



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de nouveaux composés bidimensionnels, les MXènes, pour le stockage et la conversion de l'énergie

Mohamed Benchakar

► **To cite this version:**

Mohamed Benchakar. Synthèse et caractérisation de nouveaux composés bidimensionnels, les MXènes, pour le stockage et la conversion de l'énergie. Matériaux. Université de Poitiers, 2020. Français. NNT : 2020POIT2271 . tel-03123053

HAL Id: tel-03123053

<https://theses.hal.science/tel-03123053>

Submitted on 27 Jan 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour l'obtention du Grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École Doctorale : Chimie Écologie Géosciences Agrosiences « *Théodore Monod* »

Secteur de recherche : Chimie théorique, physique, analytique

Présentée par :

Mohamed BENCHAKAR

Synthèse et caractérisation de nouveaux composés bidimensionnels, les MXènes, pour le stockage et la conversion de l'énergie

Directeur de Thèse : Aurélien HABRIOUX

Co-directeur de Thèse : Stéphane CÉLÉRIER

Soutenue le 20 Octobre 2020 devant la Commission d'Examen

JURY

M. David PORTEHAULT	Chargé de recherche au CNRS – HDR LCMCP – Paris	Rapporteur
M. Samuel BERNARD	Directeur de recherche au CNRS IRCER – Limoges	Rapporteur
M. Patrice SIMON	Professeur CIRIMAT – Toulouse	Examineur
M. Vincent MAUCHAMP	Professeur Pprime – Université de Poitiers	Examineur
M. Stéphane CÉLÉRIER	Chargé de recherche au CNRS IC2MP – Poitiers	Examineur
M. Aurélien HABRIOUX	Maitre de conférences – HDR IC2MP – Université de Poitiers	Examineur

Remerciement

Cette thèse a été effectuée au sein de l'équipe SAMCat (du Site Actif au Matériau Catalytique) de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP – UMR CNRS 7285, Université de Poitiers). Elle a été financée par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

Mes premiers remerciements vont à mes directeurs de thèse, M. Aurélien Habrioux (Maître de conférences-HDR) et M. Stéphane Célérier (Chargé de recherche au CNRS) pour leur disponibilité, leurs nombreux conseils, leurs critiques judicieuses, leur gentillesse et leurs aides tout au long de ma thèse. Je tiens également à saluer les connaissances dont ils font preuve que ce soit en électrochimie ou en synthèse et caractérisation des matériaux.

Je remercie M. Samuel BERNARD, Directeur de recherche au CNRS de l'université de Limoge et M. David PORTEHAULT, Chargé de recherche-HDR au CNRS de l'université de Paris d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteurs. Je remercie également M. Patrice SIMON, Professeur de l'université de Toulouse et M. Vincent MAUCHAMP, professeur de l'université de Poitiers d'avoir accepté d'être des examinateurs de ce travail.

Je souhaite également adresser mes remerciements à M^{me} Cláudia Gomes de Morais (Maître de conférences), M^{me} Christine Canaff (Ingénieure de recherche), M. Teko Napporn, Chargé de recherche-HDR au CNRS et M. Clément Comminges (Maître de conférences) pour les discussions scientifiques passionnantes et enrichissantes que nous avons partagées durant ces trois années.

Je souhaiterais exprimer ma gratitude à M. Michel Barsoum, professeur de l'université de Drexel (Philadelphie, USA) qui m'a donné l'opportunité de séjourner pendant trois mois au sein de son groupe. Merci aussi à toute son équipe qui m'a accueilli chaleureusement. Je remercie également à ce titre l'école doctorale et la fondation de l'université de Poitiers pour l'aide financière qu'ils m'ont octroyée pour ce stage.

J'adresse mes sincères remerciements à tout le personnel de l'IC2MP pour leur contribution de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse. Je pense particulièrement aux membres du service d'analyse (PLATINA) ainsi qu'aux membres du service technique du laboratoire : M^{me} Sandrine Arri-Clacens, M^{me} Julie Rousseau, M^{me} Nadia Guignard, M^{me} Sophie Morisset, M. Lilian Eloy, M. Claude Rouvier et M. Jean-Jacques Colin.

Je remercie aussi tous mes collègues du laboratoire pour la bonne ambiance de travail que nous avons partagée : Cyril, Lola, Lilian, Charly, Alexandre Nau, Alexandre Van, Nadia, Salma, Bitty,

Neha, Paul, Hugo, Nolwenn, Aurélien, Hussein, Thamyres, Carlos, Maxime, Rémy et les autres personnes que je n'ai pas citées.

Merci également à ma famille qui m'a toujours encouragée pour aller plus loin dans mes études universitaires. Enfin, je voudrais associer à cette thèse ma chère épouse Hind, pour son soutien quotidien indéfectible tout au long de ces trois années.

Tables des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I: Étude bibliographique	7
I.1. Les Phases MAX.....	7
I.1.1. Description des phases MAX	7
I.1.2. Synthèse.....	9
I.1.3. Propriétés et applications.....	10
I.2. Carbure et/ou nitrure de métaux de transition 2D, MXène	10
I.2.1. Introduction	10
I.2.2. Synthèse.....	11
I.2.3. Intercalation et délamination	17
I.2.4. Stabilité vis-à-vis de l'oxydation.....	20
I.2.5. Propriétés et applications.....	20
I.3. Production de dihydrogène.....	23
I.4. Électrolyse de l'eau.....	24
I.4.1. Aspects thermodynamiques.....	27
I.4.2. Aspects cinétiques	30
I.4.2.1. Mécanisme de la réaction de dégagement de dihydrogène	32
I.4.2.2. Mécanisme de la réaction de dégagement de dioxygène	33
I.5. Matériaux d'électrodes à base des MXènes.....	33
I.5.1. Matériaux pour la réaction de dégagement de dihydrogène	34
I.5.2. Matériaux pour la réaction de dégagement de dioxygène.....	44
I.6. Conclusion.....	51
Chapitre II: Partie expérimentale	54
II.1. Protocoles de synthèses.....	54
II.1.1. Synthèses de phases MAX et phase apparentée (3D).....	54
II.1.1.1. Synthèse de Ti_3AlC_2	54
II.1.1.2. Synthèse de Mo_2Ga_2C	54
II.1.2. Synthèses des MXènes	55
II.1.2.1. Synthèses de $Ti_3C_2T_x$ pour l'étude de l'influence du milieu exfoliant (deuxième partie du chapitre III).....	55
II.1.2.2. Synthèse de $Ti_3C_2T_x$ saturé en lithium - Étude du phénomène d'interstratification (première partie du chapitre III)	58
II.1.2.3. Synthèse de $Ti_3C_2T_x$ pour la formation du composite Co-LDH@ $Ti_3C_2T_x$ (chapitre IV)	58
II.1.2.4. Synthèse de Mo_2CT_x	59

II.1.3. Synthèses des composites.....	60
II.1.3.1. Synthèse de Co-LDH@Ti ₃ C ₂ T _x	60
II.1.3.2. Synthèse de MoS ₂ /Mo ₂ CT _x	61
II.2. Techniques de caractérisations physiques	62
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	62
II.2.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS).....	64
II.2.3. Spectroscopie Raman	65
II.2.4. Spectroscopie d'émission optique de plasma couplé par induction (ICP-OES).....	67
II.2.5. Mesure de la surface spécifique par physisorption d'azote	67
II.2.6. Microscope électronique à balayage (MEB)	68
II.2.7. Microscope électronique en transmission (MET)	69
II.3. Techniques de caractérisations électrochimiques	71
II.3.1. Préparation et dépôt de l'encre catalytique	71
II.3.2. Cellule électrochimique.....	71
II.3.3. Électrode à disque tournant (EDT).....	72
II.3.4. Voltammétrie cyclique	73
II.3.5. Polarisation linéaire.....	74
II.3.6. Chronopotentiométrie.....	74
II.3.7. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	75
Chapitre III: Études fondamentales des propriétés physico-chimiques du MXène	
Ti₃C₂T_x.....	76
III.1. Démarche scientifique	76
III.2. Hétérogénéité d'hydratation du MXène Ti₃C₂T_x: un processus d'interstratification avec des implications majeures sur les propriétés physiques	79
III.2.1. Introduction.....	80
III.2.2. Results and discussion	81
III.2.3. Conclusion	89
III.3. Une phase MAX, différentes MXènes: un guide pour comprendre le rôle crucial des conditions d'exfoliations sur la chimie de surface du Ti₃C₂T_x	90
III.3.1. Introduction.....	91
III.3.2. Results and discussion	93
III.3.2.1. XRD characterization.....	94
III.3.2.2. Raman and XPS spectroscopies	98
III.3.2.3. Micro/macrostructure characterization.....	106
III.3.2.4. Summary of the different properties adjusted by the etching conditions	109
III.3.2.5. Investigation the electrochemical behavior of MXenes	111
III.3.2.6. Correlation oxidation/HER/XPS	114
III.3.3. Conclusion	117

Chapitre IV: Composite à base de MXène comme catalyseur pour la réaction de dégagement de dioxygène	119
IV.1. Démarche scientifique	119
IV.2. Hydroxydes doubles lamellaires de cobalt supportés sur MXène pour la réaction de dégagement de l'oxygène	121
IV.2.1. Introduction	122
IV.2.2. Results and discussions.....	124
IV.2.2.1. Composite characterization.....	124
IV.2.2.2. Interaction between Co-LDH and $Ti_3C_2T_x$ phases	130
IV.2.2.3. Electrochemical characterization	134
IV.2.3. Conclusion	136
Chapitre V: Composite à base de MXène pour l'électrocatalyse de la réaction de dégagement de dihydrogène	137
V.1. Démarche scientifique.....	137
V.2. Synthèse par croissance topotactique et caractérisation du composite MoS_2/Mo_2CT_x. Application à la réaction de dégagement de dihydrogène.	139
V.2.1. Introduction.....	140
V.2.2. Results and discussions.....	142
V.2.3. Conclusion	148
Conclusions générales et perspectives	149
Annexe.....	156
Annexe 1.....	156
Annexe 2.....	163
Annexe 3.....	175
Annexe 4.....	182
Annexe 5.....	187
Références bibliographiques	189

Introduction générale

Le début du 21^{ème} siècle est marqué par une demande sans cesse croissante en énergie notamment suite au développement économique de pays tels que le Brésil, la Russie, l'Inde, la Chine ou bien encore l'Afrique du sud. Cette augmentation est liée d'une part, à l'évolution des modes de vie dans les pays en voie de développement qui implique une consommation d'énergie croissante par habitant (1,7 tep (tonne d'équivalent pétrole) en 2004 et estimée à 2,6 tep en 2050) et d'autre part, à l'accroissement de la population mondiale (6,4 milliards en 2004 et estimée à 9,5 milliards en 2050). Comme pour la plupart des nations occidentales, les pays en voie de développement ont choisi de produire l'électricité en utilisant majoritairement des ressources fossiles (80% des besoins énergétiques actuels sont couverts par le pétrole et le gaz). Cette politique énergétique implique des problématiques environnementales ainsi que la raréfaction des ressources non-renouvelables, ce qui met la communauté internationale face à des préoccupations majeures.

Les problématiques environnementales sont en partie associées à l'émission de gaz à effet de serre produits majoritairement par les industries, les centrales thermiques et les véhicules. Ces émissions engendrent notamment un réchauffement global qui se manifeste par l'augmentation de la température moyenne d'environ 0,6 °C. Si le modèle énergétique actuel est suivi dans les années à venir, certains scénarios prédisent que cette augmentation de température pourrait atteindre plusieurs degrés à la fin du siècle, ce qui impliquerait une modification dramatique des conditions climatiques à la surface du globe. Ceci engendrerait à la fois des problèmes géopolitiques et sanitaires.

Une façon de produire de l'électricité en limitant l'émission de gaz à effet de serre consiste à employer l'énergie nucléaire comme en France. Néanmoins, cette technologie souffre d'autres inconvénients majeurs. En effet, les déchets radioactifs produits ne peuvent pas être éliminés et leur durée de vie est estimée entre 500 ans et plusieurs centaines de milliers d'années. Aujourd'hui, ces déchets sont uniquement stockés et subissent à cet effet un procédé de vitrification suivi d'un confinement en sous-sol. De plus, cette technologie peut conduire à des accidents majeurs ayant des conséquences catastrophiques sur la population et l'écosystème. Ce type d'accident a été notamment observé deux fois en moins de 40 ans : l'un à Tchernobyl en 1986 et l'autre à Fukushima en 2011. Outre les problématiques environnementales, les ressources en uranium sont bien trop insuffisantes pour alimenter la population mondiale en électricité avec ce type d'énergie. Un tel projet nécessiterait par ailleurs la construction d'une centrale nucléaire

par jour pour satisfaire la demande énergétique à l'horizon 2050. Elle doit donc, elle aussi, à terme, être remplacée par des solutions plus sûres à base de ressources renouvelables.

La gestion des ressources fossiles, non renouvelables et dont les réserves sont vraiment limitées, représente un défi majeur pour le développement de l'humanité au cours des décennies à venir. Les hydrocarbures fossiles non conventionnels (pétrole de schiste et gaz de schiste) pourraient être exploités pour faire face aux problématiques énergétiques à venir, mais leur utilisation à grande échelle aurait un impact environnemental lourd avec une dégradation notable de la qualité des eaux constituant les nappes phréatiques. Par ailleurs cette exploitation conduirait également à une production massive de gaz à effet de serre, renforçant ainsi la problématique du réchauffement climatique. Néanmoins, selon les projections réalisées par l'ASPO (Association for the Study of Peak Oil) à l'horizon de 2030, les hydrocarbures resteront les énergies dominantes et couvriront encore 80% des besoins énergétiques. Dans cette même étude, il est mentionné que leur déclin ne commencerait qu'à l'horizon 2050. Par conséquent, l'humanité se devrait alors d'étudier deux possibilités : d'une part un retour massif à l'énergie nucléaire ou bien alors, l'implémentation d'une grille énergétique résultant d'une combinaison de solutions durables. Cette dernière approche inclue notamment l'utilisation massive d'énergies renouvelables (énergie solaire, énergie éolienne, géothermie, valorisation de la biomasse via une économie circulaire) et de vecteurs énergétiques durables (dihydrogène, électrons). La transition énergétique envisagée nécessite ainsi le développement et l'utilisation de systèmes électrochimiques de stockage et de conversion d'énergie qui peuvent être considérés comme complémentaires (accumulateurs, supercondensateurs, piles à combustible). Ces systèmes permettent de solutionner les problématiques liées aux variabilités spatio-temporelles des énergies primaires renouvelables, de convertir ces énergies sous forme de vecteurs énergétiques utilisables dans la grille et d'assurer l'alimentation des applications. Cette solution globale permet à la fois d'assurer la satisfaction du besoin énergétique et la limitation drastique des émissions de gaz à effet de serre.

Dans ce contexte, l'hydrogène peut être considéré comme un vecteur énergétique d'intérêt en raison de sa densité d'énergie spécifique élevée, avoisinant la valeur de $33\ 000\ \text{Wh kg}^{-1}$. Par ailleurs sa combustion au sein d'une pile à combustible ne génère qu'un seul sous-produit propre : l'eau. L'hydrogène pourrait dès lors être utilisé dans les piles à combustible pour produire de l'électricité aussi bien stationnaire que mobile. Les limitations en lien avec de tels procédés résident dans la production et le stockage de l'hydrogène. Le bon fonctionnement d'une pile à combustible implique l'utilisation de dihydrogène pur et en particulier exempt de toute trace de monoxyde de carbone. La production de dihydrogène par les techniques polluantes de

vaporeformage, reformage autotherme ou bien encore de gazéification du charbon, bien que présentant l'avantage d'être moins coûteuses, ne permettent pas d'obtenir le dihydrogène pur, ce qui nécessite l'ajout d'un processus de purification du gaz dans la chaîne de production. D'un point de vue écologique, l'électrolyse de l'eau, couplée à l'utilisation d'énergie renouvelables est la technique la plus séduisante pour assurer la production de dihydrogène pur. Ce principe, écologiquement viable, est simple et consiste à transformer l'eau en dihydrogène et en dioxygène à l'aide d'une source d'énergie électrique. Actuellement seul 4 % de la production de dihydrogène mondial est assurée par électrolyse de l'eau. Il est nécessaire d'améliorer les systèmes actuels d'électrolyse de l'eau pour les rendre plus compétitifs et moins coûteux. En effet, le problème principal lié à l'utilisation de cette technique réside dans le coût élevé des électrodes utilisées qui dans le cas d'électrolyseurs à membrane échangeuse de protons, font intervenir des métaux nobles tels que le platine, l'iridium et le ruthénium en tant que catalyseurs. Ces métaux sont des ressources critiques dont l'abondance est limitée dans l'écorce terrestre. De ce fait, le coût de ces métaux est relativement élevé (29 €/g au 14/02/2020 pour le platine). D'autre part, à titre d'exemple, la production mondiale actuelle de platine est limitée à 200 t par an. En conclusion, le coût élevé, la ressource limitée et la faible capacité d'extraction limitent fortement le déploiement de cette technologie à grande échelle. En milieu alcalin, des cellules d'électrolyse fonctionnant avec des électrodes à base de nickel (métal sur la liste des produits CMR) et des séparateurs en amiante limitant fortement leurs performances électriques, ont été développées et commercialisées. Le développement récent de matériaux membranaires échangeurs d'anions réalisé par des sociétés telles que Tokuyama ou bien encore Fumatech permet d'envisager l'émergence d'une nouvelle technologie d'électrolyseur à membrane solide échangeuse d'anions possédant des performances électriques améliorées. Bien évidemment, ces performances restent étroitement liées aux propriétés des matériaux d'électrode utilisés. La course au développement de matériaux est donc désormais ouverte et devient un champ de recherche extrêmement important en électrocatalyse. Quelques règles doivent néanmoins être respectées. Il est trivial de mentionner que les nouveaux matériaux d'électrodes doivent toujours être plus actifs, exempts d'éléments chimiques à l'abondance limitée dans l'écorce terrestre ou bien encore toxiques. De plus, aujourd'hui un certain nombre de contraintes supplémentaires s'ajoutent pour l'élaboration de nouvelles synthèses de matériaux puisque celles-ci doivent être économes en énergie, peu coûteuses et respectueuses de l'environnement. Un des principaux avantages liés à l'utilisation du milieu alcalin dans une cellule d'électrolyse réside dans la possibilité d'utiliser de métaux de transition non-nobles dans la composition des catalyseurs pour les réactions de dégagement de l'oxygène et de l'hydrogène puisque leurs oxydes ou hydroxydes sont thermodynamiquement

stables dans ce milieu. Par ailleurs, l'intérêt d'utiliser des matériaux nanostructurés dont les propriétés sont modifiées en raison du changement de la valeur du rapport entre le nombre d'atomes de surface et le nombre d'atomes de volume n'est plus à démontrer. Ce concept de « division de la matière » a fortement été mis à profit au cours des trois dernières décennies durant lesquelles, la découverte de nouvelles voies de synthèse et de nouvelles nanostructures aux propriétés inattendues a été incessante. Ces découvertes ont constitué la base d'une nouvelle chimie trouvant son essence dans l'assemblage contrôlé de la matière à l'échelle nanométrique.

Dans le champ des possibles, les nanomatériaux bidimensionnels (2D) peuvent s'avérer de bons candidats. Ils présentent en effet des surfaces spécifiques très élevées par rapport à leur analogue tridimensionnel et certains d'entre eux démontrent une conductivité électronique remarquable. Ces deux caractéristiques sont essentielles pour une utilisation en électrocatalyse. Le premier matériau 2D découvert, le graphène, permettant à ces découvreurs d'obtenir le prix Nobel en 2010 a déjà montré des performances prometteuses lorsqu'il est utilisé comme support ou co-catalyseur fonctionnalisé pour les réactions de dégagement d'hydrogène ou d'oxygène intervenant respectivement à la cathode et à l'anode d'un électrolyseur. Depuis son avènement, d'autres matériaux 2D tels que les dichalcogénures de métaux de transition ou bien encore les boronitrides ont été découverts puis testés en tant que catalyseurs dans un électrolyseur. Des performances encourageantes ont été obtenues. En 2011, une nouvelle famille de matériaux 2D a été découverte : les MXènes. Ces carbures et/ou nitrides de métaux de transitions sont synthétisés à partir de matériaux tridimensionnels nanolamellaires nommés phases MAX, une famille contenant à l'heure actuelle plus de 150 membres, permettant d'envisager la production de nombreux matériaux 2D à la chimie très versatile. Ainsi, depuis la découverte du premier MXène à base de titane, environ 30 MXènes différents ont déjà été synthétisés et l'existence de plusieurs autres a été prédite théoriquement. Contrairement au graphène constitué uniquement de carbone lorsqu'il n'est pas modifié, la composition des MXènes est beaucoup plus riche permettant de leur conférer des propriétés très diverses et intéressantes pour des applications aussi variées que le stockage de l'énergie, le traitement de l'eau, le blindage électromagnétique, les biocapteurs, la catalyse ou encore la nano-médecine. De par leur conductivité électronique élevée, leur caractère hydrophile, leur surface spécifique élevée et leur richesse chimique, il est fort à parier que leur potentialité pour élaborer des électrodes efficaces vis-à-vis des réactions de dégagement d'hydrogène et d'oxygène est élevée. Bien que peu d'études aient été menées sur ces matériaux dans cette application et ce, en raison de leur découverte récente, les premiers résultats sont extrêmement encourageants. Une barrière reste néanmoins toujours à franchir pour mieux comprendre à la fois la chimie de surface de ces matériaux encore méconnus et les propriétés qui

en découlent, en particulier pour l'électrocatalyse. L'engouement suscité pour ces matériaux est cependant en expansion et le nombre de publications en lien avec les MXènes ne cessent de croître exponentiellement depuis 2011, encourageant de nombreux groupes à travers le monde à travailler sur ces matériaux ainsi que sur leurs applications potentielles en lien avec leurs nombreuses propriétés.

Cette thèse s'inscrit dans un contexte général portant sur la conception et le développement de matériaux d'électrodes innovants à base de MXènes pour l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin. Le premier chapitre de ce manuscrit de thèse est consacré à une étude bibliographique permettant de présenter les MXènes et les électrolyseurs. Cette partie vise également à démontrer le potentiel de ces nouveaux matériaux ainsi que des composites associés en vue d'élaborer des électrodes performantes et stables capables de catalyser les réactions de dégagement de dioxygène et dihydrogène mises en jeu dans l'électrolyseur alcalin.

Le second chapitre a pour objectif de présenter et de décrire les procédures expérimentales mises en jeu dans ce travail. Il englobe les protocoles de synthèse des matériaux préparés au cours de cette thèse ainsi que les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques utilisées.

Dans le troisième chapitre portant sur la synthèse et la caractérisation du MXène $Ti_3C_2T_x$, deux études fondamentales sont présentées. Elles consistent d'une part à élucider les propriétés structurales, en lien avec les phénomènes d'interstratification (hétérogénéité d'hydratation) et d'autre part, les propriétés de surface du MXène $Ti_3C_2T_x$ en fonction des conditions de synthèse. Les résultats découlant de l'étude sur la structure interstratifiée du MXène et son influence sur la résistance électrique en fonction de l'humidité relative, sont présentés dans la première partie de ce chapitre. La seconde étude porte sur l'influence de la nature du milieu exfoliant employé sur les propriétés de surface de $Ti_3C_2T_x$. Plusieurs techniques de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques sont employées pour mieux comprendre cette chimie de surface particulièrement complexe à identifier. L'objectif de ce chapitre est donc double : (i) déterminer les conditions de synthèse du MXène $Ti_3C_2T_x$ les mieux adaptées en fonction des propriétés souhaitées et de l'application visée, (ii) mieux comprendre les signaux expérimentaux obtenus par les différentes techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X, les spectroscopies Raman et XPS afin de mieux appréhender la composition, la structure, la microstructure et les propriétés macroscopiques de $Ti_3C_2T_x$.

Le quatrième chapitre présente les résultats sur la conception et les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques d'un catalyseur (Co-LDH@ $Ti_3C_2T_x$) pour la réaction de

dégagement d'oxygène où le MXène est utilisé comme support conducteur électronique. Il est élaboré en couplant des hydroxydes doubles lamellaires à base de cobalt avec le MXène $Ti_3C_2T_x$. Une attention particulière a été portée sur la détermination des propriétés structurales du composite et sur l'influence de l'interaction entre ces deux composants sur l'activité électrochimique vis-à-vis de la réaction de dégagement de dioxygène.

Dans le dernier chapitre sont présentés les résultats d'une étude portant sur la conception et la caractérisation physico-chimique et électrochimique d'un composite constitué d'une hétérostructure bidimensionnelle MoS_2/Mo_2CT_x . Ce matériau est obtenu par sulfuration topotactique du MXène Mo_2CT_x . L'effet de l'hétérointerface $MoS_2/MXène$ vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène est étudié.

Il est important de noter que les trois chapitres regroupant les résultats sont présentés sous forme de publications en anglais.

Enfin, les résultats principaux de ce travail et les perspectives envisagées sont présentés dans une conclusion générale.

Chapitre I: Étude bibliographique

L'élaboration d'électrodes stables et performantes pour la conception d'électrolyseur est un enjeu primordial de nos jours pour l'avènement de « l'économie hydrogène ». Cette étude bibliographique exhaustive a pour objectif de présenter l'état de l'art sur les MXènes et les composites associés dans ce domaine précis. Pour cela, cette étude débute par une présentation courte de la famille des phases MAX, précurseurs des MXènes, afin de souligner toutes les possibilités offertes et les nombreuses compositions possibles de matériaux 2D pouvant en découler. L'état de l'art sur la synthèse et les propriétés des MXènes sera ensuite présenté. Par la suite, nous nous intéresserons aux possibilités existantes pour la production de l'hydrogène en ciblant plus spécifiquement le processus d'électrolyse de l'eau. L'accent sera mis sur les aspects thermodynamiques et cinétiques associées aux processus électrochimiques mis en jeu dans cette application. Enfin, les résultats expérimentaux déjà publiés sur l'utilisation des MXènes aussi bien à l'anode qu'à la cathode de l'électrolyseur seront discutés et critiqués. Ce chapitre se clôturera sur une conclusion introduisant la stratégie expérimentale mise en œuvre au cours de cette thèse, une stratégie en lien avec la synthèse, la caractérisation et enfin l'utilisation des MXènes et des composites associés aux électrodes d'un électrolyseur.

I.1. Les Phases MAX

I.1.1. Description des phases MAX

Dans les années 1960-70, le groupe de M. Hans Nowotny a découvert une nouvelle famille de matériaux, des carbures et nitrures ternaires, dénommées phases H [1]. Alors peu étudiées, elles ont connu un fort regain d'intérêt dans les années 90 lorsque le groupe du professeur Michel Barsoum à l'université de Drexel (Philadelphie, USA) a entrepris leur étude systématique [2]. Ils ont alors mis en évidence que ces matériaux formaient une classe particulière de céramiques présentant des propriétés métalliques [3]. Les recherches se sont alors multipliées menant à la synthèse et à la caractérisation d'autres matériaux de même type [4]. Ces matériaux qui partagent la même structure cristallographique, à savoir une structure hexagonale appartenant au groupe d'espace $P6_3/mmc$, ont été regroupés sous un terme générique de $M_{n+1}AX_n$ ($n=1, 2, \text{ ou } 3$), plus communément dénommées phases MAX, où M est un métal de transition, A est un élément des colonnes 13 et 14 du tableau périodiques et l'élément X est soit le carbone soit l'azote [5,6]. La **Figure I.1** reporte tous les éléments qu'il est possible d'utiliser pour élaborer une phase MAX.

L'un des grands intérêts des phases MAX réside dans leur versatilité chimique. Plus de 150 phases ont en effet déjà été répertoriées à ce jour [7]. Il est aussi possible de former des solutions solides sur tous les sites M, A et X offrant ainsi un levier important pour moduler leurs propriétés [8–11]. Des phases MAX quaternaires constituées de deux métaux de transitions M° et $M^{\circ\circ}$ peuvent être également synthétisées : (i) le premier type est dénommé o-MAX (out-of-plane), phase dans laquelle une ou deux couches d'un élément M° est prise en sandwich entre les couches d'un autre élément $M^{\circ\circ}$ [12–14] ; les atomes de l'élément X conservent alors leur position dans les sites octaédriques entre les couches M [15] ii) le deuxième type est dénommé i-MAX (in -plane) où les deux éléments M° et $M^{\circ\circ}$ sont ordonnés dans le même plan [16,17].

Figure I.1. Éléments pouvant constituer la phase MAX [7]

Les phases MAX sont souvent décrites comme des empilements de n couches d'octaèdre $M_{n+1}X_n$ intercalées entre des plans constitués par l'élément A comme illustré sur la **Figure I.2**. Les octaèdres forment une structure compacte dans laquelle les atomes du métal de transition définissent des sites octaédriques occupés par un atome de carbone ou d'azote. Les phases MAX sont souvent dénommées phases 211 ($n=1$), 312 ($n=2$), 413 ($n=3$) en fonction du nombre d'octaèdres n entre les couches d'éléments A (**Figure I.2**). Le paramètre de maille c de la structure hexagonale dépend fortement du nombre n . Les phases 211, 312 et 413 possèdent respectivement des valeurs du paramètre de maille c d'environ 13 Å, 18 Å et 23 Å, pouvant varier en fonction de la nature des éléments chimiques constituant la phase MAX.

Certaines études ont été menées pour synthétiser (ou à défaut, estimer leur stabilité par des études théoriques) des phases MAX d'ordre supérieur tel que les phases 514, 615 et 716 [18,19].

Néanmoins, parmi les nombreuses phases MAX existantes, une bonne cinquantaine possède la stœchiométrie 211 telles que Ti_2AlC , V_2AlC , Nb_2AlC , etc... Les nomenclatures MAC et MAN sont souvent utilisées pour désigner la phase MAX quand elle correspond respectivement à un carbure ($X = C$) ou à un nitrure ($X = N$) [14]. Ces phases sont des matériaux nano-lamellaires tridimensionnels ayant de fortes liaisons mixtes métalliques, ioniques ou/et covalentes entre les atomes des plans M-X alors que les liaisons M-A sont métalliques [20–22].

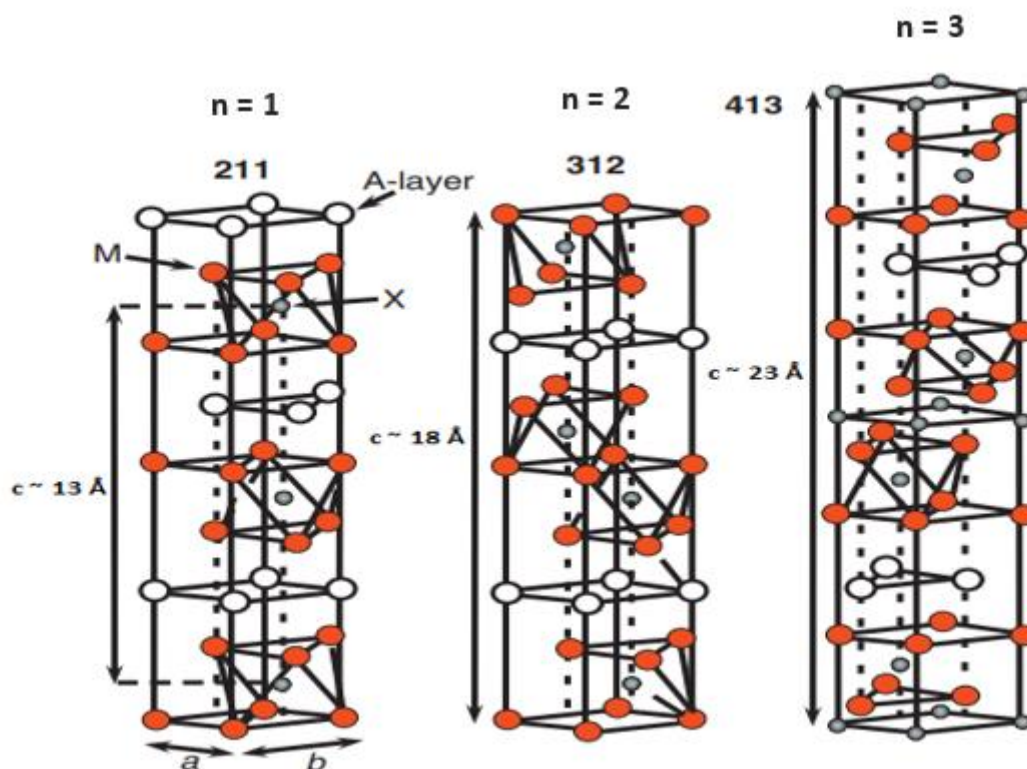


Figure I.2. Structures des différentes phases $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2$ ou 3). Adapté de [21]

I.1.2. Synthèse

Les techniques de synthèse des phases MAX peuvent être regroupées en deux grandes familles principales : (i) synthèse d'échantillons massifs polycristallins ou monocristallins et (ii) synthèse de films minces. Les échantillons massifs de phases MAX sont principalement obtenus à partir de la métallurgie des poudres en employant plusieurs méthodes : (i) le frittage par plasma (*Spark Plasma Sintering SPS*) [23], la compression isostatique à chaud (*hot isostatic pressing HIP*) [24], le frittage sans pression (*Pressureless Sintering PS*) [25] ou le coulage barbotine (*Slip Casting SC*) [26]. Les films minces quant à eux, peuvent être fabriqués par dépôts physiques (*PVD Physical Vapor Deposition*) [27,28], chimiques (*CVD Chemical Vapor Deposition*) [29,30] en phase vapeur ou bien encore grâce à des réactions de synthèse à l'état solide (*Solid-state reaction synthesis*) [31,32].

I.1.3. Propriétés et applications

Généralement, les phases MAX se distinguent par leur dualité métal-céramique ce qui leur permet de combiner à la fois quelques-unes des meilleures propriétés des matériaux métalliques et céramiques. Leur comportement métallique est nettement différent des matériaux binaires associés (MX) non lamellaires. Ces phases MAX sont facilement usinables, ductiles thermiquement et électriquement conductrices, résistantes à l'oxydation, à la corrosion et aux chocs thermiques [5,33,34]. De plus, elles sont généralement réfractaires [35]. Par exemple des phases MAX de type Ti_3SiC et Ti_3AlC_2 montrent une forte résistance au fluage et à l'oxydation. Enfin, leur conductivité électronique est élevée et s'avère être supérieure à celle du titane sous forme métallique [35]. En jouant sur leur nature chimique, il est possible de modifier le caractère isotrope/anisotrope de leur résistivité [36,37] ou d'induire des propriétés magnétiques [38]. Néanmoins, contrairement à leur homologue bidimensionnel, les MXènes, prometteurs dans de nombreux domaines applicatifs, peu d'applications sont envisagées avec ces matériaux même si l'on peut citer les capteurs, les systèmes microélectromécaniques ou encore les revêtements protecteurs. En Chine, des phases MAX sont utilisées comme matériaux dans les pantographes de trains à grande-vitesse [7].

I.2. Carbure et/ou nitrure de métaux de transition 2D, MXène

I.2.1. Introduction

Par rapport à leurs équivalents tridimensionnels, les matériaux bidimensionnels présentent l'avantage d'un rapport entre nombre d'atomes de surface et nombre d'atomes de volume beaucoup plus élevé, permettant de limiter la quantité de matière utilisée dans certaines applications pour lesquelles la surface exposée joue un rôle majeur. Par ailleurs, ils présentent souvent des propriétés électroniques singulières [39]. Depuis la découverte du graphène, d'autres matériaux 2D ont été synthétisés. Ils peuvent généralement être classés en deux groupes : les matériaux ayant une forme allotropique élémentaire (le silicène, le germanène [40],...) et les composés englobant le graphane [41], les dichalcogénures de métaux de transitions (MoS_2 et WS_2 ...etc) [42] ou bien encore le nitrure de bore hexagonal hBN [43]. Cependant, le manque de flexibilité de ces matériaux ainsi que l'impossibilité de faire varier significativement leurs compositions chimiques au-delà de quelques pourcents atomiques limitent la possibilité d'optimiser leurs propriétés et par conséquent, leur champ d'applications.

Dans ce contexte, une nouvelle classe de matériaux 2D à la chimie versatile a été découverte en 2011 à l'université de Drexel (Philadelphie, USA), les MXènes [44]. Ils sont synthétisés par élimination de la couche d'élément A dans les précurseurs céramiques nano-lamellaires tridimensionnels que sont les phases MAX. Les MXènes sont dénommés ainsi par analogie aux phases MAX et au graphène. Ils sont formés de feuillets de carbure, de nitrure ou de carbonitride de métaux de transition. Compte-tenu de la richesse en composition des phases MAX comme décrits ci-dessus, de nombreux MXènes de composition M et X différente peuvent être obtenus. De plus, lors de l'élimination de la couche d'élément A, des groupements terminaux tels que -F, -OH et/ou -O [45], voire -Cl [46] viennent passiver la surface. Cette fonctionnalisation joue un rôle primordial sur les propriétés de surface des MXènes offrant un autre axe pour les moduler. Par conséquent, la formulation communément rencontrée dans la littérature pour les MXènes est $M_{n+1}X_nT_x$ avec M le métal de transition, n le nombre de couches et X = C et/ou N de la phase MAX initiale. Enfin, T_x représente les groupements terminaux formés au cours de la synthèse. Depuis leur découverte, il est acquis que la quantité de groupements terminaux x pour une phase MXène saturée est proche de 2 [47,48] même si cette valeur fait toujours débat.

Compte-tenu de tous ces leviers en termes de composition, les MXènes constituent potentiellement la plus grande famille de matériaux 2D avec une large gamme de propriétés offrant un spectre d'applications très étendu.

I.2.2. Synthèse

Les MXènes sont synthétisés par exfoliation de l'élément A de la phase MAX. La première synthèse a été menée en 2011 par Naguib et al. [44]. Au cours de cette synthèse, une poudre de phase MAX Ti_3AlC_2 a été immergée dans de l'acide fluorhydrique concentré (HF) afin d'éliminer l'aluminium. La suspension finale a ensuite été lavée à l'eau ultra-pure via plusieurs cycles de centrifugation jusqu'à ce que le pH du surnageant soit autour de 6. La poudre finale a été filtrée et séchée. Le MXène $Ti_3C_2T_x$ synthétisé est sous forme d'empilement de plusieurs couches appelé «multicouches». L'élimination de l'aluminium s'explique par les forces de liaisons anisotropes en jeu dans les phases MAX. En effet, les liaisons M-A sont plus faibles que les liaisons M-X expliquant pourquoi l'aluminium (A de la phase MAX) peut être facilement éliminé, conduisant à la formation de feuillets $M_{n+1}X_n$ liés entre-eux par des liaisons faibles de type hydrogène et/ou Van der Waals. La **Figure I.3** reporte des images MEB obtenues avec la phase MAX Ti_3AlC_2 et le MXène correspondant, à savoir $Ti_3C_2T_x$. Le caractère 2D de ce matériau peut être clairement observé.

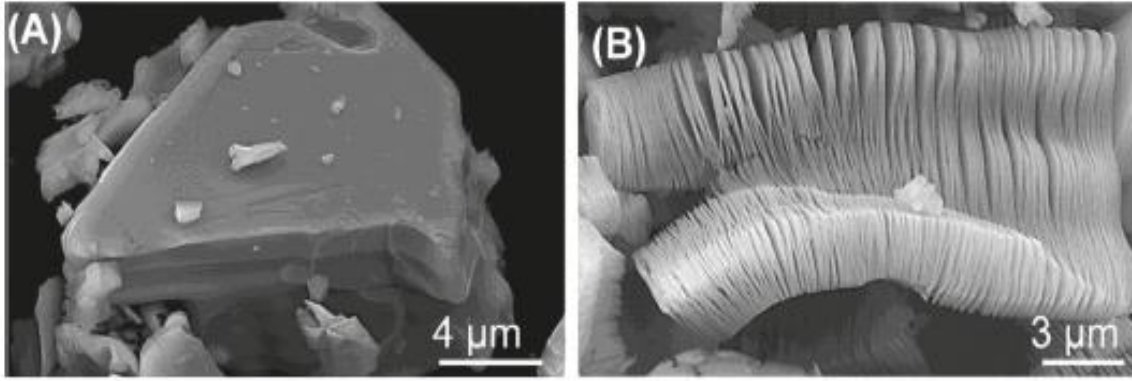


Figure I.3. (A) Particules de Ti_3AlC_2 avant traitement (B) Particules de $Ti_3C_2T_x$ après exfoliation de Al par traitement HF [45]

Le mécanisme réactionnel proposé lors du processus d'exfoliation conduisant à la formation du MXène est indiqué ci-dessous [49] :



Comme indiqué par ces équations, des groupements terminaux tels que -F et -OH se fixent afin de passiver la surface des feuillets. Néanmoins, la formation de groupements terminaux tels que -O a également été observée [50,51].

Bien que le fluorure d'aluminium formé (équation I-1) (ou un oxyfluorure d'aluminium) est relativement soluble et peut être éliminé lors des étapes de lavage, il a été mis en évidence qu'il pouvait dans certains cas, rester piégé dans le MXène. Sa cristallisation ou son élimination va dépendre de plusieurs critères tels que le ratio massique MAX/HF, la durée et la température du traitement d'exfoliation [52]. Il a aussi été mis en évidence que les différents paramètres de synthèse tels que la température, la durée, la concentration en HF mais aussi la macrostructure de la phase MAX initiale (méthode de synthèse/granulométrie) pouvait jouer un rôle significatif sur le rendement d'exfoliation et/ou la qualité structurale et microstructurale des MXènes formés [45,49]. De la même manière, les conditions d'exfoliation doivent être ajustées en fonction de la nature du métal de transition de la phase MAX initiale en raison de la variation de l'énergie de liaison M-A. Par exemple, les énergies de liaisons de Ti-Al et Nb-Al dans Ti_2AlC et Nb_2AlC ont été respectivement estimées à environ 0,98 eV et 1,21 eV [53]. Par conséquent, la durée de traitement doit être plus conséquente et la concentration en HF plus élevée pour exfolier la phase Nb_2AlC par rapport à la phase Ti_2AlC [51].

L'épaisseur des feuillets (n dans $M_{n+1}X_n$) est aussi un paramètre majeur qui doit être pris en compte pour définir les conditions d'exfoliation à utiliser. En effet, plus le feuillet est fin (valeur de n faible), plus les conditions de traitement doivent être adoucies. Par exemple, l'immersion de la poudre de Ti_2AlC dans l'acide fluorhydrique HF à 50% pour former Ti_2CT_x dans les mêmes conditions que celles qui permettent la formation de $Ti_3C_2T_x$ conduit à sa dissolution partielle (over-etching) [45]. Afin d'obtenir Ti_2CT_x , il est alors nécessaire de réduire la concentration en HF de 50% à 10%.

D'un point de vue cristallographique, il est important de signaler que les MXènes multicouches gardent le même groupe d'espace que la phase MAX, à savoir $P6_3/mmc$. Leurs diffractogrammes se caractérisent par un décalage vers les petits angles des pics associés aux plans $(00l)$ [50]. Ce décalage est lié à l'expansion de la distance entre feuillets ce qui entraîne une augmentation du paramètre de maille c , comme reporté schématiquement sur la **Figure I.4**. Ce dernier paramètre lié à l'espacement basal peut être facilement déterminé à partir des raies attribuables aux pics $(00l)$ tandis que les paramètres de maille a et b peuvent être déterminés à partir de la raie (110) .

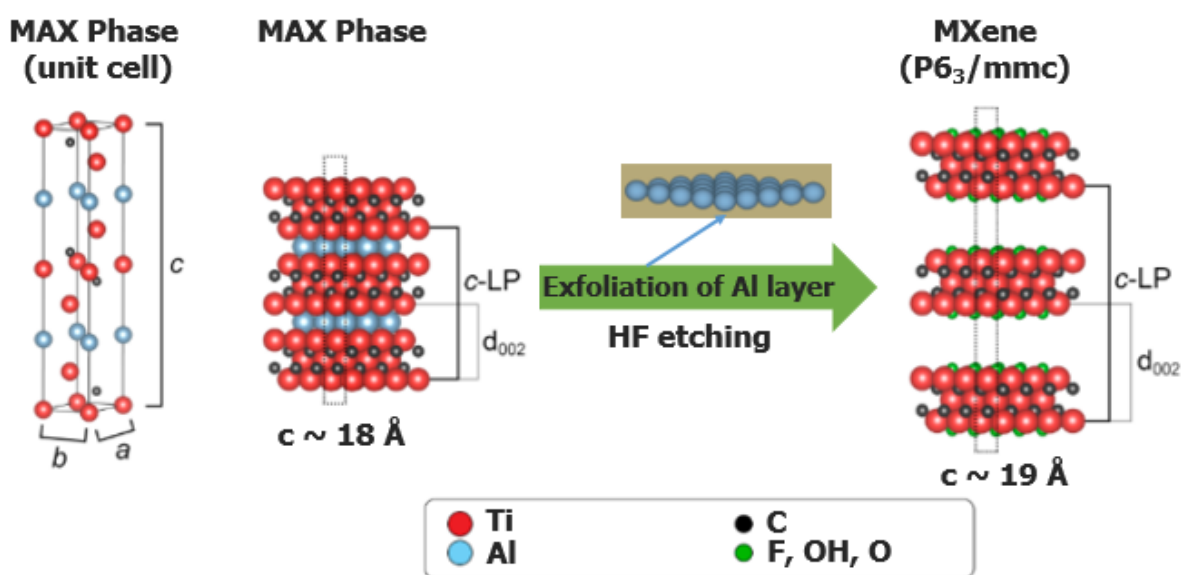


Figure I.4. Synthèse du MXène. Adapté de [54]

Depuis la synthèse des MXènes à partir de la voie HF, d'autres milieux exfoliants ont été étudiés afin notamment de pallier l'utilisation du HF aqueux, connu pour sa dangerosité. Non seulement, ces nouveaux milieux permettent de s'affranchir de l'utilisation de HF mais dans certains cas, ils modifient aussi la nature des groupements terminaux, les propriétés structurales, macrostructurales et électroniques des MXènes formés.

Parmi ces milieux, il est possible de citer ceux permettant la formation de HF in-situ tels que LiF/HCl [55], NH_4HF_2 [56], CoF_x/HCl [57] ou encore FeF_3/HCl [58].

Ainsi, en 2014, l'université de Drexel a développé une méthode de synthèse du MXène faisant intervenir l'acide chlorhydrique HCl dans lequel une quantité de LiF a été préalablement dissoute. Après filtration, le matériau se comporte comme une pâte argileuse, on parle alors de « conductive clay ». Cette pâte peut alors facilement être mise en forme comme illustré sur la **Figure I.5** en roulant le matériau pour former une électrode ou encore pour isoler des mono-feuillets après passage aux ultrasons d'une solution colloïdale contenant ces MXènes. Cette méthode constitue une rupture technologique dans le monde des MXènes puisqu'elle facilite leur mise en forme ou la production de solution colloïdale sans ajout de tensio-actifs, avantages indéniables pour le monde industriel.

