

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Energie, Matériaux et Télécommunications

The Development of 3-Dimensional Superaerophobic Catalytic Electrodes for the Oxygen Evolution Reaction

Par
Somayyeh Abbasi

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en Sciences de l'Energie et des Matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury et examineur interne	Ana Tavares Professeur à l'INRS-ÉMT
Examineur externe	Elena Baranova Professeur à l'Université d'Ottawa
Examineur externe	Rodney D. L. Smith Professeur à l'Université de Waterloo
Directeur de recherche	Daniel Guay Professeur à l'INRS-ÉMT

REMERCIEMENTS

Cette thèse occupe une place significative dans ma vie, rendue possible grâce au soutien inestimable et aux encouragements de nombreuses personnes. Il est difficile d'exprimer pleinement ma gratitude envers ceux qui m'ont guidé et soutenu tout au long de mon parcours de doctorat.

Tout d'abord, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, le professeur Daniel Guay, de m'avoir donné la chance de travailler sur ce projet et pour son encadrement académique, ses encouragements et sa patience au Centre Énergie Matériaux Télécommunications de l'Institut National de la Recherche Scientifique. Ce travail n'aurait pas été possible sans ses conseils et sa motivation tout au long de mes recherches et de l'écriture. J'apprécie profondément son soutien indéfectible et ses conseils, non seulement dans mes recherches académiques mais aussi au début de mon développement professionnel.

Je tiens à remercier les professeurs Ana Tavares, Elena Baranova et Rodney Smith d'avoir été membres de mon comité de thèse et d'avoir offert leurs précieux commentaires et leur temps.

Je tiens particulièrement à remercier Christophe Chabanier et Catalin Harnagea pour leur formation et leur aide continue avec les dispositifs de caractérisation. Un merci spécial à Julie Gaudet pour ses sessions de formation, son enthousiasme et sa présence dans nos laboratoires pour assurer le fonctionnement régulier et sûr des installations. Je tiens à exprimer ma gratitude envers les professeurs Andreas Ruediger et Mohamedi Mohamed pour leurs cours et présentations inspirants.

Je voudrais également remercier tous les membres du groupe. Je suis profondément honoré de faire partie d'un groupe aussi amusant, travailleur et inspirant. Je remercie particulièrement le Dr Minghui Hao de m'avoir formé pour initier mes recherches et de m'avoir aidé à adapter les données d'impédance. Des remerciements spéciaux sont également adressés à mes amis de l'INRS, Mohsen Fakourihassanabadi, Saeed Mohammadkhani, ainsi qu'à Diwakar Kashyap, pour leur soutien et leurs conseils utiles au début de mes études, et pour avoir fait du laboratoire un endroit convivial pour travailler.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude envers mes parents. Les mots ne peuvent pas suffire à exprimer ma reconnaissance pour leur amour inconditionnel, leurs encouragements constants et l'attitude de ne jamais abandonner que ma mère et mon père m'ont inculquée tout au long de ma vie.

Enfin, je tiens à exprimer tous mes remerciements à Mohsen, la personne spéciale dans ma vie. Il a été une source constante de soutien, à mes côtés à chaque étape, même pendant les périodes où nous étions, et sommes toujours, séparés par des kilomètres de nos amis et de notre famille. Merci pour votre foi inébranlable en moi, votre soutien constant et votre amour. Les mots ne suffisent pas à exprimer ma gratitude de vous avoir dans ma vie.

RÉSUMÉ

L'électrolyse de l'eau offre une solution prometteuse pour le stockage d'énergie tout en contribuant à la lutte contre le changement climatique en réduisant la dépendance aux combustibles fossiles en diminution constante. Ce processus comprend la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) et la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). Malheureusement, la réaction anodique est caractérisée par une cinétique lente, posant un défi à une électrolyse de l'eau efficace. Pour améliorer leurs performances, des électrocatalyseurs à base de Ni ont été étudiés en tant qu'alternatives aux catalyseurs de métaux nobles tels que l'oxyde d'iridium (IrO_2) et l'oxyde de ruthénium (RuO_2) en raison de leur abondance et de leur résistance à la corrosion dans des environnements alcalins. Cependant, le nickel en lui-même ne fournit pas un électrocatalyseur OER efficace ; des modifications de surface deviennent donc essentielles pour surmonter cet obstacle.

La formation et le détachement des bulles de gaz (O_2) de la surface de l'électrode posent un défi significatif. De plus, l'instabilité des électrocatalyseurs existants peut entraîner leur dégradation sous des densités de courant opérationnelles. Ces facteurs contribuent à des exigences élevées en termes d'apport énergétique. Ainsi, cette thèse vise à développer des catalyseurs OER économiques, durables et efficaces. Cet objectif a été atteint par un processus en deux étapes : la conception d'un support micro/nano-ingénié aux propriétés superaérophobes pour atténuer l'effet des bulles, suivi de la catalyse avec des couches de nanofeuillets de NiCo LDH et de NiFe LDH, le tout avec un contrôle précis des paramètres de dépôt.

Au cours du premier projet, des électrodes en squelette de Ni en 3D aux propriétés superaérophobes ont été fabriquées par électrodéposition et gabarit dynamique de bulles d'hydrogène. Elles ont ensuite été modifiées via l'électrodéposition de NiCo LDH. Les NiCo LDH ont été déposés sous forme de nanofeuillets verticalement alignés dans la structure poreuse du squelette 3D, réalisée en ajustant la densité de courant de dépôt. Les variations dans la densité de courant de dépôt ont influencé la composition de la couche LDH. La densité de courant de dépôt optimale, maximisant l'activité catalytique, a été déterminée. Cette modification optimale avec NiCo LDH a multiplié par dix la surface électrochimiquement active, réduit l'adhérence des bulles d'air, entraînant ainsi en un surpotentiel stable de 340 mV à 250 mA cm^{-2} pendant 56 heures d'électrolyse, et a présenté une pente de Tafel de 40 mV déc^{-1} .

La même méthode utilisée pour les NiCo LDHs a également été utilisée pour déposer des NiFe-LDHs nanostructurés sur une structure tridimensionnelle en nickel. La densité de courant de dépôt optimale pour maximiser la performance OER a été déterminée. Les NiFe LDHs déposés de manière optimale ont présenté une performance OER exceptionnelle avec des surpotentiel de 218 mV et 239 mV à 10 et 250 mA cm^{-2} , respectivement. Cette activité catalytique remarquable en fait l'un des catalyseurs OER à base de Ni les plus efficaces à ce jour, idéal pour des applications pratiques dans les électrolyseurs. Cependant,

l'activité électrocatalytique remarquable du NiFe LDH est compromise par la formation de phases moins actives pour l'OER pendant la formation du LDH. L'étude vise à optimiser la technique de dépôt, en éliminant le matériau moins actif sans compromettre les performances globales du NiFe LDH, grâce à une technique de calibration d'électrocatalyseur conçue pour évaluer la stabilité des électrocatalyseurs.

Le dernier chapitre de cette étude se concentre sur le développement d'électrodes en 3D à base de Ni utilisant les techniques de dépôt par pulvérisation induite par onde de choc (SWIS) et de pulvérisation à froid (CS). Parmi les revêtements préparés, une augmentation de la porosité allant jusqu'à 41 % a été obtenue grâce au dépôt CS de poudre de Ni-Al, suivi de la lixiviation de l'aluminium. Cette approche a abouti à une surface superaérophobe et à une amélioration notable de la surface électrochimiquement active de l'électrode. De plus, cette électrode a présenté un surpotentiel de 330 mV à 100 mA cm⁻², la rendant plus efficace que les électrodes conventionnelles en mousse de Ni et en plaque de Ni.

Mots-clés : Électrolyse alcaline de l'eau ; électrode poreuse en 3D ; superaérophobe ; électrocatalyseurs ; évolution de l'oxygène ; hydroxydes doubles lamellaires, activation, pulvérisation à froid, pulvérisation induite par onde de choc.

ABSTRACT

Water electrolysis offers a promising solution for energy storage while addressing climate change by reducing the dependence on ever-diminishing fossil fuels. This process includes oxygen evolution reaction (OER) and hydrogen evolution reaction (HER). The anodic reaction, unfortunately, is characterized by slow kinetics, presenting a challenge to efficient water electrolysis. To enhance their performance, Ni-based electrocatalysts have been investigated as alternatives to noble metal catalysts such as iridium oxide (IrO_2) and ruthenium oxide (RuO_2) due to their abundance and corrosion resistance in alkaline environments. However, nickel by itself does not provide an efficient OER electrocatalyst; surface modifications thus become essential for overcoming this hurdle.

The formation and the detachment of gas bubbles (O_2) from the electrode surface pose a significant challenge. Furthermore, the instability of the existing electrocatalysts can lead to their degradation under operational current densities. These factors contribute to high energy input requirements. Thus, this thesis aims to develop cost-effective, durable, and efficient OER catalysts. This goal was achieved through a two-step process: designing micro/nano-engineered support with superaerophobic properties to mitigate the bubble effect, and subsequent catalyzing with NiCo LDH and NiFe LDH nanosheet layers, all with precise control of deposition parameters.

During the first project, 3D Ni skeleton electrodes with superaerophobic properties were fabricated through electrodeposition and dynamic hydrogen bubble templating. They were then modified via NiCo LDH electrodeposition. NiCo LDHs were deposited in the form of vertically aligned nanosheets throughout the porous structure of the 3D skeleton, achieved by adjusting the deposition current density. Variations in the deposition current influenced the composition of the LDH layer. The optimal deposition current density, which maximized catalytic activity, was determined. This optimal modification with NiCo LDH enhanced the electrochemically active surface area tenfold, lowered air bubble adhesion, therefore resulting in a stable overpotential of 340 mV at 250 mA cm^{-2} during 56 hours of electrolysis, and exhibited a Tafel slope of 40 mV dec^{-1} .

The same method used for NiCo LDHs was also utilized to deposit nanostructured NiFe LDHs on a 3D Ni skeleton. The optimal deposition current density for maximizing OER performance was determined. Optimally deposited NiFe LDH exhibited exceptional OER performance with overpotentials of 218 mV and 239 mV at 10 and 250 mA cm^{-2} , respectively. This remarkable catalyst activity renders it one of the most efficient Ni-based OER catalysts to date, ideal for practical applications in electrolyzers. However, the remarkable electrocatalytic activity of NiFe LDH is compromised by the formation of less OER-active phases during LDH formation. The study aims to optimize the deposition technique, removing less active

material without compromising overall NiFe LDH performance, through an electrocatalyst calibration technique designed to assess the stability of electrocatalysts.

The last chapter of this study focuses on developing Ni-based 3D electrode skeletons using shockwave-induced spray (SWIS) and cold spray (CS) deposition techniques. Among the prepared coatings, an increase in porosity of up to 41% was achieved through the CS deposition of Ni-Al powder, followed by aluminum leaching. This approach resulted in a superaerophobic surface and a noticeable improvement of the electrochemically active surface area of the electrode. Moreover, this electrode achieved an overpotential of 330 mV at 100 mA cm⁻², making it more efficient than conventional Ni foam and Ni plate electrodes.

Keywords: Alkaline water electrolysis; 3D porous electrode; Super-aerophobic; Electrocatalysts; Oxygen evolution; Layered double hydroxides; Cold spray; Shock-wave induced spray.

SOMMAIRE RÉCAPITULATIF

1.1 Contexte

En raison des progrès technologiques et d'une population mondiale croissante, le taux de consommation d'énergie mondiale devrait doubler, atteignant environ 27 TW/an d'ici 2050. Actuellement, les combustibles fossiles contribuent de manière significative, soit 66 %, à la consommation mondiale totale d'énergie. Cependant, l'épuisement imminent de ces ressources, ainsi que des défis environnementaux tels que la pollution de l'air et le réchauffement climatique, présente d'importantes difficultés technologiques. En réponse à ces défis, le système énergétique mondial est contraint de subir une transformation significative, passant d'une dépendance importante aux combustibles fossiles à un paradigme énergétique efficace et renouvelable sans émission de carbone.

L'énergie solaire, en tant que ressource énergétique la plus abondante, propre et renouvelable sur Terre, se présente comme une source d'énergie durable pour le monde entier. L'énergie solaire est la plus grande source intermittente d'énergie renouvelable, avec environ 1.2×10^{11} MJ/s atteignant la surface de la Terre, suivi de l'énergie éolienne d'environ 1.7 MJ m^{-2} dans l'hémisphère sud de 1979 à 2010. Les projections indiquent que l'énergie éolienne et solaire constituera la majorité de la capacité de production, contribuant à environ 60 % de toute la production d'électricité d'ici 2050. Par conséquent, la part des énergies renouvelables dans la satisfaction des besoins énergétiques mondiaux devrait passer de 18 % actuellement à 65 % d'ici 2050.

À mesure que notre dépendance à des sources d'énergie durables, mais intermittentes augmente, la conversion et le stockage d'énergie électrochimiques émergent comme des voies prometteuses pour atteindre une utilisation de l'énergie respectueuse de l'environnement et très efficace. La liaison chimique se distingue comme une méthode cruciale pour stocker efficacement l'énergie.

Parmi les différents carburants chimiques, l'hydrogène offre des avantages attrayants, tels que son respect de l'environnement et une densité énergétique massique 3 à 4 fois plus élevée que celle d'autres carburants. La technologie de la dissociation de l'eau est une méthode séduisante pour la production durable d'hydrogène. Elle implique la production d'oxygène à l'anode et la génération d'hydrogène à la cathode, en utilisant une énergie externe. Elle a suscité beaucoup d'attention, car elle est respectueuse de l'environnement et a le potentiel d'une production à grande échelle. Cependant, le coût de l'hydrogène produit par électrolyse de l'eau à l'aide d'énergies renouvelables est élevé. Cela peut être atténué par une baisse du prix de l'électricité provenant des énergies renouvelables, comme cela a été observé au cours de la dernière décennie.

À ce jour, divers systèmes d'électrolyse de l'eau ont été proposés et développés. Parmi eux, l'électrolyse de l'eau alcaline constitue de loin le taux de production le plus élevé et le coût de production le plus bas, faisant de cette technique la norme actuelle pour les systèmes industriels d'électrolyse de l'eau. Cependant, il subsiste des défis majeurs dans ce domaine, notamment la réduction du coût en capital des cellules d'électrolyse produisant de l'hydrogène et l'augmentation des performances de l'électrolyseur. De plus, ces dernières années, l'électrolyse de l'eau à membrane échangeuse d'anions (AEMWE) a suscité un intérêt croissant, bien qu'elle en soit encore à un stade précoce de développement.

Pour atteindre une efficacité élevée dans l'évolution de l'hydrogène, la tension cellulaire nécessaire pour alimenter l'ensemble du système d'électrolyse doit être réduite. La haute tension de l'électrolyse de l'eau par voie électrochimique est principalement causée par le surpotentiel des deux réactions d'évolution des gaz, à savoir la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) à la cathode et la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) à l'anode. En général, l'OER est thermodynamiquement et cinétiquement moins favorable que l'HER, ce qui pose d'importantes limitations à l'efficacité globale de la division de l'eau. Pour résoudre cette problématique, la conception rationnelle du catalyseur est essentielle. En d'autres termes, l'application pratique de ces techniques d'énergie propre nécessite des électrocatalyseurs OER actifs et durables. L'IrO₂ et le RuO₂ sont largement reconnus comme des électrocatalyseurs de référence pour l'OER en raison de leur haute activité électrocatalytique en solutions alcalines. Cependant, leur coût élevé, leur rareté et leur faible stabilité à long terme en milieux alcalins rendent leur application industrielle problématique. Pour remédier à cela, des efforts considérables ont été consacrés au remplacement des catalyseurs à base de métaux nobles par des alternatives plus économiques. Par exemple, des succès notables ont été obtenus avec des électrocatalyseurs OER à base de métaux de transition, notamment Ni, Co et Fe. Ces alternatives sont ingénieuses, économiques, résistantes à la corrosion et présentent une bonne activité en milieu alcalin.

Parmi les électrocatalyseurs à base de métaux de transition rapportés dans des conditions alcalines, les hydroxydes doubles lamellaires (LDHs) bimétalliques et leurs dérivés (hydroxydes métalliques, oxyhydroxydes) se sont révélés prometteurs en tant qu'électrocatalyseurs OER, tant sur le plan académique qu'industriel. Cela est attribué à leur disponibilité, à leur abondance, à leur contrôlabilité structurale, à leur faible coût et à leur activité intrinsèque appropriée. En général, les LDH présentent des structures lamellaires bidimensionnelles, et cette structure lamellaire spécifique et cette structure électronique unique confèrent aux LDH une surface spécifique favorable et une activité catalytique. De plus, l'effet synergique du double métal de transition dans les LDH est démontré pour améliorer l'activité catalytique par rapport aux hydroxydes métalliques simples. Cependant, la performance électrocatalytique des LDH peut être optimisée davantage en modifiant leur composition chimique (activité intrinsèque) et leur microstructure de surface (nombre de sites actifs). Par conséquent, les chercheurs sont encouragés à explorer de nouvelles méthodes de synthèse pour obtenir une activité catalytique OER améliorée dans les électrocatalyseurs.

Selon l'examen de la littérature, les électrocatalyseurs NiCo et NiFe LDH figurent parmi les bimétaux les plus largement étudiés. Les ratios Ni:Fe et Ni:Co sont cruciaux pour réguler l'activité et la stabilité de l'OER, en particulier dans le cas du NiFe LDH. Un ratio Ni/Fe dépassant 2:1 dans le NiFe LDH conduit au dépôt de phases FeOxHy moins actives, réduisant ainsi l'activité de l'OER. Ajuster finement les propriétés du catalyseur, en particulier la composition chimique, est vital pour les applications pratiques. Cependant, des études approfondies sur les performances du catalyseur dans des conditions sévères d'OER font défaut, malgré les efforts visant à améliorer l'activité de l'OER. Remédier à ces problèmes, ainsi qu'à la faible conductivité des LDH, est crucial pour faire progresser la viabilité pratique des électrocatalyseurs NiFe LDH. Cette étude introduit une technique d'électrodéposition contrôlable sur un squelette conducteur poreux en 3D pour améliorer l'activité catalytique intrinsèque et atténuer les problèmes mentionnés.

Il existe une barrière d'énergie supplémentaire dans l'électrolyse de l'eau connue sous le nom d'effet "bulle". À des densités de courant élevées ($j \geq 100 \text{ mA cm}^{-2}$), des défis surviennent en raison de l'adhérence et du détachement des bulles de gaz oxygène (O_2), qui s'éloignent de la surface de l'électrode. La formation de bulles d'oxygène près de la surface de l'électrode entraîne une diminution nette des sites actifs disponibles sur le catalyseur. De plus, la coalescence des bulles près de la surface de l'électrode peut entraîner d'importantes chutes ohmiques (R) en raison de la formation de couches de gaz non conductrices. Minimiser les effets des bulles est crucial pour réduire la barrière énergétique et améliorer l'efficacité globale de l'électrolyse.

Des rapports récents suggèrent que l'ingénierie micro/nano de la surface de l'électrode peut être efficace à cette fin. Cette approche réduit la force d'adhérence entre la surface de l'électrode et les bulles, augmentant ainsi le taux de séparation des bulles et diminuant leur temps de résidence et leur taille. Par conséquent, cela diminue la résistance de la solution associée à la présence de bulles de gaz. Les surfaces nano-ingéniées qui présentent un angle de contact de bulle supérieur à 150° sont classées comme des surfaces supraérophobes.

De plus, une structure poreuse avec une grande surface est indispensable pour améliorer l'électrocatalyse de l'oxygène. Cela est dû au fait que les réactions d'OER se produisent à la surface du matériau, où se trouvent les sites actifs. Par conséquent, une grande surface signifie un nombre accru de sites catalytiquement actifs, améliorant la cinétique de la réaction. De plus, l'architecture poreuse facilite la diffusion des molécules de gaz d'oxygène pendant l'électrocatalyse, améliorant le transport de masse des réactifs et réduisant les surpotentiels pour les polarisations OER. Cela se traduit finalement par une amélioration des activités électrocatalytiques. De plus, la stabilité électrochimique est une propriété fondamentale pour la conception rationnelle des électrocatalyseurs. La structure poreuse en 3D doit donc posséder un cadre robuste capable de résister à l'environnement fortement oxydant de l'OER.

La structure poreuse ouverte trouve une autre application dans la couche de transport poreuse (PTL) de l'électrolyse de l'eau à membrane d'échange d'anions (AEMWE). Cette couche joue un rôle crucial en établissant des connexions électriques entre les assemblages d'électrodes à membrane (MEAs) et les plaques bipolaires, facilitant le transport des molécules d'eau vers les sites de réaction et permettant l'évacuation des produits gazeux (O_2 et H_2) de la couche catalytique. Il est essentiel que la PTL soit construite à partir d'un matériau électroconducteur pour assurer un transport efficace des électrons vers les sites électrocatalytiques. De plus, la structure poreuse de la PTL est essentielle pour acheminer efficacement les réactifs vers la couche catalytique et éliminer les produits gazeux des sites catalytiques.

À des densités de courant élevées, la formation et l'accumulation de bulles de gaz peuvent obstruer la structure poreuse, empêchant l'électrolyte d'atteindre les sites actifs. Cela entraîne une chute ohmique significative et contribue à la surpotentiel de transfert de masse. Par conséquent, la conception d'une PTL poreuse avec une porosité, une taille de pore et une connectivité optimisée de pore est cruciale pour réduire la résistance au transfert de masse. Augmenter la porosité de la PTL devrait faciliter l'élimination rapide des bulles et minimiser les pertes ohmiques et de diffusion. Cependant, maintenir une interface optimale triphasée gaz/liquide/solide est essentiel pour maximiser l'utilisation du catalyseur, car la PTL sert de substrat pour la couche catalytique dans la préparation des électrodes AEMWE.

La mousse de nickel est de plus en plus reconnue pour améliorer les performances de l'AEMWE en raison de son abondance, de son coût abordable, de sa stabilité dans des environnements alcalins et de sa bonne conductivité électrique. Cependant, le coût plus élevé et le processus de fabrication complexe, impliquant diverses techniques de dépôt et plusieurs étapes, incitent à simplifier tout en maintenant les propriétés souhaitées.

Dans l'ensemble, à ce jour, différentes surfaces supraaérophobes avec une conception d'ingénierie nano ont été préparées, telles que Ni_{DHBT} . Cependant, leur activité électrocatalytique n'est pas comparable à celle des catalyseurs OER de référence (IrO_2 et RuO_2). D'autre part, de nombreux électrocatalyseurs OER offrant des performances supérieures à celles de l' IrO_2 et du RuO_2 ont été développés, tels que le NiFe LDH. Cependant, parvenir à une préparation uniforme des catalyseurs NiFe LDH présente un défi, entraînant des problèmes de stabilité qui restent une préoccupation majeure pour leur application extensive à grande échelle. Dans ce contexte, il est crucial de fabriquer des électrodes catalytiques avec une conception de structure micro/nano en 3D, en utilisant des techniques de dépôt appropriées pour appliquer une couche catalytique uniforme et accélérer la réaction OER. Ce processus améliore la stabilité des électrodes catalytiques, améliore les performances de l'électrolyseur et réduit le coût global de la cellule d'électrolyse produisant de l'hydrogène.

La projection à froid (CS) et la pulvérisation induite par onde de choc (SWIS) sont des techniques potentielles pour la production de structures poreuses en nickel en 3D. Tant CS que SWIS sont des techniques de dépôt en phase solide qui reposent sur l'énergie cinétique des particules de poudre pour former un revêtement. Dans CS, les particules de poudre sont accélérées dans une buse convergente/divergente par un gaz comprimé chauffé (généralement de l'hélium, de l'azote ou de l'air), tandis que dans SWIS, une onde de choc en mouvement, générée par l'ouverture et la fermeture d'une vanne, est utilisée pour accélérer les particules de poudre. En général, les paramètres de fonctionnement dans CS entraînent des vitesses de particules plus élevées, mais une température de particules plus basse par rapport à la technique SWIS. Par conséquent, les particules de poudre subissent un plus grand degré de déformation dans CS que dans SWIS, et en tant que telles, les revêtements CS sont généralement plus denses que les revêtements SWIS, et un choix judicieux des paramètres de pulvérisation donne des revêtements avec une porosité différente. À ce jour, une variété de matériaux a été déposée avec succès avec les deux techniques, y compris des métaux, des cermets, des céramiques et des polymères.

La technique de gabarit dynamique par bulles d'hydrogène (DHBT) est une autre approche rapide et évolutive pour créer des micro/nanostructures poreuses hiérarchiques en 3D dans des conditions ambiantes. Cette méthode utilise l'hydrogène gazeux in situ comme un modèle souple pour réduire simultanément les ions métalliques. En essence, elle combine l'induction de la réaction d'évolution de l'hydrogène avec un potentiel ou un courant appliqué substantiel lors de l'électrodéposition métallique, conduisant au développement d'un cadre poreux avec une surface significativement élevée. Le processus implique la nucléation du gaz H_2 , la croissance in situ des bulles, et leur détachement ultérieur de la surface. La morphologie des pores est influencée par des facteurs tels que la concentration en ions H^+ , le matériau du substrat, et la présence de tensioactifs et d'additifs.

Pour la préparation de matériaux LDH bimétalliques, plusieurs stratégies de synthèse ont été rapportées, y compris les méthodes hydro/solvothermique, de dépôt en phase vapeur, et sol-gel. Cependant, le manque de contrôle précis sur la composition chimique et le taux de croissance des LDH dans ces méthodes entrave leur application ultérieure. D'autre part, dans certains cas, la formation de LDH pulvérulent nécessite l'introduction d'un liant non conducteur pour les fixer au substrat conducteur. Par conséquent, une méthode de synthèse alternative est nécessaire pour résoudre ces problèmes. L'électrodéposition a été considérée comme une méthode à fort potentiel pour préparer des électrocatalyseurs autoportés, où la couche catalytique peut être solidement fixée au substrat conducteur. Dans cette méthode, l'épaisseur, la cristallinité et la composition chimique des LDH peuvent être contrôlés en modifiant les paramètres de dépôt. De plus, l'électrodéposition est économiquement abordable et, plus importante encore, est principalement une réaction de surface, la rendant adaptée à l'ingénierie des interfaces, en particulier pour les électrocatalyseurs OER. En raison de ces avantages, la méthode

d'électrodéposition a suscité une attention sans précédent pour la synthèse d'électrocatalyseurs à base de LDH.

1.2 Objectif et portée

L'accent de cette thèse est le développement d'électrocatalyseurs 3D autoportants à base de Ni supraaérophobe pour une réaction OER hautement efficace et stable en milieu alcalin. Pour atteindre cet objectif, nous poursuivrons les sous-objectifs suivants :

I) Au cours de la première étape, la préparation de différents squelettes d'électrode 3D stables en Ni métallique avec des surfaces micro/nanostructurées optimisées (superaérophobes) est réalisée en utilisant la méthode d'électrodéposition. Ces électrodes sont conçues pour surmonter l'effet négatif des bulles de gaz dans l'électrolyse de l'eau alcaline.

II) Dans la deuxième étape, les squelettes en 3D de Ni sont catalysés pour l'OER par l'électrodéposition de LDH bimétalliques, tels que NiCo et NiFe, afin d'améliorer l'activité catalytique intrinsèque. Pour accélérer l'évolution de l'O₂ et améliorer la stabilité des LDH synthétisés, la composition et la morphologie de surface du LDH catalysant sont ajustées avec précision en appliquant différentes densités de courant d'électrodéposition. L'augmentation de l'activité catalytique dans les LDH bimétalliques est en partie obtenue grâce à la formation d'une hétérostructure composite hiérarchique.

III) L'effet de la couche catalytique électrodéposée sur le squelette en 3D de Ni envers l'OER est étudié. De plus, la stabilité de l'électrode optimale synthétisée, en particulier les NiFe LDH, est examinée de manière approfondie.

IV) Les techniques de dépôt SWIS et CS sont utilisées pour le développement de PTL conducteur à grande échelle afin d'améliorer les performances OER dans l'AEMWE.

Pour atteindre ces objectifs, trois projets sont mis en œuvre :

I) Fabrication d'une nouvelle structure de support supraaérophobe pour les électrocatalyseurs en hydroxyde double lamellaire NiCo pour la réaction d'évolution de l'oxygène ;

II) Déverrouillage d'une division de l'eau à haute performance grâce à l'étalonnage in situ des catalyseurs OER NiFe-LDH optimal ;

III) Électrodes poreuses 3D en Ni à haute performance pour la réaction d'évolution de l'oxygène.

1.3 Réalisation du premier projet

1.3.1 Résumé de la synthèse des NiCo LDH sur 3D Ni

Dans la première étape, un revêtement 3D en Ni hautement poreux a été déposé sur des substrats en Ni par électrodéposition galvanostatique dans une solution aqueuse de 0.1 M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 2 M de NH_4Cl . Les substrats 3D en Ni résultants présentaient une structure primaire en nid d'abeille et une structure secondaire de type chou-fleur après 420 secondes d'électrodéposition. Ces électrodes ont été rincées et séchées, désignées comme substrats 3D en Ni. Par la suite, des hydroxydes doubles lamellaires NiCo (LDHs) ont été synthétisés sur le substrat 3D en Ni en appliquant un courant cathodique pendant 10 minutes, avec des densités de courant variant de -1 à -4 mA cm^{-2} . Les électrodes synthétisées, désignées comme NiCo-LDH-3D Ni-X, où X représente la densité de courant appliquée, ont été rincées et séchées. Pour comparaison, des LDHs NiCo ont également été synthétisés sur des plaques de Ni (LDHs NiCo-Ni Plate X) avec des densités de courant limitées de 1 à 2 mA cm^{-2} pendant 10 minutes. De plus, des LDHs Ni purs et des LDHs Co purs ont été déposés sur des plaques de Ni à une densité de courant de -2 mA cm^{-2} pendant 10 minutes. Dans le travail actuel, une méthode de précipitation résultant d'un changement de pH a été utilisée pour déposer des matériaux NiCo LDH dans toute la structure poreuse d'une électrode squelette 3D en Ni préformée. Dans une solution contenant des sels de nitrate de Ni et de Co en tant que précurseurs, l'application d'un courant négatif entraîne la réduction des ions nitrate et des molécules d'eau, ce qui résulte en la génération d'ions hydroxyle à l'interface électrode-électrolyte, selon les réactions 3.1 et 3.2. Ces ions hydroxyle entraînent une augmentation abrupte du pH, provoquant la précipitation chimique des NiCo LDH selon la réaction 3.3.

1.3.2 Caractérisation physique des échantillons

La morphologie de surface des échantillons a été analysée à l'aide de la microscopie électronique à balayage haute résolution (HR-SEM, Tescan Lyra 3). La composition chimique a été déterminée à l'aide de la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) (VEGA3 TESCAN). La structure cristallographique a été examinée à l'aide de la diffraction des rayons X (XRD, Panalytical X-Pert PRO MRD) avec un tube en cuivre. Les données de diffraction des rayons X ont été collectées de $2\theta = 10$ à 90° , avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 0.5 s par étape. Pour évaluer l'hydrophobicité des électrodes, des mesures d'angle de contact de bulles d'air captives ont été effectuées. Une bulle d'air de 5 μL a été placée sur la surface de l'électrode, et des images ont été capturées à l'aide d'une caméra CCD Panasonic (modèle GP-MF552). Les angles de contact statiques ont été mesurés à l'aide du logiciel Image J avec le "plug-in Drop Snake". Des mesures d'angle de contact dynamiques ont également été réalisées en inclinant le porte-échantillon jusqu'à ce que la bulle d'air commence à se déplacer. Les angles de contact

avant (θ_{adv}) et arrière (θ_{red}) ont été mesurés. De plus, le rayon de la bulle (R), l'étendue de son contact avec l'électrode (w) ont été déterminés à l'aide du logiciel Image J.

Les mesures de spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS) ont été réalisées à l'aide d'une source d'aluminium ($K\alpha = 1486.6$ eV) (équipement PHI Quantes). Les spectres ont été ajustés par CasaXPS en utilisant un fond de type Shirley linéaire pour englober les pics. Les ajustements ont été effectués avec un profil Gauss/Lorentz avec un ratio de 70% à 30%. Le carbone adventice a été utilisé pour l'étalonnage en fixant le pic C 1s à 284.6 eV.

1.3.3 Analyse électrochimique

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Solartron 1287 dans une cellule électrochimique à un compartiment. L'électrolyte utilisé était de la KOH 1 M (de haute pureté, Fisher Chemical, qualité réactif ACS, 99,99% (base métallique)), saturé d'Ar avant utilisation. Une électrode de référence SCE a été utilisée, et le potentiel de l'électrode a été converti à l'échelle de l'électrode réversible à l'hydrogène (RHE) à l'aide d'une formule de conversion. L'électrode de contre-électrode utilisée était Pt.

Les échantillons ont été immergés, et le potentiel de circuit ouvert a été surveillé pendant 10 minutes. Des voltammogrammes cycliques (CV) ont été enregistrés entre 0.40 et 1.60 V à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} jusqu'à l'obtention de caractéristiques potentiodynamiques stables. Un dernier CV a été enregistré à 5 mV s^{-1} dans la même fenêtre de potentiel. Les surpotentiels pour l'OER ont été déterminés par chronopotentiométrie à 10 mA cm^{-2} et 250 mA cm^{-2} pendant 1 heure à température ambiante dans une KOH 1 M.

Les tracés de Tafel ont été obtenus en réalisant des mesures potentiostatiques progressives. La surpotentiel corrigée par iR a été calculée en moyennant les données enregistrées au cours des 60 dernières secondes de chaque mesure. Des tests d'électrolyse à long terme ont été réalisés en mesurant la surpotentiel à une densité de courant fixe de 250 mA cm^{-2} pendant 56 heures dans une KOH 1 M.

La chute ohmique a été mesurée à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), et une correction de chute ohmique a été appliquée aux valeurs de potentiel. Les mesures EIS ont été réalisées entre 0.01 Hz et 200 kHz à l'aide d'un analyseur FRA (Solartron 1255B) après 600 secondes de polarisation. Les données ont été ajustées à l'aide d'un modèle de ligne de transmission (TLM) et de l'équation de Levie.

1.3.4 Résultats et discussion

Les micrographies de microscopie électronique à balayage haute résolution (HR-SEM) des plaques de nickel et du squelette de nickel 3D poreux avant et après le dépôt de NiCo-LDH sont présentées dans la

Figure 3-1. Les micrographies HR-SEM de la plaque de nickel dans la Figure (3-1a, b, c) montrent que la surface du substrat était dense, avec quelques rayures directionnelles provenant de l'étape de préparation de l'échantillon. En revanche, le dépôt à haute densité de courant du squelette de nickel 3D conduit à la formation de dépôts dendritiques (Fig. 3-1d, e, f) avec une structure primaire en forme de nid d'abeille et une structure secondaire en forme de chou-fleur. Des pores de taille micrométrique ont été observés, avec des diamètres de pores variant entre 10 et 30 μm . Les parois entourant les pores présentaient une structure en forme de chou-fleur semi-sphérique très poreuse. Les pores s'étendaient de la surface du squelette de nickel 3D jusqu'à la plaque de nickel sous-jacente.

La Figure 3-1g illustre la structure de l'échantillon NiCo-LDH-3D Ni-3. À ce grossissement, la morphologie de NiCo-LDH-3D Ni-3 semble similaire à celle du substrat de squelette de nickel 3D. Cependant, des micrographies à plus fort grossissement prises à la fois à l'extérieur (Fig. 3.1h et 3.1i) et à l'intérieur des pores de 3D Ni (Figure 3-1j et 3-1k) révèlent que le dépôt de NiCo-LDH se compose de nanofeuillets lamellaires (Figure 3-1i et 3-1k). Ces nanofeuillets ont une épaisseur de l'ordre du nanomètre et sont disposés en un réseau interconnecté avec des pores de 100 à 200 nm de diamètre. Les micrographies HR-SEM de la Figure 3-1 démontrent que le NiCo-LDH peut être déposé à la surface et à l'intérieur de la structure poreuse des électrodes de nickel 3D.

L'étude a réalisé des mesures d'angle de contact avec l'air sur divers échantillons. L'angle de contact de la bulle d'air captive est passé de 94° pour la plaque de nickel à 150° pour le squelette de nickel 3D poreux (Figure 3-2). Avec le dépôt de NiCo LDHs sur un squelette de nickel 3D, l'angle de contact de la bulle d'air a augmenté pour atteindre 166° . La force d'adhérence d'une bulle d'air a été évaluée en enregistrant l'hystérésis de l'angle de contact formé lors du déplacement sur une surface inclinée. La force d'adhérence (F_{adh}) est donnée par l'équation $F_{adh} = k w \gamma_{lv} (\cos \theta_{adv} - \cos \theta_{rec})$, où k est le facteur de force rétentive, w est la longueur de la ligne de contact, γ_{lv} est l'énergie de surface liquide-vapeur, et θ_{adv} et θ_{rec} sont les angles de contact avant et après, respectivement. Les valeurs expérimentales de w , θ_{adv} et θ_{rec} pour des bulles de gaz de 5 μl sur des surfaces inclinées sont fournies dans le Tableau 3.2. La valeur de k n'a pas été déterminée expérimentalement, mais peut varier de 1 à π en fonction de la forme de la bulle d'air et de la mouillabilité de la surface. Pour les surfaces avec une grande hystérésis de l'angle de contact, comme la plaque de nickel, $\pi/2 < k < 2$, tandis que pour les surfaces avec une petite hystérésis de l'angle de contact, $k = 4/\pi = 1.27$. Dans cette étude, $k = 1.54$ a été utilisé pour la plaque de nickel, et $k = 1.27$ a été utilisé pour le nickel 3D et NiCo-LDH-3D Ni avec une petite hystérésis de l'angle de contact. En comparant les forces d'adhérence, il a été constaté que F_{adh} variait dans l'ordre suivant : NiCo-LDH-3D Ni-3 < 3D Ni << plaque de nickel. Il existe un facteur de différence de 9 entre la valeur de $k w (\cos \theta_{adv} - \cos \theta_{rec})$ d'une plaque de nickel et de l'électrode de nickel 3D poreuse, mettant en évidence l'effet de la microstructure sur la force

d'adhérence d'une bulle d'air. Le dépôt de NiCo-LDH sur le nickel 3D a en outre diminué la force d'adhérence d'environ un facteur de 7, démontrant l'impact de la nanostructure sur la force d'adhérence.

Figure 3-3 illustre la relation entre le rapport Ni/(Co + Ni) (en % atomique) et la densité de courant de dépôt de NiCo-LDH. L'augmentation de la densité de courant de dépôt de LDH a conduit à une diminution de la quantité relative de Ni dans les dépôts de NiCo-LDH sur les deux substrats. La différence de solubilité entre Ni(OH)₂ et Co(OH)₂ a influencé la teneur en Ni, le Ni ayant une solubilité plus faible. Le pH près de l'électrode de nickel 3D a augmenté avec une densité de courant plus élevée, provoquant la précipitation de Ni(OH)₂ moins soluble et de Co(OH)₂ plus soluble. En raison des différences de surface effective, il y avait moins d'atomes de Ni dans le NiCo-LDH déposé sur la plaque de nickel par rapport à l'électrode de nickel 3D poreuse. Cela était dû au fait que la densité de courant réelle était plus faible sur l'électrode de nickel 3D, entraînant un environnement moins alcalin et un dépôt préférentiel du Ni(OH)₂-LDH moins soluble.

Dans la Figure 3-5, les profils de diffraction des rayons X (XRD) du NiCo-LDH déposé sur une plaque de nickel et un substrat poreux en nickel 3D ont été analysés dans cette étude. Dans le motif XRD de la plaque de nickel, des pics correspondant au substrat en nickel ont été observés, ainsi que deux pics à $2\theta = 11.25^\circ$ et 22.81° , qui ont été attribués aux pics (003) et (006) de l' α -NiCo(OH)₂. En revanche, pour le substrat poreux en nickel 3D, le profil XRD a été enregistré en mode θ - 2θ en raison de l'angle d'incidence variable causé par la rugosité du substrat. Les pics attribués au NiCo-LDH étaient moins intenses par rapport au substrat de la plaque de nickel, ce qui indique que le faisceau de rayons X incident a sondé une plus grande épaisseur à la surface de l'échantillon. Le pic (003) le plus intense de l' α -NiCo(OH)₂ a été observé à $2\theta = 11.75^\circ$ sur le substrat de nickel 3D, au lieu de $2\theta = 11.25^\circ$ sur la plaque de nickel. Ce décalage de la position du pic (003) suggère un changement de composition en Ni et Co de l' α -NiCo(OH)₂ entre les deux substrats. Cependant, la détermination de la teneur en Ni et Co dans la couche de LDH en utilisant la position du pic (003) a été entravée par des données incohérentes pour ce pic dans les LDH purs d' α -Co et d' α -Ni. La variabilité de l'espacement intercouche et de la structure cristalline des matériaux de type hydrocalcite comme l' α -NiCo(OH)₂, influencée par les conditions de préparation et la nature de l'anion, a posé des défis pour obtenir des résultats concluants.

L'analyse CV (Figure 3-6) de la plaque de nickel a révélé des pics d'oxydation et de réduction à 1.37 V et 1.32 V, correspondant à la transition β -Ni(OH)₂/ β -Ni(OOH). L'électrode poreuse en nickel 3D présente une densité de courant plus élevée que la plaque de nickel en raison de sa plus grande surface électrochimiquement active, résultant de sa structure unique. Cependant, malgré l'augmentation de la surface, l'électrode poreuse en nickel 3D montre une activité limitée pour l'OER. NiCo-LDH sur 3D Ni a présenté des pics de redox améliorés, ainsi qu'un potentiel de début de l'OER et une densité de courant

améliorés par rapport à la plaque de nickel poreuse 3D, indiquant des propriétés électrochimiques améliorées. L'incorporation de l'hydroxyde de cobalt dans la structure du nickel a démontré des effets bénéfiques sur l'amélioration des propriétés électrochimiques de l'hydroxyde de nickel pour l'OER. L'activité pour l'OER des LDH de NiCo déposés sur 3D Ni a été étudiée par des mesures de chronopotentiométrie à 10 et 250 mA cm⁻² (Figure 3-7). Les courbes galvanostatiques à 10 mA cm⁻² révèlent un comportement de potentiel stable pour la plaque de nickel et les électrodes NiCo-LDH-Ni plate-2, avec un potentiel plus bas pour cette dernière (Figure 3-7a). L'électrode poreuse en nickel 3D et NiCo-LDH-3D-3 présentent une transition initiale, attribuée à la transformation de Ni(II) à Ni(III). Le potentiel de l'électrode 3D Ni est resté constant à 1.58 V après la transition initiale. NiCo-LDH-3D-3 a présenté un comportement similaire, atteignant un potentiel stable de 1.50 V sur les premières 160 s, avec une augmentation de 4 fois de la charge associée par rapport à 3D Ni. L'impact positif de NiCo-LDH sur l'activité de l'OER était évident pour les électrodes de la plaque de nickel et 3D Ni. Les tests galvanostatiques à 10 et 250 mA cm⁻² ont révélé qu'une augmentation de la densité de courant de dépôt de LDH réduisait les surpotentiels (η_{10} et η_{250}) (Figure 3-8). NiCo-LDH-3D Ni-3 a présenté des performances supérieures, avec des surpotentiels de 269 et 340 mV à 10 et 250 mA cm⁻², respectivement, inférieures à de nombreux électrocatalyseurs à base de nickel.

Les données de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) dans la Figure 3-11 révèlent des caractéristiques distinctives des électrodes poreuses en nickel 3D et NiCo-LDH-3D Ni-3 dans la plage de l'OER. Les spectres EIS des électrodes poreuses en nickel 3D et NiCo-LDH-3D Ni-3 ont montré une ligne droite dans la région de haute fréquence et un demi-cercle déprimé dans la région de basse fréquence. La forme de la ligne à haute fréquence est restée inchangée avec le potentiel, indiquant qu'elle n'était pas liée à la cinétique de l'OER, mais plutôt à la porosité des électrodes. La pente des lignes droites différait entre les deux électrodes, suggérant un changement de porosité de l'électrode dû au dépôt de NiCo-LDH. L'équation de Levie, utilisée pour ajuster les données EIS, représentait adéquatement l'électrode poreuse en nickel 3D, mais échouait à représenter la région de haute fréquence de l'électrode NiCo-LDH-3D Ni-3, indiquant une structure poreuse plus complexe. Un modèle de pore ramifié existe dans la littérature qui peut rendre compte de cette complexité, mais il n'a pas été analysé dans cette étude. La surface électrochimiquement active des électrodes a été mesurée en utilisant la capacité de double couche (C_{dl}) dans la plage de potentiel de l'OER. Dans la Figure 3-12, la C_{dl} a été déterminée à partir des données EIS, montrant des valeurs de C_{dl} plus grandes pour NiCo-LDH-3D Ni-3 par rapport à 3D Ni, suggérant une surface électrochimiquement active significativement accrue. Cela correspond aux micrographies SEM, indiquant une surface électrochimiquement active d'un facteur 10 plus grande. Comme vu précédemment, le courant d'échange de l'électrode en nickel 3D est un facteur 10 plus grand que celui de l'électrode NiCo-LDH-3D Ni-3, malgré le fait que le premier a une surface électrochimiquement active plus petite que le

dernier. Si ce n'était pas pour un changement dans le mécanisme de l'OER qui réduit la pente de Tafel de l'électrode NiCo-LDH-3D Ni-3 de 60 à 40 mV/décade, la surpotentiel de cette électrode à une densité de courant pratique serait plus grande que celle de l'électrode en nickel 3D. C'est un exemple typique d'électrocatalyse où une densité de courant d'échange plus faible est compensée par une pente de Tafel plus basse, les deux facteurs se combinant pour donner une densité de courant apparente plus grande que l'électrode en nickel 3D dans une plage de potentiel où l'O₂ est produit à un rythme compatible avec une application pratique.

Pendant les tests d'électrolyse à long terme réalisés à 250 mA cm⁻² pendant 56 heures, le potentiel de l'électrode est resté stable avec une surpotentiel de 340 mV (Figure 3-13). Le potentiel de circuit ouvert (OCP) après 56 heures d'électrolyse était d'environ 1.4 V, soit environ 0,5 V de plus que l'OCP d'un NiCo-LDH-3D Ni-3 fraîchement préparé (voir Figure 3-14).

La Figure 3-15 ne montre aucun changement morphologique après 56 heures d'électrolyse, tandis que des résultats antérieurs montrent un angle de contact de 166° des bulles d'air captives sur NiCo-LDH-3D Ni-3, réduisant la force d'adhérence et améliorant potentiellement la stabilité mécanique. Dans la Figure 3-16, les CV de NiCo LDH-3D Ni-3 après 56 heures révèlent une augmentation d'environ 20% de la charge lors des pics cathodiques et anodiques, indiquant une croissance de la surface électrochimiquement active. Cette augmentation de 20% est en accord avec la diminution initiale de la surpotentiel observée dans la Figure 3-13 et la pente de Tafel observée dans la Figure 3-9.

Une comparaison des spectres XPS pour NiCo LDH-3D Ni-3 avant et après 56 heures d'électrolyse à 250 mA cm⁻² (voir Figure 3-17) a révélé une composition de surface stable.

En ce qui concerne le nickel, le pic du niveau de cœur 2p_{3/2} à 855.2 eV, avec un pic satellite de 5.8 eV de plus, est resté constant après 56 heures. Cependant, le pic satellite a décalé de 6.7 eV vers le haut, suggérant une augmentation de l'état d'oxydation moyen des atomes de nickel. Cela concorde avec les résultats de la littérature sur les pics de NiOOH. Pour le cobalt, le pic du niveau de cœur 2p_{3/2}, initialement à 780.5 eV avec un pic satellite de 5.5 eV de plus, a déplacé à 779.3 eV avec un pic satellite de 10.0 eV de plus après 56 heures. Cela suggère un état d'oxydation du cobalt proche de +3, ce qui est conforme au potentiel de circuit ouvert d'environ 1.4 V après avoir été retiré de l'électrolyte. Le spectre du niveau de cœur O 1s a montré un pic à 530.7 eV pour le NiCo-LDH-3D Ni-3 déposé, indiquant la présence de groupes hydroxyle en surface, et après l'électrolyse, un autre pic à environ 528.6 eV est apparu, confirmant la formation d'oxyhydroxydes à la surface du catalyseur.

1.4 Réalisation du deuxième projet

1.4.1 Synthèse de Ni et NiFe-LDH en 3D

Toutes les synthèses ont été réalisées à température ambiante (25 °C) dans une configuration standard de cellule en verre à trois électrodes. La cellule était constituée d'un substrat de nickel en tant qu'électrode de travail, d'un treillis de platine en tant qu'électrode de contre, et d'une électrode au calomel saturé (SCE) en tant qu'électrode de référence, utilisant un potentiostat multipiste Solartron 1480A. Un support en Ni en 3D a été synthétisé grâce à la technique de gabarit dynamique de bulles d'hydrogène (DHBT) à -2 A cm^{-2} dans une solution aqueuse de 60 ml de 0.1 M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 2 M de NH_4Cl sur des substrats de nickel. Les dépôts ultraminces de NiFe ont été synthétisés sur des substrats poreux en Ni en 3D par la méthode d'électrodéposition. Tout d'abord, 0.075 mmol de Ni^{2+} ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar Puratronic 99.998% (base métallique)) et 0.075 mmol de Fe^{3+} ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich > 99.95% (base métallique)) ont été dissoutes dans 25 ml d'eau désionisée. Une électrodéposition galvanostatique a été réalisée pendant 10 minutes à différentes densités de courant, commençant de -1 à $-13 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$. Après la déposition, les électrodes ont été soigneusement rincées avec de l'eau désionisée au moins cinq fois. Enfin, elles ont été séchées pendant la nuit à 60 °C. Ces échantillons seront désignés par NiFe-X, où X représente la densité de courant appliquée pour la préparation de la couche NiFe.

1.4.2 Caractérisation physique

Les morphologies de surface des électrodes ont été examinées à l'aide de la microscopie électronique à balayage haute résolution (HR-SEM, Tescan Lyra 3). L'analyse de la composition chimique a été réalisée par spectroscopie de diffusion d'énergie des rayons X (EDX, VEGA3 TESCAN). Les motifs de diffraction des rayons X (XRD) ont été obtenus avec un Panalytical X-Pert PRO MRD. Des échantillons TEM de NiFe-9 ont été préparés en grattant la surface, en effectuant une sonication dans de l'éthanol de haute pureté, et en les déposant sur une grille de carbone. La morphologie et la composition ont été analysées à l'aide de la microscopie électronique à transmission haute résolution (HR-TEM), de la microscopie électronique à transmission à balayage en champ sombre à grand angle (HAADF-STEM), et de la cartographie par spectroscopie de diffusion d'énergie des rayons X (EDX). Les analyses par spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS) ont été réalisées pour étudier la composition des électrocatalyseurs. Les mesures de XPS ont été effectuées sur un VG Escalab 220i XL, calibré avec un spécimen d'argent, et ajusté à l'aide de CasaXPS avec un fond de type Shirley linéaire. Un rapport Gauss/Lorentz de 70% à 30% a été utilisé pour les ajustements. Du carbone accidentel a été utilisé pour l'étalonnage en fixant le pic C 1s à 284.6 eV.

1.4.3 Caractérisation électrochimique

Les mesures électrochimiques en 1 M de KOH (pureté élevée, Fisher Chemical, qualité ACS, 99.99% (base métallique)) ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Solartron 1287 dans une cellule électrochimique à un compartiment avec un treillis de platine en tant qu'électrode de contre, des électrodes préparées comme électrode de travail, et Hg/HgO comme électrode de référence. Près de la surface de l'électrode, le potentiel de l'électrode a été mesuré avec un capillaire Luggin, et une cellule en PTFE a été utilisée pour éviter toute contamination par le verre. Tous les potentiels ont été convertis à l'échelle de l'électrode réversible à l'hydrogène (RHE). La surpotentiel (η) corrigée par la chute ohmique pour l'OER a été calculée en utilisant $\eta = E_{\text{RHE}} - iR - 1.23 \text{ V}$, où i est le courant et R est la chute ohmique. Les mesures d'impédance électrochimique (EIS), effectuées avec un analyseur de fréquence Solartron 1255B, dans une plage de fréquence de 0.01 Hz à 200 kHz après l'application d'un potentiel constant pendant 800 secondes pour atteindre un courant à l'état stable. Le potentiel de l'électrode, variant de 1.45 à 1,75 V, a été modifié dans le régime de l'OER. L'expérience a commencé par une période de potentiel de circuit ouvert (OCP) de 20 minutes. Après avoir obtenu des caractéristiques potentiodynamiques stables avec des voltammogrammes cycliques (CV) enregistrés entre 0.40 et 1.70 V par rapport à l'électrode réversible à l'hydrogène (RHE) à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} (après 25 cycles), le dernier CV a été enregistré à 5 mV s^{-1} dans la même fenêtre de potentiel. Les CV rapportés dans l'étude proviennent de ces enregistrements finaux. La surface électrochimiquement active (ECSA) a été déterminée en mesurant la charge cathodique sous le pic redox $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ dans les CV finaux. L'ECSA des électrodes a été estimée dans la région de la double couche de 0.94 à 1.04 V (par rapport à RHE) à des vitesses de balayage variables de 1 à 10 mV s^{-1} en 1.0 M de KOH. Les tracés Tafel à l'état stable ont été obtenus par des mesures potentiostatiques progressives à des potentiels plus élevés, et la surpotentiel corrigée par iR a été calculée en faisant la moyenne du courant de l'électrode enregistré dans les 100 dernières secondes. Des tests galvanostatiques ont été réalisés sur la série d'électrodes préparées dans cette étude à 10 et 250 mA cm^{-2} pour évaluer leur activité. L'électrode présentant la plus haute activité catalytique a fait l'objet d'une étude de stabilité, comprenant 1000 cycles de CV à 50 mV s^{-1} (de 0.45 à 1.8 V par rapport à RHE). Des tests CV ultérieurs à 5 mV s^{-1} ont été effectués après 150, 650 et 1000 cycles, et les résultats ont été comparés au CV initial pour identifier d'éventuels changements survenus pendant ou après les études CV. De plus, une représentation galvanostatique après 1000 cycles de CV a été enregistrée pendant une heure à 250 mA cm^{-2} pour approfondir l'étude de la modification des performances.

1.4.4 Résultats et Discussion

Les couches de NiFe-LDH sur le 3D Ni ont été créées par électrodéposition. Le processus impliquait l'application d'une densité de courant cathodique ($1\text{--}13 \text{ mA cm}_{\text{geo}}^{-2}$) pour réduire les ions nitrate et les

molécules d'eau, générant des ions hydroxyde et augmentant le pH (réactions 4.1 et 4.2). Les ions métalliques près de l'électrode se combinaient avec les ions hydroxyde pour former la structure LDH (couleur brunâtre) selon l'équation 4.3.

Dans la Figure 4-1, l'analyse EDX des électrodes synthétisées a révélé des changements dans le rapport Fe/(Fe + Ni) en fonction de la densité de courant de déposition. En dessous de 9 mA cm^{-2} , la teneur en Fe augmentait ; au-delà, elle diminuait. L'augmentation du pH, liée aux anions OH^- à une densité de courant plus élevée, influençait probablement l'incorporation préférentielle des ions Fe dans le dépôt de NiFe LDH. Cependant, l'augmentation observée de Fe pouvait partiellement provenir de l'épaisseur du dépôt, car l'épaisseur de la couche pendant l'analyse EDX restait constante (environ 20–30 μm). La diminution de la teneur en Fe au-dessus de 9 mA cm^{-2} était attribuée à une faible stabilité mécanique, limitant la densité de courant de déposition à 9 mA cm^{-2} .

L'analyse par diffraction des rayons X (Figure 4-2) des dépôts de NiFe LDH sur les électrodes squelettiques en 3D Ni montrait uniquement des pics nets du substrat Ni en raison de l'épaisseur limitée du dépôt. Dans la Figure 4-3, le dépôt sur une plaque de Ni plate et en utilisant un angle d'incidence rasant de 2° révélait des pics larges supplémentaires à $2\theta = 12.11$ et 21.40° , correspondant aux réflexions (003) et (006) de la phase α -NiFe LDH mal cristallisée.

La Figure 4-4 montre des micrographies SEM de l'électrode squelettique en 3D Ni avant et après le dépôt de NiFe LDH. Le squelette en 3D Ni a une structure semi-sphérique de type chou-fleur. Après le dépôt de NiFe LDH (Figure 4-4c), la structure à faible grossissement ressemble au squelette en 3D Ni. Cependant, à fort grossissement, le dépôt de NiFe LDH présente des feuilles nanométriques d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre, similaire à la morphologie observée avec le dépôt de NiCo LDH réalisé selon une procédure similaire sur le même substrat.

La Figure 4-5 présente l'image HAADF-STEM et la cartographie élémentaire de l'électrode NiFe-9. Le Ni est réparti uniformément, mais le Fe et l'O s'agrègent de manière inégale, laissant penser à la présence d'oxyde de fer. Des concentrations plus élevées de Fe et d'O ne correspondent pas à des concentrations plus faibles de Ni, une note cruciale pour les futures analyses CV. Les images HR-TEM dans la Figure 4.6 révèlent trois domaines : une section amorphe (rectangle rouge), une section composée bien cristallisée (rectangle vert) en phase NiFe LDH, et une section mixte amorphe/cristallisée (rectangle bleu).

Les angles de contact des bulles d'air captives ont été mesurés avant et après le dépôt de NiFe-9 sur le 3D Ni. La Figure 4-7 révèle que l'angle de contact de la bulle d'air captive est passé de 150° pour le 3D Ni à 161° pour l'électrode NiFe-9, indiquant une amélioration des propriétés supraaérophobes de la surface en 3D Ni.

Dans la Figure 4-8a, le CV de l'électrode squelettique en 3D Ni a révélé un pic d'oxydation autour de 1,37 V avec une épaule faible à environ 1.40 V, indiquant les transitions α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH et β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH, respectivement. Le pic de réduction correspondant est apparu vers 1.26 V. Lors du dépôt du film de NiFe LDH sur l'électrode squelettique en 3D Ni, des changements significatifs dans le CV ont été observés. L'augmentation de la densité de courant de dépôt jusqu'à 9 mA cm⁻² a entraîné un déplacement du pic redox d'oxydation d'environ 1.37 à 1.42 V, accompagné d'une augmentation de la densité de courant du pic d'environ 0.020 à 0.054 A cm⁻². Ces changements étaient liés au dépôt de NiFe LDH sur la surface de l'électrode. L'apparition d'un nouveau pic de réduction vers 1.32 V, augmentant progressivement jusqu'à 0.035 A cm⁻², était associée à la présence de NiFe LDH et concordait avec la masse accrue du dépôt dû à une densité de courant plus élevée et à un pH élevé.

La Figure 4-8a illustre une amélioration substantielle de l'activité électrocatalytique pour l'OER suite au dépôt de NiFe LDH sur l'électrode squelettique 3D Ni. À 100 mA cm⁻², le NiFe LDH déposé à 9 mA cm⁻² présentait le potentiel OER le plus bas (environ 1.47 V), soit 230 mV de moins que sur l'électrode squelettique 3D Ni nue. Cependant, une évaluation plus complète des propriétés électrocatalytiques sera effectuée à travers des mesures chronopotentiométriques dans une section ultérieure.

L'EASA a été déterminée en intégrant les pics de réduction dans le balayage cathodique des CV (Q_c) et en mesurant la capacité de double couche (C_{dl}) dans une région de potentiel sans réactions faradiques, comme présenté dans les Figures 4-9a et 4-9b, respectivement. La Figure 4-9c indique une variation linéaire de C_{dl} avec Q_c , suggérant une indépendance métrique dans l'analyse ultérieure. L'augmentation de la densité de courant de dépôt a conduit à des valeurs plus élevées de Q_c et C_{dl} , probablement liées à l'augmentation de la masse du dépôt. Pour l'électrode NiFe-9 performante, on observe une augmentation de 3 à 4 fois de l'EASA par rapport au substrat nu.

Les tests galvanostatiques à 10 et 250 mA cm⁻² sur toutes les électrodes, détaillés dans la Figure 4-8b, ont démontré une amélioration de l'activité électrode avec le dépôt de NiFe LDH sur le Ni poreux 3D. NiFe-9 surpasse notablement les autres électrodes, ne nécessitant que 218 et 239 mV de surpotentiel pour atteindre des densités de courant de 10 et 250 mA cm⁻², respectivement. Ces surpotentiels sont nettement inférieures à celles d'autres électrocatalyseurs à base de nickel dans la Table 4.3, suggérant le potentiel de NiFe-9 en tant qu'électrocatalyseur industriel très efficace pour l'OER dans la production d'hydrogène.

Les mesures des pentes de Tafel dans la Figure 4-10 révèlent une pente de Tafel de 27 mV/décade, inférieure à celle de l'électrode squelettique 3D Ni nue (53 mV/décade). Ce changement suggère un changement dans l'étape déterminante de la vitesse de l'OER avec le dépôt de NiFe LDH. La pente est notablement plus basse que d'autres électrocatalyseurs, y compris notre meilleur NiCo LDH. Les performances améliorées de NiFe-9 sont attribuées aux matériaux NiFe de pointe et à l'excellente

conductivité électrique du support 3D Ni. L'ECSA élargie de NiFe-9 reste non obstruée sous des densités de courant élevées, assurant l'accessibilité à l'électrolyte et aux sites actifs. Les catalyseurs NiFe-9 partiellement amorphes présentent une flexibilité structurelle et une densité élevée de sites de coordination insaturés, favorisant l'adsorption des réactifs et une activité électrocatalytique plus élevée.

La stabilité de l'électrode NiFe-9 a été évaluée par CV entre 0.9 et 1.6 V (Figure 4-11a). Après 1000 cycles, l'intensité du pic d'oxydation a augmenté de 37%, maintenant une position et une forme constantes, tandis que le pic de réduction a montré un changement progressif, attribuable principalement à une augmentation de l'intensité du pic II. La charge sous le pic de réduction a doublé, indiquant une augmentation de l'EASA.

Les courbes chronoampérométriques à 250 mA cm⁻² (Figure 4-11c) ont révélé un potentiel stable pendant 1 heure après 1000 cycles de CV, avec une diminution de la surpotentiel de 10 mV. Les images HR-TEM après 1000 cycles (Figure 4-5) ont montré une distribution homogène de Ni, Fe et O, suggérant la disparition des zones d'oxyde/oxyhydroxyde de fer, exposant le film de NiFe LDH. Le processus de dissolution, entraîné par l'instabilité de FeOOH à des potentiels anodiques élevés, a été clarifié. Les zones discrètes de FeOOH masquant la phase NiFe LDH ont disparu à de grands potentiels anodiques, révélant la couche de NiFe LDH après des cycles répétés. Cette exposition a amélioré les performances de l'électrode, suggérant une optimisation supplémentaire du dépôt de NiFe-9 par des tests de voltamétrie cyclique.

Les données de comparaison des données XPS pour les électrodes NiFe-9 déposées avant et après 1000 cycles de CV sont présentées dans la Figure 4-12. Comme le montrent les Figures 4-12a-c, l'électrode NiFe-9 indique les environnements chimiques pour le Fe, le Ni et l'O près de la surface (jusqu'à 10 nm).

Le pic de niveau de cœur 2p_{3/2} dans l'électrode NiFe-9 déposée était observé autour de 855 eV, accompagné de pics satellites positionnés environ 6 eV plus hauts que le pic principal (Figure 4-12a). Selon la littérature disponible, ce pic provient principalement de Ni²⁺ dans NiFe LDH. Après les CV, le pic de niveau de cœur 2p_{3/2} est resté similaire à celui de l'électrode déposée (Figure 4-12d). Cela indique l'état inchangé des atomes de Ni dans la structure LDH.

Dans la Figure 4-12b, le spectre O 1s de l'électrode NiFe-9 déposée révèle un pic à environ 530.6 eV. Ce pic est attribué à la présence de groupes hydroxyle en surface (M-OH, où M = Ni ou Fe) ou de lacunes d'oxygène. Un autre pic à environ 529 eV est attribué à l'oxygène de la structure Ni(Fe)-O. Ces observations confirment davantage la présence d'oxyhydroxydes et de la NiFe LDH dans le catalyseur déposé. Dans la Figure 4-12d, le spectre O 1s de l'électrode NiFe-9 après les CV semble presque identique à celui de l'électrode déposée. Cependant, un léger déplacement vers une énergie de liaison plus basse est observé dans le pic O 1s par rapport à l'électrode déposée, en accord avec des résultats similaires pour la

NiFe LDH après l'OER rapportée dans la littérature. Ce déplacement subtil peut être attribué aux cycles dans la région de potentiel oxydant pendant l'OER.

Le pic de niveau de cœur $2p_{3/2}$ du Fe de l'électrode NiFe-9 (Figure 4-12c) a été observé à environ 711 eV, accompagné d'un pic satellite positionné environ 8 eV plus haut en énergie de liaison, en accord avec l'état d'oxydation Fe^{3+} dans la NiFe LDH et la FeOOH. Dans la Figure 4-12f, le pic de niveau de cœur $2p_{3/2}$ du Fe de l'électrode post-CV est resté similaire à celui de l'électrode déposée. Cette observation fournit une preuve supplémentaire de l'état inchangé de la NiFe LDH après 1000 cycles de CV.

Par conséquent, pour les deux électrodes, il existe des énergies de liaison presque constantes pour les pics Fe $2p_{3/2}$, Ni $2p_{3/2}$ et O 1s, ce qui suggère que les environnements chimiques de ces éléments en surface demeure relativement stable. Pour l'électrode NiFe-9 déposée, la composition chimique était [Fe] = 14 at.%, [Ni] = 77 at.% et [O] = 9 at.%. Après 1000 cycles de CV, la composition de surface a changé à [Fe] = 11 at.%, [Ni] = 62 at.% et [O] = 27 at.%. La diminution observée de la teneur en Fe pourrait être une conséquence directe de la dissolution des zones de FeOOH sous des conditions de voltamétrie cyclique. Cela est conforme à la cartographie élémentaire STEM-EDX de l'électrode post-CV NiFe-9, qui révèle une distribution homogène du fer sans zones de FeOOH. De plus, la dissolution des zones de FeOOH expose la structure sous-jacente de la NiFe LDH, modifiant potentiellement la composition de surface. Ce phénomène pourrait être davantage influencé par la réaction d'oxygène électrochimique dans la KOH, entraînant des changements dans la composition de surface de l'O et du Ni après 1000 cycles de CV. Par conséquent, malgré les changements de composition, la structure de la NiFe LDH reste stable. Cette stabilité pourrait être attribuée à la préservation de la structure générale et de l'environnement de coordination de la NiFe LDH, même avec la dissolution des zones de FeOOH.

Ici, nous comparons les performances OER de NiCo LDH de notre étude précédente et de NiFe LDH de la présente étude. Les deux ont été préparés en utilisant la même technique d'électrodéposition sur un substrat 3D en Ni. NiCo-LDH-3D Ni-3 a montré des surpotentiels de 269 mV et 340 mV à 10 et 250 mA cm^{-2} dans 1 M de KOH, avec une pente de Tafel de 40 mV/décade. En revanche, NiFe-9 a démontré des surpotentiels supérieures (218 et 239 mV) et une pente de Tafel inférieure (27 mV/décade). Malgré une charge cathodique plus élevée de NiCo LDH-3 (environ 1600 mC cm^{-2}) par rapport à NiFe-9 (960 mC cm^{-2}), ce dernier a surpassé, soulignant le rôle de l'activité intrinsèque par rapport à une surface électrochimiquement active améliorée (ECSA). L'activité OER prometteuse de NiFe LDH est en accord avec les conclusions de Dionigi et al., mettant en évidence les activités cinétiques OER supérieures des catalyseurs LDH contenant du fer par rapport aux catalyseurs LDH à base de cobalt sans fer.

1.5 Réalisation du troisième projet

1.5.1 Déposition de revêtements de Ni par la technique de dépôt SWIS

Des revêtements de Ni ont été produits en utilisant le système de dépôt par pulvérisation induite par onde de choc (SWIS) et des poudres de Ni de deux tailles différentes (fine et grossière). Les paramètres de dépôt ont été ajustés pour optimiser le processus de pulvérisation, et les paramètres spécifiques peuvent être trouvés dans le Tableau 5.2. L'azote a été utilisé comme gaz de traitement pendant la préparation du revêtement.

1.5.2 Déposition de revêtements de Ni-Al par la technique de projection à froid

Des revêtements de Ni-Al ont été préparés par la technique de dépôt par projection à froid (Kinetics 4000 de CGT-GmbH) avec une buse en SiC. L'azote a été utilisé comme gaz de traitement. Les revêtements ont été déposés sur des substrats en acier doux qui ont été nettoyés à l'éthanol avant la pulvérisation. Les revêtements de Ni-Al ont été préparés en appliquant les paramètres de dépôt optimisés répertoriés dans le Tableau 5.3.

1.5.3 Traitements de lessivage des revêtements de Ni-Al

Trois traitements de lessivage différents ont été réalisés sur les revêtements de Ni-Al pour améliorer leur porosité. Le premier traitement, appelé "lessivage doux", consistait à dissoudre l'aluminium (Al) dans une solution agitée de NaOH 6M à 70-80 °C pendant 1 heure. Le deuxième traitement, appelé "lessivage fort", consistait à dissoudre l'Al dans une solution bouillante de NaOH 12M pendant 1 heure. Le dernier traitement, appelé "lessivage sévère", consistait à dissoudre l'Al dans une solution bouillante de NaOH 12M pendant 4 heures, suivi d'une ébullition dans 6M NaOH pendant encore 4 heures. Dans certains cas, le côté substrat de l'échantillon a été partiellement immergé dans 0.5 M H₂SO₄ sous agitation et ébullition pendant 150 minutes pour détacher le revêtement du substrat. Le revêtement détaché a ensuite été lavé à l'eau désionisée à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 30 minutes.

1.5.4 Caractérisation physique

Les revêtements (1 cm × 1 cm) ont été fixés dans une résine à prise à froid, coupés en section et polis. Ils ont été analysés à un grossissement de 100X à l'aide d'un microscope optique Olympus avec une capture d'image automatisée (Olympus stream motion 2.3.2). La porosité a été déterminée à l'aide du logiciel Image J, en moyennant au moins 10 mesures sur une seule image. Des micrographies de microscopie électronique à balayage (SEM) ont été prises avec un SEM TESCAN-VEGA3 équipé d'un détecteur EDS Bruker XFlash 6-10. La diffraction des rayons X (XRD) a examiné la structure cristallographique (Panalytical X-Pert PRO

MRD, rayonnement Cu K α , $2\theta = 30$ à 100° , pas de 0.02° , temps de comptage 0.5 s par pas). L'aérophobie/hydrophilie a été évaluée via des mesures d'angle de contact statique avec des gouttes d'eau et des bulles d'air (5 μ L chacune). Les angles de contact ont été moyennés à partir de trois mesures utilisant Image J avec le plug-in Drop Snake, capturés par une caméra CCD Panasonic (modèle GP-MF552).

1.5.5 Caractérisation électrochimique

Les essais électrochimiques ont impliqué l'assemblage d'échantillons avec seulement 1 cm² de revêtement exposé dans une cellule en verre à trois électrodes. Un treillis de platine a servi d'électrode de contre-électrode, et une électrode au calomel saturé (SCE) a été utilisée comme électrode de référence. Les mesures ont été effectuées à température ambiante dans une solution KOH à 1 M (pureté élevée, Fisher Chemical, qualité réactif ACS, 99.99% (base métallique)) à l'aide d'un potentiostat Solartron 1287. Avant chaque expérience, de l'argon a été insufflé dans l'électrolyte pendant 15 minutes pour désoxygéner. Les potentiels ont été rapportés sur l'échelle RHE en utilisant l'équation $E_{RHE} = E_{measured} + E_{SCE} + 0.059 * pH$. Le potentiel en circuit ouvert (OCP) a été enregistré pendant 15 minutes, suivi de voltammogrammes cycliques (CVs) à une vitesse de balayage de 50 mV s⁻¹ dans la plage de potentiel de 0.39 à 1.84 V (par rapport à RHE) jusqu'à ce qu'un état stable soit atteint. Les courbes de CV ultérieures ont été obtenues à 5 mV s⁻¹. L'excès de potentiel OER a été évalué à 10 mA cm⁻² (η_{10}) et 100 mA cm⁻² (η_{100}) pendant 1 heure. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été utilisée pour mesurer la résistance non compensée.

