gras, Police de script complexe :12 pt

Mis en forme : Police :12 pt, Non Gras, Police de script complexe :12 pt

Mis en forme : Police :12 pt, Non Gras, Couleur de police : Automatique, Police de script complexe :12 pt, Non Gras, Anglais (Royaume-Uni), Ligatures : Aucune

Mis en forme : Police :(Par défaut) Times New Roman, 12 pt, Couleur de police : Automatique, Police de script complexe :Times New Roman, 12 pt, Français (France), Ligatures : Aucune

Mis en forme : Police :(Par défaut) Times New Roman, 12 pt, Non Gras, Couleur de police : Automatique, Police de script complexe :Times New Roman, 12 pt, Non Gras, Anglais (Royaume-Uni)

Mis en forme : Normal, Gauche, Aucun(e), Retrait : Avant : -0.32 cm, Suspendu : 0.5 cm, Interligne : simple

Mis en forme : Police :12 pt, Non Gras, Police de script complexe :12 pt, Non Gras, Anglais (États Unis)

Mis en forme : Police :12 pt, Non Gras, Couleur de police : Automatique, Police de script complexe :+Corps CS (Arial), 12 pt, Non Gras, Anglais (États Unis)

Mis en forme : Police :12 pt, Non Gras, Couleur de police : Automatique, Police de script complexe :12 pt, Non Gras, Anglais (Royaume-Uni), Ligatures : Aucune

Mis en forme : Police :12 pt, Non Gras, Couleur de police : Automatique, Police de script complexe :12 pt, Ligatures : Aucune

Mis en forme : Police :12 pt, Non Gras, Couleur de police : Automatique, Police de script complexe :12 pt, Ligatures : Aucune

Mis en forme : Police :12 pt, Non Gras, Couleur de police : Automatique, Police de script complexe :+Corps CS (Arial), 12 pt, Non Gras, Anglais (États Unis)