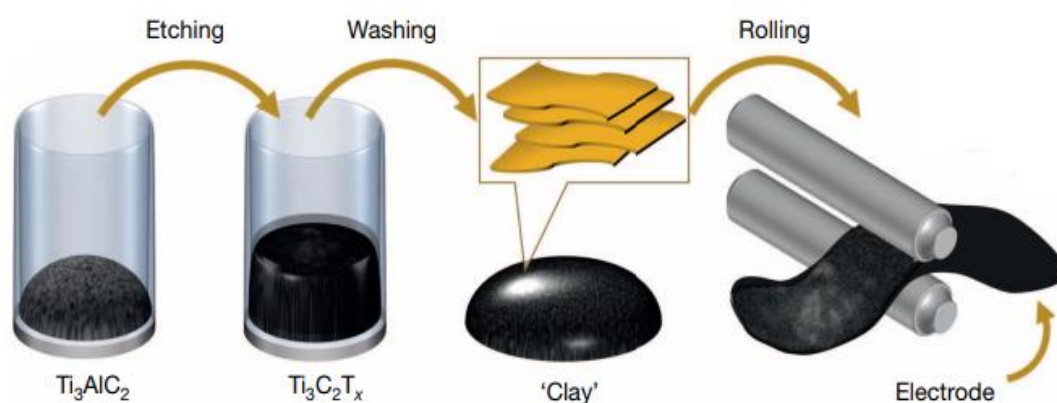


Figure I.5. Représentation schématique de la fabrication d'électrode à base de MXène [55]

Par diffraction des rayons X (DRX), il a été mis en évidence une augmentation importante de la valeur du paramètre de maille c qui atteint 25 \AA , soit 25% plus élevée que celle obtenue suite à une synthèse par la méthode classique HF ($\sim 19 \text{ \AA}$). Ceci indique l'insertion d'ions Li^+ et de couches d'eau entre les feuillets. Etant donné que la surface des MXènes est chargée négativement [55], les cations permettent alors de compenser cette charge [59]. Cette augmentation du paramètre de maille associée à l'insertion d'eau entre les feuillets facilite leur délamination.

Plus récemment, cette méthode a été optimisée en augmentant le ratio molaire LiF/ Ti_3AlC_2 de 5 à 7,5 tout en modifiant la concentration de HCl de 6 mol L^{-1} à 9 mol L^{-1} . De plus, la durée du traitement a été réduite à 24 h et la température abaissée à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette méthode, appelé méthode MILD (*Minimally Intensive Layer Delamination*) permet d'obtenir un MXène qui se délamine spontanément pendant l'étape de lavage par centrifugation sans avoir besoin d'un traitement aux ultrasons [60]. Bien que ce milieu ait été principalement utilisé pour la formation du MXène

$Ti_3C_2T_x$, il semble aussi efficace pour la synthèse d'autres MXènes tels que Nb_2CT_x et Ti_2CT_x [55]. Par ailleurs, il a aussi été mis en évidence que le sel de lithium pouvait être remplacé par d'autres sels tels que CaF_2 , NaF , KF , CsF ou encore le fluorure de tétrabutylammonium [55,61] bien que l'influence de ces autres sels sur les propriétés micro/macrostructurales ne soit pas discutée. Plus récemment, l'équipe de l'IC2MP en partenariat avec l'institut Pprime a développé une méthode faisant intervenir le milieu exfoliant FeF_3/HCl . Cette méthode permet d'obtenir un MXène avec des cations Fe^{n+} insérés entre les feuillets et participant à la stabilisation des couches d'eau. Par ailleurs, la réactivité des MXènes ainsi obtenus vis-à-vis de l'eau est modifiée. L'utilisation de ce milieu exfoliant conduit à la formation d'un composite de type $TiO_2/Ti_3C_2T_x$. Le TiO_2 ainsi formé présente la structure de la variété anatase. La voie LiF quant à elle, favorise la formation de la structure rutile dans des conditions similaires. De plus, il a été mis en évidence la possibilité de contrôler le taux de TiO_2 dans le composite en modifiant la durée d'immersion dans l'eau, ce qui offre des perspectives intéressantes pour des applications telles que la photocatalyse [58].

Halim et al. ont proposé d'utiliser le fluorure d'ammonium NH_4HF_2 comme milieu exfoliant (produisant in-situ du HF) pour obtenir des films de $Ti_3C_2T_x$. Cette méthode de synthèse conduit à la formation d'un MXène possédant un paramètre de maille c d'une valeur d'environ 25 Å. L'augmentation de cette distance interréticulaire est due à l'intercalation des cations NH_4^+ , indiquant la possibilité d'insérer différentes espèces entre les feuillets [56].

À noter que dans la littérature, d'autres méthodes de synthèse ont aussi été explorées pour l'obtention de MXènes, notamment faisant intervenir des milieux exfoliants exempts de fluor. Il est possible de citer l'exfoliation par voie hydrothermale [62,63], par voie électrochimique [64,65] ou par utilisation de sels fondus [66–68]. Bien que les résultats soient très encourageants, notamment pour éliminer le fluor dans les MXènes, certains des MXènes formés par ces méthodes semblent oxydés (voie hydrothermale – [62]). Néanmoins, les perspectives sont très encourageantes et nécessitent des études complémentaires pour estimer la potentialité de ces nouvelles méthodes. Du fait de la variété de tous ces milieux exfoliants et de ceux qui seront découverts, les propriétés de surface des MXènes sont et pourront être de plus en plus ajustables, un levier de plus pour élargir le domaine d'applications de ces matériaux. À cela, il faut bien évidemment ajouter la souplesse apportée par la phase MAX initiale. En effet, les MXènes peuvent exister sous quatre formules chimiques différentes : $M_{1.33}XT_x$, M_2XT_x , $M_3X_2T_x$ et $M_4X_3T_x$ sans compter les solutions solides possibles sur les sites M et X , en fonction de la nature de la phase MAX initiale [69].

Un résumé des différents MXènes synthétisés depuis 2011 ainsi que les milieux exfoliants associés sont reportés dans le **Tableau I.1**.

De plus, il est aussi possible d'obtenir des MXènes à partir de phases apparentées à la famille des phases MAX [70–72]. À titre d'exemple, le MXène Mo_2CT_x est synthétisé par exfoliation des deux couches de Ga de la phase $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ [70] et le MXène $\text{Zr}_3\text{C}_2\text{T}_x$ est synthétisé par élimination de Al_3C_3 issu de la phase tridimensionnelle $\text{Zr}_3\text{Al}_3\text{C}_5$ [71].

Tableau I.1 : Tableau récapitulatif des MXènes synthétisés par différentes méthodes.

Type de synthèse	Milieu exfoliant	MXènes synthétisés	Réf
Acide	HF	M_{1.33}X₁T_x : $\text{Nb}_{1.33}\text{CT}_x$, $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_x$, $\text{W}_{1.33}\text{CT}_x$ M₂X₂T_x : Ti_2CT_x , V_2CT_x , Nb_2CT_x , Mo_2CT_x Ti_2NT_x , V_2NT_x , Mo_2NT_x , $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_2\text{CT}_x$, $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{CT}_x$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{CT}_x$ M₃X₂T_x : $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Ti_3CNT_x , $\text{Zr}_3\text{C}_2\text{T}_x$, $\text{Hf}_3\text{C}_2\text{T}_x$, $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2\text{T}_x$, $(\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2\text{T}_x$, $(\text{Cr}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_3\text{C}_2\text{T}_x$, $(\text{Mo}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_3\text{C}_2\text{T}_x$, M₄X₃T_x : Ti_4N_3 , V_4C_3 , Nb_4C_3 , Ta_4C_3 , $(\text{Mo}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_4\text{C}_3\text{T}_x$ $(\text{T}_x = \text{F}, \text{O}, \text{OH})$	[51] [69] [73] [74] [75] [76] [77]
	HF + H ₂ O ₂	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, \text{O}, \text{OH}$)	[78]
	HCl + LiF	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Ti_2CT_x , Nb_2CT_x ($\text{T}_x = \text{F}, \text{O}, \text{OH}$)	[55]
	HCl + (NaF, KF, ou NH ₄ F)	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Ti_2CT_x , V_2CT_x ($\text{T}_x = \text{F}, \text{O}, \text{OH}$)	[61] [79]
	HCl + FeF ₃	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Ti_2CT_x ($\text{T}_x = \text{F}, \text{O}, \text{OH}$)	[58]
	HCl + CoF _x	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, \text{O}, \text{OH}$)	[57]
Sels fondus à base de fluor	LiF + NaF + KF	$\text{Ti}_4\text{N}_3\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, \text{O}, \text{OH}$)	[66]
	ZnCl ₂	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$, Ti_2CCl_2	[67]
	CuCl ₂	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_x\text{O}_y$	[68]
Hydrothermale	NaOH	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{O}, \text{OH}$)	[63]
	NaBF ₄ , HCl	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Nb_2CT_x	[62]
Électrochimique	NH ₄ Cl / TMAOH	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{O}, \text{OH}$)	[64]
	HCl	Ti_2CT_x ($\text{T}_x = \text{Cl}, \text{O}, \text{OH}$)	[65]

I.2.3. Intercalation et délamination

Il est important de bien différencier le terme « exfolié » du terme « délaminé » quand on parle des MXènes. En effet, bien que l'élément A de la phase MAX puisse être exfolié, le MXène formé n'est pas pour autant délaminé mais plutôt sous la forme d'un « stack » qui peut constituer un grain (**Figure I.3b**). Afin de délaminer les feuillets, il est nécessaire de rompre les liaisons faibles de type hydrogène et/ou Van der Waals qui les lient entre eux afin, par exemple, de favoriser leur mise en forme.

Comme évoqué précédemment, les MXènes synthétisés par voie LiF/HCl peuvent être délaminés facilement sans avoir besoin d'un post-traitement en raison de l'intercalation des cations Li^+ et des couches d'eau entre les feuillets. L'augmentation du paramètre de maille c qui en découle réduit l'interaction entre les feuillets, favorisant la délamination. Les feuillets ainsi délaminés peuvent être simplement dispersés dans l'eau, ce qui permet d'obtenir une solution colloïdale. Par simple filtration, un film peut alors être obtenu avec les feuillets qui s'empilent à nouveau selon une orientation spécifique (**Figure I.6**).

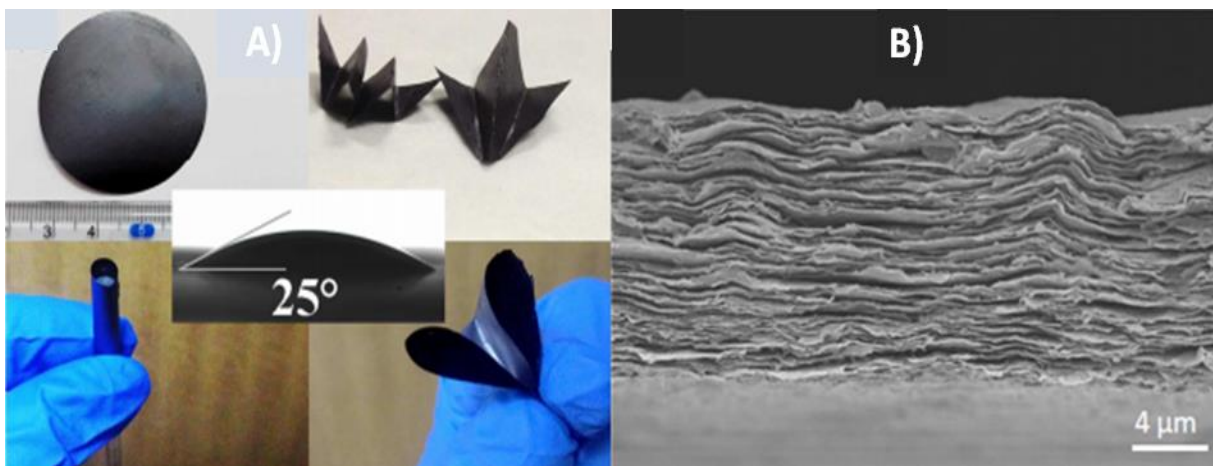


Figure I.6. A) Photo d'un film récupéré après la filtration d'une solution colloïdale de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ B) Image MEB du film de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [80]

À l'inverse, la délamination des MXènes exfoliés par voie HF, dans lesquels aucune espèce n'est présente entre les feuillets, nécessite l'intercalation de cations ou de molécules organiques [81,82]. La suspension finale doit alors être traitée par ultrasons pour obtenir une suspension colloïdale. Le premier processus de délamination utilisé par Naguib et al. a consisté à disperser le MXène obtenu par voie HF dans l'isopropanol, avant de réaliser un traitement sous ultrasons [45]. Ce processus a conduit à des rendements très faibles en ce qui concerne la formation de mono-feuillets délaminés. En revanche, l'utilisation de diméthylsulfoxyde DMSO comme intercalant a

permis d'obtenir des rendements bien plus élevés après traitement par ultrasons [81] (**Figure I.7b**). Cette intercalation conduit à une augmentation très importante du paramètre de maille c d'une valeur de 19,5 Å à 35 Å pour $Ti_3C_2T_x$ (**Figure I.7a**), ce qui explique cette délamination. En remplaçant le DMSO par l'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH), d'autres MXènes ont aussi été délaminés tels que V_2CT_x , Mo_2CT_x , Nb_2CT_x , $Ti_4N_3T_x$ et Ti_3CNT_x [60,66,82].

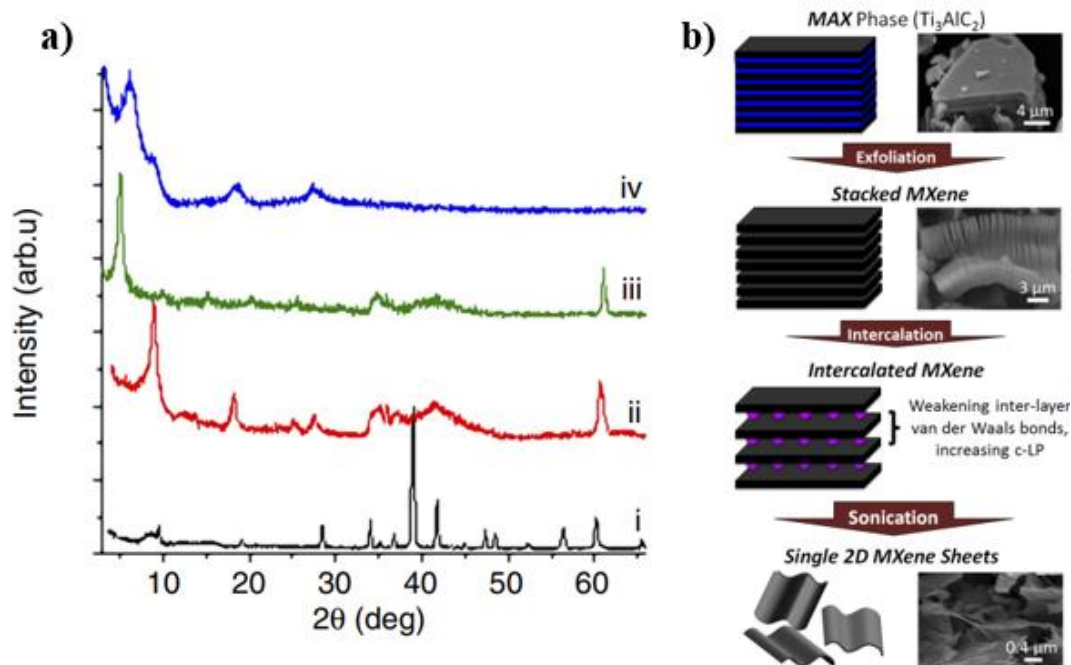


Figure I.7. (a) Diffractogramme de i) Ti_3AlC_2 , ii) $Ti_3C_2T_x$, iii) $Ti_3C_2T_x$ après traitement au DMSO et iv) $Ti_3C_2T_x$ délaminé [81] (b) Schéma des processus d'intercalation et de délamination [81]

D'autres études ont aussi été menées afin d'insérer des cations et d'autres espèces entre les feuillets de MXènes pour leur conférer des propriétés spécifiques [83–87]. Par ailleurs, la compréhension de la chimie d'intercalation des MXènes est une condition préalable pour leur utilisation dans de nombreuses applications. À l'image des argiles, il a été mis en évidence que l'insertion de couches d'eau entre les feuillets n'était possible que via la présence de cations pour les stabiliser [59]. Ghidui et al. [88] ont montré que la quantité d'eau existante entre feuillets dépend fortement de l'humidité relative et de la nature des cations présents. Pour un matériau donné, une modification de ces conditions conduit à des variations très significatives de la valeur du paramètre de maille c [88]. Dans cette étude, les auteurs ont ainsi étudié la variation de c pour $Ti_3C_2T_x$ en fonction de la nature du cation inséré (K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Comme nous pouvons le remarquer sur la **Figure I.8**, à l'exception de $K^+-Ti_3C_2T_x$ qui montre un comportement indépendant de l'humidité relative, tous les autres MXènes $A-Ti_3C_2T_x$ ($A = Na^+$, Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) subissent une modification structurale induisant un changement de la valeur du paramètre de

maille c. Celle-ci varie d'environ 25 Å à environ 32 Å suite à la variation de l'humidité relative entre 0 % et 95%. Il a été mis en évidence qu'une valeur proche de 25 Å correspond à une structure au sein de laquelle une couche de molécules d'eau est intercalée. De la même façon, une valeur de c d'approximativement 32 Å est attribuée à une structure présentant deux couches de molécules d'eau stabilisées par le cation intercalé entre les feuillets [88]. En revanche, aucune étude approfondie n'a été faite dans ce travail ou dans la littérature pour élucider le phénomène d'interstratification pouvant se produire lors de la variation de l'humidité relative. L'interstratification est un phénomène largement observé dans les argiles [89,90] et par analogie, ce dernier peut affecter la structure de $Ti_3C_2T_x$ selon l'axe cristallographique perpendiculaire au plan basal. Ce phénomène est donc aussi à prendre en compte pour l'interprétation des diffractogrammes, parfois complexe, de ces matériaux.

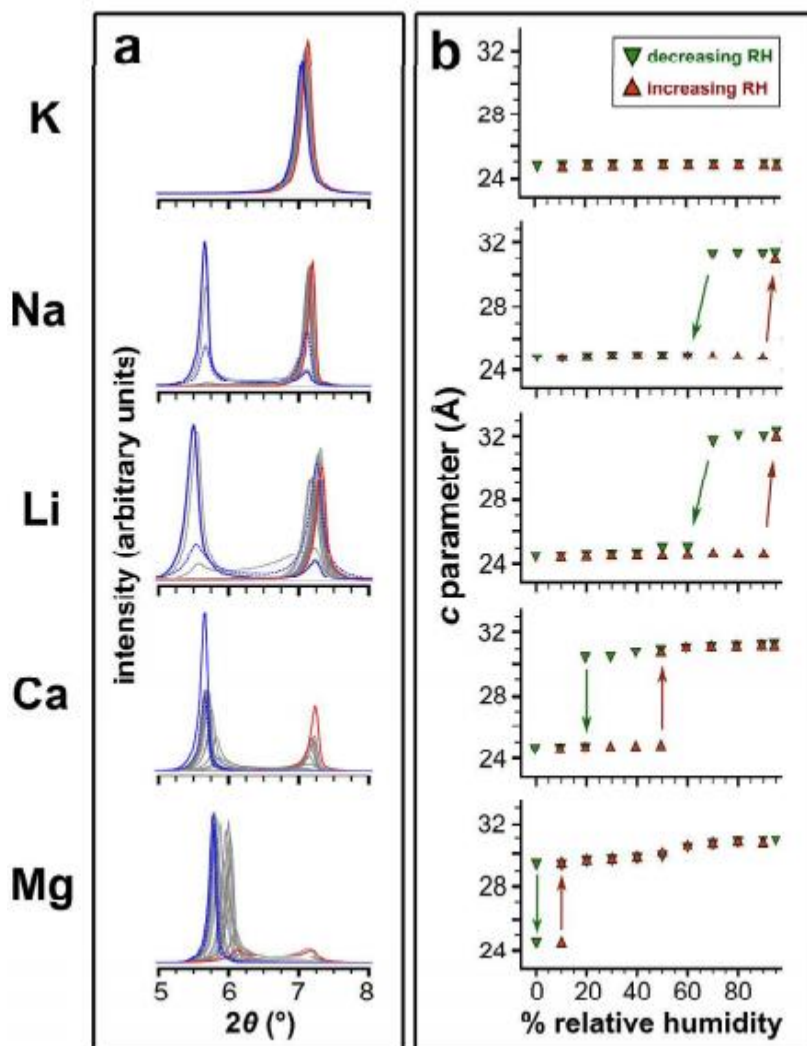


Figure I.8. a) Pics des plans de diffractions (002) des $A-Ti_3C_2T_x$ (A est le type de cations, noté à gauche de la figure) en fonction de l'humidité relative. Les pics bleus et rouges sont obtenus respectivement à 95% HR et à 0% HR b) Évolution du paramètre de maille c en fonction de l'humidité relative [88]

I.2.4. Stabilité vis-à-vis de l'oxydation

Bien que la plupart des études reportées ne l'évoquent pas, les MXènes sont connus pour être très sensible à l'oxydation que ce soit sous air ou dans l'eau [58,91–93]. À l'exception de $Ti_3C_2T_x$, peu d'études ont été réalisées pour élucider la stabilité chimique d'autres MXènes sous air et sans traitement thermique. L'oxydation de ces matériaux peut conduire à une modification radicale de leurs propriétés intrinsèques ce qui entrave leur utilisation dans certaines applications. De plus, les méthodes de stockage permettant d'éviter ou de retarder l'oxydation ne sont pas encore clairement maîtrisées.

Néanmoins, des études ont été menées sur l'oxydation des MXènes $Ti_3C_2T_x$ ou Ti_2CT_x dans l'eau ou dans des solvants organiques [58,92–95]. Huang et al. [93] ont ainsi montré par spectroscopies Raman et UV que la dispersion de ces MXènes dans l'eau conduit à leur oxydation au fil du temps et ceci, quel que soit l'environnement de stockage des solutions (Ar ou O_2). De plus, il a été montré que Ti_2CT_x se dégrade plus rapidement que $Ti_3C_2T_x$. En revanche, les deux matériaux sont stables lorsqu'ils sont dispersés dans l'isopropanol et ce, quel que que soit l'environnement de stockage (Ar ou O_2). La conclusion naturelle de ces travaux est que l'eau est l'oxydant principal des MXènes dans ces différentes conditions [93]. Ce résultat a été confirmé dans les travaux d'Habib et al. [94]. Il a été néanmoins mis en évidence que la lyophilisation ou la congélation d'une solution colloïdale aqueuse de Ti_3C_2T entraîne un ralentissement de la cinétique d'oxydation. Ces deux méthodes sont actuellement considérées comme les meilleures en vue de stocker des MXènes pour préserver leurs propriétés [94]. De plus, il a été mis en évidence que l'oxydation des MXènes débute sur les bords des feuillets conduisant à la formation des nanocristaux d'oxydes métalliques qui se développent par nucléation et croissance sur toute la surface des feuillets [96,97]. Des MXènes frais tels que $Ti_3C_2T_x$, Ti_2CT_x , Ti_3CNT_x , Nb_2CT_x et $Nb_4C_3T_x$ ont été analysés par XPS et de légères oxydations ont été observées. L'état d'oxydation a fortement évolué après vieillissement sous air [98].

Il a été aussi mis en évidence par Ghassemi et al. [99] que le traitement thermique de $Ti_3C_2T_x$ sous air accélère son oxydation. En fonction des conditions de chauffage (température et vitesse), il est alors possible de former des composites $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ avec une structure anatase ou rutile pour l'oxyde, ce qui peut être très intéressant en fonction de l'application visée [99].

I.2.5. Propriétés et applications

Les propriétés les plus remarquables des MXènes en dehors des avantages induits par leur caractère 2D sont leur très bonne conductivité électronique et leurs propriétés hydrophiles

[100,101]. De plus, de nombreuses compositions, que ce soit à cœur (en jouant sur la nature des éléments M et X au sein de la phase MAX précurseur) ou en surface (en jouant sur la nature des groupements terminaux en partie ajustable par le choix du milieu exfoliant) peuvent être obtenues. Cette versatilité chimique est un levier remarquable pour ajuster les propriétés des MXènes afin de s'adapter aux exigences requises par des applications spécifiques.

À titre d'exemple:

- *Propriétés électroniques.* Des études théoriques ont montré que les propriétés électroniques des MXènes varient entre celles d'un métal et celles d'un semi-conducteur. Cela dépend fortement de la nature des éléments M et X ainsi que de la nature chimique des groupements terminaux T_x . Par exemple, $Ti_3C_2T_x$ possède un caractère métallique et les MXènes à bases de Mo ont des propriétés électroniques plus proches de celles des semi-conducteurs avec une bande interdite d'une étendue de 0,05 eV [102,103]. Il a été prédit pour d'autres MXènes tels que Ti_2CT_x , W_2CT_x qu'un caractère semi-conducteur pouvait apparaître lorsqu'ils sont fonctionnalisés par des atomes d'oxygène [103].
- *Propriétés mécaniques.* Les MXènes fonctionnalisés par des groupements terminaux de type -O possèderaient des paramètres de maille significativement plus petits ainsi qu'une résistance mécanique plus élevée que ceux fonctionnalisés par les groupements de type -F et -OH [103].
- *Propriétés catalytiques.* D'autres études théoriques ont été réalisées pour élucider les performances catalytiques des MXènes vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène. Il a été démontré que l'énergie libre d'adsorption d'hydrogène (ΔG_H) varie en fonction de la nature du métal de transition présent dans le MXène et que ceux à base de chrome et fonctionnalisés par des atomes d'oxygène ont une valeur de (ΔG_H) proche de zéro, indiquant alors que ces MXènes seraient les plus actifs [104].
- *Propriétés de séparation.* Il a été mis en évidence théoriquement par Berdiyrov et al. [105] que la surface des MXènes (chargée négativement) permet par interaction électrostatique d'intercaler des cations de différentes valences. Ces propriétés rendent les MXènes intéressants en vue de leur utilisation dans des procédés de séparation et de purification.
- *Propriétés de stockage électrochimique.* Comme nous l'avons vu, la nature du milieu exfoliant influence fortement les propriétés macroscopiques des MXènes puisque certains milieux permettent une délamination spontanée du matériau en solution aqueuse. L'obtention d'un MXène fortement délaminé présente un intérêt majeur pour des

applications en stockage et conversion d'énergie en raison d'une surface exposée élevée [55].

- *Composites.* Afin d'élargir encore la gamme d'applications, de nombreuses études sont menées pour former des composites à partir des MXènes et profiter de leur surface spécifique théoriquement élevée ainsi que de leurs propriétés électroniques et mécaniques. À titre d'exemple, les MXènes sont étudiés dans des composites pour servir de renfort mécanique [106], de co-catalyseur [107] et/ou pour augmenter la conductivité électronique [108].

Les propriétés susmentionnées permettent aux MXènes d'être utilisés dans des applications aussi variées que la catalyse [109], les accumulateurs [55,110], les supercondensateurs [55,111–113], le blindage électromagnétique [114], l'électronique [115–117], la photo-catalyse [118], la nanomédecine [119], la gestion des déchets nucléaires [120,121], les biocapteurs [122], le dessalement de l'eau [105,123] ou bien encore la séparation et la purification de liquides ou de gaz [124]. Ces matériaux commencent aussi à être de plus en plus étudiés en électrocatalyse. Leurs performances catalytiques vis-à-vis des réactions de dégagement de d'hydrogène et d'oxygène seront plus amplement détaillées dans la suite de ce chapitre.

Néanmoins, en raison de (i) leur découverte récente, (ii) la présence d'impuretés liée à la méthode de synthèse et/ou la pureté de la phase MAX initiale, (iii) leur sensibilité à l'oxydation de surface, (iv) la présence de défauts structuraux et/ou d'empilements engendrés par les méthodes de synthèse, leur caractérisation reste très délicate. Beaucoup de contradictions apparaissent dans la littérature. Par exemple, la décomposition des spectres XPS [47,98,125,126] ou Raman [127–129] constitue encore actuellement un débat. Des calculs théoriques doivent être associés dans la mesure du possible aux mesures expérimentales afin de comprendre l'origine physique de chaque caractéristique spectrale. La possibilité d'insérer des espèces entre les feuillets complexifie de plus l'interprétation des données DRX. La RMN du solide [130] est peu utilisée en raison du caractère conducteur des MXènes qui complique l'obtention de signaux fins. Des techniques telles que la microscopie électronique en transmission couplée à l'EELS permettent d'obtenir des informations précieuses mais restent assez locales [131,132]. Par conséquent, il y a un besoin prégnant de développer des protocoles de caractérisation fiables pour déterminer la composition chimique des MXènes, la composition des impuretés présentes, la nature et la localisation des groupements terminaux, la structure électronique, les défauts, etc... Des progrès sont à réaliser dans ce domaine pour exploiter au mieux les propriétés de ces matériaux extrêmement prometteurs.

I.3. Production de dihydrogène

L'utilisation du dihydrogène comme vecteur énergétique, est une solution de plus en plus envisagée pour satisfaire dans le futur au besoin énergétique mondial qui augmente de manière considérable chaque année. À l'inverse des hydrocarbures fossiles, le dihydrogène permet d'obtenir de l'électricité via les piles à combustible sans formation de gaz à effet de serre. Il peut être envisagé de l'utiliser aussi bien dans le domaine des transports que pour des applications stationnaires (**Figure I.9**). L'hydrogène présente des qualités intéressantes car c'est l'élément le plus abondant sur Terre. Par ailleurs, le dihydrogène est la molécule la plus énergétique (120 MJ.kg⁻¹, soit le triple de l'essence et le double du méthane) [133] et il n'est ni polluant, ni toxique. Enfin, sa combustion ne génère que de l'eau.

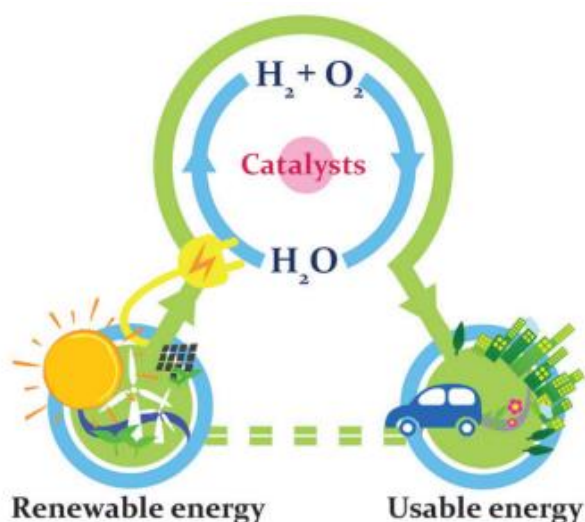
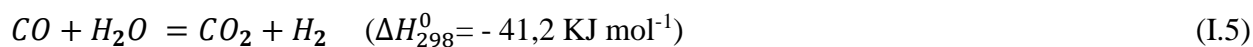
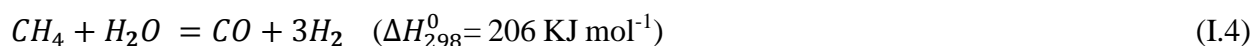


Figure I.9. Le futur cycle énergétique de l'hydrogène [134]

En revanche, le dihydrogène n'est pas une source d'énergie primaire. Dans la nature, nous trouvons l'hydrogène essentiellement combiné à l'oxygène (dans l'eau) ou à de longues chaînes carbonées (dans les hydrocarbures). La production de dihydrogène s'avère donc nécessaire. Actuellement, 95 % du dihydrogène est produit à partir de combustibles fossiles, tels que le gaz naturel (48%), les hydrocarbures liquides (29%) ou le charbon (18%) [135].

Le procédé largement utilisé pour la production de dihydrogène est le vaporeformage ou bien le vapocraquage du gaz naturel (Steam Methane Reforming SMR) [136]. Il consiste à faire réagir le méthane gazeux avec de la vapeur d'eau à une température très élevée (700-1100 °C) et en présence d'un catalyseur à base de nickel. La réaction est endothermique et produit le dihydrogène et le monoxyde de carbone (équation I.4). Ce dernier réagit aussi avec la vapeur d'eau selon une deuxième réaction faiblement exothermique (équation I.5) en produisant le dihydrogène et le

dioxyde de carbone. Ce procédé nécessite donc la mise en place d'une étape de purification pour obtenir du dihydrogène pur. Ce procédé nécessite aussi l'utilisation des filtres de captage et de stockage du CO₂ pour réduire l'empreinte écologique [137].



D'autres procédés sont utilisables pour la production du dihydrogène tels que, l'oxydation partielle (le carburant réagit avec l'air), le reformage autotherme (le carburant réagit avec l'eau et l'air) et la gazéification du charbon (traitement thermochimique) [135].

Cependant, il existe aussi un procédé n'émettant aucun gaz à effet de serre et pouvant utiliser des énergies renouvelables comme sources d'électrons et l'eau en tant que réactif : l'électrolyse de l'eau. Ce processus électrochimique assurant la conversion de l'énergie électrique en énergie chimique permet d'obtenir du dihydrogène avec une pureté très élevée. Néanmoins, seuls 4 à 5 % de la demande mondiale en dihydrogène est satisfaite par ce procédé. L'utilisation de l'électrolyse de l'eau à grande échelle se heurte au coût élevé du processus. En effet, les technologies PEM (Proton Exchange Membrane) requiert l'utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles [138] et les technologies commercialisées fonctionnant en milieu alcalin ont des performances limitées. Par ailleurs, les surtensions élevées à l'anode de l'électrolyseur engendrent une élévation importante de la tension de cellule et donc une consommation d'énergie élevée pour assurer la réalisation du processus. Par conséquent, l'élaboration de catalyseurs stables et performants à base de matériaux non nobles est fortement demandée pour l'obtention de dihydrogène à un coût compétitif.

I.4. Électrolyse de l'eau

L'électrolyse est un processus au cours duquel l'énergie électrique est transformée en énergie chimique. Elle consiste à décomposer la molécule d'eau H₂O en dihydrogène et dioxygène par apport d'énergie électrique selon la réaction globale suivante [139] :



L'électrolyse de l'eau s'effectue dans un système électrochimique appelé cellule d'électrolyse. La cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes conductrices d'électricité (anode et cathode) séparées par un électrolyte (un milieu conducteur ionique) et reliées à une source de courant continu. Différentes technologies d'électrolyse sont actuellement en concurrence. Elles se différencient d'une part par le type de structure des cellules qui peut être mono polaire (connexion

en parallèle des cellules) ou bipolaire (connexion en série des cellules) [140] et d'autre part, par la nature de l'électrolyte utilisé. Ce dernier se décline en trois types, autorisant l'existence de trois grandes technologies d'électrolyse que sont l'électrolyse alcaline, l'électrolyse acide à électrolyte polymère et l'électrolyse à électrolyte oxyde solide. Les principes de fonctionnement des 3 technologies sont illustrées sur la **Figure I.10**.

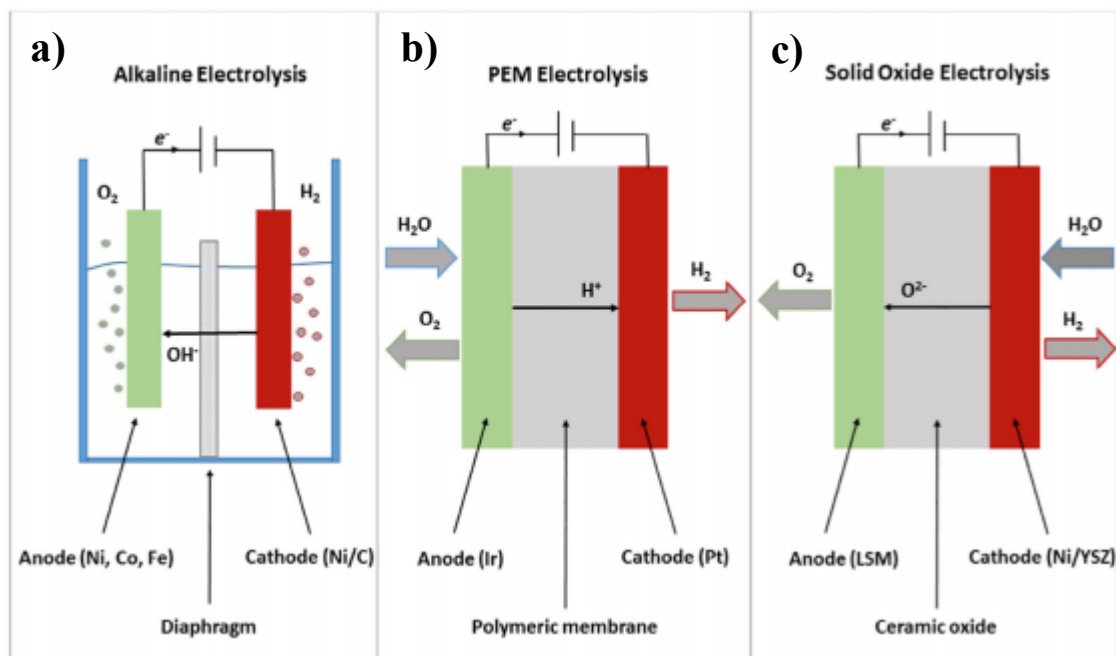


Figure I.10. Principe de fonctionnement d'électrolyse a) alcaline b) acide à électrolyte polymère c) à électrolyte oxyde solide [141]

L'électrolyse alcaline est le procédé le plus mature et le plus employé dans l'industrie. La cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes séparées par un diaphragme étanche aux gaz. L'ensemble est plongé dans un électrolyte liquide qui est généralement une solution aqueuse hautement concentrée de KOH pour maximiser la conductivité ionique. Les températures de fonctionnement varient de 40 °C à 90 °C [142]. D'autres électrolytes à base de NaOH ou NaCl sont moins couramment utilisés en raison de leurs faibles conductivités ioniques. Le caractère corrosif de l'électrolyte alcalin est le principal inconvénient de ce type de système d'électrolyse. La production de dihydrogène se déroule à la cathode par réduction de l'eau (équation I.7). Cette réaction est dite réaction de dégagement de dihydrogène, *Hydrogen evolution reaction*, et couramment abrégée sous l'acronyme HER. La production de l'oxygène par oxydation des ions hydroxydes (HO^-) se déroule à l'anode (équation I.8). Cette réaction est dite réaction de dégagement de dioxygène, *Oxygen evolution reaction*, et couramment abrégée sous l'acronyme OER. Les deux demi-réactions peuvent s'écrire ainsi :



Au cours de ces dernières années, des avancées significatives ont été réalisées en matière d'électrolyse alcaline de l'eau. Les coûts d'exploitation et d'investissement ont été réduits dus à la réduction de consommation d'énergie par l'amélioration de l'efficacité d'électrolyse. Les densités de courants de fonctionnement ont aussi été augmentées. En raison de ces améliorations récentes, les électrolyseurs alcalins modernes sont également connus sous le nom d'électrolyseurs alcalins avancés. Ces améliorations sont les suivantes :

- Minimisation de l'espace entre électrodes afin de réduire les pertes ohmiques et permettre de travailler à des densités de courants plus élevées. Actuellement, la distance entre électrodes est inférieure à 1 mm (configuration à espace nul). Les électrodes et le diaphragme sont parfois fabriqués comme élément unique [143,144].
- Développement de nouveaux types de diaphragme avancés qui remplacent les anciens diaphragmes en amiante. À cet égard, l'utilisation d'une membrane échangeuse d'anions s'est généralisée [145–147].
- Développement d'électrolyseurs alcalins à haute température. Des températures de fonctionnement allant jusqu'à 150 °C entraînent l'augmentation de la conductivité électrolytique et favorisent la cinétique des réactions électrochimiques à la surface des électrodes.
- Développement de matériaux d'électrodes avancés permettant la réduction des surtensions d'électrode. Les matériaux catalytiques les plus utilisés à l'anode sont à base de nickel, cobalt ou fer. À la cathode, les catalyseurs sont essentiellement composés de nickel [143,148].

L'électrolyse acide à électrolyte polymère est dite PEM par abréviation du terme anglais *Proton Exchange Membrane*. Cette technologie se distingue par la présence d'un solide à membrane polymère conductrice de protons. La membrane est étanche au gaz et possède une faible épaisseur (< 0,2 mm) avec une structure réticulée et un caractère acide en raison de la présence des groupes sulfonique (-SO₃H). Ces derniers sont responsables de la conductivité protonique H⁺ du matériau par un mécanisme d'échange d'ions [140,149]. La membrane la plus utilisée est le Nafion [140,144]. Dans les électrolyseurs PEM, le dihydrogène est produit à la cathode par réduction des protons (équation I.9) et le dioxygène est formé à l'anode par oxydation de l'eau (équation I.10) selon les demi-réactions suivantes :



Les modules d'électrolyseurs PEM adoptent en général une configuration bipolaire et les catalyseurs sont constitués de métaux nobles tels que le platine et le palladium à la cathode, et le ruthénium ou/et l'iridium à l'anode [143,150]. Ces électrolyseurs peuvent fonctionner à des pressions et à des densités de courants bien plus élevées que leurs homologues alcalins [135,138,151]. Ils permettent aussi la production de dihydrogène avec une pureté plus élevée (supérieur à 99,99 % vol) que celle donnée par les électrolyseurs alcalins. Il n'y a donc pas la nécessité d'utiliser des équipements auxiliaires de purification [152]. Par ailleurs, cette technologie souffre de quelques inconvénients tels que le coût élevé de la membrane polymère, la courte durée de vie du système et l'utilisation des catalyseurs à base de métaux nobles [150].

La troisième technologie est l'électrolyse à électrolyte oxyde solide. Elle est issue des développements de la pile à combustible de type SOFC et permet l'électrolyse de la vapeur d'eau à des températures élevées (600 °C - 900 °C) ce qui entraîne l'amélioration de l'efficacité électrique du système [153,154]. Le dihydrogène est produit à la cathode par réduction de l'eau (équation I.11). Les anions oxyde O^{2-} générés par cette réaction migrent vers l'anode où ils sont oxydés au travers d'un électrolyte solide (équation I.12) pour produire du dioxygène.



Les matériaux d'électrode sont en céramique poreuse afin d'optimiser la zone de contact entre les anions, les électrons et les espèces chimiques gazeuses. La cathode est généralement un composite à base de nickel, d'yttrium et de zirconium [155]. L'anode est constituée d'oxyde mixte de type pérovskite à base de lanthane tels que $LaMnO_3$, $LaFeO_3$ ou $LaCoO_3$ [156]. L'intérêt majeur de cette technologie consiste en la possibilité d'être couplée à un système solaire, géothermique ou à un réacteur nucléaire à haute température [157–159]. La fragilité des céramiques utilisées ainsi que la faible durabilité du système constituent les inconvénients majeurs de cette technologie.

I.4.1. Aspects thermodynamiques

L'eau est décomposée en dihydrogène et en dioxygène lorsqu'une tension électrique est appliquée aux bornes de l'électrolyseur. La tension de cellule à l'équilibre thermodynamique peut alors être décrite par l'équation suivante [160] :

$$\Delta_r G = -nFV_{\acute{e}q} \quad (I.13)$$

- $\Delta_r G$: Variation de l'enthalpie libre de Gibbs ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- n : Nombre d'électrons échangés dans la réaction.
- F : Constante de Faraday ($96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- $V_{\text{éq}}$: Tension de cellule à l'équilibre thermodynamique.

La variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$ correspond à la quantité minimale d'énergie molaire nécessaire pour que la réaction ait lieu, c'est-à-dire pour produire du dihydrogène. $\Delta_r G$ peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta_r G = \Delta G^o + RT \ln(K) \quad (\text{I.14})$$

L'introduction de l'expression (I.13) dans l'équation (I.14) conduit à :

$$-nFV_{\text{éq}} = -nFV^o + RT \ln(K) \quad (\text{I.15})$$

$$V_{\text{éq}} = V^o - \frac{RT}{nF} \ln(K) \quad (\text{I.16})$$

K représente la constante d'équilibre de la réaction et V^o la différence entre les potentiels standards aux électrodes

❖ Influence du potentiel hydrogène pH sur les valeurs des potentiels d'équilibre :

À $25\text{ }^\circ\text{C}$, dans des conditions standards, l'équation de Nernst (équation I.17) permet de lier le potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$ à la valeur du pH comme suit [161] :

$$E_{\text{éq,HER}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^o + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}\right) \quad (\text{I.17})$$

$$E_{\text{éq,HER}} = 0 + \frac{0,059}{n} \log([\text{H}^+]^2) \quad (\text{I.18})$$

$$E_{\text{éq,HER}} = 0,059 \log(\text{H}^+) \quad (\text{I.19})$$

$$E_{\text{éq,HER}} = -0,059 * \text{pH V vs. ESH} = 0 \text{ V vs. ERH} \quad (\text{I.20})$$

De la même façon, en appliquant l'équation de Nernst sur le deuxième couple ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) de la demi-réaction d'oxydation de l'eau *OER*, nous obtenons l'équation suivante :

$$E_{\text{éq,OER}} = 1,23 - 0,059 * \text{pH vs. ESH} = 1,23 \text{ V vs. ERH} \quad (\text{I.21})$$

En exploitant les équations (équation I.20) et (équation I.21), il est possible de tracer le diagramme E-pH de l'eau (**Figure I.11**). Trois domaines distincts peuvent être observés à savoir, le domaine de stabilité l'eau, celui du dioxygène et celui du dihydrogène.

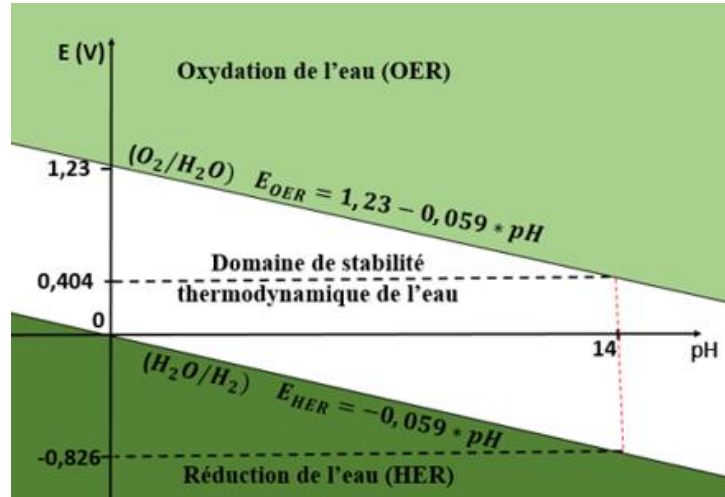


Figure I.11. Diagramme potentiel-pH de l'eau à 25 °C et pour des pressions partielles en O₂ et H₂ de 1 bar.

À 25 °C et à pH =14, les potentiels d'équilibres des couples H₂O/H₂ et O₂/HO⁻ calculés par le relation de Nernst prennent les valeurs suivantes [162] :

$$E_{\text{éq},\text{HO}^-/\text{H}_2} = -0,828 \text{ V vs. ESH} \quad \text{et} \quad E_{\text{éq},\text{HO}^-/\text{O}_2} = 0,401 \text{ V vs. ESH} \quad (\text{I.22})$$

À 25 °C, la tension d'équilibre standard pour une cellule d'électrolyse $U_{\text{éq}}$ s'écrit alors sous forme de la relation suivante :

$$U_{\text{éq}} = E_{\text{éq},\text{anode}} - E_{\text{éq},\text{cathode}} \approx 1,23 \text{ V} \quad (\text{I.23})$$

La variation de l'enthalpie libre ΔG s'écrit aussi en fonction de la température T et de la pression totale P du système :

$$\Delta_r G(T, P) = \Delta_r H(T, P) - T\Delta_r S(T, P) \quad (\text{I.24})$$

$\Delta_r H(T, P)$ et $T\Delta_r S(T, P)$ représentent respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie associées à la réaction bilan de l'électrolyseur (équation I.6), autrement dit, il s'agit respectivement de l'énergie électrique totale consommée et l'énergie thermique dans une réaction.