1.5.6 Résultats et Discussion

L'étude explore la distribution de la taille des particules de poudres de nickel (Ni), présentant des données dans la Figure 5-1. Deux poudres, fine (D50: 34 μ m) et grossière (D50: 75 μ m), ont été utilisées pour déposer les revêtements SN1 et SN2. Les micrographies par SEM dans la Figure 5-2 révèlent des particules non équiaxes avec une morphologie similaire. Les revêtements SN1, utilisant de la poudre de Ni grossière, ont montré une forte adhérence à l'acier doux, comme le montre la Figure 5-4a, avec une interface revêtement/substrat continue et des vides minimales. En revanche, les revêtements avec de la poudre de Ni fine ont montré une faible adhérence. Les revêtements SN2, avec une température de gaz plus basse, présentaient une morphologie plus rugueuse et moins adhérente (Figure 5-4g) par rapport à SN1. Les deux revêtements présentaient des pores, SN1 ayant moins de pores, plus petits (porosité de 12%) que SN2 (porosité de 28%), comme confirmés par le Tableau 5.4.

La Figure 5-5 présente des micrographies par SEM en vue de dessus des revêtements SN1 et SN2 à trois grossissements. Les revêtements SN1 présentent des particules avec des limites mal définies, indiquant

une déformation pendant le dépôt. En revanche, les revêtements SN2 montrent des particules avec des bords nets et des limites bien définies, ressemblant à la poudre déposée (Figure 5-2), suggérant moins de déformation en raison d'une température de gaz plus basse. Cela entraîne un mauvais verrouillage mécanique, conduisant à la délamination. Les paramètres de pulvérisation, y compris la température du gaz porteur, la pression du gaz et la taille des particules, impactent significativement la porosité des revêtements de Ni pulvérisés à froid.

Figure 5-6 présente le motif de diffraction des rayons X (XRD) du revêtement SN2, montrant des pics attribués au Ni métallique, sans preuve d'oxydation. Des motifs similaires ont été obtenus pour les revêtements SN1. La porosité maximale en utilisant la technique de dépôt SWIS et de la poudre de Ni pure est de 28%. Afin d'augmenter la zone de contact et d'exposer davantage de sites électrocatalytiques, des revêtements Ni-Al ont été préparés pour le lessivage ultérieur de l'aluminium, augmentant la porosité tout en maintenant la stabilité mécanique dans des conditions d'évolution gazeuse.

Dans la deuxième étape, cette étude s'est concentrée sur le dépôt de revêtements Ni-Al en utilisant des poudres Ni-Al, avec un D50 de 86 μm . Les micrographies par SEM dans la Figure 5-7 révèlent des particules de forme irrégulière, chacune comprenant un noyau en Al entouré d'une coque en Ni. Initialement tentée avec la technique SWIS, une faible efficacité de dépôt a conduit à un changement vers la pulvérisation à froid (CS). Les revêtements Ni-Al déposés par CS (SN3) ont montré une excellente adhérence sur les substrats en acier doux, comme en témoignent des interfaces continues sans porosité (Figure 5-9). Les revêtements SN3, composés de particules déformées de Ni-Al, présentaient une porosité minimale (Tableau 5.4). Le lessivage visait à augmenter la porosité en éliminant l'aluminium.

Le lessivage impliquait de l'hydroxyde de sodium concentré, avec la réaction en équation 5.2. Trois conditions de lessivage ont été explorées pour optimiser l'élimination de l'aluminium et maximiser la porosité du revêtement. Les motifs de diffraction des rayons X dans la Figure 5-10 comparent les poudres Ni-Al et le revêtement SN3 avant et après le lessivage. La poudre Ni-Al présentait des pics pour le Ni métallique et l'Al, en accord avec les micrographies par SEM. Le motif de diffraction des rayons X du dépôt Ni-Al préparé par CS ressemblait étroitement à la poudre initiale, indiquant une oxydation minimale ou une formation intermétallique. Après le lessivage, les pics d'Al ont disparu, signifiant la dissolution complète de la couche extérieure de 10 à 30 μm . Les micrographies optiques en coupe dans la Figure 5-12 ont révélé une couche poreuse à l'interface revêtement-électrolyte après le lessivage. La condition de lessivage sévère a provoqué un détachement, entraînant une couche poreuse des deux côtés de l'électrode. La couche poreuse ne s'étendait pas au noyau du revêtement où l'aluminium restait. L'aluminium a été détecté minimalement dans la couche poreuse grâce aux mesures EDX, en accord avec les résultats de la cartographie XRD et EDX. Malgré le lessivage, tous les revêtements ont maintenu une bonne stabilité mécanique.

Les propriétés structurales des électrodes Ni-Al sont significativement influencées par la température, le temps de lessivage, et la concentration de la solution alcaline dans le processus de lessivage. Dans cette étude, une augmentation de l'agressivité du traitement de lessivage a conduit à une couche poreuse plus épaisse, passant de 100 à 200 μm à 400 à 500 μm (voir Tableau 5.5). Étonnamment, la porosité de la section de revêtement lessivée a diminué de 41% à 23% avec un lessivage plus agressif, contrairement à la tendance attendue. Ce résultat inattendu suggère que la structure de Ni subit un effondrement partiel lorsque l'aluminium est dissous, comme le montre la Figure 5-12. L'effet d'effondrement devient plus prononcé avec des conditions de lessivage de plus en plus agressives. Des résultats similaires ont été rapportés ailleurs.

Afin de préparer des électrodes poreuses autostables en nickel, les revêtements SN3 soumis à un lessivage doux et à un lessivage intense ont été immergés dans une solution de H_2SO_4 à 0.5 M pendant 150 minutes sous agitation et à ébullition. Ensuite, le substrat en acier doux a été détaché sans causer de dommages au revêtement. Les micrographies en coupe SEM d'une électrode typique obtenue après cette procédure sont présentées dans la Figure 5-13. L'étape de détachement n'a eu aucun effet sur la microstructure résultante du revêtement SN3 soumis à un lessivage doux.

Des mesures d'angle de contact de bulles d'air captives et de gouttelettes d'eau ont été effectuées sur des substrats sélectionnés (Figure 5-14). Le SN3 comme déposé avait un angle de contact de bulle d'air captive de 134° , tandis que le SN3 lessivé, avec l'aluminium retiré, présentait un angle plus élevé de 151° , indiquant un caractère supraérofobe. La différence d'angles de contact entre le SN3 lessivé et une plaque de nickel était attribuée à une rugosité ou une géométrie de surface accrue. L'angle de contact de bulle d'air d'un substrat en mousse de nickel était comparable à celui du SN3 lessivé, à 145° . Les mesures d'angle de contact de gouttelettes d'eau ont reflété les résultats des bulles d'air captives, le SN3 lessivé montrant un caractère superhydrophile, suggérant une diminution de la taille des bulles d'oxygène et de la force d'adhérence. Cette propriété est censée atténuer l'impact négatif de l'évolution des gaz sur les performances de l'électrode à des densités de courant plus élevées.

Des voltammogrammes cycliques (CV) en régime permanent ont été enregistrés pour plusieurs électrodes dans une solution de KOH 1 M à 5 mV s^{-1} , comme illustrés dans la Figure 5-15. Au-delà d'une potentialité d'environ 0.50 V par rapport à l'échelle RHE, les pics redox associés à la transition réversible Ni/ α -Ni(OH) $_2$ ont disparu, signifiant la conversion en β -Ni(OH) $_2$. Les CV dans la Figure 5-15 se concentrent sur la région de potentiel où se produit la transition redox de β -Ni(OH) $_2$ à β -NiOOH. Toutes les électrodes présentaient des pics redox à 1.2 – 1.5 V liés à la réaction de l'Équation 5.3.

Sur la plaque de nickel, une paire de pics de réduction/oxydation à 1.32/1.37 V par rapport à l'échelle RHE a été observée pour la transition redox Ni(II)/Ni(III). Les mêmes pics sur le nickel déposé par le

système SWIS (électrode SN1) étaient plus larges et centrés à des potentiels plus positifs (1.44 V) et plus négatifs (1.29 V). Ces pics, ressemblant à ceux de l'électrode en mousse de nickel, étaient composés de deux composants chacun. Les CV des revêtements Ni-Al tels que déposés (Figure 5-15b) présentaient des caractéristiques redox typiques associées à la transition redox de β -Ni(OH)₂ à β -NiOOH, recouverte d'un courant anodique constant, probablement dues à l'oxydation des atomes d'aluminium dans les revêtements. Ce courant oxydatif diminuait progressivement avec les CV successifs. Après le lessivage de l'aluminium (Figure 5-17c), ce courant oxydatif disparaissait. Les CV des électrodes Ni-Al lessivées se ressemblaient, avec des différences dans les intensités des caractéristiques. Ces différences peuvent être évaluées quantitativement en déterminant la Surface Électrochimiquement Active (ECSA). Cela a été fait en mesurant la charge coulombique du pic principal de réduction (Q_c) associé au processus redox Ni (III)/Ni (II). Les valeurs de Q_c ont été normalisées par l'épaisseur du revêtement pour tenir compte des différences d'épaisseur qui auraient autrement influencé indûment les valeurs de Q_c des électrodes poreuses. Les valeurs de Q_c normalisées par l'épaisseur ont été présentées par rapport à la porosité de l'électrode sur les Figures 5-17a et 5-17b.

Dans la Figure 5-17a, les revêtements poreux en nickel présentent des valeurs de Q_c normalisées par volume dans la plage de 1000 à 2000 mC cm⁻³. L'échantillon SN2, avec une porosité plus élevée, montre une valeur de Q_c normalisée par volume plus importante que le revêtement SN1. En ce qui concerne le revêtement de Ni-Al tel que déposé, les valeurs de Q_c normalisées par volume de SN3 sont de 311 mC cm⁻³, malgré une porosité inférieure à 1%. Cela est probablement dû à la lixiviation des atomes d'Al dans l'électrolyte alcalin pendant les mesures CV, en accord avec le courant de fond positif observé.

Dans la Figure 5-17b, les valeurs de Q_c normalisées par volume des revêtements de Ni-Al lixiviés augmentent avec une porosité plus élevée, similairement à la tendance observée pour les revêtements de Ni déposés. Le revêtement SN3 à lixiviation douce présente la valeur de Q_c normalisée par volume la plus élevée, même si l'épaisseur de la couche lixiviée n'est que de 100 à 200 μ m, plus petite que celle des deux autres revêtements de Ni-Al lixiviés (voir Tableau 5-5). Pour comparaison, la valeur de Q_c normalisée par volume de la mousse de Ni d'une épaisseur de 3 mm était de 276.6 mC cm⁻³, environ 40 fois plus petite que celle du revêtement SN3 à lixiviation douce plus poreux.

La surpotentiel à 10 mA cm⁻² (η_{10}) de différentes électrodes de Ni a été évaluée en utilisant le balayage direct des CV présenté dans la Figure 5-17. Les revêtements poreux de Ni préparés par la technique SWIS ont montré un surpotentiel plus faible par rapport à une plaque de Ni, indiquant les avantages de la technique SWIS. Le surpotentiel de l'OER à 10 mA cm⁻² a diminué de 340 mV à 310 mV à mesure que la porosité augmentait de 12% à 28%. En comparaison, la plaque de Ni avait un η_{10} de 364 mV. Ces résultats suggèrent que les revêtements poreux avec une densité plus élevée de sites actifs en

surface présentent une performance catalytique améliorée. La nature superaérophobe de ces revêtements poreux a peut-être également contribué à réduire la surpotentiel en diminuant la taille des bulles d'oxygène et en facilitant leur élimination.

De manière surprenante, le revêtement de Ni-Al SN3 tel que déposé a présenté une surpotentiel de l'OER de 320 mV, comparable aux revêtements poreux de Ni préparés par la technique SWIS, malgré une porosité très faible (<1%). Il est probable que l'aluminium se soit lixivié pendant les mesures CV, conduisant à la formation d'une structure poreuse similaire aux revêtements de Ni préparés par SWIS. À mesure que la porosité des revêtements de Ni-Al augmentait par lixiviation, la surpotentiel à 10 mA cm⁻² diminuait. L'électrode SN3 à lixiviation douce avec la porosité la plus élevée présentait la plus faible surpotentiel à $\eta_{10} = 250$ mV. Cela peut être attribué au développement d'une structure poreuse pendant la lixiviation, conduisant à une plus grande surface de contact avec l'électrolyte. La nature superaérophobe de l'électrode SN3 à lixiviation douce a peut-être également contribué à son amélioration des performances.

L'effet de la technique de préparation de l'électrode a été souligné en comparant une électrode SN3 à lixiviation douce avec de la mousse de Ni disponible commercialement. La mousse de Ni avait une porosité de 92% et présentait une surpotentiel (η_{10}) de 296 mV, similaire aux résultats précédents. En revanche, l'électrode SN3 à lixiviation douce a montré une η_{10} plus négative de 255 mV (Figure 5-17d).

Il est connu dans la littérature que de petites quantités de Fe à la surface des électrodes de Ni peuvent grandement améliorer leurs propriétés électrocatalytiques pour l'OER. Dans un ensemble d'expériences supplémentaires, des électrodes en mousse de Ni ont subi un traitement de lixiviation douce par immersion dans une solution de NaOH 6M à 70-80°C pendant 1 heure, similaire au traitement appliqué aux électrodes SN3. Après rinçage, des courbes galvanostatiques à 10 et 100 mA cm⁻² ont été enregistrées pour ces électrodes en mousse de Ni "lixiviées douces" (Figure 5-18a et 5-18b, respectivement). Les résultats ont indiqué une diminution à la fois de η_{10} et η_{100} pour l'électrode en mousse de Ni "lixiviée douce" par rapport à l'électrode en mousse de Ni non traitée, probablement en raison de l'incorporation ou de l'adsorption d'atomes de fer pendant le traitement de "lixiviation douce". Cela concorde avec les résultats précédents dans la littérature suggérant que de petites quantités de fer améliorent significativement les performances des électrodes de Ni pour l'OER. Notamment, les valeurs de η_{10} et η_{100} de l'électrode SN3 à lixiviation douce étaient inférieures à celles de la mousse de Ni "lixiviée douce". Après une heure d'électrolyse, η_{100} pour l'électrode en mousse de Ni "lixiviée douce" était de 380 mV, comparé à 330 mV pour le revêtement SN3 à lixiviation douce. Ces résultats mettent en évidence la meilleure performance des revêtements SN3 à lixiviation douce par rapport aux électrodes en mousse de Ni.

1.6 Conclusion

En conclusion, nos trois principaux projets mettent en avant l'efficacité de la construction de structures de support en Ni tridimensionnelles et microstructurées pour exposer davantage de sites actifs, faciliter l'élimination des bulles et améliorer les performances de l'OER. Des techniques d'électrodéposition sur mesure ont été utilisées pour optimiser les performances de l'OER du Ni tridimensionnel, en mettant l'accent sur la déposition de LDH de NiCo et NiFe, avec une emphase particulière sur l'optimisation de la composition chimique et de la structure de surface des catalyseurs LDH. L'utilisation de supports en Ni tridimensionnels supraérophobes répond aux défis liés à la faible conductivité des électrocatalyseurs LDH, entraînant une stabilité accrue et une activité améliorée.

L'étude souligne le succès des méthodes de dépôt appliquées pour obtenir une distribution uniforme du catalyseur et surmonter les défis liés aux co-dépôts moins actifs. Importamment, l'exploration de substrats poreux en Ni avec des structures fractales tridimensionnelles révèle le potentiel catalytique de la déposition de LDH de NiCo et NiFe, entraînant une réduction significative des forces d'adhérence des bulles d'air et une augmentation substantielle de la surface électrochimiquement active, se traduisant par des performances catalytiques améliorées. Enfin, la comparaison entre la mousse de Ni commerciale et les PTL SN3 à lixiviation douce projetée par projection à froid souligne les avantages de la méthodologie appliquée dans la préparation d'électrodes en Ni poreuses autoportantes avec des propriétés supraérophobes. Le traitement de lixiviation améliore davantage la porosité et la densité des sites actifs, mettant en évidence le potentiel de ces revêtements pour une activité électrocatalytique améliorée dans l'OER.

1.7 Composition de la thèse

Cette thèse est composée de six chapitres structurés comme suit : Avant le premier chapitre se conforme aux exigences de l'INRS en fournissant un synopsis de la thèse en français. Le chapitre 1 commence par introduire le contexte et la motivation derrière la recherche, en approfondissant les fondamentaux de la technologie des électrolyseurs d'eau. La section aborde ensuite les défis et les résistances rencontrés dans les cellules d'électrolyse, mettant l'accent sur les stratégies pour atténuer des problèmes tels que l'effet de bulle et les réactions cinétiques lentes. Ensuite, le mécanisme fondamental de la Réaction d'Évolution de l'Oxygène (OER) est discuté en relation avec la thermodynamique, la cinétique et leurs implications pour la conception du catalyseur. Une revue complète de l'état actuel du développement des catalyseurs pour la OER suit, concluant par une exploration des propriétés fondamentales de l'hydroxyde double de couche (LDH), des modifications diverses pour améliorer l'activité catalytique et des stratégies de conception correspondantes.

Le deuxième chapitre se plonge dans la méthodologie utilisée pour catalyser le support en Ni tridimensionnel avec du LDH de NiCo et du LDH de NiFe, en plus de détailler les méthodes de construction des squelettes en Ni tridimensionnels projetés par projection à froid et par SWIS. Cette section explore en profondeur les procédures associées à ces méthodes, tout en introduisant les méthodes de caractérisation fondamentales utilisées dans la thèse et en élucidant leurs principes sous-jacents. Le troisième chapitre présente l'article dans lequel nous avons étudié la fabrication d'une nouvelle structure de support supraaérophobe pour les électrocatalyseurs à base de LDH de NiCo pour la réaction d'évolution de l'oxygène. Dans le quatrième chapitre, nous détaillons nos efforts pour débloquer la division de l'eau à haute performance grâce à l'étalonnage in situ de catalyseurs OER de NiFe-LDH synthétisés de manière optimale. Passant au cinquième chapitre, nous discutons de notre travail sur les électrodes poreuses en Ni tridimensionnelles à haute performance pour la réaction d'évolution de l'oxygène. Dans le chapitre de conclusion, nous tirons des conclusions et fournissons des perspectives sur les travaux futur.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	i
RÉSUMÉ	ii
ABSTRACT.....	iv
1 SOMMAIRE RÉCAPITULATIF	vi
1.1 Contexte	vi
1.2 Objectif et portée.....	xi
1.3 Réalisation du premier projet.....	xii
1.3.1 Résumé de la synthèse des NiCo LDH sur 3D Ni	xii
1.3.2 Caractérisation physique des échantillons	xii
1.3.3 Analyse électrochimique.....	xiii
1.3.4 Résultats et discussion	xiii
1.4 Réalisation du deuxième projet.....	xviii
1.4.1 Synthèse de Ni et NiFe-LDH en 3D	xviii
1.4.2 Caractérisation physique.....	xviii
1.4.3 Caractérisation électrochimique.....	xix
1.4.4 Résultats et Discussion	xix
1.5 Réalisation du troisième projet	xxiv
1.5.1 Dépôt de revêtements de Ni par la technique de dépôt SWIS	xxiv
1.5.2 Dépôt de revêtements de Ni-Al par la technique de projection à froid.....	xxiv
1.5.3 Traitements de lessivage des revêtements de Ni-Al	xxiv
1.5.4 Caractérisation physique.....	xxiv
1.5.5 Caractérisation électrochimique.....	xxv
1.5.6 Résultats et Discussion	xxv
1.6 Conclusion	xxx
1.7 Composition de la thèse	xxx
LISTE DES FIGURES	xxxvi
LISTE DES TABLEAUX.....	xli
LISTE DES SYMBOLES ET FORMULES CHIMIQUES.....	xlii
1. INTRODUCTION	1
1.1 Contexte et Motivations	1
1.1.1 Changement climatique et demandes en énergie propre.....	1
1.1.2 Production d'hydrogène et électrolyse de l'eau	1
1.2 Fondamentaux de l'électrolyse de l'eau.....	2

1.3	Résistance de la cellule d'électrolyse	4
1.4	Technologies d'électrolyse de l'eau	5
1.4.1	Électrolyse de l'eau par membrane à électrolyte polymère (PEMWE).....	6
1.4.2	Électrolyse de l'eau alcaline (AWE)	7
1.4.3	Électrolyse de l'eau par membrane échangeuse d'anions (AEMWE)	8
1.5	Stratégies pour surmonter la résistance dans la cellule d'électrolyse	9
1.5.1	Conception poreuse de micro/nano-ingénierie	9
1.5.2	Contrôle de la mouillabilité de la surface	10
1.5.3	Électrocatalyseur.....	12
1.6	Stratégies de production de squelettes poreux tridimensionnels (3D)	18
1.6.1	Électrodéposition	18
1.6.2	Pulvérisation à froid (CS)	19
1.6.3	Pulvérisation induite par ondes de choc (SWIS)	20
1.6.4	L'état actuel de l'art des supports poreux à grande surfaces.....	21
1.7	L'état actuel du développement des catalyseurs pour l'OER.....	22
1.7.1	Électrocatalyseur métallique précieux	22
1.7.2	Électrocatalyseur à base de métaux de transition.....	23
1.8	Propriétés fondamentales de l'hydroxyde double de couche (LDH).....	23
1.9	Modification des hydroxydes doubles de couche (LDH)	25
1.9.1	Stratégie d'hétérostructure composite hiérarchique	26
1.9.2	Ajustement de la composition chimique.....	26
1.10	Stratégies de synthèse des LDH.....	28
1.11	Sommaire et Objectif	30
2	SYNTHÈSE ET MÉTHODOLOGIE	31
2.1	Production d'un squelette poreux en 3D de Ni.....	31
2.1.1	Electrodéposition de Ni en 3D par gabarit dynamique de bulles d'hydrogène (DHBT).....	31
2.1.2	Synthèse du squelette de Ni en 3D par pulvérisation induite par onde de choc (SWIS)	32
2.1.3	Synthèse du squelette de Ni en 3D par pulvérisation à froid (CS)	32
2.2	Catalyse du squelette de Ni en 3D par la synthèse de NiCo LDH et NiFe LDH	33
2.3	Techniques de caractérisation physique.....	34
2.3.1	Microscopie électronique à balayage (SEM) équipée de EDS	34
2.3.2	Microscopie électronique à transmission (TEM).....	36
2.3.3	Diffraction des rayons X (XRD).....	36
2.3.4	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	37

2.4	Caractérisation Electrochimique	38
2.4.1	Activité et Stabilité de l'OER.....	39
2.4.2	Détermination de la surface électrochimiquement active	40
2.4.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	41
2.5	Mesures de mouillabilité et de force d'adhésion	44
3	FABRICATION OF A NOVEL SUPERAEROPHOBIC SUPPORT STRUCTURE FOR NiCo-LAYERED DOUBLE HYDROXIDE ELECTROCATALYSTS FOR THE OXYGEN EVOLUTION REACTION	46
3.1	Abstract.....	46
3.2	Introduction.....	46
3.3	Experimental Section	48
3.3.1	Sample preparation	48
3.3.2	Synthesis of porous 3D Ni Skeleton.....	48
3.3.3	Synthesis of NiCo-LDHs	48
3.3.4	Physical Characterization of samples	50
3.3.5	Electrochemical Analysis	50
3.4	Results and Discussion	51
3.4.1	Surface Morphology	51
3.4.2	Captive air bubble contact angle measurements.....	52
3.4.3	Composition.....	54
3.4.4	X ray diffraction.....	55
3.4.5	Cyclic voltammetry.....	56
3.4.6	OER overpotentials.....	58
3.4.7	Tafel plots and EIS measurements.....	61
3.4.8	Longer-term electrolysis tests.....	65
3.5	Conclusion	70
4	UNLOCKING HIGH-PERFORMANCE WATER SPLITTING THROUGH IN SITU CALIBRATION OF NiFe LDH OER CATALYSTS	72
4.1	Abstract.....	72
4.2	Introduction.....	72
4.3	Experimental	74
4.3.1	Synthesis of the 3D Ni skeleton electrode	75
4.3.2	Synthesis of NiFe LDH films	75
4.3.3	Physical characterization	76
4.3.4	Electrochemical Analysis	77

4.4	Results and discussion	78
4.4.1	Physical-chemical characterization.....	78
4.4.2	Cyclic voltammetry.....	85
4.4.3	Electrocatalytic properties of the electrodes for the OER.....	87
4.4.4	Stability.....	90
4.4.5	XPS characterization.....	92
4.5	Electrocatalytic performance of NiFe LDH compared to NiCo LDH	94
4.6	Conclusion	95
5	HIGH-PERFORMANCE POROUS 3D Ni SKELETON ELECTRODES FOR THE OXYGEN EVOLUTION REACTION	96
5.1	Abstract.....	96
5.2	Introduction.....	96
5.3	Experimental Section	98
5.3.1	Powders.....	98
5.3.2	Substrates.....	99
5.3.3	Deposition of Ni coatings by the SWIS deposition technique.....	99
5.3.4	Deposition of Ni-Al coatings by the Cold Spray technique.....	100
5.3.5	Leaching treatments of Ni-Al coatings.....	101
5.3.6	Physical characterization	102
5.3.7	Electrochemical characterization	102
5.4	Results and Discussion	103
5.4.1	Ni Coatings prepared by the SWIS deposition technique.....	103
5.4.2	Ni-Al coatings deposited by cold spray	107
5.4.3	Hydrophilicity and aerophobicity	112
5.4.4	Electrochemical results.....	114
5.5	Conclusion.....	119
6	CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	120
6.1	Conclusion	120
6.2	Perspectives.....	122
7	LISTE DES PUBLICATIONS	124
8	RÉFÉRENCES	125

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 Variation des potentiels thermodynamiques pour les réactions de dégagement d'hydrogène (HER) et de dégagement d'oxygène (OER) dans des électrolytes aqueux à différents niveaux de pH dans des conditions standard (298,15 K, 1 atm) [17].	3
Figure 1-2 Présentation schématique de différents électrolyseurs [33].	6
Figure 1-3 Schéma des assemblages d'électrodes à membrane utilisés pour l'AEMWE et le PEMWE [55].	9
Figure 1-4 Le comportement des bulles de gaz se détachant de différentes structures. (a) Surface plane [26], et sur (b) microstructures et (c) nanostructures, respectivement.	10
Figure 1-5 La dépendance de type volcan entre la densité de courant d'échange et la force de liaison Me-H [92].	14
Figure 1-6 a) Mécanisme AEM conventionnel en conditions alcalines [104]. b) Énergies libres de Gibbs à différents potentiels pour des catalyseurs idéaux et réels [105].	15
Figure 1-7 Schéma illustrant le processus de formation des matériaux poreux à l'aide de la technique DHBT [131].	19
Figure 1-8 Schéma d'un pistolet de pulvérisation à froid [139].	20
Figure 1-9 Schéma du dispositif de pulvérisation induite par ondes de choc équipé d'un dispositif de chauffage de la poudre [147].	21
Figure 1-10 La structure cristalline schématique de l'hydroxyde double de couche (LDH) [181].	24
Figure 1-11 Diagramme de Bode illustrant les transformations de Ni(OH) ₂ /NiOOH [188].	25
Figure 1-12 Diagramme de Pourbaix des espèces de (a) fer, (b) cobalt et (c) nickel [221].	28
Figure 2-1 Représentation schématique des signaux SEM illustrant (a) les électrons secondaires (SE), (b) les électrons rétrodiffusés (BSE) et (c) les rayons X caractéristiques.	35
Figure 2-2 Configuration à trois électrodes.	39
Figure 2-3 (a) Diagramme de Nyquist, (b) un modèle simplifié de cellule de Randles, et (c) l'impédance d'une électrode poreuse représentée sur le diagramme de Nyquist [242, 243].	43
Figure 2-4 Schéma d'une bulle sur une surface inclinée.	44
Figure 3-1 SEM micrographs of (a, b, c) Ni plate, (d, e, f) 3D Ni, and (g) NiCo-LDH-3D Ni-3 (g). In (h and i), higher magnification of NiCo-LDH-3D Ni-3 from a region outside of the larger pores. In (j and k), higher magnification of NiCo-LDH-3D Ni-3 from a region inside the larger pores.	52
Figure 3-2 Captive air bubble (5 μL) contact angle (CA) measurements on a) Ni plate b) porous 3D Ni and c) NiCo-LDH-3D Ni -3.	53

Figure 3-3 Relative Ni composition of NiCo-LDH deposits as a function of the deposition current density.	55
Figure 3-4 Chronopotentiometric curves for the deposition of NiCo-LDH (2 mA cm ⁻²) on Ni plate and porous 3D Ni electrode.	55
Figure 3-5 XRD patterns of NiCo-LDH deposited on Ni plate and 3D Ni substrate. For the Ni plate, the XRD pattern was recorded in a surface sensitive mode with a grazing incidence angle of 2°. For the 3D porous Ni substrate, the XRD profile was recorded in the Bragg Brentano configuration. The LDH deposition current density was 2 mA cm ⁻² for the Ni plate and 3 mA cm ⁻² for the 3D porous Ni substrate.	56
Figure 3-6 Cyclic voltammograms of a) Ni plate, b) pure Ni(OH) ₂ -LDH and pure Co(OH) ₂ -LDH on Ni plate and c) 3D Ni and NiCo-LDH deposited 3D Ni substrate. The electrolyte was 1 M KOH and the scan rate was 5 mV s ⁻¹ . Note that the current density of the Co(OH) ₂ – LDH electrode in (b) was multiply by a factor of 40 to fit on the same current density scale as the Ni(OH) ₂ – LDH electrode.	58
Figure 3-7 Galvanostatic curves at 10 mA cm ⁻² of a few selected electrodes. In a) Ni plate and NiCo LDH-Ni plate -2. In b) 3D Ni and NiCo-LDH-3D Ni - 3. The electrolyte was 1 M KOH at room temperature.	59
Figure 3-8 Plots of overpotential vs LDH deposition current density on 3D Ni electrode: a) at 10 mA cm ⁻² and b) at 250 mA cm ⁻²	59
Figure 3-9 Variation of log (j) and log (1/R _{ct}) with respect to the iR-corrected potential for a) the porous 3D Ni and b) the best-performing NiCo-LDH 3D Ni-3 electrode. The measurements were conducted on two different 3D Ni electrodes and two different NiCo LDH-3D Ni-3 electrodes, represented by squares and circles.	61
Figure 3-10 Log (j) versus the electrode potential (Tafel plot). The curves already shown in Figure 3-9 were plotted on the same figure to emphasize their difference. Also, the way the exchange current density was determined is illustrated.	62
Figure 3-11 Nyquist plots of a) and c) porous 3D Ni, and b) and d) NiCo-LDH 3D Ni-3. The high-frequency region of both electrodes are shown in c) and d). Filled symbols are for the experimental data, while dotted lines are for the fitted data. A 45° and 22.5° straight line are shown in c) and d), respectively.	63
Figure 3-12 Variation of the double layer capacitance, C _{dl} , with respect to the current density. Two samples were tested in each case. Plotting C _{dl} values as a function of current density rather than electrode potential enables comparison of electrode behavior under conditions where oxygen production is identical.	64

Figure 3-13 Chronopotentiometry curve of the NiCo-LDH-3D Ni- 3 electrode at 250 mA cm ⁻² in 1M KOH.	65
Figure 3-14 Open circuit potential of NiCo-LDH-3D Ni-3 electrode before and after 56-hour electrolysis at 250 mA cm ⁻² in 1M KOH.	66
Figure 3-15 SEM micrographs of the NiCo-LDH 3D-Ni-3 electrode prior (a, b and c) and after (d, e and f) 56 hours of electrolysis at 250 mA cm ⁻² in 1M KOH at room temperature.....	67
Figure 3-16 CVs of NiCo-LDH-3D Ni- 3 recorded before and after a 56 h galvanostatic test at 250 mA cm ⁻² . The CVs were recorded in 1M KOH at 5mV s ⁻¹	67
Figure 3-17 XPS analysis of (a, b and c) as-deposited and (d, e and f) post-electrolysis NiCo LDH-3D Ni- 3 electrodes. The Ni 2p (a and d), Co 2p (b and e) and O 1s (c and f) core level peaks are shown. The electrolysis was performed during 56 h at 250 mA cm ⁻² in 1M KOH.	69
Figure 3-18 XPS analysis of NiCo LDH-3D Ni-3 electrodes before and after 56 h of electrolysis at 250 mA cm ⁻²	69
Figure 3-19 XRD patterns of NiCo-LDH 3D-Ni-3 prior to and after 56 hours of electrolysis at 250 mA cm ⁻²	70
Figure 4-1 Relative Fe composition of NiFe LDH deposits as a function of the deposition current density (a). The error bars represent the standard deviations of three measurements made on different samples. In (b), chronopotentiometric curves for the deposition of NiFe LDH (1 and 3 mA cm ⁻²) on a porous 3D Ni electrode.	80
Figure 4-2 XRD patterns of NiFe-9 electrode on 3D Ni substrate. The diffraction peaks of fcc Ni are indicated by an asterisks.	81
Figure 4-3 Grazing incidence angle XRD pattern of NiFe-9 deposited on a Ni plate. The position of the Ni (*) and NiFe LDH () diffraction peaks are indicated.	81
Figure 4-4 HR-SEM micrographs of (a, b) 3D Ni skeleton substrate and (c, d) NiFe LDH deposited on 3D Ni skeleton electrode at two magnifications.	82
Figure 4-5 HAADF-STEM image of NiFe-9 electrodes with EDX elemental mapping images of Ni, Fe, and O elements of a) as-deposited NiFe-9, and b) NiFe-9 electrode after 1000 CV cycles. The EDX mapping clearly shows a non-homogenous distribution of Fe on the as-deposited NiFe-9 electrode.	83
Figure 4-6 a) HAADF-STEM image showing the fine nanosheets, and b) HR-TEM image of as-deposited NiFe-9 sample. The images in the (c), (d), and (e) are enlarged views of the selected area in (b).	84
Figure 4-7 Captive air bubble (5 μL) contact angle (CA) measurements on a) porous Ni and b) NiFe -9.	84
Figure 4-8 Cyclic voltammograms of a) NiFe films deposited on 3D Ni. The electrolyte was 1 M KOH and the scan rate was 5 mV s ⁻¹ . In b) Plots of overpotentials vs NiFe deposition current density at 10 mA cm ⁻² and 250 mA cm ⁻²	86

Figure 4-9 Variation of (a) Q_c and (b) C_{dl} with respect to the NiFe LDH deposition current density. In (c), the variation of C_{dl} with respect to Q_c is depicted.	87
Figure 4-10 Variation of $\log(j)$ with respect to the iR -corrected potential for porous 3D Ni, compared with the best-performing NiFe-9 electrode and NiCo LDH-3D Ni from our previous study [316].	90
Figure 4-11 a) CV measurements at a scan rate of 5 mV s^{-1} on NiFe -9 electrode. These CV plots were recorded in between 1000 cycles (CVs at a scan rate of 50 mV s^{-1}) and compared with the initial CV recorded at the beginning of electrochemical measurements. b) Enlarged view of Fig 4-11a, c) Galvanostatic curves of NiFe-9 at 250 mA cm^{-2} before and after 1000 CV measurements. All the measurements here were conducted in high-purity KOH electrolyte.	92
Figure 4-12 XPS analysis of as-deposited NiFe-9 and post-electrolysis NiFe-9 electrodes. (a), (b), and (c) show the high-resolution spectra of Ni 2p, O 1s, and Fe 2p, respectively, for the as-deposited NiFe-9 electrode. In (d), (e), and (f), the high-resolution spectra of Ni 2p, O 1s, and Fe 2p, respectively, are presented for the post-CV sample.	94
Figure 5-1 Particle size distribution of Ni-Al and Ni powders used for the preparation of coatings.	103
Figure 5-2 SEM micrographs of a) fine Ni powder with $D_{50} = 34 \text{ }\mu\text{m}$ and b) coarse Ni powder with $D_{50} = 75 \text{ }\mu\text{m}$	104
Figure 5-3 Optical microscopy images of a) Ni coating (SN2) and b) Ni-Al coating (SN3).	104
Figure 5-4 Cross-section SEM micrographs of Ni coatings prepared by SWIS. In (a-e) SN1 coating and (f-j) SN2 coating. (b-c) and (g-h) are high-magnification micrographs close to the substrate/coating interface (yellow square), and (d-e) and (i-j) are micrographs in the bulk of the coating (green square).	105
Figure 5-5 Top view SEM micrographs of Ni coatings prepared by SWIS. In (a-c) SN1 coating and (d-f) SN2 coating.	106
Figure 5-6 X-ray diffraction pattern of SN2 coating. The XRD pattern of Metallic Ni (JCPDS 00-004-0850) is shown at the bottom.	107
Figure 5-7 In (a) cross-section SEM image of a single Ni-Al powder. In (b and c), SEM micrographs of Ni-Al powder.	108
Figure 5-8 EDS elemental mapping (a) and spectra (b) of a single NiAl powder particle.	108
Figure 5-9 Cross-section SEM micrographs of SN3 coating at different magnifications.	109
Figure 5-10 X-ray diffraction pattern of Ni-Al powder, non-leached SN4 and soft-leached SN3 coating. The stars are for Al, while the filled triangles are for Ni.	110
Figure 5-11 Elemental mapping of hard-leached SN3 coating a) before leaching, and b) after leaching.	110
Figure 5-12 Cross-section optical images of (a and d) soft-leached SN3, (b and e) hard-leached SN3, and (c and f) severe-leached SN3 coatings.	111

Figure 5-13 Cross-section SEM micrographs of SN3 coating a) as-deposited b) after soft-leaching in NaOH, and c) after immersing the soft-leached SN3 coating in 0.5 H₂SO₄ to remove the substrate. 112

Figure 5-14 Images of a 5 μ l captive air bubble (a-d) and 5 μ L water droplet (e-h) on Ni plate (a and e); Ni foam with 3 mm thickness (b); as-deposited SN3 (c and g) and soft-leached SN3 (d and h). Since the water drop was completely absorbed into the Ni foam substrate, the water droplet image on that substrate was not shown..... 114

Figure 5-15 Cyclic voltammograms of a) Ni plate and SN1 coating prepared by the SWIS technique, b) as-prepared Ni-Al coating, c) leached Ni-Al coatings, and d) Ni foams. All CVs were recorded in 1 M KOH at 5 mV s⁻¹. 115

Figure 5-16 Cyclic voltammograms of as-deposited Ni-Al SN3 coating prepared by the CS technique. All CVs were recorded in 1 M KOH at 50 mV s⁻¹. This figure shows the very first 9th CVs that were recorded on an as-deposited Ni-Al coating. In (a), CVs are shown over the full potential range. In (b), the positive sweep of the same CVs is shown in a restricted potential range to emphasize the fact that the oxidative background current is decreasing progressively with the number of scans. 116

Figure 5-17 In (a) and (b), variation of thickness-normalized Q_c with respect to the porosity of coatings. In (c) and (d), variation of the overpotential at 10 mA cm⁻² with respect to the porosity of the coatings. 117

Figure 5-18 Galvanostatic curves at a) 10 mA cm⁻² and b) 100 mA cm⁻² of a few selected electrodes. The electrolyte was 1 M KOH at room temperature. 118

LISTE DES TABLEAUX

Table 1-1 Demi-réactions de l'OER et de l'HER dans des conditions alcalines et acides [19]	4
Table 3-1 List of samples prepared in this study.	49
Table 3-2 Experimentally measured values for w , θ_{adv} and θ_{rec} of a 5 μ l air bubble on an inclined surface.	54
Table 3-3 Comparison of the OER characteristic of various Ni-based electrocatalysts.	60
Table 4-1 List of prepared samples.	76
Table 4-2 Experimentally measured values for w , θ_{adv} , and θ_{rec} of a 5 μ l air bubble on an inclined surface.	85
Table 4-3 Comparison of the OER characteristics of the state-of-the-art catalyst in literature studies with the best-performing electrocatalyst in this study.	88
Table 4-4. Performance comparison of the NiFe-9 electrode with NiCo-LDH-3D Ni-3 from the previous study [316].	95
Table 5-1 Characteristic of Ni foams.	99
Table 5-2 Parameters used for the deposition of Ni coatings on mild steel substrates using the SWIS system.	100
Table 5-3 Spray parameters for the production of Ni-Al coating by the CS technique.	101
Table 5-4 Porosity of as deposited coatings prepared by the SWIS and CS techniques.	105
Table 5-5 Porosity and Pore Size Measurements after leaching of Ni-Al coatings.	112

LISTE DES SYMBOLES ET FORMULES CHIMIQUES

α	Charge transfer coefficient
c_{dl}	Double-layer capacitance
Co	Cobalt
E^0	Equilibrium half-cell potentials
E_{rev}	Reversible voltage
F	Faraday constant
Fe	Iron
j	Current density
j_0	Exchange current density
k	Retentive force factor
KOH	Potassium Hydroxide
LDH	Layered double hydroxide
n	Number of electrons involved in the reaction
Ni	Nickel
Q_c	Cathodic charge
R	Universal gas constant
r_{ct}	Charge-transfer resistance
R_Ω	The total solution resistance
ΔH_R	Reaction enthalpy
ΔG_R	Reaction Gibbs free energy
ΔS_R	Reaction entropy
η	Overpotential
η_{res}	Resistance overpotential
η_{con}	Concentration overpotential

η_{act}	Activation overpotential
θ_b	Contact angle of a gas bubble on a solid surface
θ_w	Water contact angle
γ_{sv}	Interfacial tensions of the solid-vapor
γ_{sl}	Interfacial tensions of solid-liquid
γ_{lv}	Interfacial tensions liquid-vapor
w	The length of the contact line between the air bubble and the solid surface

1. INTRODUCTION

1.1 Contexte et Motivations

1.1.1 Changement climatique et demandes en énergie propre

La société moderne est confrontée à un défi important causé par l'utilisation intensive de combustibles fossiles limités [1]. La consommation rapide de combustibles fossiles non renouvelables et les émissions de gaz à effet de serre qui en résultent ont causé de graves problèmes environnementaux depuis les années 1900. En 2019, les sources d'énergie durables ne représentaient que 8,6 % de l'approvisionnement énergétique mondial total. Cependant, en 2020, la crise énergétique mondiale a été aggravée par la pandémie de COVID-19 et, en 2022, par l'invasion de l'Ukraine par la Russie [2, 3]. Pour remédier à ce problème, de nouvelles politiques ont été adoptées pour soutenir le développement de ressources énergétiques alternatives, renouvelables et propres. Selon l'Agence Internationale de l'Énergie, ces politiques porteront les investissements annuels dans l'énergie propre à plus de 2 000 milliards de dollars américains d'ici 2030 dans le scénario des politiques annoncées (STEPS), représentant une augmentation de plus de 50 % par rapport au niveau actuel de 2022 [3]. Cela implique qu'une plus grande part de notre énergie proviendra de sources telles que le solaire, l'hydroélectricité et l'éolien.

Cependant, de nombreuses sources d'énergie renouvelable présentent des intermittences temporelles et spatiales, manquant souvent d'efficacité pour une utilisation quotidienne directe [4]. Ce problème peut être résolu grâce aux dispositifs de stockage et de conversion électrochimique de l'énergie, offrant une solution prometteuse. Ces dispositifs permettent de stocker l'énergie excédentaire pendant les périodes d'abondance des renouvelables et de la libérer lors des pénuries intermittentes d'énergie. Par conséquent, le développement de systèmes de conversion et de stockage de l'énergie électrochimique hautement efficaces est jugé crucial à cet égard pour atteindre une utilisation écologique et écoénergétique [5, 6]. Parmi ces méthodes, la technologie des électrolyseurs d'eau offre une approche attrayante pour la production durable d'hydrogène.

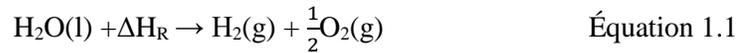
1.1.2 Production d'hydrogène et électrolyse de l'eau

L'hydrogène est apparu comme une alternative convaincante aux combustibles fossiles, grâce à sa densité énergétique gravimétrique exceptionnellement élevée, son abondance sous forme d'eau et son utilisation sans émissions [7, 8]. Actuellement, la méthode principale de production d'hydrogène est le reformage industriel à la vapeur, qui produit de l'hydrogène de faible pureté avec des résidus de carbone et dépend des combustibles fossiles pour son fonctionnement. Cette approche est loin d'être idéale pour la

production d'hydrogène en raison des inconvénients mentionnés ci-dessus [9]. En revanche, l'électrolyse de l'eau électrochimique présente une méthode prometteuse et écologique pour la génération d'hydrogène [10]. [11]. Dans ce contexte, le développement d'électrolyseurs d'eau revêt une grande importance dans la construction d'un système énergétique propre et durable. Divers systèmes d'électrolyse de l'eau existent, mais l'électrolyse de l'eau alcaline se distingue par son taux de production élevé et son rapport coût-efficacité [12, 13]. Néanmoins, l'une des réactions cruciales pouvant grandement affecter l'efficacité de la cellule d'électrolyse est la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) [14]. Il est crucial de souligner que la réalisation d'applications rentables et efficaces pour ces techniques d'énergie propre nécessite le développement d'électrocatalyseurs OER actifs et durables.

1.2 Fondamentaux de l'électrolyse de l'eau

L'électrolyse ou dissociation de l'eau est un processus technologique bien établi, datant de plus de 100 ans, dans lequel l'électricité est utilisée pour décomposer l'eau en ses composants gazeux, l'hydrogène et l'oxygène [15, 16]. La réaction globale est :



Dans des conditions standard (298,15 K et 1 bar), l'enthalpie de réaction égale à l'énergie de formation de l'eau liquide est $\Delta H_{\text{R}} = 285.9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Cette énergie totale, connue sous le nom d'enthalpie, comprend à la fois l'énergie électrique et thermique. Selon la deuxième loi de la thermodynamique [16, 17]:

$$\Delta H_{\text{R}} = \Delta G_{\text{R}} + T\Delta S_{\text{R}} \quad \text{Équation 1.2}$$

Une partie de l'énergie, connue sous le nom d'énergie thermique, représente la quantité d'énergie résultant du produit de la température thermodynamique (T) et de l'entropie de réaction (ΔS_{R}). La fraction restante de ΔH correspond à l'énergie libre de Gibbs de réaction (ΔG_{R}), qui peut être considérée comme la quantité minimale d'énergie électrique devant être appliquée au système pour que la réaction ait lieu. ΔG peut être calculée à partir de la tension réversible E_{rev} , également appelée tension d'équilibre.

$$\Delta G_{\text{R}} = -nFE_{\text{rev}} \quad \text{Équation 1.3}$$

Dans ce contexte, 'n' représente le nombre d'électrons impliqués dans la réaction (dans ce cas, 2), et 'F' représente la constante de Faraday (96485.3399 C/mol). La tension minimale absolue nécessaire pour produire de l'hydrogène et de l'oxygène via la dissociation de l'eau, E_{rev} , est égale à la différence entre les tensions réversibles produites par les réactions cathodiques et anodiques. Dans des conditions standard, les tensions réversibles pour l'oxygène et l'hydrogène sont respectivement de 1.229 V et 0.000 V, résultant en une E_{rev} de -1.229 V [18]. L'utilisation de cette tension réversible dans l'équation (1.3) permet de calculer

l'énergie libre de Gibbs de la réaction, qui s'élève à 237.2 kJ/mol. D'autre part, dans des conditions standard (298.15 K et 1 bar), l'énergie thermique peut être calculée selon l'équation (1.4) :

$$285.9 \text{ kJ/mol} - 237.2 \text{ kJ/mol} = 48.7 \text{ kJ/mol} \quad \text{Équation 1.4}$$

Si 48.7 kJ/mol de chaleur ne peuvent pas être intégrés dans le processus d'électrolyse, le déficit énergétique doit être fourni par la source électrique. En d'autres termes, une différence de tension dépassant $E_{rev} = 1.229 \text{ V}$ est nécessaire entre l'anode et la cathode pour initier la réaction de la dissociation de l'eau. En augmentant la température, une plus grande partie de l'énergie requise pour que le processus se produise peut être fournie sous forme d'énergie thermique, réduisant ainsi la proportion de tension requise pour l'électrolyseur. Par conséquent, le fonctionnement du système à des températures élevées pourrait minimiser la tension nécessaire par l'électrolyseur.

Les deux demi-réactions impliquées dans la dissociation de l'eau, à savoir la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) se produisant à la cathode et la réaction de dégagement d'oxygène (OER) se produisant à l'anode, dépendent du pH. Les équations de réaction pour HER et OER à différents niveaux de pH sont présentées dans la Figure 1-1, et résumées dans le Tableau **Error! Reference source not found.**. Les principes fondamentaux de HER et OER sont discutés dans la Section 1.5.3.

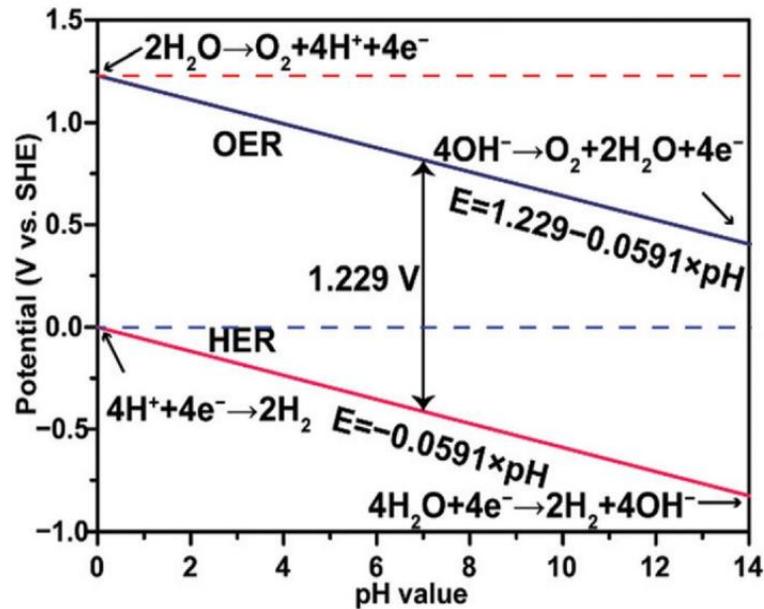


Figure 1-1 Variation des potentiels thermodynamiques pour les réactions de dégagement d'hydrogène (HER) et de dégagement d'oxygène (OER) dans des électrolytes aqueux à différents niveaux de pH dans des conditions standard (298,15 K, 1 atm) [17].

Tableau 1.1 Demi-réactions de l'OER et de l'HER dans des conditions alcalines et acides [19].

Condition/Demi-réaction	Réaction	E ⁰ (potentiel d'équilibre des demi-cellules)/ V vs SHE
Alcaline/HER	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	- 0.828
Alcaline/OER	$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$	0.401
Acide/HER	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.000
Acide/OER	$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$	1.229

1.3 Résistance de la cellule d'électrolyse

Outre la consommation d'énergie théorique pendant l'électrolyse, d'autres obstacles électriques contribuent à la consommation d'énergie pratique pendant l'électrolyse. En raison de ces obstacles, la tension de la cellule pendant l'électrolyse est toujours supérieure à E_{rev} (1,229 V). Cette tension supplémentaire est souvent appelée surpotentiel ou surpotentiel. Les surpotentiels dans les cellules d'électrolyse peuvent être classés en trois catégories principales, à savoir la surpotentiel de résistance (η_{res}), la surpotentiel de concentration (η_{con}) et la surpotentiel d'activation (η_{act}) [20, 21].

La surpotentiel ohmique ou de résistance (η_{res}) est la tension supplémentaire requise pour surmonter la résistance électrique dans la cellule, provenant du câblage externe, des connexions électriques et des électrodes elles-mêmes. Ce type de surpotentiel obéit à la loi d'Ohm, où la surpotentiel est directement proportionnelle au courant appliqué. La résistance à l'intérieur des électrodes elles-mêmes peut devenir significative, notamment pour les électrodes contenant des oxydes passivés ou des impuretés isolantes. Cependant, cet effet peut être diminué en sélectionnant des matériaux hautement conducteurs pour les fils et les connexions et en assurant des sections transversales suffisantes [21, 10]. Pour atténuer la surpotentiel de résistance, une compensation de la chute ohmique, également appelée compensation iR , doit être mise en œuvre [22].

La surpotentiel d'activation (η_{act}) correspond aux énergies d'activation des réactions électrochimiques à la cathode et à l'anode, qui évoluent de manière logarithmique avec la densité de courant [13]. Elle est déterminée par la cinétique de l'électrode au site de réaction, résultant de l'énergie d'activation nécessaire au transfert de charge. Un électrocatalyseur approprié peut diminuer la surpotentiel d'activation, car c'est une propriété inhérente à un électrocatalyseur [12, 23]. La Section 1.5 fournit une discussion détaillée des surpotentiels d'activation pour les réactions d'évolution de l'oxygène (η_{act}^a) et d'hydrogène (η_{act}^c).

Les surpotentiels de concentration (η_{con}) émergent en raison de la résistance au transfert ionique entre l'anode et la cathode à l'intérieur de l'électrolyte. Cette résistance dépend de plusieurs facteurs, notamment la conductivité ionique de l'électrolyte, la distance entre l'anode et la cathode, la conductivité du diaphragme et la présence de bulles de gaz dans l'électrolyte [10]. Avec la surpotentiel d'activation, la surpotentiel de concentration contribue de manière significative aux surpotentiels globales pendant l'électrolyse.

Pendant l'électrolyse de l'eau, de petites bulles de gaz d'hydrogène et d'oxygène se forment sur les surfaces des électrodes mais manquent initialement de volume suffisant pour s'éloigner de la surface de l'électrode. Finalement, à mesure qu'elles fusionnent et atteignent une taille critique, elles dérivent dans l'électrolyte, s'éloignant de la surface de l'électrode. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet de bulle, pose un défi significatif [21, 24, 25]. Cela peut réduire la disponibilité des sites actifs à la surface et entraver la réaction électrochimique. De plus, la coalescence des bulles près de la surface de l'électrode peut entraîner des chutes ohmiques importantes en raison de la formation de couches de gaz non conductrices. De plus, les bulles de gaz dans l'électrolyte augmentent la résistivité ionique de l'électrolyte. Ces effets conduisent à une chute ohmique élevée pendant le fonctionnement et contribuent à une surpotentiel de concentration significative dans les cellules d'électrolyse [21, 26]. L'ingénierie des structures de surface des électrodes est essentielle pour atténuer cette surpotentiel, une stratégie qui sera discutée plus en détail dans la prochaine section (Section 1.5).

En conséquence, la tension cellulaire globale d'une cellule d'électrolyse de l'eau (dans des conditions adiabatiques) peut être exprimée comme suit :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{rev}} + |\eta_{\text{act}}^{\text{c}}| + |\eta_{\text{act}}^{\text{a}}| + \eta_{\text{con}} + \eta_{\text{res}} \quad \text{Équation 1.5}$$

1.4 Technologies d'électrolyse de l'eau

La technique d'électrolyse de l'eau a été développée il y a plus de deux siècles par Nicholson et Carlisle [27]. Aujourd'hui, divers types de technologies d'électrolyse de l'eau existent, et ils peuvent être classés en fonction de leur température de fonctionnement [28, 29]. Les principales technologies d'électrolyse qui fonctionnent à basse température comprennent l'électrolyse à membrane d'échange de protons (PEMWE), l'électrolyse à membrane d'échange d'anions (AEMWE) et l'électrolyse alcaline de l'eau (AWE) [29, 30, 31], comme illustré dans la Figure 1-2. Les électrolyseurs AWE et PEMWE sont tous deux commercialement viables, mais l'AEMWE en est encore à ses débuts de développement.

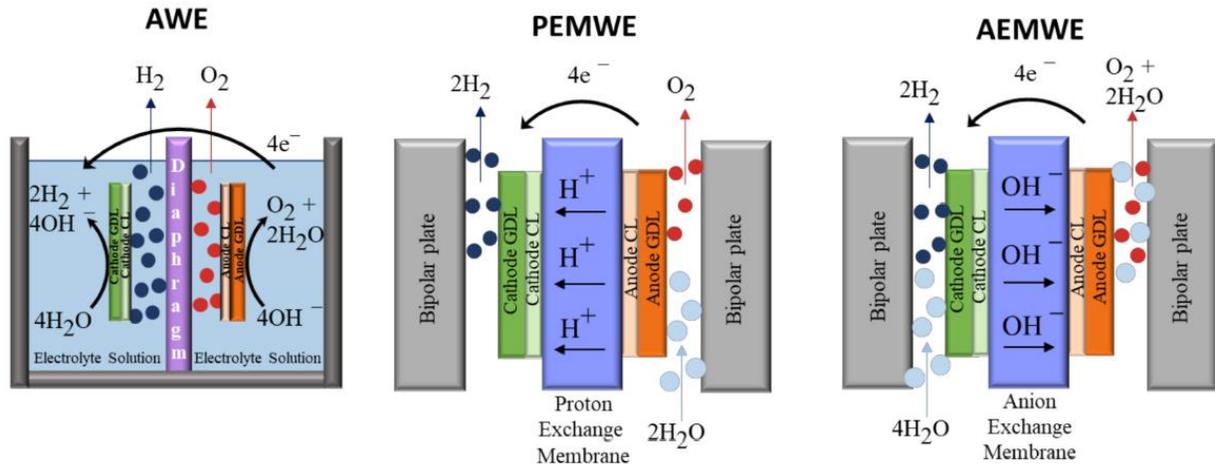


Figure 1-2 Présentation schématique de différents électrolyseurs [33].

1.4.1 Électrolyse de l'eau par membrane à électrolyte polymère (PEMWE)

La technologie de l'électrolyse PEM est en cours de développement depuis une vingtaine d'années, ce qui se traduit par un nombre limité de produits commerciaux actuellement disponibles sur le marché. Un électrolyseur PEM se compose d'une anode et d'une cathode, principalement constituées d'Ir et de Pt, respectivement, ainsi que d'une membrane acide sous la forme d'un électrolyte solide. Cette membrane joue un rôle crucial en facilitant le transfert des ions H^+ de l'anode à la cathode tout en séparant efficacement les gaz d'hydrogène et d'oxygène générés à la surface des deux électrodes [32].

L'utilisation d'un électrolyte polymère solide dans la technologie PEMWE offre l'avantage de produire du H_2 exceptionnellement pur à une densité de courant élevée ($\sim 2 \text{ A cm}^{-2}$) à partir d'eau pure. En outre, l'utilisation d'une membrane échangeuse de protons comme séparateur permet une conception plus compacte de l'électrolyseur, ce qui réduit les pertes ohmiques à travers l'électrolyseur. Cette technologie fait preuve de flexibilité en étant compatible avec les sources d'énergie renouvelables intermittentes telles que l'énergie éolienne. Toutefois, il convient de noter qu'en raison de l'environnement acide, l'utilisation de plaques bipolaires à base de titane et de métaux du groupe du platine (PGM) comme catalyseurs est nécessaire pour la technologie PEMWE. En outre, selon des découvertes récentes, l'apparition d'une couverture étendue de bulles de gaz, le détachement tardif des bulles, les sites inadéquats pour la génération de bulles et les défis associés à l'accumulation de gaz dans les cellules PEMWE entraînent divers effets néfastes. Ces conséquences comprennent une perte de transport de masse élevée, une utilisation réduite du catalyseur et une performance instable de la cellule [33, 34]. Par conséquent, cette technologie est principalement adaptée aux applications à petite échelle, principalement en raison de ses coûts

d'investissement initiaux élevés et de la durée de vie relativement courte des piles d'électrolyse PEM (seulement < 20 000 h) [16, 35, 36].

1.4.2 Électrolyse de l'eau alcaline (AWE)

L'électrolyse alcaline se distingue comme une technologie mature et bien établie pour la production d'hydrogène, largement utilisée dans des applications commerciales, même à l'échelle du megawatt [37, 38]. Elle est utilisée pour la production industrielle d'hydrogène depuis plusieurs décennies [38]. Ces électrolyseurs sont facilement disponibles dans des configurations à grande échelle, principalement sous forme d'électrolyseurs bipolaires sans pression [16]. Dans sa configuration typique, une cellule d'électrolyse alcaline comprend deux électrodes, un diaphragme, un électrolyte et une alimentation électrique. Un diaphragme poreux, faisant office de membrane, sépare la cathode et l'anode. Ce diaphragme empêche efficacement le mélange des gaz produits aux deux électrodes tout en permettant aux ions de passer, ce qui permet au processus d'électrolyse de se dérouler sans heurts [12, 39].

L'AWE fonctionne dans des solutions aqueuses de KOH avec des concentrations allant de 25 à 40 % en poids à des températures comprises entre 65 et 100°C. En appliquant un courant entre les deux électrodes, les molécules d'eau entourant la cathode se décomposent en hydrogène (H_2) et en ions hydroxyle (OH^-). Ces ions hydroxyle, qui portent une charge négative, migrent à travers le diaphragme vers l'anode chargée positivement, où l'eau et l'oxygène sont formés [40]. Les réactions de demi-cellule sont répertoriées dans le **Tableau****Error! Reference source not found..**

Dans l'AWE, l'avantage clé réside dans l'utilisation d'un électrolyte aqueux alcalin, permettant l'utilisation de catalyseurs non issus du groupe du platine (non-PGM) sans sacrifier la performance et la durabilité pendant le fonctionnement [30]. Les cellules AWE conventionnelles utilisent généralement des matériaux tels que le nickel, le cobalt ou l'acier inoxydable pour les électrodes [38, 41, 42]. Ce choix se traduit par un matériel abordable et une durée de vie prolongée par rapport à d'autres technologies, dépassant souvent les 100 000 heures [43, 44].

Si l'AWE offre plusieurs avantages, elle présente également certains inconvénients. Le principal défi des cellules AWE, communément appelé l'effet bulle, est la formation de bulles de H_2 et O_2 sur la cathode et l'anode, respectivement, comme expliqué dans la section 1.3 [12]. Cet effet bulle conduit à une chute ohmique significative, ce qui augmente à son tour le coût de fonctionnement de l'AWE. De plus, en raison de la nature poreuse du séparateur, un équilibre inadéquat du transport de masse peut entraîner le mélange des bulles de H_2 et O_2 , potentiellement à l'origine de risques de sécurité et d'impuretés dans le gaz produit. Par conséquent, le fonctionnement de l'AWE est contraint dans une fenêtre de potentiel/courant étroite en

dessous de la limite de sécurité de 0.5 A cm^{-2} , et un contrôle précis de la pression entre l'anode et la cathode est essentiel [44].

1.4.3 Électrolyse de l'eau par membrane échangeuse d'anions (AEMWE)

L'électrolyse de l'eau à membrane échangeuse d'anions (AEMWE) a attiré l'attention en raison de son potentiel à relever les défis posés par l'AWE et la PEMWE. L'AEMWE tire parti du matériau peu coûteux de l'AWE, ainsi que de la flexibilité transitoire, de la conception compacte et de la densité de courant de fonctionnement plus élevée de la PEMWE ($1\text{-}2 \text{ A cm}^{-2}$) [43, 45]. Dans l'AEMWE, une membrane polymère échangeuse d'anions non poreuse sert de séparateur, offrant un environnement interfacial alcalin [46, 47, 48]. Par conséquent, les réactions chimiques dans l'AEMWE sont analogues à celles de l'AWE.

Dans les dispositifs AEMWE, la membrane joue deux rôles cruciaux: elle facilite le flux d'ions OH^- entre la cathode et l'anode et empêche le croisement des espèces produites aux deux électrodes. Cette configuration permet la production de H_2 de grande pureté à des niveaux de courant élevés à l'aide de l'AEM [49, 50]. De plus, grâce à l'utilisation d'une membrane fine, l'AEMWE présente une structure plus compacte, entraînant une réduction des pertes ohmiques [51, 52]. Néanmoins, l'AEMWE reste aux premiers stades de développement, nécessitant des efforts supplémentaires en matière de conception de matériaux et d'optimisation des composants pour atteindre la viabilité commerciale et des niveaux de performance comparables à ceux du PEMWE et de l'AWE [43, 53, 54].

Comme illustré dans la Figure 1-3, le composant central est l'assemblage membrane-électrode (MEA) constitué d'une structure en couches où la membrane est positionnée entre deux couches de transport poreuses (PTL), chacune étant revêtue d'un catalyseur d'anode ou de cathode [55]. La PTL sert de connexion électrique entre les AME et les plaques bipolaires [51, 56, 57]. De plus, il joue un rôle crucial en fournissant une structure de surface poreuse qui facilite l'approvisionnement des réactifs à la couche catalytique et l'élimination des produits gazeux de la surface de l'électrode [43]. Par conséquent, le MEA permet une densité de courant de fonctionnement significativement élevée ($\sim 2 \text{ A cm}^{-2}$) [55].

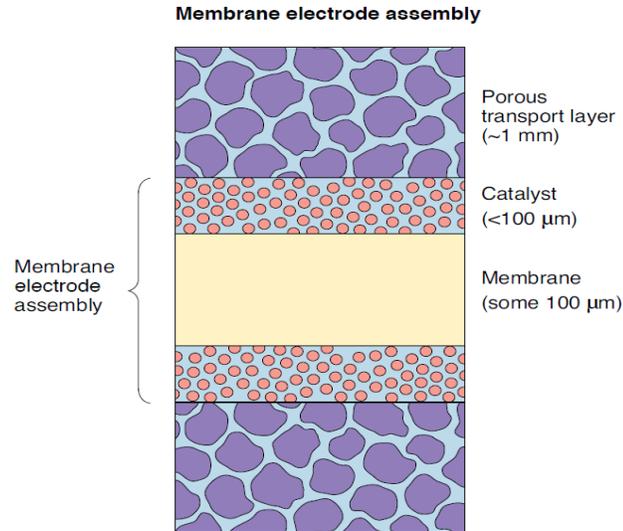


Figure 1-3 Schéma des assemblages d'électrodes à membrane utilisés pour l'AEMWE et le PEMWE [55].

En comparaison, l'AEMWE montre en général des performances de dissociation de l'eau électrochimique inférieures à celles du PEMWE. Cela est en partie dû à la conductivité ionique plus faible de la membrane de l'AEMWE, ce qui entraîne une augmentation des pertes ohmiques [58]. Pour améliorer les performances de l'AEMWE, il est essentiel de résoudre les pertes ohmiques et l'activation de la surpotentiel requise pour l'OER et le HER [59]. En outre, il est nécessaire de traiter l'effet de bulle pour réduire la chute ohmique significative contribuant aux surpotentiels de transfert de masse. En résumé, parmi les différentes technologies d'électrolyse de l'eau, les AWE et les PEMWE sont reconnues comme des technologies matures et ont été déployées commercialement, en fonction des exigences spécifiques de l'application. Cette thèse se concentre sur les électrolyseurs AWE et AEMWE en raison de leur dépendance à l'égard des catalyseurs à base de métaux nobles.

1.5 Stratégies pour surmonter la résistance dans la cellule d'électrolyse

1.5.1 Conception poreuse de micro/nano-ingénierie

Dans la recherche sur l'AWE, la perte d'énergie causée par les bulles de gaz dans l'électrolyte a attiré beaucoup d'attention. Des efforts ont été faits pour analyser et aborder le phénomène des bulles. Certaines solutions pour réduire la chute ohmique causée par les bulles de gaz comprennent l'utilisation du flux d'électrolyte pour séparer les bulles des électrodes et la pressurisation des cellules d'électrolyse pour minimiser le volume des bulles et réduire leur présence. Cependant, ces solutions ne réduisent que partiellement la haute résistance ohmique [21, 60, 61, 62, 63]. Plus récemment, l'application de champs externes comme les champs magnétiques, ultrasoniques et de supergravité à la cellule d'électrolyse a

démontré une réduction notable de la chute ohmique [61, 63, 64]. Bien que ces champs externes facilitent le détachement des bulles des électrodes, leur application à l'échelle industrielle est limitée par le coût élevé de leur mise en œuvre.

Des rapports récents signifient l'importance de modifier les surfaces des électrodes pour atténuer efficacement l'effet des bulles de gaz [26, 65, 66, 67]. La conception d'électrodes avec des structures de surface micro- et nano-ingénierie appropriées (Figure 1-4) s'est avérée très efficace pour séparer les bulles en réduisant la zone de contact entre les bulles et les surfaces des électrodes. Cet effet est attribué à la formation d'une ligne de contact triple-phase discontinue (TPCL) qui favorise l'évolution des gaz, contrairement à une ligne continue. La mise en œuvre de ces modifications diminue la force d'adhésion entre la surface de l'électrode et les bulles, ce qui entraîne une augmentation du taux de séparation des bulles, une réduction du temps de séjour et une diminution de la taille des bulles [21, 68]. Par conséquent, ces modifications conduisent à une diminution de la résistance associée aux bulles de gaz. Des exemples de telles modifications comprennent l'utilisation de structures en nanoneedle, nanosheet et nanocone [68, 69, 70].

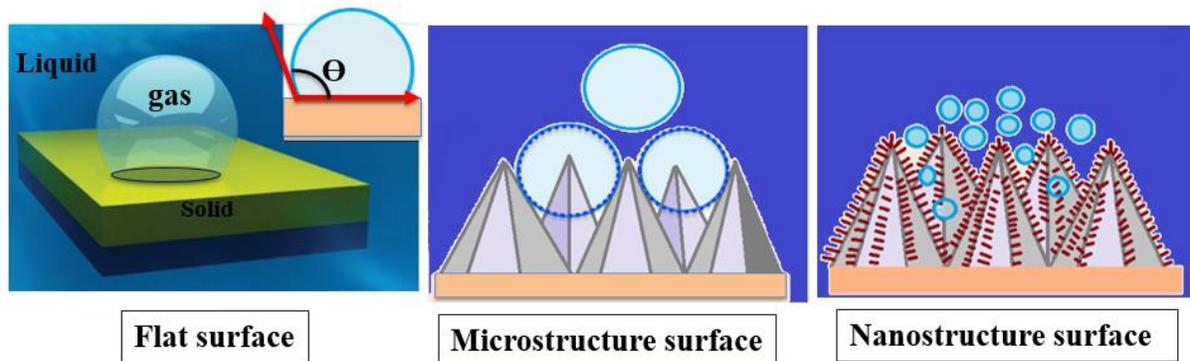


Figure 1-4 Le comportement des bulles de gaz se détachant de différentes structures. (a) Surface plane [26], et sur (b) microstructures et (c) nanostructures, respectivement.

Les surfaces d'électrodes dotées d'une micro/nanostructure sont appelées surfaces superaérophobes, qui seront explorées dans la section suivante. Ces surfaces spécialement adaptées comprennent des matériaux tels que MoS_2 [26], l'hydroxyde double couche de NiFe [71], le LDH de NiCo [72], et le CoS_2 [73]. Ces structures présentent souvent des performances améliorées pour l'évolution de H_2 et O_2 .

1.5.2 Contrôle de la mouillabilité de la surface

La mouillabilité de la surface, étroitement associée à l'énergie de surface et aux structures géométriques, est une propriété de surface critique en catalyse [74, 75]. Un principe fondamental pour améliorer les réactions catalytiques consiste à augmenter la pénétration des réactifs et à réduire les

concentrations de produits gazeux près des sites actifs, phénomène régulé par la mouillabilité [76]. L'amélioration de la mouillabilité des catalyseurs faciliterait la diffusion rapide des réactifs vers les sites actifs, augmentant ainsi la vitesse de réaction [77], et conduisant finalement à une performance accrue dans les réactions d'évolution gazeuse [78].

La mouillabilité d'une surface solide lisse et chimiquement homogène idéale est déterminée par l'angle de contact entre une interface gaz-liquide et la surface solide, tel que défini par l'équation de Young [79, 80]. Selon l'équation de Young, l'angle de contact (θ_b) d'une bulle de gaz sur une surface solide peut être décrit comme suit:

$$\cos (180^\circ - \Theta_b) = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad \text{Équation 1.6}$$

Les γ_{sv} , γ_{sl} et γ_{lv} désignent les tensions interfaciales des interfaces solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur, respectivement.

Ou:

$$\theta_b = (180^\circ - \theta_w) \quad \text{Équation 1.7}$$

Dans laquelle θ_w est l'angle de contact de l'eau. La surface peut être hydrophile ($0^\circ < \theta_w < 90^\circ$) ou hydrophobe ($90^\circ < \theta < 180^\circ$). L'équation 1.7 suggère qu'une surface hydrophile démontrera un comportement aérophobe dans l'eau, alors que l'inverse est également vrai [79].

La mouillabilité d'une bulle d'air peut également être exprimée en utilisant l'angle de contact de l'hystérésis ($\cos \theta_{adv} - \cos \theta_{rec}$), qui est la différence entre le cosinus des angles de contact avancé et récessif lorsque le substrat est incliné à un angle donné. Les surfaces avec un angle de contact des bulles supérieur à 150° et une faible hystérésis sont appelées surfaces superaérophobes, tandis que les surfaces avec des angles de contact des bulles plus petits et une hystérésis plus élevée sont connues sous le nom de surfaces superaérophiles [80, 81, 82]. Les surfaces super-aérophobes et super-hydrophiles présentent des caractéristiques complémentaires. En d'autres termes, plus une surface repousse les bulles de gaz, plus elle attire l'eau, et vice versa. Pour les surfaces super-aérophobes, l'interface entre le solide, le liquide et le gaz est discontinue, ce qui entraîne une diminution de l'adhérence entre la bulle et la surface, et donc une diminution de la taille de la bulle. À l'inverse, pour les surfaces super-hydrophiles, l'interface entre l'électrolyte et la surface de l'électrode est augmentée, favorisant des processus de pénétration améliorés dans les structures rugueuses en raison des forces capillaires. Lorsqu'une bulle de gaz rencontre une telle surface, elle peut reposer sur les irrégularités de la surface avec de l'eau piégée en dessous, ressemblant à une sphère en mouvement libre [79, 83].

La force d'adhérence sur la surface (lisse ou rugueuse) des bulles est un paramètre essentiel pour atténuer l'effet des bulles dans le contexte des surfaces supraaérophobes, et sa détermination implique [79, 84]:

$$F_{adh} = k w \gamma_{lv} (\cos \theta_{adv} - \cos \theta_{rec}) \quad \text{Équation 1.8}$$

Où k est le facteur de force de rétention (constante sans dimension), w est la longueur de la ligne de contact entre la bulle d'air et la surface (m), et γ_{lv} est l'énergie de surface liquide-vapeur ($J m^{-2}$) [85, 86]. Selon cette équation, la force d'adhésion entre une bulle et une surface solide est influencée par deux facteurs: la largeur de contact (w) et l'angle de contact d'hystérésis ($\cos \theta_{adv} - \cos \theta_{rec}$). Ces paramètres sont susceptibles de dépendre du volume de la bulle et de la mouillabilité de la surface. Le facteur de force rétentive est influencé par la mouillabilité de la surface, spécifiquement les caractéristiques de la ligne de contact triphasique de la bulle sur la surface. Typiquement, cela a été évalué par des moyens expérimentaux [86, 87]. Pour une taille de bulle donnée sur une surface solide, l'équation (1.8) démontre implicitement que la diminution de la mouillabilité de la bulle conduit à une diminution de la largeur de contact (w), entraînant une réduction de la force adhésive [79]. Par conséquent, les surfaces supraaérophobes avec des forces d'adhérence réduites seraient efficaces pour faciliter le retrait des bulles de gaz des surfaces des électrodes.

1.5.3 Électrocatalyseur

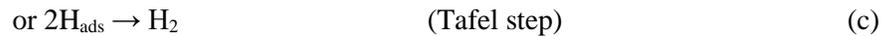
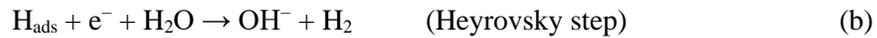
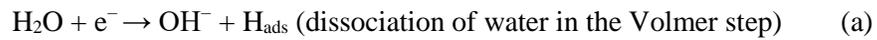
Un électrocatalyseur est un matériau qui peut fournir des voies de faible activation pour des réactions électrochimiques spécifiques en offrant une surface où les réactifs peuvent se lier et réagir, conduisant à la formation de produits. Cette propriété permet d'augmenter la vitesse de la réaction électrochimique. En électrocatalyse, l'activité catalytique est influencée à la fois par la structure de la surface (surface réelle) et par les propriétés intrinsèques liées à la configuration électronique du catalyseur. L'activité d'un catalyseur peut être évaluée en mesurant son surpotentiel d'activation par rapport à la réaction spécifique [20, 88].

La surpotentiel d'activation dans les cellules de dissociation de l'eau est due à la résistance nécessaire pour surmonter les énergies d'activation des réactions de formation de l'hydrogène et de l'oxygène sur la surface de la cathode et de l'anode [89]. Pour chaque réaction électrochimique, il existe une barrière énergétique, qui est un niveau d'énergie minimum supérieur à l'énergie moyenne des réactifs. Cette barrière énergétique doit être surmontée pour que la réaction puisse se dérouler [20]. L'étape déterminante de la vitesse peut impliquer le transfert d'ions ou d'électrons à travers l'interface, ou elle peut impliquer la conversion d'une espèce participant à la réaction. Lorsqu'il n'y a pas de limitations de transfert de masse et qu'une surpotentiel considérablement grande est appliquée, la relation entre la densité de courant (i) et la surpotentiel d'activation (η_{act}) peut être décrite par l'équation de Tafel (eq. 1.9) [88]:

$$\log \pm i = \log i_0 \pm \frac{\alpha F}{2.3RT} \eta_{act} \quad \text{Équation 1.9}$$

Dans l'équation ci-dessus, α_a et α_c représentent respectivement le coefficient de transfert des réactions anodique et cathodique, déterminé par la forme de la barrière énergétique qui doit être surmontée. Le signe plus dans l'équation indique des réactions anodiques, tandis que le signe moins indique des réactions cathodiques. La densité de courant d'échange (i_0) est la densité de courant au potentiel d'équilibre lorsque le surpotentiel (η) est nul. L'équation de Tafel est couramment utilisée pour déterminer la pente de Tafel ($b = \pm 2.3RT/\alpha F$) et la densité de courant d'échange, permettant ainsi de comparer l'activité électrocatalytique. Un électrocatalyseur actif se caractérise par une densité de courant d'échange élevée et une pente de Tafel faible, qui sont des paramètres clés utilisés pour évaluer l'activité électrocatalytique [88].

L'HER dans un milieu alcalin est largement acceptée comme se produisant par le mécanisme combiné de Volmer-Heyrovsky-Tafel [90, 91]. Les étapes élémentaires de l'HER dans une solution alcaline sont les suivantes:



L'énergie d'activation de la réaction dépend de la vitesse de chaque étape impliquée. L'étape la plus lente, appelée étape de détermination de la vitesse (RDS), détermine la vitesse globale de la réaction. L'étape de Volmer implique la division d'une molécule d'eau et l'adsorption d'hydrogène sur un site vacant du catalyseur [92]. Selon les théories actuelles, il existe deux voies pour que les atomes d'hydrogène adsorbés forment des molécules d'hydrogène. Ils peuvent soit réagir avec une autre H_2O déchargée, soit se recombiner avec un autre atome d'hydrogène adsorbé, connu sous le nom de voies de Volmer-Heyrovsky et Volmer-Tafel, respectivement. Les deux voies se déroulent simultanément et la vitesse de la HER est régie par l'étape la plus lente. Plusieurs facteurs influencent les performances des HER alcalines en fonction de la voie de réaction impliquée dans les étapes de Volmer et d'Heyrovsky. Ces facteurs comprennent l'adsorption de l'eau sur les sites actifs, la capacité de dissociation de l'eau, l'énergie de liaison de l'hydrogène et la force d'adsorption de OH^- aqueux [93].

La littérature met en évidence le rôle crucial de la capacité des catalyseurs à adsorber les atomes d'hydrogène dans le mécanisme et la cinétique des électrodes à hydrogène [94]. Cette capacité est déterminée par la force de la liaison métal-hydrogène (M-H), qui influence la capacité de liaison de l'hydrogène de la surface. Selon le principe de Sabatier, un catalyseur HER optimal devrait posséder une énergie de liaison M-H intermédiaire. Si l'énergie de liaison M-H est trop forte, elle entrave la réaction de Tafel en occupant les sites de surface avec H_{ads} , ce qui inhibe la deuxième étape de la réaction. En revanche,

si l'interaction est trop faible, aucune réaction ne se produit. Trouver un équilibre avec une énergie de liaison M-H intermédiaire est crucial pour une performance optimale, car des interactions trop fortes ou trop faibles peuvent entraver le processus catalytique [95]. Les diagrammes en volcan montrent la relation entre l'activité électrocatalytique, mesurée par la densité de courant d'échange (pour HER), et la force de liaison M-H pour différents métaux. Figure 1-5 illustre clairement que les métaux nobles surpassent les autres métaux purs en termes de performance HER. Ces métaux possèdent une énergie de liaison de l'hydrogène proche de l'optimal, permettant une transition thermodynamiquement favorable des réactifs aux intermédiaires et finalement aux produits. Cependant, il convient de noter que le coût élevé associé aux électrodes en métaux nobles pose un défi pour les applications pratiques.

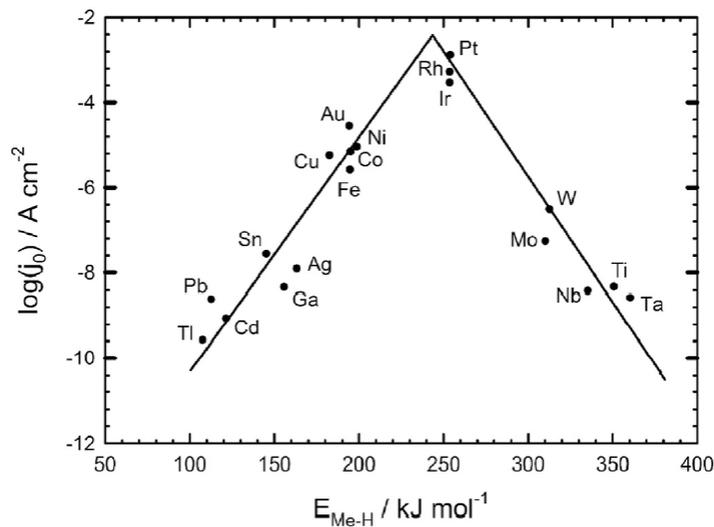


Figure 1-5 La dépendance de type volcan entre la densité de courant d'échange et la force de liaison Me-H [92].

En général, la réaction OER est cinétiquement moins favorable que la réaction HER, ce qui pose des limitations significatives à l'efficacité globale de l'électrolyse de l'eau. La réaction de l'OER est un processus complexe impliquant un transfert de quatre électrons [96]. En raison des cinétiques lentes de l'OER, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la recherche de catalyseurs OER à haute performance. La lenteur de la réaction de l'OER est évidente car un surpotentiel substantiel, au-delà de son potentiel thermodynamique (1,299 V pour l'OER), est nécessaire pour entraîner la réaction à une densité de courant spécifique. Divers facteurs, notamment la densité des sites actifs, la conductivité électronique, le transport de masse, ainsi que les effets géométriques et électroniques des catalyseurs hétérogènes, influencent le surpotentiel de l'OER [97, 98, 99, 100]. Parmi ces facteurs, le dernier a reçu le plus d'attention de la part des chercheurs, car il est associé à l'activité intrinsèque des catalyseurs, offrant une opportunité idéale pour la conception rationnelle de catalyseurs électrochimiques.

Le mécanisme de réaction pour l'OER en milieu alcalin reste un sujet de débat, avec divers mécanismes proposés révélant à la fois des disparités et des similitudes. Ces mécanismes, incluant les voies de Yeager et Wade, Krasil Shchkov, Bockris [101], et Hackerman [102], ainsi que la voie de l'oxyde électrochimique et la voie de l'oxyde [10], ont été proposés pour expliquer l'OER.

Selon les mécanismes mentionnés, les centres métalliques sont généralement considérés comme des sites électroactifs, réduisant l'énergie d'activation ou facilitant le transfert d'électrons au cours de l'étape déterminant la vitesse. Les mécanismes de réaction proposés pour l'OER impliquent couramment des intermédiaires tels que M-O, M-OH et M-OOH. La principale différence réside dans la réaction spécifique menant à la formation d'oxygène [103]. Les résultats expérimentaux étaient cohérents avec les mécanismes mentionnés ci-dessus pour les catalyseurs à base d'hydroxyde et d'oxyde. Dans ce contexte, le mécanisme d'évolution des adsorbats (AEM) se distingue comme la voie de réaction traditionnelle et largement acceptée pour l'OER, comme illustré dans la Figure 1-6a.

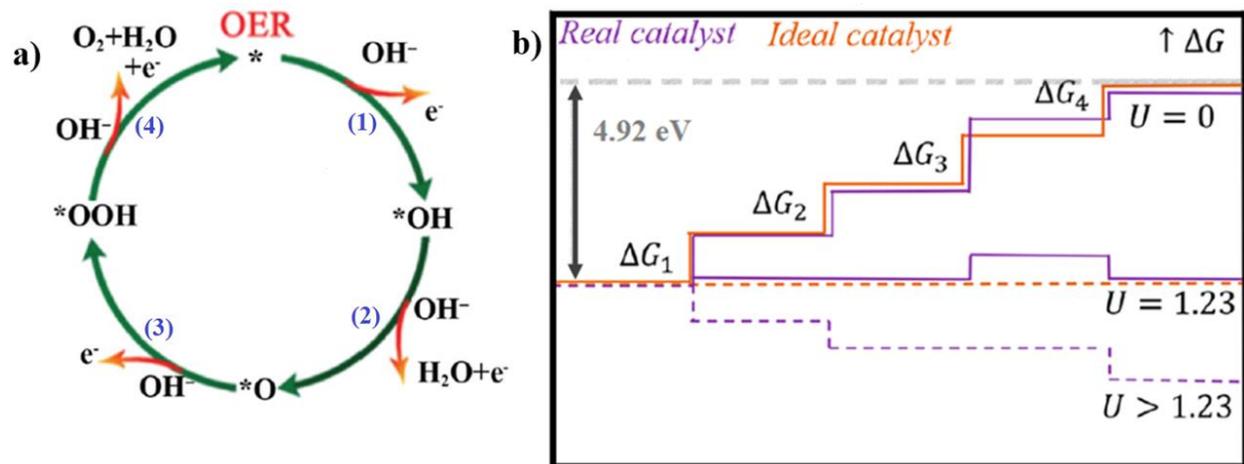
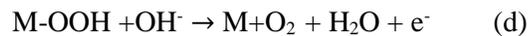


Figure 1-6 a) Mécanisme AEM conventionnel en conditions alcalines [104]. b) Énergies libres de Gibbs à différents potentiels pour des catalyseurs idéaux et réels [105].

Il y a quatre réactions coordonnées de transfert de proton-électron dans le mécanisme AEM. Ces réactions en milieu alcalin peuvent être présentées comme suit [106]:



Le mécanisme traditionnel AEM suppose que les centres métalliques sont les seuls sites actifs, et propose ainsi que la surface du catalyseur serve de plateforme stable où le principal changement se produit dans l'état de valence du centre catalytique (site métallique) pendant l'évolution des intermédiaires

d'oxygène [107]. Les trois espèces adsorbées dans ce contexte sont OH*, O* et OOH*. Un électrocatalyseur idéal devrait adhérer au principe de Sabatier, mettant en avant une force de liaison optimale pour les intermédiaires clés, ni trop forte ni trop faible [108, 109]. Ce principe stipule qu'il existe une relation entre la force de la liaison M-O et l'activité du catalyseur, qui peut être visualisée sous la forme d'une courbe en forme de volcan. Les catalyseurs situés au sommet du volcan ont une force de liaison M-O idéale et présentent une activité élevée. Inversement, les catalyseurs situés à la base du volcan ont des forces de liaison M-O qui sont soit trop fortes, soit trop faibles, ce qui se traduit par une faible activité [110].

Le concept de force de liaison optimale en électrocatalyse est étayé par l'utilisation d'un 'diagramme volcan' pour les HER. Des recherches approfondies ont été menées pour analyser et expliquer l'activité de ces 'diagramme volcan,' en s'appuyant souvent sur des descripteurs associés à des énergies de liaison intermédiaires. Les relations de Brønsted-Evans-Polanyi (BEP) et les relations de mise à l'échelle linéaire [111, 112] intègrent des paramètres cinétiques et thermodynamiques, suggérant une relation linéaire entre ces facteurs. Par exemple, il existe une relation linéaire au sein d'une classe de matériaux entre l'énergie d'activation libre ($\Delta G_{RI}^{\#}$) et l'énergie libre de réaction (ΔG_i) décrite par $\Delta G_{RI}^{\#} = \beta \Delta G_i$, où β désigne le coefficient BEP ($0 < \beta < 1$) [109, 113]. Ainsi, l'énergie d'activation d'un système est liée à la stabilité thermodynamique des intermédiaires, indiquant leur rôle crucial dans la détermination du mécanisme global de la réaction [114].

Figure 1-6b illustre les énergies des catalyseurs idéaux et réels à divers potentiels d'électrode (U), montrant les quatre étapes de transfert de charge d'un seul électron dans l'OER et les énergies libres de Gibbs d'adsorption (chémissorption) ΔG_i associées à chaque étape.

Dans la Figure 1-6, '*' désigne le site actif d'un catalyseur OER et ΔG_{1-4} représente les énergies libres de Gibbs d'adsorption impliquées dans chaque étape [106, 115]. Les énergies de liaison des intermédiaires varient entre les différents électrocatalyseurs, en fonction des configurations géométriques ou électroniques des sites actifs [99]. Cette variation conduit à des énergies libres de réaction différentes pour un potentiel d'électrode donné (U). La somme des étapes de réaction élémentaires équivaut à l'énergie libre de réaction globale pour l'OER, intitulée ΔG_{OER} .

$$\sum_{i=1}^4 \Delta G_i(U) = \Delta G_{OER}(U) \quad \text{Équation 1.10}$$

Pour les réactions en plusieurs étapes comme l'OER, l'étape de réaction la plus lente détermine la vitesse de réaction globale (RDS), tandis que l'étape avec l'énergie d'activation la plus élevée dicte le surpotentiel de fonctionnement (étape déterminant le potentiel, PDS) [116]. Souvent, la RDS et la PDS correspondent à la même étape en raison de leur haute énergie libre de réaction, donc identifier la PDS à travers ΔG des étapes élémentaires sera faisable et efficace [117]. En utilisant les calculs de la théorie de la

fonctionnelle de la densité (DFT), le ΔG des étapes élémentaires pourrait être tracé tout en augmentant le potentiel de l'électrode.

D'après la Fig. 1.6b, (à $U=0$) l'énergie libre de Gibbs pour chaque étape élémentaire est identique pour un catalyseur idéal, résultant en des énergies d'adsorption également espacées: $\Delta G_1 = \Delta G_2 = \Delta G_3 = \Delta G_4$. Cependant, il est supposé, par exemple, que les énergies individuelles de chimisorption de chaque intermédiaire sur les surfaces des catalyseurs RuO_2 and IrO_2 (catalyseurs réels) suivent un ordre spécifique: $\Delta G_3 > \Delta G_1 = \Delta G_2 > \Delta G_4$. La formation de l'intermédiaire OOH^* (ΔG_3) pose un plus grand défi par rapport aux autres intermédiaires, ce qui indique une faible interaction entre OOH^* et la surface métallique du catalyseur. Pour améliorer les performances du catalyseur OER, il est avantageux que l'énergie libre de chimisorption de OOH^* se déplace vers des valeurs plus négatives, conduisant à une liaison de surface plus forte et à des énergies libres de réaction également espacées pour les intermédiaires [105, 106, 109]. Par conséquent, un ajustement précis de la liaison M-O au sein des intermédiaires (M-O, M-OH, et M-OOH) est crucial dans la conception de catalyseurs OER haute performance pour améliorer les performances de l'OER.

À un potentiel appliqué de $U=0$, les catalyseurs idéaux et réels présentent une tendance à la hausse dans la série de réactions, entravant la progression de l'OER. La somme des étapes de réaction élémentaires est équivalente à l'énergie libre de réaction globale de l'OER. ($\Delta G_{\text{OER}} = 4 \times 1.23 \text{eV}$ when $U=0\text{V}$).

Au potentiel réversible de $U=1.23 \text{V}$, il existe des différences notables dans le comportement des catalyseurs idéaux et réels. Pour le catalyseur réel, les énergies libres de Gibbs des première, deuxième et quatrième étapes disparaissent, tandis que la troisième étape présente une énergie de chimisorption positive, indiquant qu'il s'agit de l'étape limitant le potentiel avec ΔG_3 .

Lorsque $U > 1.23 \text{V}$, toutes les étapes progressent dans une direction descendante, permettant à l'OER de se produire dans ces conditions, et la réaction devient thermodynamiquement favorable. En d'autres termes, atteindre un surpotentiel où toutes les étapes de réaction affichent une tendance descendante est une condition nécessaire mais pas le seul facteur pour que la réaction globale progresse à un rythme substantiel [105, 106, 109].

En conclusion, la voie AEM implique des sites actifs subissant des cycles d'oxydation et de réduction pendant l'OER, comme l'illustre la Figure 1-6, ce qui met en évidence la capacité des métaux avec des états d'oxydation stables et variables à fonctionner comme des électrocatalyseurs efficaces pour l'OER.

1.6 Stratégies de production de squelettes poreux tridimensionnels (3D)

Les matériaux poreux ont suscité une attention considérable dans le domaine de l'électrocatalyse en raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques. Ces matériaux jouent un rôle crucial dans l'amélioration de l'électrocatalyse de l'oxygène et de l'hydrogène, principalement en raison de leur grande surface spécifique. L'électrocatalyse se produit à la surface de ces matériaux [118, 119], et la présence de nombreux sites catalytiquement actifs sur cette surface étendue améliore la cinétique des réactions. De plus, l'architecture poreuse facilite la diffusion des réactifs, des molécules de gaz oxygène et hydrogène pendant l'électrocatalyse. Cela se traduit par une amélioration du transport de masse pour les réactifs et les produits, entraînant une réduction des surpotentiels pour l'OER et le HER, renforçant finalement l'efficacité globale de la dissociation de l'eau [120, 121].

En plus des activités améliorées, la stabilité mécanique est une propriété fondamentale nécessaire à la conception rationnelle des électrocatalyseurs. Par conséquent, la structure poreuse 3D doit présenter une structure robuste capable de supporter les environnements hautement oxydants et réducteurs rencontrés dans la plage de potentiel OER et HER. Cela garantit la stabilité et la durabilité à long terme de l'électrocatalyseur.

La fabrication de matériaux poreux peut être réalisée par plusieurs méthodes, notamment des techniques électrochimiques et d'autres approches telles que l'auto-assemblage, le gabaritage (y compris le gabaritage dur et souple), les méthodes de lixiviation sélective et la pulvérisation thermique [122, 123]. Dans cette thèse, l'accent est mis sur trois méthodes spécifiques: l'électrodéposition, la pulvérisation à froid et la pulvérisation induite par onde de choc. L'objectif de cette thèse est de concevoir et d'ingénier des électrocatalyseurs à base de métaux de transition poreux hiérarchiques avec une haute porosité et des structures mécaniquement stables. Le but est d'augmenter la performance électrocatalytique de l'oxygène et d'améliorer la durabilité de ces matériaux.

1.6.1 Électrodéposition

L'électrodéposition est une technique directe et efficace pour construire des structures métalliques. Au cours de ce processus, les ions métalliques dissous dans une solution aqueuse sont réduits en métal solide et déposés sur un substrat par l'application d'une charge électrique [124, 125]. Cette méthode peut produire des espèces métalliques dans leurs états élémentaires et des espèces avec différents états d'oxydation, y compris des (hydro)oxydes, en fonction des paramètres de dépôt. La manipulation de la morphologie et de la composition est possible en ajustant le potentiel ou le courant appliqué, la composition du bain (concentrations d'acide et de sel métallique), la durée du dépôt, les caractéristiques du substrat et la température. Différentes techniques électrochimiques peuvent être appliquées, telles que le contrôle

potentiostatique, galvanostatique et voltamétrique, ce qui peut affecter la composition finale et la morphologie des dépôts [126, 127, 128].

L'électrodéposition dynamique sur bulles, également connue sous le nom de gabarit dynamique de bulles d'hydrogène (DHBT), est une méthode rapide, efficace et évolutive pour obtenir des micro/nanostructures poreuses hiérarchiques 3D dans des conditions ambiantes. Cette technique utilise du gaz hydrogène in situ comme gabarit doux pour réduire simultanément les ions métalliques. En termes plus simples, elle combine la réaction d'évolution de l'hydrogène induite par un potentiel ou un courant appliqué élevé avec l'électrodéposition simultanée d'un métal, conduisant à la croissance d'une structure poreuse avec une surface très étendue, comme illustré à la Figure 1-7 [129, 130, 131]. La formation d'une structure poreuse implique trois étapes: la nucléation du gaz H_2 à la surface de l'électrode, la croissance in situ de la bulle et le détachement ultérieur des bulles de la surface. La morphologie des pores qui en résulte est étroitement liée à la stabilité des bulles de H_2 adsorbées à la surface. Divers facteurs tels que l'origine et la concentration des ions H^+ , la composition du matériau du substrat et la présence de tensioactifs et d'additifs déterminent la structure morphologique [132, 133].

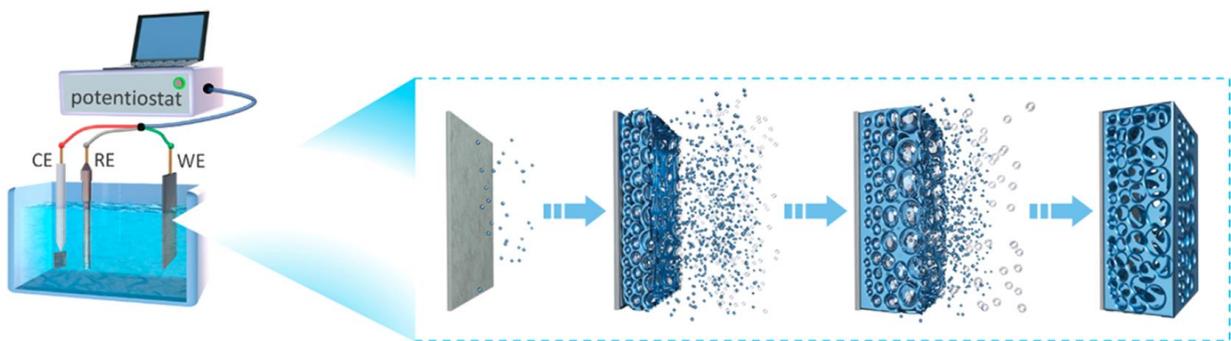


Figure 1-7 Schéma illustrant le processus de formation des matériaux poreux à l'aide de la technique DHBT [131].

1.6.2 Pulvérisation à froid (CS)

Au cours des deux dernières décennies, l'invention de la pulvérisation à froid, qui a vu le jour dans les années 1980, a connu un développement intensif. Ce procédé est également connu sous le nom de pulvérisation dynamique de gaz froid, de pulvérisation cinétique, de consolidation de particules à grande vitesse, de dépôt de poudre à grande vitesse et de dépôt supersonique de particules/poudres (SPD) [134, 135]. La pulvérisation à froid (CS) est une technologie moderne de projection thermique qui dépose des revêtements à l'état solide. Un gaz sous pression, tel que l'air, l'azote ou l'hélium, est chauffé à l'aide d'énergie électrique à des températures allant de 300 à 800 °C. Lorsque le gaz chauffé passe à travers une buse convergente/divergente, il crée un jet de gaz supersonique. Ce jet de gaz à haute vitesse est ensuite utilisé pour accélérer des particules de poudre à des vitesses allant de 300 à 1200 m/s [136]. Ces particules

sont ensuite pulvérisées sur un substrat positionné à environ 25 mm de la sortie de la buse, où elles entrent en collision et forment un revêtement. Lors de l'impact, les particules subissent une déformation plastique, formant des éclats qui se lient ensemble pour créer des revêtements. Plusieurs paramètres contrôlent le processus de CS, notamment les paramètres du gaz (pression, température et type), la géométrie interne de la buse, le débit de poudre et la stratégie de balayage (étape et motif de balayage, vitesse de déplacement) [137, 138].

Le nombre de Mach ($M = v/v_s$, où v est la vitesse du gaz et v_s la vitesse du son) varie le long de la tuyère pour atteindre les vitesses supersoniques. Dans la partie convergente de la tuyère, M est inférieur à 1, tandis qu'au niveau du col, M est égal à 1, et dans la partie divergente, M est supérieur à 1. Selon le principe de la conservation de l'énergie, lorsque la vitesse du gaz augmente, la température et la pression du gaz diminuent. Cette baisse se produit car le produit de la vitesse et de la température doit rester conservé. Ce processus est connu sous le nom de « Cold Spray » (pulvérisation à froid), car l'expansion du gaz entraîne une baisse de la température, qui peut parfois être inférieure à la température ambiante.

Cette approche permet d'atténuer les problèmes associés aux techniques conventionnelles de pulvérisation thermique, notamment l'oxydation, la fusion, la cristallisation, les contraintes résiduelles et le dégagement de gaz. Dans ce processus, les particules de poudre accélérées par des jets supersoniques de gaz comprimé sont refroidies à des températures inférieures à leur point de fusion, généralement proches de la température ambiante. Les particules de poudre restent donc à l'état solide, ce qui évite les processus de fusion ou de solidification que l'on trouve dans les méthodes traditionnelles de pulvérisation thermique. La Figure 1-8 représente un schéma d'un pistolet de projection à froid [135, 139, 140].

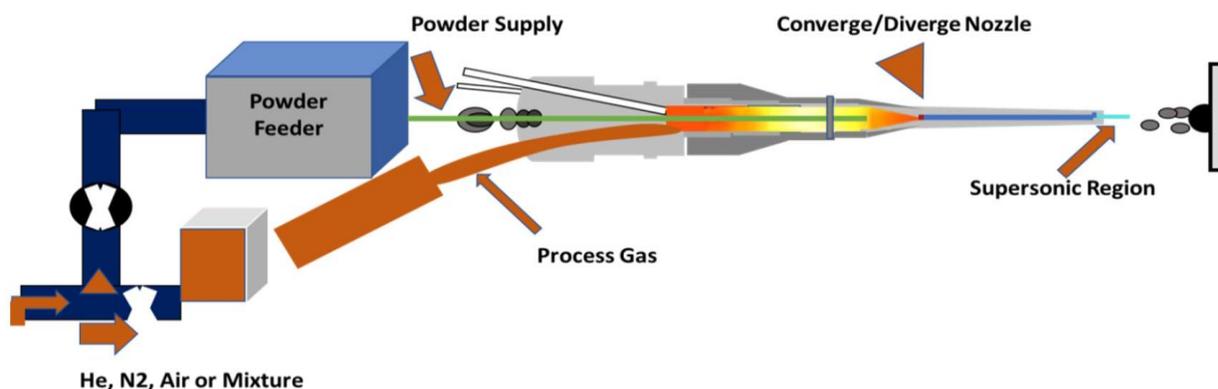


Figure 1-8 Schéma d'un pistolet de pulvérisation à froid [139].

1.6.3 Pulvérisation induite par ondes de choc (SWIS)

La pulvérisation induite par ondes de choc (SWIS), également connue sous le nom de pulvérisation dynamique de gaz sous pression, est une technique de revêtement qui utilise des ondes de compression

injectées dans un environnement de gaz inerte à l'intérieur d'un pistolet de pulvérisation contenant le matériau d'alimentation en poudre. Au fur et à mesure que les ondes de compression se propagent, elles se transforment en ondes de choc qui génèrent des flux à grande vitesse à des températures intermédiaires [141]. Le flux induit accélère et chauffe le matériau de base en poudre en direction d'un substrat. Les ondes de choc sont généralement produites par l'ouverture et la fermeture rapides d'une vanne, avec des fréquences allant de 10 Hz à 50 Hz [142, 143]. Selon la Figure 1-9, il est possible de préchauffer les particules de poudre avant leur introduction dans un dispositif de projection à l'aide d'un préchauffeur de poudre.

Lors de l'impact, les particules sont déformées et forment soit des liaisons mécaniques, soit des liaisons métallurgiques. Un mécanisme de liaison similaire existe dans la méthode CS. Cependant, tout au long du processus SWIS, la température intermédiaire du gaz provoque le chauffage de la poudre d'alimentation (bien qu'elle reste solide car la température des particules est maintenue bien en dessous du point de fusion) tout en étant accélérée, ou le taux de refroidissement du matériau projeté serait plus lent que celui d'un pistolet CS [144], ce qui entraîne une vitesse de particule inférieure. Par conséquent, les particules subissent un degré de déformation plus élevé en CS qu'en SWIS, ce qui rend les revêtements par projection à froid généralement plus denses que les revêtements SWIS. Néanmoins, en optimisant les paramètres de projection, des revêtements avec des degrés de porosité variés peuvent être obtenus par les deux techniques. À ce jour, les deux méthodes ont réussi à déposer une variété de matériaux poreux [137, 145, 146].

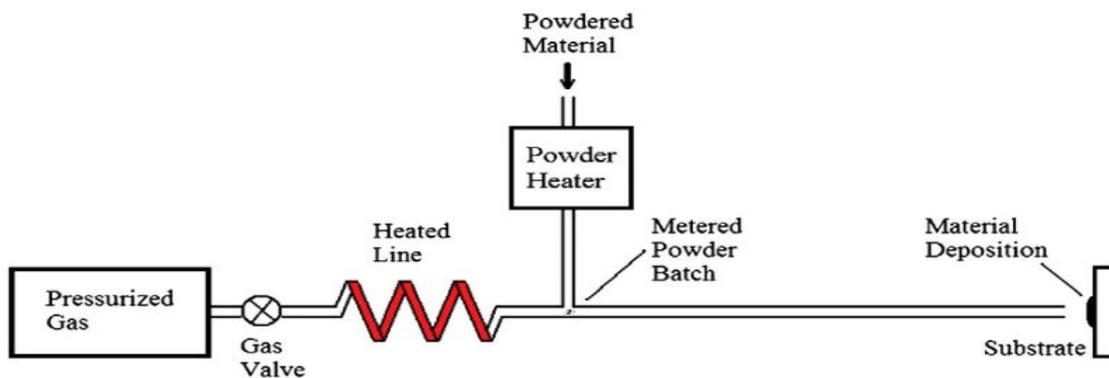


Figure 1-9 Schéma du dispositif de pulvérisation induite par ondes de choc équipé d'un dispositif de chauffage de la poudre [147].

1.6.4 L'état actuel de l'art des supports poreux à grande surfaces

Le carbone réticulé et le feutre de carbone sont des options rentables en tant que supports pour les électrocatalyseurs de OER. Toutefois, ces supports sont limités par leur faible résistance à la corrosion, leurs propriétés mécaniques inférieures ou leur incapacité à être recouverts d'électrocatalyseurs spécifiques [148]. Le Ni de Raney a récemment été remarqué pour son efficacité dans l'OER en milieu alcalin [149,

150]. Il s'agit d'un matériau poreux avec des pores inférieurs à 5 nm, produit par lixiviation de l'aluminium à partir de composés intermétalliques nickel-aluminium (Al_3Ni or Ni_2Al_3), offrant une plus grande surface ($100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [151]. Toutefois, sa nature poudreuse nécessite l'utilisation de liants polymères pour le fixer au substrat conducteur. Cela peut entraîner une augmentation de la résistance, un blocage des sites actifs et une inhibition du transport de masse. De plus, sous des densités de courant de fonctionnement élevées, ces poudres pourraient se détacher du substrat conducteur, entraînant une dégradation des performances au fil du temps [152]. Pour remédier à ces limitations, les électrodes poreuses 3D à base de Ni, telles que la mousse de Ni et le feutre de Ni, ont fait l'objet d'une attention croissante. Ces électrodes présentent une conductivité électrique et une stabilité mécanique élevées, ce qui les rend adaptées à la construction d'électrocatalyseurs à base de Ni. Ces matériaux, avec des pourcentages de porosité allant de 75% à 98%, améliorent la diffusion des ions dans leur structure et facilitent la libération de bulles. Cependant, un point important est le coût de production de la mousse de Ni. Généralement, la mousse de Ni est fabriquée à l'aide d'un processus d'électrodéposition, avec de la mousse de polyuréthane agissant comme modèle et subissant ensuite un processus de traitement thermique. Les procédures de fabrication sont complexes et nécessitent plusieurs étapes, contribuant au coût élevé de production [153]. Il est donc nécessaire de développer des électrodes poreuses 3D à coûts réduits.

1.7 L'état actuel du développement des catalyseurs pour l'OER

1.7.1 Électrocatalyseur métallique précieux

IrO_2 et RuO_2 sont largement reconnus comme les électrocatalyseurs de référence pour l'OER en raison de leur activité électrocatalytique élevée dans les solutions acides et alcalines [154, 155]. Ces catalyseurs, positionnés au sommet de la courbe du volcan, présentent une force de liaison optimale pour les intermédiaires de l'OER et nécessitent un surpotentiel minimal pour l'OER [156]. Cependant, RuO_2 et IrO_2 se sont avérés instables sous des potentiels anodiques élevés. Cette instabilité provient de leur transformation en composés hydratés, suivie d'une déprotonation dans un état d'oxydation plus élevé dans des conditions anodiques. Cet état d'oxydation supérieur n'est pas stable dans l'électrolyte et peut se dissoudre dans la solution, ce qui entraîne une détérioration du catalyseur [157, 158]. En outre, leur application est encore plus limitée en raison de la rareté de ces éléments et de leur coût élevé.

Récemment, un large éventail de matériaux à base de métaux non précieux a été exploré dans le cadre de la technologie de dissociation de l'eau. Ces matériaux comprennent des matériaux à base de carbone, des métaux, des oxydes/hydroxydes métalliques, des sulfures et des phosphures [100, 159, 160, 161]. Parmi ceux-ci, les électrocatalyseurs à base de métaux de transition se sont révélés être des alternatives prometteuses aux composés à base de métaux précieux [162].

1.7.2 Électrocatalyseur à base de métaux de transition

Les composés à base de métaux de transition (TM) ont été largement utilisés comme électrocatalyseurs pour l'OER dans des conditions alcalines. Cela est attribué à leur disponibilité abondante, à leur activité électrocatalytique impressionnante, à leur accessibilité, à leur résistance à la corrosion et à leur durabilité [163]. Ces avantages jouent un rôle critique dans la réduction des coûts en capital des électrolyseurs d'eau. Les TM courants dans ce contexte incluent Ni, Co et Fe, les électrocatalyseurs à base de Ni étant les plus largement étudiés pour les applications d'OER. Divers composés, comprenant des hydroxydes métalliques [164, 165], des oxydes [166], des sulfures [167], des phosphures [168], et des sélénides [169], sont apparus comme les candidats les plus prometteurs pour l'électrocatalyse de l'OER. En particulier, les hydroxydes métalliques à double lamellaire (LDH) et leurs dérivés, y compris les hydroxydes métalliques, les oxyhydroxydes et les oxydes, ont récemment reçu une attention considérable en tant qu'électrocatalyseurs pour la division de l'eau [170, 171, 172].

1.8 Propriétés fondamentales de l'hydroxyde double de couche (LDH)

La structure cristalline du LDH a été initialement dévoilée par diffraction des rayons X en 1968 et 1969 [173, 174]. Les LDH sont un type de cristal en couches composé de trois éléments principaux : des couches de type brucite chargées positivement, des anions entre ces couches pour équilibrer les charges, et des molécules de solvant [175, 176, 177]. La formule générale des LDH est $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-x/n}]^{x-} \cdot mH_2O$. Les M^{III} sont des cations métalliques trivalents qui remplacent par isomorphisme les cations métalliques bivalents M^{II} . M^{II} représente des cations métalliques tels que Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} , tandis que M^{III} représente des cations métalliques tels que Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{3+} et Cr^{3+} . Les cations métalliques ont une coquille de coordination octaédrique d'ions hydroxyle et s'assemblent en couches hôtes chargées positivement de type brucite [178, 179]. Les unités $M(OH)_6$ s'assemblent en couches le long de l'axe cristallographique c, créant une structure tridimensionnelle empilée. Dans cette structure, les ions hydroxyde (OH^-) sont orientés perpendiculairement au plan de la couche et interagissent faiblement avec les ions intercalés et les molécules d'eau situées entre les couches [180]. Dans les LDH, les anions A^{n-} (NO_3^- , CO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) sont incorporés entre les couches hôtes de type brucite pour agir en tant qu'espèces compensatrices de charge, avec x allant généralement de 0,2 à 0,4. Il est également possible que les LDH contiennent des M^+ et des M^{4+} [181]. La structure cristalline schématisée globale de la LDH est présentée à la Figure 1-10.

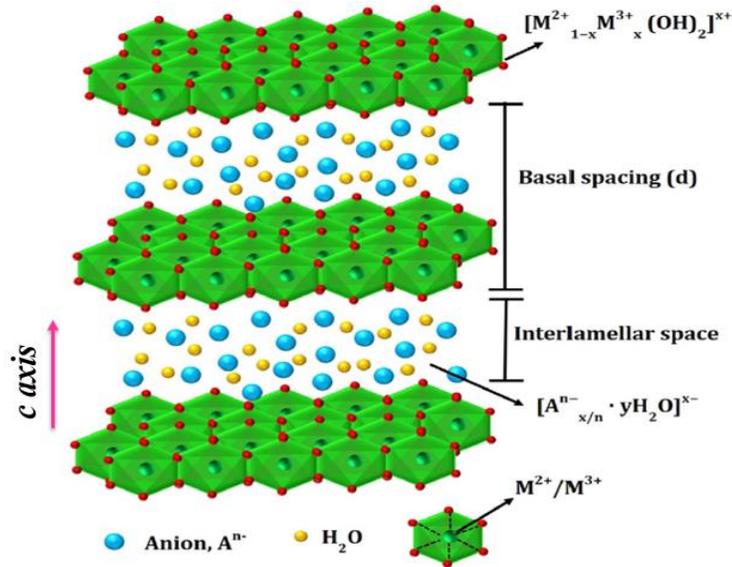


Figure 1-10 La structure cristalline schématique de l'hydroxyde double de couche (LDH) [181].

En règle générale, les LDH présentent des nanofeuillets en couches 2D. L'un des aspects avantageux de la structure de l'hydroxyde métallique est sa polyvalence, qui permet d'accueillir divers métaux de transition pour créer des structures LDH isomorphes. En outre, les LDH offrent des anions intercouches et des distances personnalisables grâce à l'échange d'anions, ce qui améliore encore leur adaptabilité. L'ensemble de ces facteurs joue un rôle crucial dans la modification efficace des propriétés chimiques et physiques des LDH [177, 182]. Les matériaux LDH peuvent exister sous forme de polymorphes alpha [α -M(OH)₂] ou bêta [β -M(OH)₂]. La distinction entre les phases α et β provient de l'inclusion de molécules d'eau et d'ions intercalés dans les couches d'hydroxydes métalliques. On a observé que les tendances d'activité parmi les différents hydroxydes de métaux de transition suivaient la séquence Ni > Co > Fe [162]. Par conséquent, l'hydroxyde de nickel et l'hydroxyde de cobalt ont attiré une attention considérable en électrocatalyse pour la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) [115, 156, 183]. Le Ni(OH)₂ a été le premier matériau d'hydroxyde métallique identifié avec un potentiel électrocatalytique pour l'OER [184]. Lorsqu'il est soumis à des potentiels positifs, le Ni(OH)₂ s'oxyde pour former du NiOOH, ce qui se produit généralement autour de 1.5V vs. RHE [185]. Les propriétés électrochimiques de divers polymorphes d'hydroxyde de nickel ont été initialement étudiées par Bode. Comme le montre le diagramme de Bode (Figure 1-11), les différentes formes d'hydroxyde de nickel sont désignées par α -Ni(OH)₂, β -Ni(OH)₂, β -NiOOH et γ -NiOOH [186, 187]. L' α -Ni(OH)₂ peut subir une transformation irréversible en β -Ni(OH)₂ au cours du vieillissement. En outre, au cours des cycles de charge et de décharge, diverses transformations de phase peuvent se produire parmi ces variantes d'hydroxyde de nickel. L' α -Ni(OH)₂ moins ordonné se transforme en γ -NiOOH lors de l'oxydation, tandis que le β -Ni(OH)₂ avec une configuration bien structurée se transforme en β -NiOOH au cours du même processus. Ces transformations de Ni(OH)₂ en NiOOH ont

lieu avant la réaction OER, ce qui indique que NiOOH est l'espèce catalytiquement active. Des transformations similaires de $M(OH)_2$ en $MOOH$ sont également observées avant l'OER pour d'autres métaux de transition, tels que le Co et le Fe [183].

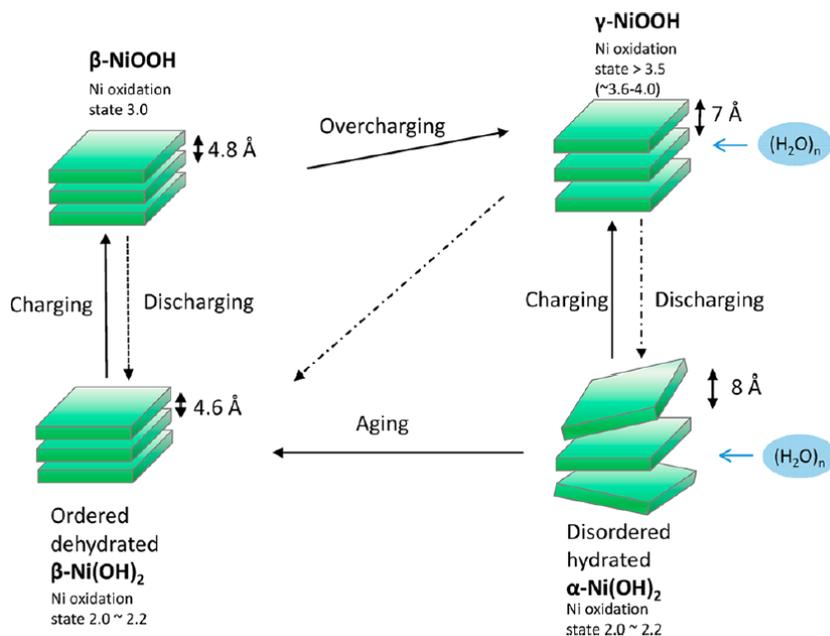


Figure 1-11 Diagramme de Bode illustrant les transformations de $Ni(OH)_2/NiOOH$ [188].

Il a été rapporté que la transformation de $Ni(OH)_2$ en $NiOOH$ entraîne une diminution significative des énergies d'adsorption des intermédiaires oxygénés ($*O$ et $*OH$). Pour obtenir une activité catalytique intrinsèque optimale dans les électrocatalyseurs à base de LDH, il est impératif d'affiner ces énergies d'adsorption pour atteindre une activité intrinsèque optimale [183]. En outre, les matériaux LDH sont confrontés à deux défis majeurs. Premièrement, ils présentent une faible conductivité et, deuxièmement, l'accès aux sites catalytiques au sein des plaquettes de LDH est limité, souvent synthétisés par des méthodes hydro/solvothermales [180, 189]. En réponse à ces défis, diverses stratégies ont été explorées. Les sections suivantes abordent ces stratégies plus en détail.

1.9 Modification des hydroxydes doubles de couche (LDH)

L'activité intrinsèque des LDH peut être contrôlée efficacement en ajustant la composition métallique, en affinant les états de valence mixte des cations, en dopant les cations/anions, en remplaçant les anions intercouches, en incorporant des métaux nobles, en gérant l'énergie de la liaison métal-oxygène, en remédiant aux carences en oxygène ou en métaux, en améliorant la conductivité électronique, en modifiant les défauts et en optimisant la capacité de transfert de charge. En outre, pour améliorer l'activité électrocatalytique des LDH, diverses modifications ont été appliquées, telles que l'hybridation des LDH

avec des matériaux conducteurs, l'augmentation du nombre de sites actifs en concevant des catalyseurs à hétérostructure hiérarchique avec des surfaces élevées, le contrôle de la morphologie et la transformation de matériaux épais en nanofeuillets ultraminces [127, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196]. Dans la section suivante, nous nous concentrerons sur deux stratégies synthétiques spécifiques pour affiner les ajustements de la structure morphologique et de la composition.

1.9.1 Stratégie d'hétérostructure composite hiérarchique

Les structures composites hiérarchiques imitent les systèmes naturels pour améliorer les caractéristiques physicochimiques des LDH. Les systèmes hétérostructurés peuvent être décrits comme des systèmes composites de matériaux multiples, y compris des isolants, des conducteurs et des semi-conducteurs, pour créer des interfaces. La liaison entre les composants peut être chimique ou physique. Ces matériaux présentent des activités OER/HER supérieures à celles des composants individuels [197]. La littérature existante confirme les avantages des hétérostructures par rapport aux matériaux autonomes [127]. Ces avantages incluent l'augmentation des sites actifs, une meilleure conductivité électrique dans le cas de l'utilisation d'un support métallique, l'inhibition de l'agglomération des LDH et la facilitation de la diffusion rapide de la masse. De plus, la stabilité mécanique peut également être améliorée. En outre, les nanosheets de LDH servent de blocs de construction favorables qui peuvent être organisés en une hiérarchie bien structurée [198, 199, 200].

1.9.2 Ajustement de la composition chimique

Ajuster la composition du catalyseur est une technique courante pour améliorer ses performances. L'incorporation d'un métal secondaire (dopage) dans un autre métal s'est avérée être une stratégie efficace pour modifier et moduler la structure électronique locale, améliorant ainsi l'activité catalytique intrinsèque des hydroxydes métalliques pour l'oxydation de l'eau [172, 201, 202, 203]. On a notamment observé que la modification de l'hydroxyde de nickel avec des métaux de transition supplémentaires tels que le cobalt et le fer augmentait considérablement son activité catalytique [190, 191, 192, 193, 194]. De plus, les électrocatalyseurs bimétalliques peuvent présenter des morphologies distinctives avec de nombreux sites actifs, des propriétés cristallographiques uniques et la structure électronique désirée, contribuant tous à une activité catalytique améliorée [204, 205]. Selon la revue de littérature, les électrocatalyseurs NiCo sont parmi les bimétaux les plus étudiés [206, 207]. Par exemple, Jiang et al. [208] ont synthétisé un électrocatalyseur à base de LDH de NiCo sur de la mousse de nickel en utilisant une technique solvothermique simple, et le catalyseur résultant a montré une activité remarquable pour l'OER, affichant un faible potentiel de début de 290 mV et maintenant une grande densité de courant avec une stabilité exceptionnelle pendant environ 4000 secondes à 1.96 V par rapport à RHE. De plus, d'autres matériaux

d'électrode basés sur le LDH de NiCo ont également démontré une performance catalytique efficace et très élevée pour l'OER alcaline [209, 210].

Un autre exemple réussi de cette approche consiste à stimuler l'activité catalytique intrinsèque de l'hydroxyde de nickel en incorporant du Fe dans le réseau d'hydroxyde de nickel. Lorsqu'il est intercalé dans des double hydroxydes, ce combinaison a démontré une performance nettement supérieure pour l'OER dans des conditions alcalines par rapport aux catalyseurs à base d'iridium [172, 201, 202]. Après la découverte par Corrigan que l'inclusion d'impuretés de Fe améliore considérablement les performances de l'OER, des recherches approfondies ont été consacrées à l'exploration de l'impact du Fe élémentaire sur l'(oxy)hydroxyde de Ni [190]. Xiang et al. [14] ont mis au point un catalyseur OER très actif par croissance verticale de réseaux d'hydroxydes doubles stratifiés Fe-Ni sur une feuille d'alliage Fe-Ni à l'aide d'une technique hydrothermique. Il a été rapporté que la couche interfaciale d'hydroxyde entre le LDH et la feuille de FeNi s'est développée. Cette approche a tiré parti de l'effet synergique entre le LDH NiFe et la couche d'hydroxyde pour créer un environnement chimique local et une structure électronique favorables. Le catalyseur a affiché un surpotentiel de départ ultrapetit d'environ 90 mV, une activité catalytique remarquable (surpotentiel de 130 mV à 10 mA cm⁻²) et une durabilité stable dans l'électrolyte KOH 0.1 M. Dans un autre travail, Jiao et al. [211] ont produit des LDH NiFe amorphes confinés en les soumettant à un traitement au NaOH à 90°C pendant 1 heure. Par rapport à la NiFe LDH synthétisée par voie hydrothermique, cette approche a révélé une activité OER (190 mV de surpotentiel à 10 mA cm⁻²) et une stabilité (90 % de rétention à 254 mV de surpotentiel pendant 10 heures) considérablement améliorées dans 1 M KOH. En outre, ce NiFe LDH amorphe a surpassé le NiFe LDH cristallin en termes d'activité catalytique.

Alors que les LDHs à base de NiCo et de NiFe peuvent atteindre des niveaux élevés de performance pour le OER, de nombreuses études rapportées indiquent que la majorité d'entre elles subissent une reconstruction de surface due à l'oxydation électrochimique, conduisant à la formation d'oxyhydroxydes. Ces oxyhydroxydes peuvent alors fonctionner comme les sites actifs réels pour le OER [212, 213, 214].

Il a été démontré que les oxy/hydroxydes de Ni et de Co présentent une stabilité sous de faibles densités de courant opérationnel dans la gamme de 0,01 à 10 mA cm⁻², indépendamment de la présence de Fe [215, 216]. En revanche, les oxy/hydroxydes contenant du Fe se dégradent dans les conditions OER, ce qui indique une instabilité dans l'électrolyse alcaline [213, 217, 218, 219]. Selon le diagramme de Pourbaix (Figure 1-12a), il est proposé que le FeOOH se transforme plus rapidement en FeO_4^{2-} soluble à des potentiels anodiques plus élevés. D'autre part, les phases oxy/hydroxyde de Co et de Ni restent dominantes dans les solutions aqueuses neutres et basiques dans des conditions OER, comme le montrent la Figure 1-12b et la Figure 1-12c [215, 216, 220, 221].

En outre, il a été confirmé que les rapports Ni:Fe et Ni:Co jouent un rôle crucial dans la régulation de l'activité et de la stabilité des OER [219, 222, 223]. En particulier, le rapport Fe/Ni joue un rôle crucial dans la modification de la structure cristalline et électronique du NiFe LDH [224, 225]. La teneur maximale en Fe que le NiFe LDH peut accommoder sans compromettre sa structure n'est pas définie. Cependant, sur la base de composés similaires à l'hydrotalcite, une teneur en fer d'environ 33%, avec un rapport Ni/Fe de 2:1, semble être la limite supérieure. Au-delà de cette limite, la formation de phases FeO_xH_y (également appelées FeOOH ou Fe_2O_3) devient inévitable, ce qui conduit au développement de structures hybrides. Il a été démontré que cette codéposition inattendue de FeO_xH_y avec NiFe LDH réduit l'activité de l'OER [224, 226]. Cela pose un défi, car le ratio optimal de Fe dans NiFe LDH dépasse souvent le seuil de la structure LDH idéale dans la catalyse OER [227, 228]. Pour permettre des applications pratiques dans les électrolyseurs d'eau à l'échelle commerciale, l'ajustement fin des propriétés du catalyseur, y compris la composition chimique, est crucial pour améliorer à la fois l'activité intrinsèque et la stabilité à long terme [222]. Malgré les efforts considérables déployés pour augmenter l'activité OER des catalyseurs NiFe LDH et NiCo LDH, il y a un manque d'études approfondies sur l'impact de la composition du catalyseur sur la performance catalytique dans des conditions OER sévères.

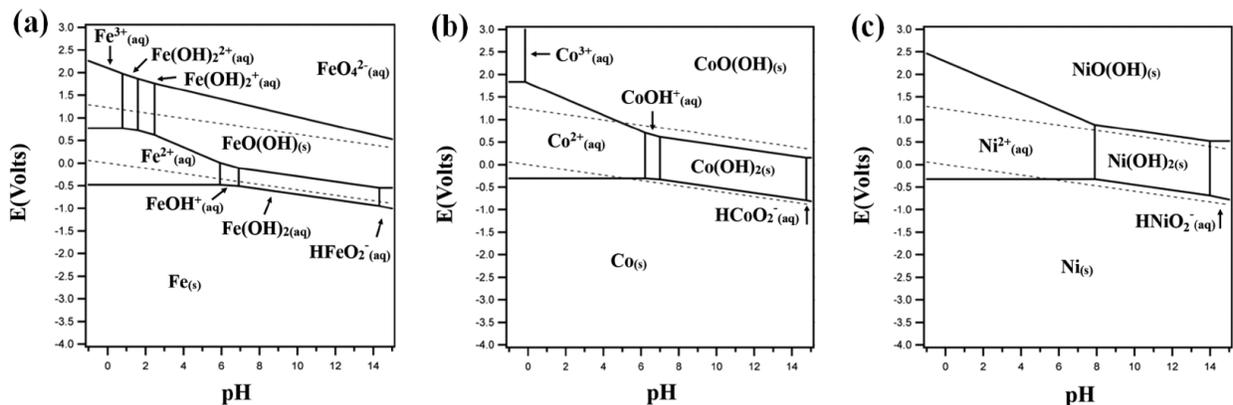


Figure 1-12 Diagramme de Pourbaix des espèces de (a) fer, (b) cobalt et (c) nickel [221].

1.10 Stratégies de synthèse des LDH

Comme mentionné précédemment, la morphologie, la composition chimique et la structure des matériaux LDH sont essentielles pour déterminer leurs performances catalytiques, qui sont à leur tour influencées par le processus de synthèse. Les matériaux synthétisés à l'aide de différentes méthodes peuvent présenter des propriétés distinctes en vrac et en surface, ainsi que des variations dans les états d'oxydation et les nombres de cations [127, 182, 229]. Il existe diverses méthodes disponibles pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires (LDH), notamment la co-précipitation, le dépôt laser pulsé, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le sol-gel, les processus hydrothermaux et solvothermaux. Chaque

méthode offre des avantages uniques. Par exemple, la synthèse hydrothermale permet la production de particules de tailles et de structures cristallines variables, et ces caractéristiques sont influencées par des facteurs tels que la température et le pH [179, 230, 231, 232]. Bien que ces méthodes produisent des matériaux similaires, elles peuvent entraîner des différences dans les environnements de coordination des LDH [127]. De telles stratégies de synthèse des LDH peuvent aboutir à la formation de LDH pulvérulents, ce qui nécessite l'utilisation d'un liant pour les immobiliser sur la surface d'un substrat conducteur. Par conséquent, l'obtention de LDH autoportés revêt une importance significative, car ces matériaux synthétisés peuvent manquer d'intégrité structurelle inhérente sans la nécessité d'un liant. De plus, ces stratégies peuvent ne pas être adaptées pour obtenir un dépôt uniforme dans des géométries poreuses complexes (du substrat), entraînant souvent des dépôts encombrants sur la surface de l'électrode et un blocage de la structure poreuse. Cela peut avoir un impact négatif sur leurs performances électrocatalytiques et leur stabilité [179, 233]. L'électrodéposition, en revanche, est une technique rentable qui améliore la liaison électrode-substrat et permet un contrôle précis de l'épaisseur du film. En ajustant les paramètres de dépôt tels que la densité de courant et la durée et en modifiant les sels métalliques dans l'électrolyte, il est possible non seulement de modifier la cristallinité et la composition chimique des LDH, mais aussi d'obtenir un dépôt uniforme des LDH sur des squelettes poreux. De plus, cette technique a le potentiel de fabriquer des électrocatalyseurs autoportants.

L'activité catalytique des matériaux LDH peut également être améliorée par la nanostructuration, comme discuté dans la section 1.5.1. Les conceptions traditionnelles volumineuses de LDH ont montré qu'elles empêchaient l'activité électrocatalytique. Pour résoudre ce problème, une solution prometteuse consiste à transformer morphologiquement les LDH en sous-unités à l'échelle nanométrique arrangées de manière systématique. Par exemple, adapter la morphologie des LDH en nanofeuilles 2D ultraminces ou en nanorods s'est avéré efficace pour améliorer l'activité catalytique. La nanostructuration joue un rôle essentiel dans l'augmentation des sites actifs et de la surface du catalyseur, ce qui améliore l'activité catalytique [234]. La fabrication de catalyseurs nanostructurés pourrait fournir des surfaces supraaérophobes, facilitant l'évolution des gaz [235, 236]. Cette approche empêche le blocage des sites actifs, améliorant ainsi les performances de l'OER [234]. Par exemple, Wang et al. [237] ont développé un électrocatalyseur bifonctionnel hybride, comprenant des nanofeuilles amorphes de NiFe LDH et des réseaux de microsheets de Ni₃N métalliques cultivés sur de la mousse de Ni. Cet électrocatalyseur a été fabriqué en utilisant respectivement des techniques hydrothermales, de nitruration et d'électrodéposition. Le catalyseur présente une architecture hétérostructure hiérarchique 3D qui fournit une abondance de sites actifs exposés. Les propriétés superhydrophiles/supraaérophobes de l'électrocatalyseur améliorent le transfert de masse, en particulier à des densités de courant élevées. Lorsqu'il est utilisé dans des électrolyseurs aqueux alcalins, l'électrocatalyseur bifonctionnel NiFe LDH@Ni₃N/NF démontre une faible

tension de cellule de 1.80 V à une densité de courant de 500 mA cm⁻², avec une stabilité remarquable durant plus de 100 heures.

1.11 Sommaire et Objectif

Sur la base du contenu fourni dans ce chapitre, l'objectif principal de cette thèse est de développer des électrocatalyseurs à base de Ni qui soient rentables, hautement efficaces et stables pour l'OER dans la dissociation de l'eau alcaline, tout en répondant aux préoccupations environnementales. L'approche employée implique deux étapes clés. La première étape se concentre sur la fabrication de squelettes Ni à micro-structure 3D supraaérophobes pour faciliter l'élimination des bulles de gaz. En faisant cela, la taille des bulles de gaz sera contrôlée, les forces qui les maintiennent à la surface de l'électrode seront réduites et, par conséquent, leur temps de résidence sera diminué. Cela entraînera à son tour une réduction de la résistance associée aux bulles de gaz dans la solution.

La deuxième étape consiste à catalyser ces squelettes conducteurs par électrodéposition de matériaux catalytiquement actifs pour l'OER. Les avancées récentes dans les électrocatalyseurs à base de métaux de transition, en particulier les LDH de NiCo et NiFe, ont démontré leurs excellentes propriétés catalytiques dans des environnements alcalins pour la dissociation de l'eau. Cependant, pour rendre ces matériaux adaptés aux applications commerciales, des études supplémentaires et une amélioration de leur activité intrinsèque et de leur stabilité sont nécessaires. Dans cette thèse, les objectifs principaux sont d'ingénier la structure de surface et d'optimiser la composition de surface des LDH en utilisant l'électrodéposition avec différentes densités de courant de dépôt. Cette optimisation vise à obtenir la plus haute activité électrocatalytique pour l'OER. De plus, l'hybridation de couches métalliques de LDH avec des structures 3D pour former des composites à hétérostructures peut augmenter la surface de la couche de LDH et améliorer leur liaison, stabilité et conductivité. Tous ces facteurs contribuent à une activité et une stabilité accrues. Une attention particulière a également été accordée à l'étude de la stabilité des LDH NiFe afin d'étudier l'interaction complexe entre les LDH NiFe et le FeOxHy et de remédier à la diminution de l'activité de l'OER résultant du codépôt inévitable de FeOxHy dans les LDH NiFe.

En outre, une autre série de squelettes d'électrodes poreuses métalliques en 3D a été préparée en utilisant la pulvérisation à froid et la pulvérisation induite par les ondes de choc comme couche de transport poreuse possible pour l'électrode à membrane échangeuse d'anions. Cet aspect du projet est réalisé en collaboration avec le CNRC-Boucherville.

Grâce à ces efforts, le développement d'électrodes performantes pour l'électrolyse de l'eau dans des solutions alcalines est attendu. Ce développement jouera un rôle crucial dans la progression vers une économie basée sur l'hydrogène.

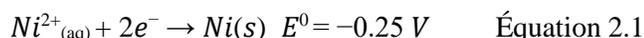
2 SYNTHÈSE ET MÉTHODOLOGIE

Dans un contexte plus large, la conception rationnelle de catalyseurs à base de métaux de transition pour la réaction d'évolution de l'oxygène nécessite une compréhension approfondie des facteurs influençant les attributs structurels, la morphologie et la composition des espèces de surface. Cette thèse utilise diverses techniques de caractérisation, notamment la microscopie électronique à balayage (SEM), la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique en transmission (TEM), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et les analyses électrochimiques (EC). De plus, des mesures de force d'adhésion ont été utilisées dans cette étude pour élucider le comportement des bulles d'oxygène sur des électrodes 3D avec et sans catalyseurs. Les sections suivantes détailleront les principes sous-jacents de ces techniques et les méthodes de synthèse employées pour les matériaux.

2.1 Production d'un squelette poreux en 3D de Ni

2.1.1 Electrodeposition de Ni en 3D par gabarit dynamique de bulles d'hydrogène (DHBT)

L'électrodeposition de Ni a été réalisée sur un substrat de plaque de Ni dans un électrolyte aqueux contenant 0.1 M NiCl₂ · 6H₂O. En outre, l'électrolyte a été complété par 2 M NH₄Cl pour servir d'électrolyte de soutien. L'inclusion d'électrolytes de soutien est connue pour améliorer la conductivité de l'électrolyte et diminuer la chute ohmique dans la solution. Tout au long du processus de dépôt, des dépôts de Ni ont été générés sur la cathode à la suite de la réduction des ions Ni²⁺ en Ni métallique, selon la réaction décrite ci-dessous :



Puisque le potentiel standard de la RHE est de 0 volts plus élevé que celui de la réduction de Ni²⁺ en Ni (-0.25 V), la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) entre en compétition avec le dépôt de Ni. Ce processus peut conduire à la formation de structures poreuses dendritiques.

La préparation du squelette de Ni en 3D a consisté à utiliser des plaques plates de Ni de dimensions 1 cm × 1 cm × 0.1 cm comme substrat. Ces plaques ont d'abord été abrasées avec du SiC à 150 grains, puis nettoyées dans un bain ultrasonique pendant 10 minutes avec une solution de HCl 1M, suivie de 10 autres minutes avec de l'éthanol, afin d'éliminer la couche d'oxyde et d'obtenir une surface de Ni fraîche. Le processus d'électrodeposition a été effectué à une densité de courant de -2 A cm⁻² pendant 420 secondes. Cette procédure a permis de créer des structures poreuses de Ni en 3D avec des caractéristiques bien développées. La nature poreuse des structures provient de l'occurrence simultanée du dépôt de Ni et de

l'évolution de Hz. Après l'électrodéposition, les électrodes préparées ont été rincées plusieurs fois avec de l'eau désionisée, puis séchées à l'aide d'un courant d'argon.

En outre, dans cette thèse, deux autres méthodes ont été employées pour déposer des revêtements de Ni sur des substrats en acier doux: la pulvérisation à froid et la pulvérisation induite par des ondes de choc, décrites comme suit. Les expériences ont été menées au « Conseil national de recherches du Canada (CNRC) ».

2.1.2 Synthèse du squelette de Ni en 3D par pulvérisation induite par onde de choc (SWIS)

Un ensemble supplémentaire de revêtements de Ni 3D a été déposé sur des substrats en acier doux à l'aide du système de dépôt SWIS, fourni par Centerline Ltd (Windsor, ON, Canada). Deux tailles différentes de poudres de Ni avec des valeurs D50 de 75 μm et 32 μm ont été utilisées pour la pulvérisation sur des substrats en acier doux de dimensions 76.2 mm \times 38.1 mm \times 0.3 mm d'épaisseur. Avant la pulvérisation, les substrats en acier doux ont été nettoyés à l'éthanol.

Le système de pulvérisation comprend une buse constituée d'un tube en acier inoxydable (650 mm de long et 5 mm de diamètre interne) relié à un tube divergent en acier inoxydable revêtu d'Inconel (5 mm de diamètre d'entrée et 6 mm de diamètre de sortie; 120 mm de long). Les substrats ont été fixés sur un support tandis que le pistolet se déplaçait horizontalement en face d'eux, afin d'obtenir un dépôt de revêtement uniforme. L'épaisseur du revêtement a été ajustée en modifiant le nombre de ces passages. L'azote a été utilisé comme gaz de traitement. Pour identifier les paramètres de dépôt optimaux qui conduisent à des dépôts uniformes, divers revêtements ont été pulvérisés en utilisant différents paramètres de dépôt.

2.1.3 Synthèse du squelette de Ni en 3D par pulvérisation à froid (CS)

Initialement, des revêtements de Ni-Al ont été préparés en utilisant la technique de dépôt CS (Kinetiks 4000 de CGT-GmbH) avec une buse en SiC. De l'azote à une température de 600°C a été utilisé comme gaz de traitement. Les revêtements ont été appliqués sur des substrats en acier doux qui avaient été nettoyés avec de l'éthanol avant la pulvérisation. Des poudres de Ni-Al avec un D50 de 86 μm ont été pulvérisées sur le substrat, avec des dimensions de 76.2 mm \times 76.2 mm \times 6.5 mm d'épaisseur. Le substrat a été fixé au support d'échantillon, et la distance de projection a été réglée à 20 mm. En appliquant les paramètres de dépôt optimisés, le revêtement final a été obtenu.

Dans la deuxième étape, l'objectif était d'augmenter la porosité des revêtements Ni-Al précédemment préparés en les soumettant à une lixiviation de l'aluminium à travers différents traitements de lixiviation. La désalliage chimique, également connue sous le nom de lixiviation sélective, implique l'élimination ciblée

d'éléments spécifiques des alliages précurseurs par des processus de corrosion ou de lixiviation. Dans cette méthode, le métal moins noble est sélectivement dissous dans un acide ou une base, ce qui entraîne la formation d'une structure très poreuse et améliore efficacement la surface réelle. Cette augmentation de la surface est critique pour maximiser l'utilisation du catalyseur. Des études antérieures ont démontré que pour des alliages à base de Ni tels que Ni-Al ou Ni-Zn, la lixiviation sélective de l'Al ou du Zn en utilisant des solutions caustiques produit systématiquement des électrocatalyseurs très poreux [238, 239]. Par conséquent, cette stratégie a été appliquée pour améliorer davantage la porosité des squelettes 3D à base de Ni.

Pour accomplir la deuxième étape, les revêtements fraîchement préparés ont été découpés en échantillons carrés mesurant 1 cm², qui ont ensuite été soumis au processus de lixiviation. Trois traitements de lixiviation distincts ont été réalisés sur les revêtements de Ni-Al pour améliorer leur porosité. Le premier traitement, appelé "lixiviation douce", impliquait la dissolution de l'Al pendant 1 heure dans une solution de NaOH 6M agitée à 70-80 °C. Dans le deuxième traitement, appelé "lixiviation dure", la dissolution de l'Al a été réalisée pendant 1 heure dans une solution de NaOH 12M portée à ébullition. Le dernier traitement, nommé "lixiviation sévère", comprenait 4 heures de dissolution de l'Al dans une solution de NaOH 12M portée à ébullition suivies de 4 heures dans une solution de NaOH 6M portée à ébullition. Dans certains cas, le côté substrat de l'échantillon a été partiellement immergé dans une solution de H₂SO₄ 0.5 M pendant 150 minutes sous agitation et ébullition pour séparer le revêtement du substrat. Ensuite, le revêtement détaché a été rincé à l'eau déionisée dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes.

À titre de comparaison, dans certains cas, des plaques de Ni (Alfa Aesar, base métallique à 99.5 %, dimensions 1 cm × 1 cm × 0.1 cm) et des mousses de Ni commerciales (IncofoamTM, INCO Limited, base métallique à 99.9 %) ont également été utilisées. Pour éliminer les oxydes de surface, les mousses de Ni ont été immergées dans une solution de HCl concentrée (37 % en poids) et soniquées pendant 3 minutes. Ensuite, elles ont été soigneusement rincées à l'eau déionisée et à l'éthanol.

2.2 Catalyse du squelette de Ni en 3D par la synthèse de NiCo LDH et NiFe LDH

Au cours de cette étape, le squelette de Ni 3D fabriqué par DHBT a été catalysé par l'application d'une fine couche de LDH bimétalliques sur la structure de Ni 3D. Cette opération a été réalisée à l'aide d'un processus d'électrodéposition en une seule étape. Notre approche visait à optimiser la composition chimique et la morphologie de surface des matériaux LDH afin de maximiser les performances de l'OER en ajustant la densité du courant d'électrodéposition.

Dans un premier temps, les films de LDH ont été électrodéposés sur une plaque de nickel. Par la suite, après avoir amélioré les couches catalytiques, ces couches ont été adaptées pour être déposées sur le

squelette 3D de Ni. Tout au long de ce processus, l'accent a été mis sur l'amélioration de l'activité du squelette de Ni 3D en incorporant des catalyseurs de référence spécifiques pour accélérer les réactions de dégagement de l'O₂ dans un environnement alcalin.

En bref, la synthèse des couches NiCo LDH et NiFe LDH implique leur dépôt sur une plaque de Ni plate à l'aide d'un électrolyte contenant des concentrations molaires égales de Ni:Co et Ni:Fe. Pour obtenir un dépôt uniforme des films de LDH sur les plaques de Ni, le temps de dépôt optimal et la plage de densité de courant de dépôt ont été déterminés. Ces couches optimisées ont ensuite été efficacement adaptées pour être déposées sur le squelette 3D Ni en utilisant la même solution et procédure, mais avec des densités de courant variables. Après l'électrodéposition pendant 10 minutes (temps de dépôt optimisé), les électrodes ainsi préparées ont été soigneusement rincées avec de l'eau distillée et de l'éthanol, puis séchées à 60°C pendant la nuit.

2.3 Techniques de caractérisation physique

Dans cette thèse, diverses techniques de caractérisation ont été utilisées pour analyser les poudres telles qu'elles ont été reçues et le squelette de Ni 3D préparé par pulvérisation DHBT, CS et SWIS. En outre, le squelette de Ni 3D catalysé avec des couches de LDH a été examiné avant et après l'électrolyse.