À partir de l'équation (équation I.24), deux tensions d'électrolyse peuvent être définies. Comme mentionné précédemment $\Delta_r G$ est l'image de l'énergie électrique minimale requise pour réaliser la réaction. Cette énergie est associée à une tension (tension minimale thermodynamique- V_{rev}) qui est la tension réversible associée à la dissociation de l'eau. La seconde est la tension thermoneutre (V_{therm}). Elle peut être calculée à l'aide de la grandeur $\Delta_r H$ et correspond physiquement à la totalité de l'énergie nécessaire pour que la réaction puisse se dérouler. Les valeurs de V_{rev} et V_{therm} peuvent

être calculées comme suit à 298 K dans les conditions standards, sachant que dans ces conditions, l'eau est liquide et à la fois le dihydrogène et le dioxygène sont gazeux.

$$V_{rev} = \frac{\Delta_r G}{nF} = 1,23 \text{ V} \quad (\text{I.25})$$

$$V_{therm} = \frac{\Delta_r H}{nF} = 1,48 \text{ V} \quad (\text{I.26})$$

Dans ces expressions $\Delta_r G$ et $\Delta_r H$ peuvent être aisément calculées par application de la loi de Hess. La différence entre les valeurs de V_{rev} et V_{therm} implique qu'une tension supplémentaire de 0,25 V doit être appliquée en plus de la tension thermodynamique.

À partir du discours précédent, trois cas peuvent être considérés en fonction de la tension de cellule (U_{cell}) appliquée. Le cas envisagé est bien entendu celui où seul un apport d'énergie électrique a lieu.

1. $U_{cell} < V_{rev}$: La réaction ne peut pas avoir lieu
2. $V_{rev} < U_{cell} < V_{therm}$: Un apport énergétique supplémentaire est requis pour réaliser la réaction
3. $V_{therm} < U_{cell}$: La réaction libère de la chaleur

I.4.2. Aspects cinétiques

Pour des raisons cinétiques, la réaction de décomposition de l'eau s'opère à des valeurs de tension de cellule (U_{cell}), très supérieures à la valeur thermodynamique (V_{rev}). Des phénomènes de surtensions (η), écart entre le potentiel d'électrode appliqué et le potentiel d'équilibre pour une réaction donnée sont en effet observés. Ces phénomènes participent à l'apport de chaleur nécessaire à la réalisation de la réaction. Par ailleurs la mise sous tension d'une cellule d'électrolyse engendre l'apparition de phénomènes ohmiques (chute ohmique). Ainsi, la tension de cellule d'un électrolyseur peut s'exprimer ainsi :

$$U_{cell} = V_{therm} + \eta_a + \eta_c + RI \quad (\text{I.27})$$

Avec U_{cell} la tension de cellule, V_{therm} la tension minimale thermodynamique, η_a et η_c les surtensions à l'anode et à la cathode, R la résistance de cellule (résistance résultante de celles des collecteurs de courant, des connexions électriques, de l'électrolyte et des couches catalytiques). Cette relation nous montre notamment l'impact des surtensions aux électrodes sur la valeur de la tension de cellule. Ces surtensions peuvent être grandement modulées en modifiant la nature du catalyseur présent dans la couche active. Dans le cadre de l'électrolyse de l'eau, ces surtensions sont beaucoup plus élevées à l'anode qu'à la cathode de l'électrolyseur. Elles proviennent

essentiellement des modifications d'énergie d'adsorption pendant les étapes élémentaires du mécanisme réactionnel [163,164]. Les mécanismes réactionnels des réactions de dégagement de dihydrogène et de dioxygène seront discutés ultérieurement dans ce rapport. Pour une densité de courant de fonctionnement donnée, ces surtensions sont extrêmement dépendantes de la vitesse du transfert électronique à la surface du matériau catalytique.

La densité de courant atteinte lors d'une réaction d'oxydo-réduction (équation I.28) contrôlée uniquement par le transfert électronique peut être déterminée à partir de la relation de Butler-Volmer (équation I.29) [165].



$$j = j_0 \left(\frac{[Red]_E}{[Red]_S} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a\right) - \frac{[Ox]_E}{[Ox]_S} \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta_c\right) \right) \quad (I.29)$$

Où F est la constante de Faraday, R est la constante des gaz parfaits, n est le nombre d'électrons échangés, j_0 est la densité de courant d'échange. α et β sont les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique respectivement. Les deux coefficients sont liés par la relation $\alpha + \beta = 1$. η_a et η_c sont respectivement les surtensions anodiques et cathodiques.

$[Red]_E$ et $[Ox]_E$; $[Red]_S$ et $[Ox]_S$ représentent respectivement les concentrations des espèces réductrices et oxydantes au voisinage de l'électrode et au sein de la solution.

En considérant qu'il n'y a pas de gradient de concentration des espèces chimiques entre l'électrolyte et l'électrode (cas où $[Red]_S = [Red]_E$ et $[Ox]_S = [Ox]_E$), l'équation (I.29) s'écrit de la façon suivante :

$$j = j_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta_c\right) \right) \quad (I.30)$$

Dès lors que la surtension cathodique (resp. surtension anodique) est élevée, le processus anodique (resp. cathodique) devient négligeable. L'équation de Butler-Volmer (I.30) devient alors :

$$\text{Si } j_a \gg j_c \quad j_a = j_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a\right) \quad \rightarrow \quad \eta_a = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln|j_0| + \frac{RT}{\alpha n F} \ln|j| \quad (I.31)$$

$$\text{Si } j_c \gg j_a \quad j_c = j_0 \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta_c\right) \quad \rightarrow \quad \eta_c = \frac{RT}{\beta n F} \ln|j_0| - \frac{RT}{\beta n F} \ln|j| \quad (I.32)$$

Les relations (équation I.31) et (équation I.32) représentent l'équation de Tafel et peuvent être écrites sous la forme simplifiée suivante :

$$\eta_a = -b \ln|j_0| + b \ln|j| \quad (I.33)$$

$$\eta_c = b \ln|j_0| - b \ln|j| \quad (I.34)$$

À partir de l'équation (équation I.33) (ou l'équation I.34)), la pente de Tafel b et la densité de courant d'échange j_0 peuvent être déterminées graphiquement en traçant la droite présentant l'évolution de la surtension en fonction du logarithme décimal de la densité de courant j (j_c ou j_a). La pente de cette droite représente la pente de Tafel et permet de fournir des informations sur le mécanisme réactionnel étudié. Elle permet tout particulièrement de déterminer l'étape cinétiquement limitante. La valeur de j_0 permet de déterminer le caractère lent ou rapide d'un processus rédox.

I.4.2.1. Mécanisme de la réaction de dégagement de dihydrogène

La réaction de dégagement de dihydrogène (*HER*) en milieu neutre et alcalin est décrite dans la littérature par les étapes élémentaires présentées dans ce qui suit [162]. Il faut noter que la réactivité des matériaux vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène est très différente en milieu acide et en milieu alcalin et ce, en raison des différentes sources de protons disponibles dans chacun de ces milieux (l'eau en milieu alcalin et le proton lui-même en milieu acide) [166,167]. Par ailleurs, en milieu alcalin, la formation d'adduits cationiques dans la double couche électrochimique peut considérablement affecter l'activité du catalyseur en favorisant notamment la désorption des espèces OH_{ads} [168]. La première étape est l'étape de *Volmer* et consiste en l'adsorption d'une molécule d'eau à la surface d'un site catalytique M .



L'étape de Volmer peut être suivie, soit par une étape de recombinaison de l'atome d'hydrogène préalablement adsorbé avec un atome d'hydrogène provenant de l'adsorption dissociative d'une molécule d'eau (étape de *Heyrovsky*) (I.36), soit par une étape de recombinaison chimique entre les atomes d'hydrogène adsorbés à la surface du catalyseur suite au processus de Volmer (étape de *Tafel*) (I.37).



Pour la réaction de dégagement de dihydrogène, il est nécessaire d'identifier l'étape cinétiquement limitante du processus (*rate determining step*). Cette dernière est déterminée à partir de la pente de Tafel. Si la valeur de la pente est d'environ 120 mV dec^{-1} cela signifie que l'étape de Volmer est l'étape limitante du processus. Cette valeur est d'environ 40 mV dec^{-1} lorsque l'étape d'Heyrovsky est cinétiquement limitante, et enfin, d'environ 30 mV dec^{-1} si l'étape de Tafel est cinétiquement limitante.

I.4.2.2. Mécanisme de la réaction de dégagement de dioxygène

Dans la littérature, le mécanisme réactionnel de la réaction de dégagement de dioxygène est connu pour être très complexe et demande une attention particulière avant toute interprétation et analyse de la pente de Tafel. Il est dépendant du catalyseur utilisé. En effet, cinq mécanismes réactionnels ont été proposés (cf. ci-dessous) et mettent en jeu de multiples étapes élémentaires [165]. La première étape présente l'adsorption d'hydroxyde à la surface d'un site actif M tandis que la dernière étape présente la désorption du dioxygène.

<ul style="list-style-type: none"> • Mécanisme d'oxydes électrochimique [169] : 	<ul style="list-style-type: none"> • Mécanisme d'oxydes [169] :
$M + HO^- \leftrightarrow MOH + e^-$ (I.38)	$M + HO^- \leftrightarrow MOH + e^-$ (I.49)
$MOH + HO^- \leftrightarrow MO + H_2O + e^-$ (I.39)	$2MOH \leftrightarrow MO + H_2O + M$ (I.50)
$2MO \leftrightarrow O_2 + 2M$ (I.40)	$2MO \leftrightarrow O_2 + 2M$ (I.51)
<ul style="list-style-type: none"> • Mécanisme proposé par Krasil'shchikov [170] : 	<ul style="list-style-type: none"> • Mécanisme proposé par Yeager [170] :
$M + HO^- \leftrightarrow MOH + e^-$ (I.41)	$M + HO^- \leftrightarrow MOH + e^-$ (I.52)
$MOH + HO^- \leftrightarrow MO^- + H_2O$ (I.42)	$M^zOH \leftrightarrow M^{z+1}OH + e^-$ (I.53)
$MO^- \leftrightarrow MO + e^-$ (I.43)	$2M^{z+1}OH + 2HO^- \leftrightarrow 2M + 2H_2O + O_2$ (I.54)
$2MO \leftrightarrow O_2 + 2M$ (I.44)	
<ul style="list-style-type: none"> • Mécanisme proposé par Bockris [171] : 	
$M + HO^- \leftrightarrow MOH + e^-$ (I.45)	
$MOH + HO^- \leftrightarrow MH_2O_2 + e^-$ (I.46)	
$MH_2O_2 + HO^- \leftrightarrow MO_2H^- + H_2O$ (I.47)	
$MH_2O_2 + MO_2H^- \leftrightarrow HO^- + H_2O + O_2$ (I.48)	

I.5. Matériaux d'électrodes à base des MXènes

À l'image du graphène et de ses dérivés [172,173], les MXènes font l'objet de recherches de plus en plus nombreuses pour élucider et améliorer leurs propriétés (électro)catalytiques depuis leur découverte en 2011 et ce, en particulier pour les réactions de dégagement de dihydrogène et de dioxygène.

I.5.1. Matériaux pour la réaction de dégagement de dihydrogène

Approche théorique

La potentialité des MXènes en tant que matériaux de cathode a dans un premier temps été explorée via des études théoriques [104,174–177]. Comme il a été mis en évidence que les MXènes ne peuvent pas être stables sans la présence de groupements terminaux [104], ces études sont basées sur des modèles structuraux supposant la stochiométrie suivante: $M_{n+1}X_nT_x$ où les groupements terminaux T_x sont définis comme étant soit -O, -OH ou -F et $x = 2$. Il a été prédit que les MXènes fonctionnalisés par -O ou -OH sont plus stables et plus prometteurs que ceux fonctionnalisés par du fluor pour catalyser la réaction de dégagement de dihydrogène [104,175–177].

À noter que les performances catalytiques des MXènes vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène sont évaluées théoriquement par la détermination de l'enthalpie libre d'adsorption d'hydrogène (ΔG_H). L'activité catalytique d'un matériau quelconque peut être considérée comme intéressante dès lors que la valeur de ΔG_H est proche de zéro. Dans ce cas, la surtension calculée pour la réaction de dégagement de dihydrogène devient très proche de 0 V. Pandey et al. [104] ont étudié théoriquement la stabilité et les performances catalytiques de plusieurs MXènes fonctionnalisés par des atomes d'oxygène. Sur la base de cette étude, les MXènes à base du chrome semblent être les plus prometteurs comme montré sur la **Figure I.12** [104]. La plupart de ces matériaux à base de chrome exhibent en effet une valeur de $|\Delta G_H| \leq 0,1$ eV. Néanmoins, le chrome est un élément chimique toxique et son utilisation est à proscrire.

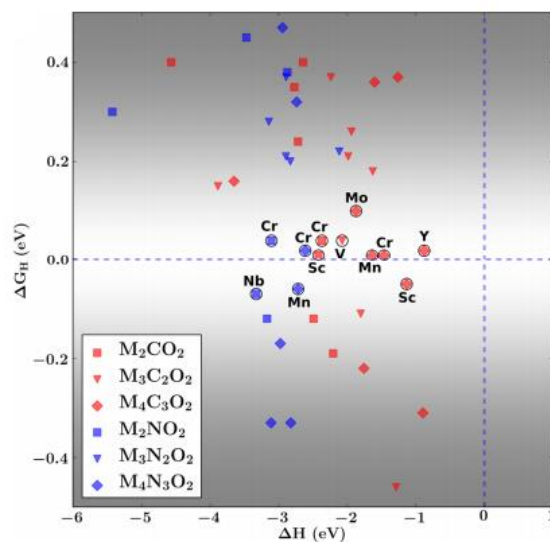


Figure I.12. Représentation graphique de l'enthalpie libre d'adsorption d'hydrogène (ΔG_H) à la surface de plusieurs MXènes en fonction de leur enthalpie de formation (ΔH). La représentation est limitée aux matériaux exhibant des valeurs de $|\Delta G_H| \leq 0,5$ eV. Les données encerclées représentent les catalyseurs les plus actifs vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène [104].

Seh et al. [177] ont également montré, par l'intermédiaire de calculs théoriques sur le MXène Mo_2CT_x , que la valeur de ΔG_H était faible ($\approx 0,048$ eV). Par conséquent, il pourrait s'avérer être un catalyseur prometteur vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène. Il a été aussi mis en évidence que le plan basal de ce matériau est catalytiquement actif contrairement à de nombreux matériaux 2D tels que le disulfure de molybdène 2H-MoS_2 où seulement les sites de bord sont actifs [178,179].

L'importance de la nature des groupements terminaux a aussi été confirmée par Gao et al [176]. En effet, ces auteurs ont mis en évidence théoriquement que les atomes métalliques liés à des oxygènes de surface de certains MXènes se comportent comme des sites particulièrement actifs pendant le processus de dégagement de dihydrogène, comme montré sur la **Figure I.13a**. L'impact des groupements terminaux de type -F sur les propriétés catalytiques des MXènes a aussi été étudié théoriquement [174,175]. Dans ce but, cinq MXènes différents, à savoir, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Ti_2CT_x , Mo_2CT_x , $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ et $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$ ont été investigués. Les auteurs ont notamment mentionné que la présence du fluor à la surface de ces matériaux entraîne une diminution des performances catalytiques [175]. Cette dernière étude contredit clairement une autre étude théorique menée par Li et al. [174] dans laquelle les auteurs ont prédit, par calculs DFT, que l'augmentation de la teneur en fluor dans Ti_2CT_x favorise l'amélioration de son activité catalytique. Ainsi, l'impact des groupements terminaux fluorés sur l'activité du métal vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène reste flou.

Comme nous pouvons le remarquer sur la **Figure I.13a**, les matériaux tels que $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ et V_2CO_2 possèdent des enthalpies libres d'adsorption d'hydrogène (ΔG_H) négatives. Cela signifie qu'il existe de fortes interactions entre l'hydrogène H et l'oxygène O de surface, ce qui, en vertu du principe de Sabatier, empêche la désorption de l'hydrogène à la surface du catalyseur et limite donc la cinétique du processus de dégagement de dihydrogène. En revanche, les matériaux tels que Nb_2CO_2 et $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{O}_2$ possèdent des enthalpies libres d'adsorption d'hydrogène positives. Cela signifie que l'interaction H-O est très faible. Cette faible force d'interaction limite de fait la cinétique du processus réactionnel [176]. Pour remédier à cela, des études théoriques récentes ont indiqué que le dopage des MXènes par des éléments métalliques peut engendrer une modification de la structure électronique des composites formés et ainsi améliorer considérablement les performances catalytiques des matériaux [180–182]. Par exemple, une étude menée par Ling et al. [181] a prédit que l'introduction de métaux de transitions tels que le fer, le cobalt ou bien encore le nickel à la surface de V_2CO_2 pourrait améliorer son activité catalytique. En effet, la combinaison de l'orbitale $\text{H}1s$ avec l'orbitale $\text{O}2p_z$ conduit à la formation d'une orbitale liante

complètement remplie (σ) et d'une orbitale anti-liante partiellement remplie (σ^*) (**Figure I.13c**). Selon la théorie des orbitales moléculaires, une faible adsorption d'hydrogène est possible si l'occupation de l'orbitale anti-liante (σ^*) est très élevée. Les métaux de transitions liés chimiquement à l'oxygène des groupements terminaux sont considérés comme donneurs d'électrons et ils améliorent le transfert de charge M-O, ce qui conduit à un affaiblissement du transfert de charge H-O, permettant ainsi de diminuer la force de la liaison entre l'hydrogène H et l'oxygène O. Cela conduit à une modification de l'énergie libre d'adsorption d'hydrogène, qui dès lors tend vers la valeur optimale de 0 eV.

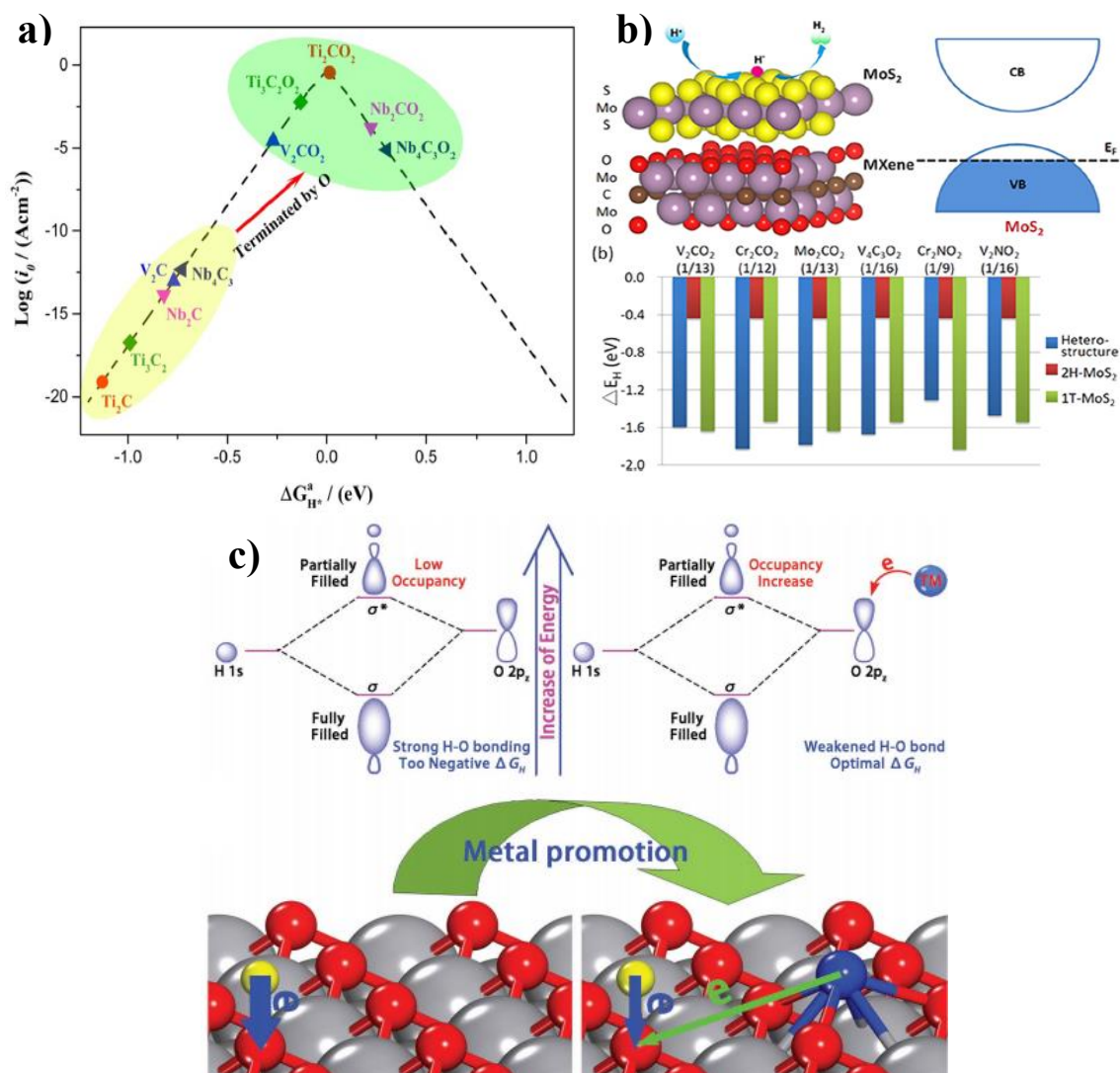


Figure I.13. a) Courbes de type volcan montrant l'activité supérieures de MXènes présentant des groupements terminaux de type-O vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène [176] b) Énergies d'adsorption d'hydrogène à la surface des phases 1T-MoS₂, 2H-MoS₂ et des hétérostructures constitués de 2H-MoS₂ et de différents MXènes [183] c) Représentation schématique décrivant la promotion de l'activité de V_2CO_2 fonctionnalisé en surface par un métal de transition vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène [181]

La conception d'hétérostructures à base des MXènes est également une voie prometteuse pour l'obtention d'électrocatalyseurs actifs. L'utilisation de ces MXènes au sein de ces matériaux, ne résulte pas simplement d'un effet de mode mais peut apporter deux avantages essentiels. Tout d'abord ils peuvent être considérés comme des co-catalyseurs car ils sont catalytiquement actifs. Par ailleurs, leur conductivité électronique très élevée peut permettre de fortement favoriser le transfert de charges aux interfaces au sein de la structure. À titre d'exemple, il a été démontré que la conductivité électronique de $Ti_3C_2T_x$ est très supérieure à celle du graphène [100].

Les contacts aux interfaces peuvent dans ces hétérostructures mener à des propriétés singulières. Il est bien connu qu'un contact entre un métal et un semi-conducteur entraîne l'apparition d'une barrière de Schottky. Dans une étude théorique menée par You et al. [183], il a été prédit que le couplage de la phase semi-conductrice 2H-MoS₂ (présentant une symétrie hexagonale) avec certains MXènes possédant des propriétés de conduction métallique ($V_4C_3O_2$, Mo_2CO_2 , V_2NO_2 , Cr_2NO_2 , Cr_2CO_2 et V_2CO_2) permet de minimiser très fortement la barrière de Schottky de type p et d'avoir un contact à l'interface de nature ohmique. La formation de l'hétérointerface permet donc d'améliorer la cinétique de transfert de charge. De plus, cette diminution de la résistance de contact entraînant un transfert de charge facilité à l'interface permet l'activation du plan basal du 2H-MoS₂. Tous ces phénomènes intriqués entraînent une amélioration de l'activité catalytique des matériaux vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène. Afin d'étayer le propos précédent, les énergies d'adsorption d'hydrogène calculées pour les phases 1T-MoS₂ (présentant une symétrie quadratique), 2H-MoS₂ et les hétérostructures sont reportées sur la **Figure I.13b**. Dans le cadre de cette figure l'énergie d'adsorption d'hydrogène est définie par :

$$\Delta E_H = E(catalyseur + H) + E(catalyseur) - E(H) \quad (I.55)$$

Avec $E(catalyseur + H)$ et $E(catalyseur)$ les énergies du catalyseur avec et sans atomes d'hydrogène à la surface et $E(H)$, l'énergie d'un atome d'hydrogène isolé.

Il ressort de cette étude (**Figure I.13b**) que la formation du contact interfacial permet, dans tous les cas considérés, de réduire l'énergie d'adsorption de l'hydrogène à la surface du matériau. Ceci entraîne une amélioration drastique de la capacité du plan basal de la phase 2H-MoS₂ au sein de l'hétérostructure à adsorber l'hydrogène. Le comportement de ce dernier tend même vers celui de la variété 1T-MoS₂, connue pour être très active vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène.

Approche expérimentale

À noter que les calculs théoriques ont été dans la mesure du possible confirmés par des études expérimentales. Par exemple, Handoko et al. ont mené des investigations expérimentales pour confirmer leur étude théorique sur l'impact du groupement terminal -F sur l'activité des MXènes vis-à-vis la réaction de dégagement de dihydrogène [175]. Pour ce faire, des MXènes de type $Ti_3C_2T_x$ ont été synthétisés en employant différentes méthodes d'exfoliation (HF48%, HF10% et LiF/HCl) suivies ou non de différents post-traitements (lavage au KOH, etc.). L'activité catalytique de ces matériaux vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène a ensuite été évaluée. Chaque milieu exfoliant, couplé ou non aux post-traitements, conduit à des teneurs en fluor différentes, déterminées par XPS. Une corrélation entre la quantité de fluor et l'activité en dégagement de dihydrogène en milieu acide a alors été proposée indiquant que plus y a de fluor, moins le matériau est actif. Cette conclusion corrobore en partie les résultats théoriques obtenus par calculs DFT comme l'indique la **Figure I.14a** où les activités sont représentées par la surtension cathodique à $10 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{géo}}$ (courant normalisée à la surface géométrique) en milieu électrolytique aqueux contenant H_2SO_4 à la concentration de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Les surtensions pour les MXènes de type $Ti_3C_2T_x$ exfoliés par voie LiF-HCl, HF10% et HF50% sont respectivement de 538, 767 et 891 mV. Ces valeurs diminuent après élimination d'une partie du fluor de surface via un lavage des MXènes dans une solution de potasse (**Figure I.14a**). Cette dernière permet en effet de substituer les groupements -F par des groupements hydroxyles -OH. Néanmoins, les performances restent faibles avec ce catalyseur puisque la plus faible surtension cathodique mesurée dans ce travail est seulement de 538 mV. Les valeurs de pente de Tafel calculées à partir des courbes de polarisation enregistrées en utilisant ces différents MXènes sont aussi très élevées et varient entre 128 et 190 mV dec^{-1} . Ceci indique que l'adsorption de l'hydrogène à la surface du catalyseur (étape de Volmer) pourrait être l'étape cinétiquement limitante et confirme les faibles performances de ces catalyseurs.

Néanmoins, Li et al. ont également confirmé expérimentalement leur étude théorique indiquant que l'augmentation de la quantité de fluor dans les MXènes était favorable à l'HER [174]. En effet, l'activité pour Ti_2CT_x riche en fluor dans $0,5 \text{ M } H_2SO_4$ est bien supérieure à celle du MXène moins fluoré, respectivement représenté par une surtension de 170 et 290 mV à 10 mA cm^{-2} . Par conséquent, à l'instar des études théoriques, les études expérimentales confirment le flou en ce qui concerne la compréhension de l'impact des groupements terminaux -F sur l'activité catalytique des MXènes. Les méthodes de synthèse étant différentes entre ces 2 études, il est possible que d'autres paramètres influent sur les performances de ces matériaux et que le fluor ne

soit pas l'unique paramètre qui évolue lors de ces synthèses. En effet, il est connu que la macro/microstructure ainsi que les défauts structuraux des MXènes sont fortement influencés par le milieu exfoliant et/ou les post-traitements. Par conséquent, il est probable que dans ces différentes études, le changement d'activité imputé au fluor n'est pas l'unique critère influant sur les performances.

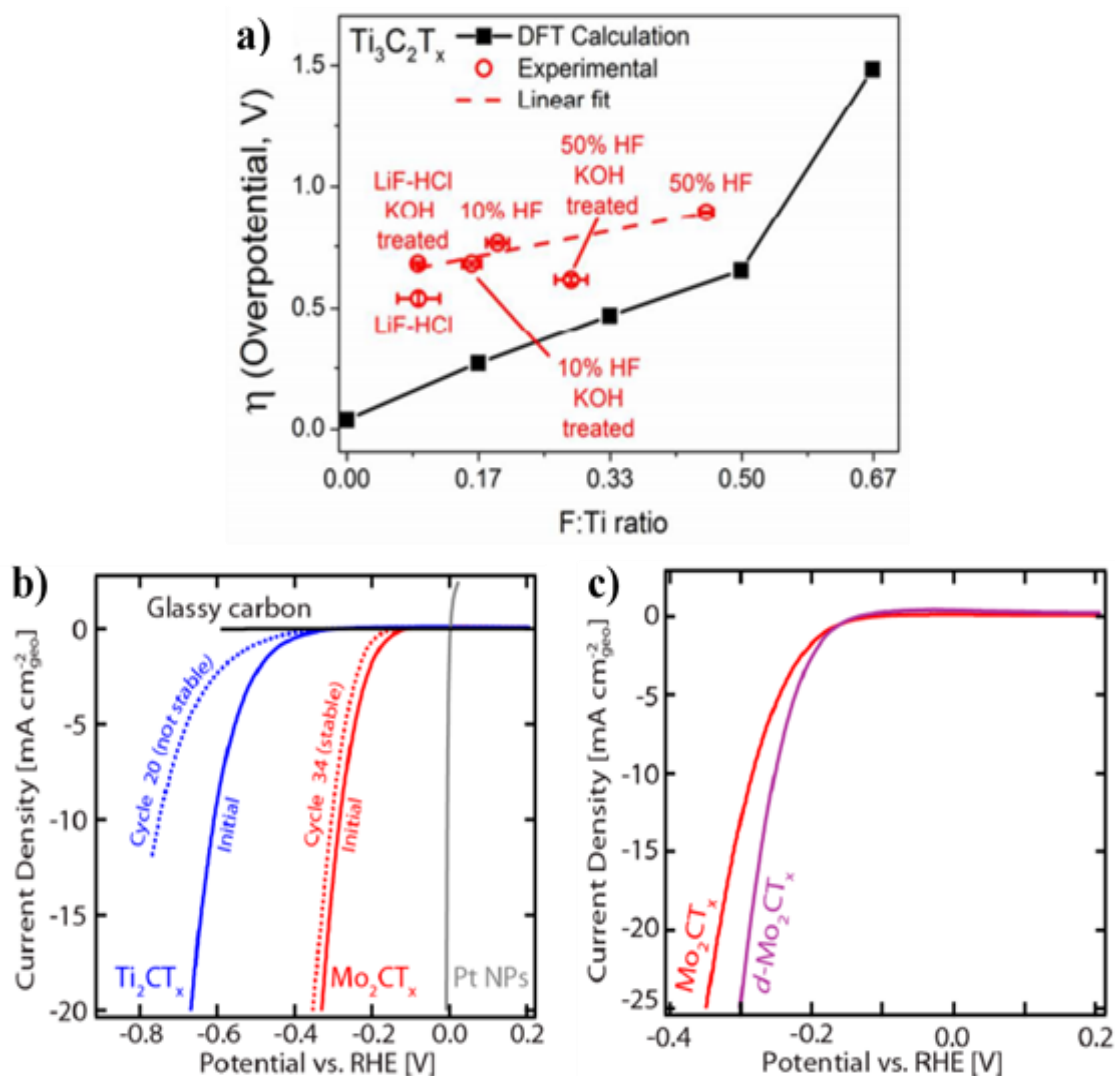


Figure I.14. a) Surtensions mesurées et calculées avec des matériaux de type $Ti_3C_2T_x$ en fonction de leur teneur en fluor. Vitesse de variation linéaire de potentiel de 10 mV s^{-1} [175] b) Comparaison des courbes de polarisation enregistrées avec des matériaux de type Ti_2CT_x et Mo_2CT_x lors de la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 10 mV s^{-1} c) Comparaison des courbes de polarisation enregistrées avec les MXènes Mo_2CT_x et $d-Mo_2CT_x$ (d=dé laminés) lors de la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 10 mV s^{-1} [177]

Le rôle important de l'oxygène, présent en tant que groupement terminal sur le plan basal et contribuant au processus de dégagement du dihydrogène, a été aussi confirmé expérimentalement par Jiang et al. [184]. Pour ce faire, un MXène de type $Ti_3C_2T_x$ a subi un lavage dans la potasse suivi d'un traitement thermique pour obtenir un matériau de type $Ti_3C_2O_x$ présentant uniquement des atomes d'oxygène en surface. L'élimination des groupements terminaux -F et -OH a été confirmée par l'analyse XPS réalisée sur ce matériau. Les performances catalytiques obtenues avec ce matériau dans $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (surtension à $10 \text{ mA/cm}^2 = 190 \text{ mV}$) sont bien supérieures à celles observées avec un MXène de type $Ti_3C_2T_x$ non traité (surtension à $10 \text{ mA/cm}^2 > 450 \text{ mV}$) [184].

Seh et al. ont étudié expérimentalement l'activité catalytique de Mo_2CT_x vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène [177]. Comme nous pouvons le remarquer sur la **Figure I.14b**, ce matériau s'avère plus actif que Ti_2CT_x vis à vis de la réaction de dégagement de dihydrogène, faisant de ce MXène un matériau extrêmement prometteur. Par ailleurs, ils ont mis en évidence que la délamination de ce matériau contribue clairement à améliorer ses performances catalytiques, en totale adéquation avec l'étude théorique réalisée, suggérant que le plan basal fonctionnalisé par les groupements terminaux (T_x) est catalytiquement actif (**Figure I.14b-c**). Une augmentation de la surface exposée conduit alors tout naturellement à une augmentation des densités de courant observées pour une même masse catalytique déposée sur une électrode de même surface géométrique (**Figure I.14c**).

Les performances catalytiques expérimentales des MXènes et des composites associés vis-à-vis de l'HER ont été regroupées dans le **Tableau I.2**. Bien que peu de MXènes aient été étudiés jusqu'ici pour l'HER (principalement ceux à base Ti et Mo), ces matériaux ne sont, dans l'ensemble, pas très actifs pour la réaction étudiée (**Tableau I.2**). Il est cependant à noter qu'aucune étude n'a été menée en milieu alcalin avec les MXènes seuls, milieu électrolytique exploré dans ce travail de thèse.

Néanmoins, en raison de leur conductivité électronique élevée et de la présence des groupements terminaux susceptible de servir de points d'accroche pour disperser une phase active, ils ont aussi été étudiés en tant que support de phase active (réalisation de composites).

Les meilleurs performances ont été obtenues avec des MXènes sur lesquels du platine a été déposé [185,186] (**Tableau I.2**). Néanmoins, dans l'optique de diminuer le coût des électrodes, il est nécessaire d'éviter l'utilisation de métaux nobles.

Tableau I.2 : Tableau récapitulatif des performances catalytiques des MXènes et des composites à base de MXène vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène :

MXènes	η (mV) @ $j=10 \text{ mA cm}^{-2}$	Pente de Tafel (mV dec^{-1})	Électrolyte	réf
Ti ₃ C ₂ T _x - HF50%	891	190	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[175]
Ti ₃ C ₂ T _x - HF10%	767	138	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[175]
Ti ₃ C ₂ T _x - LiF/HCl	538	128	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[175]
Ti ₂ CF _x	170	100	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[174]
Ti ₂ CT _x	645	290	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[187]
Ti ₃ C ₂ O _x	190	60	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[184]
Mo ₂ CT _x - HF50%	189	70	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[177]
V ₄ C ₃ T _x -HF40%	200	240	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[188]
Mo _{1.33} CT _x	422	---	0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄	[189]
W _{1.33} CT _x -annealed	230	---	0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄	[74]
Mo ₂ TiC ₂ T _x -Pt _{SA}	30	30	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[185]
PtO _a PdO _b NPs@ Ti ₃ C ₂ T _x	57	70	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[190]
MoS ₂ ⊥Ti ₃ C ₂	110	40	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[191]
N-Ti ₂ CT _x	215	67	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[187]
PtNPs/ Ti ₃ C ₂ T _x	226	59	0,1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[192]
MoS ₂ /Ti ₃ C ₂ -MXene@C	135	45	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[193]
Pt/Ti ₃ C ₂ T _x -550	32	32	0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄	[186]
N _{0.9} Co _{0.1} @NTM-Ti ₃ C ₂ T _x	43	116	1 mol L ⁻¹ KOH	[180]
Co-MoS ₂ /Mo ₂ CT _x	112	82	1 mol L ⁻¹ KOH	[194]
MoS ₂ /Mo ₂ CT _x	365	115	1 mol L ⁻¹ KOH	[194]
CoP@3D Ti ₃ C ₂ T _x	168	58	1 mol L ⁻¹ KOH	[195]
NiFe-LDH/Ti ₃ C ₂ /NF	220	70	1 mol L ⁻¹ KOH	[196]

Comme précédemment mentionné via une étude théorique [183], le couplage d'un MXène avec le disulfure de molybdène MoS₂ pourrait engendrer une amélioration du transfert de charge interfacial. En effet le MoS₂ est connu dans la littérature comme étant un catalyseur prometteur pour la réaction de dégagement de dihydrogène [197,198]. Ce dernier souffre néanmoins d'une faible conductivité électronique, ce qui nuit fortement au transfert de charge et donc, à ses performances catalytiques [199,200].

Wu et al. ont ainsi élaboré un matériau hybride de type MoS₂/Ti₃C₂T_x-MXene@C [193]. La stabilisation de Ti₃C₂T_x a été réalisée par dépôt d'une couche de carbone lors de la synthèse. Cette pseudo-couche de passivation a été synthétisée par un procédé de carbonisation hydrothermale [193]. La synergie entre les 3 composants, à savoir, MoS₂ en tant que phase active, Ti₃C₂T_x en tant que phase conductrice et C en tant que phase stabilisante du MXène, a entraîné l'obtention d'excellentes activités catalytiques vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène en milieu H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. En effet une surtension à 10 mA cm⁻² de seulement 135 mV a été mesurée (**Figure I.15a-b**).

Attanawayake et al. [191] ont, quand à eux, préparé une hétérostructure de type MoS₂⊥Ti₃C₂T_x au sein de laquelle les feuillets de MoS₂ sont alignés perpendiculairement à la surface de Ti₃C₂T_x permettant ainsi l'exposition croissante des sites de bord du MoS₂ qui sont catalytiquement actifs. Pour ce faire, le Ti₃C₂T_x a été dispersé dans une solution constituée de N, N-diméthylformamide et de tétrathiomolybdate d'ammonium. La solution finale est traitée par la méthode micro-onde assistée permettant la nucléation hétérogène des feuillets MoS₂ sur la surface de feuillets de MXène. En milieu H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, ce matériau exhibe de très bonnes performances catalytiques puisqu'une surtension à 10 mA cm⁻² de seulement 110 mV a été obtenue, le tout couplé à une valeur faible en ce qui concerne la pente de Tafel (40 mV dec⁻¹) [191].

En se basant sur le même principe, Mo₂CT_x a été aussi couplé avec MoS₂. Ce couplage MoS₂/Mo₂CT_x a été obtenu par imprégnation du Mo₂CT_x pendant 12 h dans du tétrathiomolybdate d'ammonium préalablement dispersé dans de l'eau ultrapure. Le mélange final a été filtré puis traité thermiquement sous argon pendant 3 h à 400 °C. Le composite synthétisé (MoS₂/Mo₂CT_x) a démontré des performances catalytiques encourageantes en milieu alcalin (KOH 1 mol L⁻¹). La surtension à 10 mA cm⁻² est de 365 mV et la pente de Tafel de 115 mV dec⁻¹. Ces activités catalytiques ont été considérablement améliorées après dopage du MoS₂/Mo₂CT_x par des atomes de cobalt Co. Le dopage a été fait en rajoutant du nitrate de cobalt pendant l'étape d'imprégnation. Cet élément ainsi que Ni et Fe sont en effet connus pour modifier considérablement l'énergie d'adsorption de -OH à la surface du matériau et ainsi promouvoir la cinétique de la réaction de

dégagement de dihydrogène. Cette affirmation est vérifiée puisque le matériau résultant à savoir, $\text{Co-MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ exhibe une remarquable activité avec une surtension à 10 mA cm^{-2} de seulement 112 mV couplée à une pente de Tafel de 82 mV dec^{-1} (**Figure I.15c-d**) [194]. La valeur de pente de Tafel a permis aux auteurs de suggérer que le dihydrogène est produit selon le mécanisme Volmer-Heyrovsky. De plus, ce matériau a été cyclé pendant 18 h et exhibe une bonne stabilité électrochimique durant cette période.

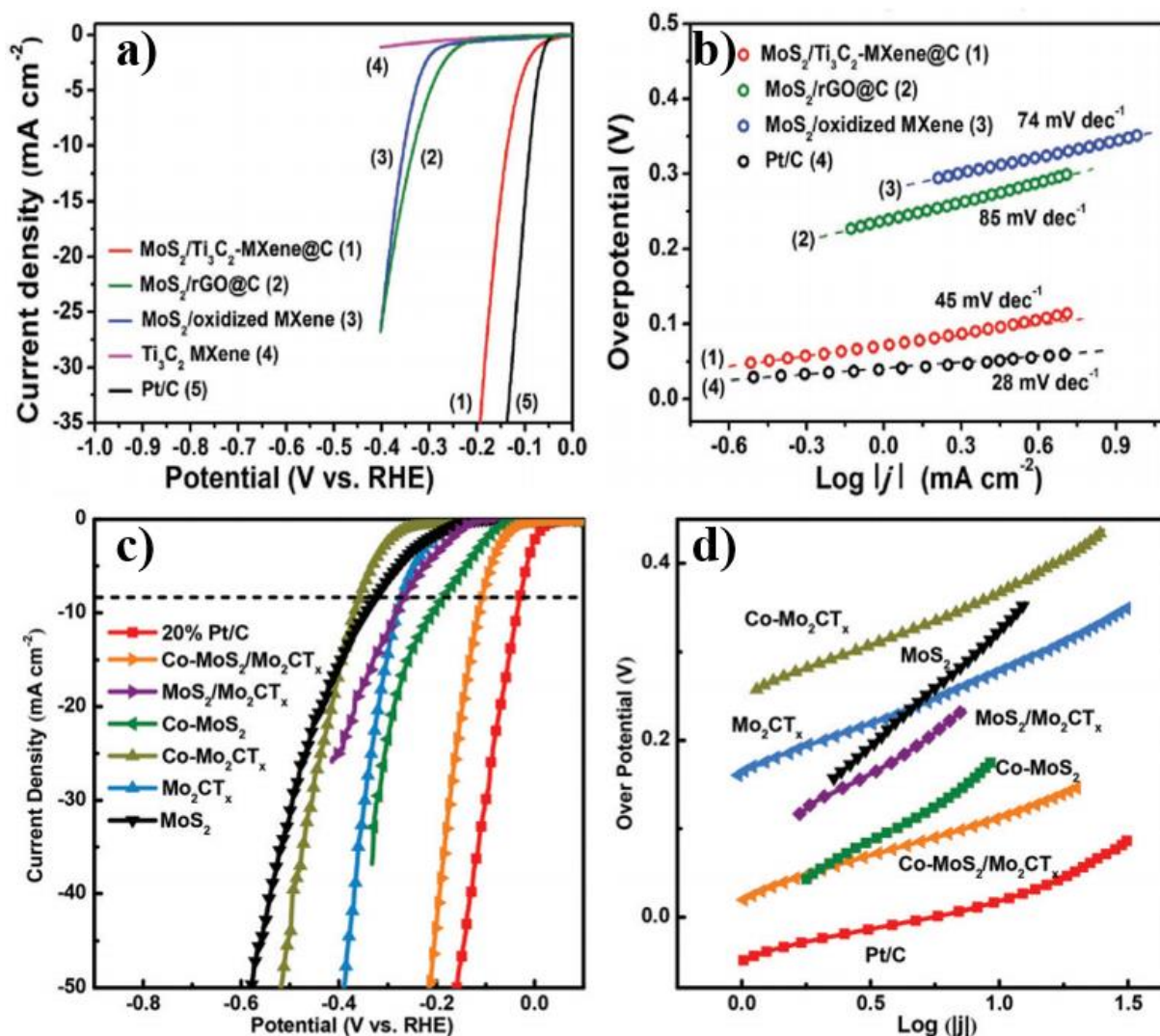


Figure I.15. a) Courbes de polarisation enregistrées avec les catalyseurs $\text{MoS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene@C}$, $\text{MoS}_2/\text{MXene oxydé}$, $\text{MoS}_2/\text{GO@C}$, $\text{Ti}_3\text{C}_2 \text{ MXene}$ et Pt/C à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 10 mV s^{-1} dans un milieu électrolytique de type H_2SO_4 à la concentration de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. b) Pente de Tafel calculées d'après les courbes de polarisation de la figure a) [193] -- c) Courbes de polarisation enregistrées avec les catalyseurs $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$, $\text{Co-MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$, en milieu KOH à la concentration de 1 mol L^{-1} d) Pente de Tafel calculées d'après les courbes de polarisation de la figure c) [194]

Il est important de prendre en compte tous ces résultats théoriques et expérimentaux avec précaution. En effet, les calculs théoriques sont réalisés en modélisant une surface ne présentant qu'une seule spéciation pour les groupements terminaux et sans tenir compte de la présence de défauts structuraux et/ou d'empilement, pouvant considérablement modifier la nature et la force des sites actifs. De plus, ils ne tiennent pas compte de l'état de délamination des MXènes. En effet, les MXènes synthétisés présentent généralement un mélange de différents groupements terminaux et divers états de délamination et de concentration en défauts peuvent être rencontrés en fonction de la voie de synthèse employée. Dans l'interprétation des résultats expérimentaux, quant à eux, les auteurs négligent généralement l'effet des traitements exfoliants et des post-traitements sur l'état d'oxydation de surface, la délamination, la formation de défauts structuraux ou bien encore la capacité du matériau à insérer l'électrolyte aqueux entre ses feuillets. Cette dernière propriété peut notamment être affectée par la quantité de groupements terminaux fluorés, ce qui peut, par voie de conséquence, considérablement altérer la quantité de sites actifs accessibles. Néanmoins, cette étude bibliographique met bien en évidence que les performances catalytiques peuvent considérablement être altérées par la nature du métal M ou la nature des groupements terminaux dans les MXènes.

Le couplage des MXènes avec des phases actives telles que le MoS₂ semble très prometteur même si les méthodes de synthèse reportées sont indirectes, rendant potentiellement le processus d'industrialisation complexe. En effet, le MoS₂ est formé sur le MXène via l'ajout de précurseurs contenant à la fois des atomes de soufre et de molybdène [191,193,194]. Ceci entraîne la formation d'impuretés indésirables limitant les performances catalytiques de l'hétérostructure MoS₂/MXène formée et ne permet pas une croissance directe des feuillets de MoS₂ sur le MXène, ce qui pourrait conduire à la formation d'une interaction électronique plus forte entre les deux matériaux. Des méthodes de synthèse plus simple doivent donc être recherchées.

I.5.2. Matériaux pour la réaction de dégagement de dioxygène

Dans la littérature, les MXènes synthétisés jusqu'à ce jour n'ont pas été directement utilisés en tant que catalyseur pour la réaction de dégagement de dioxygène, leur activité étant trop faible. En revanche, les études sur l'utilisation de ces matériaux en tant que support de phases actives sont de plus en plus nombreuses, en particulier depuis 2017 [190,195,201–209]. Les performances de ces différents catalyseurs sont reportées dans le **Tableau I.3**.

À titre d'exemple, le nitrure de carbone graphitique g-C₃N₄ a été mélangé avec Ti₃C₂T_x dans une solution constituée d'eau et d'isopropanol sous ultrasons. La filtration de la solution colloïdale

formée a permis l'obtention d'un film poreux (nommé TCCN) ayant une surface hydrophile et une structure conductrice d'un point de vue électronique. La combinaison des deux matériaux a mené à la formation d'une interaction Ti-N_x entre le titane du MXène et l'azote du carbone graphitique sans que le type d'interaction soit clairement précisé. Comme montré sur les **Figures 16a-b**, le film préparé exhibe des performances catalytiques intéressantes vis-à-vis de la réaction de dégagement de dioxygène en milieu 0,1 mol L⁻¹ KOH puisque la surtension à 10 mA cm⁻² est seulement de 420 mV. Les performances sont même meilleures que celles d'un oxyde d'irridium commercial, catalyseur de référence pour ce type de réaction. La pente de Tafel est égal à 74,6 mV dec⁻¹ (**Figure I.16b**) [207]. De plus le matériau reste stable après 5000 cycles (**Figure I.16a**).

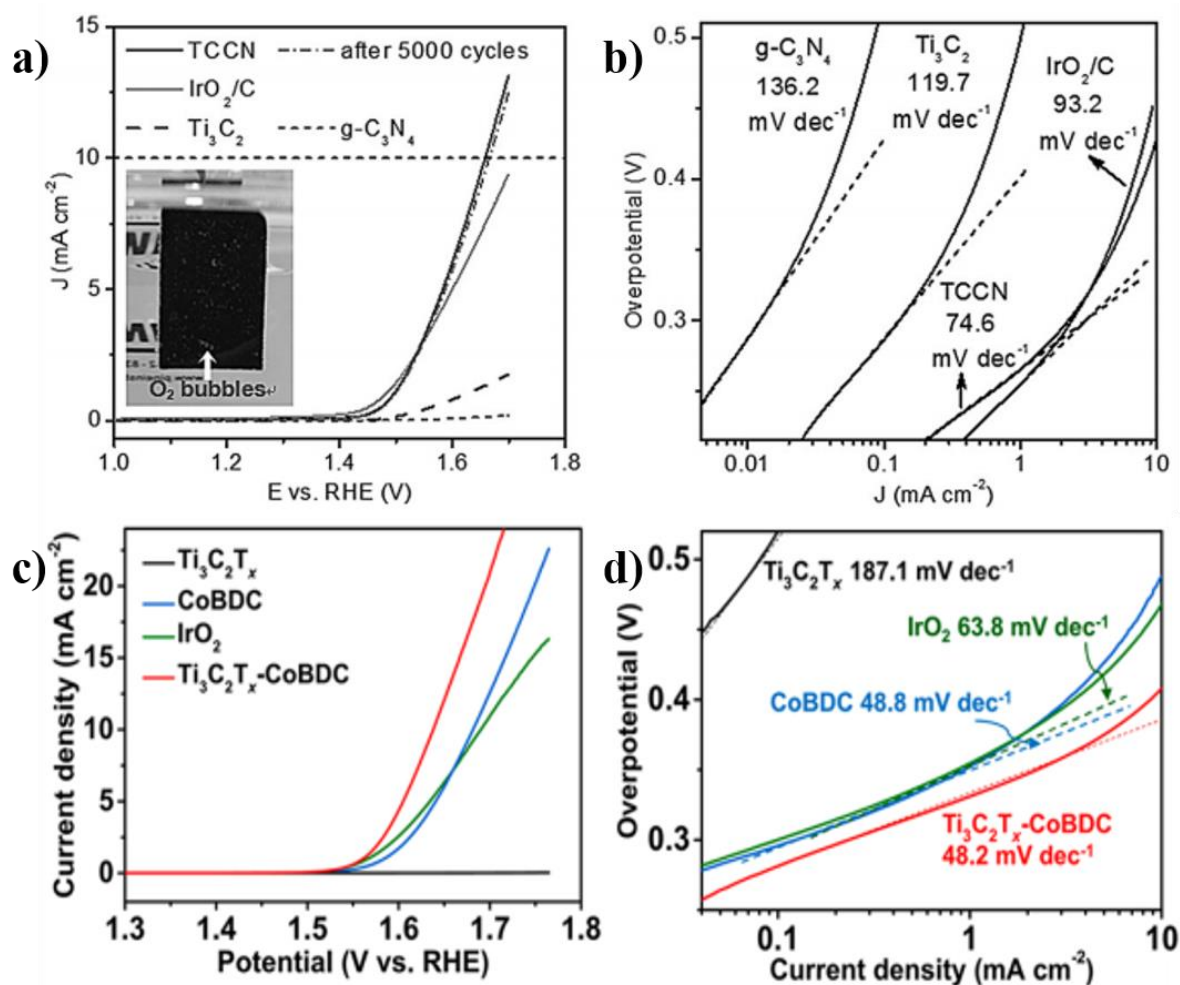


Figure I.16. a) Courbes de polarisation enregistrées avec les catalyseurs Ti₃C₂, g-C₃N₄, IrO₂/C, et TCCN en milieu KOH 0,1 mol L⁻¹ à une variation linéaire de potentiel de 5 mV s⁻¹ b) Pentes de Tafel déterminées d'après les courbes de polarisation de la Figure 16a [207] - c) Courbes de polarisation enregistrées avec Ti₃C₂T_x-CoBDC en milieu KOH 0,1 mol L⁻¹ à une variation linéaire de potentiel de 5 mV s⁻¹ d) Pentes de Tafel calculées à partir des courbes de polarisation présentées sur la Figure 16c [204]

Tableau I.3 : Tableau récapitulatif des performances catalytiques de composites à base de MXène vis-à-vis de la réaction de dégagement de dioxygène en milieu alcalin.

Catalyseur	η (mV) @ $j=10 \text{ mA cm}^{-2}$	Pente de Tafel mV/dec	Électrolyte	réf
Ti ₃ C ₂ T _x -CoBDC	410	48	0,1 mol L ⁻¹ KOH	[204]
g-C ₃ N ₄ /Ti ₃ C ₂ T _x	420	74	0,1 mol L ⁻¹ KOH	[207]
NiCoS/Ti ₃ C ₂ T _x	365	58	1 mol L ⁻¹ KOH	[201]
CoNi-ZIF-67@ Ti ₃ C ₂ T _x	323	65	1 mol L ⁻¹ KOH	[205]
FeNi-LDH/Ti ₃ C ₂ T _x	298	43	1 mol L ⁻¹ KOH	[206]
CoFe-LDH/Ti ₃ C ₂ T _x	319	50	1 mol L ⁻¹ KOH	[108]
Co-B _i /Ti ₃ C ₂ T _x	250	53	1 mol L ⁻¹ KOH	[203]
CoP@3D Ti ₃ C ₂ T _x	280	51	1 mol L ⁻¹ KOH	[195]
NiFe-LDH/Ti ₃ C ₂ /NF	229	44	1 mol L ⁻¹ KOH	[196]
S-NiFe ₂ O ₄ @ Ti ₃ C ₂ @NF	270	46	1 mol L ⁻¹ KOH	[202]
Ni _{0.7} Fe _{0.3} PS ₃ @ Ti ₃ C ₂ T _x	282	36	1 mol L ⁻¹ KOH	[208]
Co/N-CNTs@ Ti ₃ C ₂ T _x	411	79	0,1 mol L ⁻¹ KOH	[209]
PtO _a PdO _b NPs@ Ti ₃ C ₂ T _x	310	78	0,1 mol L ⁻¹ KOH	[190]

En outre, les “Metal Organic Framework“ MOF et leurs dérivés sont connus pour être des matériaux prometteurs pour catalyser la réaction de dégagement de dioxygène et ce, en raison de leurs surface spécifique élevée, de leur porosité ajustable et de la possibilité de modifier leurs propriétés physico-chimiques en changeant la nature du métal qui les constitue [205]. En revanche leur faible conductivité électronique constitue un frein. Par conséquent, le couplage des MOF avec les MXènes a été étudié pour améliorer le transfert de charge pendant le processus OER grâce à la très bonne conductivité électronique des MXènes [201,204,205]. Cette amélioration permet aussi d’augmenter la cinétique de la réaction et donc conduit à une diminution de la pente de Tafel.

À cet effet, Zhao et al. [204] ont synthétisé un MOF à base de Co, le 1,4-benzènedicarboxylate de cobalt 2D (CoBDC) qu’ils ont alors couplé à un MXène de type Ti₃C₂T_x par une réaction

d'interdiffusion. Le matériau composite résultant (dénommé $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CoBDC}$) a été testé en tant que catalyseur pour la réaction de dégagement de dioxygène en milieu $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$. La surtension anodique obtenue à 10 mA cm^{-2} est de 410 mV (**Figure I.16c**). Ce matériau est donc plutôt compétitif. De plus, la valeur de pente de Tafel mesurée est faible de l'ordre de 48 mV dec^{-1} (**Figure I.16d**) [204]. Les auteurs expliquent que les nanofeuillets conducteurs et hydrophiles du MXène ont à la fois facilité le transfert de charge, le transfert des ions à travers l'interface $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CoBDC}$ et l'accès de l'électrolyte aqueux à la surface de CoBDC, l'espèce active pour la réaction.

Zou et al. ont aussi préparé un autre composite de type $\text{NiCoS}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [201]. Le composite a été obtenu en couplant une structure hiérarchisée poreuse NiCoS avec des feuillettes de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Ce matériau a été synthétisé par sulfuration des hydroxydes doubles lamellaires à base de cobalt et nickel déposés sur des feuillettes de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{NiCo-LDH}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$). La sulfuration est effectuée à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h sous flux de disulfure de carbone. En milieu $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$, ce matériau démontre une activité élevée vis-à-vis de la réaction de dégagement de dioxygène. En effet, une surtension de seulement 365 mV à 10 mA / cm^2 est mesurée, couplée à une valeur de pente de Tafel relativement faible de 58 mV dec^{-1} [201] (**Figure I.17a-b**). L'approche MOF/MXène a été aussi adoptée par Wen et al [205]. Le matériau préparé est dénommé $\text{CoNi-ZIF-67}@/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Il a été synthétisé par coprécipitation d'ions Co et Ni en présence de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, de méthanol, de 2-méthylimidazole et de bromure de cétrimonium (CTAB). En milieu $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$, ce matériau démontre une forte activité en raison de la présence d'une synergie entre la phase active (MOF à base de Ni et Co) et la phase conductrice ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) permettant l'amélioration du transfert de charge. La surtension à 10 mA cm^{-2} est de 323 mV associée à une pente de Tafel de 65 mV dec^{-1} [205]. Ce matériau exhibe aussi une bonne stabilité électrochimique lors d'un cyclage pendant 5 h.

Un autre composite impliquant les MXènes et des hydroxydes doubles lamellaires (LDH, pour *layered double hydroxyde*) contenant du fer et du nickel a aussi été étudié par Yu et al. [206]. Le matériau est dénommé $\text{FeNi-LDH}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ et il est synthétisé par coprécipitation d'ions Ni^{2+} et Fe^{3+} en présence de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ dans un milieu contenant de l'urée. Dans un milieu $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$, le composite préparé démontre une activité remarquable avec une surtension à 10 mV cm^{-2} inférieure à 300 mV et une pente de Tafel de 43 mV dec^{-1} (**Figure I.17c-d**) [206]. L'activité catalytique élevée de ce matériau a été attribuée à la forte interaction entre les deux constituants ainsi qu'à la promotion de l'échange électronique entre les deux phases. Ce matériau exhibe aussi une bonne stabilité électrochimique lors d'un cyclage pendant 12 h.

Des hydroxydes doubles lamellaires à base de Co et Fe couplés avec $Ti_3C_2T_x$ ont été aussi préparés par Hao et al. [108]. Le matériau est dénommé CoFe-LDH/ $Ti_3C_2T_x$ et il est synthétisé par coprécipitation d'ions Co^{2+} et Fe^{3+} en présence de $Ti_3C_2T_x$ dans un milieu contenant de N-Méthyl-2-pyrrolidone et de l'urée. En milieu 1 mol L^{-1} KOH, la surtension à 10 mA cm^{-2} est de 319 mV associée à une pente de Tafel de 50 mV dec^{-1} . Cette dernière valeur est bien inférieure à celle observée pour le CoFe-LDH non supporté (67 mV dec^{-1}) indiquant une amélioration de la cinétique de réaction. Ce composite a été cyclé pendant 12 h, il montre une bonne stabilité électrochimique. Ses performances catalytiques sont supérieures à celles du matériau CoFe-LDH couplé au carbone (CoFe-LDH/C) ou couplé à un oxyde de graphène (CoFe-LDH/GO). Cette amélioration de l'activité a été attribuée à un meilleur transfert de charge entre la phase active et le support pendant le processus réactionnel en raison d'une meilleure conductivité électronique due à la présence du MXène.

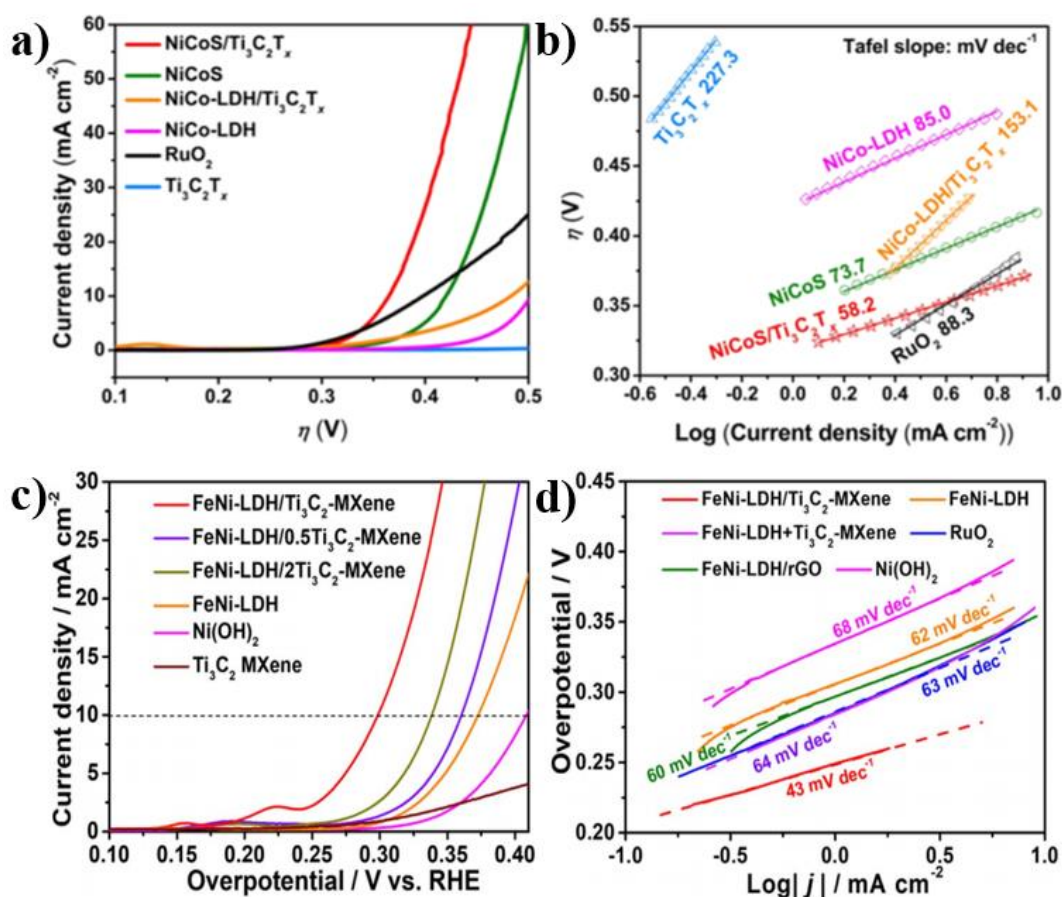


Figure I.17. a) Courbes de polarisation enregistrées avec les catalyseurs NiCoS/ $Ti_3C_2T_x$ en milieu 1 mol L^{-1} KOH à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 5 mV s^{-1} b) Graphes de Tafel déterminé à partir des courbes de polarisation présentées sur la Figure a [201] c) Courbes de polarisation enregistrées avec FeNi-LDH/ $Ti_3C_2T_x$ en milieu 1 mol L^{-1} KOH à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 10 mV s^{-1} d) Graphes de Tafel déterminés à partir des courbes de polarisation présentées sur la figure c [206].

Par ailleurs, le phénomène de ré-empilement des feuillets de MXène (*restacking*) qui se produit souvent pendant la synthèse des composites est un problème majeur limitant l'intérêt de la structure bidimensionnelle [195,202,210]. Ce phénomène conduit à une diminution des zones de contact entre le MXène et la phase active. Pour y remédier, l'élaboration d'une structure tridimensionnelle du MXène a été étudiée [195,196,202] permettant ainsi d'augmenter le nombre de sites de nucléation possible pour la croissance de la phase nanostructurée. Pour ce faire, Tang et al. [202] ont déposé des feuillets délaminés de $Ti_3C_2T_x$ sur la surface d'une mousse de nickel (*Nickel Foam NF*) par une méthode d'adsorption électrostatique. Cette approche a permis d'attribuer aux feuillets de MXène une structure tridimensionnelle. Le matériau est donc dénommée 3D $Ti_3C_2@NF$ et il a été utilisé comme support pour déposer des nanofeuillets de ferrites de nickel dopés au soufre S- $NiFe_2O_4$ (phase active). Le dépôt a été réalisé par une méthode d'électrodéposition dans un milieu contenant le nitrure de nickel, le nitrure de fer et la thiourée. Le dépôt a ensuite été traité thermiquement sous argon à 250 °C pendant 2 h. Le matériau final est dénommé S- $NiFe_2O_4@Ti_3C_2@NF$. L'extension de la matrice conductrice ainsi que l'augmentation de la surface active ont permis l'obtention de meilleures performances catalytiques envers la réaction de dégagement de dioxygène. En milieu 1 mol L⁻¹ KOH, La surtension à 10 mA cm⁻² est de 270 mV associée à une pente de Tafel de 46 mV dec⁻¹. La stabilité électrochimique de ce matériau a été évaluée par une mesure de chronopotentiométrie à une densité de courant de 20 mA/cm². Il exhibe une meilleure stabilité pendant 12 h de cyclage en milieu alcalin 1 mol L⁻¹ KOH. La même approche a été adoptée par Yu et al. [196]. Dans cette étude, des nanofeuillets mesoporeux d'hydroxydes doubles lamellaires de Ni et Fe ont été déposés sur le composé 3D $Ti_3C_2@NF$ (**Figure I.18-a**). Le dépôt a été réalisé par une méthode d'électrodéposition dans un milieu contenant le nitrure de nickel et le nitrure de fer. Le matériau résultant est dénommé NiFe-LDH/ Ti_3C_2/NF et il a été testé en tant que catalyseur pour la réaction de dégagement de dioxygène en milieu 1 mol L⁻¹ KOH. La surtension anodique obtenue à 10 mA cm⁻² est de 229 mV, associée à une pente de Tafel de 40 mV dec⁻¹. Ce matériau exhibe aussi une bonne stabilité électrochimique lors d'un cyclage pendant 200 h. Sa stabilité a été évaluée par une mesure de chronopotentiométrie à une densité de courant de 100 mA/cm² [196]. La formation d'une structure tridimensionnelle avec le MXène a aussi été étudiée par Xiu et al. [195]. La transformation a été réalisée par assemblage isotrope forcé (**Figure I.18-b**). Le matériau résultant est dénommé 3D $Ti_3C_2T_x$ et il a ensuite été utilisé comme support pour disperser de manière homogène des nanocristallites de CoP. Ce composite est dénommé CoP@3D Ti_3C_2 et il a été synthétisé par traitement thermique en présence de 3D $Ti_3C_2T_x$ et des précurseurs de Co et P. Dans un milieu 1 mol L⁻¹ KOH, le composite préparé démontre une activité élevée avec une surtension

de 280 mV à 10 mV cm⁻² et une pente de Tafel de 51 mV dec⁻¹. Les auteurs expliquent que cette activité est due à une conductivité électronique élevée, une surface active exacerbée par la structure 3D du MXène et à une amélioration du transfert de charge pendant le processus réactionnel.

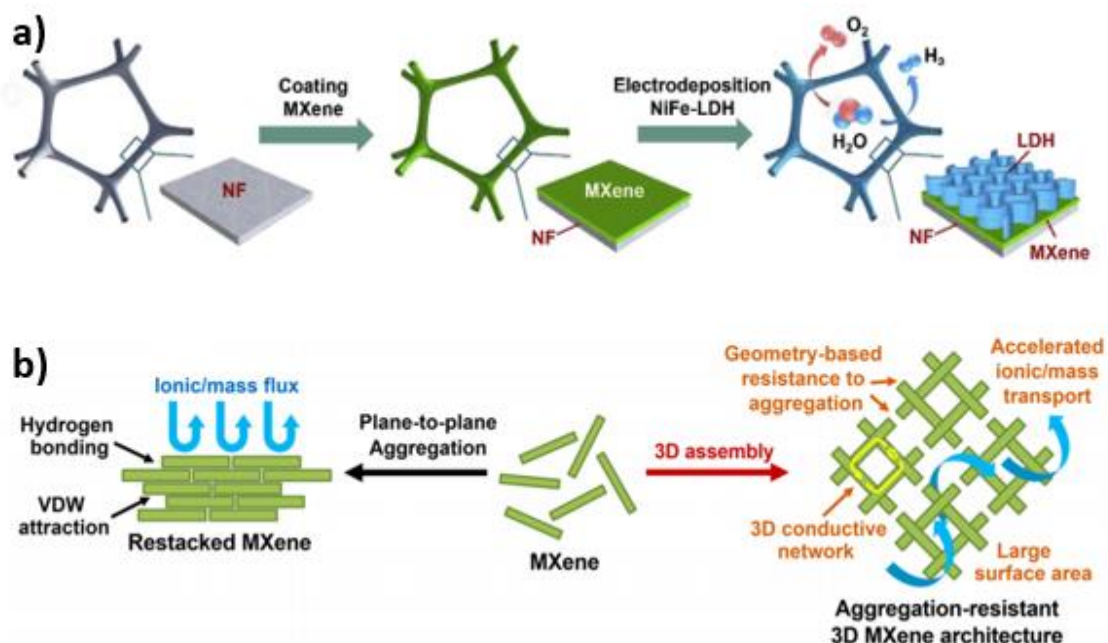


Figure I.18. Schéma de synthèse de a) NiFe-LDH /Ti₃C₂/NF [196] b) 3D Ti₃C₂ [195]

À travers cette étude, il semble que les MXène peuvent servir de support pour accroître considérablement les performances de différentes espèces actives pour l'OER, en particulier en raison de leur potentialité à favoriser le transfert de charges ainsi qu'à la présence de groupements terminaux susceptibles de servir de points d'ancrage permettant une bonne dispersion de la phase active. L'élaboration de composites à base de MXènes semblent donc être une solution prometteuse pour former des électro-catalyseurs performants et stables afin d'éviter l'utilisation de métaux nobles. En raison du nombre important de MXènes existants et des espèces actives possibles à base de métaux de transition, éléments relativement abondants et peu coûteux, ces études n'en sont qu'à leur prémice et il est raisonnable de penser que des performances encore meilleures pourront être obtenues pour l'OER avec ces matériaux. Néanmoins, en raison de la difficulté à caractériser à la fois les MXènes et les composites qui en découlent, de nombreuses interrogations demeurent sur l'état de surface des matériaux formés et donc, sur la nature des sites réellement impliqués dans la réaction. De plus, peu d'études publiées sur l'OER se soucient de l'état d'oxydation des MXènes à des valeurs de potentiel d'électrode élevées, paramètre pouvant clairement influencer les propriétés de surface et les interactions au sein du composite obtenu.

I.6. Conclusion

Les MXènes constituent une nouvelle famille de matériaux 2D de carbure et/ou nitrure de métaux de transition en plein essor avec un nombre de publications qui croît exponentiellement depuis leur découverte en 2011 (**Figure I.19**). Ils ont particulièrement attiré l'attention des scientifiques en raison de leurs bonnes conductivités électroniques, leurs propriétés hydrophiles et leur chimie versatile. En particulier, la variation de la nature des éléments M, X, ou la nature de leurs groupements terminaux (F, O, OH et/ou Cl) permet ainsi d'ajuster leurs propriétés pour s'adapter à des applications spécifiques. Grâce aux nombreuses compositions déjà découvertes et celles prédites théoriquement, leur faculté à être utilisés efficacement dans toutes sortes de composites, le champ d'investigation n'en est qu'à ses débuts et il fait peu de doutes que d'autres propriétés et/ou applications avec ces matériaux devraient voir le jour. D'autre part, leur faculté à se comporter comme des argiles (en fonction du milieu exfoliant utilisé) leur confère un avantage indéniable par rapport à la plupart des autres matériaux 2D car ce comportement facilite leur mise en forme pour produire des films, massifs ou encore des encres à partir de solutions aqueuses, un gain économique majeur pour l'industrie des matériaux.

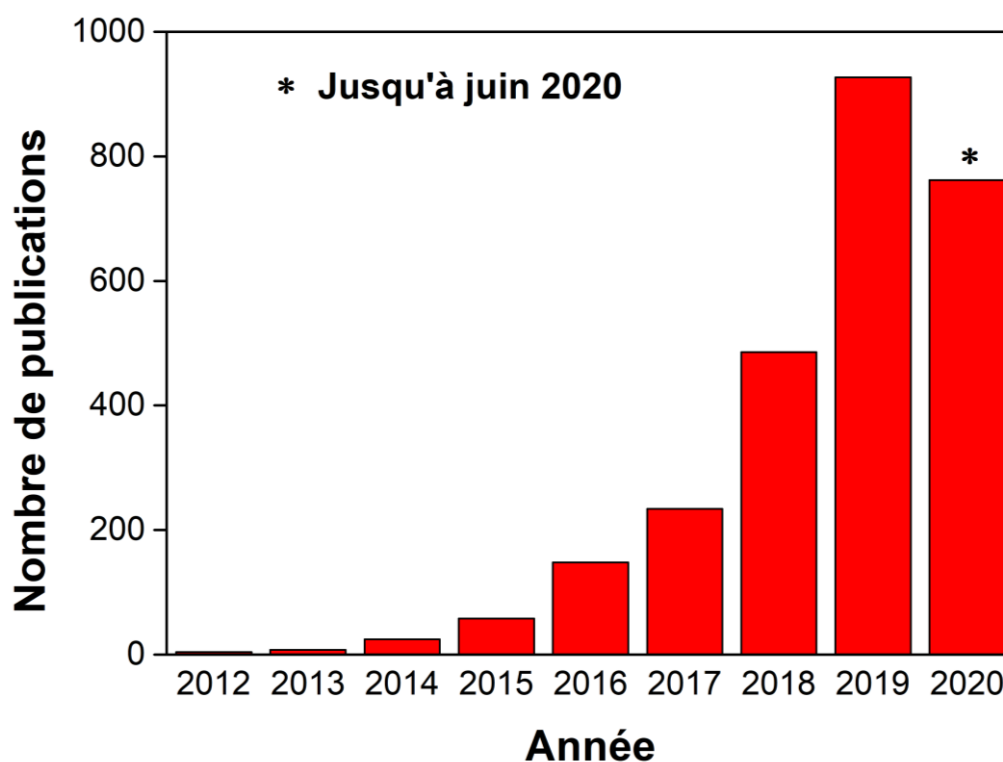


Figure I.19. Nombre d'articles scientifiques publiés depuis 2012 jusqu'à juin 2020 contenant le concept 'MXène' (base Web of Science).

Néanmoins, en raison de leur complexité chimique, la caractérisation de ces matériaux nécessite des études encore plus approfondies. La présence des impuretés issues des procédés de synthèse mais aussi des phases MAX initiales, leur capacité ou non à se délaminer, l'insertion d'ions et d'eau entre les feuillets, leur stabilité vis-à-vis de l'oxydation partielle de surface en fonction des conditions de stockage, la nature chimique des éléments composants la surface, l'interaction électronique avec d'autres phases dans le cas de composites constituent des paramètres qu'il est nécessaire d'appréhender pour mieux comprendre leur mode de fonctionnement. Ceci nécessite de développer des approches de caractérisation combinant des méthodes telles que la diffraction des rayons X (DRX), les spectroscopies Raman, de pertes d'énergie des électrons (EELS), photoélectronique X (XPS) et résonance magnétique nucléaire (RMN), les analyses thermiques, l'adsorption de molécules sondes, les dosages chimiques tels que la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) ou la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), etc... potentiellement couplées à des simulations théoriques pour mieux attribuer les signaux observés. En particulier, il est clair que pour un même MXène, rien que le milieu exfoliant utilisé pour le synthétiser peut fortement influencer sur la structure cristallographique et électronique, la nature des espèces insérées entre les feuillets ainsi que sur les propriétés de surface du matériau, la caractérisation jouant alors un rôle pivot pour expliquer ces différences.

Par ailleurs, les premières études aussi bien théoriques qu'expérimentales sur différents MXènes en électrocatalyse ont mis en évidence qu'ils étaient potentiellement de bons catalyseurs ou, à défaut, d'excellents co-catalyseurs ou supports aussi bien pour la réaction de dégagement de dihydrogène (HER) que de dioxygène (OER). Leur très bonne conductivité électronique favorisant le transfert de charge, leur surface spécifique théoriquement très élevée ainsi que la présence de nombreux groupements terminaux à leur surface, susceptibles de servir de points d'ancrage pour les espèces actives déposées, sont des atouts considérables pour ces réactions. Ainsi, l'obtention de matériaux d'électrodes pour des électrolyseurs exempts de métaux nobles, peu coûteux et actifs semble clairement envisageable.

Bien que prometteuses, ces études préliminaires doivent être clairement approfondies pour mieux comprendre le fonctionnement de ces matériaux dans ces réactions car certains aspects ne sont pas ou peu abordés dans ces études telles que l'état de délamination, l'état d'oxydation, (potentiellement modifié sous potentiel), la stabilité ou les interactions avec le milieu électrolytique et la phase active déposée. Des études expérimentales sont aussi nécessaires pour confirmer ou infirmer les données théoriques issues de simulation sur l'influence des groupements

terminaux sur l'activité catalytique. Une meilleure compréhension de ces phénomènes devrait permettre d'orienter la synthèse vers des matériaux à base de MXène toujours plus performants.

Pour l'OER, les composites à base de MXène et de métaux de transition, par exemple issus de MOF ou d'hydroxydes doubles lamellaires (LDH), semblent à l'heure actuelle le meilleur compromis en termes de performances catalytiques et de coût. En revanche, les synthèses adoptées jusqu'ici pour préparer ces composites sont parfois complexes et l'état d'oxydation des MXènes après la synthèse et/ou à potentiels d'électrode élevés n'est pas souvent discuté.

Pour l'HER, il semble que le couplage des MXènes avec des phases telles que les sulfures offrent les meilleures perspectives pour éviter l'utilisation de métaux nobles. Par exemple, le couplage avec MoS₂ permet d'améliorer significativement le transfert de charge pendant le processus de dégagement de dihydrogène. Il a été mis en évidence théoriquement que ce couplage entraîne l'activation du plan basal du 2H-MoS₂ favorisant ainsi l'adsorption de l'hydrogène. Néanmoins, ces matériaux ont plutôt été utilisés en milieu acide et il serait intéressant d'estimer leur potentiel en milieu alcalin en vue d'élaborer des électrolyseurs alcalins. De plus, les procédés de synthèse utilisés sont souvent indirects avec la formation de MoS₂ via l'ajout de précurseurs dédiés contenant à la fois le soufre et le molybdène ne favorisant pas toujours une interaction forte entre la phase active et le MXène. Une méthode plus directe permettant une croissance de la phase active par transformation topotactique du MXène pourrait permettre d'améliorer les interactions, le transfert de charges et donc les performances tout en simplifiant le processus de synthèse.

Cette étude bibliographique a donc permis de mettre en évidence le potentiel très important des MXènes et de leur versatilité chimique pour l'élaboration d'électrodes performantes, stables et peu coûteuses pour les réactions d'oxydo-réductions mises en jeu dans un électrolyseur.

Chapitre II: Partie expérimentale

II.1. Protocoles de synthèses

II.1.1. Synthèses de phases MAX et phase apparentée (3D)

II.1.1.1. Synthèse de Ti_3AlC_2

La phase MAX Ti_3AlC_2 a été élaborée par métallurgie des poudres. Des poudres commerciales très pures, de granulométrie inférieure à 45 μm , de Titane (99,5%, Alfa Aesar Karlsruhe Germany), de carbure de titane (99.5%, Alfa Aesar) et d'aluminium (99.8%, Alfa Aesar), ont été pesées en respect de la stœchiométrie ($Ti + Al + 2TiC$), puis mélangées et homogénéisées à l'aide d'un mélangeur (*Turbula Shaker Mixer*) pendant 2 h. Le mélange a ensuite été pressé, manuellement à l'aide d'une tige de verre, dans un tube de verre. Ce tube a été ensuite scellé sous vide et placé dans un creuset en carbone avant un traitement thermique à 1450 °C pendant 2 heures dans un four, sous flux d'argon. Enfin, le produit final a été limé et tamisé pour obtenir des poudres d'une granulométrie inférieure à 25 μm . Cette synthèse a été réalisée par Patrick Chartier, Maître de Conférences à l'institut Pprime, Université de Poitiers.

II.1.1.2. Synthèse de Mo_2Ga_2C

Pour synthétiser la phase Mo_2Ga_2C , du gallium Ga (99.9%, Alfa Aesar, USA) ayant un point de fusion proche de la température ambiante a été ajouté à une poudre de $\alpha-Mo_2C$ (99,5%, Alfa Aesar, USA) selon un rapport molaire de 8:1. Le mélange a été soigneusement broyé au mortier jusqu'à ce qu'une texture pâteuse homogène soit obtenue. Le mélange a ensuite été pressé, manuellement à l'aide d'une tige de verre, dans un tube de verre de quartz scellé sous vide et fritté à 850 °C pendant 168 h. La montée en température s'effectue à une vitesse de 5 °C / min. Le tube a été refroidi jusqu'à température ambiante puis la poudre résultante a été trempée dans de l'acide chlorhydrique (12 mol L⁻¹ HCl) sous agitation à température ambiante pendant 12 h pour dissoudre l'excès de Ga. La poudre finale a été lavée à l'eau ultra pure en faisant 5 cycles de centrifugation (1 370 g, 3 500 tr / min pendant 2 min) puis filtrée à travers une membrane Celgard et séchée à l'air. La poudre finale est broyée et tamisée pour obtenir des poudres d'une granulométrie inférieure à 25 μm . Les différentes étapes de synthèses sont illustrées sur le **Schéma II.1**. Cette synthèse a été effectuée durant mon stage à l'université de Drexel dans le laboratoire de sciences des matériaux dirigé par le Prof. M. Barsoum.

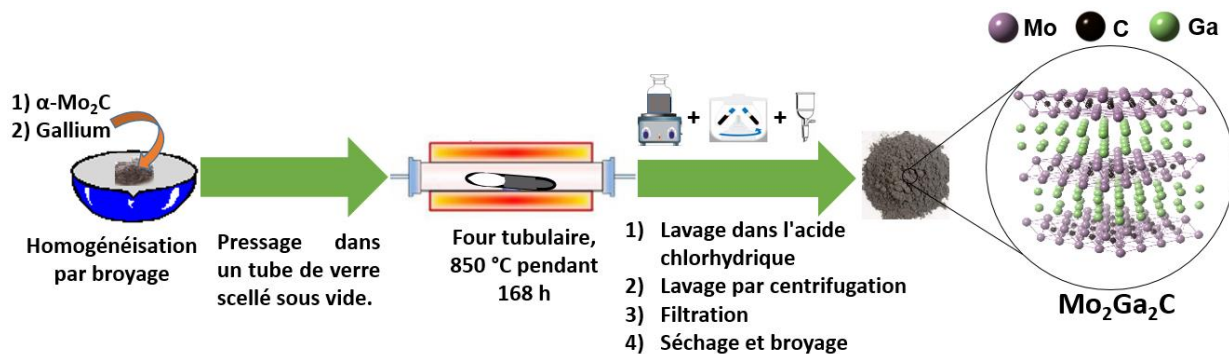


Schéma II.1. Description schématique du protocole de synthèse de la phase $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$

II.1.2. Synthèses des MXènes

II.1.2.1. Synthèses de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ pour l'étude de l'influence du milieu exfoliant (deuxième partie du chapitre III)

Pour cette étude spécifique, le MXène $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ a été synthétisé à partir de 3 milieux exfoliants : HF, LiF/HCl et FeF_3/HCl . Pour chaque milieu, 2 conditions diamétralement opposées, nommées conditions « douces » et conditions « dures » ont été explorées. Pour chaque synthèse 0,5 g d'une poudre de Ti_3AlC_2 ayant une granulométrie inférieure à $25\text{ }\mu\text{m}$ a été utilisée. Les conditions de synthèse des différents MXènes sont résumées dans le **Tableau II.1**. Les différentes étapes de synthèses (exfoliation, centrifugation, séparation, lavage, filtration et séchage) sont illustrées sur le **Schéma II.2** et décrites dans les parties II.1.2.1.1 à II.1.2.1.4.

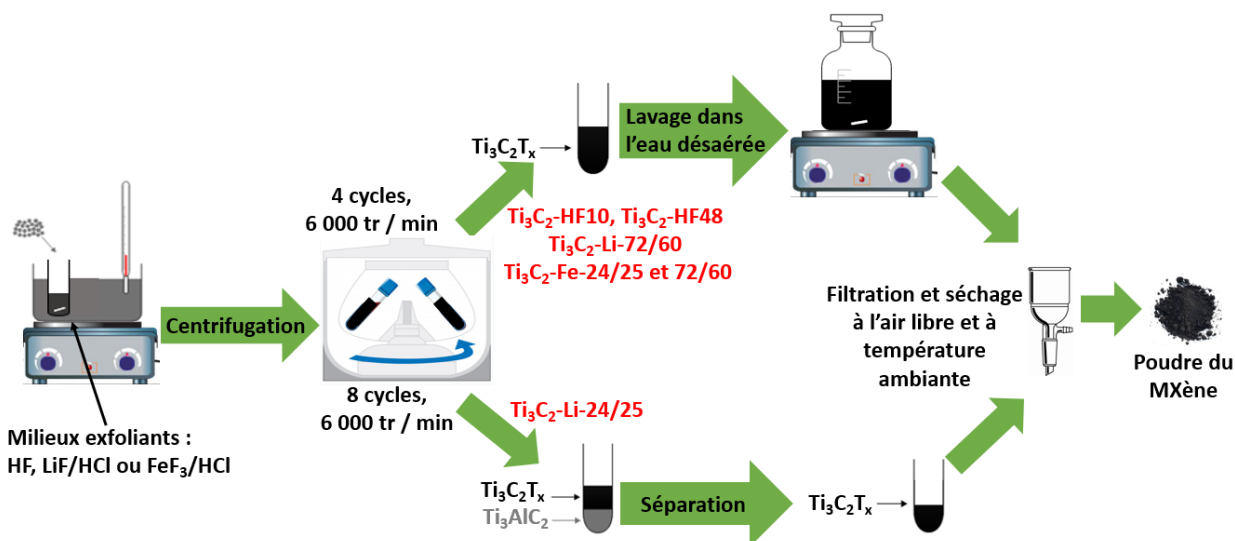


Schéma II.2. Illustration schématique de la synthèse des MXènes $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ à partir de différentes méthodes d'exfoliation.

Tableau II.1: Résumé des conditions de synthèse utilisées pour obtenir différentes poudres de $Ti_3C_2T_x$.

MXènes	Conditions de synthèse	Milieux exfoliants	Paramètres de synthèse	Ratio molaire F/Al*
Ti₃C₂-HF10	Douce	10 ml, HF 10 wt.%	24 h – 25 °C	21
Ti₃C₂-HF48	Dure	10 ml, HF 48 wt.%	24 h – 25 °C	98
Ti₃C₂-Li-24/25	Douce	0,8 g de LiF/ 10 ml de 9 mol L ⁻¹ HCl	24 h – 25 °C	12
Ti₃C₂-Li-72/60	Dure	0,8 g de LiF/ 10 ml de 9 mol L ⁻¹ HCl	72 h – 60 °C	12
Ti₃C₂-Fe-24/25	Douce	1,716 g de FeF ₃ / 10 ml de 9 mol L ⁻¹ HCl	24 h – 25 °C	12
Ti₃C₂-Fe-72/60	Dure	1,716 g de FeF ₃ / 10 ml de 9 mol L ⁻¹ HCl	72 h – 60 °C	12

* rapport molaire entre le fluor F du milieu exfoliant et l'aluminium Al de Ti_3AlC_2 .

II.1.2.1.1. Synthèse de $Ti_3C_2T_x$ par voie HF

Les poudres de $Ti_3C_2T_x$ synthétisées par voie HF ont été obtenues en ajoutant la poudre de Ti_3AlC_2 progressivement (pendant 5 min, la réaction étant très exothermique) dans 10 mL l'acide fluorhydrique aqueux à 2 concentrations différentes : 48 et 10% massique (solutions préparées à partir d'une solution de HF concentré commerciale Sigma-Aldrich, $\geq 48\%$) sous agitation magnétique pour former des MXènes $Ti_3C_2T_x$ nommés Ti_3C_2 -HF48 (conditions « dures ») et Ti_3C_2 -HF10 (conditions « douces ») respectivement. La synthèse est effectuée dans un tube en téflon. La durée d'exfoliation a été fixée à 24 h et à une température de 25°C.

II.1.2.1.2. Synthèse de $Ti_3C_2T_x$ par voie LiF/HCl

La première étape consiste à préparer une solution contenant 0,8 g de LiF ($\geq 99.99\%$, Aldrich) dissous dans 10 ml de HCl à 9 mol L⁻¹ (préparé à partir d'une solution d'HCl à 37% massique, Sigma-Aldrich) sous agitation magnétique. Ensuite, la poudre de Ti_3AlC_2 est ajoutée progressivement à cette solution. Dans ces conditions, le ratio molaire initial F/MAX est égal à 12. Deux protocoles d'exfoliation ont été explorés : 24 h / 25 °C (conditions « douces ») et 72 h / 60 °C (conditions « dures »). Par simplification, les poudres obtenues sont nommées par la suite

respectivement $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$ et $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-72/60}$. Ce protocole est partiellement adapté des travaux de Alhabebe et al. [60].

II.1.2.1.3. Synthèse de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ par voie FeF_3/HCl

La première étape consiste à préparer une solution contenant 1,716 g de FeF_3 (Sigma-Aldrich) que l'on dissout dans 10 ml de HCl à 9 mol L^{-1} sous agitation magnétique. La quantité de fluorure de fer introduite a été ajustée afin d'obtenir un ratio molaire initial $\text{F}/\text{MAX} = 12$, équivalent au ratio utilisé pour la voie LiF/HCl . Deux protocoles d'exfoliation ont été explorés : 24 h / $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (conditions « douces ») et 72 h / $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (conditions « dures »). Par simplification, les poudres obtenues sont nommées par la suite respectivement $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-24/25}$ et $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60}$. Ce protocole est partiellement adapté des travaux de Wang et al [58].

II.1.2.1.4. Protocoles de lavage, séparation et séchage des poudres finales

À l'exception du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$, les cinq autres MXènes ont subi le même protocole après l'étape d'exfoliation. Les suspensions obtenues ont été centrifugées 4 fois à 6 000 tr / min pendant 6 min à température ambiante (3 219 g), le surnageant étant remplacé à chaque fois par de l'eau ultra pure (Milli Q[®], Millipore- résistivité = $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Après la 4^{ème} centrifugation, le pH de chaque suspension est compris entre 5 et 6 indiquant l'élimination de l'acide. Ensuite, les poudres sédimentées ont été récupérées, lavées avec de l'eau ultra pure et filtrées sous vide (membrane PVDF, taille des pores = $22 \text{ }\mu\text{m}$). Les filtres ont ensuite été séchés sous air pendant une nuit à température ambiante. Les poudres finales ont été récupérées et broyées au mortier.

Afin d'éliminer les impuretés telles que les sels d'aluminium formés au cours de l'étape d'exfoliation, une étape supplémentaire a été ajoutée et consiste à laver les poudres obtenues dans 350 mL d'eau ultrapure désaérée (bullage à l'argon pour éliminer l'air) pendant 4 h suivie d'une filtration et d'un séchage sous air pendant une nuit à température ambiante. Des travaux antérieurs menés au laboratoire ont montrés que ces conditions diluées permettent une meilleure élimination des impuretés à base d'aluminium [58].

Pour l'échantillon $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$, les suspensions obtenues après exfoliation contiennent encore des quantités significatives de phase MAX initiale. Afin de séparer les 2 phases, les suspensions obtenues après exfoliation sont centrifugées 8 fois à 6 000 tr / min pendant 6 min (3 219 g) à température ambiante [60], le surnageant étant éliminé et remplacé par de l'eau ultrapure à chaque étape. Au 8^{ème} cycle de centrifugation, le surnageant se transforme en une suspension colloïdale noire indiquant la délamination des MXènes. À la fin de ces cycles, il est alors possible de séparer

le MXène (noir), qui se trouve à la surface du sédiment, à l'aide d'une spatule. La phase MAX (grise) sédimente plus facilement que le MXène et se trouve donc au fond du tube de centrifugation. Le MXène a alors été filtré sous vide (membrane PVDF, taille des pores = 22 μm) et séché à température ambiante pendant une nuit.

II.1.2.2. Synthèse de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ saturé en lithium - Étude du phénomène d'interstratification (première partie du chapitre III)

1 g de LiCl ($\geq 99\%$, Sigma) a été dissous sous agitation magnétique dans 10 mL d'une solution aqueuse de HF 12% massique (solution préparée à partir d'une solution de HF concentrée commerciale Sigma-Aldrich, $\geq 48\%$). La poudre de Ti_3AlC_2 ayant une granulométrie inférieure à 25 μm a ensuite été ajoutée progressivement à cette solution. Le mélange a été maintenu sous agitation magnétique à 25 °C pendant 24 h. la suspension finale a été centrifugée 3 fois (2 750 g, 5 500 tr / min pendant 4 min) en éliminant le surnageant liquide à chaque étape et en le remplaçant par 80 ml de HCl 6 mol L⁻¹ (préparé à partir d'une solution d'HCl à 37% massique, Sigma-Aldrich). La poudre a ensuite été ajoutée à 80 mL d'une solution désaérée (bullage d'argon pour éviter l'oxydation) de 1 mol L⁻¹ LiCl pendant 1 h et une seconde fois pendant 24 h après une étape de centrifugation. La solution finale a été lavée par centrifugation 4 fois à 5 500 tr / min pendant 6 min (2 750 g) à température ambiante, le surnageant étant remplacé à chaque fois par de l'eau ultra pure (Milli Q[®], Millipore- résistivité = 18,2 M Ω cm à 20 °C). La suspension finale a été filtrée sous vide (membrane PVDF, taille des pores = 22 μm) et séchée pendant 24 h sous air à température ambiante. Cette méthode permet d'obtenir un MXène $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ enrichi par des ions Li⁺ entre les feuillets conduisant à un MXène ayant une structure bien cristallisée et un diffractogrammes facilement indexable (**Figure A1.1** dans l'annexe 1).

Ce protocole de synthèse est partiellement adapté des travaux de Ghidui et al [88].