2.3.1 Microscopie électronique à balayage (SEM) équipée de EDS

La microscopie électronique à balayage (SEM) est une technique puissante pour étudier la topographie de surface, la morphologie et la composition à la fois à l'échelle micro et nanométrique. Le SEM utilise un faisceau d'électrons focalisé pour balayer la surface de l'échantillon et créer des images à haute résolution. Les électrons émis par un canon à électrons thermionique sont accélérés vers l'échantillon par une tension positive, où ils interagissent avec ses atomes. Diverses radiations émises sont collectées par des détecteurs et converties en signaux. Ces signaux (Figure 2-1) sont ensuite transférés à un ordinateur pour la génération d'images haute résolution et des analyses quantitatives.

Lorsque le faisceau d'électrons primaires (PE) interagit avec la surface de l'échantillon, une combinaison de signaux est produite, y compris des électrons secondaires (SE), des électrons rétrodiffusés (BSE) et des rayons X caractéristiques. Chacun de ces signaux possède des propriétés distinctes et fournit des informations diverses sur l'échantillon. Le signal le plus couramment utilisé en SEM est le signal SE, qui émerge lorsque les électrons primaires incidents interagissent avec les électrons des atomes, entraînant une réduction de leur énergie. Ce processus est appelé diffusion inélastique. Les électrons secondaires sont émis à la suite de l'ionisation des atomes. Ces électrons secondaires possèdent une énergie minimale, généralement inférieure à 50 eV, et ne sont détectables que dans une région de quelques micromètres de

profondeur depuis la surface du matériau. Par conséquent, les signaux SE fournissent des informations précises sur la morphologie et la texture de la surface de l'échantillon.

Le signal BSE (électrons rétrodiffusés) émerge lorsque les électrons incidents interagissent avec le noyau atomique de l'échantillon. Ces électrons sont diffusés sans subir de perte d'énergie significative, conservant souvent leurs niveaux d'énergie élevés. Ce processus est appelé diffusion élastique. En général, plus le numéro atomique d'un élément est élevé, plus le signal est fort et plus la diffusion est lumineuse. Par conséquent, les BSEs sont essentiels pour générer des images qui montrent un contraste chimique basé sur les variations de composition atomique.

Si un électron secondaire est émis d'un atome, un électron d'une couche externe peut remplir la vacance résultante. Par la suite, des rayons X sont émis avec une énergie égale à la différence entre les deux états d'énergie électronique, ramenant effectivement l'atome ionisé à son état fondamental. Ces photons de rayons X émis possèdent des énergies uniques spécifiques à chaque élément, ce qui rend les rayons X caractéristiques inestimables pour l'analyse chimique. Grâce à une technique connue sous le nom de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), la composition chimique d'un échantillon peut être analysée à la fois qualitativement et quantitativement en utilisant les photons de rayons X.

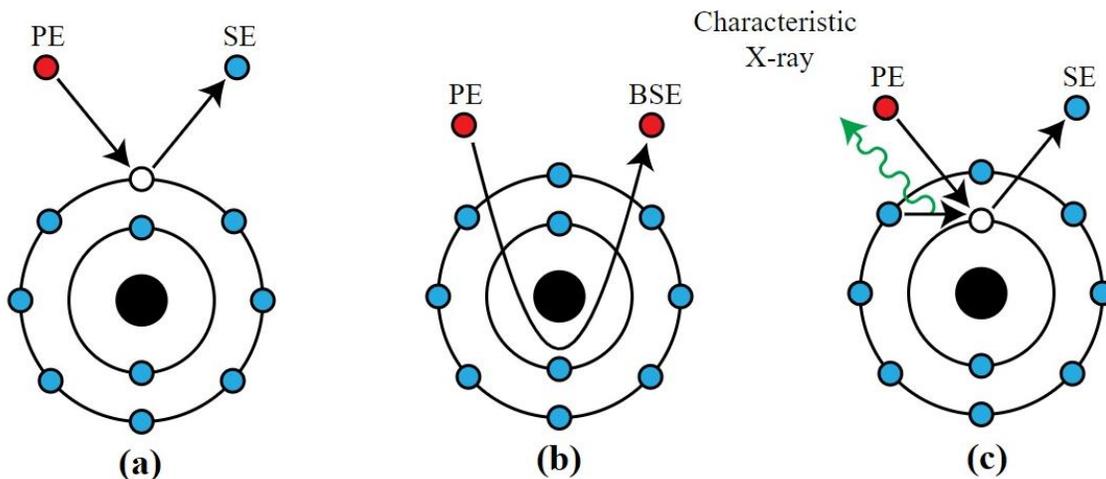


Figure 2-1 Représentation schématique des signaux SEM illustrant (a) les électrons secondaires (SE), (b) les électrons rétrodiffusés (BSE) et (c) les rayons X caractéristiques.

Tout au long de cette thèse, la caractérisation par microscopie électronique à balayage (SEM) a été réalisée à l'aide du microscope VEGA3 TESCAN et, dans certains cas, par microscopie électronique à balayage à haute résolution (HR-SEM) sur le Tescan Lyra 3. Le système Tescan Vega3 SEM était équipé d'un spectroscope de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) Bruker XFlash® 6 | 10 pour l'analyse de la composition élémentaire. Ces instruments sont situés à l'INRS-EMT. Pour les observations métallographiques, les revêtements pulvérisés par CS et SWIS, à la fois pulvérisés et lixiviés, ont été

incorporés dans une résine époxy puis polis en utilisant des procédures métallographiques standard pour obtenir une finition finale de 0,4 μm avant de subir une analyse SEM-EDS. Pour améliorer la conductivité de surface, une couche de 5 nm de Pt/Pd a été déposée à l'aide d'un appareil 208HR (Cressington).

2.3.2 Microscopie électronique à transmission (TEM)

Le TEM est une méthode puissante d'analyse de la composition, de la morphologie et de la structure des matériaux. Semblable à la microscopie électronique à balayage (SEM), le TEM utilise un faisceau d'électrons pour générer des images haute résolution, mais avec une différence clé: il consiste à transmettre un faisceau d'électrons de haute énergie ($>100\text{ kV}$) à travers un échantillon mince ($<100\text{ nm}$). Contrairement au SEM, où les électrons interagissent avec la surface de l'échantillon, dans le TEM, les électrons traversent un échantillon exceptionnellement mince et sont détectés de l'autre côté. Cette approche unique permet la visualisation des détails jusqu'aux atomes individuels avec la résolution la plus élevée possible.

Le TEM offre des informations sur la structure interne d'un échantillon, révélant les arrangements atomiques et les plans cristallins. Il est essentiel pour étudier la morphologie, la structure cristalline et les caractéristiques du réseau. De plus, l'application de la diffraction électronique en zone sélectionnée (SAED) dans le TEM permet l'examen des points du réseau réciproque en utilisant la sphère d'Ewald. La microscopie électronique en transmission haute résolution (HR-TEM) permet une imagerie au niveau atomique de la structure cristallographique d'un échantillon. Un mode de champ sombre annulaire à haute angle (HAADF) peut également être utilisé pour obtenir des images détaillées au niveau atomique des échantillons.

Toutes les images TEM ont été réalisées en utilisant un Thermo Scientific Talos 200X fonctionnant à 200 kV, disponible au Centre canadien de microscopie électronique (CCEM) à l'Université McMaster.

2.3.3 Diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique de caractérisation largement utilisée en science des matériaux et en ingénierie. Elle permet de déterminer les phases présentes dans un matériau, ainsi que leur structure cristalline et leurs orientations. Les cristaux sont caractérisés par leur agencement atomique hautement ordonné et répétitif dans les trois dimensions, organisé en plans avec des coordonnées (h, k, l) et une distance d entre eux. Ces agencements peuvent être représentés par une unité répétitive, ou motif, appelée la maille élémentaire, qui sert de bloc de construction fondamental du réseau cristallin. Les mailles élémentaires sont définies par les longueurs de trois vecteurs (a, b, c) et les angles (α , β , γ) entre eux, connus sous le nom de paramètres de la maille. Ces paramètres dictent la taille et la forme de la maille élémentaire, fournissant des informations cruciales sur la structure du cristal.

Lorsqu'un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ frappe une phase cristalline, les atomes disposés en plans parallèles diffusent les rayons X dans diverses directions. L'interférence entre les faisceaux diffusés peut être constructive ou destructive, en fonction de facteurs tels que la longueur d'onde λ , l'angle d'incidence θ des rayons X et l'espacement d des plans cristallins. L'interférence constructive produit des pics de diffraction lorsque certaines conditions satisfont à la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Équation 2.2}$$

Dans cette équation, le symbole 'n' correspond à l'ordre du spectre (une valeur entière). Le motif de diffraction acquis est utilisé pour identifier le matériau en le comparant avec des bases de données de motifs de diffraction existants ou des motifs calculés théoriquement à partir des plans cristallins. Dans cette étude, la diffraction des rayons X (XRD) est principalement utilisée pour déterminer la structure cristalline et calculer l'espacement d des électrocatalyseurs développés. Dans cette thèse, la XRD a été réalisée dans les conditions instrumentales suivantes: Panalytical X-Pert PRO MRD avec radiation Cu K α (longueur d'onde moyenne $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), opérant à 40 kV et 40 mA. Les données XRD ont été collectées dans la plage 2θ de 10 à 100 °, avec une taille de pas de 0.02°, et un temps de comptage de 0.5 seconde par pas.

2.3.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS), également connue sous le nom de spectroscopie électronique pour l'analyse chimique (ESCA), est une technique spectroscopique quantitative sensible à la surface, utilisée pour explorer les propriétés de surface. Elle fournit des informations sur la composition élémentaire, la valence et les états électroniques des atomes présents dans un matériau. Cette méthode consiste à irradier le matériau échantillon avec un faisceau de rayons X à une énergie constante ($h\nu$), induisant l'émission de photoélectrons en raison de l'effet photoélectrique. Les énergies de ces photoélectrons émis servent de caractéristiques des éléments présents dans le volume de l'échantillon.

Les photoélectrons émis et leurs énergies cinétiques correspondantes des 0 à 10 nm supérieurs de la surface du matériau sont mesurés pour générer des spectres XPS. Les expériences XPS sont généralement réalisées sous ultravide, en maintenant la pression des échantillons à quelques dizaines de millibars. L'énergie de liaison des électrons peut être déterminée en comparant l'énergie initiale des rayons X ($h\nu$) à l'énergie cinétique des photoélectrons émis, comme le décrit l'équation 2.3:

$$E_K = h\nu - E_b - \phi_{sp} \quad \text{Équation 2.3}$$

Cette équation, qui relie l'énergie cinétique (E_K) et l'énergie de liaison (E_b), implique la constante de Planck (h), la fréquence des rayons X (ν) et la fonction de travail du spectromètre (ϕ_{sp}). L'énergie de liaison

distinctive, influencée par des facteurs tels que le type d'atome, l'état chimique et la composition élémentaire au sein de l'échantillon, sert d'identifiant unique pour le matériau.

En raison de sa haute sensibilité de surface, la XPS est une technique appropriée pour examiner les altérations des propriétés de surface après la catalyse du Ni 3D. Par conséquent, dans cette recherche, la XPS est utilisée pour analyser les changements des propriétés de surface résultant du dépôt de NiCo LDH et NiFe LDH sur Ni 3D, ainsi que les changements induits par l'électrolyse.

2.4 Caractérisation Electrochimique

Dans cette recherche, diverses techniques électrochimiques sont employées dans une configuration à trois électrodes pour étudier les propriétés électrochimiques et les performances de nos matériaux catalytiques. Dans cette configuration de cellule, le potentiel à l'électrode de travail (WE) peut être facilement surveillé et contrôlé tandis que l'influence de la contre-électrode est exclue. Cette approche permet de se concentrer sur l'étude des réactions se produisant dans la demi-cellule. La Figure 2-2 présente le schéma du système à trois électrodes. La maille de Pt est utilisée comme contre-électrode (CE), et l'électrode de calomel saturée (SCE) et le mercure/oxyde mercurique (Hg/HgO) servent d'électrodes de référence (Ref). Tous les potentiels sont référencés par rapport à l'électrode à hydrogène réversible (vs. RHE) en utilisant l'équation $E_{RHE} = E_{SCE} + 0.242 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \times \text{pH}$ or $E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0.098 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \times \text{pH}$, en fonction de la sélection de l'électrode de référence. Toutes les expériences ont été réalisées dans un électrolyte KOH 1M. Le montage à trois électrodes est connecté à un potentiostat (Solartron 1287), qui permet l'application de diverses techniques électrochimiques.

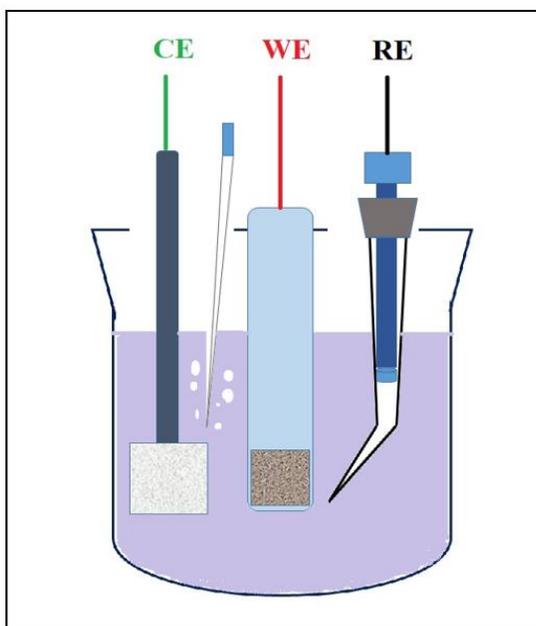


Figure 2-2 Configuration à trois électrodes.

2.4.1 Activité et Stabilité de l'OER

L'objectif principal de la caractérisation électrochimique dans cette thèse est d'évaluer les performances de l'OER. Le surpotentiel (η) est un paramètre essentiel pour évaluer l'activité de l'OER d'un électrocatalyseur spécifique. Pour déterminer le surpotentiel de l'OER, la technique galvanostatique ou chronopotentiométrique a été utilisée. Dans cette méthode, le courant entre les électrodes de travail et de contre-électrode était contrôlé à l'aide d'une source de courant (appelée galvanostat), tandis que le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence était enregistré au fil du temps. Un avantage de l'utilisation de techniques à courant constant est que la chute ohmique (résistance) causée par la résistance de la solution reste constante puisqu'elle correspond à la multiplication du courant et de la résistance de la solution. Par conséquent, toute distorsion ohmique peut être efficacement corrigée en appliquant un décalage de potentiel constant, conduisant à des résultats plus précis.

Le surpotentiel requis pour atteindre une densité de courant de 10 mA cm^{-2} (η_{10}) a été largement adopté comme une mesure standard de la performance du catalyseur. Cette approche est basée sur les principes utilisés dans la conversion photoélectrochimique de l'énergie, qui considère la densité de courant attendue pour un dispositif solaire-à-carburant avec une efficacité de 10% sous une illumination d'un soleil [240]. Dans certains cas, des densités de courant encore plus élevées sont appliquées pour évaluer les performances du catalyseur dans des conditions pratiques. Pour évaluer pleinement la performance de l'électrode dans des conditions pratiques, le surpotentiel requis pour atteindre des densités de courant plus élevées dans cette étude, désigné comme η_{250} (250 mA cm^{-2}), a également été déterminé. Dans ces

expériences, le potentiel enregistré au fil du temps est ensuite converti en surpotentiel. Cette transformation implique de soustraire le potentiel d'équilibre de l'OER ($E^0=1.23\text{V}$) ainsi que de tenir compte de la chute de potentiel due à la résistance de la solution:

$$\eta = E_{\text{measured}} - 1.23 - iR_s \quad \text{Équation 2.4}$$

Un électrocatalyseur efficace ne devrait pas seulement démontrer un surpotentiel plus faible, mais aussi la capacité de maintenir un potentiel stable sur des périodes prolongées. La stabilité est un facteur critique qui impacte grandement la pertinence de l'électrocatalyseur pour les applications commerciales à grande échelle. La stabilité des électrocatalyseurs est étudiée en utilisant les méthodes suivantes: des mesures prolongées d'électrolyse galvanostatique à 250, ainsi que 1000 cycles de voltammétrie cyclique (CV).

Pour le test de stabilité CV, 1000 cycles CV ont été effectués à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} dans un électrolyte saturé en Ar, englobant une gamme de potentiel fixe qui inclut la gamme OER. Après cette étape, la stabilité électrochimique du catalyseur examiné est déterminée en comparant le CV initial avec celui obtenu éventuellement après une certaine période.

En outre, la technique de chronoampérométrie a été utilisée dans cette étude pour étudier la cinétique de transfert d'électrons dans le processus électrocatalytique et extraire les pentes de Tafel des électrocatalyseurs. La chronoampérométrie implique l'application d'une seule étape de tension et l'enregistrement de la réponse en courant résultante au fil du temps, qui résulte du potentiel appliqué. Une expérience à plusieurs étapes a été menée, où le potentiel de l'électrode a été systématiquement modifié dans la plage de l'OER. La densité de courant à l'état stationnaire a été déterminée en fonction du courant à chaque étape. Ensuite, le surpotentiel a été tracé en fonction de la densité de courant logarithmique, permettant l'extraction de la pente de Tafel et des valeurs I_0 à partir de ces données. L'analyse de Tafel fournit un aperçu mécanistique des réactions impliquant des transferts d'électrons multiples.

2.4.2 Détermination de la surface électrochimiquement active

La détermination de la surface électrochimiquement active (EASA) est d'une importance capitale lors de l'évaluation de l'activité des électrocatalyseurs, en particulier pour les matériaux avec des structures en 3D. Comparée à d'autres mesures telles que la charge massique et la surface déterminée par la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller), l'EASA offre une représentation plus précise des sites actifs. Cette précision découle du fait que l'OER se produit principalement à la surface du catalyseur. Cependant, se fier à la détermination de la surface BET basée sur l'adsorption et la désorption gazeuse peut entraîner des inexactitudes, car cela peut ne pas refléter précisément la surface électrochimiquement active. Diverses

méthodes existent pour déterminer l'EASA dans le contexte des matériaux à base de nickel. La voltamétrie cyclique (CV) est largement utilisée pour mesurer l'ECSA des électrocatalyseurs.

La voltamétrie cyclique est une technique utile pour évaluer l'ECSA des matériaux à base de Ni. La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique qui mesure la variation du courant au niveau de l'électrode de travail dans une cellule électrochimique. Cela se produit lorsque la tension balaye linéairement une plage de potentiel prédéfinie à une vitesse de balayage fixe (v). Le courant est mesuré en réponse à ce balayage de potentiel, ce qui entraîne la génération de voltammogrammes cycliques en traçant le courant en fonction du potentiel. Ces CV obtenues révèlent le comportement redox unique du catalyseur.

Le nombre de sites actifs peut être déterminé à l'aide des CV, où la charge coulombienne du pic CV spécifique quantifie les atomes impliqués dans la réaction. Initialement, à partir des CV stabilisés, l'ampleur de la charge Q utilisée pendant l'oxydation ou la réduction peut être calculée en intégrant le pic de CV de Ni(OH)₂/NiOOH. Cette valeur peut être utilisée pour estimer le nombre de sites actifs, en supposant qu'il n'y a qu'un seul transfert d'électrons dans cette réaction. La deuxième simplification consiste à considérer que l'onde redox du Ni observée représente tous les atomes de Ni accessibles pour les réactions électrochimiques. La charge, les vitesses de balayage et le choix entre les balayages voltampérométriques anodiques ou cathodiques influencent la validité de ces hypothèses.

Une autre méthode couramment utilisée consiste à déterminer la capacité de double couche provenant de la couche de Helmholtz. Une approche pour déterminer cette capacité est la voltamétrie cyclique. Dans les tests CV, diverses vitesses de balayage sont utilisées tout en maintenant la plage de potentiel exempte de processus faradiques. En général, cela implique une plage de potentiel de 0.1 V, avec le potentiel à circuit ouvert (OCP) positionné au centre de cette plage de tension, ce qui permet de mesurer la capacité résultant de la formation de double couche à l'interface électrode/électrolyte. La pente de la relation linéaire entre $\Delta j/2$ et les différentes vitesses de balayage est équivalente à la capacité de double couche pour une capacité idéale, servant d'indicateur direct de l'ECSA. Dans cette mesure, on suppose que les oxydes métalliques ont la même conductivité que les métaux. Cependant, les matériaux d'oxyde et d'hydroxyde présentent une conductivité dépendant du potentiel. Par conséquent, la capacité peut alternativement être mesurée à l'aide de mesures d'impédance et de techniques de ajustement.

2.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique puissante qui fournit des informations cinétiques et mécanistiques précieuses sur les propriétés de l'électrode et de l'électrolyte. L'EIS fonctionne en introduisant une perturbation contrôlée dans un système électrochimique, qu'il soit à l'équilibre ou dans un état stable. Cette perturbation consiste à appliquer un petit signal sinusoïdal,

généralement une tension sinusoïdale exprimée par $v(t) = V_m \sin(\omega t)$. La réponse du système à cette perturbation est étroitement surveillée en termes de courant, qui est représenté par un courant alternatif, $i(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$, où θ représente la différence de phase entre $v(t)$ et $i(t)$. Ce contrôle est effectué sur un large spectre de fréquences. Par conséquent, l'impédance peut être évaluée, ce qui permet une analyse complète du comportement du système électrochimique grâce à l'utilisation d'une relation semblable à la loi d'Ohm, comme suit:

$$Z = \frac{V_m \sin(\omega t)}{I_m \sin(\omega t + \theta)} \quad \text{Équation 2.5}$$

En utilisant la formule d'Euler et en employant une représentation complexe, l'impédance est divisée en deux composantes distinctes: $Z = Z' + jZ''$, où Z' représente la composante résistive et Z'' la composante réactive (capacité et inductance) de l'impédance [241].

Le spectre d'impédance, souvent représenté sous la forme d'un diagramme de Nyquist, est une représentation graphique couramment utilisée. Il est construit en traçant les points de données collectés (Z' , $-Z''$) à différentes fréquences sur un diagramme. Ce tracé est un outil fondamental pour l'interprétation des données EIS.

Pour comprendre pleinement les processus électrode et interpréter efficacement les données expérimentales, une analogie est établie entre les données expérimentales et un circuit équivalent pour l'ajustement de l'EIS. Ce circuit équivalent comprend des éléments électriques conventionnels tels que des résistances (R), des condensateurs (C) et des inductances (L). Chaque élément électrique du circuit doit avoir une interprétation physique bien définie pour garantir la sélection d'un modèle approprié avec les bons éléments électriques [242]. Par exemple, la Figure 2-3 illustre la représentation schématique du diagramme de Nyquist pour le modèle de cellule Randal simplifié aux côtés de leurs éléments de circuit équivalents correspondants [242]. Dans un système à trois électrodes, la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence se comporte comme une résistance (R_s). Sa valeur correspondante peut être déterminée en identifiant le point où la courbe intersecte l'axe des x dans le diagramme de Nyquist. Lorsque R_{ct} et C_{dl} sont connectés en parallèle, comme illustré dans la Figure 2-3, ils forment un demi-cercle sur le diagramme de Nyquist. Ce demi-cercle est crucial pour caractériser les systèmes électrochimiques, car il offre un aperçu précieux du comportement cinétique et de l'ECSA.

Dans la pratique, les demi-cercles sont souvent imparfaits et ont tendance à être déformés. L'un des principaux facteurs contribuant à cette distorsion est l'inhomogénéité de la surface de l'électrode, qui perturbe le comportement de la double couche électrique (EDL), l'empêchant de se comporter comme un condensateur idéal.

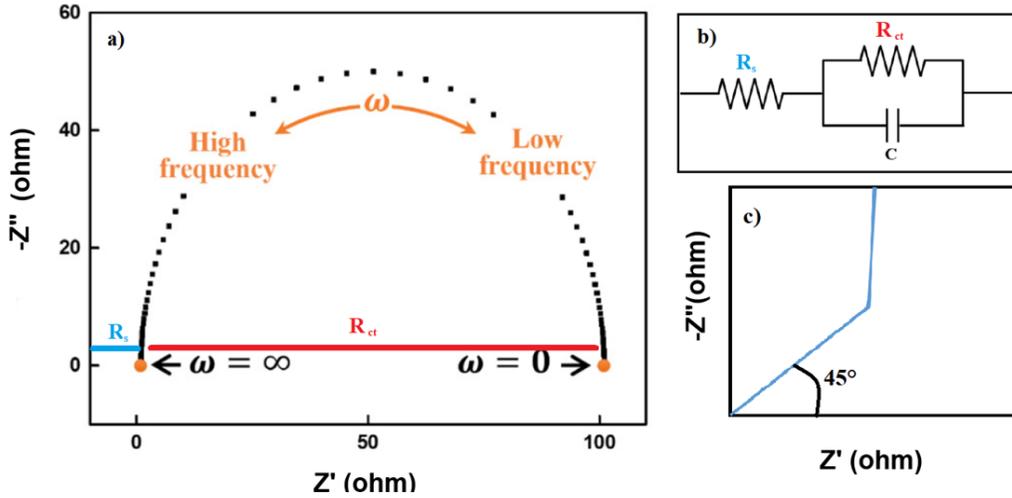


Figure 2-3 (a) Diagramme de Nyquist, (b) un modèle simplifié de cellule de Randles, et (c) l'impédance d'une électrode poreuse représentée sur le diagramme de Nyquist [242, 243].

Bien que R_s , R_{ct} et C_{dl} puissent être extraits des raccords, ils peuvent ne pas capturer explicitement les caractéristiques des électrodes poreuses. Les électrodes très poreuses présentent souvent une impédance linéaire à haute fréquence au lieu de demi-cercles (Figure 2-3c). Pour résoudre ce problème, le modèle de ligne de transmission (TLM), initialement introduit par De Levie, a été appliqué pour analyser l'impédance dans les électrodes poreuses, simplifiant les structures poreuses complexes sur la base d'hypothèses de pores cylindriques. Cette approche a été couramment utilisée pour décrire le comportement d'impédance linéaire à haute fréquence dans les électrodes poreuses.

Dans le cas des électrodes 3D, les structures poreuses hiérarchiques peuvent affecter la pente des caractéristiques à haute fréquence. Par exemple, il a été rapporté que les structures à macropores présentent une réponse linéaire à 45° , alors que les structures à pores secondaires présentent une réponse à 22.5° [241, 243]. Dans le premier projet de cette thèse, les données EIS ont été analysées à l'aide d'un modèle de ligne de transmission (TLM) et de l'équation de Levie pour tenir compte de ces caractéristiques d'impédance.

$$Z = R_u + \frac{R_\Omega}{\Lambda^{1/2}} \coth(\Lambda^{1/2}) \quad \text{with } \Lambda = i\omega c_{dl} + \frac{1}{r_{ct}} \quad \text{Équation 2.6}$$

Où c_{dl} et r_{ct} sont respectivement la capacité double couche et la résistance de transfert de charge sur les parois des pores, R_Ω est la résistance totale de la solution ($\Omega \text{ cm}^2$) dans les pores, et R_u est la résistance non compensée. Le programme de régression non linéaire complexe (CNLS) de Matlab[®] a été utilisé à cet effet.

2.5 Mesures de mouillabilité et de force d'adhésion

Comme discuté dans le chapitre précédent, la présence de bulles recouvrant ou se piégeant à la surface de l'électrocatalyseur peut considérablement entraver les performances de l'OER. Pour relever ce défi, la nanostructuration de surface et le développement d'électrodes superaérophobes ont été considérés comme des solutions efficaces. Les électrodes superaérophobes sont capables d'améliorer considérablement le détachement des bulles, principalement en réduisant l'adhérence des bulles à la surface de l'électrode. Par conséquent, la mesure de la force d'adhérence des bulles est cruciale dans ce contexte.

L'aérophobie de l'électrode a été évaluée par des mesures d'angle de contact de bulle d'air captive à l'aide d'un volume de 5 μL . Les images capturées, prises avec une caméra CCD Panasonic (modèle GP-MF552), ont été analysées à l'aide du logiciel Image J avec le plugin Drop snake. Chaque échantillon a subi un minimum de trois mesures, et la valeur rapportée représente l'angle de contact moyen. Pour évaluer la force d'adhérence d'une bulle d'air sur les surfaces des électrodes, une caméra CCD Panasonic a été utilisée. Initialement, le porte-échantillon était positionné horizontalement, puis incliné progressivement dans la direction de l'axe y jusqu'à ce que la bulle d'air commence à bouger. Les angles de contact avancé (θ_{adv}) et de retrait (θ_{rec}), ainsi que le rayon de la bulle (R), sa largeur de contact avec l'électrode (w) et l'angle de glissement (θ_{slid}), ont été déterminés à l'aide du logiciel Image J. Ensuite, la force d'adhérence a été calculée à l'aide de l'équation (1.8). Les paramètres mesurés sont présentés dans la Figure 2-4.

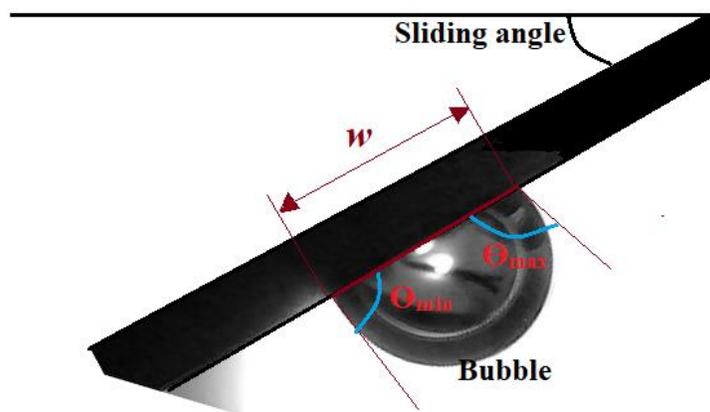


Figure 2-4 Schéma d'une bulle sur une surface inclinée.

La section suivante présente un résumé des principaux résultats obtenus dans le cadre de cette thèse. Elle comprend trois articles qui suivent la progression chronologique de notre recherche. Ces articles se concentrent sur les techniques de synthèse utilisées pour fabriquer des LDHs NiCo et des LDHs NiFe sur

des squelettes de Ni 3D, ainsi que sur un examen détaillé de leurs propriétés physiques et électrochimiques. La fabrication de squelettes de Ni 3D à l'aide de diverses méthodes de pulvérisation et les propriétés électrochimiques qui en résultent sont également abordées.

- Article 1 du chapitre 3- Fabrication of a novel superaerophobic support structure for NiCo-layered double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, publié dans le Journal of Electrochimica Acta.
- Article 2 dans le chapitre 4- Unlocking High-Performance Water Splitting through In Situ Calibration of NiFe LDH OER Catalysts, en cours de soumission.
- Article 3 dans le chapitre 5- High-performance Porous 3D Ni Skeleton Electrodes for the Oxygen Evolution Reaction, En cours de soumission.

3 FABRICATION OF A NOVEL SUPERAEROPHOBIC SUPPORT STRUCTURE FOR NiCo-LAYERED DOUBLE HYDROXIDE ELECTROCATALYSTS FOR THE OXYGEN EVOLUTION REACTION

3.1 Abstract

In this work, 3D Ni substrate with superaerophobic properties were catalyzed through the deposition of NiCo layered double hydroxide (NiCo-LDH). Deposition of NiCo-LDH was achieved using a mixed solution of Ni and Co nitrate salts as precursors. Precipitation of NiCo-LDH was achieved by the application of a negative current that caused a local raise of the solution pH. NiCo-LDHs were deposited in the form of vertically aligned nanosheets that infiltrate throughout the porous structure of the superaerophobic 3D Ni substrate. Variation of the deposition current changed the composition of the NiCo-LDH. The performance and the mechanisms responsible for the OER were investigated through a series of electrochemical experiments that include electrochemical impedance spectroscopy. As exemplified by a change of the Tafel slope from ca. 60 to 40 mV/decade, the OER mechanism is modified by the deposition the NiCo-LDH. In 1M KOH at room temperature, the best electrode has overpotential as small as 269 and 340 mV at 10 and 250 mA cm⁻², respectively. Longer-term electrolysis test during 56 hours at 250 mA cm⁻² showed a constant overpotential of 340 mV, without any sign of degradation.

3.2 Introduction

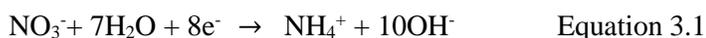
The rapidly increasing demand for clean, efficient, and inexpensive green energy sources has led to a strong interest in alternatives to fossil fuels that have a negative impact on the environment [189, 244]. Electrochemical water splitting, when linked to renewables such as hydroelectric, solar and wind, can generate green hydrogen and is of significance for the development of a sustainable clean energy network. Electrochemical water splitting involves both the hydrogen evolution reaction (HER) at the negative electrode and the oxygen evolution reaction (OER) at the positive electrode. Water electrolysis can be performed in both acidic and alkaline conditions. Alkaline water electrolysis differs from acidic water electrolysis in that non-noble metals can be used to catalyze both the HER and the OER [245, 246], with the potential to decrease production costs. Both the HER and the OER need low cost, stable and active electrocatalysts and electrodes to meet the requirements of any industrial and commercial applications. The OER involves the transfer of four electrons and protons to convert H₂O to O₂. Due to the complexity of the reaction, the OER overpotential accounts for a large fraction of the cell voltage in water electrolysis.

The origin of the OER overpotential varies with the current density. At the lowest current density, the activation overpotential is the main component limiting the reaction. In the literature, transition metal (Co, Ni, Fe, Mn)-based layered double hydroxides (LDH) have emerged, among others, as promising catalysts to decrease the OER activation overpotential in alkaline medium [229, 247, 248, 249]. At the highest current density, where O₂ evolution is important, gas bubbles can accumulate at the electrode surface, partly blocking the active sites of the electrode and causing an increase of the ohmic drop due to the formation of a non-conductive gas layer [24, 26]. Moreover, the release of gas bubbles could erode the electrocatalytic coating, resulting in performance degradation during long-term use. One solution to this issue is to design electrodes with appropriate micro/nano-engineered surface structure to minimize the negative effect of gas bubbles. These electrodes with tailored structure have a captive air bubble contact angle exceeding 150° and are referred to as "superaerophobic". Upon oxygen evolution, their superaerophobic properties lead to a decrease of the diameter of O₂ bubbles and of their adhesion strength to the electrode surface [21, 68, 250, 251].

It was shown recently that the dynamic hydrogen bubble template (DHBT) method could prepare 3D Ni skeleton electrode with a fractal structure [252]. These 3D Ni electrodes have a large electrochemically active surface area, with roughness factor close to 300, and good electronic conductivity. These electrodes are also superaerophobic, which make them ideal to mitigate the negative blocking effect of O₂ bubbles at the highest current density. However, the literature shows that nickel is not a good electrocatalyst for the OER, unless it is modified with the addition of foreign elements [190, 225].

This study investigated 3D Ni skeleton electrodes with superaerophobic properties that were modified subsequently with the addition of NiCo-LDHs. A variety of synthetic strategies including hydro/solvothermal, vapour deposition, high-temperature solid-state reactions, co-precipitation, and sol-gel methods have been reported for the preparation of metallic layered double hydroxides (LDHs) [210, 232, 253, 254, 255]. These synthetic LDH strategies lead to the formation of powdery materials that require the use of a binder to immobilize them at the surface of a conducting substrate. They are not suited to getting a uniform deposit within the 3D porous structure of a Ni skeleton electrode possessing a complex geometry without achieving bulky deposition at the electrode surface and blocking the pore structure [229, 256].

In the current work, a precipitation method resulting from a change of pH was used to deposit NiCo-LDH materials throughout the porous structure of a preformed 3D Ni skeleton electrode. In a solution containing Ni and Co nitrate salts as precursors, the application of a negative current leads to the reduction of nitrate ions and water molecules that results in the generation of hydroxyl ions at the electrode-electrolyte interface, according to reactions 3.1 and 3.2 [256, 257, 258].





These hydroxyl ions lead to a steep increase of the pH, causing the chemical precipitation of NiCo-LDHs according to the following reaction:



Accordingly, it was expected that precipitation of NiCo-LDHs could occur in all pores of a 3D electrode as long as these pores were in contact with the electrolyte and reactions 3.1 and 3.2 actually occurred in the pores.

In this study, superaerophobic 3D Ni skeleton electrode prepared by the DHBT method and modified by the addition of NiCo-LDHs will be investigated for the OER. Deposition of NiCo-LDHs was achieved under various current densities to identify the optimum morphology and composition necessary to achieve the largest electrocatalytic activity for the OER.

3.3 Experimental Section

3.3.1 Sample preparation

Ni plates, 1 cm × 1 cm × 0.1 cm (Alfa Aesar, 99.5% metal basis) were abraded with 150 grit SiC and used as substrates. The Ni substrates were sealed in bent glass tubes (90° angle) in order to expose one side of the substrate and maintain the electrode surface in a vertical position. The Ni plates were soaked in 1M HCl solution for 10 minutes to remove oxides and then in ethanol for another 10 minutes.

3.3.2 Synthesis of porous 3D Ni Skeleton

The porous 3D Ni coatings were deposited on Ni plate substrates. This was achieved by galvanostatic electrodeposition at -2 A cm^{-2} in an aqueous solution of 0.1 M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACROS Organics, ACS Reagent) and 2 M NH_4Cl (Fisher Chemical, Trace Metal grade). In these conditions, both electroreduction of Ni^{+2} cations and H_2 evolution are occurring concomitantly. After 420 seconds of electrodeposition, a porous 3D Ni skeleton was formed on the Ni plate that has a primary honeycomb-like structure and a cauliflower-like secondary structure [252]. These electrodes were rinsed several times with de-ionized water and then dried with an Argon stream. The resulting electrodes will be referred to as 3D Ni substrates.

3.3.3 Synthesis of NiCo-LDHs

NiCo-Layered Double Hydroxides (NiCo-LDHs) were synthesized on 3D Ni substrate using a solution of 0.2 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chem Co. 99.999% (metal basis)) and 0.2 mmol

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar Puratronic 99.998% (metal basis)) dissolved in 25 ml of de-ionized water. A cathodic current was applied during 10 min, at current densities ranging from -1 to -4 $\text{mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$. After deposition, the electrodes were rinsed several times with de-ionized water and ethanol, and then dried overnight at 60 °C. These samples will be referred to as NiCo-LDH-3D Ni- X, where X is the applied current density for the preparation of the NiCo-LDH layer. For comparison, the synthesis of NiCo-LDHs on Ni plates (denoted as NiCo-LDHs-Ni Plate X) was achieved using the same procedure. However, in this case, the current densities were limited to -1 and -2 mA cm^{-2} . In some cases, pure $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -LDH and pure $\text{Co}(\text{OH})_2$ -LDH were deposited on Ni plates. This was achieved using a 0.2 mmol solution of either $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at a current density of -2 mA cm^{-2} for 10 minutes. Table 3-1 presents the list of samples prepared, along with their preparation conditions and acronyms.

All steps involving deposition of coatings and electrochemical measurements were performed at ambient temperature (25°) in a standard three-electrode glass cell, with a Ni substrate as working electrode, a platinum gauze (Alfa Aesar, 99.9%) as counter electrode, and a saturated calomel electrode (SCE) as reference electrode. A Solartron 1480A multi-potentiostat was used for the deposition of coatings. Deionized water (Milli-Q, resistivity > 18 MΩ cm) was used throughout this study.

Table 3-1 List of samples prepared in this study.

Substrate	Deposition current density (mA cm^{-2})	Sample name
3D Ni	none	3D Ni
3D Ni	-1	NiCo-LDH-3D Ni -1
3D Ni	-2	NiCo-LDH-3D Ni -2
3D Ni	-3	NiCo-LDH-3D Ni -3
3D Ni	-4	NiCo-LDH-3D Ni -4
Ni plate	none	Ni plate
Ni plate	-1	NiCo-LDH-Ni plate -1
Ni plate	-2	NiCo-LDH-Ni plate -2
Ni plate	-2	$\text{Co}(\text{OH})_2$ -LDH
Ni plate	-2	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ -LDH

3.3.4 Physical Characterization of samples

The sample surface morphology was characterized by high-resolution scanning electron microscopy (HR-SEM, Tescan Lyra 3). The chemical composition was assessed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) (VEGA3 TESCAN). The crystallographic structure of the samples was examined by X-ray diffraction (XRD, Panalytical X-Pert PRO MRD) using a Cu tube. XRD data were obtained from $2\theta = 10$ to 90° , with a step size of 0.02° and a counting time of 0.5 s per step.

Captive air bubble contact angle measurements were performed to assess the hydrophobicity of the electrodes. The volume of the air bubble was 5 μL . Using a Panasonic CCD camera (model GP-MF552), images were captured of captive air bubbles in contact with the electrode surface. Static contact angles were measured using Image J software with the Drop snake plugin. At least three different measurements were conducted on each sample, and the average value of contact angle was reported. Dynamic contact angle measurements. The sample holder was initially horizontal and then tilted slowly until the air bubble began to move and the advancing (θ_{adv}) and receding (θ_{red}) contact angles were measured. The radius of the bubble (R), the extent of its contact with the electrode (w), the sliding angle (θ_{slid}), and the advancing (θ_{adv}) and receding (θ_{rec}) contact angles were determined using Image J software.

X ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried using an Aluminum source ($K\alpha = 1486.6$ eV) (PHI Quantes equipment). Spectra were fitted by CasaXPS using a Linear Shirley type background to encompass peaks. Fits were performed with a Gauss/Lorentz profile with a ratio of 70% to 30%. Adventitious carbon was used for calibration by setting the C 1s peak to 284.6 eV.

3.3.5 Electrochemical Analysis

All electrochemical measurements were conducted using a Solartron 1287 potentiostat using a one-compartment electrochemical cell. The electrolyte was 1 M KOH (High purity, Fisher Chemical, ACS Reagent grade, 99.99% (metal basis)). In all cases, the electrolyte was saturated with Ar prior to use. A SCE reference was used via a Luggin capillary to measure the electrode potential and converted to the corresponding reversible hydrogen electrode (RHE) scale using $E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.242 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \times \text{pH}$, with the pH of 1 M KOH at room temperature being 13.5. The counter electrode was Pt (negative electrode) in all cases.

Samples were immersed and the open circuit potential was monitored for 10 minutes. Cyclic voltammograms (CV) were recorded between 0.40 and 1.60 V at a scan rate of 50 mV s^{-1} until steady-state potentiodynamic features were obtained, usually after 10 cycles. Upon stabilization, a final CV was recorded at 5 mV s^{-1} in the same potential window. The overpotentials for the oxygen evolution reaction

(OER) were determined by chronopotentiometry at 10 mA cm^{-2} , η_{10} , and then at 250 mA cm^{-2} , η_{250} , for 1 hour at room temperature in 1 M KOH.

Tafel plots were obtained by performing stepwise potentiostatic measurements. In each case, the current was monitored for 600 seconds, and the iR-corrected overpotential was calculated by averaging the data recorded in the last 60 seconds. Long-term electrolysis tests were conducted by measuring the overpotential at a fixed current density of 250 mA cm^{-2} for 56 hours in 1M KOH.

The ohmic drop was measured by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and an ohmic drop correction was applied to the potential values reported in this study. All current densities were calculated based on the geometric surface area. The ohmic drop was measured by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and an ohmic drop correction was applied to the potential values reported in this study. All current densities were calculated based on the geometric surface area.

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements between 0.01 Hz and 200 kHz were conducted using a FRA Analyzer (Solartron 1255B) after 600 seconds of polarization. These conditions were sufficient for the electrode to reach a steady state current. The EIS data were fitted using a transmission line model (TLM) and the de Levie Equation [259]:

$$Z = R_u + \frac{R_\Omega}{\Lambda^{1/2}} \coth(\Lambda^{1/2}) \quad \text{with } \Lambda = i\omega c_{dl} + \frac{1}{r_{ct}} \quad \text{Equation 3.4}$$

where c_{dl} and r_{ct} are the double-layer capacitance and charge-transfer resistance on the pore walls, respectively, R_Ω is the total solution resistance ($\Omega \text{ cm}^2$) within the pores, and R_u is the uncompensated resistance. The complex nonlinear least squares (CNLS) fitting program of Matlab[®] was used.

3.4 Results and Discussion

3.4.1 Surface Morphology

High-resolution scanning electron microscopy (HR-SEM) micrographs of Ni plate and porous 3D Ni skeleton before and after NiCo-LDH deposition are shown in Figure 3-1. The HR-SEM micrographs of Ni plate in Figure 3-1a, 3-1b and 3-1c showed that the substrate surface was dense, with some directional scratches originating from the sample preparation step. In contrast, the deposition at high current density of the 3D Ni skeleton results in the formation of dendritic deposits (Figure 3-1d, 3-1e, 3-1f) with a primary honeycomb-like structure and a cauliflower-like secondary structure. Micrometer-sized pores were observed, with pore diameters varying between 10 to 30 μm . The walls surrounding the pores showed a

highly porous semi-spherical cauliflower-like structure. The pores extended from the 3D Ni skeleton surface all the way to the underlying Ni plate.

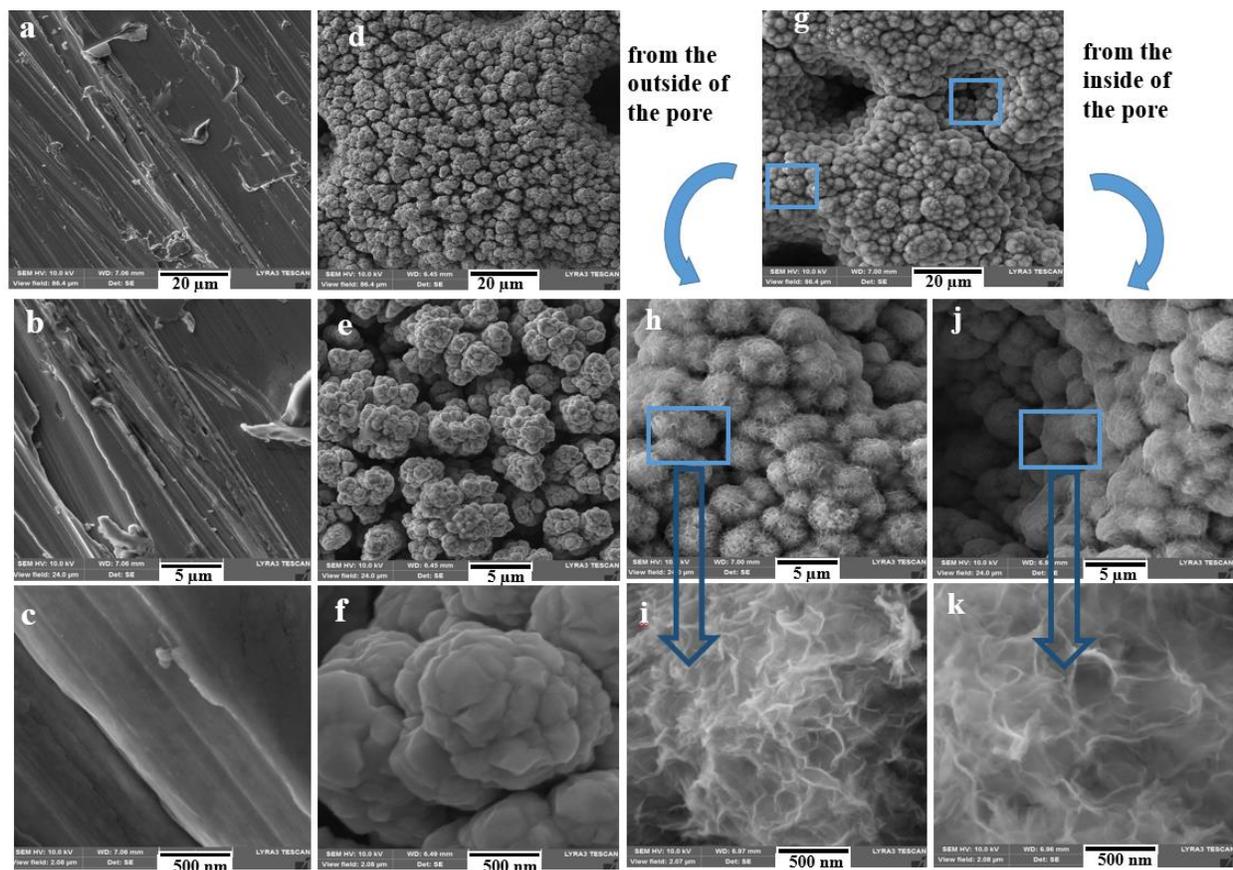


Figure 3-1 SEM micrographs of (a, b, c) Ni plate, (d, e, f) 3D Ni, and (g) NiCo-LDH-3D Ni-3 (g). In (h and i), higher magnification of NiCo-LDH-3D Ni-3 from a region outside of the larger pores. In (j and k), higher magnification of NiCo-LDH-3D Ni-3 from a region inside the larger pores.

The structure of the NiCo-LDH-3D Ni-3 sample was shown in Figure 3-1g. At this magnification, the morphology of NiCo-LDH-3D Ni-3 is not different from that of the 3D Ni skeleton substrate. However, micrographs taken at higher magnification from both outside (Figure 3-1h and Figure 3-1i) and inside the 3D Ni pores (Figure 3-1j and Figure 3-1k) show that the NiCo-LDH deposit is made of lamellar nanosheets (Figure 3-1i and Figure 3-1k). The thickness of the nanosheets is in the nm range and they were arranged into an interconnected network with 100-200 nm diameter pores. The HR-SEM micrographs in Figure 3-1 show that NiCo-LDH can be deposited on the surface and into the porous structure of 3D Ni electrodes.

3.4.2 Captive air bubble contact angle measurements

Static contact angle measurements using air were performed on various samples. As seen in Figure 3-2, the captive air bubble contact angle increased from 94 ° for the Ni plate to 150 ° for the porous 3D Ni

skeleton. Upon deposition of NiCo-LDHs on a 3D Ni skeleton, the air bubble contact angle is further increased to 166° (Figure 3-2c).

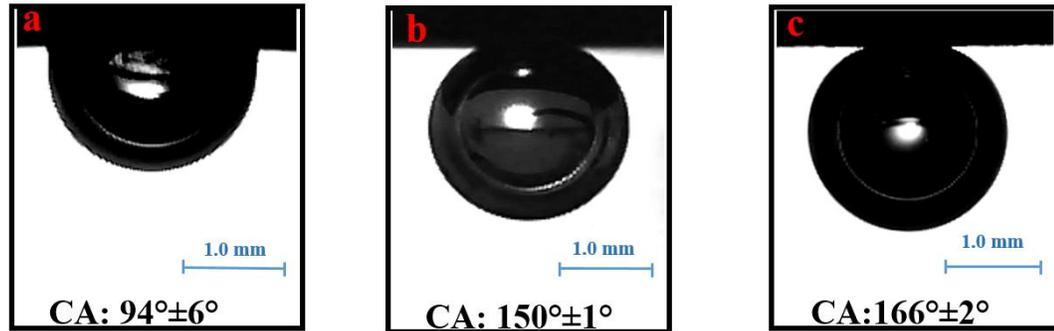


Figure 3-2 Captive air bubble (5 μL) contact angle (CA) measurements on a) Ni plate b) porous 3D Ni and c) NiCo-LDH-3D Ni-3.

The adhesion force of an air bubble was assessed by recording the contact angle hysteresis formed when moving on a tilted surface [79, 84]. The adhesion force, F_{adh} , is given by

$$F_{adh} = k w \gamma_{lv} (\cos \theta_{adv} - \cos \theta_{rec}) \quad \text{Equation 3.5}$$

where k is the retentive force factor (dimensionless constant), w is the length of the contact line between the air bubble and the surface (m), γ_{lv} is the liquid – vapor surface energy ($J m^{-2}$), and θ_{adv} and θ_{rec} are the advancing and receding contact angles, respectively. Experimentally measured values of w , θ_{adv} and θ_{rec} of 5 μL gas bubbles on inclined surfaces are given in Table 3-2.

No attempt was made to experimentally determine the value of k . In the literature, values of k ranging from 1 to π were reported, depending on the shape of the air bubble and wettability of the surface [84]. For surface showing large contact angle hysteresis, *i.e.* a Ni plate, $\pi/2 < k < 2$ [86, 260], while for surface showing small contact angle hysteresis, $k = 4 / \pi = 1.27$ [260]. So, using $k = 1.54$ for Ni plate with large contact angle hysteresis, and $k = 1.27$ for 3D Ni and NiCo-LDH-3D Ni with small contact angle hysteresis, a relative comparison of F_{adh} can be performed by computing $k w (\cos \Theta_{adv} - \cos \Theta_{rec})$, with γ_{lv} being common to all electrodes. From Table 3-2, F_{adh} varied in the following order: NiCo-LDH-3D Ni-3 < 3D Ni \ll Ni plate. There is a factor of ca. 9 difference between the $k w (\cos \Theta_{adv} - \cos \Theta_{rec})$ value of a Ni plate and the porous 3D Ni electrode, emphasizing the effect of microstructure on the adhesion force of an air bubble. The deposition of NiCo-LDH on 3D Ni brings another factor of ca. 7 decrease of the adhesion force, demonstrating the impact of nanostructure on the adhesion force.

Table 3-2 Experimentally measured values for w , θ_{adv} and θ_{rec} of a 5 μ l air bubble on an inclined surface.

Electrodes	w (m)	θ_{adv} ($^{\circ}$)	θ_{rec} ($^{\circ}$)	$w(\cos\theta_{adv}-\cos\theta_{rec})$ (m)	$k w (\cos\theta_{adv} - \cos\theta_{rec})$ (m)
Ni Plate	$2.2 \cdot 10^{-3}$	103	83	$-7.7 \cdot 10^{-4}$	$-1.2 \cdot 10^{-3}$
3D Ni	$1.2 \cdot 10^{-3}$	149	140	$-1.0 \cdot 10^{-4}$	$-1.4 \cdot 10^{-4}$
NiCo-LDH-3D Ni-3	$0.9 \cdot 10^{-3}$	162	159	$-1.6 \cdot 10^{-5}$	$-2.0 \cdot 10^{-5}$

3.4.3 Composition

The chemical composition of the samples was characterized by EDX. In

Figure 3-3, the variation of the ratio Ni / (Co + Ni) (in at. %) is shown with respect to the NiCo-LDH deposition current density. On both substrates, increasing the LDH deposition current density led to a decrease in the relative amount of Ni, although the Ni content varied with the nature of the substrate. At the lowest current density investigated (1 mA cm^{-2}), the relative concentration of Ni on the 3D Ni substrate was 100 at.%. This is consistent with the lower solubility product of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (5.48×10^{-16}) compared to $\text{Co}(\text{OH})_2$ (5.92×10^{-15}) [261]. These values corresponded to molar solubility of 5.16×10^{-6} and 1.14×10^{-5} mole per liter for $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Co}(\text{OH})_2$, respectively. The pH of the electrolyte in close proximity to the 3D electrode increased with increasing current density, causing the precipitation of the less soluble $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and the more soluble $\text{Co}(\text{OH})_2$. In Figure 3-3, at any apparent current density, there were less Ni atoms in the NiCo-LDH deposited on the Ni plate than on the porous 3D Ni electrode. This is because the real current density differs between these two substrates due to their difference in effective surface area. This is consistent with the electrode potential at any apparent current density being smaller on porous 3D Ni electrode than on Ni plate (see Figure 3-4). As a result, the real current density is smaller on the 3D Ni electrode. This translate into lower increase of the pH near the electrode surface (less alkaline) than on the flat Ni electrode, causing the preferential deposition of the less soluble Ni-based LDH.

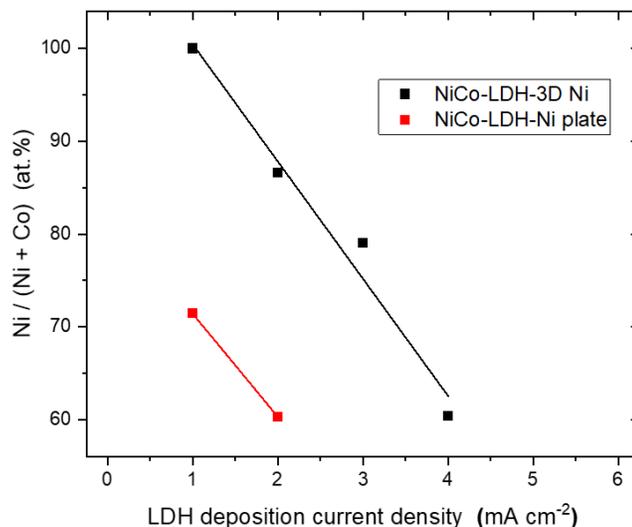


Figure 3-3 Relative Ni composition of NiCo-LDH deposits as a function of the deposition current density.

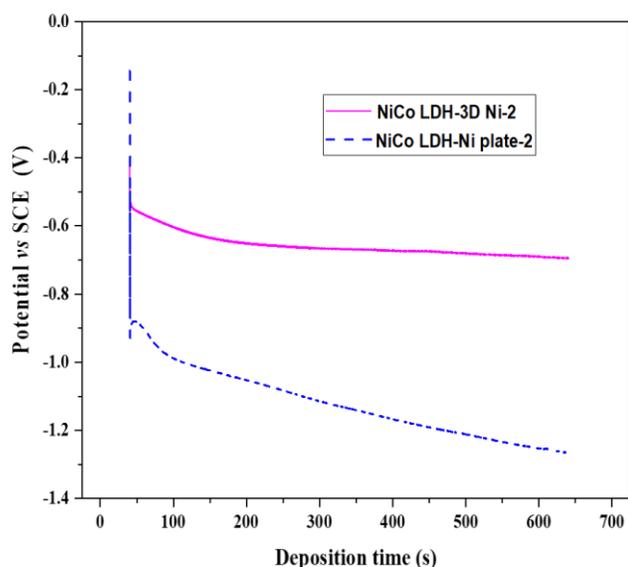


Figure 3-4 Chronopotentiometric curves for the deposition of NiCo-LDH (2 mA cm⁻²) on Ni plate and porous 3D Ni electrode.

3.4.4 X ray diffraction

The XRD profiles of NiCo-LDH deposited on a Ni plate and 3D porous Ni substrate were shown in Figure 3-5. For the Ni plate, the XRD pattern was recorded at fixed grazing incidence angle to increase the surface sensitivity. It displayed a series of peaks assigned to the Ni substrate and two peaks at $2\theta = 11.25$ and 22.81° that were assigned to the (003) and (006) peaks of α -NiCo(OH)₂ [262]. For the 3D porous Ni substrate, the XRD profile was recorded in θ - 2θ mode since the inherent roughness of the substrate is such that the angle of incidence between the incident beam and the surface varies from point to point.

Accordingly, the peaks attributed to NiCo-LDH are less intense compared to the Ni plate substrate since the incident X-ray beam probed a large thickness at the sample surface. On 3D Ni, the most intense (003) peak of α -NiCo(OH)₂ was observed at $2\theta = 11.75^\circ$, instead of $2\theta = 11.25^\circ$ for the Ni plate. This variation in the position of peak (003) is indicative of a change in the Ni and Co composition of α -NiCo(OH)₂ between the two substrates. In principle, the position of the (003) peak of α -NiCo-LDH can be used to determine the Ni and Co content of the LDH layer. However, all our attempts to reach a conclusion failed because we could not find reliable and consistent data for the position of this peak in pure α -Co LDH and pure α -Ni LDH. Part of the reason for this could be that the interlayer spacing of hydroxalcalite-like materials have rich interlayer chemistry associated with anion-exchange properties and that the crystalline structure of the final products vary with the preparation conditions and the nature of the anion.

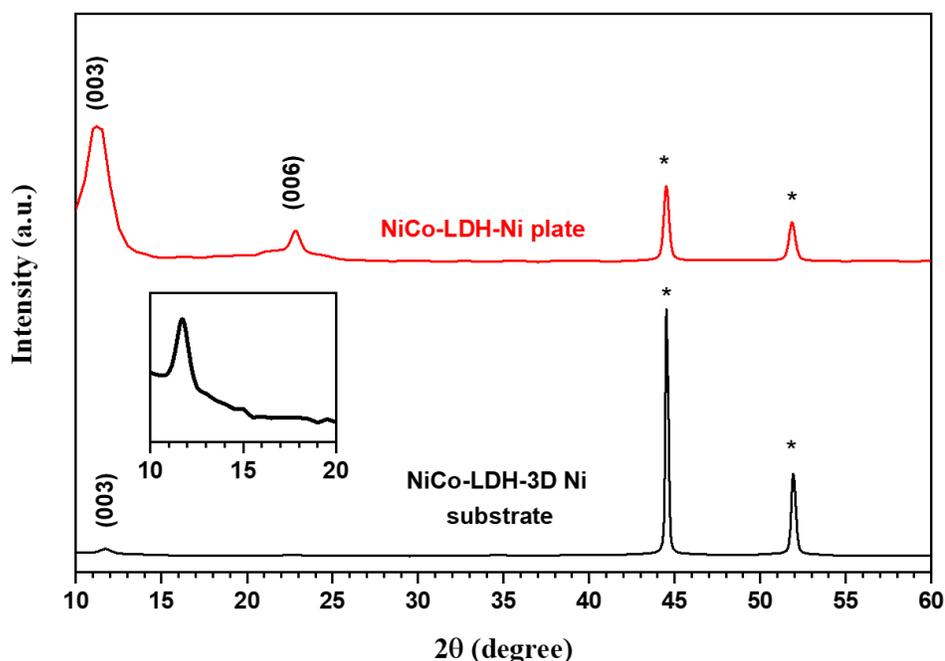


Figure 3-5 XRD patterns of NiCo-LDH deposited on Ni plate and 3D Ni substrate. For the Ni plate, the XRD pattern was recorded in a surface sensitive mode with a grazing incidence angle of 2° . For the 3D porous Ni substrate, the XRD profile was recorded in the Bragg Brentano configuration. The LDH deposition current density was 2 mA cm^{-2} for the Ni plate and 3 mA cm^{-2} for the 3D porous Ni substrate.

3.4.5 Cyclic voltammetry

The steady-state CVs of the Ni plate, and Ni(OH)₂-LDH and Co(OH)₂-LDH deposited on a Ni plate are shown in Figure 3-6a and Figure 3-6b, respectively. The CV of the Ni plate exhibits a pair of oxidation and reduction peaks at 1.37 and 1.32 V, respectively, associated with the β -Ni(OH)₂/ β -Ni(OOH) transition [178, 225]. Upon deposition of Ni(OH)₂-LDH, an oxidation peak was observed at 1.39 V, with a shoulder

at *ca.* 1.43V. The corresponding reduction peaks were observed at 1.35 and 1.32 V, respectively. A current density increase by a factor of 6-8 was observed compared to the Ni plate.

The deposition of Co(OH)₂-LDH on Ni plate led to a significantly different CV response (Figure 3-6b). For Co(OH)₂-LDH, a pair of redox peaks at 1.02/1.08 V was associated with reaction 3.6, while the peaks centered at 1.28/1.38 were associated with reaction 4.7 [263, 264]. There is no sign of the sharp oxidation peak of the Ni substrate at 1.37 V, which is an indication that the surface of the electrode is completely covered with Co-LDH. The current associated with the deposition of Co(OH)₂-LDH was much smaller than for Ni-LDH.



The CV of the 3D Ni electrode is shown in Figure 3-6c. On the positive sweep, an oxidation peak was observed at 1.37 V with a shoulder at *ca.* 1.40 V. In addition, a small oxidation peak was observed at +1.56V, before a current increase at 1.6 V associated with the OER. The oxidation peak at 1.37 V corresponds to the α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH transition, while the shoulder at 1.40 V is attributed to the β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH transition [178, 225]. The small oxidation peak at *ca.* 1.56 V was attributed to formation of Ni (IV) species, potentially at the edges of γ -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH domains [225, 265]. On the negative sweep, a broad reduction peak was observed at 1.26 V.

Compared to the Ni plate, the CV of the porous 3D Ni electrode (Figure 3-6c) showed a larger current density due to its larger electrochemically active surface area arising from the primary honeycomb-like structure and the secondary cauliflower-like structure of the DHBT deposit. The 3D porous Ni electrode is not very active for the OER despite its huge electrochemical active surface area. This is consistent with the literature showing that the intrinsic activity of Ni for the OER is small unless extraneous elements like Fe are added [191, 225].

The CV of NiCo-LDH deposited on 3D Ni did not show the pair of redox peaks at 1.02/1.08 V associated with the one-electron oxidation/reduction of Co(OH)₂ to CoOOH (reaction 3.6). Instead, it exhibited a pair of low intensity redox peaks at 1.11/1.18 V that were not present in pure Ni-LDH. This is indicative of an interaction between Co and Ni atoms dissolved in the α -NiCo(OH)₂ structure [264]. At larger potential, there is a pair of broad and larger intensity redox peaks at 1.24/1.35 V, close to those appearing in Ni-LDH. In addition, there is a hint of a small oxidative peak at 1.52 V that preceded a sharp current increase at 1.6 V associated with the OER. The onset potential of NiCo-LDH deposited on 3D porous Ni, measured at 0.01 mA cm⁻², is at least 50 mV less positive than for the porous 3D Ni electrode. The current density at 1.6 V of NiCo-LDH-3D Ni is a factor *ca.* 6 larger than porous 3D Ni. Both

observations indicate a reduction of the energy barriers of the intermediates involved in the OER. These findings are in line with previous studies, which have shown that incorporating cobalt hydroxide into the nickel structure significantly improves the electrochemical properties of Ni hydroxide for the OER [191, 266, 267].

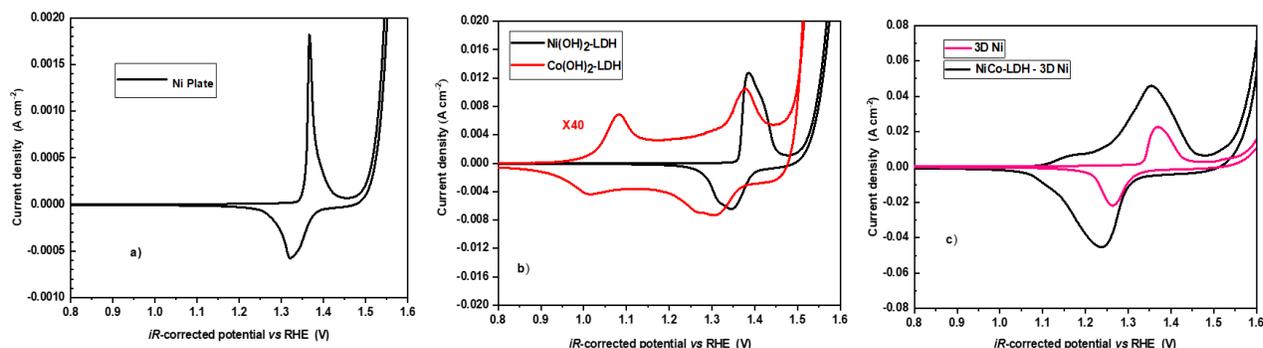


Figure 3-6 Cyclic voltammograms of a) Ni plate, b) pure Ni(OH)₂-LDH and pure Co(OH)₂-LDH on Ni plate and c) 3D Ni and NiCo-LDH deposited 3D Ni substrate. The electrolyte was 1 M KOH and the scan rate was 5 mV s⁻¹. Note that the current density of the Co(OH)₂-LDH electrode in (b) was multiply by a factor of 40 to fit on the same current density scale as the Ni(OH)₂-LDH electrode.

3.4.6 OER overpotentials

Figure 3-7a and Figure 3-7b display the galvanostatic curves of a few representative electrodes at a current density of 10 mA cm⁻². The same behavior was observed for all electrodes. For the Ni plate electrode, a stable potential of 1.59 V was observed over 1 hour of electrolysis. The galvanostatic curves of NiCo-LDH-Ni plate-2 exhibited a similar behavior, although the potential was lowered at 1.55 V. This indicates that the NiCo-LDH deposit has a beneficial effect on the OER performance of the Ni plate.

At the beginning of the galvanostatic measurements, an initial transient was observed on the 3D porous Ni electrode, where the electrode potential increased rapidly from *ca.* 1.20 to 1.58 V. This was due to the transformation of Ni(II) to Ni(III) that occurred at *ca.* 1.37 V (see Figure 3-6). This transformation occurred over the first *ca.* 40 s. This transformation was barely discernable on the Ni plate because its electrochemically active surface area was smaller compared to the porous 3D Ni electrode. The charge associated with this transformation was *ca.* 0.4 C cm⁻². Following the transient, the electrode potential stayed constant at 1.58 V. The galvanostatic curve of NiCo-LDH-3D-3 exhibited the same behavior, with the electrode potential increasing from 1.20 to a steady value of 1.50 V. This transition occurred over the first *ca.* 160 s, compared to 40 s for the porous 3D Ni electrode. The associated charge was 1.6 C cm⁻², a factor of 4 increase compared to the porous 3D Ni electrode. The beneficial effect of NiCo-LDH on the OER activity of the Ni plate was also observed on the porous 3D Ni electrode.

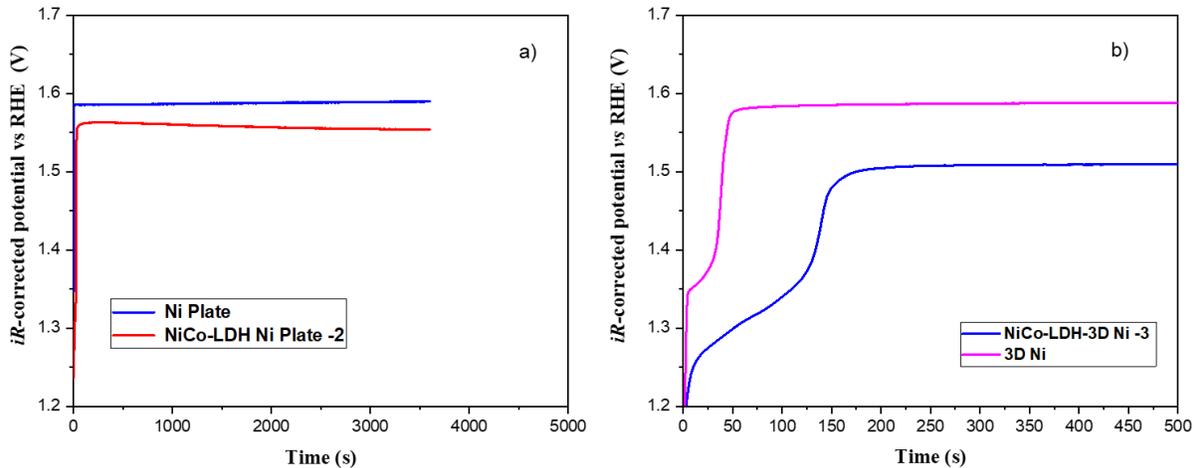


Figure 3-7 Galvanostatic curves at 10 mA cm⁻² of a few selected electrodes. In a) Ni plate and NiCo LDH-Ni plate -2. In b) 3D Ni and NiCo-LDH-3D Ni - 3. The electrolyte was 1 M KOH at room temperature.

Galvanostatic tests at 10 and 250 mA cm⁻² were conducted on the series of electrodes prepared in this study, and the results are summarized in Figure 3-8a and Figure 3-8b. Increasing the LDH deposition current decreased both η_{10} and η_{250} . NiCo-LDH-3D Ni-3 was the best performing electrode, with overpotential as small as 269 and 340 mV at 10 and 250 mA cm⁻², respectively. These overpotentials are lower than many nickel-based electrocatalysts reported in the literature (see Table 3-3 Comparison of the OER characteristic of various Ni-based electrocatalysts).

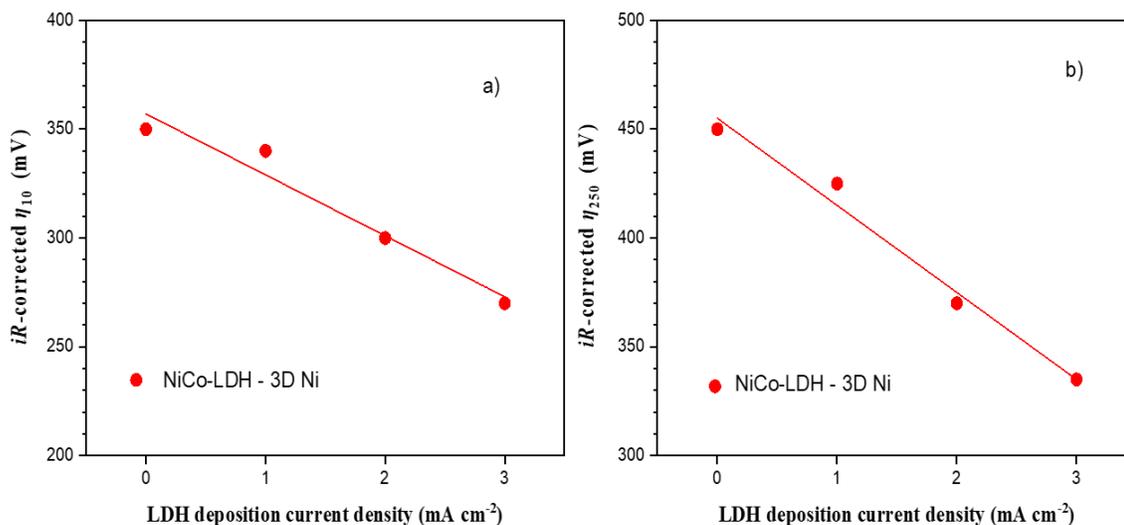


Figure 3-8 Plots of overpotential vs LDH deposition current density on 3D Ni electrode: a) at 10 mA cm⁻² and b) at 250 mA cm⁻².