II.1.2.3. Synthèse de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ pour la formation du composite Co-LDH@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (chapitre IV)

La première étape consiste à préparer une solution contenant 1 g de LiF ($\geq 99.99\%$, Aldrich) dissous dans 10 ml de HCl à 6 mol L⁻¹ (préparé à partir d'une solution d'HCl à 37% massique, Sigma-Aldrich) sous agitation magnétique. Ensuite, la poudre de Ti_3AlC_2 ayant une granulométrie inférieure à 25 μm a été ajoutée progressivement à cette solution. Le mélange a été chauffé à 60 °C pendant 72 h et maintenu sous agitation magnétique. Ensuite, la suspension finale a été lavée par centrifugation 4 fois à 6 000 tr / min (3 219 g) pendant 6 min à température ambiante, le

surnageant étant remplacé à chaque fois par de l'eau ultra pure (Milli Q[®], Millipore- résistivité = 18,2 MΩ cm à 20 °C). Après la 4^{ème} centrifugation, le pH de la suspension est compris entre 5 et 6 indiquant l'élimination de l'acide. Ensuite, la poudre sédimentée a été récupérée et filtrée sous vide (membrane PVDF, taille des pores = 22 μm) et lavée plusieurs fois avec de l'eau ultra pure. Le filtre a ensuite été séché sous air pendant une nuit à 80 °C. Ce protocole est partiellement adapté des travaux de Wang et al. [58].

II.1.2.4. Synthèse de Mo₂CT_x

Un gramme de poudre de Mo₂Ga₂C (taille des grains ≤ 25 μm) a été progressivement ajouté à 20 ml d'acide fluorhydrique HF (48% - Sigma Aldrich) et le mélange a été chauffé à 55 °C pendant 7 jours sous agitation magnétique. La suspension obtenue après l'étape d'exfoliation du Ga a été centrifugée 6 fois à 3 500 tr / min (1 370 g) pendant 2 min à température ambiante. Après chaque cycle de centrifugation, le surnageant liquide a été systématiquement éliminé et remplacé par l'eau ultrapure jusqu'à ce que le pH du surnageant soit supérieur à 5. Le surnageant a ensuite été remplacé par 3 ml d'hydroxyde de tétrabutylammonium 1,5 mol L⁻¹ (TBAOH), afin de délaminer le MXène Mo₂CT_x multicouche résultant. Le mélange final a été agité manuellement pendant 1 min, puis soumis à des ultrasons sous atmosphère d'Ar (En faisant buller l'argon dans la solution) pendant 30 min pour favoriser l'intercalation des ions tétrabutylammonium (TBA⁺) entre les feuillets. 40 ml d'éthanol (≥% 99.5, Sigma Aldrich) ont ensuite été ajoutés et la solution a été centrifugée à 3 500 tr / min pendant 2 min (1 370 g). Le surnageant a ensuite été éliminé et remplacé par de l'éthanol frais puis le processus a été répété 2 fois afin de se débarrasser de tout l'excès de TBAOH. Enfin, l'eau ultra pure a été ajoutée à la suspension et la solution finale a été centrifugée à 3500 tr / min pendant 30 min à température ambiante (1 370 g). À cette étape, le tube de centrifugation contient une solution colloïdale noire (MXène délaminé) et une phase solide sédimentée en bas du tube (Mélange Mo₂CT_x + Mo₂Ga₂C + impureté α-Mo₂C). La suspension colloïdale noire a été filtrée en utilisant une membrane Celgard pour obtenir le MXène. Afin d'augmenter le rendement final en MXène, la manipulation est répétée sur le solide sédimenté afin d'obtenir une nouvelle solution colloïdale de MXène. Les films résultants ont été séchés et stockés dans une chambre à vide. Les différentes étapes de synthèse sont illustrées sur le **Schéma II.3**.

Cette synthèse a été effectuée durant mon stage à l'université de Drexel dans le groupe du Prof. Barsoum.

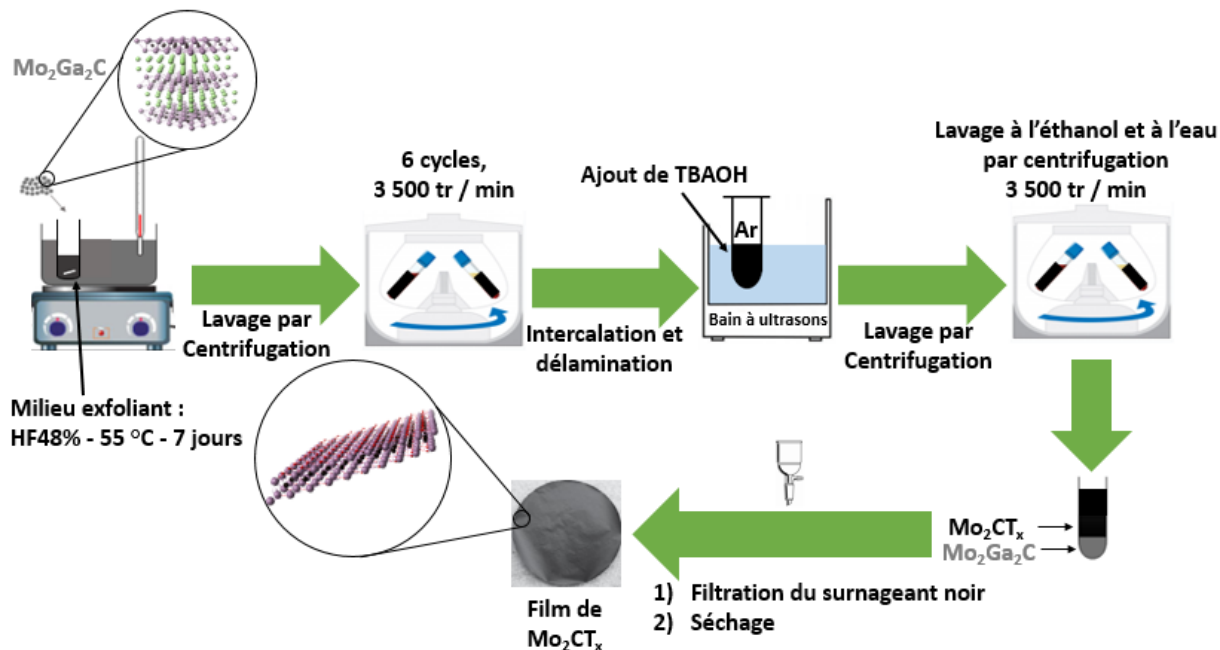


Schéma II.3. Protocole de synthèse du MXène Mo_2CT_x

II.1.3. Synthèses des composites

II.1.3.1. Synthèse de Co-LDH@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

Afin de synthétiser le composite Co-LDH@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 190 mg de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (protocole de synthèse partie II.1.2.3.) sont d'abord ajoutés à 196 ml d'éthylène glycol (99,8%, Sigma Aldrich). La solution a été maintenue sous agitation magnétique pendant 30 min suivi d'une étape de dispersion sous ultrasons pendant 10 min sous atmosphère d'argon (bullage d'argon). 570 mg d'acétate de cobalt (II) anhydre (98 +%, Alfa Aesar) ont ensuite été ajoutés à la suspension. Ce mélange a été maintenu pendant 30 min sous agitation magnétique et sous bullage d'argon, puis, 130 mg de NaOH ($\geq 97\%$, Aldrich) ont été ajoutés et le mélange final a été agité sous argon pendant une nuit à température ambiante. La solution a ensuite été transférée dans un autoclave scellé. Elle est mise sous agitation mécanique et chauffée à 200 °C pendant 3 h sous flux d'azote N_2 . Une fois recueilli, le mélange final a été centrifugé à température ambiante à 9000 tr / min ($7\ 244\text{ g}$) pendant 15 min après avoir été dispersé dans de l'éthanol (au 1^{er} lavage) et de l'eau ultra pure (au 2^{ème} lavage). Enfin, après élimination du surnageant liquide, le sédiment a été filtré et séché pendant une nuit sous air dans un dessiccateur à température ambiante. En supposant que la composition chimique initiale du MXène est $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$, la quantité de chaque précurseur a été choisie de façon à obtenir un rapport atomique Co/Ti égal à $\sim 1,2$. Une quantité élevée de cobalt a été déposée à la surface du MXène afin d'obtenir un taux de recouvrement élevé du MXène par la phase au Co. Les différentes étapes de synthèses sont illustrées sur le Schéma II.4.

L'échantillon nommé Co-LDH a été synthétisé par le même protocole que celui décrit précédemment mais sans ajouter la poudre de MXène $Ti_3C_2T_x$.

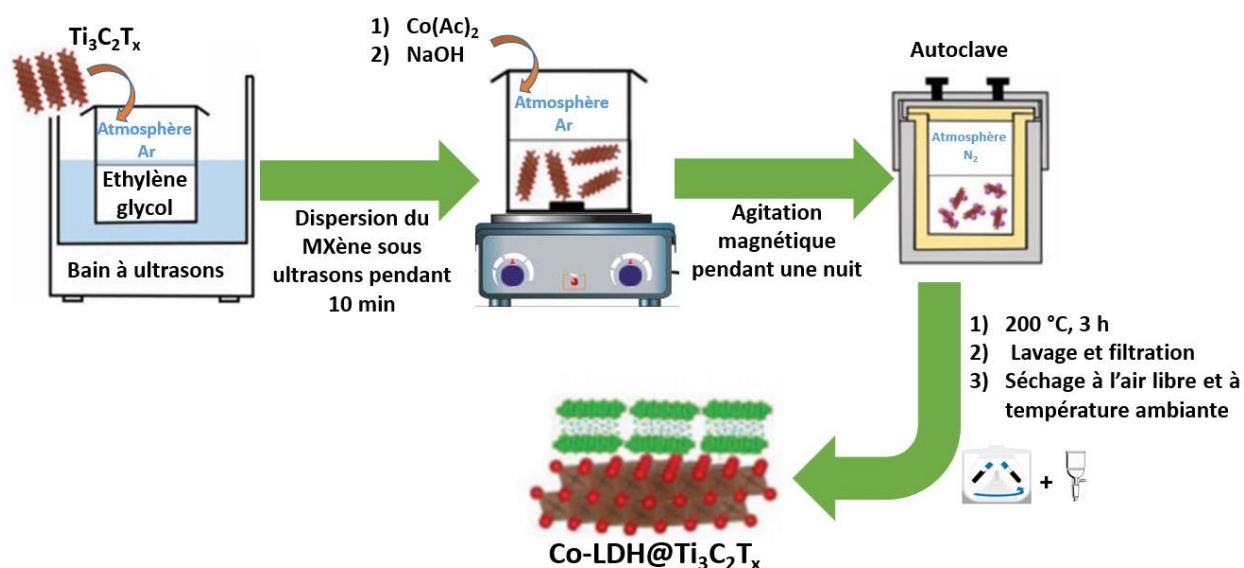


Schéma II.4. Description du protocole de synthèse du composite $Co-LDH@Ti_3C_2T_x$

II.1.3.2. Synthèse de MoS_2/Mo_2CT_x

100 mg de poudre de soufre S (~ 99,98%, Sigma Aldrich) ont été mélangés avec 100 mg de Mo_2CT_x delaminé selon un rapport massique 1:1. 5 ml d'acétone ont ensuite été ajoutés dans le mélange puis, le tout a été broyé manuellement au mortier jusqu'à évaporation de l'acétone. La poudre finale a été transférée dans un four tubulaire et chauffée en appliquant une montée en température de 5 °C / min sous flux d'Ar jusqu'à 500 °C. La durée du palier ayant été fixée à 1 h. Après refroidissement, le produit final a été broyé, stocké sous vide et nommé MoS_2/Mo_2CT_x . Les différentes étapes de synthèse sont illustrées sur le **Schéma II.5**.

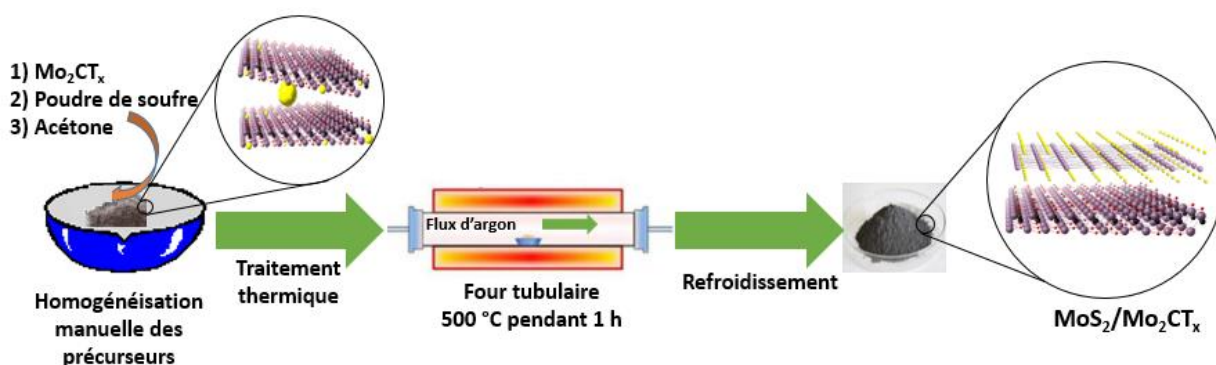


Schéma II.5. Description du protocole de synthèse du composite MoS_2/Mo_2CT_x

II.2. Techniques de caractérisations physiques

Les différents matériaux synthétisés au cours de ces travaux (phases MAX et MXènes, composites associés) ont été caractérisés par différentes techniques pour élucider leur structure, microstructure, composition chimique et propriétés physico-chimiques.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive qui est basée sur l'interaction entre des rayons X de longueur d'onde λ et les atomes composants la matière analysée. Bragg a établi que lorsque deux faisceaux de longueur d'onde λ sont réfléchis par des plans atomiques d'une même famille (hkl) de distance réticulaire d_{hkl} , la diffraction ne peut avoir lieu que si la différence de marche parcourue par les deux faisceaux est égale à un multiple de la longueur d'onde, $n \lambda$ (équation II.1).

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- n : L'ordre de diffraction ($n = 1$ pour le premier ordre)
- λ : La longueur d'onde du rayonnement X incident (0,15406 nm dans le cas d'une cathode au cuivre et 0.17889 nm dans le cas d'une cathode au cobalt)
- d_{hkl} : La distance interréticulaire.
- θ : L'angle de Bragg.

Le principe de la diffraction est schématisé dans la **Figure II.1**

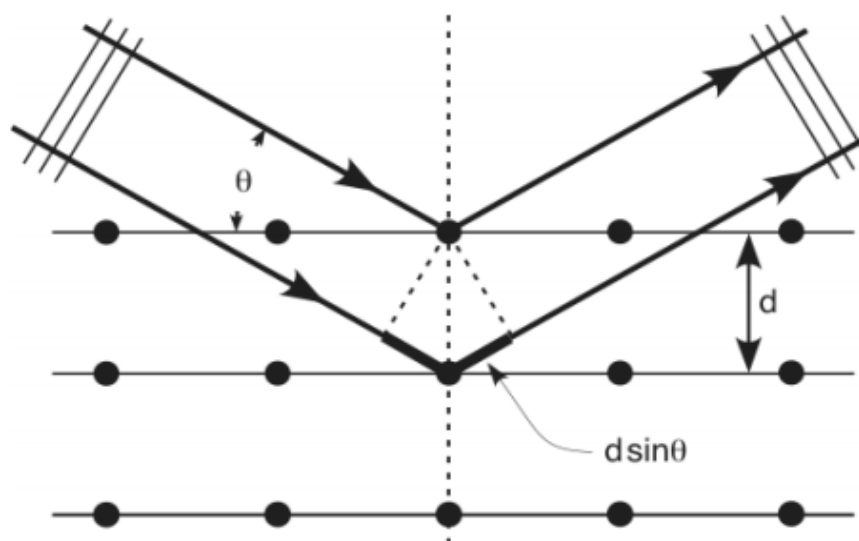


Figure II.1. Représentation géométrique du phénomène de diffraction

Les diffractogrammes sur poudres ont été obtenus à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre de type PANalytical en configuration Bragg-Brentano. Le diffractomètre est muni d'une sonde à anode de cuivre ($K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$, $\lambda=0,15406$ nm). Les matériaux à base de Cobalt préparés au cours de cette thèse ont été analysés par des rayonnements X ayant une longueur d'onde de $1,7889 \text{ \AA}$ (K_{α} du cobalt). Les mesures ont été effectuées à température ambiante et enregistrées entre $2\theta = 5^\circ$ et $2\theta = 70$ ou 80° avec des pas de $0,07^\circ$ et un temps d'acquisition de 420 s par pas. Pour cela, un détecteur de rayon X ultra-rapide (X'Ceerator) basé sur la technologie RTMS (Real Time Multiple Strip) a été utilisé permettant une réduction de la durée de la mesure pouvant aller jusqu'à un facteur 100 par rapport à un détecteur classique. Les données brutes ont été analysées à l'aide du logiciel HighScorePlus et l'identification des phases a été effectuée à l'aide de deux bases de données disponibles, la base COD (Crystallography Open Database) et la base PDF-2 Release 2003 (ICSD), ou, le cas échéant, en se basant sur la littérature pour les phases non répertoriées dans ces bases de données.

Cette méthode a été utilisée pour caractériser les poudres de phases MAX, MXènes et des composites. La poudre a été préalablement broyée à l'aide d'un mortier avant d'être dispersée sur le porte-échantillon.

Les diffractogrammes du MXène et du composite à base de Mo, réalisés pendant mon stage à l'université de Drexel, ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type Rigaku Smart Lab, Tokyo, Japon. Le diffractomètre est muni d'une sonde à anode de cuivre $\text{Cu } K_{\alpha}$. Les mesures ont été effectuées à température ambiante entre $2\theta = 3^\circ$ et $2\theta = 70^\circ$ avec des pas de $0,05^\circ$ et un temps d'acquisition de 1,5 s par pas.

Pour l'étude spécifique de l'évolution structurale du MXène en fonction de l'humidité relative (chapitre III- première partie), les diffractogrammes ont été obtenus via un diffractomètre Bruker D8 équipé d'un régulateur d'humidité MHG Messtechnik couplé à une chambre Anton Paar CHC+. Le gaz d'azote N_2 humidifié a été utilisé pour minimiser l'oxydation des échantillons lors de la collecte des données. Les mesures ont été effectuées entre $2\theta = 3^\circ$ et $2\theta = 32^\circ$ ($\text{Cu } K_{\alpha}$) avec des pas de $0,04^\circ$ et un temps d'acquisition de 4 s par pas. Pour cette étude, une fraction de la poudre de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ saturée en ions Li^+ a d'abord été dispersée dans de l'eau désaérée puis séchée sur une lame de verre. Cette préparation a permis d'optimiser l'orientation préférentielle des feuillets du MXène afin d'augmenter l'intensité des réflexions ($00l$).

L'échantillon a d'abord été équilibré à 98% d'humidité relative (HR) pendant plus de 12 h avant de diminuer progressivement l'HR jusqu'à 5%. Pour chaque étape d'humidité, le diffractogramme est enregistré après une 1 h pour stabiliser l'état d'hydratation dans le MXène. Il a été mis en

évidence, en enregistrant régulièrement les diffractogrammes, qu'une heure était une durée suffisante pour atteindre l'équilibre en termes d'hydratation.

La modélisation des réflexions expérimentales (*00l*) est décrite dans l'annexe 1, et a été effectuée par Eric Ferrage, Directeur de Recherche au CNRS au sein de l'équipe HydrASA de l'IC2MP, au même titre que les enregistrements DRX.

II.2.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS, est une technique de caractérisation de surface non destructive qui repose sur l'utilisation de l'effet photoélectrique découvert par *H. Hertz* en 1887 [211] et expliqué par *A. Einstein* en 1905. Ce phénomène permet d'obtenir une information sur la composition chimique de la pseudo-surface d'un matériau. La profondeur d'analyse varie entre 1 à 10 nm. La mesure par XPS consiste en l'analyse de l'énergie cinétique des électrons issus de l'ionisation d'un échantillon irradié par un faisceau monochromatique de rayons X. L'énergie cinétique de l'électron émis peut être déterminée par l'équation (II.2) suivante :

$$E_C = h\nu - E_L - \phi_S \quad (\text{II.2})$$

Avec E_C : l'énergie cinétique, $h\nu$: l'énergie du photon incident, E_L : l'énergie de liaison de l'électron et ϕ_S : la fonction de sortie du spectromètre, qui a été déterminée par étalonnage à l'aide d'un échantillon conducteur standard (Au – Au 4f_{7/2} : 84 eV)

Les mesures XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre XPS Kratos Axis Ultra DLD, équipé d'une source de rayons X monochromatique (Al K_α : 1486 eV) opérant à une puissance de 150 W (15 kV et 10 mA). Les mesures ont été réalisées sur des échantillons sous forme de poudre déposées sur un support en cuivre. Les analyses ont été réalisées sous ultra-vide (9×10^{-8} Pa). Les dimensions de la fente d'analyse du monochromateur ont été fixées à 300 μm × 700 μm pour tous les échantillons. La transmission des électrons à l'analyseur s'effectue avec une énergie de passage de 20 eV. Les spectres dits « survols » ont été enregistrés avec un pas de 0,1 eV entre les points. La plupart des MXènes étaient conducteurs. Les énergies de liaison sont référencées par rapport au réglage du niveau de Fermi à zéro volt. Après cette vérification, la valeur de la spéciation C-Ti dans les spectres C 1s se trouve égale à $281,9 \pm 0,1$ eV. Une exception a été faite pour les MXènes ayant une grande quantité de TiO₂ (Ti₃C₂-Fe, voir chapitre III) le rendant peu conducteur compliquant la calibration par rapport au niveau de Fermi. Pour ces échantillons, la calibration est effectuée en fixant l'énergie de la liaison C-Ti-T_x, facilement distinguable par rapport aux autres contributions dans la zone du C 1s, à $281,9 \pm 0,1$ eV.

Quand requis, un système de neutralisation de charge est utilisé pour les échantillons peu conducteurs afin de compenser l'accumulation de charge positive en raison de l'aspect isolant des matériaux.

Les expérimentations XPS ont été réalisées à l'IC2MP par Christine Canaff (ingénieure de recherche) et Sophie Morisset (Assistante ingénieure).

Les mesures XPS présentées dans le chapitre V sur le composite $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ ont été réalisées par Varun Natu (Doctorant) pendant mon stage à l'université de Drexel. L'appareil utilisé est de type VersaProbe 5 000 (Physical Electronics, Chanhassen, Minnesota, USA). Les poudres ont été placées sur du ruban de carbone et pressées avec une spatule propre. La transmission des électrons à l'analyseur s'effectue avec une énergie de passage de 2.5 eV. Les spectres dits « survols » ont été enregistrés avec un pas de 0,05 eV. Les énergies de liaison sont référencées par rapport au réglage du niveau de Fermi à zéro volt.

Les différents spectres ont été analysés avec le logiciel CasaXPS (version 2.3.17). Le fond continu a été soustrait en utilisant des fonctions de type Shirley ou des fonctions linéaires. La décomposition des spectres a été faite en partie en se basant sur la littérature [47,98,102,125,126] et le calcul des pourcentages atomiques des différents éléments a été réalisé à partir des aires normalisées. La quantification des éléments a été normalisée à 3 atomes de Ti dans le cas des MXènes $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ et 2 atomes de Mo dans le cas de Mo_2CT_x . Sauf dans des cas spécifiques, ces analyses ont toujours été effectuées sur des échantillons frais (moins de 24 h après leur synthèse).

II.2.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une spectroscopie vibrationnelle non destructive qui repose sur un phénomène de diffusion inélastique de la lumière sur des matériaux, impliquant une interaction lumière-matière avec échange d'énergie. En effet, la lumière diffusée par les matériaux contient majoritairement des photons ayant diffusé de manière élastique (diffusion Rayleigh) et des photons moins nombreux qui ont subi une diffusion inélastique (diffusion Stokes ou anti-Stokes) dont l'énergie est modifiée en raison de l'excitation de mode de vibration au sein du matériau.

La **Figure II.2** présente schématiquement ces différents phénomènes de diffusion.

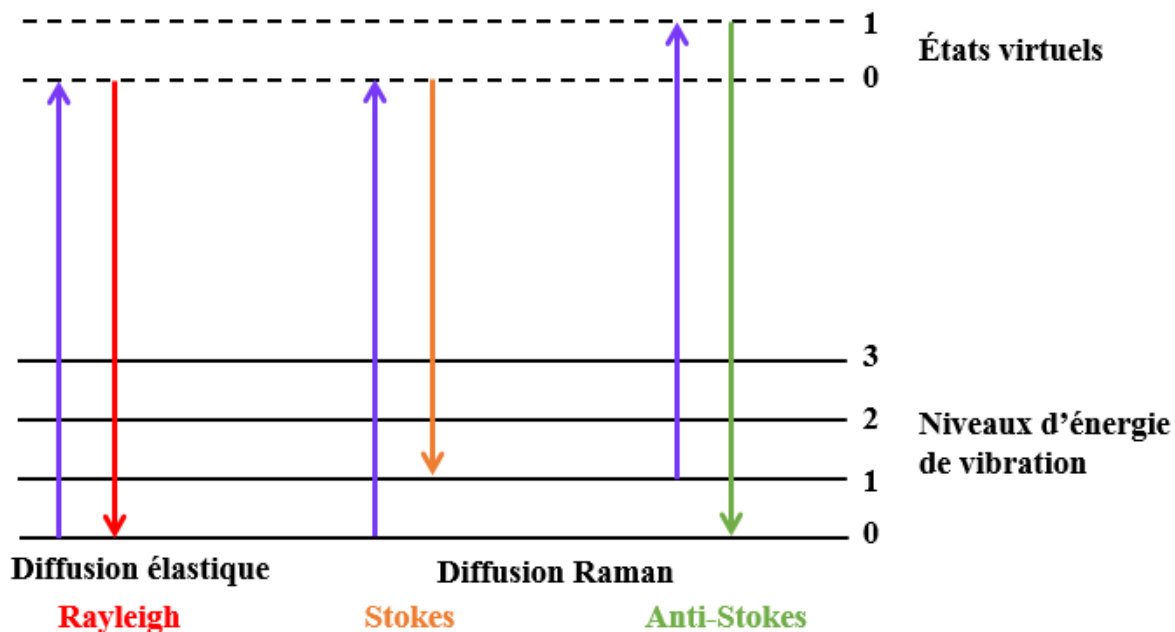


Figure II.2. Diagramme de Jablonski représentant les processus radiatifs mis en jeu lors de l'analyse d'un matériau par spectroscopie Raman

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés essentiellement à la position et à l'intensité caractérisant une transition vibrationnelle (raie Raman). La position permet d'identifier une espèce au travers du mode de vibration mis en jeu et l'intensité d'une bande est liée à la concentration de l'espèce.

Les analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées, à température ambiante, à l'aide d'un microscope confocal Labram HR800UV (HORIBA JOBIN YVON), équipé d'un détecteur CCD refroidi par effet Peltier. Une longueur d'onde excitatrice à 632,8 nm a été utilisée, elle est produite par un laser interne He-Ne (Melles Griot). La puissance laser délivrée à l'échantillon est d'environ 0,5 mW. L'appareil est équipé d'un microscope BXFM Olympus muni d'un objectif 100x qui permet de sonder l'échantillon sur une surface de $1 \mu\text{m}^2$. Un réseau de diffraction à 1800 traits/mm a été utilisé avec une ouverture du trou confocal réglée à 200 μm . La résolution spectrale est de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Le spectromètre est calibré avec un standard de silicium. Le logiciel Labspec 5 a été utilisé pour l'acquisition des résultats. Afin de vérifier qu'il n'y a pas de modification chimique du matériau induite par l'exposition au laser, des spectres ont été enregistrés après divers temps de pose. Ces analyses ont toujours été effectuées sur des échantillons frais (moins de 24 h après leur synthèse).

Les expérimentations Raman ont été réalisées à l'IC2MP par Nadia Guignard, ingénieure d'étude.

II.2.4. Spectroscopie d'émission optique de plasma couplé par induction (ICP-OES)

La spectroscopie d'émission optique de plasma induit (ICP-OES pour « Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy ») a été utilisée afin de déterminer la teneur métallique des différents échantillons. Pour les analyses ICP-OES, la dissolution d'environ 0,5 mg de la poudre a été réalisée dans un mélange d'acide contenant 2 mL de HNO₃ et 2 mL HCl (37%). Ce mélange poudre/acide a été inséré dans un réacteur puis chauffé aux micro-ondes pendant 30 min. Afin d'assurer une minéralisation et une solubilisation complète des métaux, la puissance des micro-ondes est ajustée en fonction de la nature des poudres analysées. La composition chimique globale du matériau est obtenue après la minéralisation totale de l'échantillon. La quantification des proportions des éléments analysés, présents au sein de l'échantillon est effectuée à l'aide d'un spectromètre Optima 2000 DV, fourni par Perkin Elmer. Les éléments Ti, Fe, Co, Li et Al présents dans certains MXènes et composites ont été quantifiés.

Ces expérimentations ont été réalisées à l'IC2MP par Lilian Eloy, responsable des analyses élémentaires par ICP.

II.2.5. Mesure de la surface spécifique par physisorption d'azote

La surface spécifique des MXènes a été mesurée par physisorption d'azote à l'aide de la méthode mise au point par Brunauer-Emmett-Teller et appelée BET. Cette technique consiste à déterminer la quantité de gaz nécessaire pour former une couche mono-moléculaire d'azote physisorbé à la surface d'un échantillon solide. L'équation BET (II.3) est employée pour le calcul de la surface spécifique des échantillons (S_{BET} en m²/g) en faisant varier la pression relative P/P° entre des valeurs de 0,05 et 0,3 durant le processus d'adsorption. P et P° sont respectivement la pression d'équilibre du gaz adsorbable et la pression de vapeur saturante.

$$\frac{P}{V_{ads}(P^\circ - P)} = \frac{1}{V_{mono}C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1)P}{V_{mono}C_{BET}P^\circ} \quad (II.3)$$

Avec :

- V_{ads} : Le volume de gaz adsorbé par gramme de matériau à pression P
- V_{mono} : Le volume de gaz nécessaire pour former une monocouche de gaz
- C_{BET} : Constante relative à la différence d'enthalpie de formation entre la monocouche et les couches suivantes.

L'évolution de $\frac{P}{V_{ads}(P^0-P)}$ fonction de $\frac{P}{P^0}$ peut être décrite à l'aide d'une fonction affine. La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite permettent de calculer les valeurs de V_{mono} et C_{BET} . La détermination de la surface spécifique est alors possible à l'aide de l'équation (II.4) suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_{mono} \times N_A \times a_m}{m \times V_m} \quad (II.4)$$

Avec :

- S_{BET} : La surface spécifique (m²/g)
- N_A : Constante (nombre d'Avogadro)
- a_m : La surface occupée par une molécule d'azote (0.1627 nm²/molécule d'azote)
- m : La masse de l'échantillon (g)
- V_m : Le volume molaire de N₂ (22 414 cm³/mole)

Les mesures d'adsorption et de désorption d'azote ont été réalisées sur un appareil de type TRISTAR 3000. L'azote a été utilisé à une température de 77 K. Avant toute mesure, les échantillons ont été dégazés à 80 °C pendant 5 h.

II.2.6. Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie de différents échantillons de MXènes et des composites associés a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique basée sur les interactions électrons-matière, permet d'obtenir des images haute résolution de la micro/macrostructure de l'échantillon analysé. Pendant l'analyse, l'échantillon est balayé sous vide par une sonde électronique. Les signaux détectés sont analysés pour reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Des images MEB haute résolution ont été prises sur des échantillons sous forme de poudre, déposés préalablement sur un porte échantillon à l'aide d'une laque au carbone, puis introduit dans la chambre objet du microscope. Cette dernière est mise sous vide avant de commencer les analyses. Un microscope MEB-FEG 7900F de marque JEOL équipé d'un canon à émission de champ a été utilisé. Ce microscope est aussi équipé d'un spectromètre à rayons X de dispersion d'énergie (EDS) de marque Bruker permettant la détermination, à l'aide du logiciel Esprit, de la composition chimique des échantillons mais aussi d'effectuer des cartographies. Lors de l'étude des MXènes à base de Ti (Ti₃C₂T_x) les éléments tels F, Al, Ti, C, Cl et O, ont été quantifiés. Dans ce cas précis, les résultats seront systématiquement normalisés pour chaque élément par rapport à trois atomes de Ti. En raison des incertitudes de mesure liées aux éléments légers, cette technique

de mesure est utilisée seulement pour une étude semi-quantitative permettant de comparer les MXènes les uns par rapport aux autres. La cartographie des éléments a été utilisée dans le cas des composites Co-LDH/ $Ti_3C_2T_x$ afin d'évaluer de manière qualitative la dispersion de la phase active sur le MXène.

Les images MEB présentées dans le chapitre V sur le composite MoS_2/Mo_2CT_x ont été réalisées pendant mon stage à l'université de Drexel. Elles sont obtenues en utilisant un microscope électronique à balayage de type Zeiss Supra 50 VP, Carl Zeiss SMT AG, Obekochen, Allemagne.

II.2.7. Microscope électronique en transmission (MET)

Le microscope électronique en transmission (MET) est utilisé pour réaliser des analyses à l'échelle locale, c'est-à-dire du feuillet dans nos études de la structure et de la chimie des composites synthétisés à bases de MXènes. Ce type d'expérience repose sur l'analyse de différents signaux caractéristiques de l'interaction entre les électrons du faisceau du microscope et l'échantillon. Dans un MET un faisceau d'électrons monocinétique est émis par un canon à électrons. Ces électrons sont accélérés par le potentiel d'une anode puis focalisés sur un échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. En traversant l'échantillon, qui doit être mince (typiquement moins de 50 nm dans notre cas), le faisceau d'électrons subit différents types d'interactions avec ce dernier. Les électrons diffusés élastiquement permettent notamment de fournir des informations morphologiques et structurales de la zone analysée soit par imagerie, soit par diffraction. Les électrons diffusés inélastiquement peuvent fournir des informations chimiques de la zone analysée.

La colonne d'un microscope électronique à transmission est schématisée sur la **Figure II.3**. Elle est constituée d'un canon à électrons, d'un système condenseur permettant de contrôler la convergence du faisceau, d'une lentille objectif permettant la formation de l'image et d'un système de lentilles (intermédiaires, projecteurs) permettant d'assurer l'agrandissement et la projection de l'image sur le détecteur. La colonne doit être maintenue sous vide ($\sim 10^{-5}$ Pa).

Lors de cette thèse, les analyses TEM des échantillons ont été réalisées avec un microscope TEM-FEG (pour « Field Emission Gun ») JEOL 2200FS équipé d'un canon à effet de champ Schottky et fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV. Il est équipé d'un filtre Omega situé entre les lentilles intermédiaires et les lentilles projecteurs. Ce filtre permet de s'affranchir des effets de diffusion inélastique lors de l'acquisition d'images ou de clichés de diffraction. Il joue également un rôle similaire aux spectromètres post-colonne en permettant l'analyse des électrons diffusés

inélastiquement aux énergies caractéristiques des seuils d'excitations des niveaux profonds des éléments présents dans le matériau. Ce type de signal permet l'analyse chimique de l'échantillon.

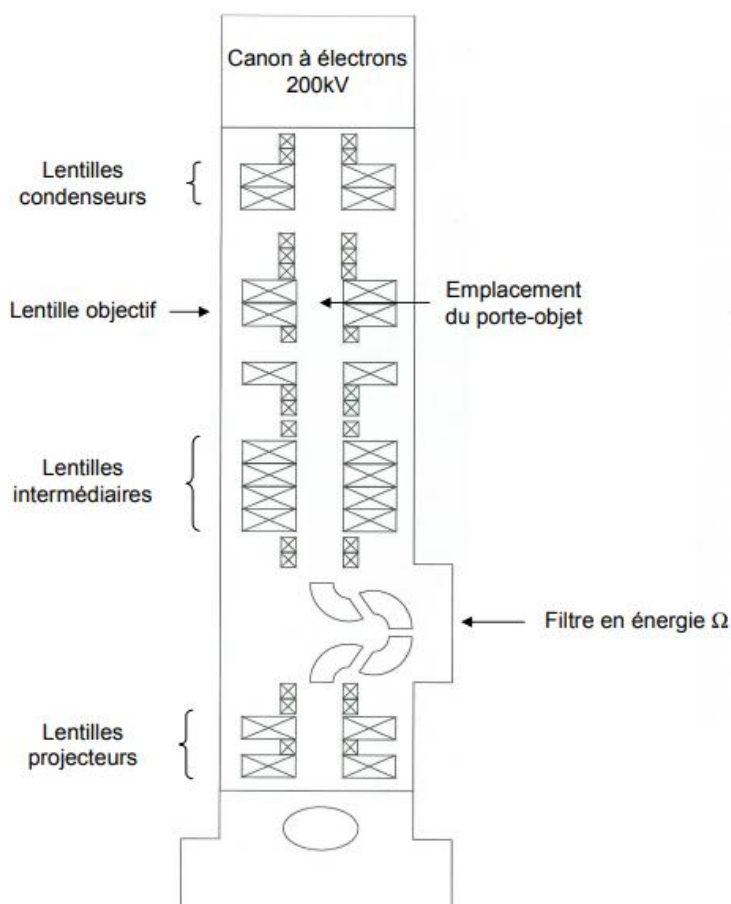


Figure II.3. Schéma d'un microscope électronique à transmission JEOL-2200FS

Les zones observées avec le TEM ont ainsi été analysées par diffraction des électrons filtrée en énergie (EFED pour energy filtered electron diffraction) et par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS pour electron energy loss spectroscopy). La technique de diffraction électronique EFED permet, par l'étude des faisceaux diffractés, d'obtenir des informations sur la structure cristallographique de la zone analysée. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons EELS consiste en l'analyse de la perte d'énergie subie par les électrons du microscope lors de leur traversée de l'échantillon en raison d'interactions inélastiques avec les électrons des éléments constitutifs de l'échantillon.

Préalablement, les échantillons ont été préparés par dispersion de la poudre dans l'eau à l'aide d'un bain à ultrasons réglé à une puissance de 150 W. Une goutte de la suspension est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une mince membrane de carbone. Après séchage du

dépôt à température ambiante, la grille est introduite dans la colonne du microscope pour effectuer les analyses.

Dans le cadre de cette thèse, ces caractérisations ont été effectuées et analysées à l'institut Pprime par Thomas Bylick (doctorant), Vincent Mauchamp (Pr) et Jérôme Pacaud (Pr). Les analyses TEM présentées dans le chapitre V sur le composite $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ ont été quant à elles effectuées par Maxim Sokol (Post-doctorant) à l'université de Drexel, Philadelphie, USA. Ces analyses ont été effectuées par un microscope JEOL JEM2100F fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV. Le même protocole de préparation d'échantillons que celui décrit précédemment a été adopté pour ces analyses.

II.3. Techniques de caractérisations électrochimiques

II.3.1. Préparation et dépôt de l'encre catalytique

L'encre catalytique est préparée en mélangeant 10 mg de la poudre catalytique, 500 μL d'isopropanol ($\geq 99,8\%$, Sigma-Aldrich), 500 μL d'eau ultra-pure et 100 μL de Nafion (5 wt.%, dissous dans les alcools aliphatiques, Sigma-Aldrich). Le mélange est ensuite homogénéisé et dispersé sous ultrasons pendant 10 min. Enfin, 3 μL de la suspension finale sont déposés soigneusement sur un disque de carbone vitreux ayant une surface géométrique de 0,071 cm^2 . Enfin, le dépôt est séché sous une atmosphère inerte d'azote (Air liquide Qualité U) avant d'être testé en tant qu'électrode de travail dans une cellule à trois électrodes.

II.3.2. Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre pyrex à trois électrodes, d'une capacité de 50 mL, volume suffisant pour que la concentration en espèce électroactive reste constante pendant la manipulation. Les différents éléments constituant la cellule sont :

- Une électrode de travail (électrode à disque tournant) où se produit la réaction électrochimique. L'encre catalytique est déposée soigneusement sur un disque en carbone vitreux ayant une surface géométrique de 0,071 cm^2 . Ce disque en carbone vitreux est poli et nettoyé systématiquement avant chaque test électrochimique. Il est poli en présence d'alumine (0,3 μm) et nettoyé à l'acétone puis à l'eau ultra-pure sous ultrasons.
- Une électrode de référence qui est mise en contact avec l'électrolyte grâce à une allonge en verre. Une électrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl) saturée en KCl a été utilisée comme électrode de référence pour toutes les mesures. Son potentiel théorique est égal à

1,02 V vs. ERH à 25 °C et à pH = 14. Cette valeur a été systématiquement vérifiée expérimentalement avant toute mesure.

- Une électrode auxiliaire (contre-électrode) constituée d'une plaque en carbone vitreux ayant une surface de 2 cm² c'est à dire très supérieure à celle de l'électrode de travail (0,071 cm²) afin d'éviter toute limitation du courant mesuré par la réaction se déroulant sur la contre-électrode.
- Un dégazeur (barboteur) dont le capillaire plonge au fond de la cellule. Il permet de faire buller l'azote dans l'électrolyte ou de maintenir un flux gazeux à la surface de l'électrolyte. Cela permet de réaliser les mesures en milieu inerte saturé en azote (N₂ Qualité U, Air Liquide)
- Un bulleur est employé pour l'évacuation du flux gazeux apporté par le dégazeur et il permet aussi de contrôler visuellement le débit de gaz.

Toutes les solutions électrolytiques sont préparées en utilisant de l'eau ultra pure (MilliQ®, Millipore) dont la résistivité, mesurée à 20 °C, est de 18,2 MΩ.cm. Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une solution électrolytique constituée de KOH à la concentration de 1 mol L⁻¹ préalablement désaérée pendant 30 minutes par bullage d'azote de qualité U. Cette solution est préparée à partir de pastilles de KOH (86,5%, VWR).

II.3.3. Électrode à disque tournant (EDT)

Les réactions de dégagement de dihydrogène et de dioxygène ont été étudiées en utilisant une électrode à disque tournant. Cette dernière est constituée d'un embout en Téflon dans lequel une tige de carbone est insérée. Le disque de carbone, constituant l'extrémité de la tige carbonée, a été utilisé pour le dépôt des encres catalytiques. L'embout lui-même est vissé sur une autre partie mobile qui est reliée à un contrôleur de vitesse permettant de faire tourner l'électrode autour de son axe. Au cours de ma thèse, une électrode à disque tournant fourni par la société Orignalys a été utilisée. Les mesures sont réalisées à une vitesse de rotation de l'électrode de 1 600 rpm.

Le transport des espèces électroactives vers l'électrode ou à partir de l'électrode s'effectue par diffusion et par convection. En effet, l'agitation de l'électrolyte en raison de la rotation de l'électrode par rapport à l'électrolyte entraîne l'apparition d'un régime de convection forcée. La **Figure II.4** présente une électrode à disque tournant ainsi que les lignes de courant induites par sa rotation. Du fait de la rotation, l'électrolyte arrivant au voisinage de la surface est expulsé du centre vers la périphérie de l'électrode. Cela crée une aspiration de l'écoulement, perpendiculaire à la surface de l'électrode.

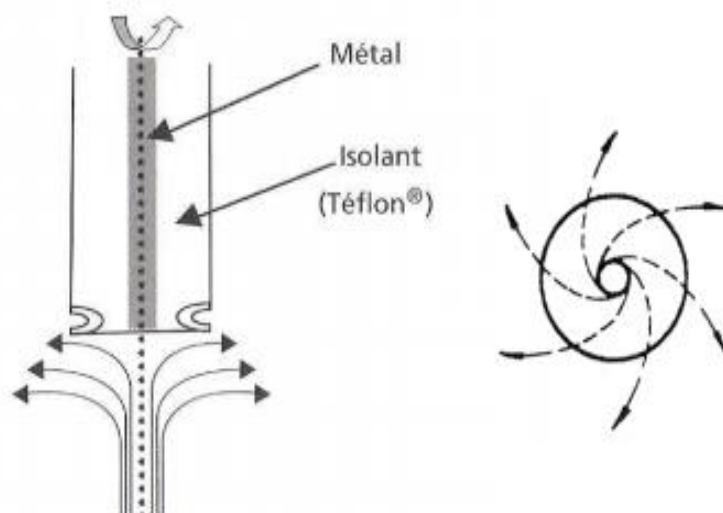


Figure II.4. Schéma d'une électrode à disque tournant et des lignes de courant induites par la rotation.

II.3.4. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel est une méthode électrochimique qui permet d'étudier les phénomènes intervenants à l'interface électrode-électrolyte sous l'effet du potentiel d'électrode appliqué. Une variation linéaire de potentiel entre deux bornes bien définies est imposée à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Suite à cette perturbation, un courant traverse le circuit électrique constitué de l'électrode de travail et de la contre électrode. L'électrode de référence n'est traversée par aucun courant lors de la mesure. Son potentiel reste inchangé pendant les mesures électrochimiques. Les courbes intensité-potential sont appelées voltammogrammes. La forme du voltammogramme dépend du choix des bornes, de la vitesse de variation du potentiel (vitesse de balayage) et des phénomènes intervenant à la surface de l'électrode de travail. La voltammétrie est dite cyclique lorsqu'elle comprend une inversion du sens de balayage pour un potentiel en un temps donné.

Sur un voltammogramme, des zones faradiques et non faradiques (capacitives) peuvent être observées. Les courants capacitifs sont liés la formation de la double couche électrochimique tandis que les courants faradiques sont liés aux réactions d'oxydo-réduction. Par convention, les réactions d'oxydation et de réduction sont caractérisées respectivement par l'apparition de courants anodiques (courants positifs) et cathodiques (courants négatifs).

Les voltammogrammes obtenus au cours de cette thèse sont enregistrés dans une gamme de potentiel comprise entre 0,1 et 1,5 V vs. ERH à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 50 mV.s^{-1} . Les mesures sont réalisées à l'aide d'un potentiostat Autolab (PGSTAT-302N) dans

un milieu électrolytique alcalin ($1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KOH}$) saturé en diazote pendant 30 minutes avant toute mesure.

II.3.5. Polarisation linéaire

La technique de polarisation linéaire d'une électrode de travail est très similaire à la voltammétrie cyclique. Elle consiste néanmoins à faire varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail entre deux bornes dans un sens unique. Elle est utilisée au cours de cette thèse pour évaluer les performances catalytiques des matériaux étudiés vis-à-vis des réactions de dégagement de dihydrogène et de dégagement de dioxygène.

Pour caractériser l'activité des matériaux vis-à-vis des réactions de dégagement de dihydrogène et de dégagement de dioxygène, la courbe de polarisation linéaire est enregistrée respectivement entre 0,4 et -0,6 *vs.* ERH et entre 0 et 1,9 V *vs.* ERH. Les mesures ont été réalisées en milieu électrolytique alcalin ($1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KOH}$) saturé en diazote, avec une vitesse de variation de potentiel de 5 mV s^{-1} . La vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant est fixée à 1 600 tours / min afin d'éliminer les bulles de gaz formées sur la surface de l'électrode au cours du processus réactionnel.

II.3.6. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une technique électrochimique qui consiste à imposer une densité de courant fixe afin de suivre et d'enregistrer la variation du potentiel d'électrode en fonction du temps. Elle a été utilisée dans le cadre de ce travail pour évaluer la stabilité électrochimique des catalyseurs en cellule à trois électrodes.

Pour évaluer la stabilité des catalyseurs synthétisés, des densités de courant respectives de -10 mA / cm^2 (réaction de dégagement de dihydrogène) et de $+10 \text{ mA / cm}^2$ (réaction de dégagement de dioxygène) ont été imposées à l'électrode de travail. Les mesures ont été réalisées en milieu électrolytique alcalin ($1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KOH}$) saturé en diazote.

Pour réaliser ces expériences, une mousse de nickel (Goodfellow) a été utilisée comme électrode de travail. Elle est préalablement nettoyée par immersion dans une solution d'acide chlorhydrique à la concentration 6 mol.L^{-1} afin d'éliminer les oxydes de nickel présents en surface. Puis, elle est imprégnée avec l'encre catalytique et ensuite séchée à température ambiante sous flux d'azote. L'encre catalytique est préparée selon le protocole décrit précédemment. La masse de catalyseur déposée est vérifiée par pesée.

II.3.7. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique qui permet d'analyser un processus électrochimique se déroulant à l'interface électrolyte/électrode. Le principe est d'appliquer une perturbation électrique sinusoïdale de très faible amplitude au système. Dans le cadre de cette étude, une perturbation en potentiel a été systématiquement appliquée. Il est ainsi possible d'obtenir une réponse en courant. Généralement, les mesures d'impédance sont réalisées sur une large bande de fréquence.

Une perturbation en potentiel de la forme $V(\omega) = V_0 \exp(j\omega t)$ (II.5) est appliquée

$\omega = 2 * \pi * f$ représente la pulsation et V_0 représente le potentiel d'équilibre.

Une réponse en courant sinusoïdale déphasée peut alors être mesurée. Cette réponse prend la forme :

$$I(\omega) = I_0 \exp(j\omega t + \varphi) \text{ avec } \varphi \text{ est le déphasage courant/tension.} \quad (\text{II.6})$$

L'impédance électrochimique correspond alors au rapport du signal d'entrée sur le signal de sortie:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0}{I_0} e^{j\varphi} = |Z(\omega)| e^{j\varphi} = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (\text{II.7})$$

$|Z(\omega)|$ désigne le module de l'impédance. Z' et Z'' sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance.

Lors de ces travaux de thèse, les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique sont réalisées pour déterminer la résistance de la cellule. La valeur de cette dernière permet d'appliquer une correction de chute ohmique à toutes les courbes de polarisations enregistrées. Ces mesures sont effectuées en imposant une perturbation sinusoïdale d'une amplitude de 10 mV autour d'une valeur de potentiel appartenant à la zone capacitive. La gamme de fréquence utilisée est comprise entre 0,1 Hz et 10 MHz.

Les résultats expérimentaux (diagrammes de Bode et de Nyquist) sont traités par le logiciel Zview. L'interprétation se fait par modélisation de la réponse de l'électrode à l'aide d'un circuit électrique équivalent.

Chapitre III: Études fondamentales des propriétés physico-chimiques du MXène $Ti_3C_2T_x$

III.1. Démarche scientifique

Bien que l'étude des MXènes soit en croissance exponentielle depuis leur découverte, leur chimie n'est pas totalement maîtrisée et la caractérisation de ces objets complexes nécessite encore des avancées importantes.

En particulier, leur caractère hydrophile et leur surface chargée négativement favorise l'insertion de cations et de molécules d'eau entre les feuillets, propriété très étudiée pour des applications dans le stockage d'énergie ou encore le traitement de l'eau [83,87,105]. Le matériau se comporte alors totalement comme une argile, on parle alors de « conductive clay » [55]. Néanmoins, cette capacité complexifie l'interprétation des données de diffraction en particulier par la modification de l'espacement interfeuille et donc du paramètre de maille c . Par exemple, il a été mis en évidence par Ghidui et al. [88] que la quantité d'eau présente entre les feuillets (et donc le paramètre de maille c) dépend fortement de l'humidité relative et de la nature des cations présents. En effet, l'augmentation de l'humidité relative (HR) de 0 % à 95 % entraîne une expansion discontinue de la structure cristalline dans la direction normale au plan basal et donc de c . Dans le cas de $Ti_3C_2T_x$ dans lequel des ions Li^+ ont été insérés, une valeur du paramètre de maille c d'environ 25 Å est mesurée à 0 % HR correspondant à l'insertion d'une couche de molécules d'eau entre feuillets (1W) tandis qu'une valeur de c d'approximativement 32 Å est mesurée à 95 % HR, attribuée à la présence de deux couches de molécules d'eau (2W). Néanmoins, dans ces études, la présence d'une hétérogénéité d'hydratation résultante de la coexistence de différents états d'hydratation (1W et 2W, distribués aléatoirement ou partiellement ordonnés) dans une même structure à une valeur de RH donnée n'est pas discutée. Ce phénomène, appelé interstratification, et fréquemment rencontré dans les argiles [90,212], peut fortement influencer les données de diffraction obtenues et complexifier leur interprétation. Il peut aussi engendrer des phénomènes de ségrégation, c'est à dire l'enchaînement de couches ayant le même état d'hydratation.

Une meilleure compréhension de ce phénomène dans les MXènes est donc souhaitable car il peut influencer fortement sur les propriétés physiques. En effet, ce phénomène d'interstratification ne dépend pas seulement de l'humidité relative mais aussi de la nature des groupements terminaux à

la surface et des cations insérés ou encore de la microstructure voire des défauts structuraux et d'empilement.

C'est dans ce cadre que nous avons menés la première étude présentée dans ce chapitre. Pour cela, une collaboration a été mise en place avec Eric Ferrage de l'IC2MP et des chercheurs de l'ISTerre de Grenoble, tous spécialistes des argiles et de la modélisation des données de diffraction de rayons X impliquant les phénomènes d'interstratification. Pour cette étude, le MXène $Ti_3C_2T_x$, saturé en ions Li^+ , permettant ainsi d'obtenir un état de cristallisation élevé, a été préparé selon le protocole développé par Ghidui et al. [88] puis déposé, après la formation d'une suspension colloïdale, sur le porte-échantillon de DRX afin d'orienter totalement les feuilletts du MXène. L'évolution des diffractogrammes du MXène en fonction de l'humidité relative a alors été explorée puis les données ont été modélisées par E. Ferrage pour déterminer les structures interstratifiées et le ratio $1W/2W$ en fonction de l'humidité relative. En parallèle, avec l'aide de Simon Hurand de l'institut Pprime, la résistance électrique du MXène a été mesurée et une corrélation entre le ratio $1W/2W$, induit par l'hétérogénéité d'hydratation dans le matériau, et la résistance électrique a été observée, mettant en évidence que ce MXène pouvait être envisagé comme matériau pour application dans un capteur d'humidité. Au-delà de mettre en évidence l'effet des phénomènes d'interstratification sur une propriété physique, dans le cas présent la résistance électrique, l'objectif de ce travail est aussi de servir de guide pour la communauté des MXènes afin de mieux interpréter les diffractogrammes expérimentaux obtenus sur ces derniers. Elle nous a aussi permis de mieux comprendre les données DRX obtenues avec les matériaux de la seconde étude de ce chapitre (voir ci-dessous). Cette étude est décrite dans le premier article de ce chapitre (partie III.2)

La seconde étude de ce chapitre porte sur l'influence des conditions de synthèse de $Ti_3C_2T_x$ sur ses propriétés de surface. En effet, comme indiqué dans le chapitre bibliographique de cette thèse, plusieurs milieux exfoliants ont été explorés pour obtenir les MXènes à partir des phases MAX. Néanmoins, des études systématiques sur l'influence de ces milieux sur un lot de phase MAX donné sont rares. De plus, il est difficile de comparer les différentes études de la littérature compte-tenu du fait que les lots de phases MAX initiales, pourtant de composition identique, ne possèdent pas systématiquement les mêmes caractéristiques (cristallinité, taille des grains, méthode de synthèse, etc...) conduisant à des conditions d'exfoliation souvent très différentes (température, durée, concentration des réactifs). Pourtant, il est clair que les conditions de synthèse peuvent jouer sur de nombreuses caractéristiques du MXène telles que la nature des groupements

terminaux, la sensibilité à l'oxydation, les propriétés hydrophiles, la délamination, la taille et les défauts structuraux des feuillets du $Ti_3C_2T_x$. Chacun de ces aspects peut jouer un rôle majeur sur les propriétés du MXène et donc sur les applications envisageables. Il est donc primordial d'étudier l'influence de différents milieux sur une même phase MAX pour envisager la possibilité d'adapter les propriétés du matériau vers une application donnée. C'est dans ce contexte que nous avons étudié l'influence de 3 milieux exfoliants (HF, mélange LiF/HCl et FeF_3/HCl) sur un même lot de phase MAX Ti_3AlC_2 sur les propriétés de surface de $Ti_3C_2T_x$, le MXène le plus étudié jusqu'ici. Le choix de ces trois milieux exfoliants repose sur leurs capacités à fournir des MXènes ayant des différences significatives en termes de chimie de surface et de microstructure. Une combinaison de plusieurs techniques de caractérisation a alors été utilisée pour déterminer les compositions et les propriétés de surface de ces matériaux : DRX, Raman, XPS, TEM-EELS, MEB, ICP-OES, adsorption d'azote. La réaction de dégagement de dihydrogène a été aussi utilisée dans cette étude comme réaction sonde pour caractériser les propriétés de surface et proposer des corrélations avec les autres méthodes de caractérisation.

Les objectifs de cette étude présentée dans la partie III.3 de ce chapitre sont triples :

- Mettre en évidence la possibilité de faire varier considérablement les propriétés d'un MXène en jouant simplement sur le milieu exfoliant, offrant ainsi une option complémentaire à celle consistant à jouer sur la composition de la phase MAX initiale. Ainsi cette étude peut servir de guide sur le choix des conditions de synthèse en fonction de l'application visée.
- Étudier l'influence des conditions de synthèse de $Ti_3C_2T_x$ sur l'activité de ce matériau vis-à-vis de la réaction HER, un des objectifs majeurs de ce travail de thèse.
- Utiliser les modifications engendrées par la voie de synthèse pour mieux interpréter les données expérimentales en DRX, XPS et Raman sur le MXène $Ti_3C_2T_x$ et faire le lien avec certaines données théoriques de la littérature. Mieux comprendre les signaux expérimentaux de ces différentes techniques va au-delà de l'étude de cette thèse et pourrait servir plus globalement à la communauté des MXènes.

III.2. Hétérogénéité d'hydratation du MXène $Ti_3C_2T_x$: un processus d'interstratification avec des implications majeures sur les propriétés physiques

Cette partie du travail a fait l'objet de la publication suivante : *Chemistry of Materials* **31**, **2**, 454-461 (2019). La partie expérimentale de l'article publié a été retirée et placée dans le chapitre II de ce manuscrit de thèse. Le protocole de mesure de la résistance électrique ainsi que la description de la modélisation des données de DRX sont placés dans l'annexe 1 de ce manuscrit (page 156). Cette annexe correspond au « supplementary information » que l'on soumet très fréquemment avec un article scientifique.

Hydration of $Ti_3C_2T_x$ MXene: an interstratification process with major implications on physical properties

S. Célérier,^{*,†} S. Hurand,[‡] C. Garnero,^{†,‡} S. Morisset,[†] **M. Benchakar**,[†] A. Habrioux,[†] P. Chartier,[‡] V. Mauchamp,[‡] N. Findling,[§] B. Lanson,[§] E. Ferrage^{*,†}

[†] Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, CNRS, F-86073 Poitiers, France

[‡] Institut Pprime, UPR 3346 CNRS, Université de Poitiers, ISAE-ENSMA, BP 30179, 86962 Futuroscope-Chasseneuil Cedex, France

[§] Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, IFSTTAR, ISTerre, F-38000 Grenoble, France

Abstract: The MXenes, among which $Ti_3C_2T_x$ is the most studied, are a large family of 2D materials with proven potential in a variety of application fields (e.g., energy storage and conversion, water purification, electromagnetic interference shielding, humidity sensor, etc). For most of these applications, MXenes properties depend, at least partly, on their water sorption ability and on the induced structural swelling, which is commonly considered a stepwise process, like in clay-like materials. In the present study, we rather evidence the systematic coexistence of different hydrates in MXene interstratified crystals. Hydration heterogeneity and related structure disorder are described from the quantitative analysis of X-ray diffraction data. This specific methodological approach allows disentangling the complex interstratification and rationalizing the prediction of MXene electrical properties. The widespread use of this approach paves the way for a systematic and thorough determination of MXene structure, including order-disorder, and

thus for grasping the influence of structural disorder (hydration heterogeneity) on a large number of MXene physical properties (e. g. optical transparency, capacitance). Deciphering this complex structural disorder is also essential in the design of new MXene-based materials for a variety of applications (supercapacitors, batteries, water treatment...).

III.2.1. Introduction

Two-dimensional (2D) materials, defined as crystals with very high aspect ratios and a thickness limited to a few atomic layers, have attracted extensive attention due to their promising practical applications and fundamental values with enhanced or new properties as compared to their bulk counterparts [213]. Since the discovery of graphene [214], other 2D materials, such as hexagonal boron nitrides, transition metal dichalcogenides, metal oxides and hydroxides have thus been extensively investigated [213]. In this constellation of 2D materials, MXenes form a new attractive family [51,55]. These materials consist in $M_{n+1}X_n$ octahedral layers ($n = 1$ to 3) which are obtained by the exfoliation of the A element from $M_{n+1}AX_n$ precursors, a family of 70+ known ternary carbides and nitrides, the so-called MAX phases (M = transition metal, A: group III-A or IV-A elements, X: C and/or N) [215]. The exfoliation results in the surface passivation of the $M_{n+1}X_n$ layers with different T terminal groups (OH, F, O...) which significantly modify their properties [51,58]. The wide range of possible substitutions in the M, X (core), and T (surface) sites leads to a large family of 2D $M_{n+1}X_nT_x$ materials with tunable properties opening an immense and largely unexplored field of potential applications. Although discovered recently [44], the interest for MXenes and MXene-based composites is growing rapidly due to their outstanding properties with very promising perspectives in domains such as electromagnetic interference shielding [114], supercapacitors [55], batteries [100], catalysis [109], photocatalysis [118], hydrogen storage [216], biosensors [122], transparent conductive films [217], electromechanical actuators [218], or separation and purification [59,123]. The properties and potential applications of these materials have been recently reviewed [51,100,219–221].

Contrary to hydrophobic graphene, $Ti_3C_2T_x$ MXenes have a macroscopic hydrophilic behavior close to that of clay materials depending on the etching agent used [55,88]. Indeed, water and cations, stabilized by the negative charge of the surface groups, can be intercalated between the MXene layers. The resulting layered structure induces on the experimental X-ray diffraction (XRD) patterns of oriented powders the presence of intense $00l$ reflections, as for clay materials [222]. As highlighted by Ghidui et al. [88], a discontinuous structural expansion in the direction normal to the basal planes is observed with increasing relative humidity (RH), as reported for clays [223,224]. Expansion, or swelling, is due to the intercalation of one and two planes of water

molecules at low RH and high RH conditions as described on **Figure III.1** (Li^+ is displayed as inserted cation) and associated to monohydrated (1W) or bihydrated (2W) states of the crystal structure, respectively. This simplified description overlooks, however, the presence of hydration heterogeneities resulting from the coexistence of layers with different hydration states within the same crystals, especially in the transition domain between two “homogeneous” hydration states.

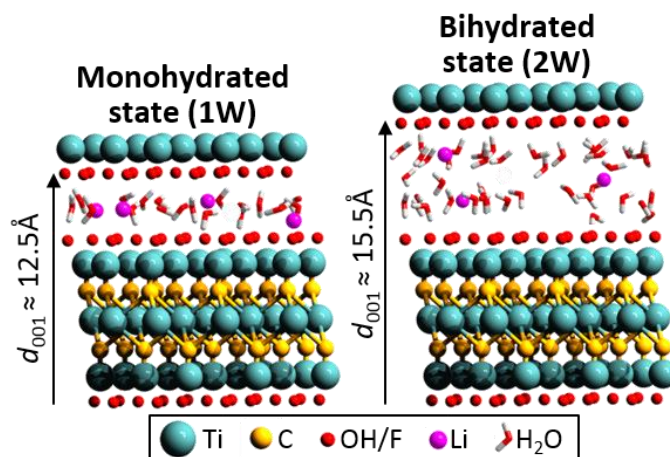


Figure III.1. Structure models for monohydrated (1W) and bihydrated (2W) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene layers and respective typical d_{001} values (considering a one-layer unit cell).

Accounting for the crystalline disorder in MXene resulting from hydration heterogeneity is key however to numerous applications where MXene hydration can control the overall properties of the material, such as sorption efficiency [88], insertion ability [225], permeability [123], conductivity [226], capacitance [55,226,227], ionic transport [221], electrochemical [59,227], elastic [221], and optical properties [228]. In the present study, a thorough description of the hydration of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, by far the most studied MXene to date, is proposed based on the detailed modeling of XRD data as a function of RH. The selected intercalated cation is Li^+ since this ion is spontaneously intercalated between Ti_3C_2 layers during the synthesis of the clay-like MXene developed by Ghidui et al. [55]. and is well-adapted to study the ion-exchange and cation solvation in Ti_3C_2 [88]. Influence of hydration heterogeneity on the resistivity response is then substantiated, in an effort to illustrate the need for a quantitative description of hydration to quantify its effect on MXene properties.

III.2.2. Results and discussion

Emphasis on structural rearrangement under various humidity. XRD experiments under different RH conditions were performed on oriented MXene films prepared on glass slides from the initial $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ powder (XRD characterization of the powder is shown in **Figure A1.1** in the

annex 1) to enhance $00l$ reflection intensity. Experimental XRD patterns reported in **Figure III.2** display a shift of the main diffraction peak from ~ 15.9 to ~ 12.4 Å when decreasing RH. Considering a unit cell composed by one Ti_3C_2 layer and an interlayer space, these two peaks correspond to the $00l$ reflection of 2W and 1W MXene, respectively (**Figure III.1**) [88]. The transition between the two hydration states occurring over the 60-45% RH range (**Figure III.2**), consistent with the results of Ghidui et al. [88], is commonly associated to an abrupt transition of interlayer water filling. Some amounts of 1W layers are present even at high RH conditions, however, as shown by the shoulder at ~ 12 Å visible even on the XRD pattern recorded at 95% RH (**Figure III.2**). This diffraction feature is consistent with XRD data of Ghidui et al. [88] on Li-based MXene and pleads for a complex evolution of MXene hydration with RH and for the coexistence of 1W and 2W layers over an extended RH range.

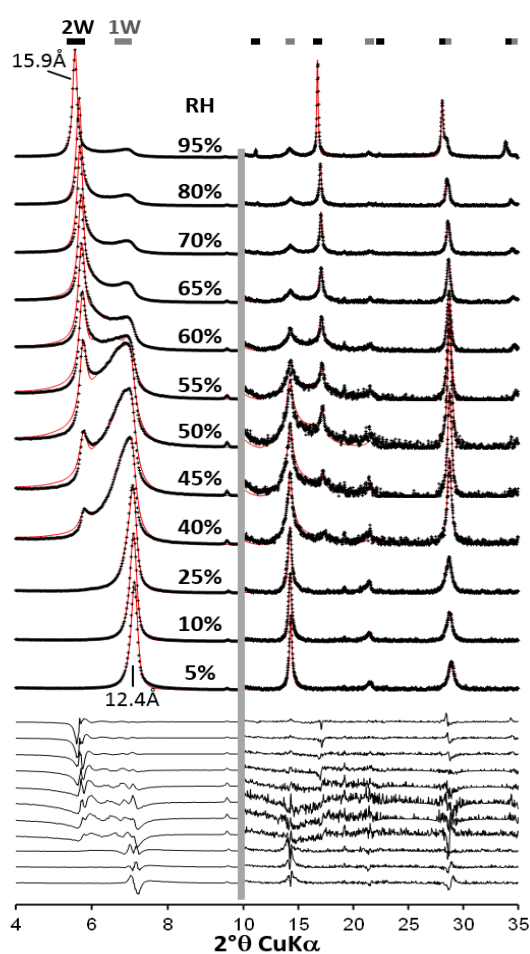


Figure III.2. Comparison between experimental (black crosses) and calculated (red lines) intensities of $00l$ reflections for Li-saturated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene as a function of relative humidity (RH). Difference plots are shown at the bottom of the figure. The vertical gray bar indicates a modified intensity scale factor ($\times 30$) for the high-angle region of the patterns. At the top of the figure, solid black and gray boxes indicate typical positions for $00l$ reflections of periodic 2W and 1W MXenes, respectively.

Hydration heterogeneity and related order/disorder in MXene samples can be probed through the analysis of peak positions and profiles of the entire series of $00l$ reflections. For example, the $00l$ reflections related to 1W and 2W contributions both shift in position indicating for a given hydration state a gradual decrease of the layer-to-layer distance, and hence of the water content, with decreasing RH (**Figure III.2**). Over the 55-40 RH range, the $00l$ reflection associated to 1W layers is significantly broadened and shows a marked asymmetry on its low-angle side. An increased intensity of a diffuse asymmetric background is also visible over the 13-18° 2θ angular range, in between the positions typical for periodic 2W and 1W MXenes. The variations in peak positions and widths for $00l$ reflections between that typically expected for periodic 2W and 1W MXenes indicate the presence of interstratified structures, that is the coexistence of different hydration states within the same crystals, as commonly reported for hydrated swelling clay minerals [212].

Quantitative description of such interstratified structures, or mixed layers, implies the use of specific XRD routines with an explicit description of crystals composed of layers having different layer-to-layer distances, compositions, and/or structures. Diffracted intensity for such mixed layers can be calculated based on the matrix formalism [229]:

$$I = N \text{Spur}[V][W] + 2 \text{Re} \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \text{Spur}[V][W][Q]^n \quad (\text{III.1})$$

where N is the number of layers in a given crystal, $[V]$ is a matrix containing the products of the structure factor amplitudes $F_i^* F_j$ of the i^{th} and j^{th} layer types, depending on the amount and nature of elements present in the unit cells; $[W]$ is the diagonal matrix with occurrence probabilities for single layers, layer pairs, triplets, and so on, depending on the order parameter defined by the Reichweite parameter R ; [230] $[Q]$ is a square matrix with the products of the junction probabilities and of the associated phase term; Re is the real part of the complex; and Spur is the trace of the matrix, i.e., the sum of its diagonal elements. The order of the matrices $[V]$, $[W]$, and $[Q]$ depends on the number of layer types in the mixed layers and on the Reichweite parameter R , a parameter that describes how many of its neighbors will influence the presence of a given layer.

Calculation of diffraction effects for mixed layers with two layer types (here 1W and 2W layers) and for Reichweite parameter $R = 1$ (the presence of a given layer is only influenced by the nature of its nearest neighbor) requires describing the stacking sequences of the different layer types. For this purpose it is necessary to determine the relative proportions of 1W and 2W layers (i.e., W_{1W} and W_{2W}) and junction probability parameters. These probability parameters, based on Markovian statistics and usually denoted P_{ij} [229], account for the probability of finding a layer type (j) after

a given layer type (*i*) (P_{1W-1W} , P_{1W-2W} , P_{2W-1W} , and P_{2W-2W} in the present case). Accordingly, 6 parameters (W_{1W} , W_{2W} , P_{1W-1W} , P_{1W-2W} , P_{2W-1W} and P_{2W-2W}) are required to calculate the diffracted intensities for such two-component mixed layers. These parameters are connected by the following relations:

$$W_{1W} + W_{2W} = 1 \quad (\text{III.2})$$

$$P_{1W-1W} + P_{1W-2W} = 1 \text{ and } P_{2W-1W} + P_{2W-2W} = 1 \quad (\text{III.3})$$

$$W_{1W}P_{1W-2W} = W_{2W}P_{2W-1W} \quad (\text{III.4})$$

Using these relations, plotting P_{1W-1W} as a function of W_{1W} allows describing the whole range of possible stacking sequences for a two-component mixed layer with $R = 1$ (**Figure III.3**) [231]. Irrespective of W_{1W} , the line $P_{1W-1W} = 1$ corresponds to the physical mixture of periodic 1W and 2W crystals, 1W and 2W layers being present in different crystals. On the other hand, when $P_{2W-2W} = 0$ for $W_{1W} > W_{2W}$ there is no possibility of finding pairs of the minor layer type (2W in this case) in the crystals. This corresponds to the so-called maximum possible degree of ordering (MPDO) for $R = 1$, which defines the relation $P_{1W-1W} = (2 \times W_{1W} - 1) / W_{1W}$ ($W_{1W} > W_{2W}$) according to relations III.2-4. The specific point of this curve defined by $W_{1W} = 0.5$ and $P_{1W-1W} = 0$ corresponds to the regular and systematic alternation of 1W and 2W layers in all crystals. The last typical category of mixed layers is defined by the relation $P_{1W-1W} = W_{1W}$ and corresponds to the random interstratification of 1W and 2W layers in the crystals. In this case, the probability to find a layer does not depend on the nature of the previous one ($R = 0$), but only on its relative abundance. **Figure III.3** shows XRD patterns calculated for these three categories of mixed layers (i.e., physical mixture, random and MPDO interstratification) assuming identical proportions of 1W and 2W layers (1:1 ratio). For the physical mixture case (**Figure III.3A**), the resulting XRD pattern corresponds to the sum of the 00l reflection series of both 1W and 2W periodic structures. Note that despite their equal abundances, the relative intensities of the 001 reflection significantly differs for 1W and 2W layers due to the intensity distribution of their respective structure factors. In the case of random interstratification (**Figure III.3B**), the calculated diffraction pattern displays peaks in positions intermediate between those expected for periodic 1W and 2W structures. In addition, peak breadth depends not only on the size of coherent scattering domains but increases also with the distance between neighboring 00l reflections corresponding to periodic 1W and 2W structures [232]. This results, for example, in a significant broadening of the diffraction bands at ~ 6.3 and $\sim 15.3^\circ 2\theta$ whereas the band at $\sim 28.8^\circ 2\theta$ remains sharp. For MPDO interstratification (**Figure III.3C**), the calculated XRD pattern exhibits a rational series of reflections corresponding to a 1W-2W super-cell. Those three examples illustrate the major influence of order/disorder on

XRD patterns for a unique mixed-layer composition (i.e., $W_{1W} = 0.5$). Moreover, this presentation is limited to typical cases but intermediate cases such as partial segregation or partial ordering can also lead to significant variations of 00l reflection profiles.

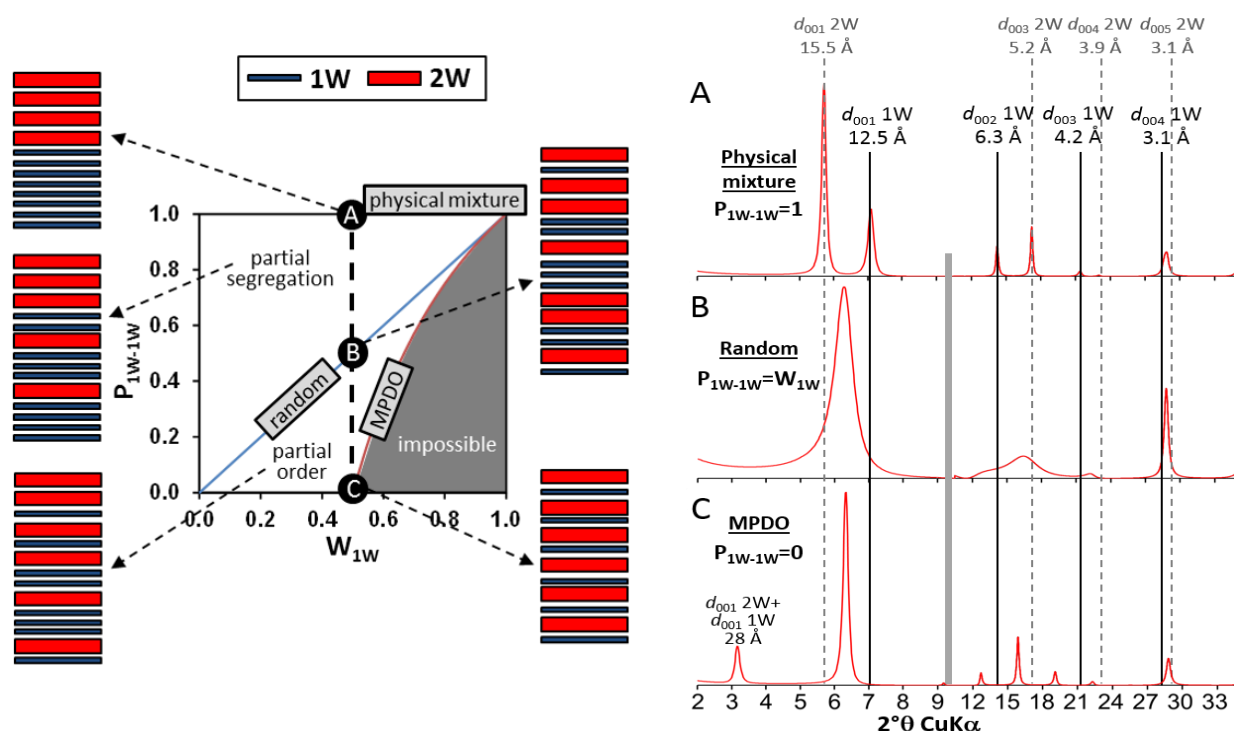


Figure III.3. (Top) Junction probability diagram for $R = 1$ mixed layers composed of 1W and 2W MXene layers (adapted from Bethke et al. [231]). W_{1W} and P_{1W-1W} stand for the relative proportion of 1W layers and the probability of finding two successive 1W layers, respectively. Mixed layers corresponding to physical mixture, random interstratification (i.e., $R = 0$), or maximum possible degree of ordering (MPDO) as well as partial segregation or partial ordering are shown with typical examples of layer stacking sequences. (Bottom) Calculated XRD patterns of mixed layers with equal proportions of 1W and 2W layers ($W_{1W} = 0.5$) and different P_{1W-1W} parameters. A: physical mixture ($P_{1W-1W} = 1$). B: random interstratification ($P_{1W-1W} = W_{1W} = 0.5$). C: maximum possible degree of ordering (MPDO – $P_{1W-1W} = 0$). The vertical gray bar indicates a modified intensity scale factor ($\times 20$) for the high-angle region of the patterns. The vertical dashed gray lines and solid black lines indicate theoretical positions for 00l reflections of periodic 2W and 1W MXenes, respectively.

Comparison between experimental and calculated XRD patterns taking into account hydration heterogeneity is shown in **Figure III.2**, details on the fitting strategy being reported in Supporting Information [212]. Briefly, one periodic sequence of layer (1W or 2W) is used first to reproduce as much as possible of the data. If necessary, mixed layers containing 1W and 2W layers are added to the calculated profile. Up to four randomly interstratified mixed layers (each with different proportions 1W and 2W layers) were necessary to reproduce some of the experimental patterns

owing to hydration heterogeneity leading to complex diffraction maxima with broad and asymmetric maxima. The use of several mixed layers to fit XRD data does not imply the actual presence of different populations of particles in the sample but rather indicates that hydration heterogeneities are not randomly distributed within MXene crystallites. Note that an additional reflection at $\sim 9 \text{ \AA}$ with stable absolute intensity through the entire range of RH and assigned to marginal amounts of original MAX crystallites was not considered in the modeling exercise. Results of the fitting procedure are reported in **Figure III.4**. Evolution of the relative abundance of 1W and 2W layers with RH (**Figure III.4A**) evidences that hydration heterogeneity is almost systematic along the water vapor desorption isotherm. Indeed, interstratification seems to be the rule for MXene crystal-structure over the 10-95% RH range, with a smooth evolution and a noticeable amount of 1W layers present even at high RH values with 30% of 1W layers at RH = 95% (**Figure III.4A**), consistent with the visible shoulder at $\sim 12 \text{ \AA}$. This smooth evolution of layer proportions appears as contradictory to the abrupt transition between the two hydration states hypothesized from the evolution of 001 reflection position (**Figure III.2** and Ghidui et al. [88]). However, the position of the 001 reflection is only apparent and depends on many factors, including the size of coherent scattering domains [229] and interstratification (**Figure III.3**). Both effects lead to a shift of the experimental position of the 001 reflection from the layer-to-layer distance expected for a periodic structure.

Based on structure models obtained from the fit of XRD patterns, an actual mean value for layer-to-layer distance can be calculated as a weighted average of the layer-to-layer distances corresponding to 1W and 2W (**Table A1.1** in the annex 1). When compared to experimental positions of the most intense 001 reflection (**Figure III.4B** in gray), the actual mean layer-to-layer distance (**Figure III.4B** in black) significantly differs for most RH values. This finding shows again the smooth overall structure evolution of hydration process of MXene interlayers, far from the expected abrupt 1W-2W transition when considering only the most intense 001 reflection as reported **Figure III.4B** in gray. The discrepancy between the actual mean layer-to-layer distance and the position of the most intense 001 reflection is maximum over RH corresponding to the transition between two “homogeneous” hydration states (40-60%RH). Over this RH range, XRD patterns exhibit a clear doublet, indicative of specific order-disorder in the distribution of the different layer types.

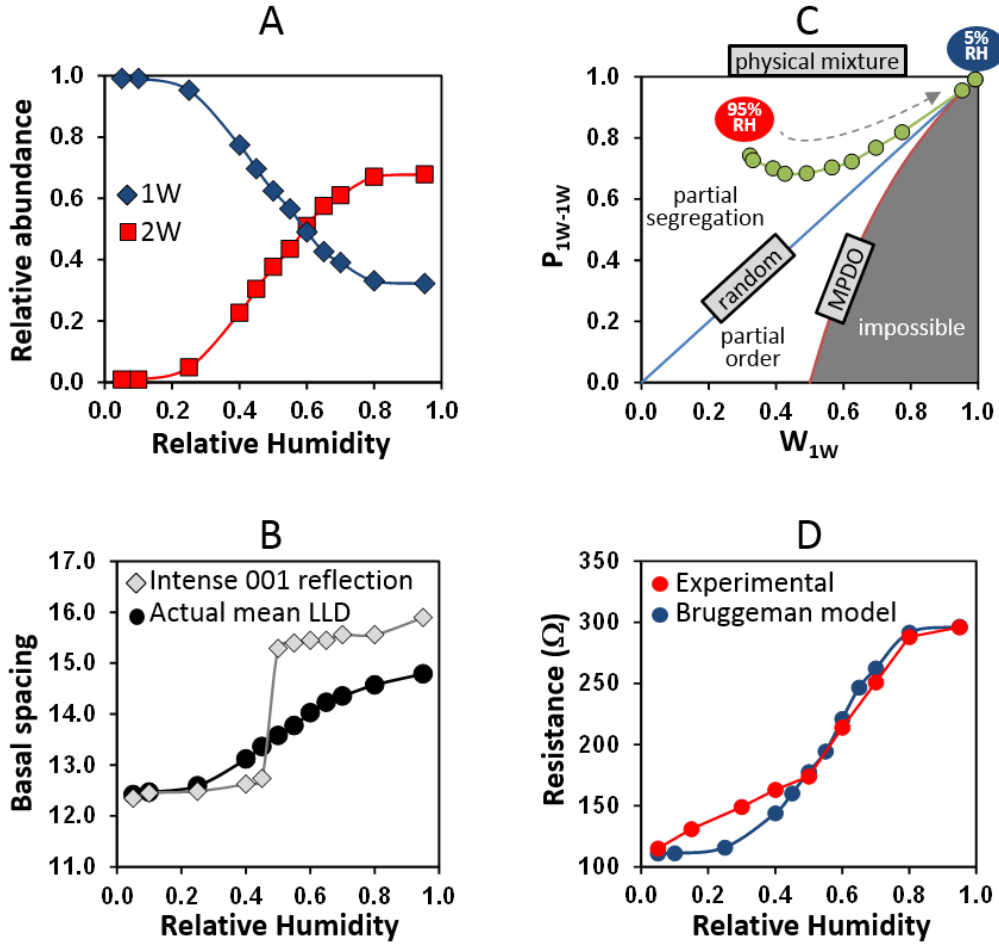


Figure III.4. Evolution of MXene hydration along the water vapor desorption isotherm. A: Evolution of the relative proportions of 1W and 2W layers (summing up all mixed layers). B: Comparison between the weighted average actual mean layer-to-layer distance and the experimental position of the most intense 001 reflection. C: Projection of the structural disorder of MXene in the junction probability diagram for $R = 1$ mixed layers (adapted from Bethke et al. [231]). D: Comparison between measured and computed resistances using Bruggeman model.

Additional information on the nature of the crystal-structure disorder can be obtained by recasting refined structure models on the junction probability diagram for $R = 1$ mixed layers (**Figure III.4C**) [231]. For a combination of randomly interstratified mixed layers, the parameters W_{1W} and P_{1W-1W} can be computed as (**Table A1.1** in the annex 1):

$$W_{1W} = \sum_{i=1}^n [Ab. MLS^i \times (W_{1W}^i)] \quad (III.5)$$

and

$$P_{1W-1W} = \sum_{i=1}^n [Ab. MLS^i \times (W_{1W}^i)^2] / \sum_{i=1}^n [Ab. MLS^i \times (W_{1W}^i)] \quad (III.6)$$

where n stands for the number of mixed layers used to reproduce XRD data (from 2 to 4 depending on the RH value, see **Table A1.1**), $Ab.MLS^i$ being the relative proportion of the i^{th} mixed layer and W_{1W}^i its 1W content. According to **Figure III.4C**, all models systematically correspond to partial segregation, i.e., the succession of layers having the same hydration state is favored. Such segregated “domains” with contrasting hydration states are commonly observed for hydrated clays as smectite [233,234].

❖ Influence of MXene hydration on its electrical properties.

In the previous section, we have evidenced the interstratification at stake in Ti_3C_2 and determined relative proportions of 1W and 2W MXene layers as a function of RH by fitting XRD data. The impact of this hydration heterogeneity on the electrical resistivity of the material is now considered. Resistance measurements show a strong decrease of the resistance (from ~ 300 to ~ 110 Ω) when RH is swept from 95% to 5% (**Figure III.4D**). Such a strong dependence has already been reported [235,236] and is very promising for humidity sensor devices. It is also noticeable that the resistance does not evolve with RH for a Ti_3AlC_2 MAX phase pellet (not shown) highlighting the crucial influence of the MXene clay-like material ability to insert water between the layers on electrical properties.

A simple model was used to assess the relation between hydration and resistance: the pellet is pictured as a homogeneous mixture of 1W- and 2W-MXene whose volumic proportions are derived from the analysis of XRD data. The effective resistance is then computed using an effective medium approximation in the framework of the Bruggeman model. The resistance of the 1W MXene is taken as the limit of the pellet resistance when RH tends to 0%, as in this case the proportion of 2W-MXene in the pellet tends to zero ($R_{1W} = 110$ Ω). Likewise, the resistance of the 2W-MXene is computed from the limit at RH = 100%, where %2W tends to 70% ($R_{2W} = 530$ Ω), leading to a resistance ratio of 4.8 between the two components. Although the Bruggeman model considers resistivity and not resistance, the above data processing is relevant as both parameters differ only by a fixed factor related to the geometry of the pellet and to its density, the latter being non-accessible. A fair agreement is obtained when comparing calculated and measured resistance data (**Figure III.4D**). Hence, although simple, the two-component Bruggeman model captures the essence of the resistance variation relating it quantitatively to the proportion of 2W layers derived from XRD modeling. Taking account that the in-plane conductivity is greater than the out-of-plane conductivity and the low electronic conductivity of water, the increase of the layer-to-layer distance should increase the resistivity of the MXene material by disruption of conductivity, consistent with our results and those of Romer et al [235].

III.2.3. Conclusion

In this work, hydration heterogeneity is shown to prevail in $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ over a wide range of relative humidity. Whereas an abrupt transition of bihydrated to monohydrated MXene layers is commonly reported in the literature for these materials, we show that this transition can be rather a progressive one involving interstratification and partial segregation of layers having different hydration states, as in clay minerals. As an example, the fraction of 1W MXene remains important even at high RH with 30% of 1W layers at 95% RH. Moreover, the specific XRD modelling approach used in the present study allows overcoming the intrinsic limitations of the Rietveld method related to the absence of periodicity and provides quantitative information on the relative proportions of the different layer types (1W and 2W) as a function of RH. This approach provides pivotal information for the characterization of these materials, and for the prediction of their properties, the presence of interlayer cations and/or water molecules being key to applications such as humidity sensors, electrochemistry (battery, supercapacitor,...), optical devices, water purification, etc. In the present study, the key role of hydration heterogeneity is exemplified on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ by the direct relation existing between the fraction of 1W layers and resistivity whereas consideration of an abrupt 1W-2W transition would have led to poor reproduction of experimental data.

Taking account that MXene hydration (and therefore, the interstratification behavior) depends undoubtedly on the nature of the inserted cation as well as on the nature of terminal groups, the proposed approach appears as very complementary to usual methods such as XPS or NMR to characterize these materials which possess a very complex chemistry. The proposed approach should be especially useful to decipher the nature and the amount of terminal groups, their compositional evolution with the synthesis and/or post-treatment processes. Indeed, the determination of these species is still a drag in the understanding of MXene surface chemistry.

Finally, this work provides important foundations to the MXene community for the interpretation of the complex XRD patterns obtained on these materials which sometimes vary widely from a synthesis to another due to various experimental parameters (etching environment, storage and drying conditions, post-treatment, etc).

III.3. Une phase MAX, différentes MXènes: un guide pour comprendre le rôle crucial des conditions d'exfoliations sur la chimie de surface du $Ti_3C_2T_x$

Cette partie du travail a fait l'objet d'une publication acceptée en juillet 2020 dans *Applied Surface Science* (le DOI n'était pas encore disponible au moment de l'impression de cette thèse). La partie expérimentale de l'article publié a été retirée et placée dans le chapitre II de ce manuscrit de thèse. L'annexe 2 (page 163) correspond au « supplementary information » soumis avec cet article.

One MAX phase, different MXenes: a guideline to understand the crucial role of etching conditions on $Ti_3C_2T_x$ surface chemistry

M. Benchakar,^a L. Loupiau,^a C. Garnero,^{a,b} T. Bilyk,^b C. Morais,^a C. Canaff,^a N. Guignard,^a S. Morisset,^a H. Pazniak,^b S. Hurand,^b P. Chartier,^b J. Pacaud,^b V. Mauchamp,^b M. W. Barsoum,^c A. Habrioux,^{a,*} S. Célérier^{a,*}

^a Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, CNRS, F-86073 Poitiers, France

^b Institut Pprime, UPR 3346 CNRS, Université de Poitiers, ISAE-ENSMA, BP 30179, 86962 Futuroscope-Chasseneuil Cedex, France

^c Department of Materials Science and Engineering, Drexel University, Philadelphia, PA 19140, United States

Abstract: MXenes are a new, and growing, family of 2D materials with very promising properties for a wide variety of applications. Obtained from the etching of MAX phases, numerous properties can be targeted thanks to the chemical richness of the precursors. Herein, we highlight how etching agents govern surface chemistries of $Ti_3C_2T_x$, the most widely studied MXene to date. By combining characterization tools such as X-ray diffraction, X-ray photoelectron, Raman and electron energy loss spectroscopies, scanning and transmission electron microscopies and a surface sensitive electrochemical reaction – the hydrogen evolution reaction, HER – we clearly demonstrate that the etching agent (HF, LiF/HCl or FeF_3/HCl) strongly modifies the nature of surface terminal groups (F, OH and/or O), oxidation sensitivity, delamination ability, nature of the inserted species, interstratification, concentration of defects and size of flakes. Beyond

showing how using these different characterization tools to analyze MXenes, this work highlights that the MXene synthesis routes can influence targeted applications.

III.3.1. Introduction

MXenes are among the newest and largest family of 2D materials with demonstrated applications in diverse fields such as electromagnetic interference shielding [114], transparent conductive films [217], wireless communication [237], hydrogen and oxygen electrocatalysis [175,189,206,238], supercapacitors [55], batteries [55], catalysis [109], photocatalysis, hydrogen storage [216], gas and biosensors [122,239], electromechanical actuators [218], pH and humidity sensor [240,241], nanomedicine [119] or gas and liquid separation and purification [124,242]. The properties and potential applications of these materials have been the subject of several recent reviews [100,243–247]

This very broad spectrum of applications is mostly due to the high versatility of the MXene composition and thus of their related properties. Indeed, these materials are synthesized by selectively etching the A element from the $M_{n+1}AX_n$ phases, a family of about 150 different members of layered ternary carbides, nitrides or carbonitrides [7], where M is an early transition metal, A is an element mostly from columns 13 or 14 of the periodic table (*i.e.* group IIIA or IVA), X is C and/or N and $n = 1$ to 3, leading to the formation of many different $M_{n+1}X_n$ metal carbides and/or nitrides [51]. To date, more than 30 different MXenes have already been synthesized and many others have been theoretically predicted [69,100]. Beyond the possibility to tune the MXene composition and related properties by changing the MAX phase precursor, it is well-established that different etching protocols lead to $M_{n+1}X_nT_x$ flakes with different T_x terminal groups (F, OH and/or O), that can also strongly modify MXene properties [248–251]. Although crucial for many applications, the effects of MXenes functionalization on properties is still in its infancy because of the limited number of etching processes and the need to design characterization protocols that can accurately quantify the nature of these terminations and relate them back to the synthesis methods.

To date, several etching agents have been studied, the most common of which are HF [252], NH_4HF_2 [56], LiF in HCl or LiCl in HF [55,88]. Moreover, LiF can be replaced by other salts such as NaF, KF, CsF [55]. More recently transition metal-fluorides were used, such as FeF_3 and CoF_2 [57,58]. Non-fluorinated agents, such as alkali based compounds have also been used [63,64,253]. Other methods, including electrochemical etching [64,65] and etching with molten salts [68], have also been used. The choice of the etching agent has been shown to have a large

impact on the surface chemistry, oxidation sensitivity, hydrophilic properties, delamination ability, conductivity, nature of inserted cations, size of flakes and degree of defects among other properties [58,60].

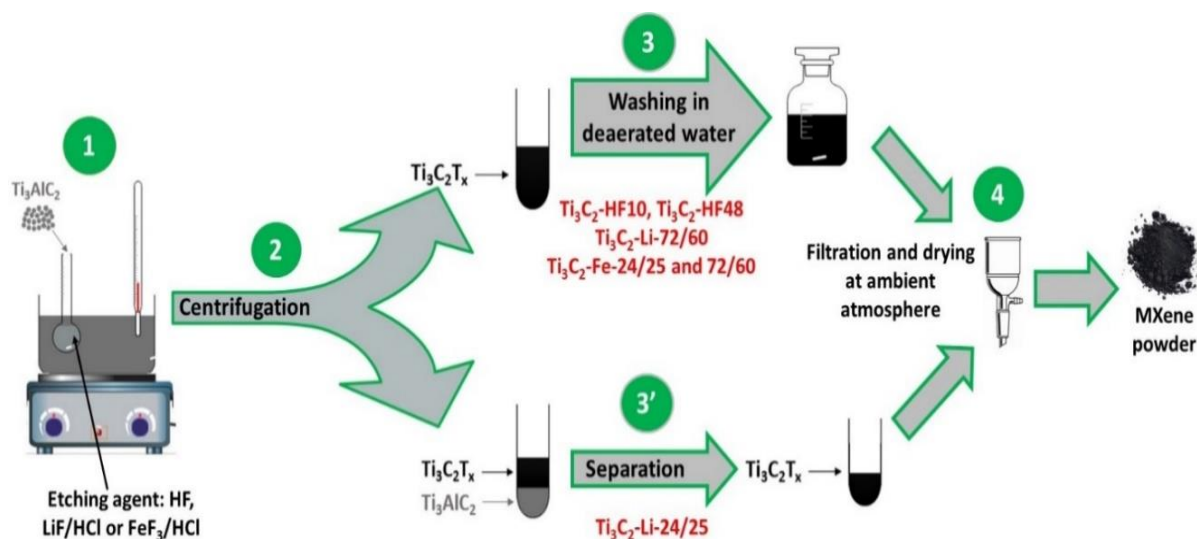
Although several studies compared the effect of different etching agents [58,60], a straight and systematic comparison of the $Ti_3C_2T_x$ surface chemistries obtained using the same initial MAX phase powder and combining characterization tools such as X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy in the same study is currently lacking in the literature. Additionally, many studies have focused on the etching of $Ti_3C_2T_x$ using HF but the etching conditions, such as temperature, duration, HF concentration can vary considerably from one report to another. This is mainly due to the fact that the structural and physicochemical properties of the initial Ti_3AlC_2 powders (*e.g.*, grain size, crystallinity, purity, synthesis protocol) vary, thus rendering a direct comparison between different studies difficult. For example, Kong et al. [254] showed that the Ti_3AlC_2 synthesis method (combustion or pressureless synthesis) significantly affects the electrochemical properties of the obtained MXenes. Shuck et al. [255] illustrated also the major role of the MAX synthesis method on the corresponding MXene properties. The use of the same initial MAX phase is therefore crucial for a rational study of the role of the etching agents on MXene properties.