Table 3-3 Comparison of the OER characteristic of various Ni-based electrocatalysts.

Electrocatalysts	Substrate	Overpotential (mV) @ fixed current density (mA cm ⁻²)	Electrolyte	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Ref
NiCo-LDH	3D Ni	269@10 340@250	1M KOH	42	This work
NiCo-nanoparticles	N-doped carbon nanofibers	-	1M KOH	100	[268]
Porous Ni-Co	Cu Foil	307@10	1M NaOH	63	[246]
Etched-CoFe LDHs	Glassy carbon	300@10	1M KOH	41	[269]
Ni-Fe	Graphene	280@10	1M KOH	70	[270]
c-NiFe LDH NP	NiFe foam	406@100	1M KOH	79	[271]
Ni-Co-Fe NNCs	Cu	316@10	1M KOH	43	[272]
Ni-Co LDH	-	291@10	1M KOH	46	[273]
ZnCo LDH thin film	Ni foil	1540@13.3	1M KOH	83	[274]
NiCo-LDH nanoplates	Carbon paper	367@10	1M KOH	-	[210]
NiCoP	Ni foam	310@10	1M KOH	-	[275]
NiFeAl LDHs	Ni foam	304@20	1M KOH	57	[276]
Spinel based NiCo ₂ O ₄	-	350@10	1M KOH	43	[277]
IrO ₂ (20%, FuelCellStore)	Ni foam	330@10	1M KOH	-	[278]
NiCoO ₂ nanowires	carbon fiber	303@10	1M KOH	57	[279]

3.4.7 Tafel plots and EIS measurements

Tafel plots recorded on the porous 3D Ni and best-performing NiCo-LDH-3D Ni-3 electrodes were shown in Figure 3-9. Two independent samples were prepared and characterized in both cases. For both electrode types, a single Tafel slope was calculated using the $\log(j)$ and $\log(1/R_{ct})$ data sets shown in Figure 3-10a for the porous 3D Ni and in Figure 3-9b for NiCo-LDH-3D Ni-3. Upon deposition of NiCo-LDH on the porous 3D Ni substrate, the Tafel slope changed from 62 to 40 mV/decade. This would indicate a change in the rate-determining step of the OER, from:



To



which was termed the "Krasil' shchikov's Path" [280]. The exchange current density for the OER was calculated by extrapolating the Tafel slopes of the $\log(j)$ vs potential curves to the equilibrium reversible potential of the reaction (see Figure 3-10). The exchange current density for 3D Ni was *ca.* $1 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$, a factor of 10 larger compared to NiCo-LDH-3D Ni-3, which was *ca.* $1 \times 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$. Mixing Co and Ni atoms in the LDH layer changed the rate-determining step of the OER, which in turn has a profound effect on the exchange current density and the Tafel slope of the reaction.

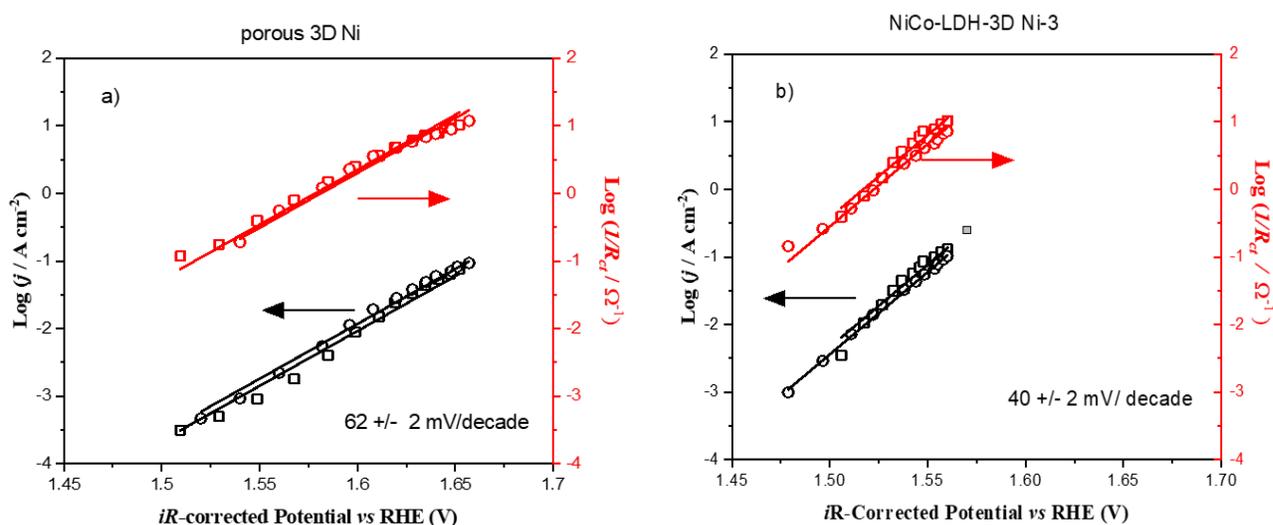


Figure 3-9 Variation of $\log(j)$ and $\log(1/R_{ct})$ with respect to the iR -corrected potential for a) the porous 3D Ni and b) the best-performing NiCo-LDH 3D Ni-3 electrode. The measurements were conducted on two different 3D Ni electrodes and two different NiCo LDH-3D Ni-3 electrodes, represented by squares and circles.

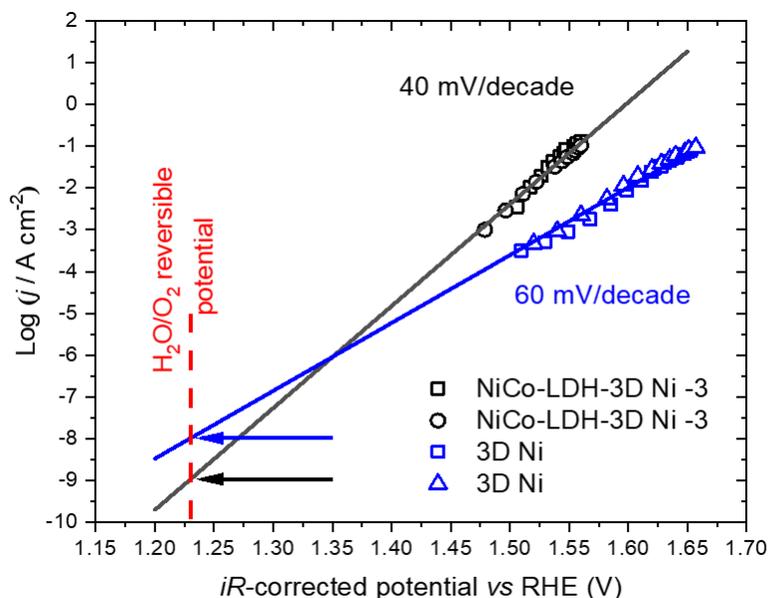


Figure 3-10 Log (j) versus the electrode potential (Tafel plot). The curves already shown in Figure 3-9 were plotted on the same figure to emphasize their difference. Also, the way the exchange current density was determined is illustrated.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) data were recorded at different potentials in the OER range and the experimental data and fitted curves are displayed in Figure 3-11. For clarity, data were shown only for a few selected potentials larger than the onset potential for the OER. The EIS spectra of the porous 3D Ni and NiCo-LDH-3D Ni-3 electrodes displayed both a straight line in the high frequency region and one depressed semicircle in the low frequency region. The shape of the high frequency line did not change with potential, although the intercept with the X-axis was increased slightly as the overpotential is increased. This was an indication that the features in the high-frequency response were not related to the OER kinetics but were characteristic of the porosity of the electrodes [241, 243]. The slope of the straight lines in the high-frequency regions of both electrodes differs, being close to 45° for porous 3D Ni and closer to 22.5° for NiCo-LDH-3D Ni-3. This indicates a change of the electrode porosity because of the NiCo-LDH deposit.

The de Levie equation (equation 3.4) used to fit the EIS data is based on a transmission line model in which pores are parallel with a cross-sectional shape independent of depth. The fit of the EIS data of the porous 3D Ni electrode with the de Levie equation is good over both the low and the high-frequency regions. Thus, it can be inferred that the porous 3D Ni electrode can be assimilated to parallel pores with a cross-sectional shape independent of depth. The de Levie model failed to represent adequately the 22.5° straight line of the high-frequency region of the NiCo-LDH-3D Ni-3 electrode, suggesting the porous structure of this electrode is more complex than assumed by the model. This is consistent with the HR-SEM micrographs of Figure 3-1 showing the existence of two types of pores. Branched-pore model exists in the

literature that can account for the existence of both a primary and a secondary pore structure [243]. However, it is beyond the scope of the present work to perform such an analysis.

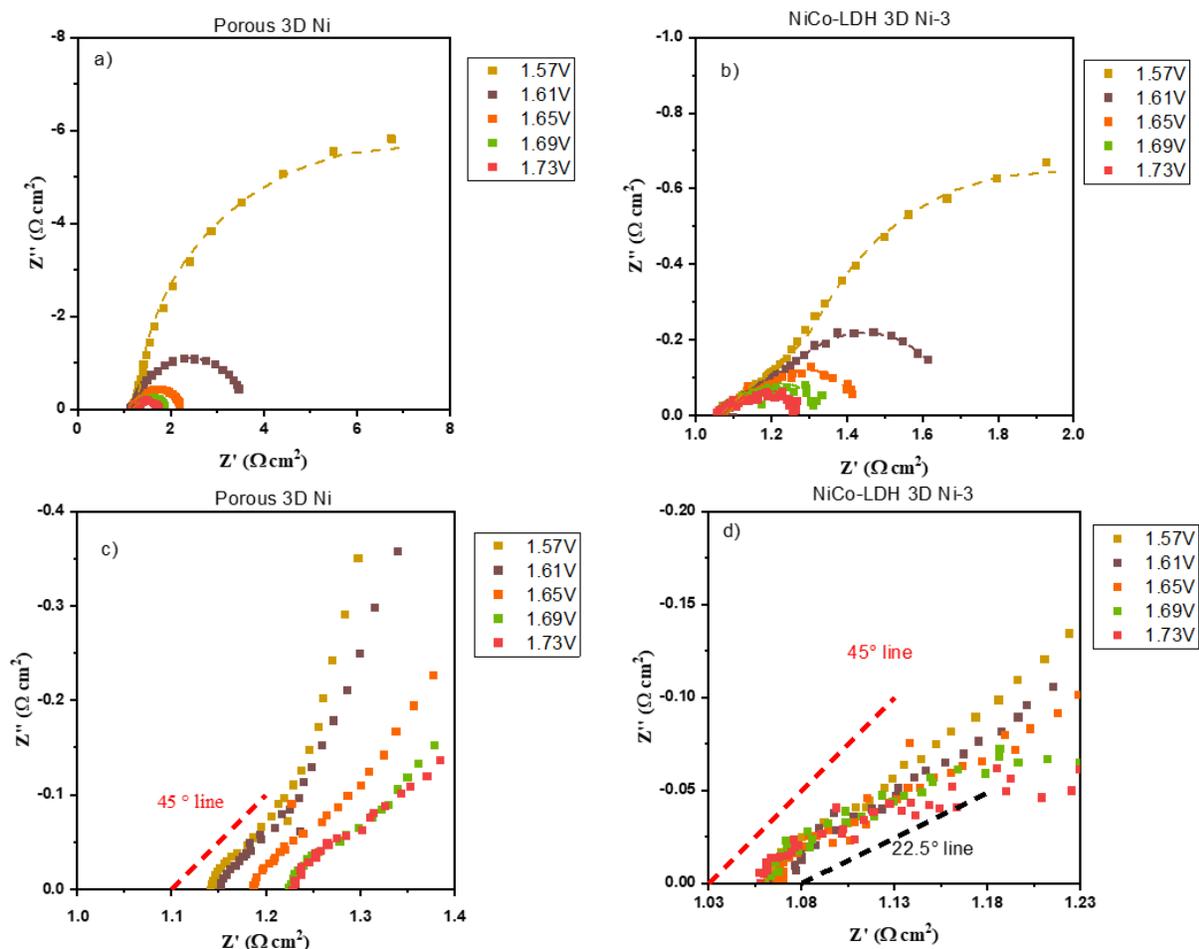


Figure 3-11 Nyquist plots of a) and c) porous 3D Ni, and b) and d) NiCo-LDH 3D Ni-3. The high-frequency region of both electrodes are shown in c) and d). Filled symbols are for the experimental data, while dotted lines are for the fitted data. A 45° and 22.5° straight line are shown in c) and d), respectively.

The de Levie equation was used to fit the depressed semi-circle observed at low frequencies in the EIS data, and the following equations were used to determine the charge-transfer resistance (R_{ct}) and the double-layer capacitance (C_{dl}).

$$C_{dl} = c_{dl}/R_{\Omega} \quad \text{Equation 3.10}$$

$$R_{ct} = r_{ct}R_{\Omega} \quad \text{Equation 3.11}$$

The $\log(1/R_{ct})$ data were plotted against potential in Figure 3-9. These data were analyzed in tandem with the $\log(j)$ versus potential data, since both data sets must yield the same Tafel slope. This was indeed the case, confirming the model used in the EIS data analysis.

The corresponding C_{dl} values were plotted as a function of the current density in Figure 3-12. This way of presenting C_{dl} data was chosen instead of as a function of potential because of the large difference in current density between the two types of electrode. The double layer capacitance of the porous 3D Ni electrode varied between 0.19 and 0.10 $F\ cm^{-2}$, with an average value of 0.13 $F\ cm^{-2}$. In comparison, larger C_{dl} values were observed for the NiCo-LDH-3D Ni-3, with an average value of 1.29 $F\ cm^{-2}$, a factor of 10 increase compared to porous 3D Ni electrode.

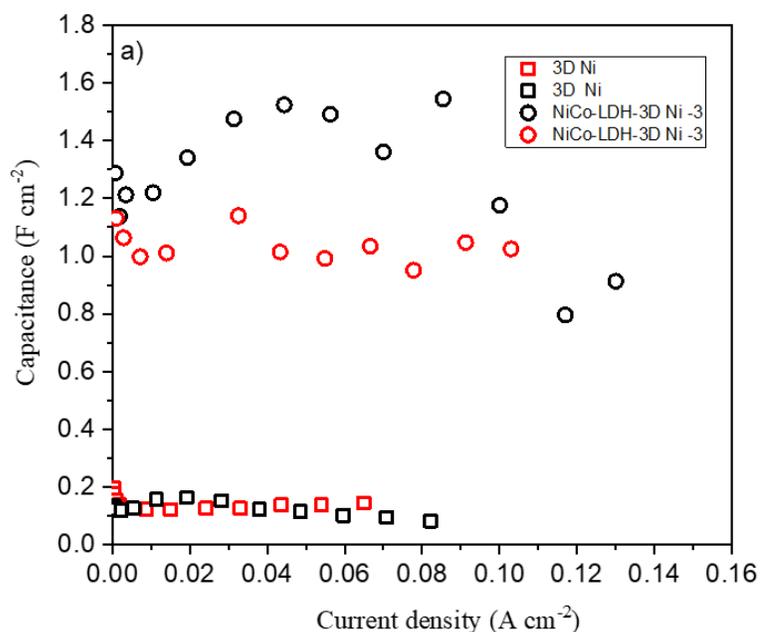


Figure 3-12 Variation of the double layer capacitance, C_{dl} , with respect to the current density. Two samples were tested in each case. Plotting C_{dl} values as a function of current density rather than electrode potential enables comparison of electrode behavior under conditions where oxygen production is identical.

This comparison between the C_{dl} values of both electrodes would suggest that the electrochemically active surface area of NiCo-LDH-3D Ni-3 is a factor of 10 larger than the 3D Ni electrode. This is consistent with the SEM micrographs of Figure 3-1 that showed a dramatic change of the surface morphology between these two electrodes. In Figure 3-7, only a factor of 4 was found based on the charge involved in a redox transition occurring before the OER onset potential. Evaluation of the electrochemically active surface based on C_{dl} values was considered more meaningful because the measurements were carried out in a potential region where O_2 is released from the electrode surface. As seen previously, the exchange current of the 3D Ni electrode is a factor of 10 larger than the NiCo-LDH-3D Ni-3 electrode, notwithstanding the fact the former have a smaller electrochemically active surface area than the latter. Were it not for a change in the OER mechanism that reduces the Tafel slope of the NiCo-LDH-3D Ni-3 electrode from 60 to 40 mV/decade, the overpotential of this electrode at practical current density would be larger than that of the 3D Ni electrode.

3.4.8 Longer-term electrolysis tests

Long-term electrolysis tests (56 h) were carried out at 250 mA cm^{-2} and the results are shown in Figure 3-13. The electrode potential shows a decrease during the first few hours of electrolysis, and then remained stable, with $\eta_{250} = 340 \text{ mV}$ at the end of the 56 h electrolysis period. The Open Circuit Potential (OCP) after 56 hours of electrolysis was *ca.* 1.4 V, about 0.5 V more positive than the OCP of a freshly prepared NiCo-LDH-3D Ni-3 (see Figure 3-14).

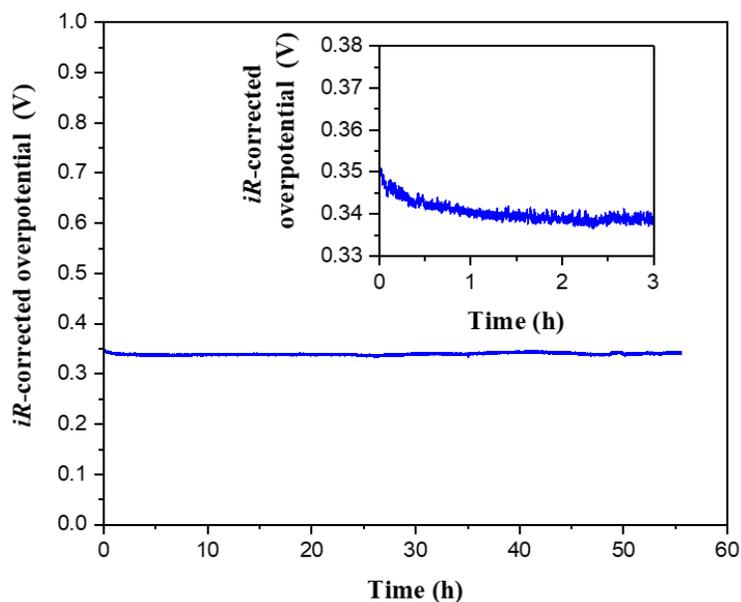


Figure 3-13 Chronopotentiometry curve of the NiCo-LDH-3D Ni- 3 electrode at 250 mA cm^{-2} in 1M KOH.

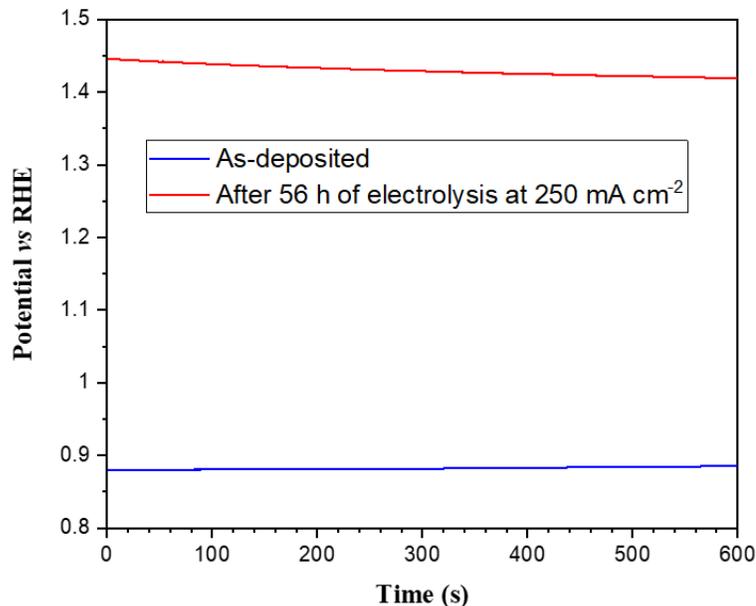


Figure 3-14 Open circuit potential of NiCo-LDH-3D Ni-3 electrode before and after 56-hour electrolysis at 250 mA cm⁻² in 1M KOH.

As shown in Figure 3-15, there is no morphological change after 56 hours of electrolysis. As shown previously, the contact angle of captive air bubbles on NiCo-LDH-3D Ni-3 was 166°, resulting in a decrease in their adhesion strength that could contribute to the mechanical stability of NiCo-LDH deposits. In Figure 3-16, the NiCo LDH-3D Ni-3 CVs after 56 h of electrolysis indicate an approximately 20% increase of the charge under both the cathodic and the anodic peak. This suggests that an increase of the electrochemically active surface area has occurred during electrolysis. This 20% increase of the electrochemically active surface area is consistent with the initial decrease of the overpotential observed in Figure 3-13 and the Tafel slope determined in Figure 3-9.

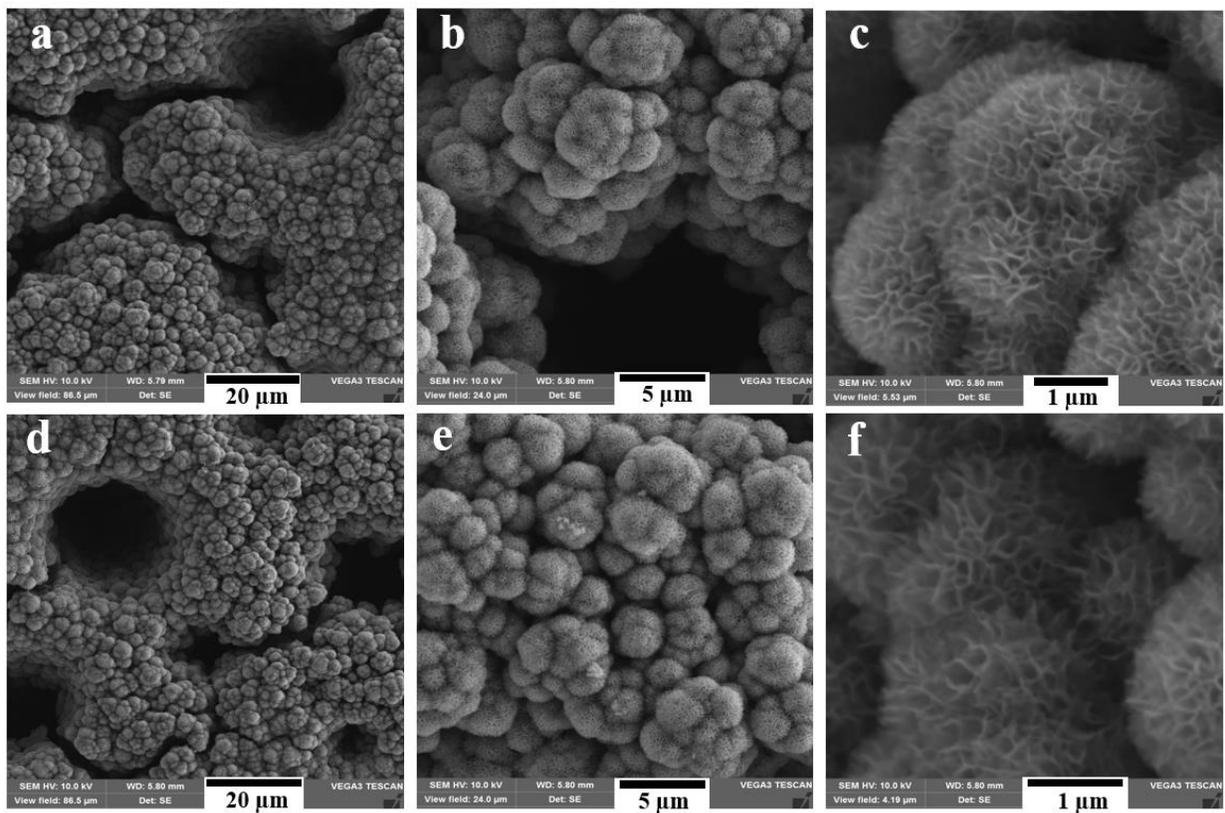


Figure 3-15 SEM micrographs of the NiCo-LDH 3D-Ni-3 electrode prior (a, b and c) and after (d, e and f) 56 hours of electrolysis at 250 mA cm^{-2} in 1M KOH at room temperature.

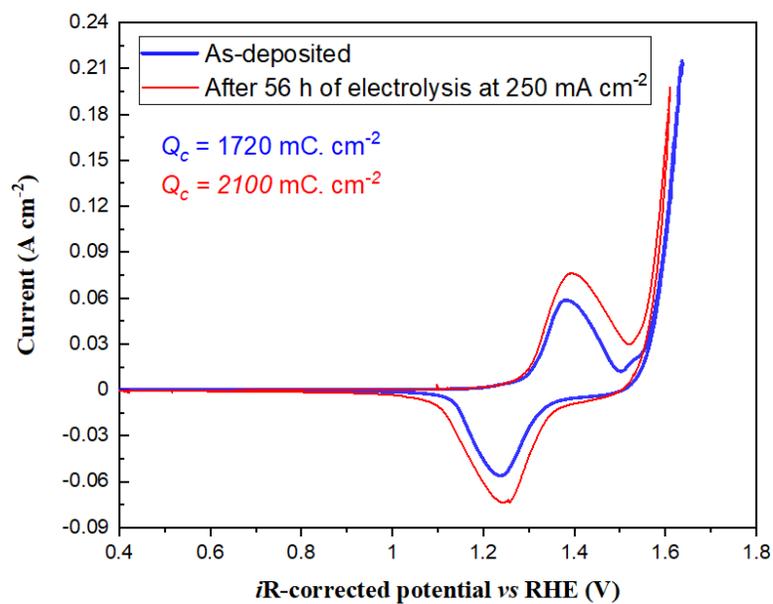


Figure 3-16 CVs of NiCo-LDH-3D Ni- 3 recorded before and after a 56 h galvanostatic test at 250 mA cm^{-2} . The CVs were recorded in 1M KOH at 5 mV s^{-1} .

A comparison was made between the XPS spectra of NiCo LDH-3D Ni-3 before and after 56 hours of electrolysis at 250 mA cm^{-2} (see Figure 3-17). The surface composition of as-deposited NiCo LDH-3D Ni-3 was [Co] = 15 at.%, [Ni] = 17 at.% and [O] = 68 at.%. After electrolysis, the surface composition was [Co] = 20 at.%, [Ni] = 18 at.% and [O] = 62 at.%.

There was no radical change in surface composition after 56 hours of electrolysis, indicating that the deposit is stable. Furthermore, no peaks were observed in the *ca.* 700 eV region (see Figure 3-18), where $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ iron peaks would have been expected if the electrode surface had been contaminated after prolonged treatment.

The $2p_{3/2}$ core level peak of as-deposited NiCo-LDH-3D Ni-3 was observed at 855.2 eV, accompanied by a satellite peak located 5.8 eV higher in binding energy (Figure 3-17a). According to the literature, this peak primarily arises from Ni^{2+} in NiCo LDH [281, 282, 283]. After 56 hours of electrolysis, the binding energy of the Ni $2p_{3/2}$ peak remains constant at 855.3 eV. However, the satellite peak is now positioned 6.7 eV higher in binding energy (Figure 3-17d). This observation suggests an increase in the average oxidation state of the Ni atoms [284, 285]. This finding aligns with the difference in binding energy between the main and satellite peaks of NiOOH, which can be as large as 8.3 eV [282].

The Co $2p_{3/2}$ core level peak of as-deposited NiCo-LDH-3D Ni-3 was observed at 780.5 eV, accompanied by a satellite peak located 5.5 eV higher in binding energy (Figure 3-17b). These observations are consistent with the literature, indicating that Co atoms are in a +2 oxidation state in as-deposited NiCo LDH [286, 287, 288]. Following 56 h of electrolysis, the Co $2p_{3/2}$ core level peak appeared at 779.3 eV, and the satellite peak is now positioned 10.0 eV higher in binding energy (Figure 3-17e). In comparison to the as-deposited electrode, the Co $2p_{3/2}$ peak has shifted to a lower binding energy, and the binding energy separation between the Co $3p_{3/2}$ peak and the satellite peak has increased. According to the literature, this would indicate that the valence state of Co atoms is close to +3 [289, 290, 291]. This is consistent with the fact that the OCP of the electrode, when it was pulled out of the electrolyte, was *ca.* 1.4 V (see Figure 3-14). This value is well above the oxidation peak characteristic of the conversion between $\text{NiCo}(\text{OH})_2$ and NiCoOOH (see Figure 3-6c).

Figure 3-17c depicts the O 1s core level spectrum of the as-deposited NiCo-LDH-3D Ni-3 electrode, showing a peak at approximately 530.7 eV. This peak is attributed to the presence of surface hydroxyl groups (M–OH, where M = Ni or Co) [286, 292]. In Figure 3-17f, following electrolysis, another peak at *ca.* 528.6 eV appeared, which is attributed to M–O bond [286, 292]. These findings provide additional confirmation of the formation of oxyhydroxides on the catalyst's surface after electrolysis.

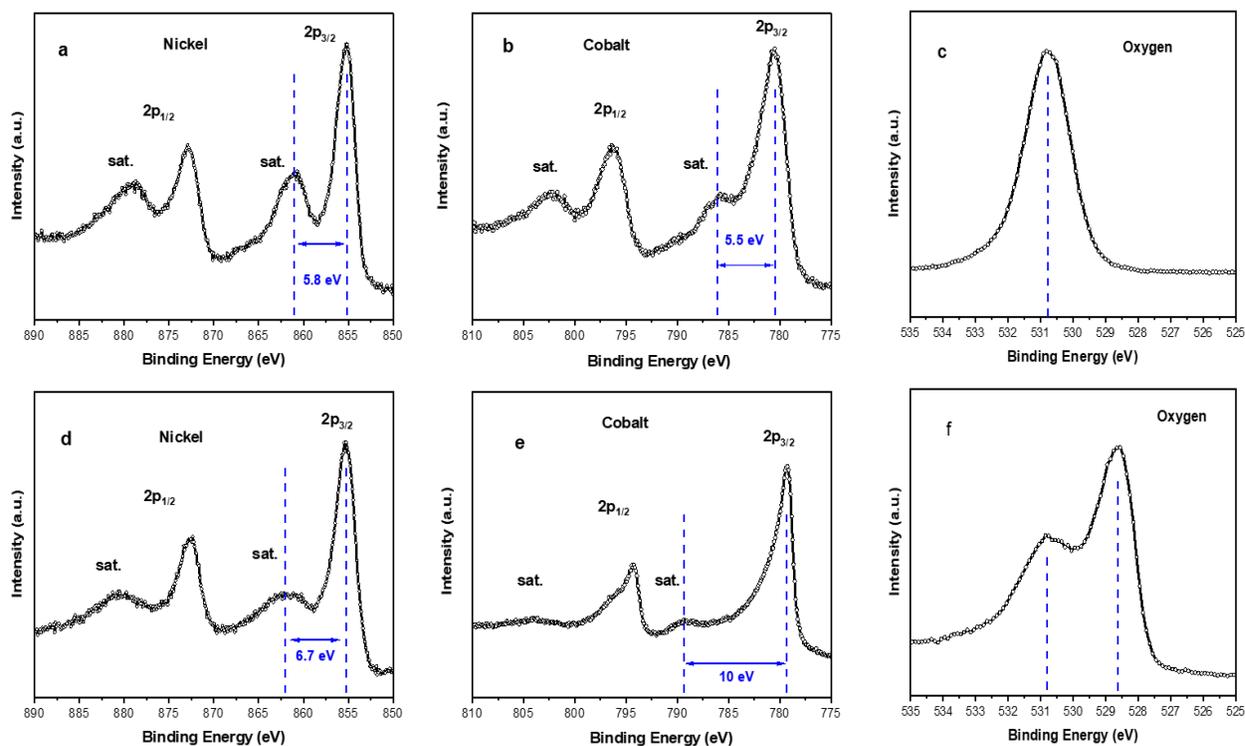


Figure 3-17 XPS analysis of (a, b and c) as-deposited and (d, e and f) post-electrolysis NiCo LDH-3D Ni-3 electrodes. The Ni 2p (a and d), Co 2p (b and e) and O 1s (c and f) core level peaks are shown. The electrolysis was performed during 56 h at 250 mA cm⁻² in 1M KOH.

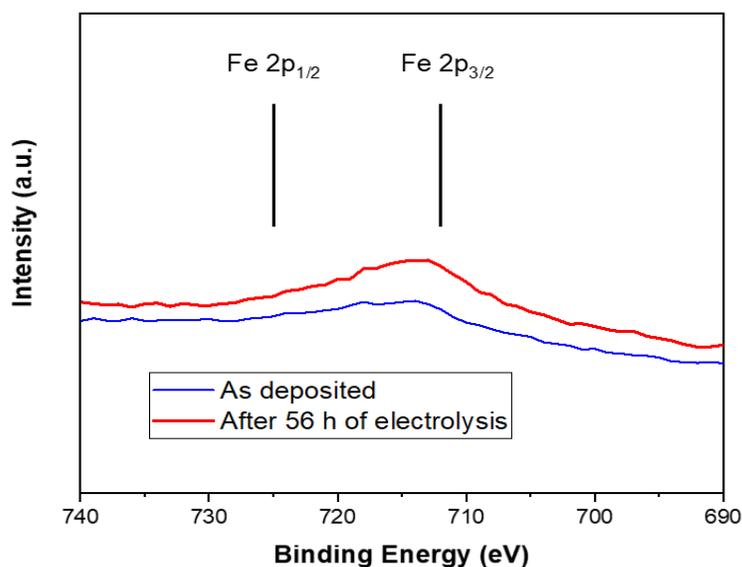


Figure 3-18 XPS analysis of NiCo LDH-3D Ni-3 electrodes before and after 56 h of electrolysis at 250 mA cm⁻².

The XRD patterns of NiCo LDH-3D Ni-3 before and after 56 hours of electrolysis are shown in Figure 3-19. The (003) peak of α -NiCo(OH)₂ observed at $2\theta = 11.71^\circ$ in the as-deposited electrode was moved to $2\theta = 12.45^\circ$ after electrolysis. This shift of the main (003) peak is reminiscent of that observed

between α -Ni(OH)₂ (JCPDS 38-0715) and γ -NiOOH (JCPDS 06-0075). Accordingly, and in agreement with the XPS and OCP data shown previously, we attributed this shift to the transformation of α -NiCo LDH to γ -NiCoOOH during the OER process. The LDH structure was preserved after 56 h of electrolysis.

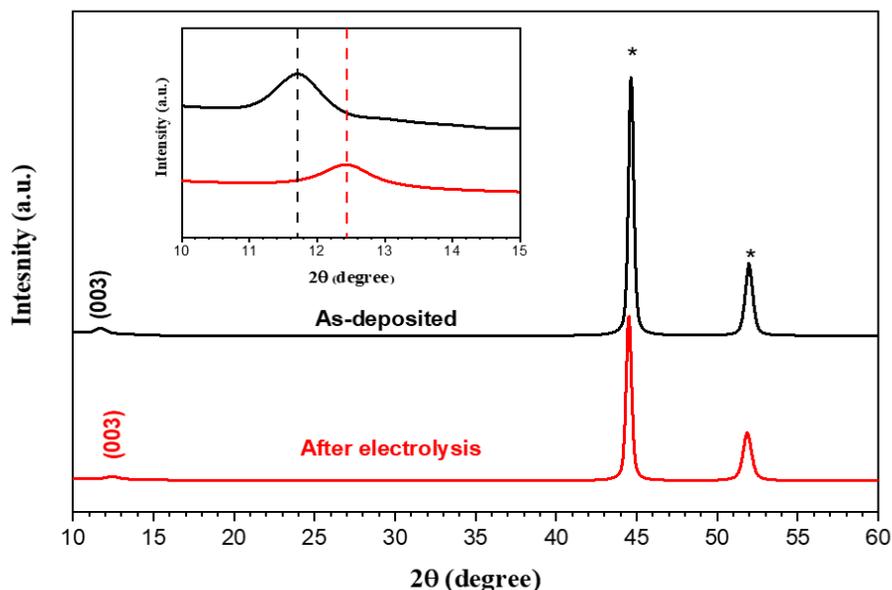


Figure 3-19 XRD patterns of NiCo-LDH 3D-Ni-3 prior to and after 56 hours of electrolysis at 250 mA cm⁻².

3.5 Conclusion

A porous Ni substrate with a 3D fractal structure and with superaerophobic properties was catalyzed for the OER through the deposition of NiCo-LDH. The deposition method, which involves locally increasing the pH at the electrode/electrolyte interface by reducing the water molecules and nitrate ions in solution, results in the co-precipitation of NiCo-LDH in all the pores of the substrate's 3D structure. NiCo-LDH was deposited in the form of nanosheets firmly, and the resulting electrode retains the superaerophobic properties of the substrate. This resulted in a factor of ca. 60 reduction of the adhesion force of air bubbles, enabling the resulting electrode to display a stable overpotential at high current density over 56 hours.

Using EIS, the electrochemically active surface area was evaluated at electrode potential more positive than the onset potential for the OER (oxygen evolving potential region). The deposition of NiCo-LDH increased the electrochemically active surface by a factor 10 compared to the 3D Ni substrate. The most important impact of NiCo-LDH deposition is that it modifies the OER mechanism by changing the rate-determining step from a chemical step, with a 60 mV/decade Tafel slope (equation 3-8) to an electrochemical step, with a 40 mV/decade Tafel slope (equation 3-9). At the same time, the exchange current density of the NiCo-LDH electrode decreased by a factor 10 compared to the 3D Ni electrode. At sufficiently high current densities, such as those required for practical applications in an electrolyzer, the

reduction in the Tafel slope of the NiCo-LDH deposit more than offsets the decrease in exchange current density, resulting in the NiCo-LDH electrode showing the best performance for the OER, with $\eta_{250} = 340$ mV at 250 mA cm^{-2} . This is a typical example of electrocatalysis where a lower exchange current density is counterbalanced by a lower Tafel slope, the two factors combining to give a larger apparent current density than the 3D Ni electrode in a potential region where O_2 is produced at a rate compatible with practical application.

4 UNLOCKING HIGH-PERFORMANCE WATER SPLITTING THROUGH IN SITU CALIBRATION OF NiFe LDH OER CATALYSTS

4.1 Abstract

NiFe layered double hydroxides are well-known for their excellent catalytic activity in the oxygen evolution reaction (OER) under alkaline conditions, thanks to their flexible layered structure and heightened intrinsic activities. Nevertheless, established synthetic methodologies for these promising catalysts frequently involve procedures with high associated costs, leading to an uneven distribution of LDH across the substrate. Here, we present a controllable electrodeposition technique with the capacity for large-scale production, allowing precise adjustment of NiFe LDH's chemical composition on a porous 3D framework. Initially, our focus was on pinpointing the optimal chemical composition to maximize OER catalytic activity. The high electrocatalytic activity of the NiFe LDH material, however, is compromised by the inevitable formation of less OER-active phases alongside the active NiFe LDH. The primary objective of this study is to optimize the deposition technique, eliminating less active material without compromising the performance of the NiFe LDH material. This is achieved through an electrocatalyst calibration technique, which was initially designed to evaluate the stability of catalyst under the catalytic operating conditions. Solid evidence from STEM-EDX elemental mapping confirms the removal of less active FeO_xH_y patches on the catalyst after electrocatalyst calibration. Comparisons with the as-deposited electrode using XPS, cyclic voltammogram, and galvanostic tests also demonstrate the unaffected state of NiFe LDH phase. Additionally, it is observed that following the removal of less active material, there is a slight improvement in OER performance. Therefore, we have devised an electrocatalyst synthesis and optimization strategy for NiFe LDH that exhibits exceptional activity, making it well-suited for industrial electrode applications. In this study, customizing the deposition parameters at the interface emerges as a key strategy for rectifying the degradation of this electrocatalyst.

4.2 Introduction

Solar and wind energies, being temporally unpredictable, need scalable storage solutions to tackle energy crises and environmental concerns [187, 293, 294]. Using water electrolysis to convert solar- or wind-generated electricity into hydrogen fuel is an attractive method of storing and converting energy, similar to the way nature stores energy during photosynthesis [187]. As a mature technology, alkaline water electrolyzers (AWE) allows large-scale hydrogen production at a low cost due to its compatibility with non-noble catalysts. However, the AWE's conventional porous diaphragm structure requires pressure balance to prevent gas mixing, leading to efficiency and purity issues. On the other hand, in proton-exchange

membrane water electrolyzers (PEMWE) for hydrogen production, the low pH operation necessitates precious metal catalysts and titanium bipolar plates, increasing manufacturing costs for improved efficiency and longevity [28]. Recently, anion-exchange membrane water electrolyzers (AEMWEs) have garnered increasing attention because they offer the benefits of both AWEs and PEMWEs, addressing various limitations associated with these systems. Of particular note, the alkaline nature of the membrane allows for the use of the same cost-effective electrocatalyst as AEM [51, 295].

The oxygen evolution reaction (OER) poses a primary limitation in water electrolysis due to its significantly higher overpotential compared to the thermodynamic value of 1.229 *vs.* RHE. To compete with fossil fuels, hydrogen production from water electrolysis requires a low-cost, high-performance and durable OER electrocatalyst capable of operating at high current densities with minimal overpotentials [192, 296, 297]. A distinguished class of transition metal-based materials, Ni-Fe mixed hydroxides electrocatalyst, and more specifically NiFe LDH and NiFe oxyhydroxides, have gained a great deal of attention for over 30 years due to their remarkable electrocatalytic characteristics supported by both empirical and computational findings [293, 298, 299]. Nevertheless, the literature survey further confirmed that the associated drawbacks of NiFe LDHs include lesser electrical conductance, limited active sites, and low charge transfer capability, all of which require urgent revision to improve electrocatalytic water splitting performance [14, 201, 300, 301]. Various approaches have been developed to enhance the OER performance of NiFe LDH. These include developing composite heterostructured materials by hybridizing NiFe LDH with conductive substrates, such as CNTs, graphene, and metallic 3D porous structures [296, 302, 303, 304, 305, 306]. The 3D supports expand the contact area between catalysts and electrolyte, thereby enhancing electrochemical surface area (ECSA) and enabling higher current densities with reduced energy loss [72]. Despite these efforts, substantial overpotentials still exist in most NiFe LDHs, and substrate-induced improvements remain unclear.

Currently, electrodeposition and hydrothermal processes are the most common methods of fabricating NiFe LDH [307, 308, 309]. The hydrothermal technique, while effective, presents a significant financial burden for large-scale industrial applications due to its elaborate equipment requirements. Additionally, adjusting the Ni-Fe ratio in this method can be challenging and may not align with the mother solution [310]. In contrast, electrodeposition provides a cost-effective and controllable method for producing LDHs with precise composition and nanostructure on a large-scale.

The chemical composition, especially the ratio of Fe to Ni, plays a crucial role in altering the crystal and electronic structure of NiFe LDH. Therefore, a comprehensive investigation is needed to understand the connection between the chemical and structural properties of NiFe LDH and its electrocatalytic performance, particularly regarding the optimal Ni:Fe atomic ratio [224, 225]. The maximum Fe content

that NiFe LDH can accommodate without compromising its structure is undefined, but based on similar hydrotalcite-like compounds, an iron content of approximately 33%, with a Ni/Fe ratio of 2:1, appears to be the upper limit. Beyond this point, the formation of FeO_xH_y (also reported as FeOOH or Fe_2O_3) phases becomes inevitable, leading to the development of hybrid structures [224, 311]. This is consistent with the research of Friebel [224] and Klause et al., [226] who also noted the formation of a distinct, Fe-rich phase in Ni-Fe catalyst films once a certain threshold is exceeded. Different “Fe saturation limits” are reported in various research studies, explained to be attributed to variations in sample preparation. This unexpected co-deposition of FeO_xH_y with NiFe LDH has been shown to decrease OER activity [224, 226]. This is challenging, as the optimal Fe content in NiFe LDH often surpasses the threshold for the ideal LDH structure in OER catalysis [227, 228]. In this study, we report a controllable electrodeposition technique for fabricating thin layers of NiFe LDH with tunable chemical composition on a porous 3D skeleton. We determined the optimal catalyst composition to maximize OER catalytic activity.

It is important to note that throughout this thesis, the terms 'FeO_xH_y' and 'FeOOH' are used interchangeably to refer to the same compound. Furthermore, to address the diminished OER activity resulting from the unavoidable co-deposition of FeOOH and to elucidate the complex interplay between NiFe LDH and FeOOH, a stability test was conducted. Numerous cyclic voltammetry (CV) tests were employed as a powerful tool to monitor the dynamic changes within these hybrid structures. This study revealed that surface reconstruction occurs on the catalyst's surface during CV tests. This, in turn, led to the optimization of deposition parameters and improved the electrocatalytic performance of the NiFe LDH films. To the best of the author's knowledge, this study is the first to mitigate the impact of the less OER-active phase deposition.

4.3 Experimental

The substrates were 1 cm × 1 cm × 0.1 cm Ni plates (Alfa Aesar, 99.5% metal basis). Prior to use, they were abraded with 180 grit abrasive paper, rinsed with deionized water. An electrical contact was established to the back of the Ni plate using a Cu wire. Using a glass tube whose end was bent to 90°, the nickel substrates were maintained in a vertical position. The glass tube was sealed so that only one face of the Ni plate (1 cm²) was exposed to the electrolyte. To remove oxides from the surface, the Ni plates were soaked in nitric acid, chloric acid, and water for two minutes each. They were then ultrasonically cleaned with ethanol for 10 minutes, followed by rinsing with deionized water during ten minutes.

All the synthesis process and the electrochemical characterizations were done at room temperature (25°C) in a standard three-electrode configuration glass cell, with a Ni substrate as working electrode, a platinum mesh (Alfa Aesar, 99.9%) as a counter electrode, and a mercury/mercuric oxide (Hg/HgO) as a

reference electrode. All experiments were conducted using a Solartron 1480A multi-potentiostat. The distance between the working and the counter electrode was kept constant at 5 mm. Ultrapure deionized (DI) water (Milli-Q, resistivity > 18 M Ω cm) was used throughout this study.

4.3.1 Synthesis of the 3D Ni skeleton electrode

The 3D Ni skeleton electrodes were prepared by the Dynamic Hydrogen Bubble Template (DHBT) method [252]. This was done by electrodeposition at -2 A cm^{-2} in a 60 ml aqueous solution of 0.1 M NiCl₂·6H₂O (ACROS Organics, ACS Reagent) and 2 M NH₄Cl (Fisher Chemical, Trace Metal grade). Ni plates were used as Ni substrates. After 420 seconds of electrodeposition, a porous 3D Ni skeleton was formed on the Ni plate, which has a primary honeycomb-like structure and a cauliflower-like secondary structure [252]. Following electrodeposition, these electrodes were rinsed several times with de-ionized water and dried with compressed air.

4.3.2 Synthesis of NiFe LDH films

NiFe Layered Double Hydroxides (NiFe LDHs) were synthesized on 3D Ni skeleton electrodes using a solution of 0.075 mmol Fe(NO₃)₃·9H₂O (Sigma Aldrich 99.95% (metal basis)) and 0.075 mmol Ni(NO₃)₂·6H₂O (Alfa Aesar Puratronic 99.998% (metal basis)) dissolved in 25 ml of de-ionized water. A negative current was applied during 10 min, at current densities ranging from -1 to -13 mA cm⁻²_{geo}. After deposition, the electrodes were rinsed several times with de-ionized water and ethanol, and then dried overnight at 60 °C. These samples will be referred to as NiFe-X, where X is the applied current density. A list of the samples is provided in Table 4-1.

Table 4-1 List of prepared samples.

NiFe LDH deposition current density (mA cm ⁻²) on porous Ni substrate	Sample ID
none	Porous Ni substrate
1	NiFe -1
3	NiFe -3
5	NiFe -5
7	NiFe -7
9	NiFe -9
11	NiFe -11
13	NiFe -13

4.3.3 Physical characterization

The surface morphologies of produced electrodes were characterized by high-resolution scanning electron microscopy (HR-SEM, Tescan Lyra 3). An energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was performed to determine their chemical composition (VEGA3 TESCAN). The X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained by Panalytical X-Pert PRO MRD using a Cu K α radiation ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) operated at 45 kV and 40 mA. XRD data were collected from $2\theta = 10$ to 90° , with a step size of 0.02° and a counting time of 0.5 s per step.

Superaerophobicity of electrodes was assessed by measuring the contact angle of captive air bubbles with a volume of 5 μL . Images of captive air bubbles in contact with the electrode surface were captured using a Panasonic CCD camera (model GP-MF552). Contact angles were measured using Image J software and the Drop snake plugin. For each sample, at least two measurements were conducted, and the average contact angle was calculated.

Air bubble adhesion force was evaluated by measuring advancing (θ_{adv}) and receding (θ_{rec}) contact angles. In the beginning, the sample holder was horizontal, and then the tilt of the holder slowly caused the air bubble to move. A CCD camera video was taken while the air bubble moved. Using Image J software, the radius (R) and the extent of contact with the electrode (w) of the bubble were measured, along with the sliding angle (θ_{slid}), and the advancing (θ_{adv}) and receding (θ_{rec}) contact angles.

The process of preparing a TEM sample started by scratching the surface of the NiFe-9 sample using a plastic pipette to create a thin layer. Once the sample was scratched, it was sonicated for a few minutes in

high-purity ethanol to ensure good dispersion of the sample and removal of any remaining contaminants. Next, a suitable TEM grid (carbon) was selected, and a small droplet of the dispersed solution was deposited on the grid. The grid was subsequently dried and loaded into the TEM instrument for analysis.

To investigate the morphology and composition of NiFe-9 before and after electrolysis, high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) imaging, along with energy dispersive X-ray (EDX) mapping were carried out. All TEM and HAADF-STEM imaging was performed using a Thermo Scientific Talos 200X operating at 200kV available at the Canada Center for Electron Microscopy (CCEM) at McMaster University.

X ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out on VG Escalab 220i XL, which was performed with a Specs Phoibos 150 hemispherical analyzer using the Twin Mg K α source (1253.6eV) XR50 (SPECS). A silver specimen was used as a reference sample to calibrate the system. Adventitious carbon was used for calibration by setting the C 1s peak to 284.6 eV.

4.3.4 Electrochemical Analysis

A Solartron 1287 potentiostat was used to conduct all electrochemical measurements in 1 M KOH (High purity, Fisher Chemical, ACS Reagent grade, 99.99% (metal basis). All electrolytes were saturated with Ar prior to use. A one-compartment electrochemical cell was used to conduct the measurements with a Pt mesh (99.99%, Alpha Aeser) as the counter electrode, prepared electrodes as the working electrode and Hg/HgO as the reference electrode. Near the electrode surface, the electrode potential was measured with a Luggin capillary. To avoid contamination from glass components in alkaline media, a PTFE (PolyTetraFloroEthylene) cell was used. To prepare the cell for each experiment, the cell was cleaned with 6M HNO₃ and 6M HCl at 90° for 3 hours each, then thoroughly rinsed with DI water, and then boiled in DI water.

All the potential values reported in this work were corrected against ohmic drop. The ohmic drop was measured by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). All current densities were calculated based on the geometric surface area. A Solartron 1255B frequency analyzer was used for the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements. All current densities were calculated based on the geometric surface area.

In all cases, the experimentally measured electrode potentials (*vs.* Hg/HgO) were converted to the corresponding reversible hydrogen electrode (RHE) scale using $E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0.098 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \times \text{pH}$, with the pH of 1 M KOH at room temperature being 13.5. The ohmic drop-corrected OER overpotential

(η) was calculated using $\eta = E_{RHE} - iR - 1.23 \text{ V}$, where i is the current and R is the ohmic drop. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements between 0.01 Hz and 200 kHz were conducted after a constant potential was applied to the electrode during 800 second. These conditions were sufficient for the electrode to reach a steady state current. The electrode potential was varied from 1.45 to 1.75 V in the regime of the OER.

The experiment began with a 15-minute period under open circuit potential (OCP). After achieving steady-state potentiodynamic features with cyclic voltammograms (CVs) recorded between 0.40 and 1.70 V vs. RHE at a scan rate of 50 mV s^{-1} (after 25 cycles), the final CV was recorded at 5 mV s^{-1} in the same potential window. CVs reported in this study come from final recordings at 5 mV s^{-1} . Furthermore, the electrochemically active surface area (ECSA) is determined by measuring the cathodic charge under the $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ redox peak in the final CVs, providing a direct indicator of ECSA. Along the same line, the ECSA of the electrodes was also estimated from CVs in the double layer region of 0.94 to 1.04 V (vs RHE) at varying scan rates of 1 to 10 mV s^{-1} in 1.0 M KOH. There were no faradaic processes in this region. Averages of the anodic and cathodic currents recorded at 0.99 V vs. RHE were plotted with respect to scan rate. The slope of the curves was used to determine electrode capacitance.

Steady-state Tafel plots were obtained by performing stepwise potentiostatic measurements at increasing higher potentials ranging from 1.45 to 1.75 V vs. RHE. In each case, the electrode current was monitored during 800 seconds, and the iR -corrected overpotential was calculated by averaging the data recorded in the last 100 seconds.

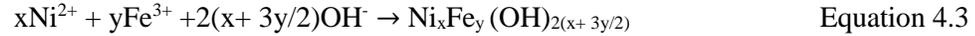
Galvanostatic tests were conducted on the electrode series prepared in this study at 10 and 250 mA cm^{-2} to assess their activity. After identifying the electrode with the highest catalytic activity, focus shifted to studying its stability. A total of 1000 CV cycles were performed at a scan rate of 50 mV s^{-1} , with a potential range of 0.45 to 1.8 V vs. RHE. Additional CV tests were conducted at a scan rate of 5 mV s^{-1} , within the same potential range. These tests were carried out after 150, 650, and 1000 cycles, and the results were compared with the initial CV to identify any changes that occurred during or after the CV studies. Furthermore, a galvanostatic plot after 1000 CV cycles was recorded for one hour at 250 mA cm^{-2} to further probe the performance alteration.

4.4 Results and discussion

4.4.1 Physical-chemical characterization

NiFe LDH layers were deposited on the 3D Ni skeleton electrodes. In brief, a cathodic current ranging between 1 and $13 \text{ mA cm}_{\text{geo}}^{-2}$ was applied, which resulted in the reduction of nitrate ions and water

molecules and the production of hydroxyl ions (reactions 4.1 and 4.2), consequently raising the pH at the electrode surface. In these conditions, the metallic ions near the electrode surface reacted chemically with the hydroxyl ions to precipitate and formed a NiFe Layered Double Hydroxide (LDH) compound according to equation 4.3 [256, 312].



An EDX analysis was conducted to determine the chemical composition of the electrodes. Figure 4-1 showed the variation of the Fe content, expressed as $[\text{Fe}] / ([\text{Fe}] + [\text{Ni}])$, with respect to the applied current density. As the deposition current density increased up to 9 mA cm^{-2} , the Fe content increased. For current density larger than 9 mA cm^{-2} , the Fe content decreased.

The results shown in Figure 4-1a can be understood by bearing in mind that an increase in the deposition current density results in the production of more and more OH^- anions, and therefore the pH at the electrode surface increases in line with it. Thus, the change in pH at the electrode surface could be directly linked to the composition of the NiFe LDH deposit, favoring the preferential incorporation of Fe ions over Ni ions in the structure of the deposited LDH material as pH increases. However, as suggested by equation 4.3, the deposited mass should increase as a result of the higher pH reached at the largest current density. This aligns with Figure 4-1b, where the electrode potential at a higher current density (3 mA cm^{-2}) is greater than that at a lower current density (1 mA cm^{-2}). Thus, the higher pH at the higher current density could promote the increased deposition of NiFe LDH. In our experimental conditions, the layer thickness probed during the EDX analysis is constant (*ca.* $20\text{-}30 \mu\text{m}$). Therefore, part of the observed increase in Fe content with increasing deposition current density could be attributable to increasing deposition thickness. At the moment, it is not possible to distinguish between these two effects. The decrease in Fe content at current densities above 9 mA cm^{-2} is most likely due to the poor mechanical stability of these deposits, as black residues were observed at the bottom of the electrochemical cell during these experiments. Therefore, in the following, the deposition current density was limited to 9 mA cm^{-2} .

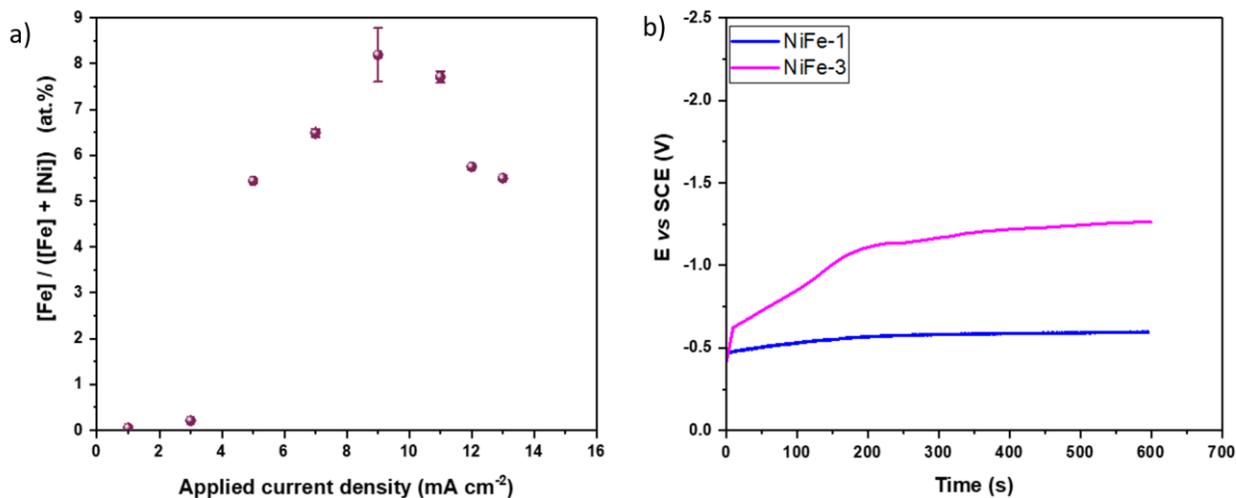


Figure 4-1 Relative Fe composition of NiFe LDH deposits as a function of the deposition current density (a). The error bars represent the standard deviations of three measurements made on different samples. In (b), chronopotentiometric curves for the deposition of NiFe LDH (1 and 3 mA cm^{-2}) on a porous 3D Ni electrode.

The XRD patterns were recorded for multiple NiFe LDH deposits on 3D Ni skeleton electrode. In all cases, only the sharp peaks associated with the Ni substrate were observed (see Figure 4-2), and no peak that could be attributed to NiFe LDH was observed. This is most probably due to the limited thickened of the deposits. Therefore, we choose to perform the NiFe LDH deposition on a flat Ni plate and to perform the XRD measurements in a surface sensitive mode at a grazing incidence angle of 2° . The corresponding XRD pattern in Figure 4-3 showed two extra peaks at *ca.* $2\theta = 12.11$ and 21.40° , corresponding to the (003) and (006) reflection of α -NiFe LDH, respectively [304, 313, 314]. These peak were broad suggesting the deposit was poorly crystalline and/or made of domains with small coherent length [271, 315].

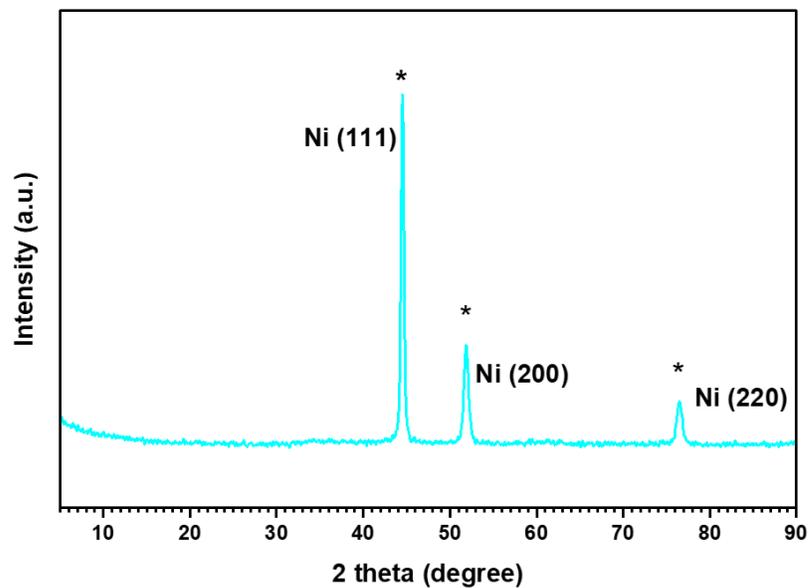


Figure 4-2 XRD patterns of NiFe-9 electrode on 3D Ni substrate. The diffraction peaks of fcc Ni are indicated by an asterisks.

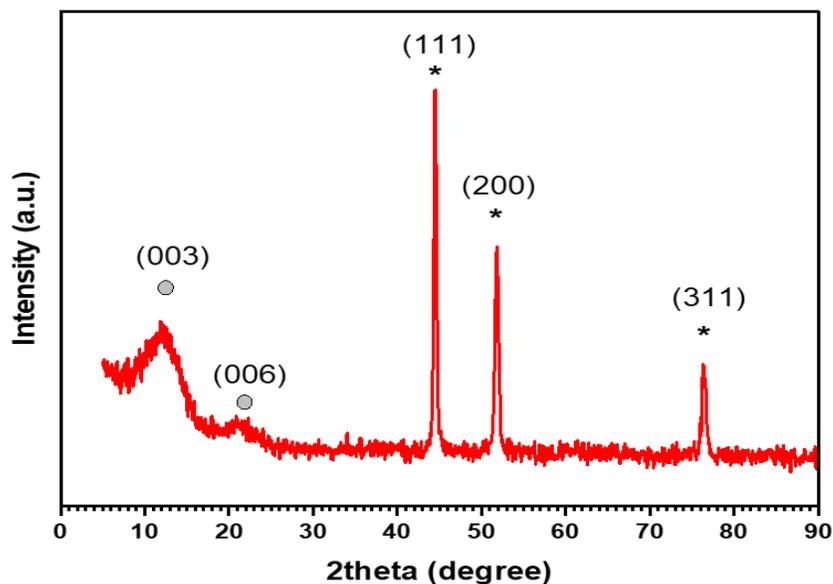


Figure 4-3 Grazing incidence angle XRD pattern of NiFe-9 deposited on a Ni plate. The position of the Ni (*) and NiFe LDH (o) diffraction peaks are indicated.

Figure 4-4 displays Scanning Electron Microscopy (SEM) micrographs of the 3D Ni skeleton electrode before and after the deposition of NiFe LDH. The 3D Ni skeleton electrode has a semi-spherical cauliflower-like structure. After deposition of NiFe LDH, the structure at low magnification (Figure 4-4c) was similar to that of the 3D Ni skeleton substrate. However, at high-magnification, the structure of the NiFe LDH deposit was clearly observed. It consisted of nanosheets with thicknesses in the nanometer range.

A similar morphology was observed for NiCo LDH deposited on the same substrate using a similar procedure [316].

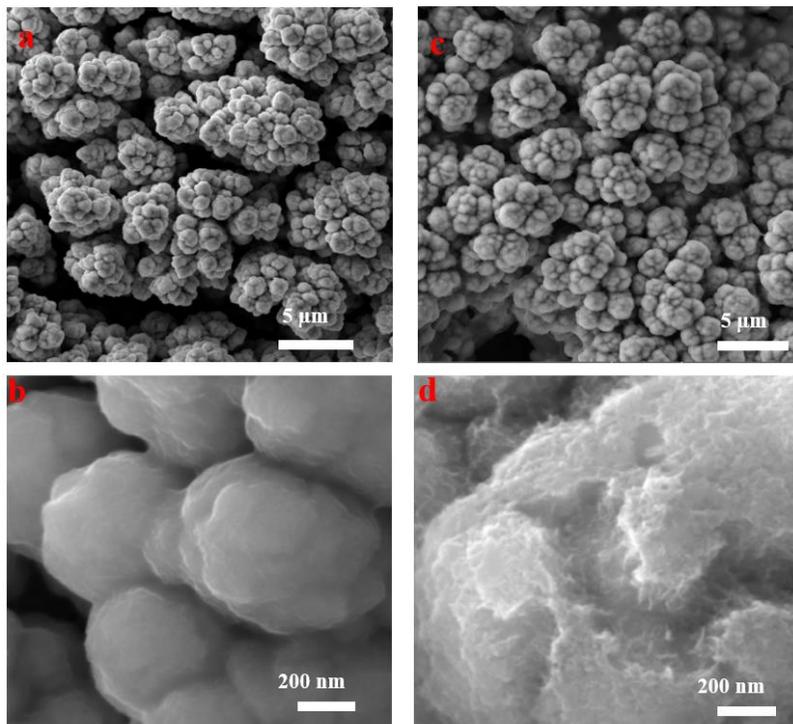
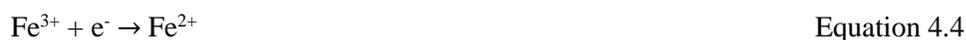


Figure 4-4 HR-SEM micrographs of (a, b) 3D Ni skeleton substrate and (c, d) NiFe LDH deposited on 3D Ni skeleton electrode at two magnifications.

Figure 4-5 shows the HAADF-STEM image and the corresponding elemental mapping of the NiFe-9 electrode. Figure 4-5a reveals an inhomogeneous distribution of Fe and O, with a tendency for Fe and O to aggregate in the same places, suggesting the presence of iron oxide on the sample surface. However, there were no areas of aggregated Ni. Note that the areas of higher Fe and O concentration do not correspond to areas of lower Ni concentration. This observation will be important later when the CVs are analyzed.

The appearance of FeOOH during the electrodeposition of NiFe LDH can be explained by the reduction of some Fe³⁺ ions to Fe²⁺ as they approach the cathode surface (reaction 4.4). Subsequently, these Fe²⁺ ions have the ability to react with OH⁻ and O₂, resulting in the formation of FeOOH, as indicated in equation (4.5) [312].



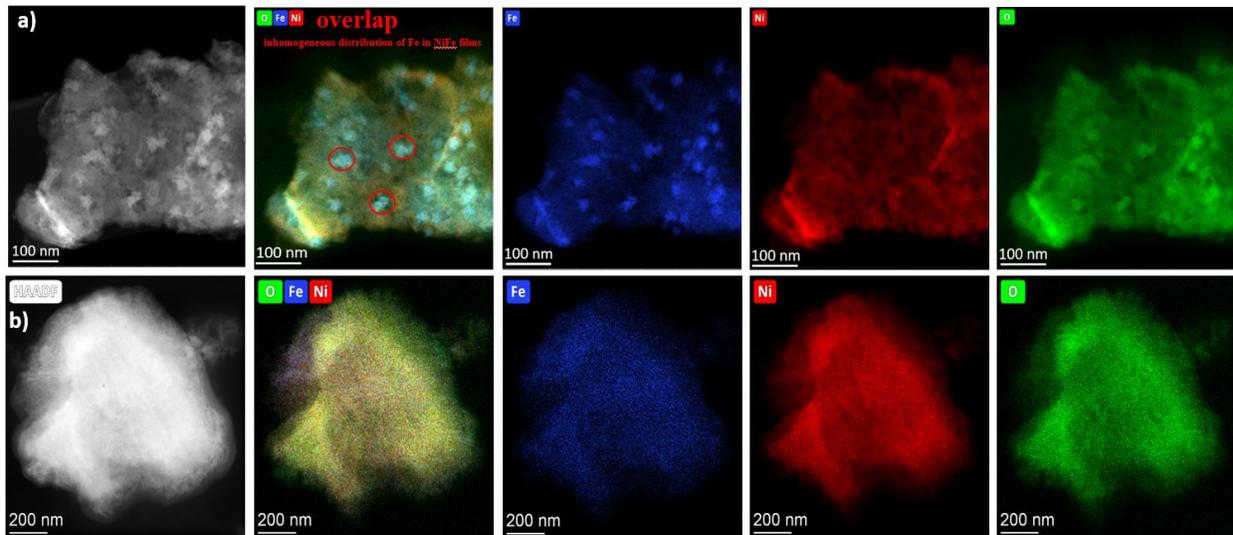


Figure 4-5 HAADF-STEM image of NiFe-9 electrodes with EDX elemental mapping images of Ni, Fe, and O elements of a) as-deposited NiFe-9, and b) NiFe-9 electrode after 1000 CV cycles. The EDX mapping clearly shows a non-homogenous distribution of Fe on the as-deposited NiFe-9 electrode.

The HR-TEM images of as-deposited NiFe-9 are shown in Figure 4-6. Three domains were discerned: (a) a thin section made of an amorphous domain (red rectangle), (b) a section made of a well-crystallized compounds (green rectangle) in which individual rows of atoms are observed (green rectangle). The spacing between these rows was 0.267 nm, which corresponds to the (101) plane spacing of NiFe LDH phase. This is consistent with the XRD data of Figure 4-3. (c) A section that was made of both the amorphous and the crystalline compound (blue rectangle).

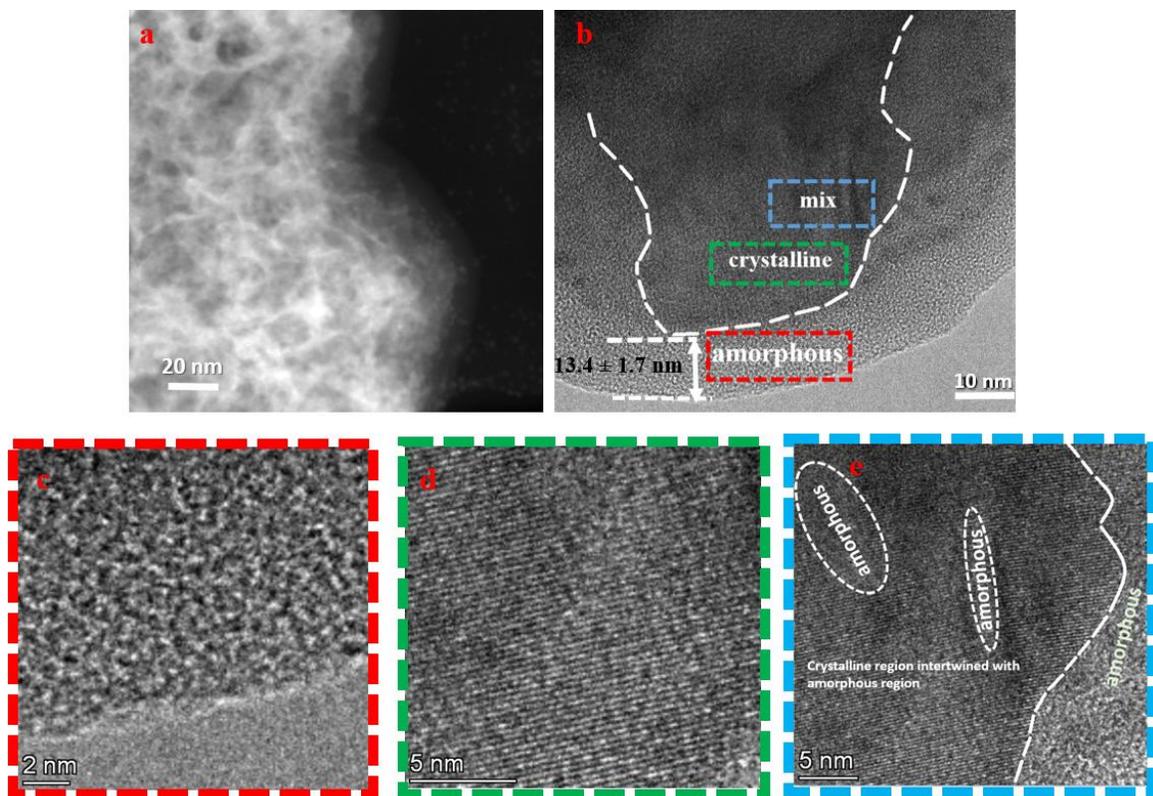


Figure 4-6 a) HAADF-STEM image showing the fine nanosheets, and b) HR-TEM image of as-deposited NiFe-9 sample. The images in the (c), (d), and (e) are enlarged views of the selected area in (b).