The purpose of this work is to analyze the influence of different etching agents on the surface chemistries of $Ti_3C_2T_x$ multilayers obtained from the same MAX phase batch. We chose to focus on three different etching agents: HF, LiF/HCl and FeF_3/HCl as they result in very different surface chemistries. Moreover, for each etching agent, two different batches were prepared: for one batch, the etching conditions are described as soft; for the other the conditions were harsher.

This work does not aim at precisely studying the effect of each synthesis parameter such as temperature or concentration for each etching agent, but it intends to highlight, for a given etchant, how the surface chemistries can be impacted by simply adjusting the synthesis conditions. Therefore, a complete set of characterizations (XRD, SEM, EDS, XPS, Raman, TEM-EELS) was performed to determine structural features of the different $Ti_3C_2T_x$ multi-layers. Obtaining significantly different surface states for $Ti_3C_2T_x$ was also used as a helpful database to confirm or rebut assignments of spectroscopic signals (Raman, XPS) proposed in the literature. This was also useful to provide a better understanding of differences observed in XRD patterns. Lastly, in order to further highlight the crucial role played by the synthesis conditions on the surface properties, the hydrogen evolution reaction, HER, was used as a probe reaction as it is mainly driven by the surface properties of the material under study.

III.3.2. Results and discussion

All the here-investigated MXenes were synthesized from the same initial MAX phase, Ti_3AlC_2 , powder as precursor. The synthesis conditions of the different MXenes are summarized in Table III.1 and the different separation/washing steps are described in the experimental part and depicted in Scheme III.1



Scheme III.1. Schematic representation of various MXenes synthesis methods used in this work.

Table III.1: Summary and labels of synthesis conditions employed to obtain different $Ti_3C_2T_x$ powders. In each case, 0.5 g of Ti_3AlC_2 powders and 10 mL of etching solution were used.

MXene	Labelled condition	Etching agent (10 mL)	Synthesis parameters	Initial F/Al atomic ratio*
Ti_3C_2-HF10	soft	HF 10 wt. %	24 h – 25 °C	21
Ti_3C_2-HF48	harsh	HF 48 wt. %	24 h – 25 °C	98
$Ti_3C_2-Li-24/25$	soft	0.8 g of LiF in 9 M HCl	24 h – 25 °C	12
$Ti_3C_2-Li-72/60$	harsh	0.8 g of LiF in 9 M HCl	72 h – 60 °C	12
$Ti_3C_2-Fe-24/25$	soft	1.716 g of FeF_3 in 9 M HCl	24 h – 25 °C	12
$Ti_3C_2-Fe-72/60$	harsh	1.716 g of FeF_3 in 9 M HCl	72 h – 60 °C	12

* Atomic ratio between the fluorine contained in the etching agent and the Al in Ti_3AlC_2 .

Three different etching solutions were used. They are:

i) HF with two different concentrations, viz. 10 and 48 wt. % (Table III.1).

ii) LiF/HCl. This method, first reported on in 2014 [55], resulting in the in-situ formation of HF, was recently improved by Alhabebe et al [60], with the design of the MILD method (minimally intensive layer delamination) allowing the production of single, as well as large flakes with low amounts of structural defects. Beyond the fact that this method avoids using hazardous HF, the delamination of sheets is favored because of the simultaneous insertion of Li cations and water molecules between sheets during the etching step [256]. In the here reported work, the MILD conditions, *i.e.* exfoliation of Ti_3AlC_2 at 25 °C during 24 h, was reproduced (sample labelled $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$). For comparison, a harsher synthesis - 60 °C for 72 h, was investigated (sample labelled $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-72/60}$ – **Table III.1**). Increasing both etching temperature and duration was deliberate in order to exacerbate differences between their properties.

iii) FeF_3/HCl . As shown in our previous work [58], LiF can be substituted by iron fluoride, FeF_3 , as the etching agent. These samples - labelled $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-24/25}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60}$ - were prepared using identical F/Al atomic ratios, temperatures and times (see **Table III.1**) used for the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-72/60}$ samples, respectively.

III.3.2.1. XRD characterization

The X-ray diffraction (XRD) patterns of the different samples are plotted in **Figure III.5**. With one exception, all of the etching conditions resulted in the total loss of Ti_3AlC_2 peaks – at 2θ of 9.54, 19.18 and 38.92° (see **Figure A2.1** in the annex 2) - from the XRD patterns. For the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-24/25}$ sample, a very small amount of unreacted MAX phase is observed. The absence of MAX phase peaks in the XRD patterns is taken as direct evidence for the total etching of Al. This result is further confirmed by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) analysis. The ICP results reported in **Table III.2** clearly show that the highest number of Al per 3 Ti atoms is only of 0.08. Furthermore, according to the XRD patterns, and with one exception, we see no evidence for crystallized secondary phases, such as TiC, TiO_2 or AlF_3 , that are sometimes observed. In the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60}$ sample the presence of TiC peaks was identified.

The XRD pattern of the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ powders is similar to those previously reported using the same preparation conditions [44]. It is well-established that the substitution of Al by terminal groups during the etching step involves a shift of $(00l)$ peaks of the initial MAX phase towards lower diffraction angles leading to higher c lattice parameter value ($c = 18.5 \text{ \AA}$ for Ti_3AlC_2). The c parameter value of 19.9 \AA obtained for the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ material is the lowest value obtained herein, indicating that no water is intercalated between sheets for this material. For the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$ powders, two (002) peaks can be clearly identified: a more intense one corresponding to a

c parameter value of 19.9 Å and a less intense one corresponding to a c parameter value of 25.5 Å. The latter indicates the presence of some water between the sheets and is characteristic of the interstratification phenomenon observed in clay materials, as described in our previous work [257]. This hydration heterogeneity involves different layer-to-layer distances in the multilayer particle. The observation of two distinct peaks is also characteristic of partial segregation, *i.e.*, wherein a succession of layers having the same hydration state is favored over a random one [257].

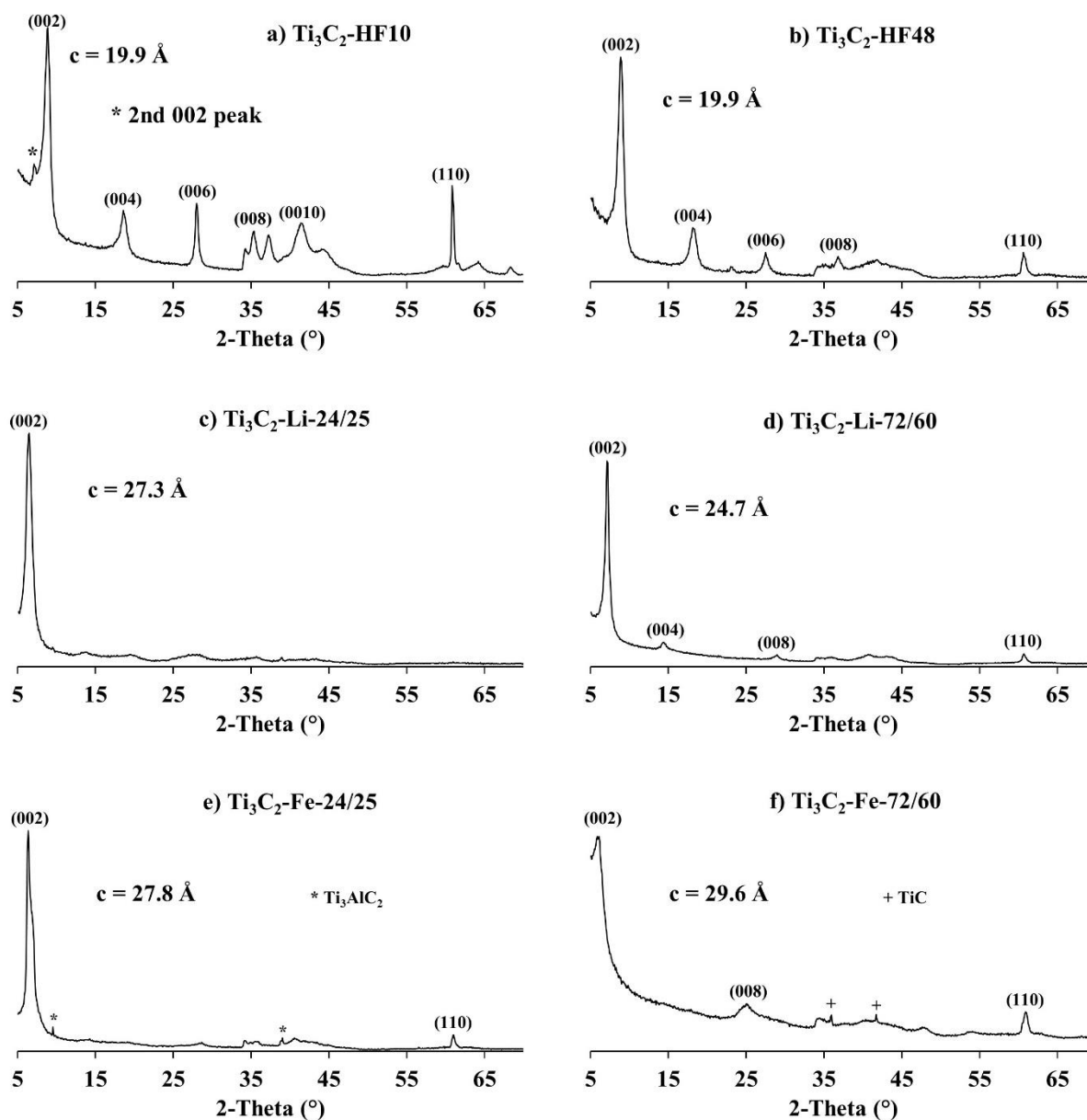


Figure III.5. XRD patterns of different $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXenes. For the sake of clarity, only the (00 l) and (110) peaks of MXenes are indexed. Note presence of unreacted MAX phase peaks in e) and TiC in f).

Table III.2: ICP analyses of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ final powders prepared with different etching agents. The content of each element is normalized to 3 Ti atoms. The final amount of MXene obtained from 0.5 g of Ti_3AlC_2 by the different synthesis methods is reported in last column.

MXene	ICP-OES				Amount of MXene after synthesis
	Ti	Al	Li	Fe	
Ti₃C₂-HF10	3	<0.01 ^a	-	-	≈ 0.40
Ti₃C₂-HF48	3	0.08	-	-	≈ 0.51
Ti₃C₂-Li-24/25	3	0.01	0.04	-	≈ 0.10
Ti₃C₂-Li-72/60	3	<0.01 ^a	0.02	-	≈ 0.45
Ti₃C₂-Fe-24/25	3	0.04	-	0.03	≈ 0.40
Ti₃C₂-Fe-72/60	3	0.05	-	0.06	≈ 0.22

^a Below the detection limit

As observed in **Figure A2.3** (annex 2), before the washing step (step 3 of **Scheme III.1**), the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$ sample is mainly composed of stacks having an interlayer spacing leading to a c parameter value of 25.5 Å (**Figure A2.3a** in annex 2) revealing higher amounts of water layers intercalated in the MXene structure. It is well-known that the presence of cations is required to stabilize water molecules between the sheets since the MXene surface is negatively charged [88,257]. So, in the present case, it is very likely that H_3O^+ (coming from the acid of the etching agent) stabilizes the interlayer water molecules. The stabilization of water molecules with H_3O^+ was already reported [256]. The washing step, performed at low concentration - 0.5 g in 350 mL of deaerated water - has a crucial role for this sample since it removes these cations, probably by osmotic pressure, leading to a partial dehydration of the MXene. Consequently, washing results in a decrease in the c parameter value and the aforementioned segregation phenomenon is observed. In contrast, the XRD patterns of the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ powders (**Figure A2.3c and d** in annex 2) evidence a negligible effect of the washing step on c . The c parameter at 19.9 Å does not evolve with washing, indirectly demonstrating the absence of water and cations between sheets. Thus, in contrast to the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ sample, the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$ multilayers exhibit a real ability for the insertion of few water molecules between their sheets. Nevertheless, once the water layers are removed, it is not possible to increase again the d -spacing since no cations are present between the layers allowing their stabilization.

In the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$ case, a separation step by centrifugation (step 3' – **Scheme III.1**) was required to obtain a MXene free from the initial MAX phase. A high fraction of unreacted MAX phase always remained in the sediment (see **Figure A2.2** in the annex 2) and the complete

separation of the MAX and MXene was difficult. It is for this reason that the fraction of obtained MXene for this etching protocol (≈ 0.1 g) is considerably smaller than the other methods (see **Table III.2**). Nevertheless, as proposed by Alhabebe et al. [60], the sediment can be reused to undergo the synthesis protocol. In comparison with the (002) peaks, the intensities of other (00 l) peaks are so low that a higher magnification of the diffractogram is required to reveal them (**Figure A2.2b**). The asymmetry of these (00 l) peaks combined with the position of the (002) peak corresponding to a c parameter value of 27.3 Å, value between 25 Å (one water layer) and 31 Å (two water layers), reveals a random distribution of interlayer spacing having one water layer or two water layers stabilized by the Li⁺ cations [88,257], characteristic of interstratified MXenes [257].

The XRD pattern of Ti₃C₂-Li-72/60 sample (**Figure III.5**) is close to that of Ti₃C₂-Li-24/25 sample with a c parameter value of 24.7 Å. As expected [55,58], both MXenes have intercalated water molecules between the sheets contrary to the Ti₃C₂-HF48 (19.9 Å) powders for which no water was present between the layers. It should be noted that a LiF impurity is sometimes observed in the XRD patterns (see **Figure A2.2b** in annex 2). Nevertheless, the LiF amount is quite low as confirmed by the Li content determined from ICP analyses (**Table III.2**). Finally, the use of harsher conditions (Ti₃C₂-Li-72/60 material) makes it possible to obtain a higher amount of MXene (≈ 0.45 g – **Table III.2**) in a one-pot synthesis compared to the Ti₃C₂-Li-24/25 sample and does not require an additional separation step (like in step 3' of **Scheme III.1**).

For the FeF₃-etched samples, the characteristic MXene diffraction are also observed and traces of the Ti₃AlC₂ phase are present for the Ti₃C₂-Fe-24/25 sample (**Figure III.5e** and **f**). Interestingly, whereas the etching conditions are similar for Ti₃C₂-Fe-24/25 and Ti₃C₂-Li-24/25 samples, the etching of Al is clearly favored when FeF₃/HCl is used since the fraction of unreacted MAX phase is quite low and the separation step (step 3' of **Scheme III.1**) is not required. Furthermore, the obtained MXene amounts in a one-pot synthesis is four times higher: 0.4 g and 0.1 g for Ti₃C₂-Fe-24/25 and Ti₃C₂-Li-24/25 samples, respectively (**Table III.2**). Consequently, Al etching is not only due to the in-situ generated HF (the initial fraction of F is similar for both samples) but also the cations present. In this case, Fe also plays a major role in the etching process and this will be discussed in section 3.4 of this manuscript. The asymmetric shape of the XRD peaks obtained when Fe is used, also indicates an interstratification phenomenon. The c parameter values of 27.8 Å and 29.6 Å calculated for Ti₃C₂-Fe-24/25 and Ti₃C₂-Fe-72/60 MXenes, respectively, are higher than those obtained when starting with HF or LiF in the etching solutions, suggesting the simultaneous insertion of water molecules and Fe cations between the MXene sheets. The amount

of Fe present, however is quite low (**Table III.2**) but previous works showed that a low amount of cations is enough to stabilize water layers (for example: 0.08 Mg for 3 Ti) [256].

For the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60}$ sample, only 0.22 g of MXene was obtained, indicating that a significant amount of the MAX phase and/or the synthesized MXene dissolves during the process. At 0.45 g, the remaining MXene amount for the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-72/60}$ sample is more than double. Thus the FeF_3 -etching agent is significantly harsher and results in over-etching. The low amount of TiC observed as a secondary phase in the XRD pattern recorded for $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60}$ sample (**Figure III.5f**) confirms the over-etching. Indeed, TiC is a small impurity in the initial MAX phase which is not affected during the etching process and thus remains after the synthesis. Except for $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60}$ sample, the fraction of TiC in the global sample is very low and is not detected by XRD. In contrast, for the latter, since a relative large fraction of MAX/MXene dissolves, the fraction of TiC in the global sample increases explaining why it is observed by XRD.

III.3.2.2. Raman and XPS spectroscopies

The XPS spectra of Ti 2p, O 1s, C 1s and F 1s of the different samples are plotted in **Figure III.6** and the fitting results are reported in the annex 2 (see **Tables A2.2** to **A2.7**). XPS is currently an essential tool to understand the surface chemistry of MXenes and several recent papers have reported on the spectral decomposition of the different photopeaks associated with MXenes [98,125,126]. As noted above, one of the aims of the present work is to provide a better methodology to decompose experimental XPS signals, thanks to the synthesis of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ samples with different surface compositions, and to propose a better quantification of the terminal groups.

In the Ti 2p region, it is now well-established that the 3 doublets of asymmetric peaks centered at ca. 455.0 eV (only the first value of the doublet is reported here), 455.8 eV and 457.0 eV and labeled as Ti carbide, Ti^{2+} and Ti^{3+} , respectively, are related to the MXene structure: C-Ti-C in the core of the layer, C-Ti-O, C-Ti-F and C-Ti-OH corresponding to Ti atoms bonded to both C atoms and terminal groups. Nevertheless, the assignation of each peak to a specific bond is not clear since numerous discrepancies can be found in the literature [98,125,126]. Moreover, due to their closeness in terms of binding energy, the decomposition of the 3 peaks is not obvious since different combinations of peak positions and full width at half maxima (FWHM) can provide a good refinement while drastically changing the area ratio between peaks. Nevertheless, for quantification purposes, we can undoubtedly attribute these 3 contributions to MXene Ti atoms.

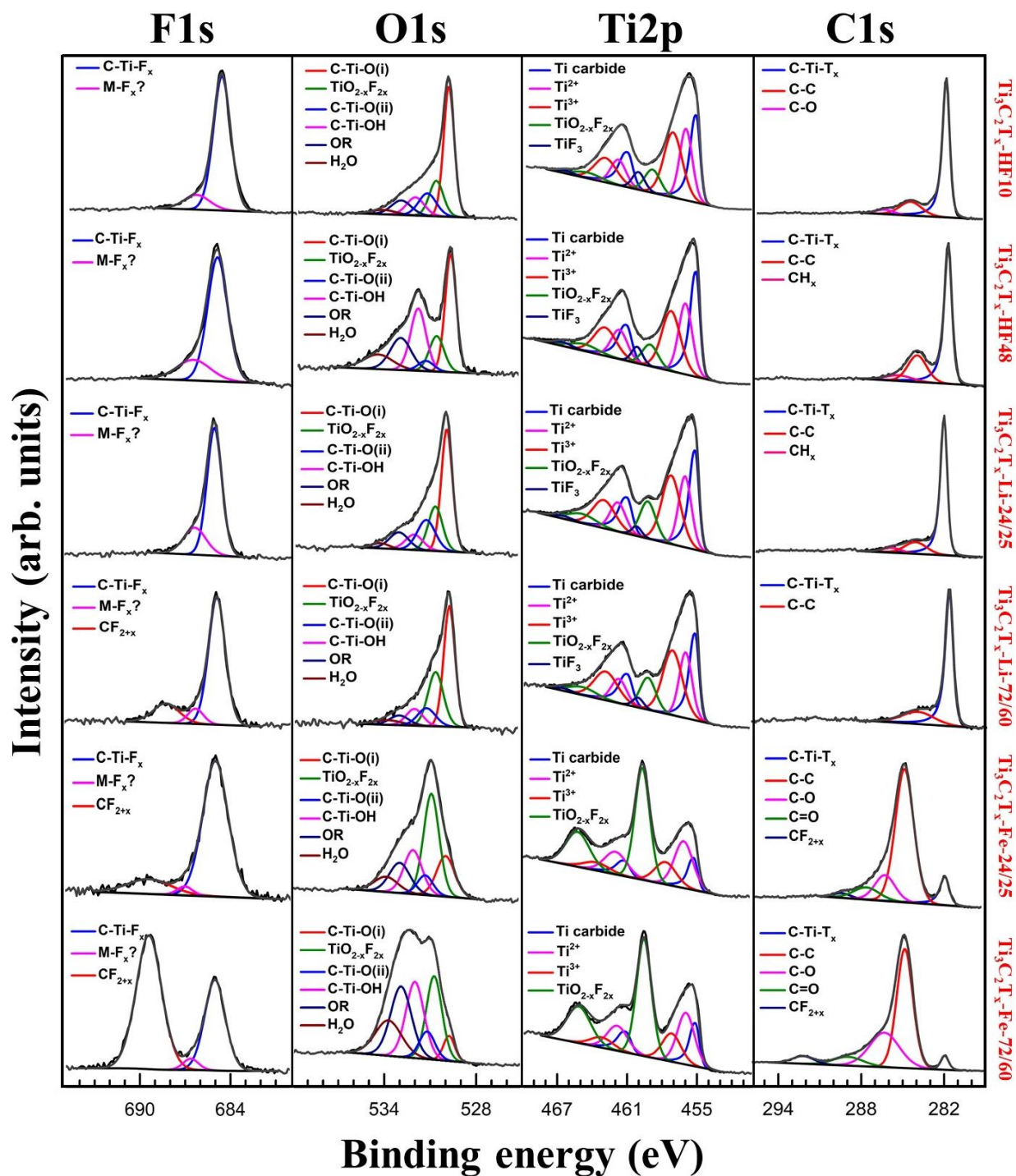


Figure III.6. XPS high resolution spectra of F 1s, O 1s, Ti 2p and C 1s regions for the different $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ samples whose labels are listed on right hand side.

In the pioneering XPS work done by Halim et al. [98], the Ti atoms bonded to F-terminal groups was shown to be responsible for the appearance of the band centered at *ca.* 460.0 eV. By correlating the area of this latter peak with the one of C-Ti-F in the F 1s spectra, the obtained F/Ti ratio is inconsistent (see **Tables A2.2** to **A2.7** and the F/Ti ratio determination in annex 2). For example, the F/Ti ratios of ≈ 11 and 7 are found for the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$ samples,

respectively. This is impossible since in the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ formula group, x is considered to be 2 or less [98]. Moreover, the magnitude of this peak is similar for $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$ (**Tables A2.2 to A2.3**) whereas it is clear that $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ have more F terminal groups as discussed below. Thus, it is clear that F terminal groups contributions should be involved in the three above mentioned contributions assigned to the MXene Ti atoms as proposed by Schultz et al. [125] and Persson et al. [126]. The peak centered at *ca.* 460.0 eV and labelled in the present work as TiF_3 is therefore herein attributed to the formation of a minor secondary phase, $\text{TiF}_{3\pm x}$, formed during the etching process. To confirm this conclusion, we measured the Ti 2p region of a commercial TiF_3 powder. A peak was obtained at a B.E. of 460.5 eV (**Figure A2.4a**) which is close enough to our 460.0 eV peak.

Furthermore, the doublet at *ca.* 459.0 eV (**Figure III.6** and **Tables A2.2 to A2.7** of the annex 2) in the Ti 2p region was assigned to the presence of $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x}$. In general, the peak corresponding to TiO_2 is centered at *ca.* 458.8 eV [258]. However, the introduction of small amounts of F in this structure, resulting in $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x}$, leads to a shift of this peak towards higher B.E. values (*ca.* 459.1 eV) [258]. Thus, the oxidation observed for the different samples can be assigned to the formation of a $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x}$ oxyfluoride. This comment notwithstanding, one cannot exclude that this shift toward a higher B.E. simply results from a stronger electronic interaction of TiO_2 with the MXene conductive substrate.

The magnitude of this contribution is particularly high for the Fe samples showing that these materials are the most oxidized ones (**Figure III.6**). Therefore, this photopeak can be safely assigned to an oxidation of the MXene surface resulting in the formation of a fluorinated TiO_2 viz. $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x}$. Raman spectroscopy, discussed in the next section, confirms this conclusion. The fraction of oxidized Ti atoms was determined by calculating the ratio between the area of the peak corresponding to $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x}$ (459.1 eV) and all peaks involving chemical bonds formed with the Ti atoms (**Table III.3**).

Peaks in the O 1s region were assigned based on reported studies [47]. The peaks centered at *ca.* 529.7-529.8 eV and at *ca.* 531.2-531.3 eV labelled as C-Ti-O (i) and C-Ti-O (ii) in our work can be attributed to $-\text{O}$ terminal groups bonded to Ti atoms at two different crystallographic sites, previously described as bridging and A sites, respectively [125]. The peak at *ca.* 531.8-532.0 eV can be ascribed to hydroxyl terminal group bonded to Ti atoms. Lastly, the peak centred at *ca.* 533.7-534.1 eV was attributed to water molecules (inserted between the atomic sheets or at the surface of the multi-layered particles). The peak centered at *ca.* 530.6-530.8 eV is attributed to $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x}$. Importantly, the intensity of this peak increases as that of the peak attributed to

$\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x}$ in the Ti 2p region also increases, particularly for the oxidized Fe samples, thus confirming our assignment. Finally, the contribution at *ca.* 533 eV corresponds to O bonded to adventitious carbon (labelled OR in **Figure III.6**) as proposed by Schultz et al. [125]. Nevertheless, we cannot exclude that a small fraction of this adventitious O is also present in the peak assigned to hydroxyl groups at *ca.* 531.8-532.0 eV.

In the C 1s region, the peak at *ca.* 281.9 eV can be undoubtedly assigned to C-Ti-T_x moieties [98,125,126]. The others contributions (**Tables A2.2 to A2.7** of the annex 2) are ascribed to the contamination of the MXene surface by the atmosphere [98,125,126]. Nevertheless, the high magnitude of the C-C contribution in the most oxidized samples ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-24/25}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60}$) can be also partly due to the formation of amorphous C during the etching process due to oxidation and over-etching (**Figure III.6**). The formation of amorphous carbon during MXene oxidation process was already reported in the literature [96].

In the F 1s region, the major contribution at *ca.* 685.0 eV can be assigned to C-Ti-F groups. Nevertheless, F atoms belonging to $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x}$ and TiF_3 compounds also contribute to this peak. Indeed, the F 1s peak for $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x}$ is 684.6 eV [258]. We measured a B.E. of 685.1 eV for TiF_3 (see **Figure A2.4b** in annex 2). The low intensity peak at 686.5 eV is probably related to an unknown fluorinated secondary phase or to F atoms directly bonded to MXene C atoms exposed due to the dissolution of some of Ti atoms. The others peaks at higher B.E can be assigned to the formation of F polymeric chains involving CF_2 or CF_3 groups [259]. As observed, this photopeak is present almost exclusively on MXenes prepared with the FeF_3/HCl etching solution which are the most oxidized samples. This is not surprising since the oxidation process involves the breaking of Ti-C bonds allowing for the formation of fluorinated polymeric C chain thanks to the presence of F atoms in the etching environment.

Based on our aforementioned assignments of the various XPS peaks, a quantification of the MXene surface composition was attempted (**Table III.3**) using the results of the fits reported in the annex 2 (**Tables A2.2 to A2.7**). To this purpose, several assumptions were made: (i) F attributed to the unknown fluorinated phase was not considered as an integral part of the MXene, (ii) amount of F atoms bonded to Ti atoms in the TiF_3 impurity was subtracted from the C-Ti-F_x contribution at 685 eV considering 3 F atoms for 1 Ti, the amount of Ti in TiF_3 being deduced from the TiF_3 contribution centered at *ca.* 460.0 eV in the Ti 2p region (**Figure III.6**), (iii) F atoms belonging to the $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x}$ moiety in the C-Ti-F contribution at 685 eV as well as adventitious O in the O 1s region and involved in the C-Ti-(OH)_x groups were neglected, (iv) the low amounts of chlorine, Cl, atoms (see **Table A2.1** in annex 2) were ignored, even if some are terminal groups.

Table III.3: Results of XPS quantification for all MXenes.

Sample	MXene Composition	Sum of terminal groups	Fraction of oxidized Ti atoms
Ti₃C₂-HF10	Ti ₃ C _{2.08} O(i) _{0.81} O(ii) _{0.23} (OH) _{0.19} F _{0.61}	1.85	9.8%
Ti₃C₂-HF48	Ti ₃ C _{2.03} O(i) _{0.43} O(ii) _{0.06} (OH) _{0.30} F _{1.34}	2.13	9.4%
Ti₃C₂-Li-24/25	Ti ₃ C _{1.94} O(i) _{0.71} O(ii) _{0.23} (OH) _{0.17} F _{0.75}	1.86	14.3%
Ti₃C₂-Li-72/60	Ti ₃ C _{1.86} O(i) _{0.81} O(ii) _{0.19} (OH) _{0.16} F _{0.70}	1.86	13.3%
Ti₃C₂-Fe-24/25	Ti ₃ C _{2.03} T _x	nd ^a	48.1%
Ti₃C₂-Fe-72/60	Ti ₃ C _{1.99} T _x	nd ^a	46.7%

^a nd =not determined

Based on these different assumptions and taking into account the fittings uncertainties (close to 10%), the obtained results should be taken with a grain of salt. Nevertheless, the obtained compositions of the different MXenes are logical (**Table III.3**), validating our approach. Indeed, in every case, a Ti/C ratio of 3/2 is obtained. As importantly, the global number of moles of T_x groups is close to 2 as expected [98]. It is worth noting here, quantification of the terminal groups for the FeF₃-etched samples was too complicated and is thus not reported in **Table III.3**. This was mainly due to the high degree of oxidation of these surfaces. Indeed, the fitting of the O 1s region was strongly impacted by the formation of oxygenated carbonaceous species caused by the corrosive etching. The high fraction of Ti oxyfluoride complicates the quantification of the F terminal groups since the x value in TiO_{2-x}F_{2x} could not be unambiguously determined. Nevertheless, the consistent Ti/C ratio, obtained from spectral decomposition of the Ti and C peaks indirectly confirms the validity of our peak assignments and the formation of MXenes with this etching agent.

According to **Table III.3**, the compositions obtained for the Ti₃C₂-HF10, Ti₃C₂-Li-24/25 and Ti₃C₂-Li-72/60 samples were quite close. The F-content of the Ti₃C₂-HF48 composition, on the other hand, was roughly double that of the other samples (**Table III.3** and **Table A2.1** (annex 2)). The higher amount of F atoms in the Ti₃C₂-HF48 sample is not surprising given the higher F content in the etching solution (**Table III.1**) [175]. Somewhat surprisingly, the amount of F atoms

in all Li-samples is close to that of the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$ samples despite the fact that almost twice as much F was used to synthesize the latter (**Table III.1**).

The fraction of hydroxyl groups among the oxygenated species is higher in the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ sample in comparison with $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-72/60}$ samples. As discussed below, this conclusion is confirmed by Raman spectroscopy. As already shown, the fraction of O/OH on the MXene surface depends on pH [260]. At low pH the favoured termination is OH; increasing the pH leads to dihydroxylation of the OH into O. Our synthesis was carried out under acidic conditions, favouring hydroxyl groups but the different steps of centrifugation with water (see experimental details in chapter II) increase the pH until 5 leading to a partial dihydroxylation and the formation of O terminal groups on the MXene surfaces as proposed by Natu et al [260]. Nevertheless, the dihydroxylation for $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ sample appears to be slower. As observed in the **Figure A2.3** (see annex 2), after the centrifugation steps and before the washing step, water layer can be inserted between the layers for the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$ sample which is not the case for the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ sample. Thus, for the latter, the dihydroxylation, involving water molecules, is disfavoured [260]. Even if it is to a lesser extent for the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ sample, this finding (**Table III.3**) confirms that O is favoured as terminal group in comparison with OH in our synthesis conditions and in agreement with studies reported by Persson et al. [126] and Hope et al. [130]. Moreover, as previously mentioned, the F terminal groups are bonded preferentially on the A-sites [125,126]. Thus, it is not surprising that, when the amount of F terminal groups increases as in the case of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$, a smaller fraction of O atoms are on the A-site (C-Ti-O (ii)). This result confirms our assignment and the theoretical work of the literature [125,126].

Finally, the fraction of oxidized Ti atoms (**Table III.3**) indicates that the MXenes prepared with the FeF_3/HCl etchant are highly surface oxidized and no significant difference was observed between both the two samples. This result further confirms that this etching agent is more corrosive than LiF/HCl etching agent as discussed in the XRD characterization section.

Raman spectra obtained for all samples are plotted in **Figure III.7**. According to the computational study of Hu et al. [127], there are several Raman active vibrational modes in the observed range for the three $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ with homogeneous terminal groups, namely $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$, and the chemical nature of the terminal groups greatly affects the vibrational frequencies of the Raman modes. In **Figure III.7**, the positions of the calculated frequencies are indicated by dotted lines and marked with an O, F or OH label, respectively for $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$. It can be seen that these calculated frequencies roughly match with the observed ones and that, except for the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60}$ sample, the different spectra are indicative of the

formation of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene. Indeed, deviations observed from the calculated values may be explained since calculations are based on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ MXene with homogeneous terminations and only considering a monosheet [127]. The intensities of the two bands at 128 and 700 cm^{-1} , assigned to $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$, were found to be relatively higher for the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ sample than the others, confirming the higher F content in good agreement with the XPS analyses (**Table III.3** and **Table A2.1** (see annex 2)).

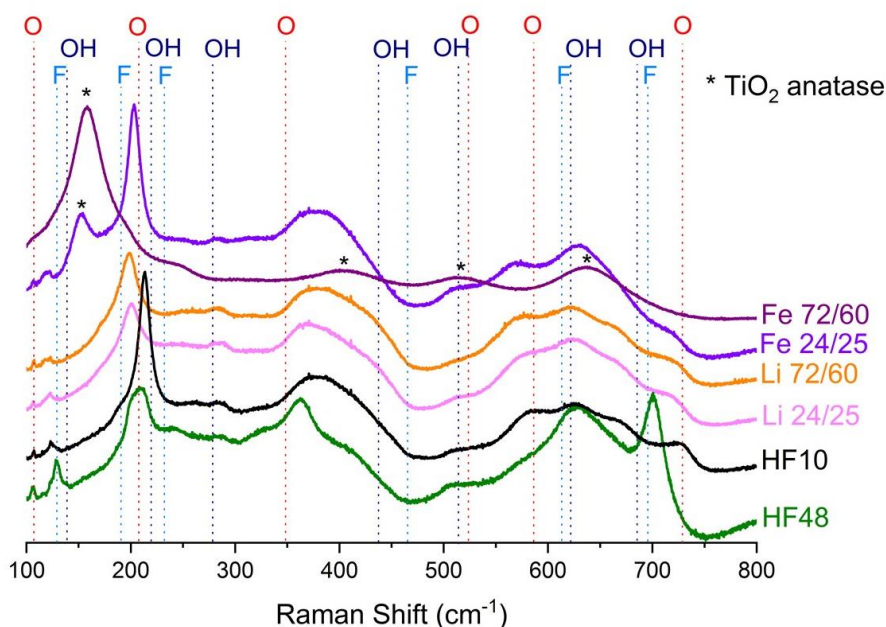


Figure III.7. Raman spectra of the as-synthesized MXenes. The spectra are shifted vertically for clarity.

Based on the theoretical results of Hu et al. [127], the frequency associated with the out-of-plane stretching vibration of surface Ti in bare Ti_3C_2 at 228 cm^{-1} is shifted to 218 and 208 cm^{-1} , respectively with $-\text{OH}$ or $-\text{O}$ as terminal groups and to 190 cm^{-1} with $-\text{F}$ as terminal groups. The position of this band in the spectra will be therefore greatly dependent on the relative abundance of the different terminal groups. In **Figure III.7**, the corresponding band is centered at about 212 cm^{-1} for the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$ sample. For the F-rich sample ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$), a shoulder \approx centered at 195 cm^{-1} is clearly observed again consistent with the higher F content of this sample. Nevertheless, this band is also downshifted for samples prepared with the LiF/HCl etching agent, whereas the amount of F is close to that of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$ (**Table III.3**). Lioi et al. [129] also observed the downshift of this band when comparing MXenes obtained using HF and LiF/HCl etching agents. They state that small changes in the relative abundance of the various T_x groups may have a strong effect in individual MXene sheets and therefore significantly affect the Ti-C bond lengths and consequently Raman modes. Inter-layer species (water, cations), present in the

LiF etched samples, should also affect the electron density drawn from the Ti-C bonds resulting in harder/softer Raman modes. This Raman band (*ca.* 200 cm⁻¹) was also shown to be affected by the restacking properties of the materials [78]. Besides, we cannot exclude that Cl atoms observed in small amounts in LiF and FeF₃-etched samples (**Table A2.1**) may also affect this out-of-plane stretching vibration mode in the same way as F atoms do.

The band intensity associated with the -O terminal groups (730 cm⁻¹) increase as the HF concentration decreases indicating that more -O terminal groups are present. The intensity of bands associated with the -OH terminal groups (622 and 285 cm⁻¹) does not evolve significantly, however. Thus, the O/OH ratio of the Ti₃C₂-HF48 sample is lower than that of all other samples. This result is also in line with the XPS study and validates both our XPS and Raman assignments.

The Raman spectra of both samples etched with the LiF/HCl solution are similar to the ones etched with 10% HF (Ti₃C₂-HF10) except for the already discussed shift of the band associated to the out-of-plane stretching vibration of surface Ti atoms (*ca.* 200 cm⁻¹). This is also in agreement with the XPS data showing no significant differences between the surface compositions of these three samples (**Table III.3**).

Though the XRD patterns of the Fe-samples do not show the presence of crystallized TiO₂, Raman and XPS spectroscopies clearly indicate the partial oxidation of these samples. Indeed, the formation of anatase TiO₂ (or TiO_{2-x}F_{2x}) can be observed in the Raman spectra (**Figure III.7**), particularly for Ti₃C₂-Fe-72/60 sample. The E_g vibrational mode of pure anatase is at 143 cm⁻¹ [258]. Here, that mode is shifted to 158 cm⁻¹, a shift that could be due to the presence of F in the anatase structure [258]. This conclusion is consistent with our XPS results. The fraction of TiO_{2-x}F_{2x} increases under harsher etching conditions (Ti₃C₂-Fe-72/60). Referring to **Figure III.7**, the presence of the MXene spectral signature is clear for the Ti₃C₂-Fe-24/25 material. For the visible Ti₃C₂-Fe-72/60 sample the intense TiO_{2-x}F_{2x} bands hide the MXene spectral footprint. It is also obvious that this oxidation process occurs primarily on the surface of the MXene as evidenced previously from XPS since the high fraction of TiO_{2-x}F_{2x} at the surface is similar for both samples (**Figure III.6** and **Table III.3**) whereas the amount of TiO_{2-x}F_{2x} observed by Raman, with a greater depth of analysis, is clearly different (**Figure III.7**).

Finally, a hump is also observed between 350 and 450 cm⁻¹ for all Ti₃C₂T_x samples. As reported by Hu et al [127], this can be explained by the heterogeneity of terminal groups. Indeed, using a simplified Ti₃C₂O(OH) monosheet model, two Raman active modes appear at 364 and 387 cm⁻¹ which match well with our results. We thus conclude, not unsurprisingly and in total agreement with previous work, that our MXenes have heterogeneous terminations, as observed from XPS

results. Furthermore, the intensity of these bands seems to be strongly affected by the nature of terminal groups as the intensity of the band at *ca.* 364 cm⁻¹ considerably increases with the F-content.

III.3.2.3. Micro/macrostructure characterization

The macrostructure of the MXene is also affected by the chemical composition of the etching agent. As shown by SEM analyses (**Figure A2.6** in annex 2), using a high HF concentration (Ti₃C₂-HF48) leads to multi-layers MXenes separated by large gaps (accordion-like structure) whereas at lower HF concentrations (Ti₃C₂-HF10) tightly stacked sheets are formed [60]. The exfoliation process performed using HF at high concentrations involves the formation of more macroscopic defects and thus well-separated multi-layers MXenes [60]. This is due to the formation of H₂ gas from the reaction between Al and HF, this reaction being faster when the HF concentration increases thus contributing to expanding the structure. SEM pictures of Li-samples (**Figure A2.6** in annex 2) show the typical microstructure of a delaminated MXene after restacking during the filtration step [55]. Regardless of the synthesis conditions of the LiF-etched samples, these results point out that the MILD method leads to easier delaminations. Indeed, the delamination can be performed by simply shaking the suspension.

The general microstructure of FeF₃-etched samples observed by SEM is similar to that of HF-MXene (**Figure A2.6** in the annex2). Contrary to LiF-etched samples, here the delamination is not observed by simple manual shaking though the *c* parameter value is higher. Even if some flakes can be isolated by centrifugation as indicated in our previous work [58], this method does not allow for a facile delamination and formation of clays as in the case of LiF/HCl, probably due to surface oxidation. Previous works showed already that the spontaneous delamination in water is only possible with Li cations [256].

From Raman spectroscopy, we concluded that the Ti₃C₂-Fe-72/60 material is highly oxidized. Using high magnification SEM images (**Figure A2.6** in annex 2) of that sample confirmed the presence of a large number of surface nanoparticles that are presumably TiO₂ anatase. Such nanoparticles are not observed on the non-oxidized samples such as Ti₃C₂-HF10 (**Figure III.8**). The presence of these nanoparticles results in a significant increase in the specific surface area values determined by BET method - 75 m² g⁻¹ for Ti₃C₂-Fe-72/60, and between 2 and 15 m² g⁻¹ for the other samples (**Table A2.8** in annex 2).

EDS analyses were also undertaken on the different samples (**Table A2.8** in annex 2). Taking into account the uncertainties concerning the quantification of light elements, the reported results only

allows for a semi-quantitative analysis. The removal of Al in all samples deduced from ICP measurements (**Table III.2**) is confirmed by EDS analyses. As observed by XPS (**Table III.3** and **Table A2.1** (annex 2)), a higher content of F is observed for $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ material compared to the other samples. In agreement with the XPS and Raman analyses, no major differences in compositions are observed between the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-72/60}$ samples. The presence of Cl atoms in the MXene prepared with HCl in the etching solution is also confirmed. The O fraction in the FeF_3 -etched samples is significantly higher than for other samples due to the MXene oxidation, increasing accordingly to the fraction of $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x}$ observed by Raman spectroscopy (**Figure III.7**). The C fraction also increases, particularly for the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60}$ sample, confirming the formation of an amorphous C phase during etching as demonstrated by XPS analysis. Titanium atoms are indeed partly oxidized and dissolution takes place during the synthesis as stated previously, automatically increasing the fraction of C in the sample.

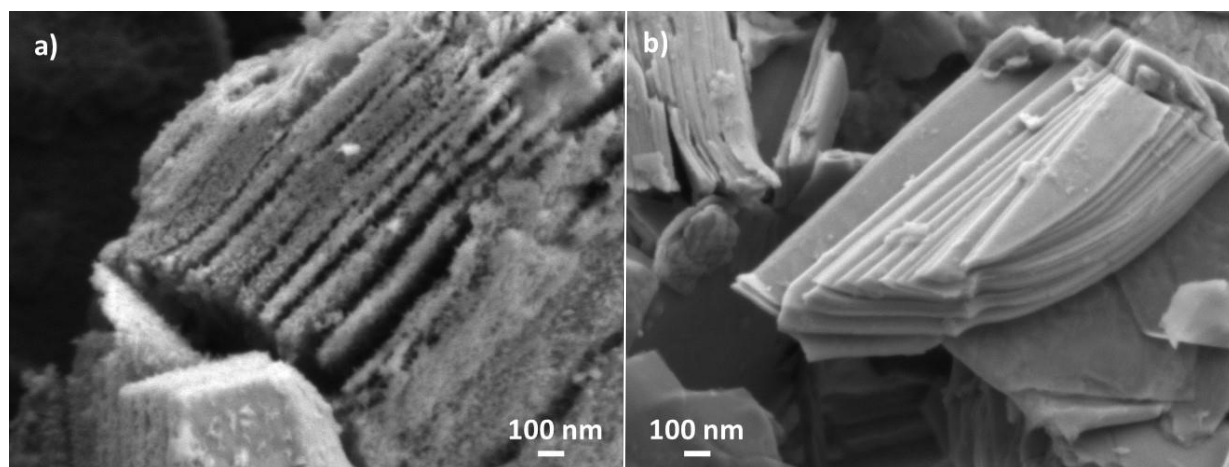


Figure III.8. SEM micrograph of, a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60}$ sample at high magnification showing the formation of small nanoparticles on the surface of the MXene sheets, b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$ sample, at same magnification, showing the absence of nanoparticles.

Comparing the behavior of the MXenes synthesized using the three different etching agents, only those etched with LiF/HCl allows for a spontaneous delamination by simply manually shaking an aqueous MXene suspension [256]. That is not say that the two LiF-etched samples were different. To highlight a difference, the powders were dispersed in water to form a colloidal suspension and drop-cast onto a SiO_2/Si substrate for SEM observation (**Figure III.9**). From the SEM images, major differences were observed, particularly concerning the lateral size of isolated flakes (or multi-layers flakes with few sheets). Indeed, the harsher etching conditions led to smaller flakes

(with lateral sizes $< 2 \mu\text{m}$) whereas the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$ sample is composed of larger flakes (most with a lateral size between 2 and $10 \mu\text{m}$).