Captive air bubble contact angles were measured both before and after the deposition of NiFe-9 on 3D Ni.

Figure 4-7 reveals that the contact angle of the captive air bubble increased from 150° for the 3D Ni to 161° for the NiFe-9 electrode, indicating an enhancement in the superaerophobic properties of the 3D Ni surface.

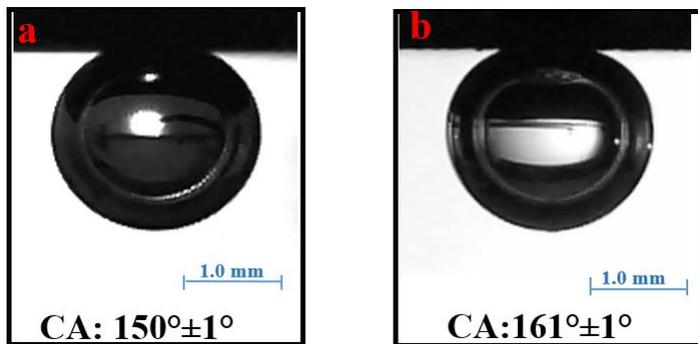


Figure 4-7 Captive air bubble ($5 \mu\text{L}$) contact angle (CA) measurements on a) porous Ni and b) NiFe -9.

The contact angle hysteresis of a moving air bubble on a tilted surface was used to determine the relative adhesion force between the air bubble and the fabricated electrode surface [79, 84]. The adhesion force, F_{adh} , is given by:

$$F_{adh} = k w \gamma_{lv} (\cos \theta_{adv} - \cos \theta_{rec}) \quad \text{Equation 5.6}$$

In which k stands for the retentive force factor (dimensionless constant), w for the air bubble's contact line with the surface (m), γ_{lv} for the liquid-vapor surface energy (J m^{-2}), θ_{adv} and θ_{rec} are the advancing and receding contact angles, respectively. Table 4-2 lists the experimentally-determined values of w , θ_{adv} and θ_{rec} of 5 μl gas bubbles on inclined surfaces.

The value of k was not determined through experimentation. Instead, similar to our previous study and in accordance with the existing literature, the value of $k = 4 / \pi = 1.27$ [260] was used for both electrodes. The relative comparison of F_{adh} can then be made according to Equation 5.6, with γ_{lv} being equal for both electrodes. According to Table 4-2, there is a factor of *ca.* 3 difference between the F_{adh} value of porous 3D Ni and NiFe-9 electrodes, emphasizing the effect of nanostructuration on air bubble adhesion.

Table 4-2 Experimentally measured values for w , θ_{adv} , and θ_{rec} of a 5 μl air bubble on an inclined surface.

Electrodes	w (m)	θ_{adv} (°)	θ_{rec} (°)	$w (\cos\theta_{adv} - \cos\theta_{rec})$ (m)	$k w (\cos\theta_{adv} - \cos\theta_{rec})$ (m)
3D Ni	$1.2 \cdot 10^{-3}$	149	140	$-1.0 \cdot 10^{-4}$	$-1.4 \cdot 10^{-4}$
NiFe-9	$0.91 \cdot 10^{-3}$	158	152	$-4.0 \cdot 10^{-5}$	$-5.1 \cdot 10^{-5}$

4.4.2 Cyclic voltammetry

In Figure 4-8a, the CV of the 3D Ni skeleton electrode showed an oxidation peak at *ca.* 1.37 V with a weak shoulder at *ca.* 1.40 V, corresponding to the well-known $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\gamma\text{-NiOOH}$ transition and $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\beta\text{-NiOOH}$ transition, respectively. The corresponding reduction peak was observed at *ca.* 1.26 V.

Upon deposition of the NiFe LDH film onto the 3D Ni skeleton electrode, noticeable change in the CV of the resulting electrode were observed. As the deposition current density is increased up to 9 mA cm^{-2} , a shift of the oxidation redox peak from *ca.* 1.37 to 1.42 V was observed, along with an increase in the peak current density from *ca.* 0.020 to 0.054 A cm^{-2} . These changes are accompanied by the appearance of a new reduction peak at *ca.* 1.32 V, whose intensity was gradually increased to reach 0.035 A cm^{-2} . These changes were associated with the deposition of NiFe LDH at the surface of the 3D Ni skeleton electrode.

As explained above, the increase in current density during deposition causes an increase in pH near the electrode, resulting in a corresponding increase in the mass of the deposit. The increase in the reduction peak at 1.32 V, which is associated with the presence of NiFe LDH, is therefore in line with the increase mass of the deposit.

As depicted in Figure 4-8a, the deposition of NiFe LDH on the Ni 3D backbone electrode resulted in a significant increase in the electrocatalytic activity for the OER. For instance, at 100 mA cm^{-2} , NiFe LDH deposited at 9 mA cm^{-2} showed the OER potential of *ca.* 1.47 V, which is 230 mV smaller than on the bare 3D Ni skeleton electrode. However, the electrocatalytic properties of electrodes for OER will be better assessed from chronopotentiometric (steady-state) measurements in a later section.

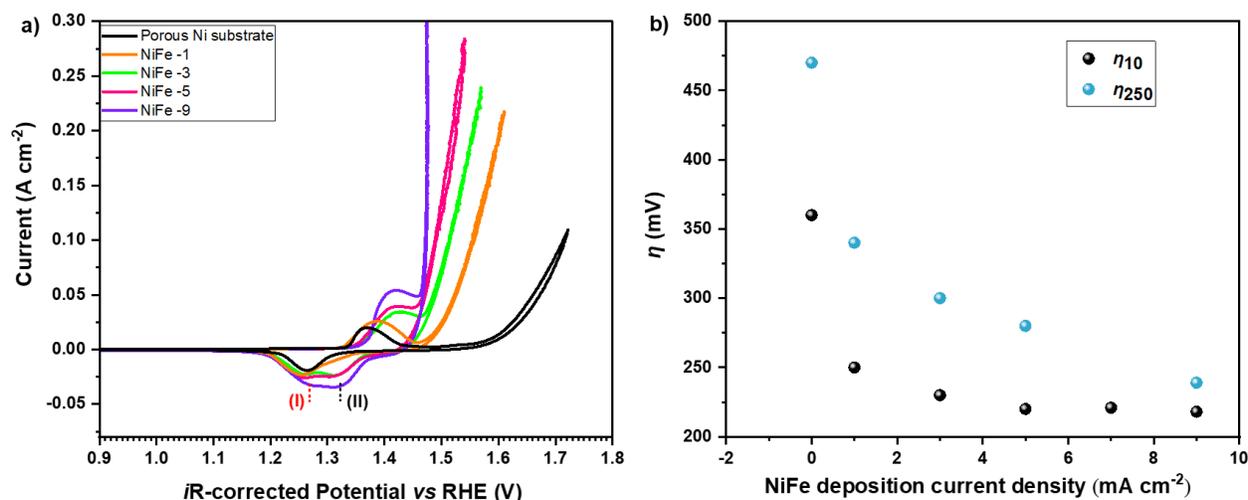


Figure 4-8 Cyclic voltammograms of a) NiFe films deposited on 3D Ni. The electrolyte was 1 M KOH and the scan rate was 5 mV s^{-1} . In b) Plots of overpotentials vs NiFe deposition current density at 10 mA cm^{-2} and 250 mA cm^{-2} .

In Figure 4-9a and 4-9b, the cathodic charge (Q_c) and the estimated C_{dl} from CVs, serving as representatives of ECSA, are presented, respectively [225, 317, 318]. Interestingly, Figure 4-9c shows a linear variation of C_{dl} as a function of Q_c , indicating that the analysis to follow does not depend on the metric used to estimate EASA. As the deposition current density increased, both Q_c and C_{dl} increased. This trend is likely related to the increased mass of the deposits at higher deposition current densities. In the case of the best-performing electrode, NiFe-9, there was a 3-4 times increase of the EASA compared to the bare substrate.

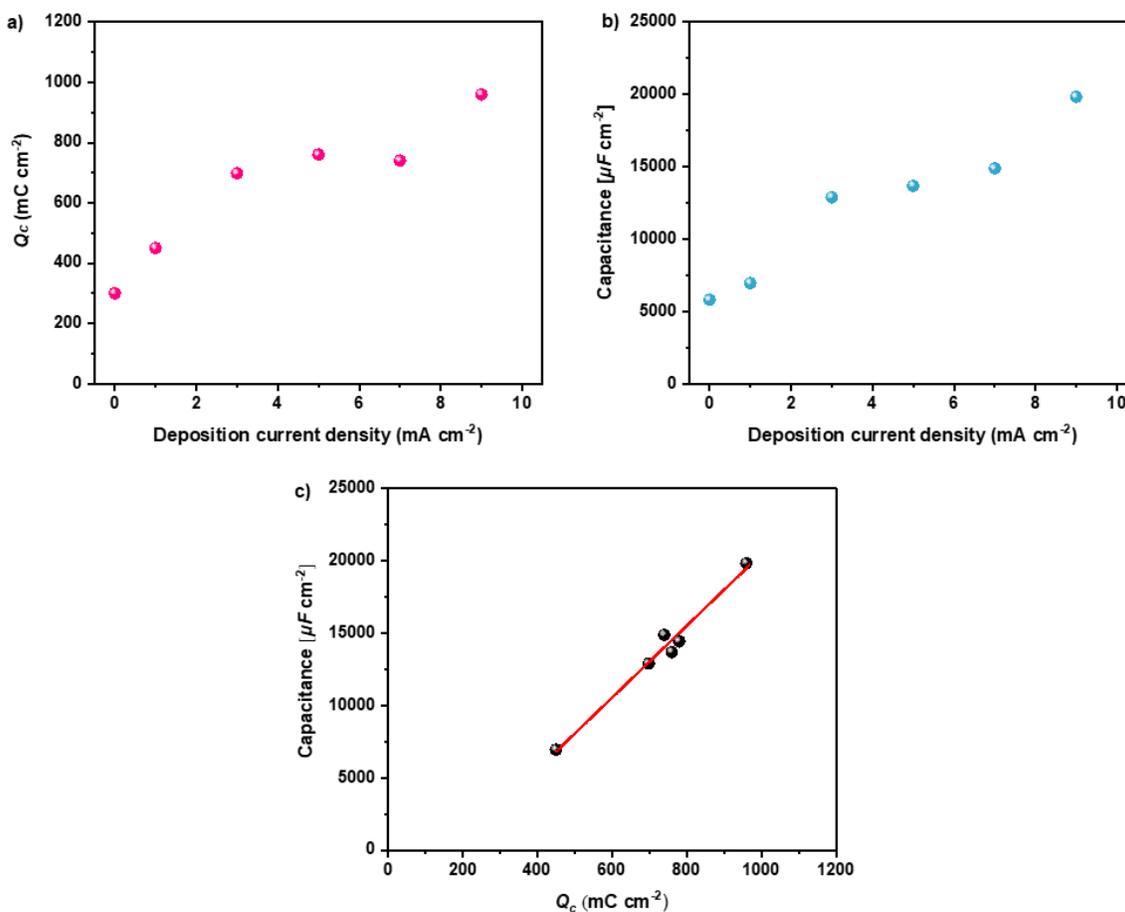


Figure 4-9 Variation of (a) Q_c and (b) C_{dl} with respect to the NiFe LDH deposition current density. In (c), the variation of C_{dl} with respect to Q_c is depicted.

4.4.3 Electrocatalytic properties of the electrodes for the OER

Galvanostatic tests were conducted at 10 and 250 mA cm⁻² on all electrodes and the results are shown in Figure 4-8b with respect to the NiFe LDH deposition current density. NiFe LDH deposition on 3D porous Ni significantly improved the electrode's activity at both current densities. NiFe-9 outperformed the other electrodes, requiring only 218 and 239 mV of overpotential to achieve current densities of 10 and 250 mAcm⁻², respectively. These overpotentials are significantly lower compared to those of other nickel-based electrocatalysts cited in Table 4-3, indicating that NiFe-9 has the potential to be employed as a highly-efficient industrial electrocatalyst for the OER during the hydrogen production.

Table 4-3 Comparison of the OER characteristics of the state-of-the-art catalyst in literature studies with the best-performing electrocatalyst in this study.

Electrocatalysts	Substrate	Overpotential (mV) @ fixed current density (mA cm⁻²)	Electrolyte	Tafel slope (mV dec⁻¹)	Ref
NiFe-9	3D Ni	218@10 239@250	1M KOH	27	This work
NiCo-LDH	Carbon Fiber	307@10	1M KOH	64	[319]
NiCo-LDH	carbon nano-onion (CNO)	290@10	1M KOH	31	[320]
NiCo-LDH	Ni Foam	271@10	1M KOH	72	[321]
NiCo ₂ O ₄	FTO	323@10	1M KOH	292	[322]
CoO@FeOOH	Carbon cloth	255@10	1M KOH	80	[323]
Co _{0.54} Fe _{0.46} OOH	-	290@10	1M KOH	47	[324]
N-CoFe-LDH	-	233@10	1M KOH	40	[325]
Co _x Fe _{1-x} BO	3D carbon paper	227@10	1M KOH	43	[326]
NiCoFe-LDH	Ni foam	240@10	1M KOH	65	[327]
NiCoFe-LDHs	-	288@10	1M KOH	92	[328]
NiCoFe-LDH	Carbon fiber clothes	280@10	1M KOH	34	[253]
Ta-NiFe LDH	-	242@100	1M KOH	53	[329]
CoFeP nanosheets	Nickel foam	277.9 @50	1M KOH	73	[330]
CoFeP	Copper foam	330@50	1M KOH	82.5	[331]

Electrocatalysts	Substrate	Overpotential (mV) @ fixed current density (mA cm ⁻²)	Electrolyte	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Ref
a-c FeOOH	Ni foam	330@300	1M KOH	-	[332]
FeP/Ni ₂ P	Ni foam	240@100	1M KOH	-	[296]
NiCo ₂ O ₄	-	285@320	1M KOH	31	[333]
Mo-doped CoFe LDH	Ni foam	331@100	1M KOH	101	[334]
Nb-NiFe-LDH	Ni foam	242@50	1M KOH	31.3	[335]
NiZnFeB-LDH	Ni foam	280@100	1M KOH	48.4	[336]
Au/NiFe LDH	Ti mesh	280@ 129.8	1M KOH	-	[337]
V/ NiFe LDH	Ni foam	280@100	1M KOH	65	[338]
NiFe LDH-NiSe	Ni foam	240@100	1M KOH	65.6	[339]

Tafel plot measurements were conducted, and the results are reported in Figure 4-10. The Tafel slope of the NiFe-9 electrode is 27 mV/decade, which is lower than that of the bare 3D Ni skeleton electrode (53 mV/decade). This change in the Tafel slope indicates a shift in the rate determining step of the OER upon deposition of NiFe LDH. The recorded slope value is lower than that observed in most electrocatalysts in the literature (see Table 4-3), including our best-performing NiCo LDH, which was prepared in the same manner as NiFe LDHs in our previous study [316].

Several factors contribute to the enhanced performance of the NiFe-9 sample. Firstly, the NiFe materials themselves are considered state-of-the-art OER catalysts. Additionally, the excellent electrical conductivity of the porous 3D Ni support facilitates enhanced electron transfer, leading to a more efficient electrocatalytic process. Furthermore, the expanded ECSA of NiFe-9 remains unobstructed by O₂ bubbles even under high current densities, ensuring full accessibility to the electrolyte and available active sites. This is consistent with the observed results from adhesion force measurements, indicating that the deposition of NiFe-9 on 3D Ni results in a reduced adhesion force between the bubble and the electrode.

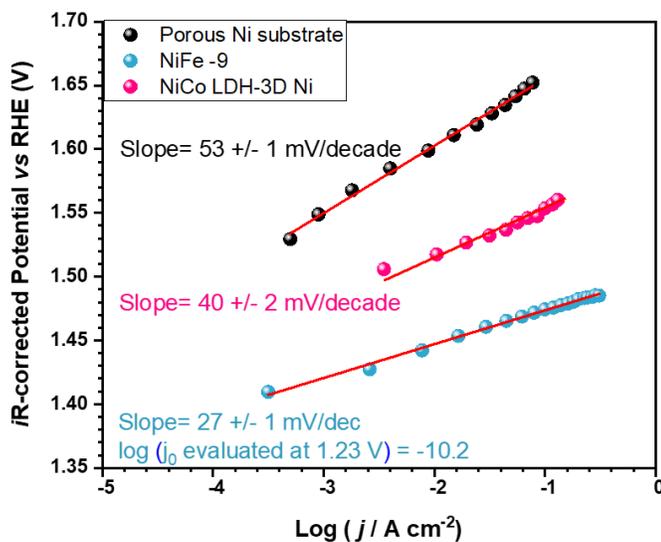


Figure 4-10 Variation of $\log(j)$ with respect to the iR -corrected potential for porous 3D Ni, compared with the best-performing NiFe-9 electrode and NiCo LDH-3D Ni from our previous study [316].

4.4.4 Stability

The stability of the NiFe-9 electrode was assessed by performing a series of CVs between 0.9 and 1.6 V (Figure 4-11a). Significant changes were observed in the redox peak shape. After 1000 cycles, the intensity of the oxidation peak increased by 37%, while its position and shape remained constant. This is in contrast to the change observed in the associated reduction peak, which showed a gradual change of shape with cycling, which can be mostly attributed to an increase in the intensity of peak II. In Figure 4-8a, this peak was associated with the deposition of NiFe LDH. At the end of cycling, the charge under the reduction peak increased by a factor of *ca.* 2 compared to the as-deposited NiFe LDH electrode. This indicates an increase of the EASA of the electrode following cycling.

The chronoamperometric curves at 250 mA cm^{-2} of NiFe-9 before and after 1000 CV cycles are compared in Figure 4-11c. The electrode potential remained stable throughout the measurements (1h). Following the series of CVs, there was an approximate 10 mV decrease in overpotential compared to the as-deposited electrode. This is the decrease expected from the factor of *ca.* 2 increase of the EASA and the Tafel slope of the NiFe-9 electrode. The observed improvement in electrode performance following cycling would result from an increase in the EASA, without any modification to the OER mechanism. Interestingly, the HR-TEM images of the electrode after 1000 cycles and the corresponding elemental mapping (Figure 4-5) indicates that Ni, Fe and O are homogeneously distributed throughout the particle. This is in sharp contrast to what was observed for the as-deposited NiFe-9, with Fe and O tending to aggregate in the same places. It is as if the iron oxyhydroxide patches that were initially present on the surface of the electrode

have been removed during cycling, therefore exposing the NiFe LDH deposit underneath. This is consistent with Figure 4-11a, where peak (II) intensity increases. Additionally, the surface composition of the as-deposited electrode, as determined by STEM-EDX elemental mapping, was [Fe] = 2.11 at.%, [Ni] = 1.73 at.%, and [O] = 96.16 at.%. After 1000 CV cycles, the surface composition changed to [Fe] = 2.87 at.%, [Ni] = 4.71 at.%, and [O] = 92.42 at.%. The decrease in the [Fe]/[Fe]+[Ni] ratio further indicates the dissolution of FeOOH after 1000 CV cycles.

It has been reported that pure FeOOH experiences significant instability at high anodic potentials within alkaline electrolytes, leading to its conversion into the soluble species FeO_4^{2-} [340]. There is an accelerated dissolution rate at more anodic potentials, which is attributed to the rapid conversion of FeOOH into the soluble FeO_4^{2-} , in accordance with the Pourbaix diagram [219, 341]. For the NiFe-9 electrode, at large anodic potentials within the OER range, discrete FeOOH patches masking the highly active NiFe LDH phase dissolve over the course of numerous CV cycles. This dissolution process gradually reveals the NiFe LDH layer beneath. After 1000 CV cycles, the complete exposure of the NiFe LDH to the electrolyte enhances electrode performance. Therefore, optimizing the deposition conditions for the NiFe-9 electrode can be achieved through application of CV tests.

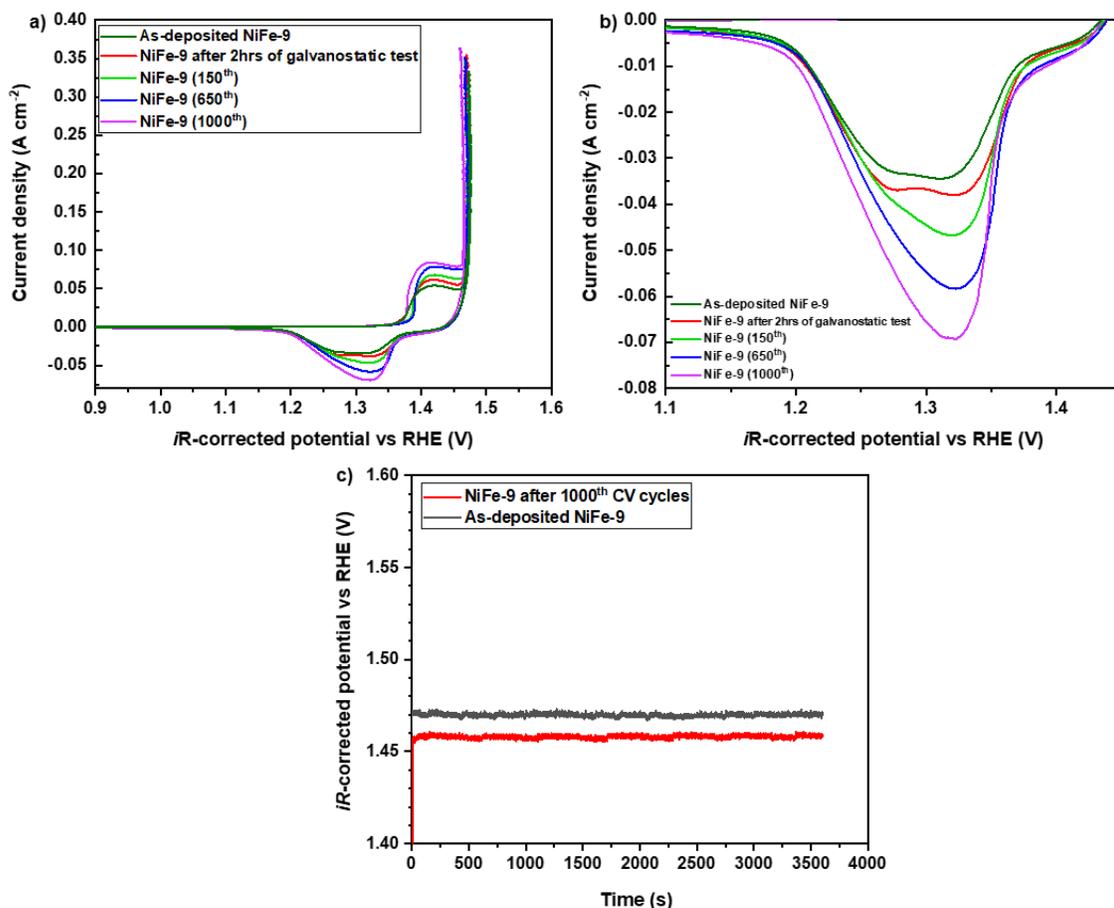


Figure 4-11 a) CV measurements at a scan rate of 5 mV s^{-1} on NiFe-9 electrode. These CV plots were recorded in between 1000 cycles (CVs at a scan rate of 50 mV s^{-1}) and compared with the initial CV recorded at the beginning of electrochemical measurements. b) Enlarged view of Fig 4-11a, c) Galvanostatic curves of NiFe-9 at 250 mA cm^{-2} before and after 1000 CV measurements. All the measurements here were conducted in high-purity KOH electrolyte.

4.4.5 XPS characterization

The XPS data comparison for as-deposited NiFe-9 electrodes before and after 1000 CV cycles is presented in Figure 4-12. As displayed in Figure 4-12a, 4-12b, and 4-12c, the NiFe-9 electrode indicates the chemical environments for Fe, Ni, and O near the surface (up to 10 nm).

The $2p_{3/2}$ core level peak in the as-deposited NiFe-9 electrode was observed at around 855 eV, accompanied by satellite peak positioned approximately 6 eV higher than the main peak (Figure 4-12a). According to available literature, this peak predominantly originates from Ni^{2+} in NiFe LDH [342, 343]. Following CVs, the $2p_{3/2}$ core level peak remained similar to that of the as-deposited electrode (Figure 4-12d). This indicates the unaffected state of Ni atoms in the LDH structure.

In Figure 4-12b, the O 1s spectrum of the as-deposited NiFe-9 electrode reveals a peak at approximately 530.6 eV. This peak is attributed to the presence of surface hydroxyl groups (M-OH, where

M = Ni or Fe) or oxygen vacancies [289, 344, 345]. Another peak at approximately 529 eV is attributed to lattice oxygen in Ni(Fe)-O. These observations further confirm the presence of oxyhydroxides and NiFe LDH species in the as-deposited catalyst [289, 344, 345]. In Figure 4-12d, the O 1s spectrum of the post-CV NiFe-9 electrode appears almost identical to that of the as-deposited electrode. However, a minor shift to a lower binding energy is observed in the O 1s peak compared to the as-deposited electrode, aligning with similar findings for NiFe LDH after OER reported in the literature [346, 347]. This subtle shift can be attributed to the cycling in the oxidative potential region during OER.

The Fe 2p_{3/2} core level peak of the as-deposited NiFe-9 electrode (Figure 4-12c) was observed at approximately 711 eV, accompanied by a satellite peak positioned about 8 eV higher in binding energy, consistent with the Fe³⁺ oxidation state in NiFe LDH and FeOOH [306, 348, 349]. In Figure 4-12f, the Fe 2p_{3/2} core level peak of the post-CV electrode remained similar to that of the as-deposited electrode. This observation further provides evidence of the unaffected state of NiFe LDH after 1000 CV cycles.

Therefore, for both electrodes, there are almost constant binding energies of Fe 2p_{3/2}, Ni 2p_{3/2}, and O 1s peaks, which suggest that the chemical environments of these elements on the surface remain relatively stable. The only difference is in the surface composition of these electrodes. For as-deposited NiFe-9 electrode the chemical composition was [Fe] = 14 at.%, [Ni] = 77 at.%, and [O] = 9 at.%. Following 1000 CV cycles, the surface composition changed to [Fe] = 11 at.%, [Ni] = 62 at.%, and [O] = 27 at.%. The ratio between Ni and Fe remained almost unchanged, but the oxygen content increased. These observations in surface composition could be influenced by the electrochemical oxygen evolution reaction in KOH after 1000 CV cycles. Therefore, it can be concluded that the NiFe LDH structure remained stable. This stability might be attributed to the preservation of the overall structure and coordination environment of the NiFe LDH, even with the dissolution of FeOOH patches.

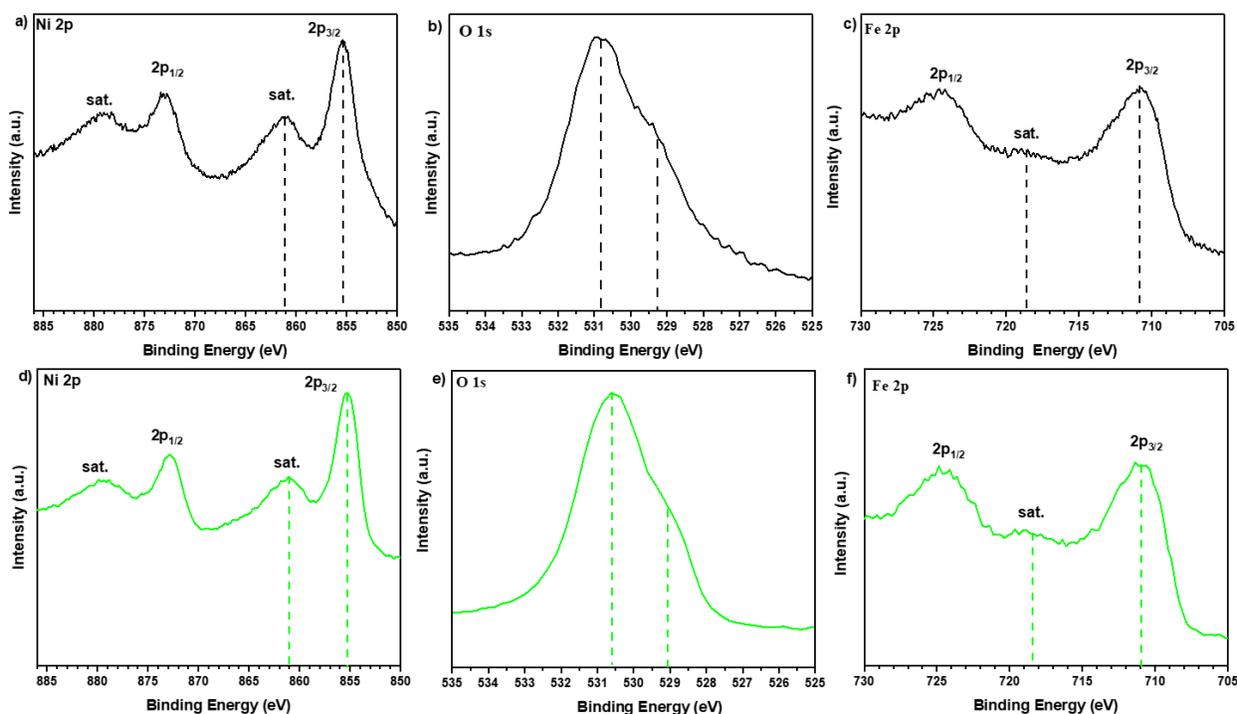


Figure 4-12 XPS analysis of as-deposited NiFe-9 and post-electrolysis NiFe-9 electrodes. (a), (b), and (c) show the high-resolution spectra of Ni 2p, O 1s, and Fe 2p, respectively, for the as-deposited NiFe-9 electrode. In (d), (e), and (f), the high-resolution spectra of Ni 2p, O 1s, and Fe 2p, respectively, are presented for the post-CV sample.

4.5 Electrocatalytic performance of NiFe LDH compared to NiCo LDH

In this section, we present a direct comparison of OER performance between the NiCo LDH electrocatalyst from our previous study [316] and the NiFe LDH investigated in the current study. Both transition metal-based LDH electrocatalysts were prepared using the same electrodeposition technique and on the same 3D Ni substrate. According to Table 4-4, the best-performing NiCo-LDH-3D Ni-3 electrode demonstrated exceptional overpotentials, measuring only 269 mV and 340 mV at 10 and 250 mA cm⁻² in 1 M KOH, coupled with a Tafel slope of 40 mV/decade. In contrast, the NiFe-9 electrode showcased remarkable overpotentials of 218 and 239 mV to achieve equivalent current densities of 10 and 250 mA cm⁻², surpassing the performance of its counterpart NiCo-LDH. Additionally, the NiFe-9 electrode demonstrated a Tafel slope of 27 mV/decade, further highlighting its superior electrocatalytic performance. A significant aspect of this advancement is the notably intrinsic activity of NiFe LDHs relative to NiCo LDHs. Although NiCo LDH-3 exhibits a higher cathodic charge, serving as a relative measure of ECSA (approximately 1600 mC cm⁻²) compared to NiFe-9 (960 mC cm⁻²), its performance is surpassed by the NiFe-9 electrode. This emphasizes that the contribution of intrinsic activity plays a more pronounced role than improved ECSA in performance enhancement. The observed enhancement in OER activity positions NiFe LDH as a promising candidate for advanced electrocatalytic applications compared to NiCo LDH.

This aligns with the findings of Dionigi et al., [350], indicating that when considering fixed geometric electrode area-based OER current densities, Fe-containing LDH catalysts consistently exhibit the highest kinetic OER activities, followed by Fe-free Co-based LDH catalysts.

Table 4-4. Performance comparison of the NiFe-9 electrode with NiCo-LDH-3D Ni-3 from the previous study [316].

Performance Metric	NiCo-LDH-3D Ni-3	NiFe-9
Overpotential at 10 mA cm ⁻²	240 mV	218 mV
Overpotential at 250 mA cm ⁻²	340 mV	239 mV
Tafel slope	40 mV/decade	27 mV/ decade
Cathodic charge	1600 mC cm ⁻²	960 mC cm ⁻²

4.6 Conclusion

In summary, our study comprehensively explored a range of electrodeposition current densities and their impact on the OER performance of the deposited state-of-the-art NiFe LDH catalyst. Our goal was to identify the optimal chemical composition and structure, aiming for the highest catalytic activity. To address the low conductivity of these catalysts, we enhanced their synthesis on a superaerophobic 3D Ni support. During our study, we observed the inevitable deposition of less active FeO_xH_y alongside the NiFe LDH, which represents one of the limitations in achieving a single-phase deposition of NiFe LDH, partially obstructing the NiFe LDH structure. The stability measurements revealed the electrochemical dissolution of FeO_xH_y, leading to the complete exposure of NiFe LDH and subsequent enhancement in activity. Recognizing the significance of our electrocatalyst calibration technique, we introduced and demonstrated a novel strategy for depositing and optimizing uniform NiFe LDH, ultimately achieving high-performance water splitting. STEM-EDX graphs provided supporting evidence, showing that the NiFe electrode, as initially deposited, had FeO_xH_y patches covering the NiFe LDH nanosheets. Following optimization strategy, these patches were successfully removed. As a result of resolving the blocking effect of FeO_xH_y, the best-performing NiFe-9 electrocatalyst achieved an exceptional overpotential of 227 mV at 250 mA cm⁻². Given the urgent need for a synthesis technique capable of producing a single-phase, active NiFe LDH on a large scale for practical applications, our applied electrocatalyst preparation technique, derived from electrocatalyst calibration, holds promise for electrochemical energy storage and conversion.

5 HIGH-PERFORMANCE POROUS 3D Ni SKELETON ELECTRODES FOR THE OXYGEN EVOLUTION REACTION

5.1 Abstract

A key component of green hydrogen production technologies is the fabrication of large-scale porous transport layer (PTL) for use in anion electrolyte membrane water electrolyzers (AEMWEs). One strategy to achieve that goal is to manufacture Ni-based 3D electrode skeletons that can be further catalyzed to achieve high current densities at low overpotential. In the present work, shock-wave induced spray (SWIS) and cold spray (CS) deposition techniques were used to prepare 20 cm² Ni-based electrode skeletons. Under our experimental conditions, the porosity of coatings prepared using the SWIS deposition system and Ni powders of different particle sizes (D₅₀ = 32 and 75 μm) never exceeded 28%. Higher porosity could only be achieved using the CS deposition system and a spheroidal Ni-Al powder, whose particles consist of an aluminum core encapsulated in a nickel shell. After Al leaching in alkaline solution, the resulting electrodes show good mechanical and structural integrity, with porosity up to 41%. The electrochemical active surface area of the most porous electrodes is a factor of 2100 larger than a Ni plate, and it has superaerophobic properties, with a captive air bubble contact angle of 151°. After one hour of electrolysis, the overpotential at 100 mA cm⁻² of the most active soft leached Ni-Al cold spray deposited electrode was 330mV, compared to 380 mV for a Ni foam electrode.

5.2 Introduction

The importance of hydrogen in meeting the massive energy demand of our modern society is undeniable, particularly since the choice of hydrogen as an energy carrier is closely related to environmental preservation. Hydrogen fuel produced by water electrolysis and using renewable energy sources is the ideal replacement for fossil fuels and non-renewable energy sources [351, 352, 353]. Proton exchange membrane water electrolysis (PEMWE) is the preferred means of producing hydrogen from a renewable energy source, but in recent years Anion Exchange Membrane Water Electrolysis (AEMWE) has attracted growing interest, although it is still at an early stage of development [51, 354].

The AEMWE's membrane has a lower ionic conductivity than its cationic counterpart, which results in larger ohmic loss. The electrical resistance between the Porous Transport Layer (PTL) and the Membrane Electrode Assembly (MEA) also contributes to this ohmic loss. In the water splitting reaction, the kinetic of the oxygen evolution reaction (OER) is slower than the kinetic of the hydrogen evolution reaction (HER), resulting in a greater activation loss at the anode than at the cathode [178, 355]. Consequently, most

previous studies have focused on improving the conductivity of anion exchange membranes and developing more active anodic electrocatalysts to overcome voltage loss in AEMWE [51].

The PTL is also an essential component of AEMWE. The PTL connects electrically the MEAs and the bipolar plates, transports water molecules to the reaction sites, and allows gas products (O_2 and H_2) to escape the catalyst layer [43, 51, 57]. PTL must be made from an electrically conductive material to transport electrons to the electrocatalytic sites [43]. In addition, the porous structure of the PTL is crucial for supplying reactants to the catalyst layer and removing gas products from the catalytic sites [356]. At high current densities, gas bubble formation and accumulation can block the porous structure preventing the electrolyte from reaching the active sites. This results in a large ohmic drop and contributes to the mass transport overpotential. It is therefore crucial to design porous PTL with optimized porosity, pore size and pore connectivity to lower the mass transfer resistance [51]. Increasing the PTL's porosity should enable rapid bubble removal and minimize ohmic and diffusion losses [356, 357, 358]. Yet, it is essential to maintain an optimum gas/liquid/solid three-phase interface to maximize catalyst utilization [359, 360] since the PTL serves as a substrate for the catalytic layer in the preparation of AEMWE electrode [361, 362].

Nickel foam has gained increasing attention as a possible anode PTL for improving AEMWE performance and durability. In addition to its abundance and cost-effectiveness, nickel is highly stable in alkaline environments and is a good electrical conductor [43, 356]. Ni foams are produced by coating metallic Ni on reticulated organic foams through various deposition techniques, most commonly electrodeposition and chemical vapor deposition (CVD). The pore size of the polymer foam template determines the pore size of the resulting Ni foam. Stretching of the polymer during the initial phases of metallization can result in the introduction of anisotropic properties in the resulting product [363]. Once Ni is deposited on the reticulated organic foam, a high temperature treatment in a controlled environment is applied to remove the organic foam [364, 365], yielding a highly porous Ni foam electrode. However, the manufacture of Ni foams involves many steps [366], and it would be desirable to simplify the manufacturing process while sacrificing nothing in terms of the properties of the resulting electrode.

In this work, this limitation will be addressed by exploiting green additive manufacturing techniques, namely Cold Spray (CS) [145] and Shock-wave Induced Spray (SWIS) [141], to produce 3D porous Ni structures. Both CS and SWIS are solid-state deposition techniques that rely on the kinetic energy of the powder particles to form a coating. In CS, powder particles are accelerated in a convergent-divergent nozzle by a heated compressed gas (commonly helium, nitrogen or air), while in SWIS a moving shock-wave, which is generated by the opening and closing of a valve, is used to accelerate the powder particles. In general, the operating parameters in CS result in higher particle velocities but lower particle temperature compared to the SWIS technique [137, 367]. As a result, powder particles go through a higher degree of

deformation in CS than in SWIS, and as such CS coatings are usually denser than SWIS coatings, and a judicious choice of the spray parameters result in coatings with different porosity. To date, a variety of materials have been successfully deposited with both techniques, including metals, cermets, ceramics and polymers [137, 367, 368].

Aghasibeig *et al.* [140] used cold spray to produce low porosity Ni electrodes for hydrogen production and their electrocatalytic activity was shown to be dependent on the spray parameters. No similar references for the production of nickel coatings with SWIS could be found in the open literature. Therefore, in this study, the first part focuses on fabricating large-scale porous Ni-based skeletons as efficient electrocatalysts for OER via SWIS.

Selective leaching /chemical dealloying is one of the important low-cost synthesis processes to obtain highly porous 3D electrodes [118]. Upon leaching, the less noble metal will be chemically or electrochemically dissolved in either an acid or base leaving behind a very porous structure [238, 239]. By doing so, the real surface area will increase, which is essential for optimal catalyst utilization and lowering the overpotentials for the desired gas evolution reaction. Jiang *et al.* [369] prepared porous electrodes using cold spray from blended Ni and Al powders. An increase in the active surface area was reported upon leaching of aluminum. Accordingly, the second objective of this study is to deposit self-supported large-scale porous Ni coatings with CS Ni-Al particles, followed by Al leaching. The impact of several leaching treatments on the porosity and electrochemically active surface area (ECSA) of the coatings were investigated. The electrocatalytic activity of these electrodes for the OER were assessed in alkaline media. The microstructure and electrocatalytic activity of Ni-Al coatings were compared with Ni coatings produced by SWIS, and the effectiveness of each methodology in achieving maximum porosity, ECSA and catalytic activity was examined. These preparation techniques could open up exciting opportunities for the fabrication of new large-scale self-supported electrodes in AEMWE cells.

5.3 Experimental Section

5.3.1 Powders

Ni powders were purchased from Praxair Surface Technologies (Indianapolis, IN, USA). Two particle size distributions (“coarse” and “fine”) were used. Fine Ni powder (Praxair Ni-101, 99.00% minimum Ni) had a D50 of 34 μm , while the coarse powder (Praxair Ni-969, 99.00% minimum Ni) had a D50 of 75 μm . Both Ni powders were prepared by water atomization and display an angular morphology. The Ni-Al powder (Metco 404NS, D50 = 86 μm , 58 wt.% Al and 42 wt.% Ni) was purchased from Oerlikon Metco (Westbury, NY, USA), and consisted of irregular spheroidal particles made of an aluminum core

encapsulated in a nickel shell. The particle size distribution of the powder was measured using laser diffraction particle size analyzer (LS320, Beckman Coulter, Miami, FL, USA).

5.3.2 Substrates

Deposition was performed on mild steel (76.2 mm × 38.1 mm × 0.3 mm thick) (76.2 mm × 76.2 mm × 6.5 mm thick) substrates. In some cases, Ni plates (Alfa Aesar, 99.5% (metal basis), 1 cm × 1 cm × 0.1 cm) and commercial Ni foams (*Incofoam*TM, INCO Limited) 99.9% (metal basis) were also used. Some physical characteristics of the Ni foams used in the present study are given in Table 5-1. In order to remove surface oxides, the Ni foams were immersed in concentrated HCl solution (37 wt. %) and sonicated for 3 minutes. Afterwards, they were rinsed thoroughly with de-ionized water and ethanol.

Table 5-1 Characteristic of Ni foams.

Thickness (mm)	Specific surface area (m ² /g)	Porosity (%)	Dimensions (cm ³)
1.7	500	94.0	1 × 1 × 0.17
2.5	900	92.6	1 × 1 × 0.25
3	1375	91.5	1 × 1 × 0.30

5.3.3 Deposition of Ni coatings by the SWIS deposition technique

Ni coatings were prepared using the Shock-Wave Induced Spray (SWIS) deposition system supplied by Centerline Ltd (Windsor, ON, Canada). The nozzle consists of a stainless steel tube (650 mm long with 5 mm internal diameter) connected to a divergent stainless steel tube coated with Inconel (5 mm inlet diameter and 6 mm outlet diameter; 120 mm long). A series of coatings were prepared by varying the deposition parameters and the optimized spray parameters are given in Table 5-2. Nitrogen gas was used as the processing gas.

Table 5-2 Parameters used for the deposition of Ni coatings on mild steel substrates using the SWIS system.

	SN1	SN2
Powder	Coarse Ni powder Ni D50 75 μ m	Fine Ni powder Ni D50 32 μ m
Substrate	Mild steel	Mild steel
Gas nature	N ₂	N ₂
Gas temperature (°C)	800	600
Gas pressure (psi)	700	600
Valve frequency (Hz)	30	30
Stand-off distance (mm)	20	20
Powder feeder wheel speed (rpm)	1	1
Traverse speed (mm/s)	5	10
Step size (mm)	1	2
Number of passes	1	2
Coating thickness (mm)	1.5	2.0

5.3.4 Deposition of Ni-Al coatings by the Cold Spray technique

Ni-Al coatings were prepared by the Cold Spray (CS) deposition technique (Kinetiks 4000 from CGT-GmbH) with a SiC nozzle. Nitrogen gas was used as the processing gas. Coatings were deposited on mild steel substrates that were cleaned with ethanol prior to spraying. Ni-Al coatings were prepared by applying the optimized deposition parameters listed in Table 5-3.

Table 5-3 Spray parameters for the production of Ni-Al coating by the CS technique.

	SN3
Powder	Coarse Ni-Al powder Ni-Al D50 86 μm
Substrate	Mild steel
Gas nature	N ₂
Gas temperature (°C)	600
Gas pressure (bar)	35
Stand-off distance (mm)	20
Powder feeder wheel speed (rpm)	1
Traverse speed (mm/s)	300
Step size (mm)	1
Number of passes	10
Coating thickness (mm)	1.1

5.3.5 Leaching treatments of Ni-Al coatings

Three different leaching treatments were performed on Ni-Al coatings to increase the porosity. In the first treatment (denoted "soft leaching"), Al dissolution was performed for 1h in stirred 6M NaOH (Fisher Chemical, Reagent grade $\geq 98\%$ (metal basis)) at 70-80°C. In the second treatment, denoted "hard leaching", Al dissolution was performed for 1h in stirred boiling 12M NaOH. Finally, in the last treatment denoted as "severe-leaching", Al dissolution was performed for 4 h in boiling 12M NaOH + 4 h in boiling 6M NaOH. In some cases, the substrate side of the sample was (partially) immersed in 0.5 M H₂SO₄ for

150 minutes under stirring and boiling conditions to detach the coating from the substrate. Then, de-ionized water was used to wash the detached coating in an ultrasonic bath for 30 minutes.

5.3.6 Physical characterization

The coatings (1 cm × 1 cm) were mounted in cold-setting resin. Then, they were cross-sectioned and polished. They were analyzed at a magnification of 100X using an Olympus optical microscope equipped with automated stitched image capture (Olympus stream motion 2.3.2). The porosity of coatings was determined using the image J software based on a minimum of 10 measurements on the same image. Top view and cross section scanning electron microscopy (SEM) micrographs were acquired using a TESCAN-VEGA3 scanning electron microscope (SEM) equipped with a Bruker XFlash 6-10 energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) detector. The crystallographic structure of the coatings was examined by X-ray diffraction (XRD, Panalytical X-Pert PRO MRD), using a Cu K α radiation (averaged $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). XRD data were obtained from $2\theta = 30$ to 100° , with a step size of 0.02° and a counting time of 0.5 s per step.

Static water drop and air bubble contact angle measurements were performed to evaluate the aerophobicity/hydrophilicity of the electrodes. The volume of the water drop was 5 μL and the volume of the air bubble was also 5 μL . A Panasonic CCD camera (model GP-MF552) was used to capture images of water drops and air bubble in contact with the surfaces. Contact angles were measured with Image J software using the Drop snake plugin. Three measurements were conducted on each sample, and the average value of contact angle was reported.

5.3.7 Electrochemical characterization

For the electrochemical tests, the samples were assembled so that only 1 cm^2 of the coating was exposed to the electrolyte (the back and edges of the substrate that are not coated were not exposed to the electrolyte). A Pt mesh was used as counter electrode with a Saturated Calomel Electrode (SCE) as reference electrode. The working and auxiliary electrodes were placed 0.5 cm apart. The measurements were conducted at room temperature in 1 M KOH (High purity, Fisher Chemical, ACS Reagent grade, 99.99% (metal basis)) in a standard three-electrode glass cell using a Solartron 1287 potentiostat. Prior to each experiment, the electrolyte was deaerated by bubbling Ar (Air Liquid, 99.999%) for 15 minutes. An Ar flow blanket was kept over the electrolyte during the measurements. All the reported potentials were referred to the RHE scale, using the following equation.

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{measured}} + E_{\text{SCE}} + 0.059 * \text{pH} \quad \text{Equation 5.1}$$

The open-circuit potential (OCP) was recorded for 15 minutes and then cyclic voltammograms (CVs) at a scan rate of 50 mV s^{-1} were recorded within the potential range of 0.39 to 1.84 V (*vs* RHE) until a

steady-state was reached. Afterward, the last CV curves were obtained in the same potential range at a scan rate of 5 mV s^{-1} . Following the CV measurements, the oxygen evolution reaction (OER) overpotential was evaluated at 10 mA cm^{-2} , η_{10} , and then at 100 mA cm^{-2} , η_{100} for 1 hour at room temperature in 1 M KOH. The uncompensated resistance was measured through Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

5.4 Results and Discussion

5.4.1 Ni Coatings prepared by the SWIS deposition technique

The particle size distribution of Ni powders used is given in Figure 1-5. The fine Ni powder displayed a D50 of $34 \mu\text{m}$, while the coarse Ni powder displayed a D50 of $75 \mu\text{m}$. Figure 5-2 shows SEM micrographs of fine and coarse Ni powders. Both powders were made of non-equiaxed particles with similar morphology. These two powders were used to prepare SN1 and SN2 coatings, and the deposition conditions were summarized in Table 5-4. A photo of a typical coating (SN2) is shown in Figure 5-3.

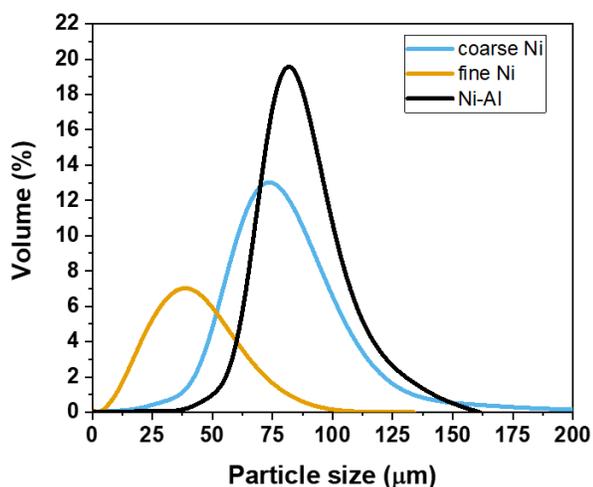


Figure 5-1 Particle size distribution of Ni-Al and Ni powders used for the preparation of coatings.

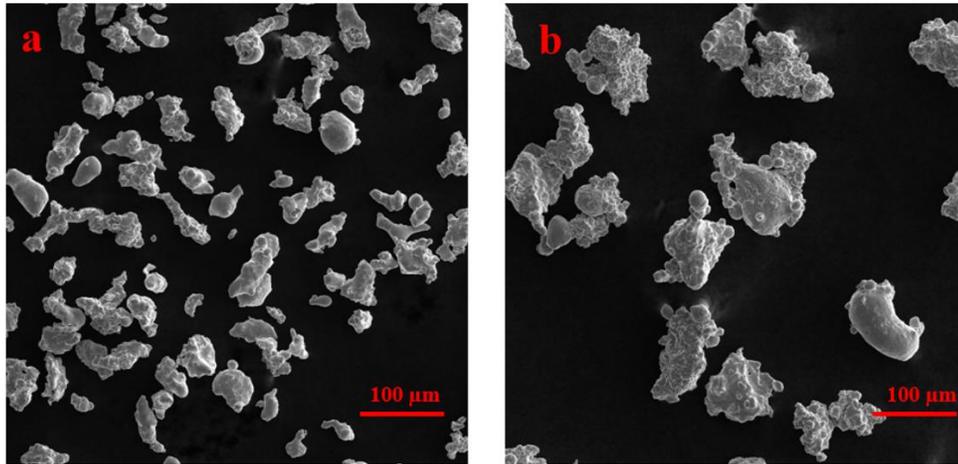


Figure 5-2 SEM micrographs of a) fine Ni powder with $D_{50} = 34 \mu\text{m}$ and b) coarse Ni powder with $D_{50} = 75 \mu\text{m}$.

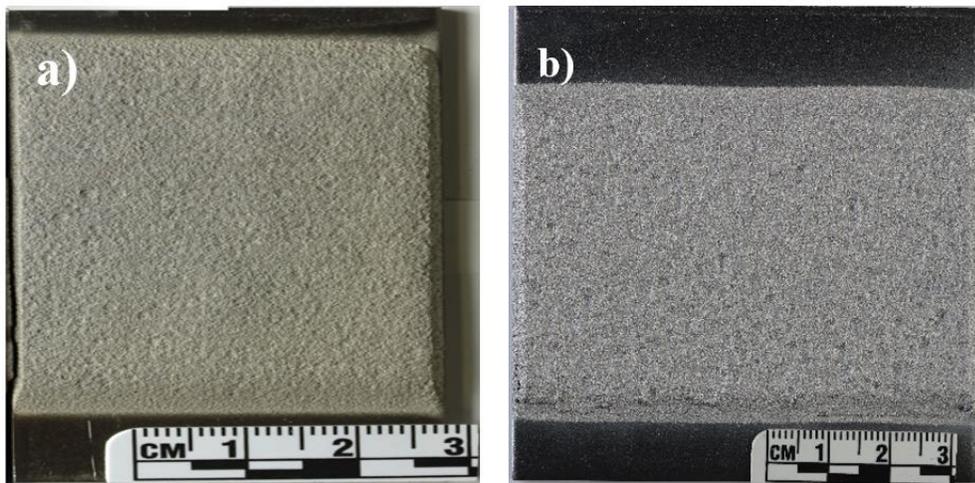


Figure 5-3 Optical microscopy images of a) Ni coating (SN2) and b) Ni-Al coating (SN3).

The cross-sectional SEM micrographs of SN1 and SN2 coatings are shown in Figure 5-4. Using the coarse Ni powder, adherent Ni SN1 coatings were obtained on mild steel substrates. As seen in Figure 5-4a, an almost continuous coating/substrate interface was observed, with very few voids, inclusions, or pores, consistent with the fact that SN1 coatings were strongly adherent to the mild steel substrate. In contrast, all Ni coatings prepared with the fine Ni powder failed to give a coating that adheres strongly to the mild steel substrate. SEM micrographs of a freestanding SN2 deposit is shown in Figure 5-4f. The delaminated side of the freestanding SN2 deposit is rougher than the SN1 coating/substrate interface, with a very irregular and discontinuous morphology (compare SEM micrographs 5.4b and 5.4c with 5.4g and 5.4h). This could explain the poorer adhesion of the coating to the substrate, which may be related to the fact that the gas temperature was lower for the SN2 coating than SN1 (600 instead of 800 °C), leading lower particle temperature and a reduction in particle velocity.

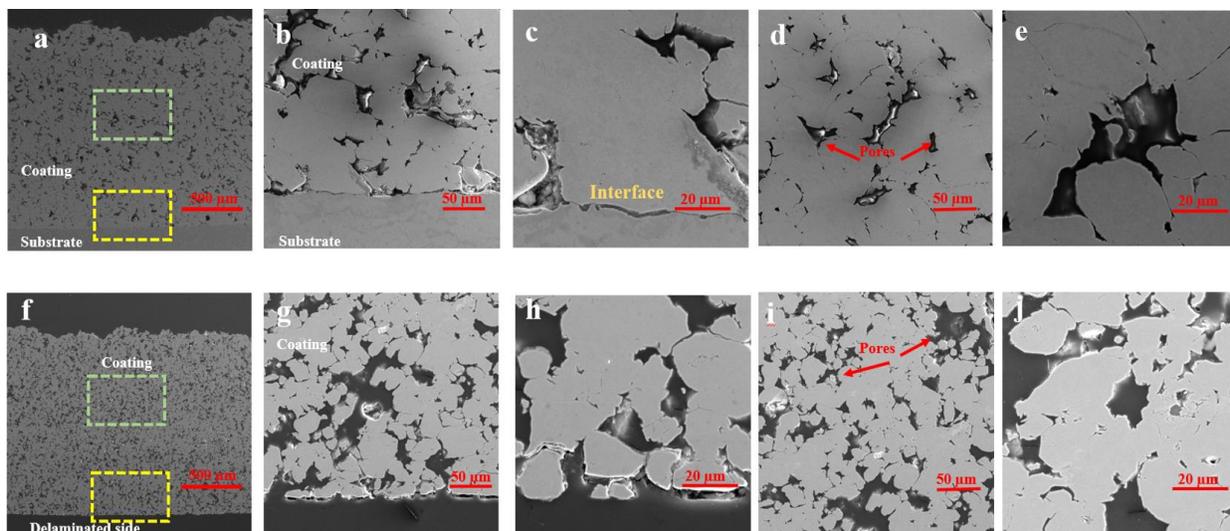


Figure 5-4 Cross-section SEM micrographs of Ni coatings prepared by SWIS. In (a-e) SN1 coating and (f-j) SN2 coating. (b-c) and (g-h) are high-magnification micrographs close to the substrate/coating interface (yellow square), and (d-e) and (i-j) are micrographs in the bulk of the coating (green square).

As shown in Figure 5-4, pores are present in both deposits, with fewer and smaller pores in SN1 than in SN2, as evidenced by a comparison of Figure 5-4b and 5-4g. These observations were confirmed by porosity measurements showing that the porosity of SN1 is 12% compared to 28% for SN2.

Table 5-4 Porosity of as deposited coatings prepared by the SWIS and CS techniques.

Coating	Powder	Deposition technique	Substrate	Porosity (%)
SN1	Ni D50 = 75 μm	SWIS	Mild steel	12 ± 2
SN2	Ni D50 = 32 μm	SWIS	Mild steel	28 ± 2
SN3	Ni-Al D50 = 86 μm	CS	Mild steel	3 ± 1

Figure 5-5 shows top view SEM micrographs of SN1 and SN2 coatings with three different magnifications. SN1 coatings is made of a collection of particles with ill-defined boundaries, suggesting

that deformation of the Ni particles has occurred during deposition. In contrast, particles with sharp edges and well-defined boundaries were observed in SN2 coatings. These particles are reminiscent of those of the deposited powder (see Figure 5-2), suggesting that deformation of Ni particles had not occurred to a large extent in SN2 coatings due to the lower gas temperature. This leads to poor mechanical interlocking between the coating and the substrate and its delamination from the substrate. The spraying parameters, such as the carrier gas temperature, the gas pressure and the particle size, have a significant impact on the porosity of cold-sprayed Ni and Ni-based coatings [370, 371, 372, 373].

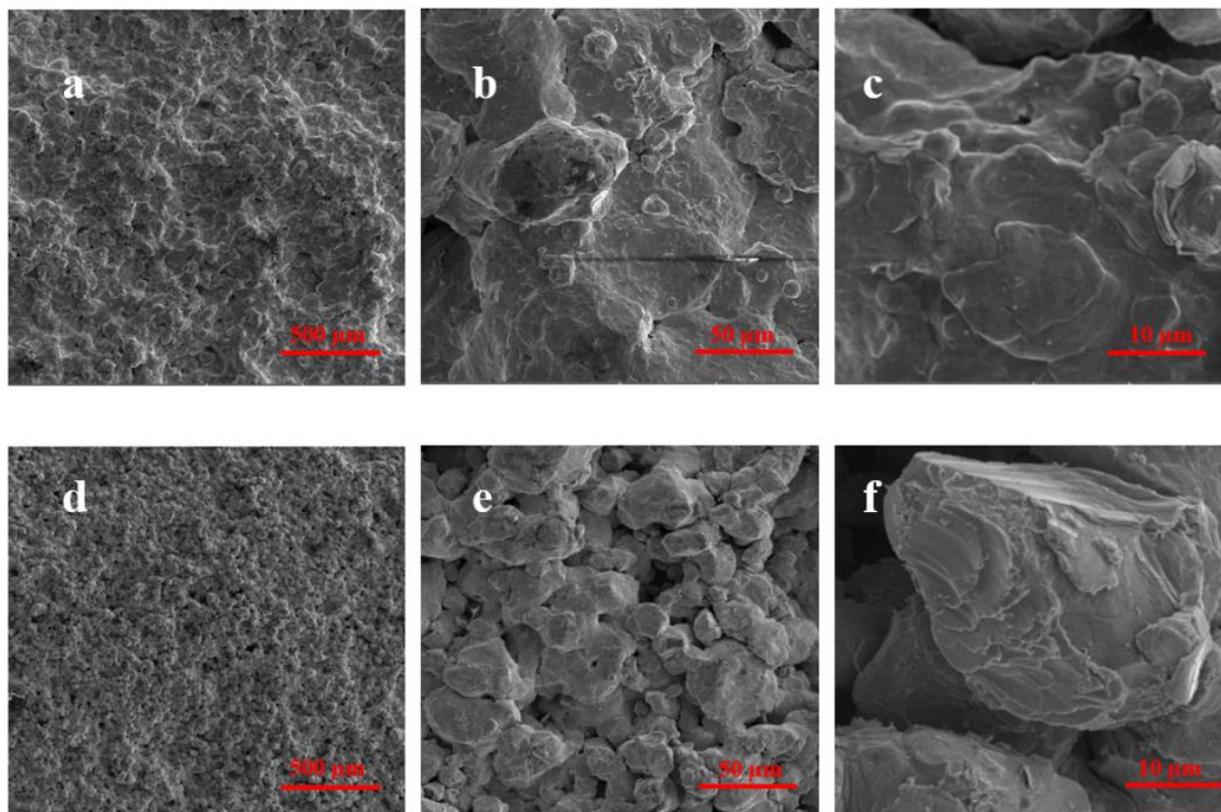


Figure 5-5 Top view SEM micrographs of Ni coatings prepared by SWIS. In (a-c) SN1 coating and (d-f) SN2 coating.

Figure 5-6 shows the XRD pattern of SN2 coating, which showed only one series of peaks assigned to metallic Ni, with no evidence of other diffraction peaks. Ni particles were not oxidized to any great extent during spraying and nickel oxide, if present, is below the detection limit. Similar XRD patterns (not shown) were obtained for SN1 coatings.

The maximum coating porosity obtained using the SWIS deposition technique and pure Ni powder did not exceed 28%. In order to further increase the contact area between the electrode and the electrolyte, and to expose a maximum of electrocatalytic sites, it is essential to maximize the interconnected porosity while ensuring that the adhesion between the particles making the coating is such as to confer mechanical

stability to the electrode under gas evolving conditions. Therefore, Ni-Al coatings were prepared so that aluminium could be subsequently leached to increase the porosity while ensuring the mechanical integrity of the electrode.

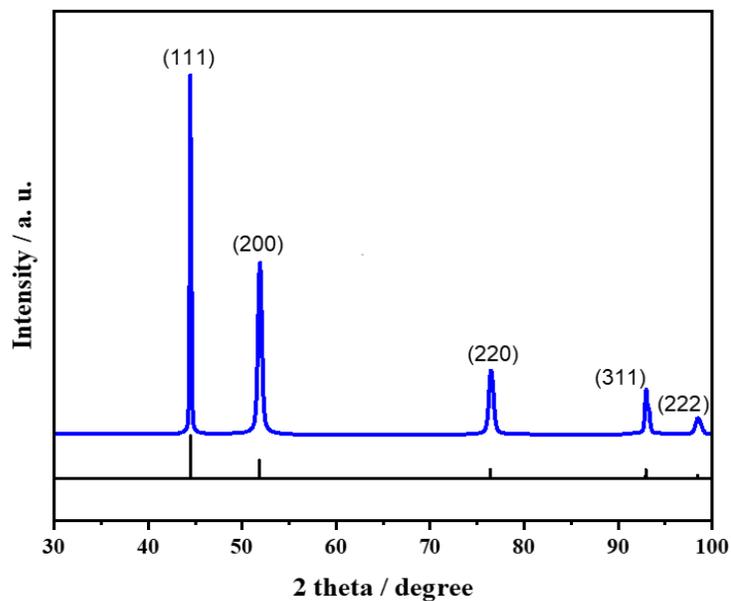


Figure 5-6 X-ray diffraction pattern of SN2 coating. The XRD pattern of Metallic Ni (JCPDS 00-004-0850) is shown at the bottom.

5.4.2 Ni-Al coatings deposited by cold spray

The particle size distribution of Ni-Al powders was shown in Figure 5-1. The Ni-Al particle has a $D_{50} = 86 \mu\text{m}$. Figure 5-7 shows the SEM micrographs of Ni-Al powders. Each particle is made of a central core of Al surrounded by a shell of Ni (Figure 5-8). Most Ni-Al particles have an irregular spherical shape, and some larger particles consist of an agglomeration of smaller Ni-Al particles (Figure 5-7c).

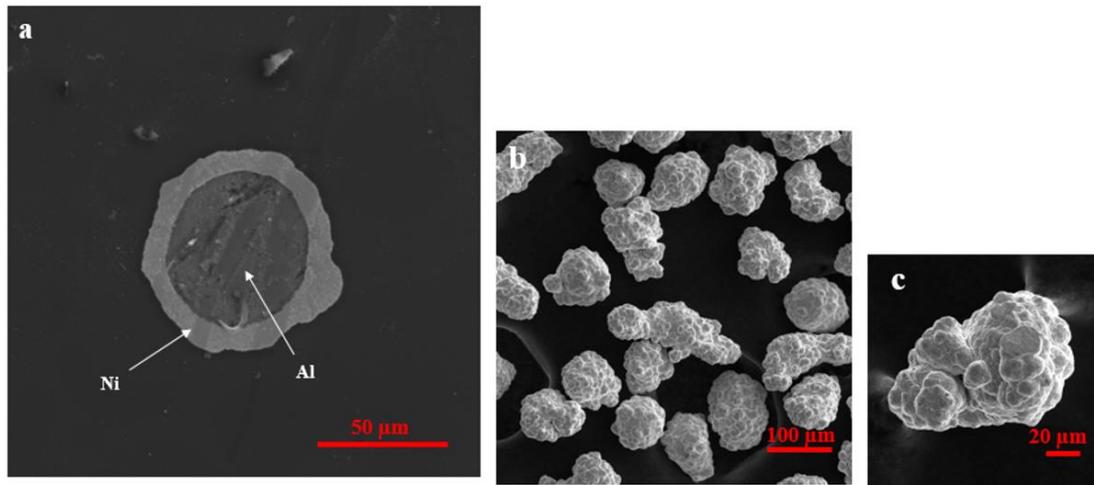


Figure 5-7 In (a) cross-section SEM image of a single Ni-Al powder. In (b and c), SEM micrographs of Ni-Al powder.

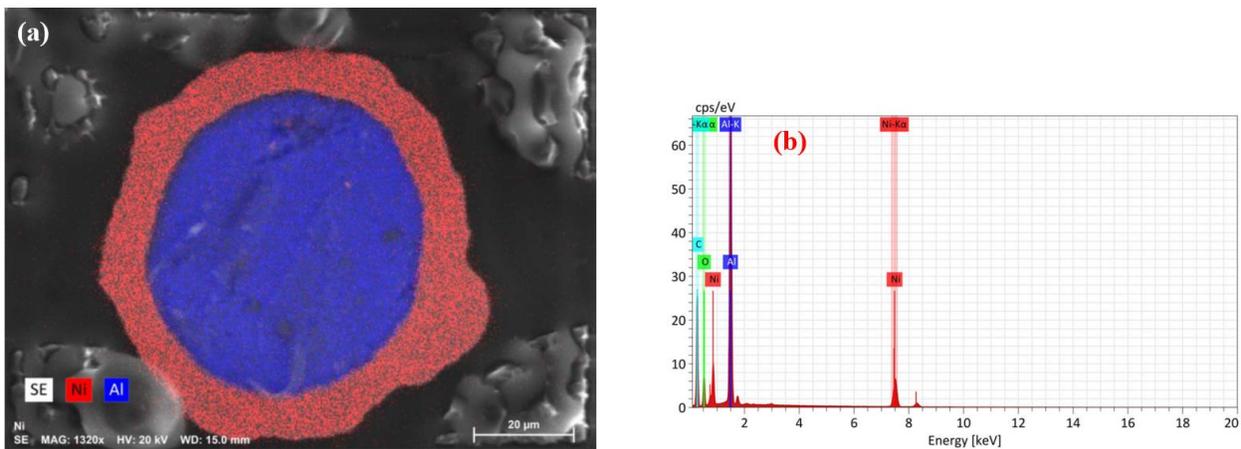


Figure 5-8 EDS elemental mapping (a) and spectra (b) of a single NiAl powder particle.

In a first attempt, Ni-Al coatings were sprayed using the SWIS technique. Several combinations of deposition parameters were tested but the deposition efficiency was always in the low 10% value, even at highest gas temperature and pressure used. This is largely due to the particle size and large particle size distribution of the powder, leading to lower particle temperature and velocities, preventing successful deposition. As a result, the deposition method was changed to cold spray.

Photo of a typical coating prepared from Ni-Al powders using the cold spray (CS) technique was shown in Figure 5-3. The cross-section SEM micrographs of CS Ni-Al coatings deposited on mild steel substrates were shown in Figure 5-9. The interface between the SN3 coating and the substrate was continuous, with no sign of porosity and /or voids, suggesting the adherence of the SN3 coatings on the mild steel substrates was very good. The SN3 coatings were made of deformed Ni-Al particles that are assembled into an interlaced ribbon like structure made of Ni (light grey) and Al (dark grey) phases. The coatings showed almost no porosity. This was confirmed with the porosity measurements shown in Table

5-4, where the porosity of SN3 coatings was only a few percent. The reduced porosity of Ni-Al coatings prepared by the CS deposition technique is the result of a combination of factors, *i.e.* particle temperature and particle velocity, that contributed to induce particle deformation and peening between the different passes.

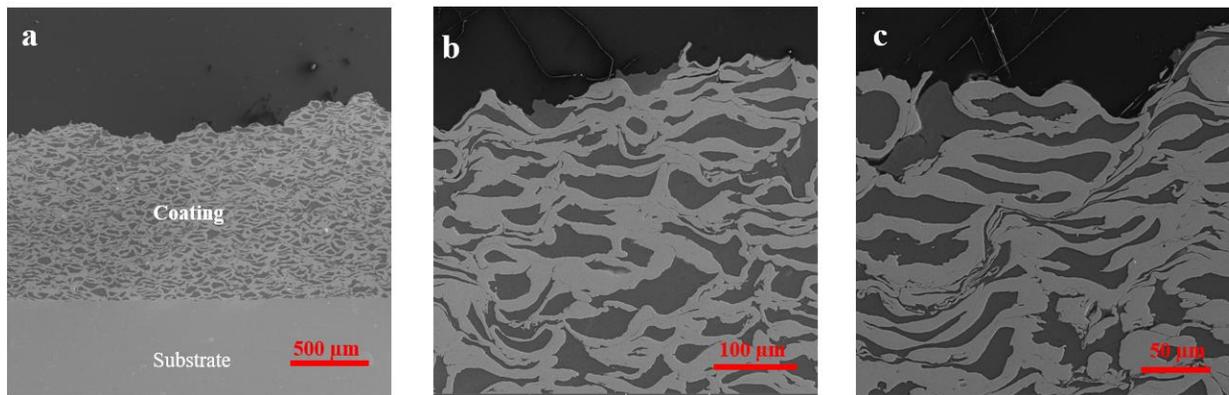
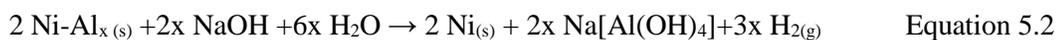


Figure 5-9 Cross-section SEM micrographs of SN3 coating at different magnifications.

Due to the negligible porosity of as-deposited Ni-Al coatings, they were subjected to a leaching treatment in an alkaline solution to increase their porosity by leaching out aluminum. Leaching of Al was performed in concentrated sodium hydroxide solutions. The leaching reaction can be written as follow [238, 374]:



Leaching is a liquid-solid reaction, in which the liquid hydroxide first diffuses through the surface of the solid, then penetrates and diffuses throughout the coating, causing the reaction of sodium hydroxide with aluminum to form hydrogen and sodium aluminate. In an attempt to leach an optimal amount of Al and to maximize the porosity of Ni-Al coatings, three different leaching conditions, described in the experimental section, were examined.

Figure 5-10 shows the x-ray patterns of Ni-Al powders and SN3 coating before and after the leaching treatment. The XRD pattern of the Ni-Al powder shows two sets of peaks that were assigned to metallic Ni and metallic Al. This is consistent with SEM micrograph of the Ni-Al powder showing it is composed of an Al core surrounded by a Ni shell. The XRD pattern of the Ni-Al deposit prepared by CS does not differ much from that of the starting powder. No extra peaks were observed that would indicate that extensive oxidation of Ni or Al or no intermetallic formation had occurred during deposition. Upon leaching, the Al diffraction peaks are no longer observed in the XRD pattern, indicating that dissolution of Al from the outer most 10-30 μm thickness layer of the deposit, which corresponds to the layer probed by XRD, is complete.

These observations are consistent with the EDX measurements depicted in Figure 5-11, showing there is almost no Al present in the top view SEM micrograph after leaching.

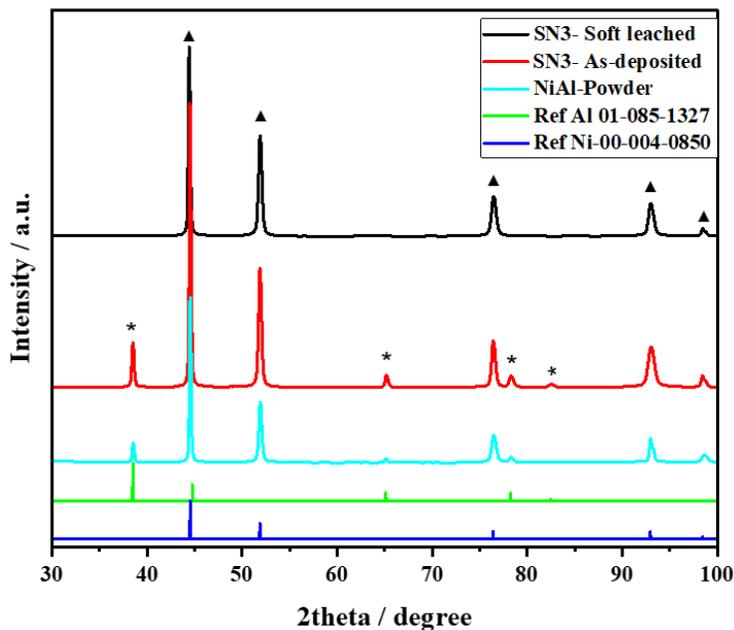


Figure 5-10 X-ray diffraction pattern of Ni-Al powder, non-leached SN4 and soft-leached SN3 coating. The stars are for Al, while the filled triangles are for Ni.

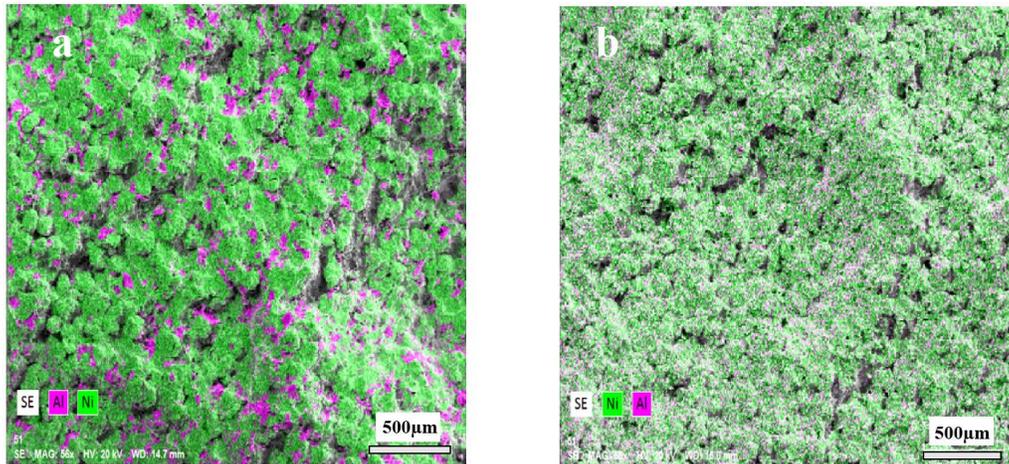


Figure 5-11 Elemental mapping of hard-leached SN3 coating a) before leaching, and b) after leaching.

The cross-sectional optical micrographs of Ni-Al coatings after the different leaching treatments are displayed in Figure 5-12. A porous layer is formed at the interface between the coating and the electrolyte. In the case of the severe-leached SN3 coating, this porous layer is present on both sides of the electrode due to the detachment of the coating from the substrate. As shown in Figure 5-12, the porous layer did not extend to the core of the coating where aluminum is still present. In the porous layer, aluminum was not detected to any significant extent through cross-section EDX measurements (data not shown), consistent

with the XRD results (Figure 5-11) and the EDX mapping of the top surface (Figure 5-11). All coatings showed good mechanical stability after leaching.

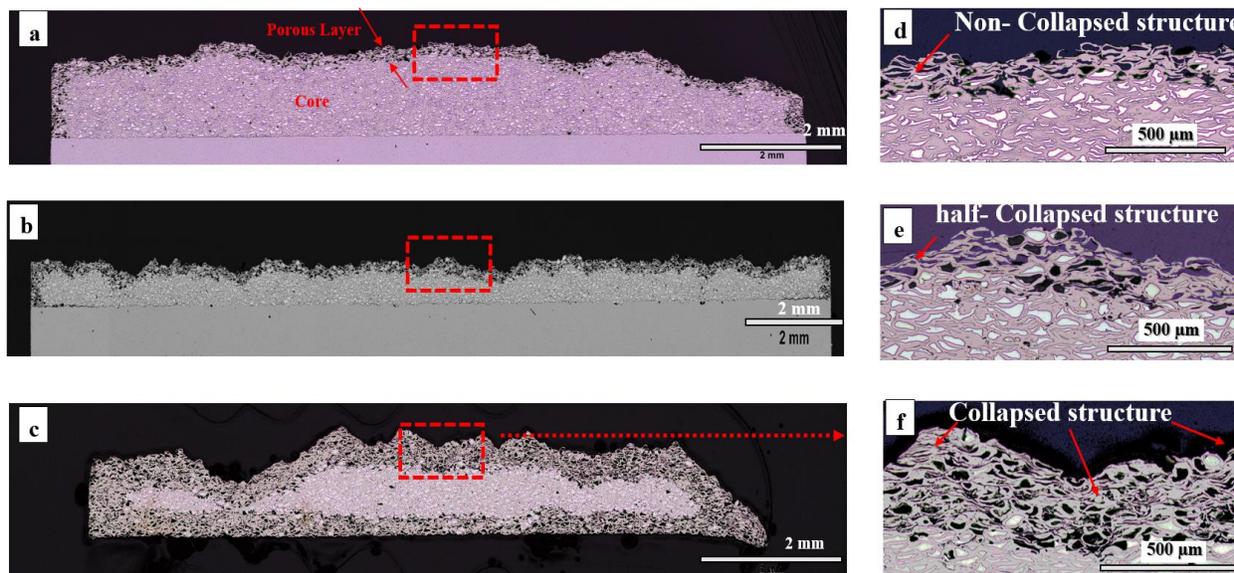


Figure 5-12 Cross-section optical images of (a and d) soft-leached SN3, (b and e) hard-leached SN3, and (c and f) severe-leached SN3 coatings.

The temperature, leaching time and concentration of the alkaline solution used in the leaching process have a significant impact on the structural properties of Ni-Al electrodes [238, 375, 376, 377]. This was verified in the present study, as the thickness of the porous layer increases from 100-200 μm to 400-500 μm as the leaching treatment is more aggressive (see Table 5-5). However, the porosity of the leached section of the coating decreased from 41% to 23% as the aggressiveness of the leaching treatment is increased. Similar results were found elsewhere [238, 378]. The decrease of the porosity with the aggressiveness of the leaching treatment is counterintuitive as one would have expected it to show the opposite trend. This suggested that the Ni structure partially collapsed on itself when aluminum is dissolved. Evidence of collapsed structure are indicated in Figure 5-12. This effect is more important the more aggressive the leaching conditions are. The SEM micrograph of as-received Ni-Al particles (Figure 5-7 and 5.8) clearly showed a continuous shell of 10 μm thick Ni around the Al core. However, examination of the high magnification micrographs of the as-deposited coatings (Figure 5-9a, 5-9b and 5-9c) showed that the Ni-Al particles have lost their rounded shape upon impacting the substrate and appeared as more or less flattened drops (splats). In the coating, we can see that the Ni shell no longer completely covers the aluminum core, allowing the alkaline solution to access and dissolve it, at least partially as the central section of the coating is not affected by the alkaline solution.

Following the leaching procedure, the soft-leached and the hard-leached SN3 coatings were still firmly bound to the substrate. In order to prepare self-supported porous Ni electrodes, the soft-leached and

the hard leached SN3 coatings were immersed in 0.5 M H₂SO₄ for 150 minutes under stirring and boiling conditions. Following that, the mild steel substrate was detached without causing any damage to the coating. The cross-section SEM micrographs of a typical electrode obtained following that procedure is shown in Figure 5-13. The detachment step did not have any effect on the resultant microstructure of the soft-leached SN3 coating.

Table 5-5 Porosity and Pore Size Measurements after leaching of Ni-Al coatings.

SN3 sample	Porosity (Surface) [%]	Thickness of Porous Layer [μm]
soft-leached	41 ± 4	100-200
hard-leached	36 ± 4	200-300
Severe- leached	23 ± 6	400-500

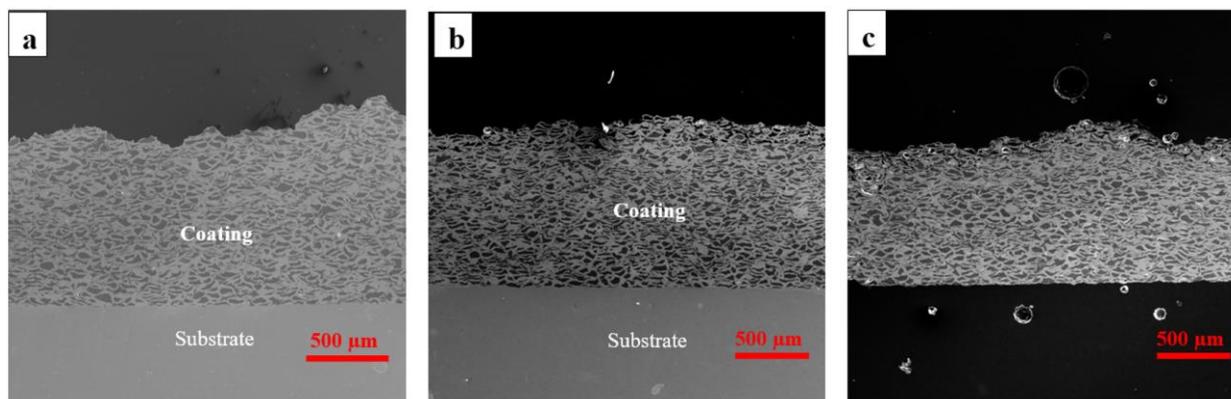


Figure 5-13 Cross-section SEM micrographs of SN3 coating a) as-deposited b) after soft-leaching in NaOH, and c) after immersing the soft-leached SN3 coating in 0.5 H₂SO₄ to remove the substrate.

5.4.3 Hydrophilicity and aerophobicity

The electrocatalytic activity of gas evolving electrodes such as those used to catalyze the oxygen evolution reaction (OER) is influenced by the surface wettability of the electrode [66]. During the OER, the formation and accumulation of O₂ gas bubbles near the electrode surface impairs the contact between the electrolyte and the electrode surface, thereby blocking the accessibility of the reactant to the catalyst active sites. In addition, larger ohmic drop may occur as non-conductive gas layers are formed near the

electrode surface, causing extra resistance [72, 379] One way to circumvent these limitations is to design superaerophobic electrodes [380, 381], which are defined as surfaces exhibiting captive air bubble contact angle larger than 150° . Gas bubbles are more easily removed from electrodes that are superaerophobic, and their superhydrophilic character allows facile electrolyte penetration into the porous structure of the electrode, maximizing the contact surface area between the electrode and the electrolyte.

Captive air bubble and water droplet contact angle measurements were obtained on a few selected substrates (see Figure 5-14). For comparison, the same measurements were done on a Ni plate and 3 mm thick Ni foam. The air bubble contact angle of as-deposited SN3 was 134° . For comparison, the captive air bubble contact angle of the Ni plate was 94° . After leaching, the air bubble contact angle of SN3 coating was increased to 151° . As discussed previously, there is no Al atom left at the surface of the leached SN3 electrode, and the surface compositions of the Ni plate and leached SN3 electrode were identical. Accordingly, the difference in the captive air bubble contact angle between these two substrates must be due to the increased roughness and/or the geometry of the surface features at the contact pinning line of the air bubble and the electrode [46]. In comparison, the air bubble contact angle of the Ni foam substrate was 145° , comparable to leached SN3 electrode.

Water droplet contact angle measurements were performed on the same electrode, and as expected, these measurements mirror the previous ones. Water drop contact angle as small as 20° were measured on leached SN3 electrode, indicating that this electrode was superhydrophilic. The water contact angle of soft-leached SN3 electrodes is smaller than 20° , fully consistent with the captive air bubble contact angle measurements reported above. Therefore, due to their superaerophobic properties, leached SN3 electrodes should promote a decrease in the size of oxygen bubbles, as well as their adhesion strength to the electrode surface, which should diminish the deleterious effect that gas evolution has on electrode performance at higher current densities [252].

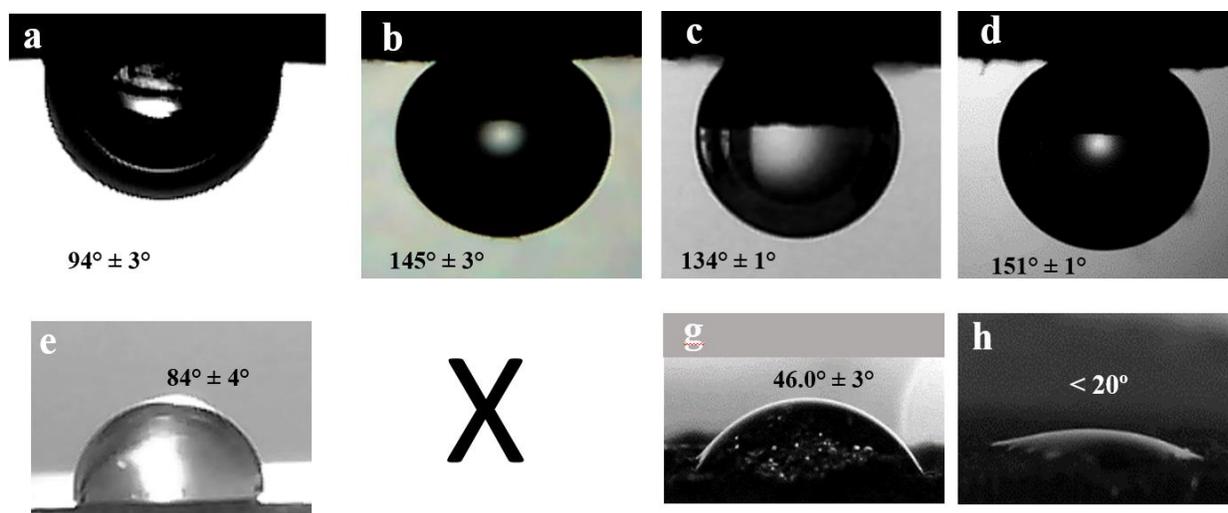
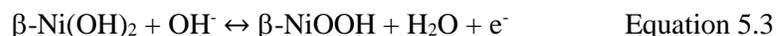


Figure 5-14 Images of a 5 μl captive air bubble (a-d) and 5 μL water droplet (e-h) on Ni plate (a and e); Ni foam with 3 mm thickness (b); as-deposited SN3 (c and g) and soft-leached SN3 (d and h). Since the water drop was completely absorbed into the Ni foam substrate, the water droplet image on that substrate was not shown.

5.4.4 Electrochemical results

Steady-state CVs of a few typical electrodes were recorded in 1M KOH at 5 mV s^{-1} and were shown in Figure 5-15. After cycling at potential larger than *ca.* 0.50 V vs RHE, the redox peaks associated with the reversible Ni/ α -Ni(OH)₂ transition that appears between -0.1V and 0.3 V vs RHE are no longer observed as α -Ni(OH)₂ is converted to β -Ni(OH)₂. So, the CVs of Figure 5-15 are shown in the potential region where only the β -Ni(OH)₂ to β -NiOOH redox transition occurred.

All electrodes exhibit redox peaks at 1.2 - 1.5 V assigned to the reaction in Equation 5.3.



On Ni plate, a pair of reduction/oxidation peak were observed at 1.32/1.37 V vs. RHE, which were associated with the Ni(II)/Ni(III) redox transition [382]. On Ni deposited by the SWIS system (SN1 electrode), these peaks were wider and centered at more positive (1.44 V) and more negative (1.29 V) potential than on Ni plate. Upon closer inspection, these redox peaks appear to be composed of two components each. As seen in Figure 5-15d, these two pairs of redox peaks are reminiscent of what was observed on the Ni foam electrode.

The CVs of as-deposited Ni-Al coatings (Figure 5-15b) show the typical redox features associated with the β -Ni(OH)₂ to β -NiOOH transition. However, these features are superimposed on a constant anodic current (background) of *ca.* 0.0015 A cm⁻². This oxidative current most probably arise from the oxidation of Al atoms present in the as-deposited Ni-Al coatings. This is consistent with the fact that this oxidative current decreased progressively during the series of successive CVs shown in Figure 5-16. Indeed, upon

leaching of Al (Figure 5-15c), this oxidative current is not observed anymore. The CVs of leached Ni-Al electrodes resemble each other except for the intensity of the various features. These differences can be assessed on a quantitative basis by determining the Electrochemically Active Surface Area (ECSA). This was done by measuring the coulombic charge of the main reduction peak (Q_C) associated with the Ni (III)/Ni (II) redox process [317, 383]. The Q_C values were normalized by the thickness of the coating to account for thickness difference that would otherwise unduly affect the Q_C values of porous electrodes. This normalization was not performed for the Ni plate, as this normalization would lead to an underestimation of the Q_C value of the non-porous electrode. The thickness-normalized Q_C values were shown relative to the electrode porosity in Figure 5-17a and 5-17b.

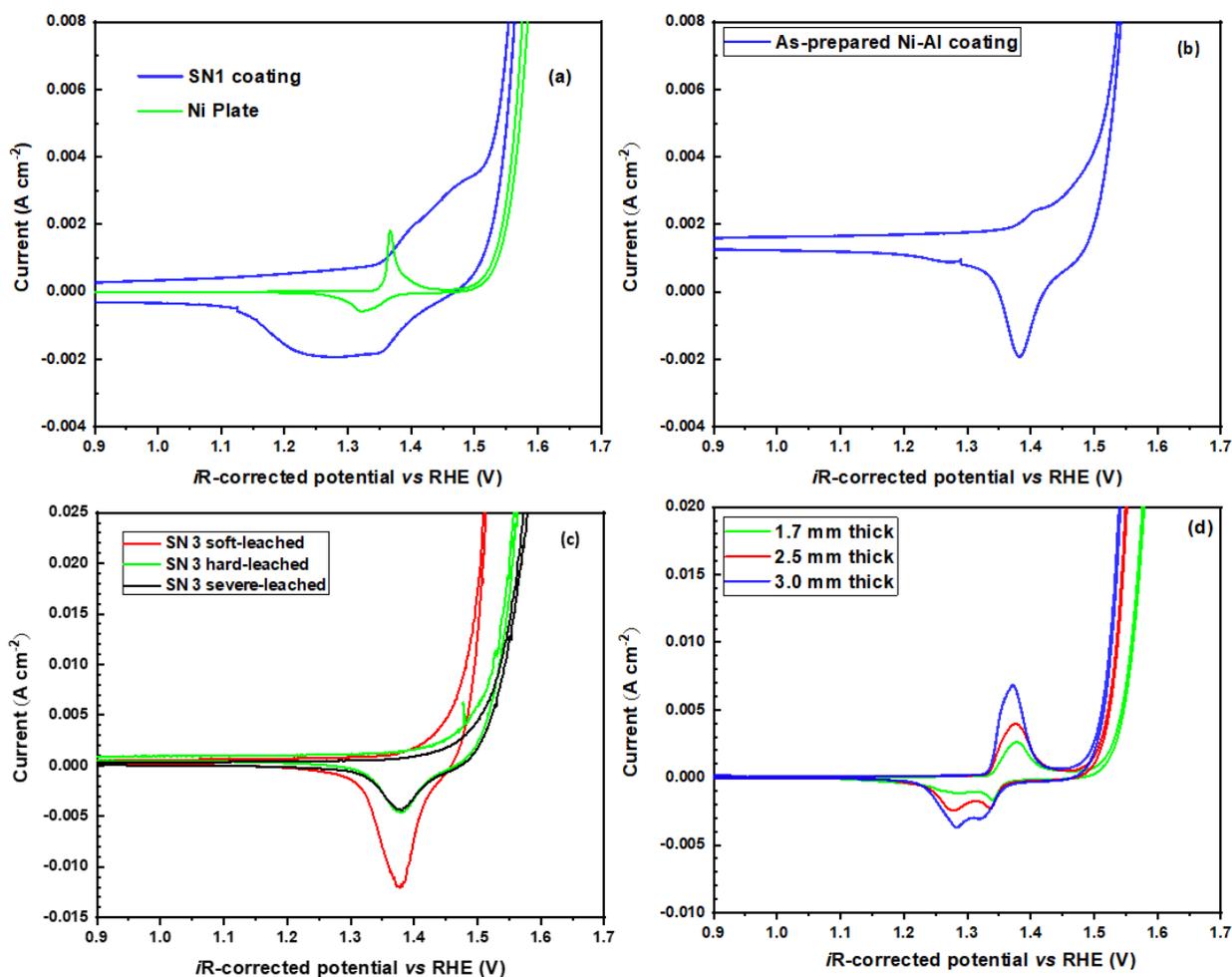


Figure 5-15 Cyclic voltammograms of a) Ni plate and SN1 coating prepared by the SWIS technique, b) as-prepared Ni-Al coating, c) leached Ni-Al coatings, and d) Ni foams. All CVs were recorded in 1 M KOH at 5 mV s⁻¹.

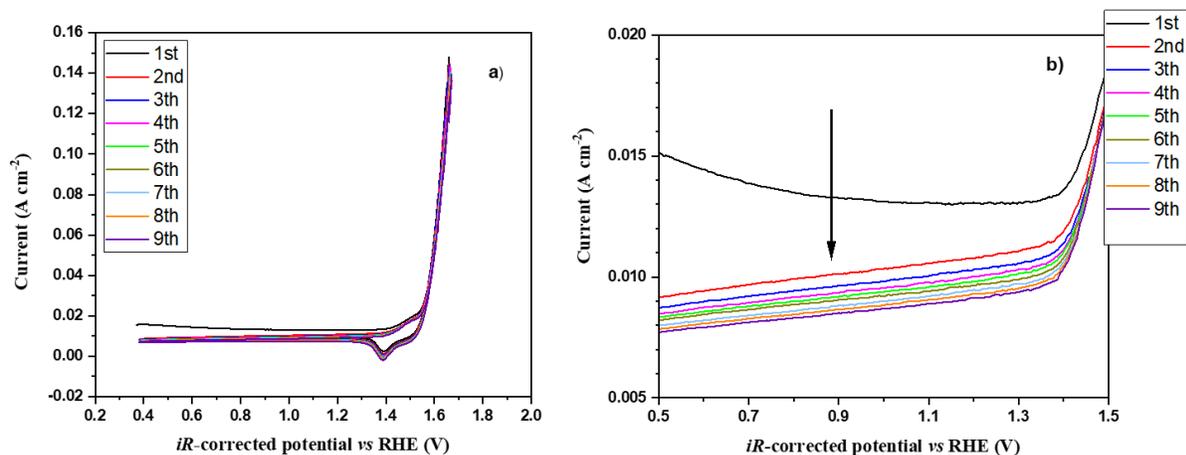


Figure 5-16 Cyclic voltammograms of as-deposited Ni-Al SN3 coating prepared by the CS technique. All CVs were recorded in 1 M KOH at 50 mV s^{-1} . This figure shows the very first 9th CVs that were recorded on an as-deposited Ni-Al coating. In (a), CVs are shown over the full potential range. In (b), the positive sweep of the same CVs is shown in a restricted potential range to emphasize the fact that the oxidative background current is decreasing progressively with the number of scans.

As shown in Figure 5-17a, porous Ni coatings have volume-normalized Q_C in the range of 1000-2000 mC cm^{-3} . The SN2 sample with larger porosity exhibits a larger volume-normalized Q_C than SN1 coating. In the case of as-deposited Ni-Al coating, the volume-normalized Q_C values of as-deposited SN3 is 311 mC cm^{-3} even if the porosity of these coatings is less than 1%. This most probably arise because Al atoms start to leach out in the alkaline electrolyte during the CV measurements. This hypothesis is consistent with the positive background current that was observed previously. In Figure 5-17b, the volume-normalized Q_C values of leached Ni-Al coatings increased with an increase in the porosity of the coatings, similar to what was observed for as-deposited Ni coatings. The soft-leached SN3 coating has the largest volume-normalized Q_C value, even if the thickness of the leached layer is only 100-200 μm , less than the other two leached Ni-Al coatings (see Table 5-4). For comparison, the volume-normalized Q_C values of the 3 mm thick Ni foam was 276.6 mC cm^{-3} , which is a factor of *ca.* 40 smaller than the more porous soft-leached SN3 coating.

The overpotential at 10 mA cm^{-2} , η_{10} , of the different Ni electrodes was assessed first from the forward scan of the CVs shown in Figure 5-15. In Figure 5-17c and 5-17d, the variation of η_{10} is plotted with respect to the electrode porosity. For comparison, the same data are shown for a Ni plate and commercial Ni foams. From Figure 5-17c, porous Ni coatings prepared by the SWIS technique displayed a lower overpotential than Ni plate, highlighting the benefit of the SWIS technique in producing Ni coatings. The OER overpotential at 10 mA cm^{-2} decreased from 340 mV to 310 mV as the porosity is increased from 12 to 28%. For comparison, $\eta_{10} = 364 \text{ mV}$ for the Ni plate. According to these results, porous coatings with a higher density of surface active sites exhibit enhanced catalytic performance. It is also possible that the

superaerophobic nature of these porous coatings (see Figure 5-14) reduced the oxygen bubble size and facilitated their removal, also contributing to reducing the overpotential.

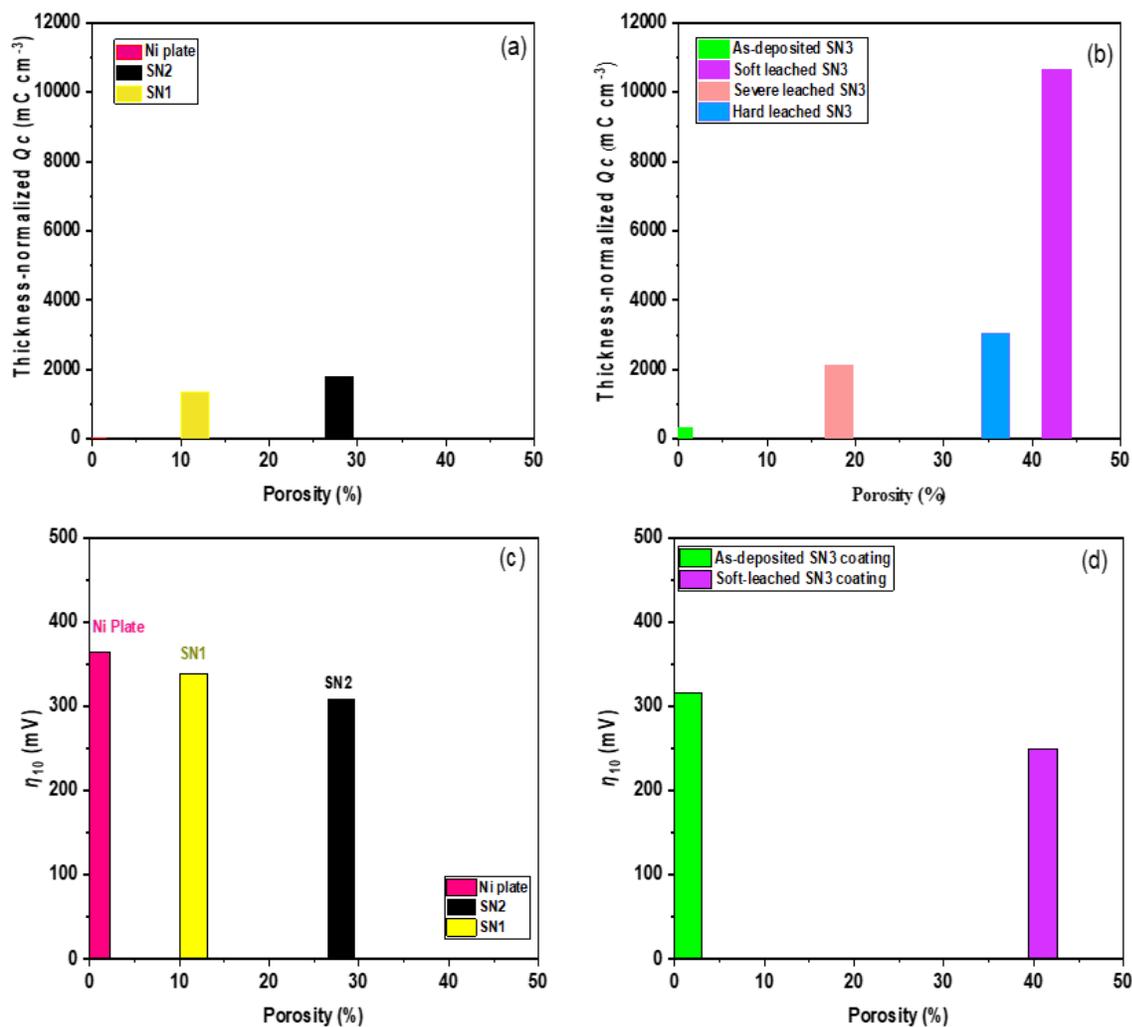


Figure 5-17 In (a) and (b), variation of thickness-normalized Q_c with respect to the porosity of coatings. In (c) and (d), variation of the overpotential at 10 mA cm⁻² with respect to the porosity of the coatings.

According to Figure 5-17d, as-deposited SN3 Ni-Al coating has an OER overpotential of 320 mV, comparable to that of porous Ni coatings prepared by the SWIS technique. This is unexpected, since the porosity of as-deposited Ni-Al coating is very low (< 3%). As mentioned earlier, Al is most probably leached out of as-deposited Ni-Al coatings during the CV measurements, causing the formation of a porous structure similar to Ni coatings prepared by the SWIS technique. As shown in Figure 5-17d, the overpotential at 10 mA cm⁻² decrease as the porosity of the Ni-Al coatings was increased through leaching of Al. The lowest overpotential was observed for the more porous soft-leached SN3 electrode, with $\eta_{10} = 250$ mV. This can be explained by the development of a porous structure during leaching, which leads to the formation of an electrode with a very large contact surface with the electrolyte. Again, the

superaerophobic nature of the soft-leached SN3 electrode might contribute to improve the performance of the electrode.

To emphasize the effect of the electrode preparation technique, a comparison was made between the soft leached SN3 electrode and commercially available Ni foam. As can be seen from

Figure 5-18a, Ni foam with a porosity of 92% exhibits an overpotential $\eta_{10} = 296$ mV. This value is close to the value of $\eta_{10} = 305$ mV reported by Kou *et al.* [384]. On soft-leached SN3 electrode, $\eta_{10} = 255$ mV, which is almost 50 mV more negative.

It is known in the literature that small amounts of Fe on the surface of Ni electrodes can greatly enhance their electrocatalytic properties for the OER. In another series of experiments, Ni foam electrodes were immersed in a 6M NaOH solution at 70-80°C for 1 hour (soft leaching treatment), as are SN3 electrodes, in order to leach the Al they initially contain. Following rinsing, galvanostatic curve at 10 and 100 mA cm⁻² were recorded on these "soft-leached" Ni foam electrode (

Figure 5-18a and 5.18b, respectively). The results indicate both η_{10} and η_{100} of "soft-leached" Ni foam electrode decreased compared to Ni foam electrode. This could be attributed to the incorporation/adsorption of iron atoms during the "soft-leaching" treatment. This observation is consistent with several observations in the literature showing that small amounts of iron can greatly improve the performance of Ni electrodes for the OER [190, 226]. Nevertheless, the η_{10} and η_{100} value of the soft-leached SN3 electrode were lower than the "soft-leached" Ni foam. After one hour of electrolysis, η_{100} of the "soft-leached" Ni foam electrode was 380 mV compare to 330 mV for the soft-leached SN3 coating.

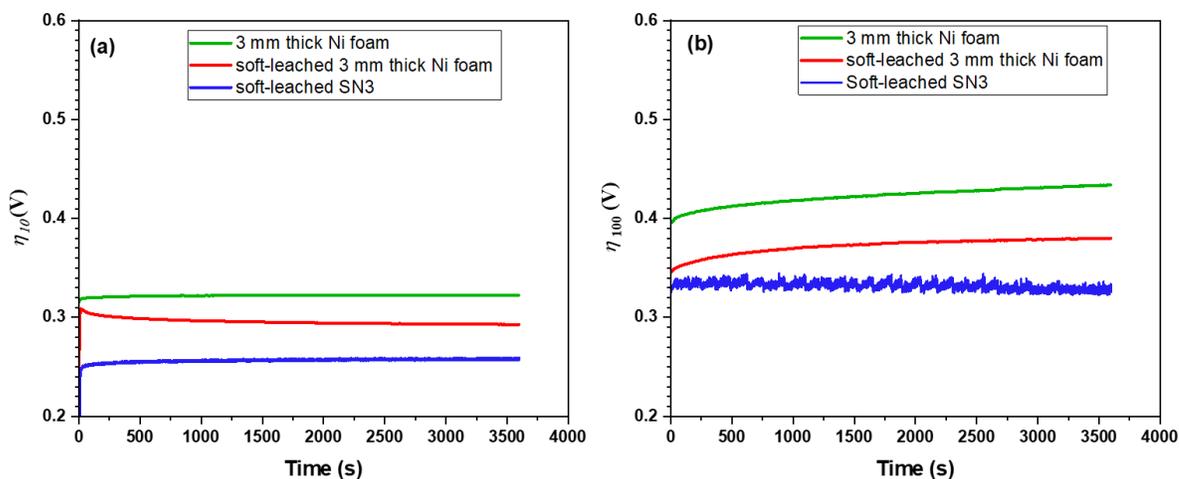


Figure 5-18 Galvanostatic curves at a) 10 mA cm⁻² and b) 100 mA cm⁻² of a few selected electrodes. The electrolyte was 1 M KOH at room temperature.

5.5. Conclusion

These results highlight the better performance of soft-leached SN3 coatings compare to Ni foam electrodes. Cold spray turns out to be an effective deposition technique to prepared self-standing porous Ni electrode with superaerophobic properties. Starting with commercially available Ni-Al powder made on an Al core covered by a Ni shell, coatings with 41 % porosity can be obtained once Al is removed through dissolution in an alkaline electrolyte. While it can be ruled out that contamination of the electrode surface with Fe atoms can occur during the leaching treatment, the better performance of soft leached SN3 electrode compare to "soft-leached" Ni foam electrode suggest that the leaching treatment, apart from increasing the porosity of the coating and the density of active sites in contact with the electrolyte, can contribute to expose sites that are intrinsically more active. Indeed, during the leaching process, high-energy defects can be revealed, such as voids, edges, dislocations, and grain boundaries, which can show increase electrocatalytic activity for the OER. This will be investigated in a further study.

6 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

6.1 Conclusion

En résumé, cette thèse visait à développer des électrocatalyseurs rentables, hautement efficaces et stables à base de métaux de transition pour la réaction de dégagement de l'oxygène (OER) dans la dissociation de l'eau. L'approche en deux étapes a commencé par la fabrication de squelettes microstructurés 3D supraaérophobes à base de Ni, dans le but de contrôler la taille des bulles de gaz et de réduire les forces qui les retiennent à la surface de l'électrode. Ce processus a ensuite permis de réduire leur temps de séjour et la résistance associée dans la solution. La deuxième étape a consisté à catalyser ces squelettes conducteurs par l'électrodéposition de LDH NiCo et NiFe, réputés pour leurs excellentes propriétés catalytiques en milieu alcalin pour la dissociation de l'eau. Le dépôt de LDHs NiCo et NiFe a été effectué sous différentes densités de courant afin d'identifier la morphologie et la composition optimales nécessaires pour obtenir l'activité électrocatalytique la plus élevée pour l'OER. En outre, la thèse a montré que l'hybridation de couches métalliques de LDH avec des structures 3D entraîne une augmentation significative de la surface de la couche de LDH. Ce processus améliore non seulement la liaison entre la couche de LDH et les substrats de Ni en 3D, mais aussi leur stabilité et confère aux LDH une conductivité appropriée. Tous ces facteurs contribuent à l'amélioration de l'activité et de la stabilité des électrocatalyseurs développés dans cette thèse.

Dans le projet initial, un substrat de Ni supraaérophobe a été préparé en utilisant la méthode par gabarit dynamique de bulles d'hydrogène (DHBT). Ce substrat présentait une structure fractale en 3D. Par la suite, le substrat a été catalysé pour la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) par électrodéposition de NiCo-LDH. La variation du courant de déposition a modifié la composition de la NiCo LDH. Cette méthode de déposition, impliquant une augmentation locale du pH, a conduit à une coprécipitation de NiCo LDH dans tous les pores. La NiCo-LDH a été déposée sous forme de nanosheets de manière ferme, et l'électrode résultante a conservé les propriétés supraaérophobes du substrat. Cela a abouti à une réduction d'environ 60 fois de la force d'adhésion des bulles d'air, permettant à l'électrode résultante de présenter un surpotentiel stable à haute densité de courant pendant plus de 56 heures. L'évaluation par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a révélé une augmentation de dix fois de la surface électrochimiquement active par rapport au substrat de Ni 3D, en accord avec les observations des micrographies SEM. Il est à noter que la déposition de NiCo LDH a modifié le mécanisme de l'OER, résultant en une performance optimale à haute densité de courant. Cela a été une tentative réussie de développement de structures de Ni 3D activées vers une OER hautement efficace et stable.

Dans le second projet, un catalyseur intrinsèquement plus actif que le NiCo LDH a été développé par la fonctionnalisation d'une structure fractale 3D avec des NiFe LDH. De manière similaire au projet précédent, la densité de courant de dépôt de l'électrocatalyseur NiFe LDH a été optimisée pour maximiser l'activité catalytique de l'OER. L'analyse EDX des électrodes synthétisées a révélé que le rapport Fe/(Fe + Ni) variait en fonction de la densité de courant de dépôt, atteignant un maximum de 9 mA cm⁻². Le dépôt de films de NiFe sur du Ni 3D entraîne une augmentation de la surface électrochimiquement active (EASA). Avec une augmentation de la densité de courant de dépôt des films NiFe jusqu'à 9 mA cm⁻², la charge cathodique (Q_c) et la capacité de la double couche (C_{dl}) augmentent. L'électrode NiFe-9, qui présentait la plus grande ECSA, a démontré l'activité catalytique la plus élevée. L'étude a souligné l'importance du dépôt d'une LDH NiFe monophasée pour améliorer les performances de l'électrocatalyseur OER. Ceci est crucial, car le dépôt de NiFe LDH implique principalement le dépôt inévitable d'une phase moins active de FeO_xH_y. Les résultats ont présenté une méthode en deux étapes pour la préparation de NiFe LDH sur un support de Ni 3D, résultant en un électrocatalyseur de haute performance. Des tests de stabilité intensifs, comprenant de nombreux cycles de voltampérométrie cyclique, ont révélé l'optimisation du film de NiFe LDH déposé. Cette optimisation améliore non seulement les performances de l'électrocatalyseur mais évite également la dégradation. Le processus de calibrage, induit par l'élimination d'un matériau moins actif, conduit à une légère amélioration de la performance OER et à l'exposition complète du film NiFe LDH monophasé.

Dans le troisième projet, les efforts se sont concentrés sur la préparation de PTL de Ni autoportants présentant une grande porosité et une grande robustesse mécanique. L'utilisation des techniques de dépôt par pulvérisation induite par ondes de choc (SWIS) et par pulvérisation à froid (CS) a permis la fabrication de structures PTL de Ni substantielles de 20 cm². Initialement, pour améliorer la porosité à l'aide de la technique SWIS, deux tailles différentes de particules de Ni ont été pulvérisées, ce qui a permis d'obtenir une porosité maximale de 28 % pour la taille de particule la plus fine. Par la suite, une augmentation supplémentaire de la porosité, atteignant jusqu'à 41%, a été obtenue par le dépôt CS de poudre sphéroïdale Ni-Al, suivi d'un traitement de lixiviation douce. Cette méthode a permis de développer des électrodes de Ni autoportantes et mécaniquement stables avec une porosité remarquable atteignant 41%. L'électrode Ni-Al lessivée présente des propriétés supraaérophobes qui peuvent améliorer les performances de l'OER en atténuant l'impact négatif des bulles de gaz à des densités de courant élevées. De plus, les propriétés électrochimiques de l'électrode préparée pour des études sur l'OER ont montré que l'électrode à lixiviation douce avec 41% de porosité avait une surface active électrochimiquement qui a augmenté d'un facteur de 2100 par rapport à la plaque plate de Ni. Notamment, cette électrode a surpassé la mousse de Ni commerciale avec 92% de porosité, qui a subi un traitement de lixiviation similaire, nécessitant seulement 250 mV et 330 mV d'excès de potentiel à 10 et 100 mA cm⁻², respectivement. Les performances améliorées de l'électrode Ni-Al à lixiviation douce par rapport à l'électrode en mousse de Ni "lixiviée douce" suggèrent

que le traitement de lixiviation, en plus d'augmenter la porosité du revêtement et la densité des sites actifs en contact avec l'électrolyte, peut contribuer à exposer des sites qui sont intrinsèquement plus actifs tels que les défauts à haute énergie comprenant des vides, des bords, des dislocations et des joints de grains.

À partir de ces trois projets, on peut déduire que la construction de structures de support en Ni 3D poreuses et conductrices offre une grande surface active électrochimiquement, ce qui la rend idéale pour atténuer l'effet bloquant adverse des bulles d'O₂, en particulier à des densités de courant élevées. Cependant, il est évident que le Ni 3D seul n'est pas un électrocatalyseur efficace pour l'OER. Catalyser les structures de Ni 3D avec des LDH de NiCo et des LDH de NiFe a été démontré pour améliorer significativement l'activité de l'OER. Notamment, les LDH de NiFe se sont avérés être les plus actifs pour l'OER par rapport aux LDH de NiCo. L'importance de réguler la composition chimique et la structure de surface de l'électrocatalyseur à l'interface s'est révélée efficace pour améliorer les performances de l'électrocatalyseur. L'hybridation des couches de catalyseurs LDH avec le support en Ni 3D peut de manière synergique agrandir la surface active électrochimiquement, entraînant une activité catalytique et une stabilité plus élevées, améliorant ainsi les performances de l'OER. Pour obtenir une activité et une stabilité maximales pour l'OER, les stratégies de développement pour la préparation de matériaux intrinsèquement actifs se sont révélées être d'une grande importance. Grâce à ces efforts, on s'attend à ce que nos électrodes développées améliorent l'efficacité de l'électrolyse de l'eau alcaline. Ce développement peut jouer un rôle crucial dans l'avancement vers une économie basée sur l'hydrogène.

6.2 Perspectives

Les matériaux à base de métaux de transition LDH ont connu un remarquable progrès de recherche en raison de leur structure lamellaire 2D modulable et de leur structure électronique intrinsèque changeante. Cependant, leur application pratique est entravée par leur instabilité et leur activité catalytique intrinsèque insuffisante. Pour atteindre l'activité et la stabilité maximales réalisables pour l'OER, il a été démontré que les stratégies de développement pour la préparation de matériaux intrinsèquement actifs sont d'une grande importance. Dans cette thèse de doctorat, il est démontré que l'hybridation de structures poreuses 3D avec des LDH via la technique d'électrodéposition peut améliorer la stabilité des matériaux LDH. Cependant, un test de stabilité à plus long terme jusqu'à 100 000 heures d'électrolyse est nécessaire pour représenter la stabilité réelle de l'électrocatalyseur pour une application réelle.

Dans les futures recherches, il est prometteur d'utiliser des couches catalytiques de LDH de NiCo et de NiFe pour catalyser le squelette poreux CS-Ni-Al développé (du troisième projet) et étudier leur performance en tant qu'électrodes OER. De plus, l'exploration des effets synergiques des trois éléments (Ni,

Co, Fe) dans la structure LDH pourrait être prometteuse pour développer l'électrocatalyseur OER NiCoFe-LDH en utilisant notre stratégie proposée à l'avenir.

De plus, l'intégration de technologies de caractérisation avancées est impérative pour une compréhension complète des changements chimiques et morphologiques à l'interface, en particulier dans des conditions de densité de courant élevée. Cette intégration est essentielle pour parvenir à une régulation précise de la composition chimique et de la structure. De plus, il est crucial de développer des techniques *in situ* capables d'étudier la mouillabilité des électrodes pendant l'électrolyse de l'eau dans des conditions OER sévères. Ces techniques peuvent fournir des informations sur la morphologie de surface et la composition chimique, influençant directement l'OER. Par conséquent, la conception de matériaux d'électrode avec une approche rationnelle devient réalisable.

De plus, alors que de nombreux chercheurs ont proposé des mécanismes pour l'OER sur LDH à travers des simulations computationnelles, il existe des disparités entre ces propositions. À l'avenir, il serait intéressant d'intégrer des techniques spectrales *in situ* avec des simulations computationnelles pour identifier les sites actifs réels et obtenir une compréhension plus nuancée du mécanisme de l'OER sur le LDH hétérostructure composite déposé sur une structure en Ni 3D.

7 LISTE DES PUBLICATIONS

- 1- S. Abbasi, M. Hao, M. Fakourihassanabadi, S. Thorpe, and D. Guay, "Fabrication of a novel superaerophobic support structure for NiCo-layered double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction," *Electrochimica Acta*, pp. 143931–143931, 2024.
- 2- S. Abbasi, K. Abousalem, M. Fakourihassanabadi, S. Thorpe, D. C. Higgins, D. Guay, "Unlocking High-Performance Water Splitting through In Situ Calibration of NiFe LDH OER Catalysts, In submission."
- 3- S. Abbasi, B. Guerreiro, M. H. Martin, J. Gaudet, M. Fakourihassanabadi, S. Thorpe, D. Guay, "High-performance Porous 3D Ni Skeleton Electrodes for the Oxygen Evolution Reaction, In submission for Surface and Coating Technology.
- 4- M. Fakourihassanabadi, B. Guerreiro, J. Gaudet, M. H. Martin, S. Abbasi, S. Thorpe & D. Guay, "Fabrication of a Ti-based 3D porous transport layer for PEMWEs using ShockWave-induced spraying and cold spray." *Surface and Coatings Technology* 477, p. 130353, 2024.

Conference Presentations

- 1- S. Abbasi, Daniel Guay, "Fabrication of Highly efficient and durable superaerophobic Ni-Co based electrodes for the oxygen evolution reaction", 5e Colloque sur la recherche des Matériaux Fonctionnels, Centre Québécois sur les Matériaux Fonctionnels, 27-28 May 2021, Montréal, Canada. Virtual conference.
- 2- S. Abbasi, B. Guerreiro, M. H. Martin, J. Gaudet, M. Fakourihassanabadi, S. Thorpe, D. Guay, "High-performance Porous 3D Ni Skeleton Electrodes for the Oxygen Evolution Reaction", International Thermal Spray Conference, 22-25 May 2023, Quebec City, Montreal, Canada

Awards

Doctoral Scholarship (2021-2024) provided by Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies (FRQNT)

8 RÉFÉRENCES

- [1] A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, and W. van Schalkwijk, "Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices," *Nature materials*, vol. 4, no. 5, pp. 366-377, 2005.
- [2] M. F. Bashir, M. Sadiq, B. Talbi, L. Shahzad, and M. A. Bashir, "An Outlook on the Development of Renewable Energy, Policy Measures to Reshape the Current Energy Mix, and How to Achieve Sustainable Economic Growth in the Post COVID-19 Era," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 29, no. 29, pp. 43636-43647, 2022.
- [3] I. E. A. (IEA), "Executive Summary – World Energy Outlook 2022 – Analysis," 2022. [Online]. Available: www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022/executive-summary. [Accessed 6 April 2023].
- [4] N. S. Lewis, and D. G. Nocera, "Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, pp. 15729-15735, 2006.
- [5] S. S. Zhang, "Status, Opportunities, and Challenges of Electrochemical Energy Storage," *Frontiers in Energy Research*, vol. 1, 2013.
- [6] X. Zhang, X. Cheng, and Q. Zhang, "Nanostructured Energy Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage: A Review," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 25, no. 6, p. 967–984, 2016.
- [7] M. S. Dresselhaus, and I. L. Thomas, "Alternative energy technologies," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 332-337, 2001.
- [8] G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, and M. V. Buchanan, "The hydrogen economy," *Physics today*, vol. 57, no. 12, pp. 39-44, 2004.
- [9] P. Häussinger, R. Lohmüller, and A. M. Watson, "Hydrogen," *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 2000.
- [10] A. Raveendran, M. Chandran, and R. Dhanusuraman, "A Comprehensive Review on the Electrochemical Parameters and Recent Material Development of Electrochemical Water Splitting Electrocatalysts," *RSC Advances*, vol. 13, no. 6, p. 3843–3876, 2023.
- [11] I. Roger, M. A. Shipman, and M. D. Symes, "Earth-Abundant Catalysts for Electrochemical and Photoelectrochemical Water Splitting," *Nature Reviews Chemistry*, vol. 1, no. 1, 2017.
- [12] K. Zeng and D. Zhang, "Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, no. 3, p. 307–326, 2010.
- [13] H. Wendt and G. Imarisio, "Nine years of research and development on advanced water electrolysis. A review of the research programme of the Commission of the European Communities," *Applied Electrochemistry*, vol. 18, no. 1, pp. 1-14, 1998.

- [14] Q. Xiang, F. Li, W. Chen, Y. Ma, Y. Wu, X. Gu, Y. Qin, P. Tao, C. Song, W. Shang, H. Zhu, T. Deng, and J. Wu, "In Situ Vertical Growth of Fe–Ni Layered Double-Hydroxide Arrays on Fe–Ni Alloy Foil: Interfacial Layer Enhanced Electrocatalyst with Small Overpotential for Oxygen Evolution Reaction," *ACS energy letters*, vol. 3, no. 10, p. 2357–2365, 2018.
- [15] A. Li, Y. Sun, T. Yao, and H. Han, "Earth-Abundant Transition-Metal-Based Electrocatalysts for Water Electrolysis to Produce Renewable Hydrogen," *Chemistry – a European Journal*, vol. 24, no. 69, p. 18334–18355, 2018.
- [16] J. Mergel, M. Carmo, and D. Fritz, "Status on technologies for hydrogen production by water electrolysis," *Transition to Renewable Energy Systems*, p. 423–450, 2013.
- [17] W. Li, H. Tian, L. Ma, Y. Wang, X. Liu and X. Gao, "Low-temperature water electrolysis: Fundamentals, progress, and new strategies," *Materials Advances*, vol. 3, no. 14, p. 5598–5644, 2022.
- [18] D. A. J. Rand and R. M. Dell, *Hydrogen Energy: Challenges and Prospects*, London: RSC Energy Series, 2007.
- [19] M. Schalenbach, A. R. Zeradjanin, O. Kasian, S. Cherevko, and K. J. J. Mayrhofer, "A Perspective on Low-Temperature Water Electrolysis – Challenges in Alkaline and Acidic Technology," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 1, p. 1173–1226, 2018.
- [20] E. Bardal, *Corrosion and Protection*, Springer, 2004, pp. 35–44.
- [21] M. Wang, Z. Wang, X. Gong and Z. Guo, "The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production—A review," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 29, pp. 573–588, 2014.
- [22] Y. Shi and B. Zhang, "Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: Synthesis and applications in hydrogen evolution reaction," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 6, p. 1529–1541, 2016.
- [23] M. M. Hussain, J. J. Baschuk, X. Li, and I. Dincer, "Thermodynamic Analysis of a PEM Fuel Cell Power System," *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 44, no. 9, p. 903–911, 2005.
- [24] A. Angulo, P. van der Linde, H. Gardeniers, M. Modestino, and D. Fernández Rivas, "Influence of bubbles on the energy conversion efficiency of electrochemical reactors," *Joule*, vol. 4, no. 3, p. 555–579, 2020.
- [25] K. Aldas, "Application of a Two-Phase Flow Model for Hydrogen Evolution in an Electrochemical Cell," *Applied Mathematics and Computation*, vol. 154, no. 2, p. 507–519, 2004.
- [26] Z. Lu, W. Zhu, X. Yu, H. Zhang, Y. Li, X. Sun, X. Wang, H. Wang, J. Wang, J. Luo, X. Lei and L. Jiang, "Ultrahigh Hydrogen Evolution Performance of Under-Water “Superaerophobic” MoS₂ Nanostructured Electrodes," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 17, pp. 2683–2687, 2014.
- [27] T. B. Clarke, M. W. Glasscott, and J. E. Dick, "The Role of Oxygen in the Voltaic Pile," *Journal of Chemical Education*, vol. 98, no. 5, p. 2927–2936, 2021.

- [28] J. Chi, and H. Yu, "Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 39, no. 3, pp. 390-394, 2018.
- [29] S. A. Lee, J. Kim, K. C. Kwon, S. H. Park, and H. W. Jang, "Anion Exchange Membrane Water Electrolysis for Sustainable Large-Scale Hydrogen Production," *Carbon Neutralization*, vol. 1, no. 1, p. 26-48, 2022.
- [30] M. Chatenet, B. G. Pollet, D. R. Dekel, F. Dionigi, J. Deseure, P. Millet, R. D. Braatz, M. Z. Bazant, M. Eikerling, I. Staffell, P. Balcombe, Y. Shao-Horn, and H. Schäfer, "Water Electrolysis: From Textbook Knowledge to the Latest Scientific Strategies and Industrial Developments," *Chemical Society Reviews*, vol. 51, no. 11, p. 4583-4762, 2022.
- [31] E. López-Fernández, C. G. Sacedón, J. Gil-Rostra, F. Yubero, A. R. González-Elipe, and A. de Lucas-Consuegra, "Recent Advances in Alkaline Exchange Membrane Water Electrolysis and Electrode Manufacturing," *Molecules*, vol. 26, no. 21, p. 6326, 2021.
- [32] M. Bühler, P. Holzäpfel, D. McLaughlin, and S. Thiele, "From Catalyst Coated Membranes to Porous Transport Electrode Based Configurations in PEM Water Electrolyzers," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 14, p. F1070, 2019.
- [33] X. R. Wang, Y. Ma, J. Gao, T. Li, G. Z. Jiang, and Z. Y. Sun, "Review on water management methods for proton exchange membrane fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 22, pp. 12206-12229, 2021.
- [34] S. Yuan, C. Zhao, X. Cai, L. An, S. Shen, X. Yan, and J. Zhang, "Bubble evolution and transport in PEM water electrolysis: Mechanism, impact, and management," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 96, p. 101075, 2023.
- [35] C. Spöri, J. T. H. Kwan, A. Bonakdarpour, D. P. Wilkinson, and P. Strasser, "The Stability Challenges of Oxygen Evolving Catalysts: Towards a Common Fundamental Understanding and Mitigation of Catalyst Degradation," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 22, p. 5994-6021, 2017.
- [36] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 12, p. 4901-4934, 2013.
- [37] H. Ito, N. Kawaguchi, Satoshi Someya, and Tetsuo Munakata, "Pressurized operation of anion exchange membrane water electrolysis," *Electrochimica Acta*, vol. 297, p. 188-196, 2019.
- [38] C. T. Bowen, H. J. Davis, B. F. Henshaw, R. Lachance, R. L. LeRoy, and R. Renaud, "Developments in advanced alkaline water electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 9, no. 1, p. 59-66, 1984.
- [39] D. A. J. Rand and R. Dell, *Hydrogen energy: challenges and prospects*, Cambridge, U.K.: Royal Society Of Chemistry, 2007.
- [40] C. Dyer, P. Moseley, Z. Ogumi, D. Rand, and B. Scrosati, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Newnes, 2013.

- [41] D. E. Hall, "Electrodes for Alkaline Water Electrolysis," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 128, no. 4, p. 740–746, 1981.
- [42] D. E. Hall, "Porous Nickel-Coated Steel Anodes for Alkaline Water Electrolysis: Corrosion Resistance," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 129, no. 2, p. 310–315, 1982.
- [43] Q. Xu, L. Zhang, J. Zhang, J. Wang, Y. Hu, H. Jiang, and C. Li, "Anion exchange membrane water electrolyzer: Electrode Design, lab-scaled testing system and performance evaluation," *EnergyChem*, vol. 4, no. 5, p. 100087, 2022.
- [44] P. Trinke, B. Bensmann, and R. Hanke-Rauschenbach, "Experimental evidence of increasing oxygen crossover with increasing current density during PEM water electrolysis," *Electrochemistry Communications*, vol. 82, p. 98–102, 2017.
- [45] T. Kou, S. Wang, and Y. Li, "Perspective on high-rate alkaline water splitting," *ACS Materials Letters*, vol. 3, no. 2, pp. 224–234, 2021.
- [46] R. Abbasi, B. P. Setzler, S. Lin, J. Wang, Y. Zhao, H. Xu, B. Pivovar, B. Tian, X. Chen, G. Wu, and Y. Yan, "A Roadmap to Low-Cost Hydrogen with Hydroxide Exchange Membrane Electrolyzers," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 31, p. 1805876, 2019.
- [47] N. Du, C. Roy, R. Peach, M. Turnbull, S. Thiele, and C. Bock, "Anion-Exchange Membrane Water Electrolyzers," *Chemical Reviews*, vol. 122, no. 13, p. 11830–11895, 2022.
- [48] Y. Liu, P. Vijayakumar, Q. Liu, T. Sakthivel, F. Chen, and Z. Dai, "Shining Light on Anion-Mixed Nanocatalysts for Efficient Water Electrolysis: Fundamentals, Progress, and Perspectives," *Nano-Micro Letters*, vol. 14, no. 1, 2022.
- [49] A. Berger, R. A. Segalman, and J. Newman, "Material requirements for membrane separators in a water-splitting photoelectrochemical cell," *Energy and Environmental Science*, vol. 7, no. 4, p. 1468–1476, 2014.
- [50] G. D. O’Neil, C. D. Christian, D. E. Brown, and D. V. Esposito, "Hydrogen Production with a Simple and Scalable Membraneless Electrolyzer," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 11, p. F3012, 2016.
- [51] F. Razmjooei, T. Morawietz, E. Taghizadeh, E. Hadjixenophontos, L. Mues, M. Gerle, B. D. Wood, C. Harms, A. S. Gago, S. A. Ansar, and K. A. Friedrich, "Increasing the performance of an anion-exchange membrane electrolyzer operating in pure water with a nickel-based microporous layer," *Joule*, vol. 5, no. 7, p. 1776–1799, 2021.
- [52] Q. Xu, S. Z. Oener, G. Lindquist, H. Jiang, C. Li, and S. W. Boettcher, "Integrated Reference Electrodes in Anion-Exchange-Membrane Electrolyzers: Impact of Stainless-Steel Gas-Diffusion Layers and Internal Mechanical Pressure," *ACS energy letters*, vol. 6, no. 2, p. 305–312, 2020.
- [53] N. Ziv and D. R. Dekel, "A practical method for measuring the true hydroxide conductivity of anion exchange membranes," *Electrochemistry Communications*, vol. 88, p. 109–113, 2018.

- [54] B. Mayerhöfer, F. D. Speck, M. Hegelheimer, M. Bierling, D. Abbas, D. McLaughlin, S. Cherevko, S. Thiele, and R. Peach, "Electrochemical- and mechanical stability of catalyst layers in anion exchange membrane water electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 7, p. 4304–4314, 2022.
- [55] M. F. Lagadec and A. Grimaud, "Water electrolyzers with closed and open electrochemical systems," *Nature Materials*, vol. 19, no. 11, p. 1140–1150, 2020.
- [56] J. Knöppel, M. Möckl, D. Escalera-López, K. Stojanovski, M. Bierling, T. Böhm, S. Thiele, M. Rzepka, and S. Cherevko, "On the limitations in assessing stability of oxygen evolution catalysts using aqueous model electrochemical cell," *Nature Communications*, vol. 12, no. 1, 2021.
- [57] J. E. Park, H. J. Choi, S. Y. Kang, G. Y. Jang, O. H. Kim, M. Karuppanan, Y. E. Sung, O. J. Kwon, and Y. H. Cho, "Effect of pore structures in nickel-based porous transport layers for high-performance and durable anion-exchange membrane water electrolysis," *International Journal of Energy Research*, vol. 46, no. 12, p. 16670–16678, 2022.
- [58] I. Vincent and D. Bessarabov, "Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, p. 1690–1704, 2018.
- [59] J. Wei, M. Zhou, A. Long, Y. Xue, H. Liao, C. Wei, Z. J. Xu, "Heterostructured Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction Under Alkaline Conditions," *Nano-Micro Letters*, vol. 10, no. 4, 2018.
- [60] H. Matsushima, D. Kiuchi, Y. Fukunaka, and K. Kuribayashi, "Single bubble growth during water electrolysis under microgravity," *Electrochemistry Communications*, vol. 11, no. 8, p. 1721–1723, 2009.
- [61] J. A. Koza, S. Mühlhoff, P. Zabinski, P. A. Nikrityuk, K. Eckert, M. Uhlemann, A. Gebert, T. Weier, L. Schultz, and S. Odenbach, "Hydrogen evolution under the influence of a magnetic field," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 6, p. 2665–2675, 2011.
- [62] S. H. Ahn, I. Choi, H.-Y. Park, S. J. Hwang, S. J. Yoo, E. Cho, H.-J. Kim, D. Henkensmeier, S. W. Nam, S.-K. Kim, and J. H. Jang, "Effect of morphology of electrodeposited Ni catalysts on the behavior of bubbles generated during the oxygen evolution reaction in alkaline water electrolysis," *Chemical Communications*, vol. 49, no. 81, p. 9323, 2013.
- [63] S.-D. Li, C.-C. Wang, and C.-Y. Chen, "Water electrolysis in the presence of an ultrasonic field," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 15, p. 3877–3883, 2009.
- [64] M. Wang, Z. Wang, and Z. Guo, "Understanding of the intensified effect of super gravity on hydrogen evolution reaction," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 13, p. 5311–5317, 2009.
- [65] P. A. Kempler, R. H. Coridan, and N. S. Lewis, "Effects of bubbles on the electrochemical behavior of hydrogen-evolving Si microwire arrays oriented against gravity," *Energy & Environmental Science*, vol. 13, no. 6, p. 1808–1817, 2020.

- [66] R. Iwata, L. Zhang, K. L. Wilke, S. Gong, M. He, B. M. Gallant, and E. N. Wang, "Bubble growth and departure modes on wettable/non-wettable porous foams in alkaline water splitting," *887–900*, vol. 5, no. 4, p. 887–900, 2021.
- [67] Q. Zhang, P. Li, D. Zhou, Z. Chang, Y. Kuang, and X. Sun, "Superaerophobic Ultrathin Ni-Mo Alloy Nanosheet Array from In Situ Topotactic Reduction for Hydrogen Evolution Reaction," *Small*, vol. 13, no. 41, p. 1701648–1701648, 2017.
- [68] M. S. Faber, R. Dziedzic, M. Lukowski, N. Kaiser, Q. Ding and S. Jin, "High-Performance Electrocatalysis Using Metallic Cobalt Pyrite (CoS₂) Micro- and Nanostructures," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 28, pp. 10053-10061, 2014.
- [69] W. Xu, Z. Lu, P. Wan, Y. Kuang, and X. Sun, "High-Performance Water Electrolysis System with Double Nanostructured Superaerophobic Electrodes," *Small*, vol. 12, no. 18, p. 2492–2498, 2016.
- [70] R. Andaveh, G.B. Darband, M. Maleki, A.S. Rouhaghdam, "Superaerophobic/superhydrophilic surfaces as advanced electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction: a comprehensive review," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 10, no. 10, 2022.
- [71] Q. Li, Q. Chen, K. Jiang, S. Lei, Y. Deng, and J. Bao, "Boosting high-current water electrolysis: Superhydrophilic/superaerophobic nanosheet arrays of NiFe LDH with oxygen vacancies in situ grown on iron foam," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 46, 2023.
- [72] H. Li, S. Chen, Y. Zhang, Q. Zhang, X. Jia, Q. Zhang, L. Gu, X. Sun, L. Song, and X. Wang, "Systematic design of superaerophobic nanotube-array electrode comprised of transition-metal sulfides for overall water splitting," *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, 2018.
- [73] Y. Tan, X. Yin, C. Lan, Y. Wang, F. Hu, Q. Huang, and Y. Mi, "A "Superaerophobic" Se-Doped CoS₂ Porous Nanowires Array for Cost-Saving Hydrogen Evolution," *Catalysts*, vol. 11, no. 2, p. 169–169, 2021.
- [74] A. B. D. Cassie and S. Baxter, "Wettability of porous surfaces," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 40, p. 546, 1994.
- [75] R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 28, no. 8, p. 988–994, 1936.
- [76] L. Wang and F.-S. Xiao, "A significant enhancement of catalytic performance by adjusting catalyst wettability," *Science China Materials*, vol. 61, no. 9, p. 1137–1142, 2018.
- [77] T. Li, J. Wang, F. Wang, L. Zhang, Y. Jiang, H. Arandiyani, and H. Li, "The Effect of Surface Wettability and Coalescence Dynamics in Catalytic Performance and Catalyst Preparation: A Review," *Chemcatchem*, vol. 11, no. 6, p. 1576–1586, 2019.
- [78] Q. Zhang, T. Li, J. Liang, N. Wang, X. Kong, J. Wang, H. Qian, Y. Zhou, F. Liu, C. Wei, Y. Zhao and X. Zhang, "Highly wettable and metallic NiFe-phosphate/phosphide catalyst synthesized by plasma for highly efficient oxygen evolution reaction," *Journal of materials chemistry A*, vol. 6, no. 17, p. 7509–7516, 2018.

- [79] J. E. George, S. Chidangil and S. D. George, "Recent Progress in Fabricating Superaerophobic and Superaerophilic Surfaces," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 4, no. 9, p. 1601088, 2017.
- [80] J. Yong, F. Chen, Y. Fang, J. Huo, Q. Yang, J. Zhang, H. Bian, and X. Hou, "Bioinspired Design of Underwater Superaerophobic and Superaerophilic Surfaces by Femtosecond Laser Ablation for Anti- or Capturing Bubbles," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 45, p. 39863–3987, 2017.
- [81] X. Yao, Y. Song, and L. Jiang, "Applications of Bio-Inspired Special Wettable Surfaces," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 6, p. 719–734, 2010.
- [82] L. Wen, Y. Tian, and L. Jiang, "Bioinspired Super-Wettability from Fundamental Research to Practical Applications," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 11, p. 3387–3399, 2015.
- [83] C. Dorrer and J. Rühe, "Superaerophobicity: Repellence of Air Bubbles from Submerged, Surface-Engineered Silicon Substrates," *Langmuir*, vol. 28, no. 42, p. 14968–14973, 2012.
- [84] K. L. Mittal, *Advances In Contact Angle, Wettability And Adhesion*, CRC Press, 2003 Dec.1.
- [85] J. Drelich, J. D. Miller, and R. J. Good, "The effect of drop (bubble) size on advancing and receding contact angles for heterogeneous and rough solid surfaces as observed with sessile-drop and captive-bubble techniques," *Journal of colloid and interface science*, vol. 179, p. 37–50, 1996.
- [86] A. I. ElSherbini and A. M. Jacobi, "Retention forces and contact angles for critical liquid drops on non-horizontal surfaces," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 299, no. 2, p. 841–849, 2006.
- [87] C. W. Extrand and Y. Kumagai, "Liquid drops on an inclined plane: the relation between contact angles, drop shape, and retentive force," *Journal of colloid and interface science*, vol. 170, no. 2, pp. 515–521, 1995.
- [88] D. Pletcher, *Instrumental methods in electrochemistry*, Horwood: Elsevier, 2011.
- [89] J. Dukovic and C. W. Tobias, "The Influence of Attached Bubbles on Potential Drop and Current Distribution at Gas-Evolving Electrodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 134, no. 2, p. 331–343, 1987.
- [90] N. V. Krstajić, M. Popovic, B. N. Grgur, M. V. Vojnovic, and D. B. Sepa, "On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 512, no. 1–2, p. 27–35, 2001.
- [91] D. Neumüller, L.D. Rafailović, A.Z. Jovanović, N.V. Skorodumova, I. A. Pašti, A. Lassnig, T. Griesser, C. Gammer, and J. Eckert, "Hydrogen Evolution Reaction on Ultra-Smooth Sputtered Nanocrystalline Ni Thin Films in Alkaline Media—From Intrinsic Activity to the Effects of Surface Oxidation," *Nanomaterials*, vol. 13, no. 14, p. 2085, 2023.
- [92] M. Durovič, J. Hnát, and K. Bouzek, "Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review," *Journal of Power Sources*, vol. 493, p. 229708, 2021.

- [93] J. Mahmood, F. Li, S. M. Jung, M. S. Okyay, and I. Ahmad, "An efficient and pH-universal ruthenium-based catalyst for the hydrogen evolution reaction," *Nature Nanotechnology*, vol. 12, no. 5, p. 441–446, 2017.
- [94] Y. Zheng, Y. Jiao, A. Vasileff, and S. Qiao, "The Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution: From Theory, Single Crystal Models, to Practical Electrocatalysts," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, no. 26, p. 7568–7579, 2018.
- [95] S. M. Stratton, S. Zhang, and M. M. Montemore, "Addressing complexity in catalyst design: From volcanos and scaling to more sophisticated design strategies," *Surface Science Reports*, vol. 78, no. 3, p. 100597, 2023.
- [96] Y. Jin, S. Huang, X. Yue, C. Shu, and P. K. Shen, "Highly stable and efficient non-precious metal electrocatalysts of Mo-doped NiOOH nanosheets for oxygen evolution reaction," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, p. 12140–12145, 2018.
- [97] S. Anantharaj, S. R. Ede, K. Sakthikumar, K. Karthick, S. Mishra, and S. Kundu, "Recent Trends and Perspectives in Electrochemical Water Splitting with an Emphasis on Sulfide, Selenide, and Phosphide Catalysts of Fe, Co, and Ni: A Review," *ACS Catalysis*, vol. 6, no. 12, p. 8069–8097, 2016.
- [98] L. Han, S. Dong, and E. Wang, "Transition-Metal (Co, Ni, and Fe)-Based Electrocatalysts for the Water Oxidation Reaction," *Advanced materials*, vol. 28, no. 42, p. 9266–9291, 2016.
- [99] J. K. Nørskov, T. Bligaard, B. Hvolbæk, F. Abild-Pedersen, I. Chorkendorff, and C. H. Christensen, "The nature of the active site in heterogeneous metal catalysis," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, no. 10, p. 2163–2171, 2008.
- [100] M. Yu, E. Budiyo, and H. Tüysüz, "Principles of Water Electrolysis and Recent Progress in Cobalt-, Nickel-, and Iron-Based Oxides for the Oxygen Evolution Reaction," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 61, no. 1, 2022.
- [101] J. O. M. Bockris and T. Otagawa, "The Electrocatalysis of Oxygen Evolution on Perovskites," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 131, no. 2, p. 290–302, 1984.
- [102] E. Fabbri, A. Habereder, K. Waltar, R. Kötz, and T. J. Schmidt, "Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction," *Catalysis Science & Technology*, vol. 4, no. 11, p. 3800–3821, 2014.
- [103] N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu, and H. M. Chen, "Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives," *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 2, p. 337–365, 2017.
- [104] J. Wang, Y. Gao, H. Kong, J. Kim, S. Choi, F. Ciucci, Y. Hao, S. Yang, Z. Shao and J. Lim, "Non-precious-metal catalysts for alkaline water electrolysis: operando characterizations, theoretical calculations, and recent advances," *Chemical Society Reviews*, vol. 49, no. 24, p. 9154–9196, 2020.

- [105] H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, and P. Strasser, "The Mechanism of Water Oxidation: From Electrolysis via Homogeneous to Biological Catalysis," *ChemCatChem*, vol. 2, no. 7, p. 724–761, 2010.
- [106] J. Rossmeisl, A. Logadottir, and J. K. Nørskov, "Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces," *Chemical Physics*, vol. 319, no. 1–3, p. 178–184, 2005.
- [107] N. Zhang and Y. Chai, "Lattice oxygen redox chemistry in solid-state electrocatalysts for water oxidation," *Energy & Environmental Science*, vol. 14, no. 9, p. 4647–4671, 2021.
- [108] P. Sabatier, *La catalyse en chimie organique*, Paris et Liege: Librairie polytechnique, 1920.
- [109] H. Ooka, J. Huang, and K. S. Exner, "The Sabatier Principle in Electrocatalysis: Basics, Limitations, and Extensions," *Frontiers in Energy Research*, vol. 9, 2021.
- [110] J. Rossmeisl, Z.-W. Qu, H. Zhu, G.-J. Kroes, and J. K. Nørskov, "Electrolysis of water on oxide surfaces," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 607, no. 1, p. 83–89, 2007.
- [111] S. A. Akhade, R. M. Nidzyn, Gholamreza Rostamikia, and M. J. Janik, "Using Brønsted-Evans-Polanyi relations to predict electrode potential-dependent activation energies," *Catalysis Today*, vol. 312, p. 82–91, 2018.
- [112] J. Cheng, P. Hu, P. Ellis, S. French, G. Kelly, and C. M. Lok, "Brønsted–Evans–Polanyi Relation of Multistep Reactions and Volcano Curve in Heterogeneous Catalysis," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 5, p. 1308–1311, 2008.
- [113] R. A. Van Santen, M. Neurock, and S. G. Shetty, "Reactivity Theory of Transition-Metal Surfaces: A Brønsted–Evans–Polanyi Linear Activation Energy–Free-Energy Analysis," *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 4, p. 2005–2048, 2009.
- [114] E. P. Alsaç, N. Bodappa, A. W. H. Whittingham, Y. Liu, A. de Lazzari, R. D. L. Smith, "Structure–property correlations for analysis of heterogeneous electrocatalysts," *Chemical Physics Reviews*, vol. 2, no. 3, 2021.
- [115] I. C. Man, H.-Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. I. Martínez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, "Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces," *ChemCatChem*, vol. 3, no. 7, p. 1159–1165, 2011.
- [116] M. T. M. Koper, "Analysis of electrocatalytic reaction schemes: distinction between rate-determining and potential-determining steps," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 17, no. 2, p. 339–344, 2012.
- [117] M. T. M. Koper, "Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 660, no. 2, p. 254–260, 2011.
- [118] N. Menzel, E. Ortel, R. Kraehnert and P. Strasser, "Electrocatalysis using porous nanostructured materials," *ChemPhysChem*, vol. 16, no. 6, pp. 1385–1394, 2012.

- [119] Y. Piao and H. Kim, "Fabrication of Nanostructured Materials Using Porous Alumina Template and Their Applications for Sensing and Electrocatalysis," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9, no. 4, p. 2215–2233, 2009.
- [120] S. De, A. M. Balu, J. C. van der Waal, and R. Luque, "Biomass-Derived Porous Carbon Materials: Synthesis and Catalytic Applications," *ChemCatChem*, vol. 7, no. 11, p. 1608–1629, 2015.
- [121] J. Qi, W. Zhang, and R. Cao, "Porous Materials as Highly Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction," *ChemCatChem*, vol. 10, no. 6, p. 1206–1220, 2018.
- [122] J. Liu, L. Cao, W. Huang, and Z. Li, "Preparation of AuPt Alloy Foam Films and Their Superior Electrocatalytic Activity for the Oxidation of Formic Acid," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, no. 9, p. 3552–3558, 2011.
- [123] J. Zhang and C. M. Li, "Nanoporous metals: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 21, p. 7016, 2012.
- [124] J.-J. Jow, S.-W. Yang, H.-R. Chen, M.-S. Wu, T.-R. Ling, and T.-C. Wei, "Co-electrodeposition of Pt–Ru electrocatalysts in electrolytes with varying compositions by a double-potential pulse method for the oxidation of MeOH and CO," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 2, p. 665–671, 2009.
- [125] B. J. Plowman, S. K. Bhargava, and A. P. O'Mullane, "Electrochemical fabrication of metallic nanostructured electrodes for electroanalytical applications," *Analyst*, vol. 136, no. 24, p. 5107, 2011.
- [126] A. J. Bard, György Inzelt, and F. Scholz, *Electrochemical dictionary*, Berlin: Springer, Berlin, Heidelberg, 2012.
- [127] D. P. Sahoo, K. K. Das, S. Mansingh, S. Sultana, and K. Parida, "Recent progress in first row transition metal Layered double hydroxide (LDH) based electrocatalysts towards water splitting: A review with insights on synthesis," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 469, p. 214666, 2022.
- [128] Z. Yan, H. Liu, Z. Hao, M. Yu, X. Chen, and J. Chen, "Electrodeposition of (hydro)oxides for an oxygen evolution electrode," *Chemical Science*, vol. 11, no. 39, p. 10614–10625, 2020.
- [129] P. Maciel, T. Nierhaus, S. V. Damme, H. V. Parys, J. Deconinck, and A. Hubin, "New model for gas evolving electrodes based on supersaturation," *Electrochemistry Communications*, vol. 11, no. 4, p. 875–877, 2009.
- [130] B. J. Plowman, L. A. Jones, and S. K. Bhargava, "Building with bubbles: the formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition," *Chemical Communications*, vol. 51, no. 21, p. 4331–4346, 2015.
- [131] H. Jiang, Y. Sun, and B. You, "Dynamic Electrodeposition on Bubbles: An Effective Strategy toward Porous Electrocatalysts for Green Hydrogen Cycling," *Accounts of Chemical Research*, vol. 56, no. 12, p. 1421–1432, 2023.

- [132] D. Du, R. Lan, J. Humphreys, S. Sengodan, K. Xie, H Wang, and S Tao, "Achieving Both High Selectivity and Current Density for CO₂ Reduction to Formate on Nanoporous Tin Foam Electrocatalysts," *ChemistrySelect*, vol. 1, no. 8, p. 1711–1715, 2016.
- [133] S. Hui, N. Shaigan, V. Neburchilov, L. Zhang, K. Malek, M. Eikerling, and P. D. Luna, "Three-Dimensional Cathodes for Electrochemical Reduction of CO₂: From Macro- to Nano-Engineering," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 9, p. 1884, 2020.
- [134] J. Karthikeyan, "Cold spray technology: International status and USA efforts," Report from ASB Industries Inc., Barbeton, 2004.
- [135] H. Singh, T. S. Sidhu, and S. B. S. Kalsi, "Cold spray technology: future of coating deposition processes," *Frattura ed Integrità Strutturale*, vol. 6, no. 22, p. 69–84, 2012.
- [136] J. Villafuerte, "Current and future applications of cold spray technology," *Metal Finishing*, vol. 108, no. 1, p. 37–39, 2010.
- [137] D. Guo, M. Kazasidis, A. Hawkins, N. Fan, Z. Leclerc, D. MacDonald, A. Nastic, R. Nikbakht, R. Ortiz-Fernandez, S. Rahmati, M. Razavipour, P. Richer, S. Yin, R. Lupoi, and B. Jodoin, "Cold Spray: Over 30 Years of Development Toward a Hot Future," *Journal of thermal spray technology*, vol. 31, no. 4, p. 866–907, 2022.
- [138] H. Assadi, H. Kreye, F. Gärtner, and T. Klassen, "Cold spraying – A materials perspective," *Acta Materialia*, vol. 116, p. 382–407, 2016.
- [139] S. Pathak and G. Saha, "Development of Sustainable Cold Spray Coatings and 3D Additive Manufacturing Components for Repair/Manufacturing Applications: A Critical Review," *Coatings*, vol. 7, no. 8, p. 122, 2017.
- [140] M. Aghasibeig, H. Monajatizadeh, P. Bocher, A. Dolatabadi, R. Wüthrich, and C. Moreau, "Cold spray as a novel method for development of nickel electrode coatings for hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 1, pp. 227–238, 2016.
- [141] B. Jodoin, P. Richer, G. Bérubé, L. Ajdelsztajn, A. Erdi-Betchi, and M. Yandouzi, "Pulsed-Gas Dynamic Spraying: Process analysis, development and selected coating examples," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 16–17, p. 7544–7551, 2007.
- [142] M. N. Karimi, G. W. Rankin, and B. Jodoin, "Shock-wave induced spraying: Gas and particle flow and coating analysis," *Surface & Coatings Technology*, vol. 207, p. 435–442, 2012.
- [143] T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi, and H. Kreye, "Development of a generalized parameter window for cold spray deposition," *Acta Materialia*, vol. 54, no. 3, p. 729–742, 2006.
- [144] B. Marple, M. Hyland, Y.-C. Lau, R. Lima, J. Voyer, *Thermal Spray 2006: Building 100 Years of Success*, Seattle: ASM International, 2006.
- [145] V. Champagne, and D. Helfritch, "The unique abilities of cold spray deposition," *International Materials Reviews*, vol. 61, no. 7, pp. 437–455, 2016.

- [146] M. Karimi, A. Fartaj, G. Rankin, D. Vanderzwet, W. Birtch, and J. Villafuerte, "Numerical simulation of the cold gas dynamic spray process," *Journal of thermal spray technology*, vol. 15, no. 4, pp. 518-523, 2006.
- [147] M. Karimi, G. W. Rankin, and B. Jodoin, "Shock-wave induced spraying: Gas and particle flow and coating analysis," *Surface and Coatings Technology*, vol. 207, pp. 435-442, 2012.
- [148] L. F. Arenas, C. Ponce de León, and F. C. Walsh, "Three-dimensional porous metal electrodes: Fabrication, characterisation and use," *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 16, p. 1–9, 2019.
- [149] D. Delgado, F. Bizzotto, A. Zana, and M. Arenz, "Accelerated Durability Test for High-Surface-Area Oxyhydroxide Nickel Supported on Raney Nickel as Catalyst for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction," *ChemPhysChem*, vol. 20, no. 22, p. 3147–3153, 2019.
- [150] W. J. Gannon and C. W. Dunnill, "Raney Nickel 2.0: Development of a high-performance bifunctional electrocatalyst," *Electrochimica Acta*, vol. 322, p. 134687, 2019.
- [151] J. E. Kim, K. K. Bae, C. S. Park, S. U. Jeong, K. H. Baik, J. W. Kim, K. Kang, K. B. Lee, and Y. H. Kim, "Electrochemical characterization of Raney nickel electrodes prepared by atmospheric plasma spraying for alkaline water electrolysis," *Journal of industrial and engineering chemistry/Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 70, p. 160–168, 2019.
- [152] H. Sun, Z. Yan, F. Liu, W. Xu, F. Cheng, and J. Chen, "Self-Supported Transition-Metal-Based Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution," *Advanced Materials*, vol. 32, no. 3, p. 1806326, 2019.
- [153] M. Zafari, M. Panjepour, M. D. Emami, and M. Meratian, "3D numerical investigation of fluid flow through open-cell metal foams using micro-tomography images," *Journal of Porous Media*, vol. 17, no. 11, p. 1019–1029, 2014.
- [154] J. M. Gracia, C. J. (Kees-Jan) Weststrate, H. O. A. Fredriksson, and J. W. (Hans) Niemantsverdriet, "Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 58, p. 1–35, 2017.
- [155] T. Zhang, S.-C. Li, W. Zhu, Z.-P. Zhang, J. Gu, and Y.-W. Zhang, "Shape-tunable Pt–Ir alloy nanocatalysts with high performance in oxygen electrode reactions," *Nanoscale*, vol. 9, no. 3, p. 1154–1165, 2017.
- [156] G. A. Gebreslase, M. V. Martínez-Huerta, and M. J. Lázaro, "Recent progress on bimetallic NiCo and CoFe based electrocatalysts for alkaline oxygen evolution reaction: A review," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 67, p. 101–137, 2022.
- [157] R. Kötz, H. J. Lewerenz, S. Stucki, "XPS Studies of Oxygen Evolution on Ru and RuO₂," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 130, no. 4, p. 825, 1983.
- [158] R. Kötz, H. Neff, and S. Stucki, "Anodic Iridium Oxide Films: XPS-Studies of Oxidation State Changes and O₂ evolution," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 131, no. 1, p. 72–77, 1984.

- [159] R. Li, Y. Li, P. Yang, D. Wang, H. Xu, B. Wang, F. Meng, J. Zhang, and M. An, "Synthesis of advanced transition metal-based catalyst for hydrogen production via electrolysis of water," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 57, p. 547–566, 2021.
- [160] G. M. Tomboc, J. Kim, Y. Wang, Y. Son, J. Li, J. Y. Kim, and K. Lee, "Hybrid layered double hydroxides as multifunctional nanomaterials for overall water splitting and supercapacitor applications," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, no. 8, p. 4528–4557, 2021.
- [161] K. Li, Y. Tong, D. Feng, and P. Chen, "Fluorine-anion engineering endows superior bifunctional activity of nickel sulfide/phosphide heterostructure for overall water splitting," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 625, p. 576–584, 2022.
- [162] R. Subbaraman, D. Tripkovic, K. C. Chang, D. Strmcnik, A. P. Paulikas, P. Hirunsit, M. Chan, J. Greeley, V. Stamenkovic, and N. M. Markovic, "Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts," *Nature Materials*, vol. 11, no. 6, p. 550–557, 2012.
- [163] Z. Chen, X. Duan, W. Wei, S. Wang, and B.-J. Ni, "Recent advances in transition metal-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 25, p. 14971–15005, 2019.
- [164] Z. Xue, X. Zhang, J. Qin, and R. Liu, "Revealing Ni-based layered double hydroxides as high-efficiency electrocatalysts for the oxygen evolution reaction: a DFT study," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 40, pp. 23091–23097, 2019.
- [165] P. Li, X. Duan, Y. Kuang, Y. Li, G. Zhang, W. Liu, and X. Sun, "Tuning electronic structure of NiFe layered double hydroxides with vanadium doping toward high efficient electrocatalytic water oxidation," *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 15, p. 1703341, 2018.
- [166] S. Wang, J. Wu, J. Yin, Q. Hu, D. Geng, L.-M. Liu, D. Geng, and L.-M. Liu, "Improved Electrocatalytic Performance in Overall Water Splitting with Rational Design of Hierarchical Co₃O₄@ NiFe Layered Double Hydroxide Core-Shell Nanostructure," *ChemElectroChem*, vol. 5, no. 10, pp. 1357–1363, 2018.
- [167] M. S. Islam, M. Kim, X. Jin, S.M. Oh, N.-S. Lee, H. Kim, and S.-J. Hwang, "Bifunctional 2D superlattice electrocatalysts of layered double hydroxide–transition metal dichalcogenide active for overall water splitting," *ACS Energy Letters*, vol. 3, no. 4, pp. 952–960, 2018.
- [168] P. Wang, J. Qi, X. Chen, C. Li, W. Li, T. Wang, and C. Liang, "Three-dimensional heterostructured NiCoP@ NiMn-layered double hydroxide arrays supported on Ni foam as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 12, no. 4, pp. 4385–4395, 2019.
- [169] H. Sun, J.-G. Li, L. Lv, Z. Li, X. Ao, C. Xu, X. Xue, G. Hong, and C. Wang, "Engineering hierarchical CoSe/NiFe layered-double-hydroxide nanoarrays as high efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting," *Journal of Power Sources*, vol. 425, pp. 138–146, 2019.

- [170] M. Kuang, P. Han, L. Huang, N. Cao, L. Qian, and G. Zheng, "Electronic Tuning of Co, Ni-Based Nanostructured (Hydr) oxides for Aqueous Electrocatalysis," *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 52, p. 1804886, 2018 .
- [171] L. Feng, A. Li, Y. Li, J. Liu, L. Wang, L. Huang, Y. Wang, and X. Ge, "A highly active CoFe layered double hydroxide for water splitting," *ChemPlusChem*, vol. 82, no. 3, pp. 483-488, 2017.
- [172] Z. Lu, W. Xu, W. Zhu, Q. Yang, X. Lei, J. Liu, Y. Li, X. Sun, and X. Duan, "Three-dimensional NiFe layered double hydroxide film for high-efficiency oxygen evolution reaction," *Chemical communications*, vol. 50, no. 49, pp. 6479-6482, 2014.
- [173] R. Allmann, "The crystal structure of pyroaurite," *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 24, no. 7, p. 972-977, 1968.
- [174] H. F. W. Taylor, "Segregation and cation-ordering in sjögrenite and pyroaurite," *Mineralogical Magazine*, vol. 37, no. 287, p. 338-342, 1969.
- [175] C. Tang, H.-F. Wang, X. Zhu, B.-Q. Li, and Q. Zhang, "Advances in Hybrid Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reactions: Rational Integration of NiFe Layered Double Hydroxides and Nanocarbon," *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 33, no. 8, pp. 473-486, 2016.
- [176] B. M. Hunter, H. B. Gray, and A. M. Müller, "Earth-Abundant Heterogeneous Water Oxidation Catalysts," *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 22, p. 14120-14136, 2016.
- [177] J. Yu, Q. Wang, D. O'Hare, and L. Sun, "Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 19, p. 5950-5974, 2017.
- [178] R. L. Doyle, I. J. Godwin, M. P. Brandon and M. E. G. Lyons, "Redox and Electrochemical Water Splitting Catalytic Properties of Hydrated Metal oxide Modified Electrodes," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 33, p. 13737, 2013.
- [179] L. Wu, L. Yu, X. Xiao, F. Zhang, S. Song, S. Chen, and Z. Ren, "Recent Advances in Self-Supported Layered Double Hydroxides for Oxygen Evolution Reaction," *Research*, vol. 20, pp. 1-17, 2020.
- [180] D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, and B. R. MacDougall, "Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 471, no. 2174, p. 20140792, 2015.
- [181] G. Mishra, B. Dash, and S. Pandey, "Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials," *Applied Clay Science*, vol. 153, p. 172-186, 2018.
- [182] Y. Wang, D. Yan, Samir El Hankari, Y. Zou, and S. Wang, "Recent Progress on Layered Double Hydroxides and Their Derivatives for Electrocatalytic Water Splitting," *Advanced Science*, vol. 5, no. 8, p. 1800064-1800064, 2018.

- [183] O. Diaz-Morales, I. Ledezma-Yanez, M. T. M. Koper, and F. Calle-Vallejo, "Guidelines for the Rational Design of Ni-Based Double Hydroxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction," *ACS Catalysis*, vol. 5, no. 9, p. 5380–5387, 2015.
- [184] D. E. Hall, "Ni(OH)₂-Impregnated Anodes for Alkaline Water Electrolysis," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 130, no. 2, p. 317–321, 1983.
- [185] K. Juodkazis, J. Juodkazytė, R. Vilkauskaitė, and V. Jasulaitienė, "Nickel surface anodic oxidation and electrocatalysis of oxygen evolution," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 12, no. 11, p. 1469–1479, 2008.
- [186] A. Van der Ven, D. Morgan, Y. S. Meng, and G. Ceder, "Phase Stability of Nickel Hydroxides and Oxyhydroxides," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 2, p. A210, 2006.
- [187] R. Farhat, J. Dhainy, and L. I. Halaoui, "OER catalysis at activated and codeposited NiFe-Oxo/hydroxide thin films is due to postdeposition surface-Fe and is not sustainable without Fe in solution," *ACS Catalysis*, vol. 10, no. 1, pp. 20-35, 2019.
- [188] M. Wehrens-Dijksma and P. H. L. Notten, "Electrochemical Quartz Microbalance characterization of Ni(OH)₂-based thin film electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 18, p. 3609–3621, 2006.
- [189] S. Anantharaj, K. Karthick and S. Kundu, "Evolution of Layered Double Hydroxides (LDH) as High Performance Water Oxidation Electrocatalysts: A Review with Insights on Structure, Activity and Mechanism," *Materials Today Energy*, vol. 6, pp. 1-26, 2017.
- [190] D. A. Corrigan, "The catalysis of the oxygen evolution reaction by iron impurities in thin film nickel oxide electrodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 134, no. 2, p. 377–384, 1987.
- [191] D. A. Corrigan and R. M. Bendert, "Effect of Coprecipitated Metal Ions on the Electrochemistry of Nickel Hydroxide Thin Films: Cyclic Voltammetry in 1M KOH," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 136, no. 3, p. 723–728, 1989.
- [192] M. Gong and H. Dai, "A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts," *Nano Research*, vol. 8, no. 1, p. 23–39, 2014.
- [193] M. E. Lyons, and M. P. Brandon, "The oxygen evolution reaction on passive oxide covered transition metal electrodes in alkaline solution part II-cobalt," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 3, no. 12, pp. 1425-1462, 2008.
- [194] J. Béjar, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García, N. Arjona, and L. G. Arriaga, "Electrocatalytic evaluation of Co₃O₄ and NiCo₂O₄ rosettes-like hierarchical spinel as bifunctional materials for oxygen evolution (OER) and reduction (ORR) reactions in alkaline media," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 847, p. 113190, 2019.
- [195] Q. Chang, X. Zhang, B. Wang, J. Niu, Z. Yang, and W. Wang, "Fundamental understanding of electrocatalysis over layered double hydroxides from the aspects of crystal and electronic structures," *Nanoscale*, vol. 14, no. 4, p. 1107–1122, 2022.

- [196] Q. Dong, C. Shuai, Z. Mo, N. Liu, G. Liu, J. Wang, H. Pei, Q. Jia, W. Liu and X. Guo, "CeO₂ nanoparticles@ NiFe-LDH nanosheet heterostructure as electrocatalysts for oxygen evolution reaction," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 296, p. 121967–12196, 2021.
- [197] Z. Pu, M. Wang, Z. Kou, Ibrahim Saana Amiin, and S. Mu, "Mo₂C quantum dot embedded chitosan-derived nitrogen-doped carbon for efficient hydrogen evolution in a broad pH range," *Chemical Communications*, vol. 52, no. 86, p. 12753–12756, 2016.
- [198] H. Yan, C. Tian, L. Wang, A. Wu, M. Meng, L. Zhao, and H. Fu, "Phosphorus-Modified Tungsten Nitride/Reduced Graphene Oxide as a High-Performance, Non-Noble-Metal Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 21, p. 6325–6329, 2015.
- [199] D.-Y. Wang, M. Gong, H.-L. Chou, C.-J. Pan, H.-A. Chen, Y. Wu, and M.-C. Lin, "Highly active and stable hybrid catalyst of cobalt-doped FeS₂ nanosheets–carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 4, p. 1587–1592, 2015.
- [200] S. Yin, W. Tu, Y. Sheng, Y. Du, M. Kraft, A. Borgna, and R. Xu, "A highly efficient oxygen evolution catalyst consisting of interconnected nickel–iron-layered double hydroxide and carbon nanodomains," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 5, p. 1705106, 2018.
- [201] M. Gong, Y. Li, H. Wang, Y. Liang, J. Z. Wu, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, and H. Dai, "An Advanced Ni–Fe Layered Double Hydroxide Electrocatalyst for Water Oxidation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 23, p. 8452–8455, 2013.
- [202] F. Song and X. Hu, "Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis," *Nature Communications*, vol. 5, no. 1, 2014.
- [203] H. Zhang, W. Zhou, J. Dong, X. Lu, and W. David, "Intramolecular electronic coupling in porous iron cobalt (oxy)phosphide nanoboxes enhances the electrocatalytic activity for oxygen evolution," *Energy and Environmental Science*, vol. 12, no. 11, p. 3348–3355, 2019.
- [204] C. Zhou, J. Mu, Y.-F. Qi, Q. Wang, X.-J. Zhao, and E.-C. Yang, "Iron-substituted Co-Ni phosphides immobilized on Ni foam as efficient self-supported 3D hierarchical electrocatalysts for oxygen evolution reaction," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 16, p. 8156–8165, 2019.
- [205] B. Yang, N. Zhang, G. Chen, K. Liu, J. Yang, A. Pan, M. Li, X. Liu, R. Ma, and T. Qiu, "Serpentine Co_xNi_{3-x}Ge₂O₅ (OH)₄ nanosheets with tuned electronic energy bands for highly efficient oxygen evolution reaction in alkaline and neutral electrolytes," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 260, p. 118184, 2020.
- [206] L. Wang, C. Lin, D. Huang, F.-X. Zhang, M. Wang, and J. Jin, "A Comparative Study of Composition and Morphology Effect of Ni_xCo_{1-x}(OH)₂ on Oxygen Evolution/Reduction Reaction," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 13, p. 10172–10180, 2014.

- [207] Y. Yan, B. Yu Xia, B. Zhao, and X. Wang, "A review on noble-metal-free bifunctional heterogeneous catalysts for overall electrochemical water splitting," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 45, p. 17587–17603, 2016.
- [208] J. Jiang, A. Zhang, L. Li, and L. Ai, "Nickel–cobalt layered double hydroxide nanosheets as high-performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction," *Journal of Power Sources*, vol. 278, p. 445–451, 2015.
- [209] T. Chen, R. Zhang, G. Chen, J. Huang, W. Chen, X. Wang, D. Chen, C. Li, and K. (Ken) Ostrikov, "Plasma-doping-enhanced overall water splitting: case study of NiCo hydroxide electrocatalyst," *Catalysis Today*, vol. 337, p. 147–154, 2019.
- [210] H. Liang, F. Meng, M. Cabán-Acevedo, L. Li, A. Forticaux, L. Xiu, Z. Wang, and S. Jin, "Hydrothermal continuous flow synthesis and exfoliation of NiCo layered double hydroxide nanosheets for enhanced oxygen evolution catalysis," *Nano Letters*, vol. 15, no. 2, p. 1421–1427, 2015.
- [211] S. Jiao, Z. Yao, M. Li, C. Mu, H. Liang, Y.-J. Zeng, and H. Huang, "Accelerating oxygen evolution electrocatalysis of two-dimensional NiFe layered double hydroxide nanosheets via space-confined amorphization," *Nanoscale*, vol. 11, no. 40, p. 18894–18899, 2019.
- [212] B. Zhang, K. Jiang, H. Wang, and S. Hu, "Fluoride-Induced Dynamic Surface Self-Reconstruction Produces Unexpectedly Efficient Oxygen-Evolution Catalyst," *Nano Letters*, vol. 19, no. 1, p. 530–537, 2018.
- [213] C. Kuai, Z. Xu, C. Xi, A. Hu, Z. Yang, Y. Zhang, C.-J. Sun, L. Li, D. Sokaras, C. Dong, S.-Z. Qiao, X.-W. Du, and F. Lin, "Phase segregation reversibility in mixed-metal hydroxide water oxidation catalysts," *Nature Catalysis*, vol. 3, no. 9, p. 743–753, 2020.
- [214] F. Dionigi, Z. Zeng, I. Sinev, T. Merzdorf, S. Deshpande, M. B. Lopez, S. Kunze, I. Zegkinoglou, H. Sarodnik, D. Fan, A. Bergmann, J. Drnec, J. F. Araujo, M. Gliech, D. Teschner, J. Zhu, W. X. Li, J. Greeley, B. R. Cuenya, and P. Strasser, "In-situ structure and catalytic mechanism of NiFe and CoFe layered double hydroxides during oxygen evolution," *Nature communication*, vol. 11, no. 1, p. 2522, 2020.
- [215] M. S. Burke, S. Zou, L. J. Enman, J. E. Kellon, C. A. Gabor, E. Pledger, S. W. Boettcher, "Revised Oxygen Evolution Reaction Activity Trends for First-Row Transition-Metal (Oxy)hydroxides in Alkaline Media," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 6, no. 18, p. 3737–3742, 2015.
- [216] S. Zou, M. S. Burke, M. G. Kast, J. Fan, Nemanja Danilovic, and S. W. Boettcher, "Fe (Oxy)hydroxide Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis: Intrinsic Activity and the Roles of Electrical Conductivity, Substrate, and Dissolution," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 23, p. 8011–8020, 2015.
- [217] F. D. Speck, K. E. Dettelbach, R. S. Sherbo, D. A. Salvatore, A. Huang, and C. P. Berlinguette, "On the Electrolytic Stability of Iron-Nickel Oxides," *Chem*, vol. 2, no. 4, p. 590–597, 2017.

- [218] R. Chen, S. F. Hung, D. Zhou, J. Gao, C. Yang, H. Tao, H. B. Yang, L. Zhang, L. Zhang, Q. Xiong, H. M. Chen, and B. Liu, "Layered structure causes bulk NiFe layered double hydroxide unstable in alkaline oxygen evolution reaction," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 41, p. 1903909, 2019.
- [219] M. S. Burke, M. G. Kast, L. Trotochaud, A. M. Smith, and S. W. Boettcher, "Cobalt–Iron (Oxy)hydroxide Oxygen Evolution Electrocatalysts: The Role of Structure and Composition on Activity, Stability, and Mechanism," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 10, p. 3638–3648, 2015.
- [220] L. J. Enman, M. S. Burke, A. S. Batchellor, and S. W. Boettcher, "Effects of Intentionally Incorporated Metal Cations on the Oxygen Evolution Electrocatalytic Activity of Nickel (Oxy)hydroxide in Alkaline Media," *ACS Catalysis*, vol. 6, no. 4, p. 2416–2423, 2016.
- [221] G. K. Schweitzer, L. L. Pesterfield, "The Fe–Co–Ni Group," in *The Aqueous Chemistry of the Elements*, Oxford, Oxford University Press, 2010, p. 351.
- [222] C. Feng, M. B. Faheem, J. Fu, Y. Xiao, C. Li, and Y. Li, "Fe-Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction: Progress and Perspectives," *ACS Catalysis*, vol. 10, no. 7, p. 4019–4047, 2020.
- [223] H. Sun, C. Tian, Y. Li, J. Wu, Q. Wang, Z. Yan, C. P. Li, F. Cheng, M. Du, "Coupling NiCo alloy and CeO₂ to enhance electrocatalytic hydrogen evolution in alkaline solution," *Advanced Sustainable Systems*, vol. 4, no. 11, p. 2000122, 2020.
- [224] D. Friebel, M. W. Louie, M. Bajdich, K. E. Sanwald, Y. Cai, A. M. Wise, M.-J. Cheng, D. Sokaras, T.-C. Weng, R. Alonso-Mori, R. C. Davis, J. R. Bargar, J. K. Nørskov, A. Nilsson, and A. T. Bell, "Identification of Highly Active Fe Sites in (Ni,Fe)OOH for Electrocatalytic Water Splitting," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 3, p. 1305–1313, 2015.
- [225] L. Trotochaud, S. L. Young, J. K. Ranney, and S. W. Boettcher, "Nickel–Iron Oxyhydroxide Oxygen-Evolution Electrocatalysts: The Role of Intentional and Incidental Iron Incorporation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 18, p. 6744–6753, 2014.
- [226] S. Klaus, Y. Cai, M. W. Louie, L. Trotochaud and A. T. Bell, "Effects of Fe Electrolyte Impurities on Ni(OH)₂/NiOOH Structure and Oxygen Evolution Activity," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 13, pp. 7243–7254, 2015.
- [227] M. W. Louie and A. T. Bell, "An investigation of thin-film Ni–Fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of Oxygen," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 33, p. 12329–12337, 2013.
- [228] J. R. Swierk, S. Klaus, L. Trotochaud, A. T. Bell, and T. D. Tilley, "Electrochemical Study of the Energetics of the Oxygen Evolution Reaction at Nickel Iron (Oxy)Hydroxide Catalysts," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 33, p. 19022–19029, 2015.
- [229] Z. Cai, X. Bu, P. Wang, J. Ho, J. Yang and X. Wang, "Recent advances in layered double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 10, pp. 5069–5089, 2019.

- [230] S. Krehula, M. Ristić, C. Wu, X. Li, L. Jiang, J. Wang, G. Sun, T. Zhang, M. Perović, M. Bošković, B. Antić, L. K. Krehula, B. Kobzi, S. Kubuki and S. Musić, "Influence of Fe(III) doping on the crystal structure and properties of hydrothermally prepared β -Ni(OH)₂ nanostructures," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 750, p. 687–695, 2018.
- [231] A. M. P. Sakita, R. D. N. R. D. Noce, and E. Vallés, "Pulse electrodeposition of CoFe thin films covered with layered double hydroxides as a fast route to prepare enhanced catalysts for oxygen evolution reaction," *Applied Surface Science*, vol. 434, p. 1153–1160, 2018.
- [232] Z-Q. Liu, G-F. Chen, P-L. Zhou, N. Li, and Y-Z. Su, "Building layered Ni_xCo_{2x}(OH)_{6x} nanosheets decorated three-dimensional Ni frameworks for electrochemical applications," *Journal of Power Sources*, vol. 317, pp. 1-9, 2016.
- [233] I. Gualandi, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, V. Prevot, and C. Mousty, "Electrodeposition of Layered Double Hydroxides on platinum: Insights into the reactions sequence," *Electrochimica Acta*, vol. 152, p. 75–83, 2015.
- [234] M. Fang, G. Dong, R. Wei, and J. C. Ho, "Hierarchical Nanostructures: Hierarchical Nanostructures: Design for Sustainable Water Splitting," *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 23, p. 1770135, 2017.
- [235] Y. Liu, X. Liang, L. Gu, Y. Zhang, G. D. Li, X. Zou, and J. S. Chen, "Corrosion engineering towards efficient oxygen evolution electrodes with stable catalytic activity for over 6000 hours," *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, 2018.
- [236] M. I. James and M. Harb, "Tuning the electronic structure of the earth-abundant electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) to achieve efficient alkaline water splitting – A review," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 56, p. 299–342, 2021.
- [237] B. Wang, S. Jiao, Z. Wang, M. Lu, D. Chen, Y. Kang, G. Pang, and S. Feng, "Rational design of NiFe LDH@Ni₃N nano/microsheet arrays as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 8, no. 33, p. 17202–17211, 2020.
- [238] A. J. Smith, and D. L. Trimm, "The preparation of skeletal catalysts," *Annual review of materials research*, vol. 35, p. 127, 2005.
- [239] L. Birry and A. Lasia, "Studies of the Hydrogen Evolution Reaction on Raney Nickel–Molybdenum Electrodes," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 34, no. 7, p. 735–749, 2004.
- [240] C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, and T. F. Jaramillo, "Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 45, p. 16977–16987, 2013.
- [241] A. Lasia, *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*, vol. 9781461489, New York: Springer, 2014, pp. 1-367.

- [242] W. Choi, H.-C. Shin, J. M. Kim, J.-Y. Choi, and W.-S. Yoon, "Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries," *Journal of Electrochemical Science and Technology*, vol. 11, no. 1, p. 1–13, 2020.
- [243] M. Itagaki, Y. Hatada, I. Shitanda, K. Watanabe, "Complex impedance spectra of porous electrode with fractal structure," *Electrochemical Acta*, vol. 55, no. 21, pp. 6255–6262, 2010.
- [244] M. K. Cho, A. Lim, S. Y. Lee, H. J. Kim, S. J. Yoo, Y. E. Sung, H. S. Park, and J. H. Jang, "A Review on Membranes and Catalysts for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis Single Cells," *Journal of Electrochemical Science and Technology*, vol. 8, no. 3, pp. 183–196, 2017.
- [245] C. K. Kjartansdóttir, "Development of Hydrogen Electrodes for Alkaline Water Electrolysis," Ph.D. dissertation, DTU University, Lyngby, 2014.
- [246] R. V. Prataap and S. Mohan, "Electrodeposited-Hydroxide Surface-Covered Porous Nickel–Cobalt Alloy Electrodes for Efficient Oxygen Evolution Reaction," *Chemical Communications*, vol. 53, no. 23, pp. 3365–3368, 2017.
- [247] Q. Wang and D. O'Hare, "Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets," *Chemical Reviews*, vol. 7, no. 10, pp. 4124–4155, 2012.
- [248] S. Daneshvar and M. Arvand, "In-situ Growth of Hierarchical Ni–Co LDH/CoMoO₄ Nanosheets Arrays on Ni Foam for Pseudocapacitors with Robust Cycle Stability," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 851, p. 152421, 2020.
- [249] C. Hu, L. Zhang and J. Gong, "Recent Progress Made in the Mechanism Comprehension and Design of Electrocatalysts for Alkaline Water Splitting," *Energy & Environmental Science*, vol. 12, no. 9, pp. 2620–2645, 2019.
- [250] J. He, B. Hu, Y. Zhao, "Superaerophobic Electrode with Metal@Metal-Oxide Powder Catalyst for Oxygen Evolution Reaction," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 33, pp. 5998–6004, 2016.
- [251] S. Liang, B. Wei, M. Yuan, Y. Li, X. Ma, Y. Wu and L. Xu, "Self-supported Reevesite Ni-Fe Layered Double Hydroxide Nanosheet Arrays for Efficient Water Oxidation," *ChemistrySelect*, vol. 5, no. 10, pp. 3062–3068, 2020.
- [252] M. Hao, V. Charbonneau, N. N. Fomena, J. Gaudet, D. R. Bruce, S. Garbarino, D. A. Harrington, and D. Guay, "Hydrogen Bubble Templating of Fractal Ni Catalysts for Water Oxidation in Alkaline Media," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 2, no. 8, pp. 5734–5743, 2019.
- [253] T. Wang, W. Xu, and H. Wang, "Ternary NiCoFe layered double hydroxide nanosheets synthesized by cation exchange reaction for oxygen evolution reaction," *Electrochimica Acta*, vol. 257, p. 118–127, 2017.
- [254] A. R. González, Y. J. O. Asencios, E. M. Assaf, and J. M. Assaf, "Dry reforming of methane on Ni–Mg–Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol–gel method from hydrotalcite-like precursors," *Applied Surface Science*, vol. 280, p. 876–887, 2013.

- [255] P. Chandrasekaran, T. N. J. I. Edison, and M. G. Sethuraman, "Electrocatalytic study of carbon dots/ Nickel iron layered double hydroxide composite for oxygen evolution reaction in alkaline medium," *Fuel*, vol. 320, p. 123947, 2022.
- [256] J. Xing, S. Wuab, and K. Y. Simon Ng, "Electrodeposition of Ultrathin Nickel–cobalt Double Hydroxide Nanosheets on Nickel Foam as High-performance Supercapacitor Electrodes," *RSC Advances*, vol. 5, no. 108, pp. 88780-88786, 2015.
- [257] F. Wang, G. Chen, X. Liu, F. Chen, H. Wan, L. Ni, N. Zhang, R. Ma, and G. Qiu, "Advanced Electrocatalytic Performance of Ni-Based Materials for Oxygen Evolution Reaction," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 7, no. 1, pp. 341-349, 2018.
- [258] I. Barauskienė and E. Valatka, "Layer-By-Layer Electrodeposition of High-capacitance Nickel–cobalt Oxides on FTO Substrate," *Journal of Materials Science*, vol. 30, no. 11, pp. 10311-10320, 2019.
- [259] R. De Levis, "Electrochemical Responses of Porous and Rough Electrodes," *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, vol. 6, no. 1, pp. 329-397, 1967.
- [260] M. J. Santos, S. Velasco, and J. A. White, "Simulation analysis of contact angles and retention forces of liquid drops on inclined surfaces," *Langmuir*, vol. 28, no. 32, p. 11819–11826, 2012.
- [261] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed, Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis Group, 2006, p. 2608.
- [262] D. Zhang, W. Sun, Z. Chen, Y. Zhang, W. Luo, Y. Jiang, and S. X. Dou, "Two-dimensional cobalt-/nickel-based oxide nanosheets for high-performance sodium and lithium storage," *Chemistry–A European Journal*, vol. 22, no. 50, p. 18060–18065, 2016.
- [263] S. B. Kulkarni, A. D. Jagadale, V. S. Kumbhar, R. N. Bulakhe, S. S. Joshi and C. D. Lokhande, "Potentiodynamic Deposition of Composition Influenced $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ LDHs Thin Film Electrode for Redox Supercapacitors," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 10, pp. 4046-4053, 2013.
- [264] S. Yoon, J. Yun, J. Lim and B. Yoo, "Enhanced Electrocatalytic Properties of Electrodeposited Amorphous Cobalt-Nickel Hydroxide Nanosheets on Nickel Foam by the Formation of Nickel Nanocones for the Oxygen Evolution Reaction," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 693, pp. 964-969, 2017.
- [265] D. Kwabena Bediako, B. Lassalle-Kaiser, Y. Surendranath, J. Yano, V. K. Yachandra, and D. G. Nocera, "Structure–Activity Correlations in a Nickel–Borate Oxygen Evolution Catalyst," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 15, p. 6801–6809, 2012.
- [266] S. S. Yang, L. Y. Lin, X. Li, C. W. Ma, H. X. Lai and L. Y. Lin, "Methodology for Synthesizing the Nickel Cobalt Hydroxide/Oxide and Reduced Graphene Oxide Complex for Energy Storage Electrodes," *Journal of Energy Storage*, vol. 14, pp. 112-124, 2017.

- [267] M. B. Stevens, L. J. Enman, A. S. Batchellor, M. R. Cosby, A. E. Vise, C. D. M. Trang, and S. W. Boettcher, "Measurement Techniques for the Study of Thin Film Heterogeneous Water Oxidation Electrocatalysts," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 1, pp. 120-140, 2016.
- [268] Y. Fu, H. Y. Yu, C. Jiang, T. H. Zhang, R. Zhan, X. Li, J. F. Li, J. H. Tian, R. Yang, "NiCo Alloy Nanoparticles Decorated on N-Doped Carbon Nanofibers as Highly Active and Durable Oxygen Electrocatalyst," *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 9, p. 1705094, 2017.
- [269] P. Zhou, Y. Wang, C. Xie, C. Chen, H. Liu, R. Chen, J. Huo and S. Wang, "Acid-etched Layered Double Hydroxides with Rich Defects for Enhancing the Oxygen Evolution Reaction," *Chemical communications*, vol. 53, no. 86, pp. 11778-11781, 2017.
- [270] X. Cui, P. Ren, D. Deng, J. Deng and X. Bao, "Single Layer Graphene Encapsulating Non-precious Metals as High-performance Electrocatalysts for Water Oxidation," *Energy & Environmental Science*, vol. 9, no. 1, pp. 123-129, 2016.
- [271] J. Xie, H. Qu, F. Lei, X. Peng, W. Liu, L. Gao, P. Hao, G. Cui and B. Tang, "Partially Amorphous Nickel-Iron Layered Double Hydroxide Nanosheet Arrays for Robust Bifunctional Electrocatalysis," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 33, pp. 16121-16129, 2018.
- [272] G. Barati Darband, M. Aliofkhaezrai and A. Sabour Rouhaghdam, "Facile Electrodeposition of Ternary Ni-Fe-Co Alloy Nanostructure as a Binder Free, Cost-effective and Durable Electrocatalyst for High-performance Overall Water Splitting," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 547, pp. 407-420, 2019.
- [273] X. Ma, P. Wei, Y. Yang, H. Kang, D. Guo and L. Liu, "One-pot Synthesis of Ni-Co Layered Double Hydroxide Nanosheets as Efficient Catalysts for Oxygen Evolution Reaction," *Materials Today Communications*, vol. 20, p. 100596, 2019.
- [274] Y. Li, L. Zhang, X. Xiang, D. Yan and F. Li, "Engineering of ZnCo-Layered Double Hydroxide Nanowalls Toward High-efficiency Electrochemical Water Oxidation," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 33, pp. 13250-13258, 2014.
- [275] Q. Yang, C. Lv, Z. Huang and C. Zhang, "Amorphous Film of Ternary Ni-Co-P alloy on Ni foam for Efficient Hydrogen Evolution by Electroless Deposition," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 16, pp. 7872-7880, 2018.
- [276] H. Liu, Y. Wang, X. Lu, Y. Hu, G. Zhu, R. Chen, L. Ma, H. Zhu, Z. Tie, J. Liu, Z. Jin, "The Effects of Al Substitution and Partial Dissolution on Ultrathin NiFeAl Ternary Layered Double Hydroxide Nanosheets for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solution," *Nano Energy*, vol. 35, pp. 350-357, 2017.
- [277] C. Broicher, F. Zeng, J. Artz, H. Hartmann, A. Besmehn, S. Palkovits, and R. Palkovits, "Facile Synthesis of Mesoporous Nickel Cobalt Oxide for OER – Insight into Intrinsic Electrocatalytic Activity," *ChemCatChem*, vol. 11, no. 1, pp. 412-416, 2018.

- [278] J. Zhang, T. Wang, D. Pohl, B. Rellinghaus, R. Dong, S. Liu, X. Zhuang, X. Feng, "Interface Engineering of MoS₂/Ni₃S₂ Heterostructures for Highly Enhanced Electrochemical Overall-Water-Splitting Activity," *Angewandte Chemie*, vol. 128, no. 23, pp. 6814-6819, 2016.
- [279] Y. Yang, M. Zhou, W. Guo, X. Cui, Y. Li, F. Liu, P. Xiao, and Y. Zhang, "NiCoO₂ Nanowires Grown on Carbon Fiber Paper for Highly Efficient Water Oxidation," *Electrochimica Acta*, vol. 174, pp. 246-253, 2015.
- [280] Y. Lin, Z. Meilin, Z. Linxiu, W. Limin, C. Duanlin, G. Yaqiong, "Ru doped bimetallic phosphide derived from 2d Metal Organic Framework as active and robust electrocatalyst for water splitting," *Applied Surface Science*, vol. 536, p. 147952, 2021.
- [281] T. Jiang, X. Wang, J. Chen, Y. Mai, B. Liao, and W. Hu, "Hierarchical Ni/Co-LDHs catalyst for catalytic oxidation of indoor formaldehyde at ambient temperature," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 4, p. 3500-3509, 2020.
- [282] Y. Liu, P. Liu, Y.-L. Men, Y. Li, C. Peng, S. Xi, and Y.-X. Pan, "Incorporating MoO₃ Patches into a Ni Oxyhydroxide Nanosheet Boosts the Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 13, no. 22, p. 26064-26073, 2021.
- [283] J.-J. Ruan, Y.-q. Huo, and B. Hu, "Three-dimensional Ni(OH)₂/Cu₂O/CuO porous cluster grown on nickel foam for high performance supercapacitor," *Electrochimica Acta*, vol. 215, pp. 108-113, 2016.
- [284] C. L. Wang, C.Q. Song, W.H. Shen, Y. Y. Qi, Y. Xue, Y. C. Shi, H. Yu, and L. Feng, "A two-dimensional Ni (ii) coordination polymer based on a 3, 5-bis (1', 2', 4'-triazol-1'-yl) pyridine ligand for water electro-oxidation," *Catalysis Science & Technology*, vol. 9, no. 8, pp. 1769-1773, 2019.
- [285] K. Chen, Y.-H. Cao, S. Yadav, G.-C. Kim, Z. Han, W. Wang, W.-J. Zhang, V. Dao, and I.-H. Lee , "Electronic structure reconfiguration of nickel-cobalt layered double hydroxide nanoflakes via engineered heteroatom and oxygen-vacancies defect for efficient electrochemical water splitting," *Chemical Engineering Journal*, vol. 463, p. 142396-142396, 2023.
- [286] T. Li, G.H. Li, L. H. Li, L. Liu, Y. Xu, H.Y. Ding, and T. Zhang, "Large-Scale Self-Assembly of 3D Flower-like Hierarchical Ni/Co-LDHs Microspheres for High-Performance Flexible Asymmetric Supercapacitors," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 4, p. 2562-2572, 2016.
- [287] C. V. Schenck, J. G. Dillard, and J. Murray, "Surface analysis and the adsorption of Co(II) on goethite," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 95, no. 2, p. 398-409, 1983.
- [288] C.-Z. Yuan, Y.-F. Jiang, Z. Wang, X. Xie, Z.-K. Yang, and A. B. Yousaf, "Cobalt phosphate nanoparticles decorated with nitrogen-doped carbon layers as highly active and stable electrocatalysts for the oxygen evolution reaction," *Journal of materials chemistry A*, vol. 4, no. 21, pp. 8155-8160, 2016.
- [289] N. Weidler, J. Schuch, F. Knaus, P. Stenner, S. Hoch, A. Maljusch, R. Schäfer, B. Kaiser, and W. Jaegermann, "X-ray photoelectron spectroscopic investigation of plasma-enhanced chemical vapor deposited NiO_x, NiO_x(OH)_y, and CoNiO_x(OH)_y: Influence of the chemical composition

- on the catalytic activity for the oxygen evolution reaction," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 12, p. 6455–6463, 2017.
- [290] W. Wei, W. Chen, and D. G. Ivey, "Rock Salt–Spinel Structural Transformation in Anodically Electrodeposited Mn–Co–O Nanocrystals," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 5, p. 1941–1947, 2008.
- [291] Y. Liu, Y. Bai, W. Yang, J. Ma, K. Sun, "Self-supported electrode of NiCo-LDH/NiCo₂S₄/CC with enhanced performance for oxygen evolution reaction and hydrogen evolution reaction," *Electrochimica Acta*, vol. 367, p. 13753, 2021.
- [292] M. Wang, X. Liu, and X. Wu, "Realizing efficient electrochemical overall water electrolysis through hierarchical CoP@NiCo-LDH nanohybrids," *Nano Energy*, vol. 114, p. 108681–108681, 2023.
- [293] J. Zhao, J. J. Zhang, Z. Y. Li, and X. H. Bu, "Recent progress on NiFe-based electrocatalysts for the oxygen evolution reaction," *Small*, vol. 16, no. 51, p. 2003916, 2020.
- [294] J. Mohammed-Ibrahim, "A review on NiFe-based electrocatalysts for efficient alkaline oxygen evolution reaction," *Journal of Power Sources*, vol. 448, p. 227375, 2020.
- [295] K. Ayers, N. Danilovic, R. Ouimet, M. Carmo, B. Pivovar, and M. Bornstein, "Perspectives on low-temperature electrolysis and potential for renewable hydrogen at scale," *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, vol. 10, p. 219–239, 2019.
- [296] F. Yu, H. Zhou, Y. Huang, J. Sun, F. Qin, J. Bao, W. A. Goddard, S. Chen, and Z. Ren, "High-performance bifunctional porous non-noble Metal Phosphide Catalyst for overall water splitting," *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, 2018.
- [297] C. Zhang, M. Shao, L. Zhou, Z. Li, K. Xiao, and M. Wei, "Hierarchical NiFe layered double hydroxide hollow microspheres with highly-efficient behavior toward oxygen evolution reaction," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 49, p. 33697–337, 2016.
- [298] L. Peng, N. Yang, Y. Yang, Q. Wang, X. Xie, D. Sun-Waterhouse, L. Shang, T. Zhang, and G. I. Waterhouse, "Atomic cation-vacancy engineering of nife-layered double hydroxides for improved activity and stability towards the oxygen evolution reaction," *Angewandte Chemie*, vol. 133, no. 46, p. 24817–24824, 2021.
- [299] A. Sakamaki, M. Yoshida-Hirahara, H. Ogihara, and H. Kurokawa, "One-step synthesis of highly active NiFe electrocatalysts for the oxygen evolution reaction," *Langmuir*, vol. 38, no. 18, p. 5525–5531, 2022.
- [300] C. Li, M. Wei, D.G. Evans, and X. Duan, "Recent advances for layered double hydroxides (LDHs) materials as catalysts applied in green aqueous media," *Catalysis Today*, vol. 247, pp. 163-169, 2015.
- [301] X. Long, Z. Wang, S. Xiao, Y. An, and S. Yang, "Transition metal based layered double hydroxides tailored for energy conversion and storage," *Materials today*, vol. 19, no. 4, pp. 213-226, 2016.

- [302] D. Tang, J. Liu, X. Wu, R. Liu, X. Han, Y. Han, H. Huang, Y. Liu, and Z. Kang, "Carbon Quantum Dot/NiFe Layered Double-Hydroxide Composite as a Highly Efficient Electrocatalyst for Water Oxidation," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 10, p. 7918–7925, 2014.
- [303] O. C. Compton and S. T. Nguyen, "Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials," *Small*, vol. 6, no. 6, p. 711–723, 2010.
- [304] Y. Yang, Q. Zhou, L. Jiao, Q. Yin, Z. Li, Z. Zhang, and Z. Hu, "Amorphous heterogeneous NiFe-LDH@Co(OH)₂ supported on nickel foam as efficient OER electrocatalysts," *Ionics*, vol. 28, no. 1, p. 341–351, 2021.
- [305] S. Nayak and K. Parida, "Superactive NiFe-LDH/graphene nanocomposites as competent catalysts for water splitting reactions," *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. 7, no. 20, p. 3805–3836, 2020.
- [306] L. Wang, X. Huang, S. Jiang, M. Li, K. Zhang, Y. Yan, H. Zhang, and J. M. Xue, "Increasing gas bubble escape rate for water splitting with nonwoven stainless steel fabrics," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, no. 46, pp. 40281–40289, 2017.
- [307] R. Yang, Y. Zhou, Y. Xing, D. Li, D. Jiang, M. Chen, W. Shi, S. Yuan, "Synergistic coupling of CoFe-LDH arrays with NiFe-LDH nanosheet for highly efficient overall water splitting in alkaline media," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 253, p. 131–139, 2019.
- [308] H. Gu, G. Shi, H.-C. Chen, S. Xie, Y. Li, H. Tong, C. Yang, C. Zhu, J.T. Mefford, H. Xia, W.C. Chueh, H.M. Chen, and L. Zhang, "Strong Catalyst–Support Interactions in Electrochemical Oxygen Evolution on Ni–Fe Layered Double Hydroxide," *ACS energy letters*, vol. 5, no. 10, p. 3185–3194, 2020.
- [309] H. Sun, W. Zhang, J.-G. Li, Z. Li, X. Ao, K.-H. Xue, K.K. Ostrikov, J. Tang, and C. Wang, "Rh-engineered ultrathin NiFe-LDH nanosheets enable highly-efficient overall water splitting and urea electrolysis," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 284, p. 119740, 2021.
- [310] Y. Li, M. Zhao, Y. Zhao, L. Song, and Z. Zhang, "FeNi Layered Double-Hydroxide Nanosheets on a 3D Carbon Network as an Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction," *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 33, no. 3, p. 158–166, 2016.
- [311] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications," *Catalysis Today*, vol. 11, no. 2, p. 173–301, 1991.
- [312] D. Zhang, F. Peng, J. Tan, and X. Liu, "In-situ growth of layered double hydroxide films on biomedical magnesium alloy by transforming metal oxyhydroxide," *Applied Surface Science*, vol. 496, p. 143690, 2019.
- [313] J. Yu, S. Pan, Y. Zhang, Q. Liu, and B. Li, "Facile synthesis of monodispersed α -Ni(OH)₂ microspheres assembled by ultrathin nanosheets and its performance for Oxygen Evolution Reduction," *Frontiers in Materials*, vol. 6, p. 124, 2019.

- [314] Y. Li, Z. Lv, S. Zhang, Y. Zhang, S. Wu, and R. Liu, "Controlled fabrication and characterization of α -FeOOH nanorods," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 32, no. 4, pp. 1400-1408, 2022.
- [315] Q. S. Paduano, D. W. Weyburne, A. J. and Drehman, "An X-ray diffraction technique for analyzing structural defects including microstrain in nitride materials," *Journal of crystal growth*, vol. 318, no. 1, pp. 418-422, 2011.
- [316] S. Abbasi, M. Hao, M. Fakourihassanabadi, S. Thorpe, D. Guay, "Fabrication of a novel superaerophobic support structure for NiCo-layered double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction," *Electrochimica Acta*, p. Under revision, 2023.
- [317] C. Wei, S. Sun, D. Mandler, X. Wang, S. Z. Qiao and Z. J. Xu, "Approaches for Measuring the Surface Areas of Metal Oxide Electrocatalysts for Determining Their Intrinsic Electrocatalytic Activity," *Chemical Society Reviews*, vol. 48, no. 9, pp. 2518-2534, 2019.
- [318] C. Kuai, Y. Zhang, D. Wu, D. Sokaras, L. Mu, S. Spence, D. Nordlund, F. Lin, and X.-W. Du, "Fully oxidized Ni-Fe layered double hydroxide with 100% exposed active sites for catalyzing oxygen evolution reaction," *ACS Catalysis*, vol. 9, no. 7, p. 6027-6032, 2019.
- [319] C. Yu, Z. Liu, X. Han, H. Huang, C. Zhao, J. Yang, and J. Qiu, "NiCo-layered double hydroxides vertically assembled on carbon fiber papers as binder-free high-active electrocatalysts for water oxidation," *Carbon*, vol. 110, p. 1-7, 2016.
- [320] B. J. Waghmode, A. P. Gaikwad, C. V. Rode, S. D. Sathaye, K. R. Patil, and D. D. Malkhede, "Calixarene intercalated NiCo layered double hydroxide for enhanced oxygen evolution catalysis," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, no. 8, p. 9649-9660, 2018.
- [321] W. Liu, J. Bao, M. Guan, Y. Zhao, J. Lian, J. Qiu, L. Xu, Y. Huang, J. Qian, and H. Li, "Nickel-cobalt-layered double hydroxide nanosheet arrays on ni foam as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting," *Dalton Transactions*, vol. 46, no. 26, p. 8372-8376, 2017.
- [322] H. Shi and G. Zhao, "Water oxidation on spinel NiCo₂O₄ Nanoneedles anode: Microstructures, specific surface character, and the enhanced electrocatalytic performance," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 45, p. 25939-25946, 2014.
- [323] Y. Wang, Y. Ni, B. Liu, S. Shang, S. Yang, M. Cao, and C. Hu, "Vertically oriented CoO@FeOOH nanowire arrays anchored on carbon cloth as a highly efficient electrode for oxygen evolution reaction," *Electrochimica Acta*, vol. 257, p. 356-363, 2017.
- [324] X. Zhang, L. An, J. Yin, P. Xi, Z. Zheng, and Y. Du, "Effective construction of high-quality iron oxy-hydroxides and Co-doped iron oxy-hydroxides nanostructures: Towards the Promising Oxygen Evolution Reaction Application," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, 2017.
- [325] Y. Wang, C. Xie, Z. Zhang, D. Liu, R. Chen, and S. Wang, "In situ exfoliated, N-doped, and edge-rich ultrathin layered double hydroxides nanosheets for oxygen evolution reaction," *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 18, p. 1800607, 2018.

- [326] H. Liu, L. Yang, K. Qiao, L. Zheng, X. Cao, and D. Cao, "Amorphous Cobalt Iron borate grown on carbon paper as a precatalyst for water oxidation," *ChemSusChem*, vol. 12, no. 15, p. 3524–3531, 2019.
- [327] Q. Ma, B. Li, F. Huang, Q. Pang, Y. Chen, and J. Z. Zhang, "Incorporating iron in nickel cobalt layered double hydroxide nanosheet arrays as efficient oxygen evolution electrocatalyst," *Electrochimica Acta*, vol. 317, p. 684–693, 2019.
- [328] M. Zhang, Y. Liu, B. Liu, Z. Chen, H. Xu, and K. Yan, "Trimetallic NiCoFe-Layered Double Hydroxides Nanosheets Efficient for Oxygen Evolution and Highly Selective Oxidation of Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural," *ACS Catalysis*, vol. 10, no. 9, p. 5179–5189, 2020.
- [329] X. Wang, Y. Tuo, Y. Zhou, D. Wang, S. Wang, and J. Zhang, "Ta-doping triggered electronic structural engineering and strain effect in NiFe LDH for enhanced water oxidation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 403, p. 126297, 2021.
- [330] W. Zhang, Y. Li, L. Zhou, Q. Zheng, F. Xie, K. H. Lam, and D. Lin, "Ultrathin amorphous CoFeP nanosheets derived from CoFe LDHS by partial phosphating as excellent bifunctional catalysts for overall water splitting," *Electrochimica Acta*, vol. 323, p. 134595, 2019.
- [331] X. Huang, L. Gong, H. Xu, J. Qin, P. Ma, M. Yang, K. Wang, L. Ma, X. Mu, and R. Li, "Hierarchical iron-doped CoP heterostructures self-assembled on copper foam as a bifunctional electrocatalyst for efficient overall water splitting," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 569, p. 140–149, 2020.
- [332] Y. Qiu, Q. Jia, S. Yan, B. Liu, J. Liu, and X. Ji, "Favorable amorphous–crystalline iron oxyhydroxide phase boundaries for boosted alkaline water oxidation," *ChemSusChem*, vol. 13, no. 18, p. 4911–4915, 2020.
- [333] J. Bao, X. Zhang, B. Fan, J. Zhang, M. Zhou, W. Yang, X. Hu, H. Wang, B. Pan, and Y. Xie, "Ultrathin spinel-structured nanosheets rich in oxygen deficiencies for enhanced electrocatalytic water oxidation," *Angewandte Chemie*, vol. 127, no. 25, p. 7507–7512, 2015.
- [334] G. Zhao, B. Wang, Q. Yan, and X. Xia, "Mo-doping-assisted electrochemical transformation to generate CoFe LDH as the highly efficient electrocatalyst for overall water splitting," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 902, p. 163738, 2020.
- [335] Y.-N. Zhou, F.-L. Wang, S.-Y. Dou, Z.-N. Shi, B. Dong, W.-L. Yu, H.-Y. Zhao, F.-G. Wang, J.-F. Yu, and Y.-M. Chai, "Motivating high-valence Nb doping by fast molten salt method for NiFe hydroxides toward efficient oxygen evolution reaction," *Chemical Engineering Journal*, vol. 427, p. 131643, 2022.
- [336] J. He, P. Xu, and J. Sun, "Fe and B Codoped Nickel Zinc Layered Double Hydroxide for Boosting the Oxygen Evolution Reaction," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8, no. 7, p. 2931–2938, 2020.
- [337] J. Zhang, J. Liu, L. Xi, Y. Yu, N. Chen, S. Sun, W. Wang, K. M. Lange, and B. Zhang, "Single-atom Au/NiFe layered double hydroxide electrocatalyst: Probing the origin of activity for oxygen

- evolution reaction," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 11, p. 3876–3879, 2018.
- [338] J. Tang, X. Jiang, L. Tang, Y. Li, Q. Zheng, Y. Huo, and D. Lin, "Ultrathin vanadium hydroxide nanosheets assembled on the surface of Ni–Fe-layered hydroxides as hierarchical catalysts for the oxygen evolution reaction," *Dalton Transactions*, vol. 50, no. 3, p. 1053–1059, 2021.
- [339] S. Dutta, A. Indra, Y. Feng, T. Song, and U. Paik, "Self-supported nickel iron layered double hydroxide-nickel selenide electrocatalyst for superior water splitting activity," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 39, p. 33766–33774, 2017.
- [340] D. Inohara, H. Maruyama, Y. Kakihara, H. Kurokawa, and M. Nakayama, "Cobalt-Doped Goethite-Type Iron Oxyhydroxide (α -FeOOH) for Highly Efficient Oxygen Evolution Catalysis," *ACS Omega*, vol. 3, no. 7, p. 7840–7845, 2018.
- [341] G. K. Schweitzer, L. L. Pesterfield, "The Fe–Co–Ni Group," in *In The Aqueous Chemistry of the Elements*, Oxford, Oxford University Press, 2010, pp. 351, Chapter 15.
- [342] E. L. Ratcliff, J. Meyer, K. X. Steirer, A. Garcia, J. J. Berry, D. S. Ginley, D. C. Olson, A. Kahn, and N. R. Armstrong, "Evidence for near-surface NiOOH species in solution-processed NiO x selective interlayer materials: impact on energetics and the performance of polymer bulk heterojunction photovoltaics," *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 22, p. 4988–5000, 2011.
- [343] S. Uhlenbrock, C. Scharfschwerdt, M. Neumann, G. Illing, and H.-J. Freund, "The influence of defects on the ni 2p and O 1s XPS of NiO," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 4, no. 40, p. 7973–7978, 1992.
- [344] W. Li, F. Li, H. Yang, X. Wu, P. Zhang, Y. Shan, and L. Sun, "A bio-inspired coordination polymer as Outstanding Water Oxidation Catalyst via Second Coordination Sphere Engineering," *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, 2019.
- [345] X. Li, Q. Hu, Y. Xu, X. Liang, J. Feng, K. Zhao, G. Guan, Y. Jiang, X. Hao, and K. Tang, "Generation of oxygen vacancies in NiFe LDH electrocatalysts by ultrasound for enhancing the activity toward oxygen evolution reaction," *Carbon Resources Conversio*, vol. 4, pp. 76-83, 2021.
- [346] H. Zhou, F. Yu, Q. Zhu, J. Sun, F. Qin, L. Yu, J. Bao, Y. Yu, S. Chen, and Z. Ren, "Water splitting by electrolysis at high current densities under 1.6 volts," *Energy and Environmental Science*, vol. 11, no. 10, p. 2858–2864, 2018.
- [347] C. Song, Y. Liu, Y. Wang, S. Tang, W. Li, Q. Li, J. Zeng, L. Chen, H. Peng, and Y. Lei, "Highly efficient oxygen evolution and stable water splitting by coupling NiFe LDH with metal phosphides," *Science China Materials*, vol. 64, no. 7, p. 1662–1670, 2021.
- [348] Y. Xiao, J.-Y. Hwang, I. Belharouak, and Y.-K. Sun, "Na storage capability investigation of a carbon nanotube-encapsulated Fe1–XS composite," *ACS Energy Letters*, vol. 2, no. 2, p. 364–372, 2017.
- [349] T. Yamashita and P. Hayes, "Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials," *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 8, p. 2441–2449, 2008.

- [350] F. Dionigi, J. Zhu, Z. Zeng, T. Merzdorf, H. Sarodnik, M. Gliech, L. Pan, W.-X. Li, J. Greeley, and P. Strasser, "Intrinsic Electrocatalytic Activity for Oxygen Evolution of Crystalline 3d-Transition Metal Layered Double Hydroxides," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 60, no. 26, p. 14446–14457, 2021.
- [351] S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, D. G. Bessarabov, and P. Millet, "Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 49, pp. 26036-26058, 2020.
- [352] M. K. Cho, A. Lim, S. Y. Lee, H. J. Kim, S. J. Yoo, Y. E. Sung, H. S. Park, and J. H. Jang, "A Review on Membranes and Catalysts for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis Single Cells," *Journal of Electrochemical Science and Technology*, vol. 8, no. 3, pp. 26036-26058, 2017.
- [353] A. M. Abdalla, S. Hossain, O. B. Nisfindy, A. T. Azad, M. Dawood, and A. K. Azad, "Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A Review," *Energy Conversion and Management*, vol. 165, p. 602–627, 2018.
- [354] D. Li, A. R. Motz, C. Bae, C. Fujimoto, G. Yang, F.-Y. Zhang, K. E. Ayers, and Y. S. Kim, "Durability of anion exchange membrane water electrolyzers," *Energy & Environmental Science*, vol. 14, no. 6, p. 3393–3419, 2021.
- [355] A. T. Swesi, J. Masud, W. P. Liyanage, S. Umapathi, E. Bohannan, J. Medvedeva, and M. Nath, "Textured NiSe₂ film: bifunctional electrocatalyst for full water splitting at remarkably low overpotential with high energy efficiency," *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, pp. 1-11, 2017.
- [356] N. Ul Hassan, E. Elaine Motyka, J. Kweder, P. Ganesan, B. Brechin, B. Zulevi, H. C. Mercado, P. Kohl, and W. Mustain, "Effect of porous transport layer properties on the anode electrode in anion exchange membrane electrolyzers," *SSRN Electronic Journal*, 2022.
- [357] P. Shirvastian, A. Loh, S. Sluijter, and X. Li, "Novel components in anion exchange membrane water electrolyzers (AEMWE's): Status, challenges and future needs. A Mini Review," *Electrochemistry Communications*, vol. 132, p. 107140, 2021.
- [358] S. A. Grigoriev, P. Millet, S. A. Volobuev, and V. N. Fateev, "Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 11, p. 4968–4973, 2009.
- [359] Z. Kang, G. Yang, J. Mo, S. Yu, D. A. Cullen, S. T. Retterer, T. J. Toops, M. P. Brady, G. Bender, B. S. Pivovar, J. B. Green, and F.-Y. Zhang, "Developing Titanium Micro/nano porous layers on planar thin/tunable Igdl's for high-efficiency hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 31, p. 14618–14628, 2018.
- [360] C. C. Sung and C.-Y. Liu, "A novel micro protective layer applied on a simplified PEM water electrolyser," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 24, p. 10063–10067, 2013.
- [361] H. Ito, N. Miyazaki, S. Sugiyama, M. Ishida, Y. Nakamura, S. Iwasaki, Y. Hasegawa, and A. Nakano, "Investigations on electrode configurations for anion exchange membrane electrolysis," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 48, no. 3, p. 305–316, 2018.

- [362] L. Wang, T. Weissbach, R. Reissner, A. Ansar, A. S. Gago, S. Holdcroft, and K. A. Friedrich, "High performance anion exchange membrane electrolysis using plasma-sprayed, non-precious-metal electrodes," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 2, no. 11, p. 7903–7912, 2019.
- [363] V. Paserin, S. Marcuson, J. Shu, and D. S. Wilkinson, "CVD technique for Inco nickel foam production," *Advanced Engineering Materials*, vol. 6, no. 6, p. 454–459, 2004.
- [364] G. Akay and B. Calkan, "Preparation of nanostructured microporous metal foams through flow induced electroless deposition," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, pp. 1–17, 2015.
- [365] P. S. Liu and K. M. Liang, "Preparation and corresponding structure of nickel foam," *Materials Science and Technology*, vol. 16, no. 5, p. 575–578, 2000.
- [366] G. J. Davies and S. Zhen, "Metallic foams: Their production, properties and applications," *Journal of Materials Science*, vol. 18, no. 7, p. 1899–1911, 1983.
- [367] W. Sun, X. Chu, H. Lan, R. Huang, J. Huang, Y. Xie, J. Huang, and G. Huang,, "Current Implementation Status of Cold Spray Technology: A Short Review.," *Journal of Thermal Spray Technology*, pp. 1–18, 2022.
- [368] M. Karimi, B. Jodoin, and G. Rankin, "Shock-wave-induced spraying: modeling and physics of a new spray process.," *Journal of thermal spray technology*, vol. 20, no. 4, pp. 866–881, 2011.
- [369] X. G. Jiang, Y. P. Zhang, C. Song, Y. C. Xie, T. K. Liu, C. M. Deng, and N. N. Zhang, "Performance of nickel electrode for alkaline water electrolysis prepared by high pressure cold spray," *international journal of hydrogen energy*, vol. 45, no. 58, pp. 33007–33015, 2020.
- [370] R. A. Seraj, A. Abdollah-zadeh, S. Dosta, H. Canales, H. Assadi, and I. G. Cano, "The effect of traverse speed on deposition efficiency of cold sprayed stellite 21," *Surface and Coatings Technology*, vol. 366, pp. 24–34, 2019.
- [371] W. Wong, P. Vo, E. Irissou, A.N. Ryabinin, J.G. Legoux, and S. Yue,, "Effect of particle morphology and size distribution on cold-sprayed pure titanium coatings," *Journal of thermal spray technology*, vol. 22, no. 7, pp. 1140–1153, 2013.
- [372] M. Scendo, W. Zorawski, and A. Goral, "Influence of nickel powders on corrosion resistance of cold sprayed coatings on Al7075 substrate," *Metals*, vol. 9, no. 8, p. 890, 2019.
- [373] X-T. Luo, Y-J. Li, C-X. Li, G-J. Yang, and C-J. Li, "Effect of spray conditions on deposition behavior and microstructure of cold sprayed Ni coatings sprayed with a porous electrolytic Ni powder," *Surface and Coatings Technology*, vol. 289, pp. 85–93, 2016.
- [374] Y. A. Aleksandrov, E. I. Tsyganova, and A. L. Pisarev, "Reaction of Aluminum with Dilute Aqueous NaOH Solutions," *Russian journal of general chemistry*, vol. 73, no. 5, 2003.
- [375] G. D. Lee, C. S. Suh, J. H. Park, S. S. Park, and S. S. Hong, " Raney Ni catalysts derived from different alloy precursors (I) morphology and characterization," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 22, no. 3, pp. 375–381, 2005.

- [376] J. Szot, D. J. Young, A. Bourdillon, and K. E. Easterling, "Cellular morphologies in a de-alloying residue," *Philosophical Magazine Letters*, vol. 55, no. 3, pp. 109-114, 1987.
- [377] R. Wang, Z. Lu, Z. and T. Ko, "The structural transitions during leaching of Ni₂Al₃ phase in a Raney Ni-Al alloy.," *Journal of materials science*, vol. 36, no. 23, pp. 5649-5657, 2001.
- [378] A. D. Tomsett, H. E. Curry-Hyde, M. S. Wainwright, D. J. Young, and A. J. Bridgewater, "Structural changes during the leaching of copper-based raney catalysts," *Applied catalysis*, vol. 33, no. 1, pp. 119-127, 1987.
- [379] W. Xu, Z. Lu, X. Sun, L. Jiang, and X. Duan., "Superwetting electrodes for gas-involving electrocatalysis," *Accounts of Chemical Research*, vol. 51, no. 7, pp. 1590-1598, 2018.
- [380] C. Huang, and Z. Guo, "The wettability of gas bubbles: from macro behavior to nano structures to applications," *Nanoscale*, vol. 10, no. 42, pp. 19659-19672, 2018.
- [381] Y.-L. Yao, J.-M. He, X. Yang, L. Peng, X.-D. Zhu, K.-S. Li, and M.-N. Qu, "Superhydrophilic/underwater superaerophobic self-supporting CuS/Cu foam electrode for efficient oxygen evolution reaction," *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 634, p. 127934, 2022.
- [382] M. Alsabet, M. Grdeń, and G. Jerkiewicz, "Electrochemical growth of surface oxides on nickel. Part 3: Formation of β -NiOOH in relation to the polarization potential, polarization time, and temperature," *Electrocatalysis*, vol. 6, no. 1, pp. 60-71, 2015.
- [383] E. Cossar, M. S. E. Houache, Z. Zhang, and E. A. Baranova, "Comparison of electrochemical active surface area methods for various nickel nanostructures," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 870, p. 114246, 2020.
- [384] T. Kou, S. Wang, J. L. Hauser, M. Chen, S. R. Oliver, Y. Ye, J. Guo, and Y. Li, "Ni foam-supported Fe-doped β -Ni(OH)₂ nanosheets show ultralow overpotential for oxygen evolution reaction," *ACS Energy Letter*, vol. 4, no. 3, pp. 622-628, 2019.