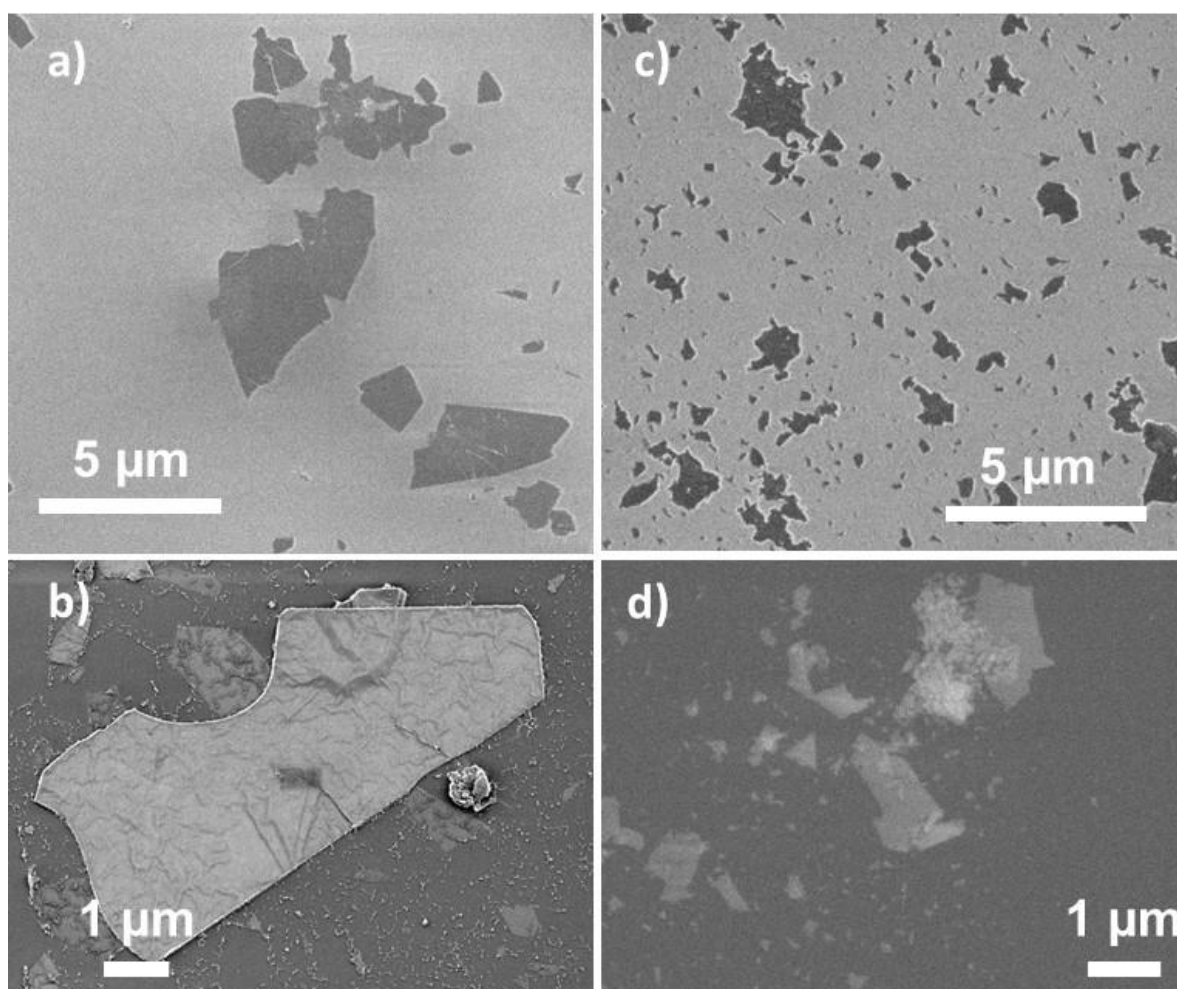


Figure III.9. Typical SEM micrographs of flakes collected from colloidal suspension of, a) and b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$ and c) and d) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-72/60}$. Top: secondary electron imaging, bottom: backscattered electron imaging.

In addition to reducing the flake size, the harsh conditions (i.e. those corresponding to the synthesis of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-72/60}$) led to more disorganized stacks and defective sheets as evidenced in **Figure III.10**, where a TEM analysis of representative flakes is shown. **Figure III.10a** shows different TEM micrographs and corresponding energy-filtered electron diffraction patterns (EFEDP) acquired on different flakes. For most of the investigated zones (two of which are here given and labelled zones 1 and 2) the flake size is consistent with the SEM observations. In addition, the corresponding EFEDP evidences the disorganization of the sheets with diffraction spots arranged over rings characteristic of in-plane flake rotation with respect to each other. This is in contrast with zone 3, obtained in the same sample, where the flake is much larger and the

EFEDP evidences well defined spots characteristic of the hexagonal symmetry (this kind of stack is largely in minority in this sample). This zone 3 is similar to those generally encountered in the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$ sample, prepared with soft conditions. In addition to the disorder evidenced in the EFEDP, the C-K edge recorded in zones 1 and 2 shows a modification of the fine structure compared to the less perturbed zone 3. As evidenced in **Figure III.10b**, the A peak intensity is reduced, B peak is broadened and structures C and D are less pronounced in zones 1 and 2 compared to the C-K edge in zone 3, which is closer to the C-K edges recorded in samples obtained under softer etching conditions [131]. The broadening and intensity-loss observed in the fine structures spectra collected in zones 1 and 2, which are much more representative of most of the flakes than zone 3, is characteristic of structural disorder within the MXene sheets and evidences the effect of the harsh etching protocol on the structural quality of the flakes.

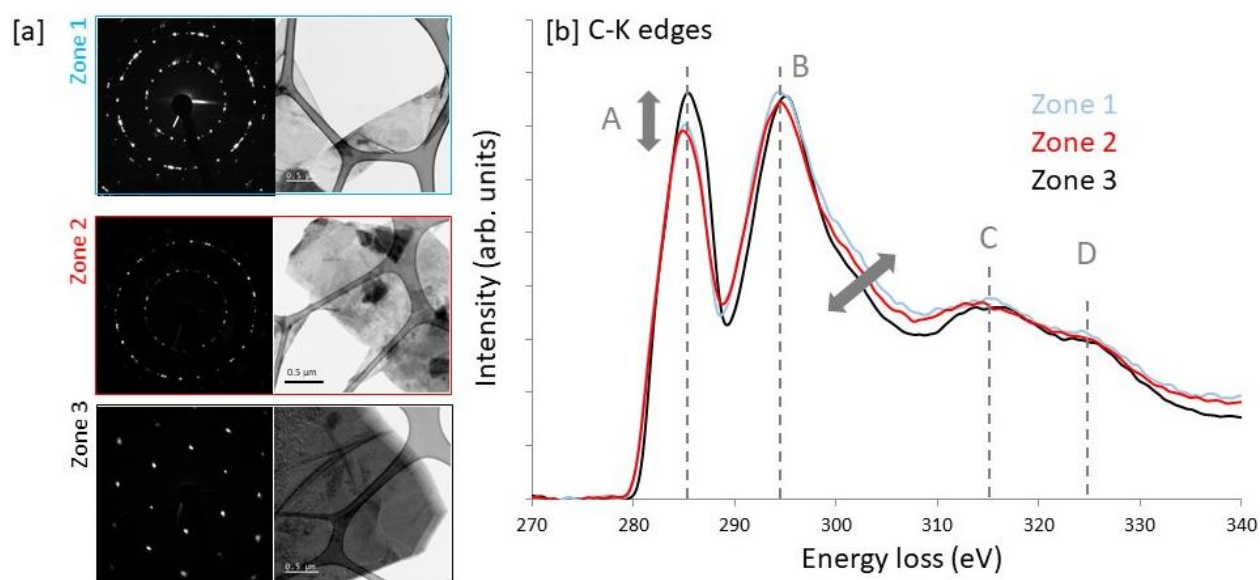


Figure III.10. [a] TEM micrographs and corresponding energy filtered electron diffraction patterns of different stacks in $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-72/60}$ sample (*i.e.* prepared in harsh conditions). [b] C-K edges recorded on the three zones shown in (a).

III.3.2.4. Summary of the different properties adjusted by the etching conditions

Based on this study, it is clear that by varying the HF concentration in the etching agent, the surface properties as well as surface composition can be tuned. As shown by the XPS analyses performed on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ samples, the amount of fluorine as terminal groups in the MXene can thus be controlled resulting in tunable ability to insert water between sheets as confirmed by XRD. Since -F terminal group is more hydrophobic than -OH and -O ones, this is consistent with the higher fluorine content in $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ that strongly limits the ability to

intercalate water between sheets. This constitutes a major level in the optimization of MXenes for applications such as electrochemical devices, water treatment, and catalysis or humidity sensors. Among the oxygen-based terminal groups, oxygen groups are favored when decreasing HF concentration. So, the variation of the conditions in HF medium allow tuning the O/OH ratio as terminal groups which can be interesting for specific applications preferentially involving one particular speciation.

Except for the presence of Li cations as well as a little amount of Cl in the LiF-etched MXenes, their composition is close to that of Ti₃C₂-HF10 sample, explaining why obtained Raman and XPS spectra are so similar. Nevertheless, the macrostructure of these three samples is quite different. Indeed, the Li-samples can be spontaneously dispersed and delaminated in water contrary to Ti₃C₂-HF10 [256]. This is certainly due to the presence of Li ions between the sheets whereas for Ti₃C₂-HF10 the washing step leads to a partial dehydration of the sample caused by the removal of cations inserted between the sheets during the etching step, thus disabling the delamination. As stated above, using the same initial LiF and HCl concentrations but different synthesis conditions - soft vs. harsh - results in the formation of MXenes with comparable compositions in general and similar terminal groups in particular (**Table III.3**). However, when harsher etching conditions are used, they result in the formation of structural defects and smaller flakes. As discussed below, these defects greatly modify the surface properties of the samples.

All else being equal (temperature, duration, fluorine to MAX ratio), the FeF₃/HCl etching method leads to faster etching of Al compared to LiF/HCl etching. This method is thus of great interest when the efficiency of the etching process is the governing parameter in the synthesis of Ti₃C₂T_x materials. Moreover Li is a limited natural resource [263], whereas iron is the fourth most abundant element in the earth's crust, which makes it more interesting from an industrial point of view. Furthermore, FeF₃/HCl etching results in Ti₃C₂T_x@TiO_{2-x}F_{2x} composite in a one-pot synthesis. The MXene oxidation mechanism is closely related to the presence of Fe cations as Ti atoms in the MXene are oxidized by Fe cations during the synthesis. Indeed, if one assumes the average charge of Ti atoms in Ti₃C₂T_x to be ≈ 2.4 [261], then the standard potential of the Fe³⁺/Fe²⁺ redox couple ($E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 \text{ V vs. SHE}$) is higher than that of Ti ($E^{\circ}_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}} = -0.37 \text{ V vs. SHE}$ and $E^{\circ}_{\text{TiO}(2+)/\text{Ti}^{3+}} = +0.19 \text{ V vs. SHE}$). This oxidation probably favors the exfoliation step explaining why Al removal rate is higher compared to the samples synthesized using LiF/HCl as etching agent; despite similar synthesis conditions are used. Combining XPS and Raman results, it was shown that the oxidation was produced preferentially at the MXene sheet surfaces.

In our previous work, FeF_3/HCl was employed but at lower concentrations (initial F/Al atomic ratio equal to 7) [58] and no formation of TiO_2 (or $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x}$) was observed using Raman spectroscopy. To confirm this result, a $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60}$ sample was also synthesized in this work with two times less FeF_3 in the etching solution (initial F/Al atomic ratio = 6) (see the part 2.4 in annex 2). In this case, a small amount of TiO_2 (or $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x}$) is observed in the Raman spectra (**Figure A2.5** in annex 2) compared to the other Fe-samples. Thus, by varying the synthesis parameters such as FeF_3 concentration, temperature and duration, it is possible to control in a one-pot synthesis the fraction of TiO_2 , more accurately, an anatase-like $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x}$ structure. Taking into account that these composites are increasingly studied for different applications such as photocatalysis [262], sensors [122], batteries [263,264] or supercapacitors [265], our simple and one-pot synthesis allows for the facile control of the fraction of oxidized phase. On the other hand, by combining the positions of the XPS photopeaks and Raman bands, it seems that the formed oxidized phase is an oxyfluoride with anatase-like structure rather than an oxide.

III.3.2.5. Investigation the electrochemical behavior of MXenes

The voltammetric signatures of our MXenes were first investigated in a nitrogen-saturated 1 mol L^{-1} KOH electrolyte at a scan rate of 50 mV s^{-1} . The resulting cyclic voltammograms for $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-72/60}$ materials are presented in **Figure III.11a**. For these samples, an irreversible oxidation peak centered at ca. 0.9 – 1.1 V vs. RHE is observed during the positive scan of the first voltammetric cycle. In the absence of redox active species in the electrolyte, this redox peak can be most assuredly assigned to the irreversible oxidation of Ti atoms in direct contact with the electrolyte [266] and disappears in the following cycles as showed for $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ sample (see **Figure A2.8** in annex 2). This electrochemical response was found not to depend on the synthesis conditions since this intense oxidation peak was observed for all MXenes except for the Fe-samples (**Figure III.11b** and **c**). Indeed, the intensity of the irreversible oxidation peak for $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-24/25}$ (**Figure III.11b**) is much lower than those observed for the other confirming once again that this material was partly oxidized prior to voltammetric measurements. This decrease in intensity is even higher for $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60}$ material (**Figure III.11c**) that is to know for the most oxidized sample, showing that this methodology is well-adapted to characterize the MXene surface oxidation. It is worth noting that the cyclic voltammograms obtained with FeF_3 -etched samples have the typical $I(E)$ behavior of materials possessing low electronic conductivities. The high oxide content of these samples probably strongly reduces their conductivity.

The activity of the different MXenes towards HER was investigated by recording a polarization curve at a scan rate of 5 mV s^{-1} . HER is here used as a probe to shed light on the surface chemical state of the MXenes. **Figure III.11d** summarizes our results and the obtained HER kinetic parameters are listed in **Table III.4**. As observed, among the different studied MXenes, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-72/60}$ is the best catalyst for this reaction since both the overpotential (344 mV) and Tafel slope (96 mV dec^{-1}) are the lowest (**Table III.4**). Focusing on the HF-etched samples, the HER activity of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$ is higher than the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ material, the worst catalyst. These results are in agreement with the work of Handoko et al. [175] suggesting that the HER activity of MXene surfaces can be inhibited by the presence of terminal F atoms. The HER activity indeed decreases with the increase of F/Ti atomic ratio (**Table III.3**). As discussed below, the F content is not systematically the main parameter which affects HER activity.

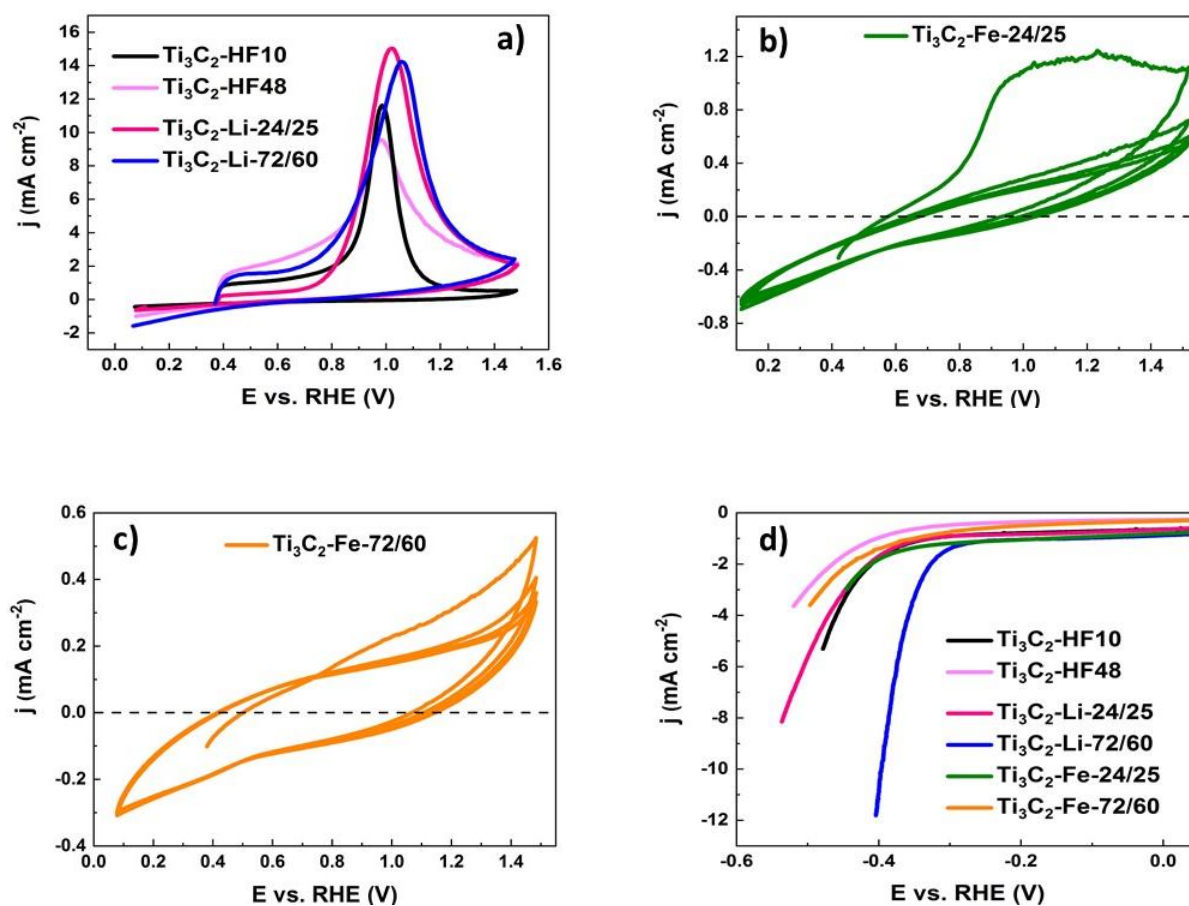


Figure III.11. Cyclic voltammograms of a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-72/60}$ (only first cycle is reported here for clarity), b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-24/25}$ and c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60}$ samples recorded at a scan rate of 20 mV s^{-1} . d) HER polarization curves recorded with the different MXenes at a scan rate of 5 mV s^{-1} . All curves are recorded in a N_2 saturated 1 mol L^{-1} KOH electrolyte.

Focusing now on the Li-samples, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-72/60}$ MXene is largely better as an electrocatalyst for HER than $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$ (**Table III.4**). Taking into account the similarity between the chemical compositions for these Li-containing samples (**Table III.3**), this huge difference concerning HER activity cannot be solely related to the F content. In general, the experimental determination of the nature of the involved active site for HER is quite difficult. Nevertheless, the formation of smaller flakes (more exposed edges and corners,...) and more structural defects (as showed by TEM/EELS analyses) with $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-72/60}$ sample change the nature of the active sites compared to $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$ explaining the difference in HER activities. As an example, Natu et al. showed that the charges of MXenes edges and surfaces are different [260], which can potentially drive to difference in the $-\text{OH}$ adsorption kinetics for HER reactions.

Table III.4: Capacitance and HER kinetic parameters obtained with different MXenes studies herein.

MXene	Capacitance (F g^{-1})	Overpotential $\eta_{j=3}$ (mV) at 3 mA cm^{-2}	Tafel slope (mV dec^{-1})
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$	110	440	165
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$	100	500	195
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$	180	445	180
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-72/60}$	130	344	96
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-24/25}$	nd ^a	445	200
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60}$	nd ^a	480	285

^a nd = not determined

HER activities of the Fe-samples (**Figure III.11d**) are also relatively low in comparison with $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-72/60}$ material. This is associated with both the surface oxidation and the low electronic conductivity. This is confirmed by the very low Tafel slopes of these samples compared to other MXenes. The lower activity of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60}$ compared to $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-24/25}$ can be ascribed to a higher fraction of oxidized Ti atoms. The role of oxidation on HER activity is further discussed below. Focusing now on gravimetric capacitance (calculation methodology is described in annex 2), it is clear that $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$ sample is the most interesting among all materials with a gravimetric capacitance of 180 F g^{-1} (**Table III.4**) indicating that MXene with larger flakes exhibit

a higher capacitance as already reported by Peng et al. [267]. The high degree of oxidation of the FeF₃-etched samples precluded our measuring their capacitances.

To summarize, the synthesis conditions have a crucial role on electrochemical performances. As an example, the synthesis conditions (soft and harsh) applied using the LiF/HCl etching agent have a dramatic impact on surface properties of the resulting MXene though the chemical compositions are very similar. Soft synthesis condition favors a higher gravimetric capacitance by producing larger flakes containing a lower defect density. These materials can be used for applications such as supercapacitors, whereas harsh conditions favor the production of MXenes that are more active for the HER. The choice of the synthesis method is thus crucial and greatly depends on the targeted application.

III.3.2.6. Correlation oxidation/HER/XPS

To confirm the role of surface oxidation on HER performances, the HER activity of Ti₃C₂-HF48 was also measured after the irreversible surface oxidation occurring at around 1 V vs. RHE (potential cycling from -0.6 to 1.35 V vs. RHE) and compared with HER obtained after potential cycling from -0.6 to 0.5 V vs. RHE (**Figure III.12**), that not result in surface oxidation. As observed, the irreversible oxidation process leads to a significant decrease in the activity of MXene towards HER. Thus, oxidized MXene surfaces are not favorable for the HER.

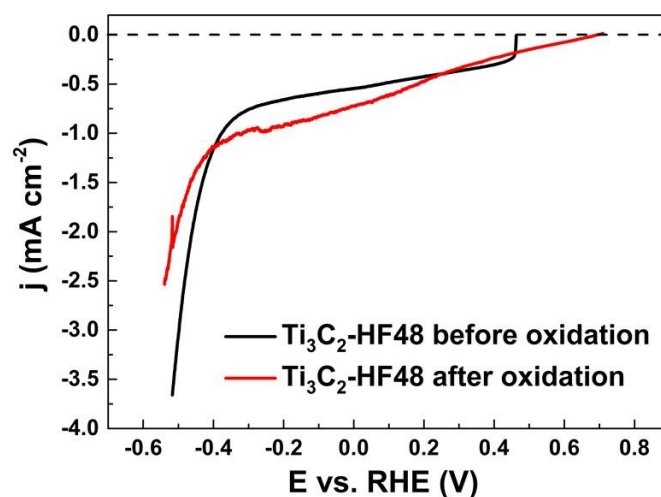


Figure III.12. HER polarization curves recorded with Ti₃C₂-HF48 before and after irreversible oxidation at a scan rate of 5 mV s⁻¹. All curves are recorded in a N₂ saturated 1 mol L⁻¹ KOH electrolyte.

Previous work showed that MXene surfaces are oxidation sensitive particularly under a wet atmosphere [58,93]. This behavior was used to confirm the role of Ti oxidation on HER activity.

To further explore this aspect we studied the influence of storage conditions on MXene surface oxidation for the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ samples. To do so, the fractions of oxidized Ti atoms of the fresh samples were compared with those of samples stored for one month either in a glove box under dry nitrogen (samples labelled as $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10-N}_2$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48-N}_2$), or under ambient air (labelled as $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10-air}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48-air}$).

Interestingly and irrespective of the storage conditions, the XRD pattern as well as the F contents - as determined by XPS - are similar to those of the initial samples. This is not surprising since MXenes powders are known to be relatively stable at a macroscopic scale as compared with MXene dispersed into a colloidal aqueous suspensions [92,94]. Nevertheless, the fraction of oxidized Ti atoms can be partly affected by the storage conditions. The high resolution XPS spectra of the Ti 2p region for the different samples are compared in **Figure III.13**. As observed, the fraction of oxidized Ti atoms at the surface is nearly the same for both fresh samples ($\approx 10\%$). After storage under N_2 and air atmospheres, the oxidation rate increases for $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$, particularly under air (18.7%) whereas this rate does not evolve significantly for $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ samples. Thus, it can be deduced that the higher the F-content, the more stable the material is vis-a-vis oxidation after a month of storage.

The better stability of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$ material under a dry N_2 atmosphere in comparison with air is most probably related to the air humidity confirming already reported studies [58,93]. These different results are correlated with HER activity measurements. Indeed, as can be seen in **Figure III.13**, HER activity of the different $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$ samples remains nearly constant, whereas the activity of the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$ samples decrease as the fraction of oxidized Ti atoms increases.

This result confirms that HER activity is intimately related to the surface oxidation state of samples and can thus be used as an accurate probe to characterize the state of oxidation of Ti_3C_2 -surfaces. The decrease in the HER activity as the surface oxidation state is more pronounced is most likely related both to a decrease in the electronic conductivity of the MXene and to a chemical modification of the active sites for HER, leading to an increase in the charge transfer resistances.

Interestingly, the oxidation of the MXene surface can be partly avoided by an increase of the F-content for one month of storage duration. This is probably associated to the fact that this MXene is the only one of this work unable to insert water between MXene sheets, as evidenced by previously discussed XRD results. The few water inserted between sheets of interstratified $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$ material (**Figure III 5a**), i.e. the main species responsible for MXene oxidation [93], can lead to a partial surface oxidation even during storage under a dry N_2 atmosphere.

Thus, to use MXenes as catalysts or active support for applications involving HER, controlling the oxidation kinetics is required. The balance between activity, higher for MXene with low F-contents and stability - which is better when water is not inserted between the sheets – is thus an important consideration that has to generally be taken into account.

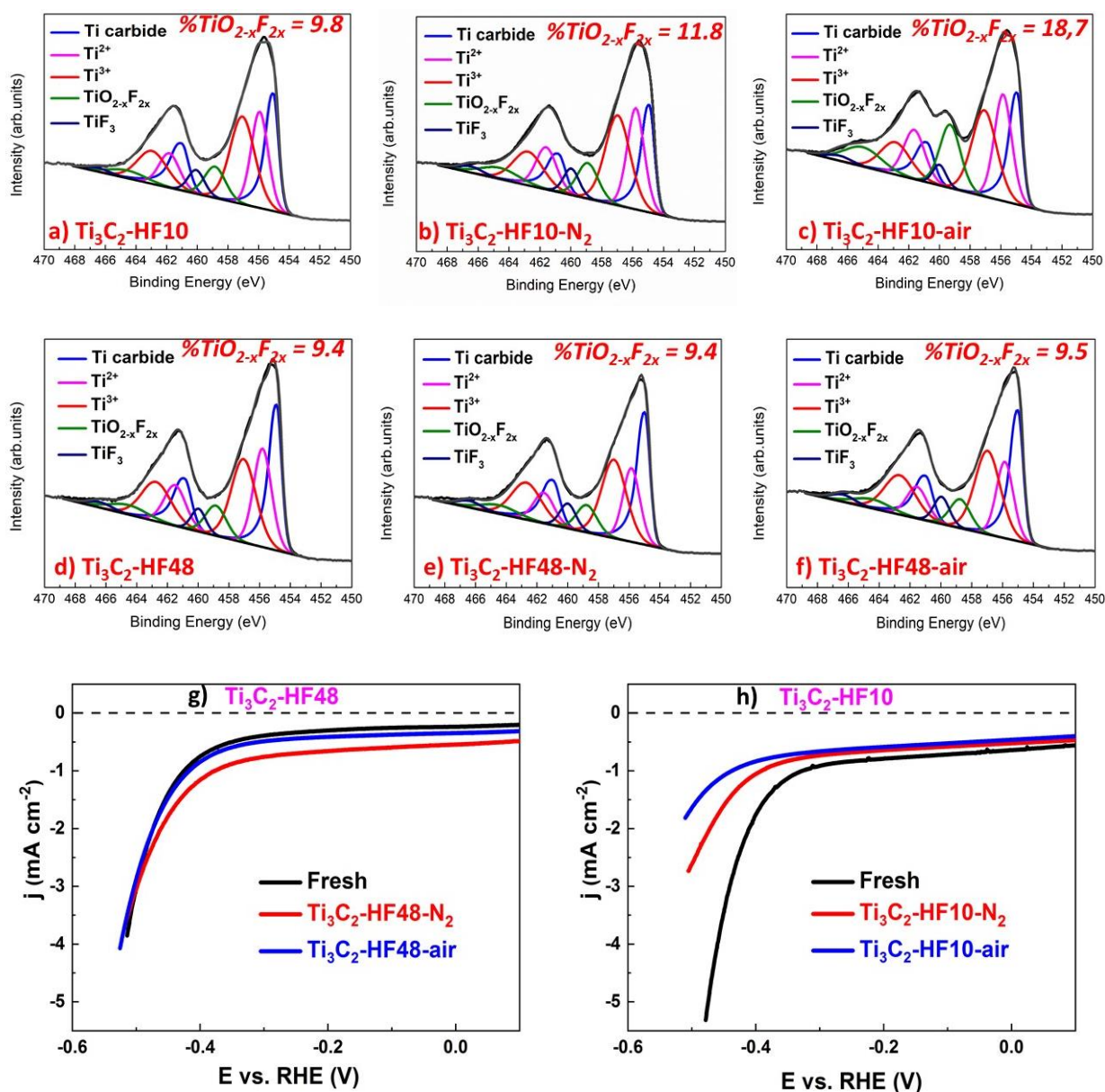


Figure III.13. XPS high resolution spectra of Ti 2p regions for a) fresh Ti₃C₂-HF10, and b) Ti₃C₂-HF48 and after aging under, c) and d) N₂ and e) and f) air atmospheres. g) Ti₃C₂-HF10 HER polarization curves and, h) Ti₃C₂-HF48 HER polarization curves after aging under different conditions at a scan rate of 5 mV s⁻¹ in a N₂ saturated 1 mol L⁻¹ KOH electrolyte.

III.3.3. Conclusion

In this study, the role of the etching agent on the modification of surface chemistries and properties of $Ti_3C_2T_x$ was explored. Three different etching agents were investigated: HF, LiF/HCl and FeF_3/HCl , each of them under both soft and harsh conditions. We showed that these etching agents lead to different surface chemistries and some properties.

Varying the HF concentration allows for varying the F content and consequently the ability to insert water. It was shown that a low HF concentration allows the insertion of water layers probably stabilized by H_3O^+ . Nevertheless, the washing on this sample, a crucial step for MXene synthesis, involves an irreversible decrease of the inserted water amount. The HF concentration also allows modifying the distribution of terminal groups (O/OH ratio) as well as the stability against surface oxidation. Each of these surface chemistries is interesting for various applications. For example, at lower HF concentrations, the formation of MXenes with a higher activity is favoured probably due to its lower F content. At higher HF concentrations the stability against oxidation is favoured for at least one month.

Etching with LiF/HCl results in producing conductive clays facilitating the processing of these materials. Soft etching conditions - low temperatures and durations - led to the formation of $Ti_3C_2T_x$ with large flakes and high capacitances. If the etching conditions are harsh (high temperature and duration) the resulting flakes are small and more defective leading to an enhanced HER activity.

When the LiF is replaced by FeF_3 , the kinetics of the MAX to MXene transformation is enhanced, even when the initial F/Al ratio is the same, thanks to the oxidation properties of Fe^{3+} , which is interesting to reduce the global cost of the MXene production. On the other hand, this method does not allow a spontaneous delamination in water as in the case of LiF/HCl etching method.

This method allows also the formation of $Ti_3C_2T_x@TiO_{2-x}F_{2x}$ powders. The tuning of the synthesis parameters (temperature, duration, Fe concentration) allows for the control of the amount of $TiO_{2-x}F_{2x}$ formed during synthesis. This oxyfluoride compound has the anatase structure. Producing this kind of composite with controlled composition in a one-pot synthesis is interesting for numerous applications such as photocatalysis and batteries.

By contrast, this work highlights that MXene surface oxidation should be avoided for HER application.

Thus, the synthesis parameters, even using a same etching agent solution, can have a significant impact on the surface properties. For all the above-mentioned reasons, this work could serve as a

guideline for the MXene community to help in choosing the appropriate etching agent to obtain the desired physicochemical properties required for any targeted application.

Undoubtedly, the exploration of these wonderful new materials and the future improvements in synthesis methods are still in their infancy and other remarkable properties may be discovered, further expanding the range of potential applications.

Another major aim of this work was to improve our understanding of XRD, Raman and XPS signals obtained on $Ti_3C_2T_x$. This was possible thanks to the sensitive tuning in surface composition, ability to insert water, oxidation, over-etching, amorphous carbon formation and macrostructural properties provided by the study of different etching agents. This study validates different theoretical and experimental studies on XPS and Raman spectroscopy provided in the literature to characterize these materials possessing a high degree of chemical complexity. Beyond the confirmation of the composition evolution based on XPS analyses, we show in this study that Raman spectroscopy is a simple and powerful tool to characterize the MXene terminal groups. Finally, we showed that HER can be also an accurate surface probe to characterize surface properties of MXenes in addition to conventional methods. In brief, we believe that this work can also serve as a guideline for the MXene community of suitable characterization tools for an in-depth understanding of MXenes surface chemistry.

Chapitre IV: Composite à base de MXène comme catalyseur pour la réaction de dégagement de dioxygène

IV.1. Démarche scientifique

Les performances catalytiques de certaines phases actives peuvent être considérablement améliorées lorsqu'elles sont dispersées sur un support présentant des propriétés adaptées. Ce support doit posséder une conductivité électronique élevée, une surface spécifique la plus grande possible, être résistant à la corrosion et permettre un fort ancrage de la phase active de façon à limiter l'agglomération et/ou la coalescence des particules sous conditions de fonctionnement. Le noir de carbone de type Vulcan XC 72 est le matériau support le plus utilisé en électrocatalyse et ce, en raison de sa conductivité électronique élevée $3,3 \text{ S cm}^{-1}$ et de son importante surface spécifique de l'ordre de $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Néanmoins, son utilisation dans des systèmes nécessitant l'application d'un potentiel d'électrode élevé reste difficile à concevoir. En effet le potentiel standard du couple CO_2/C n'est que de $0,207 \text{ V vs. ESH}$ (Électrode Standard à Hydrogène), ce qui autorise la corrosion du carbone à de faibles valeurs de potentiels. Même si ce processus d'oxydation reste cinétiquement lent, il a été observé qu'il devient significatif à des potentiels de l'ordre de $0,97 \text{ V vs. ERH}$, ce qui est bien inférieur aux potentiels d'électrode ($> 1,5 \text{ V vs. ERH}$) requis pour réaliser la réaction de dégagement de dioxygène. Ainsi, des alternatives à l'utilisation du carbone doivent être trouvées. Au cours des dernières années, différents matériaux ont été envisagés :

- Des oxydes dont le dopage par des hétéroatomes du bloc p ou bien par des métaux de transition a permis d'augmenter la conductivité électronique
- Des matériaux carbonés présentant des degrés de graphitisation élevés (nanotubes, dérivés du graphène, ...) leur conférant ainsi une meilleure stabilité vis-à-vis de la corrosion électrochimique.

Néanmoins, bien que de nombreux progrès aient été réalisés ces dernières années, les performances des matériaux synthétisés en utilisant les supports préalablement mentionnés restent toujours limitées par une faible conductivité électronique ou bien par une stabilité limitée dans les conditions de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse.

Le MXène $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ est quant à lui, un bon candidat pour satisfaire aux exigences précédemment mentionnées. En effet, ce dernier possède une conductivité électronique élevée et des groupements terminaux ($\text{T}_x = \text{O}, \text{OH}, \text{F}$) en surface qui peuvent servir de points d'ancrage pour une phase active

nanostructurée. Par ailleurs la structure bidimensionnelle de ce matériau offre une surface spécifique théoriquement élevée, permettant ainsi d'obtenir un degré de dispersion important pour la phase active déposée.

Il faut par ailleurs avoir à l'esprit que le support n'est pas seulement utilisé en tant que matrice conductrice d'un point de vue électronique sur laquelle la phase active est déposée. Ce dernier peut en effet également jouer un rôle important dans l'amélioration des performances électrocatalytiques que ce soit par l'intermédiaire de processus chimiques ou bien encore par le biais d'interactions modulant les propriétés électroniques de la phase active [203,206,268]. La densité électronique sur les atomes de surface du catalyseur peut être notamment modifiée par formation d'une hétérostructure interfaciale support/phase active. La formation d'hétérostructures est favorisée lorsque la croissance de la phase active s'opère suite à sa nucléation hétérogène à la surface du support. De simples mélanges mécaniques entre phases ne permettent généralement pas d'observer la formation de ces interfaces complexes.

Ainsi, dans le cadre de cette étude, une attention particulière a été portée à évaluer la potentialité du MXène $Ti_3C_2T_x$ en tant que support de phase active. Ce MXène a été synthétisé par la méthode LiF/HCl. En effet, il a été mis en évidence dans le chapitre III que ce milieu exfoliant conduisait à une meilleure délamination. Lors de la synthèse d'un composite par voie humide, il est ainsi espéré une meilleure dispersion de la phase active. Dans cette étude, des feuillets de MXène de type $Ti_3C_2T_x$ ont donc été utilisés en tant que support. Une phase active constituée d'un hydroxyde double lamellaire à base de cobalt a été déposée à la surface de ce matériau support. Ce type de phase active a été envisagée en raison de l'activité reconnue des (hydr)oxydes de cobalt vis-à-vis de la réaction de dégagement de dioxygène en milieu alcalin. Afin de favoriser la formation d'une hétérointerface entre les deux phases, la croissance de la phase active à la surface des feuillets du MXène s'est opérée suite à sa nucléation hétérogène. L'interaction électronique entre les deux composants a été élucidée et confirmée. Le composite résultant Co-LDH/ $Ti_3C_2T_x$ a été utilisé en tant que catalyseur pour la réaction de dégagement de dioxygène.

IV.2. Hydroxydes doubles lamellaires de cobalt supportés sur MXène pour la réaction de dégagement de l'oxygène

Cette partie du travail a fait l'objet de la publication suivante : *Advanced Materials Interfaces*, **6**, 1901328 (2019). La partie expérimentale de l'article publié a été retirée et placée dans le chapitre II de ce manuscrit de thèse. La description du calcul DFT et le « *supplementary information* » sont placés dans l'annexe 3 (page 175).

MXene supported cobalt layered double hydroxide nanocrystals: facile synthesis route for a synergistic oxygen evolution reaction electrocatalys

M. Benchakar,[†] T. Bilyk,[‡] C. Garnero,^{†,‡} L. Loupiau,[†] C. Morais,[†] J. Pacaud,[‡] C. Canaff,[†] P. Chartier,[‡] S. Morisset,[†] N. Guignard,[†] V. Mauchamp,^{*,‡} S. Célérier,^{*,†} A. Habrioux^{*,†}

[†] Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, CNRS, F-86073 Poitiers, France

[‡] Institut Pprime, UPR 3346 CNRS, Université de Poitiers, ISAE-ENSMA, BP 30179, 86962 Futuroscope-Chasseneuil Cedex, France

Abstract: The development of reliable electrolyzers is closely related to the development of a cost-effective highly active and stable electrocatalyst for the oxygen evolution reaction (OER). Herein, a simple method is used to synthesize a non-noble metal-based electrocatalyst for OER by synergistically coupling a catalytically active cobalt layered double hydroxide (Co-LDH) with a highly electrically conducting 2D transition metal carbide, $Ti_3C_2T_x$ MXene. The synergy between these two bidimensional materials Co-LDH and $Ti_3C_2T_x$, evidenced by coupling Electron energy Loss spectroscopy (EELS) and DFT simulations, results in superior electrocatalytic properties and makes possible having an excellent and a stable oxygen evolution electrocatalyst. Moreover, the oxidative-sensitive MXene structure is preserved during the synthesis of the composite and the formation of a well recovering Co-LDH phase avoids the irreversible oxidation of MXene at high potential values which may affect its conductivity. With an overpotential of *ca.* 330 mV at a current density of 10 mA cm⁻² our catalyst exhibits a higher catalytic activity towards OER than commercial IrO₂ catalysts.

IV.2.1. Introduction

The sluggish kinetics of oxygen evolution reaction (OER) [269,270] currently hampers the large scale development of many energy storage and conversion devices such as metal-air batteries or water electrolyzers required to implement the future energy grid [271,272]. Finding low-cost, stable and efficient catalysts for the above-mentioned reaction is mandatory for the widespread use of these applications. To date, the most active catalysts reported for OER in acidic media are Ir and Ru-based oxides, which are limited resources in the earth crust [273,274]. In alkaline media, 3d transition-metals can also be used as catalysts [275,276] since their oxides and hydroxides are thermodynamically stable in such media. As a result, many materials composed of iron, nickel, manganese or cobalt were reported as efficient catalysts towards OER [277–279]. These 3d transition-metal elements can be combined in numerous crystallographic phases among which the layered double hydroxide (LDH) family constitutes a good candidate. Indeed cobalt, chromium, nickel, iron, manganese or their alloy based LDH were already reported as efficient catalysts for the OER in alkaline medium [268,280–282].

LDH can be described by the general formula $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A_{x/n}]^{n-}, mH_2O$ where M^{2+} and M^{3+} are respectively divalent and trivalent cations and A^{n-} is the interlayer anion [282]. The structure of LDH is based on the partial exchange of divalent and trivalent metal cations in the main layer. The positive charge of the main layer is compensated by the intercalation of anions in the interlayer spacing. Nevertheless, LDH materials exhibit two major drawbacks. Firstly, the proposed synthesis routes are complex and involve either the ex-situ preparation of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) [283–285] or its in-situ formation [268]. Secondly, these materials suffer from a poor intrinsic electronic conductivity. To overcome this last bottleneck, LDH can be strongly coupled to conductive materials (carbon nanotubes CNT, reduced graphene oxide rGO, etc...) with the aim to make a highly conductive matrix with engineered heterointerfaces capable of promoting fast charge transfer kinetics during OER [206,286].

For this purpose, MXenes nitrides or carbonitrides [60], have recently attracted much attention because of their high electronic conductivity ($8\ 000\text{-}10\ 000\ \text{S cm}^{-1}$) [287,288]. MXenes consist in $M_{n+1}X_n$ octahedra layers ($n = 1$ to 3) which are obtained by the exfoliation of the A element from $M_{n+1}AX_n$ precursors, a family of 70+ known ternary carbides and nitrides, the so-called MAX phases (M = transition metal, A: group III-A or IV-A elements, X: C and/or N) [35]. Moreover, the surface of MXenes sheets is covered with terminal groups (T = -OH, -O and/or -F) chemically bonded to metal atoms. The different T terminal groups (OH, F, O ...) of $M_{n+1}X_nT_x$ are formed during the exfoliation step and their nature (OH/O/F ratio) depends on the exfoliation environment

[51,55,58]. They can act as anchoring points for nanostructured active phase, thus enabling a high dispersion degree of nanocatalysts. In addition, the electron density on catalyst surface atoms can be altered by the formation of MXene/active phase heterointerface which is clearly of utmost importance in the field catalysis research [277].

The wide range of possible substitutions in the M, X (core), and T (surface) sites of MXenes leads to a large family of 2D $M_{n+1}X_nT_x$ materials with tunable properties opening an immense and largely unexplored field of potential applications. Among them, $Ti_3C_2T_x$ is the most studied material and several works using it as support of electrocatalyst for OER such as C_3N_4 [207], MOF [204], NiCoS [201], CoP [195], Co/N-CNT [209], Cobalt Borate [203], FeOOH quantum dots [289], Black phosphorus quantum dots [290] and FeNi-LDH [206] have shown very promising performances. Nevertheless, $Ti_3C_2T_x$ MXene is prone to irreversible surface oxidation at *ca.* 0.45 V vs. Ag/AgCl [291,292] leading to the formation of TiO_2 clusters. This strongly modifies its surface electronic properties in strong alkaline media and at electrode potentials required for the OER. So the stabilization of MXene in this potential range is a major challenge. Unfortunately, in numerous reported studies on their use for oxygen electrocatalysis no information concerning the surface chemical state of MXene under operating conditions is provided and no special attention is paid to their potential surface oxidation.

Herein, we report an innovative and very simple polyol synthesis method enabling heterogeneous nucleation and growth of cobalt layered double hydroxides Co-LDH on the surface of $Ti_3C_2T_x$ sheets without using the ZIF-67 chemical agent. We show for the first time that using this synthesis route, the MXene surface state can be preserved from oxidation. Numerous physico-chemical characterization techniques were employed in order to establish structural, morphological and electronic properties of the obtained composite material exhibiting promising catalytic properties for the OER in alkaline media. Special attention was paid to the examination of interaction between Co-LDH and MXene and to the surface chemical state of MXene substrate. It is shown that the heterogeneous nucleation of Co-LDH phase results in the modification of the $Ti_3C_2T_x$ surface electronic structure. This study constitutes therefore a major contribution as it paves the way for the design of a new class of materials for OER involving a recently discovered and very large family of 2D supports.

IV.2.2. Results and discussions

IV.2.2.1. Composite characterization

The XRD patterns of $Ti_3C_2T_x$, Co-LDH@ $Ti_3C_2T_x$ and Co-LDH, recorded with a Co $K\alpha$ radiation source are reported **Figure IV.1**.

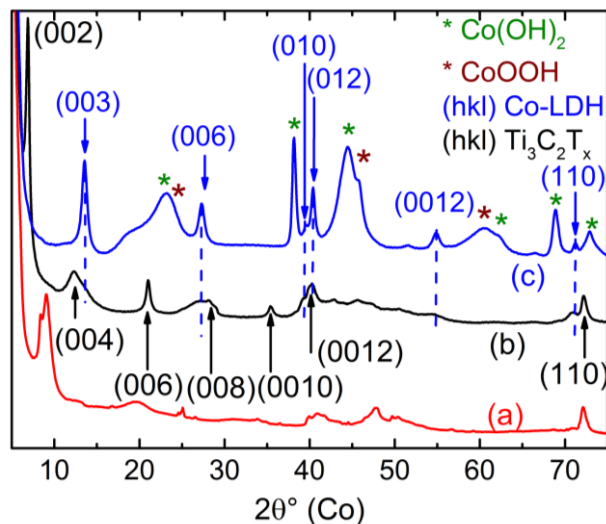


Figure IV.1. XRD patterns of a) $Ti_3C_2T_x$, b) Co-LDH@ $Ti_3C_2T_x$ and c) Co-LDH. All diffractograms have been recorded with a Co $K\alpha$ radiation source in order to limit fluorescence.

As evidenced by the absence of sharp diffraction peaks at 2θ values of 11.1° and 22.3° (see MAX XRD pattern in annex 3 – **Figure A3.1**) in the diffraction pattern of the $Ti_3C_2T_x$ sample (**Figure IV.1a**), the initial Ti_3AlC_2 MAX phase has been fully converted into MXene. According to ICP-OES analysis, a very small amount of aluminum (lower than 0.05 Al per Ti_3C_2 unit) remains in the sample, testifying of aluminum etching from the initial MAX phase. The c parameter calculated for $Ti_3C_2T_x$ sample is of 22.6 \AA which is in good agreement with values reported for samples prepared following the LiF/HCl etching method and dried at 80°C [58]. Shouldering affecting the symmetry of $00l$ diffraction lines (e. g. (002) line at $\approx 9^\circ$ or (004) line at $\approx 19.5^\circ$) can moreover be observed. these can be ascribed to an interstratification phenomenon often encountered on these claylike materials and indicating the coexistence of structures having contrasted layer-to-layer distances [257].

The Co-LDH sample (**Figure IV.1c**) is composed of a mixture of several phases: Co-LDH with characteristic peaks at 13.57° (003), 27.32° (006), 39.57° (010), 40.43° (012), 54.89° (0012) and 71.26° (110) (close to the JCPDS file n°00-046-0605 of $Co_5(O_{9.48}H_{8.52})NO_3$ layered double hydroxides), $Co(OH)_2$ (JCPDS file n°00-030-0443) and $CoOOH$ (JCPDS file n°01-073-0497). Taking into account that no nitrates are used in our synthesis, the intercalated anions between Co-

LDH layers are more probably acetate ions from the cobalt precursor salt. This intercalation process does not significantly impact the interlayer spacing since the 00l reflection peaks positions are close to those reported for $\text{Co}_5(\text{O}_{9.48}\text{H}_{8.52})\text{NO}_3$ material. On the diffraction pattern recorded for Co-LDH@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composite (**Figure IV.1b**), (00l) and (110) diffraction lines of the MXene phase are clearly observed indicating the good preservation of this oxidation-sensitive phase during the composite synthesis by our newly developed polyol method. No diffraction lines typical of TiO_2 can be observed, further confirming that bulk oxidation of MXene does not occur. However, a dramatic shift of (002) line towards lower diffraction angles leading to a c parameter value of 29.7 Å can be noted in comparison with the initial MXene phase (c =22.6 Å). This shift is higher than the one observed for MXene obtained using lithium salts as etching agent and dried at ambient conditions (around 24-25 Å) [257] and can be explained by the insertion of cobalt and water molecules between the MXene sheets. The possibility to insert 3d transition metal cations such as Fe^{n+} or Co^{n+} between MXene sheets has already been demonstrated in our previous works [58]. At first sight, the diffraction pattern given in **Figure IV.1b** does not give any clear evidence of the formation of a well-crystallized cobalt-based phase. In the 2θ range where no intense diffraction lines associated to the LDH phase (i.e. at diffraction angles lower than 10° , between 15° and 25° and between 30° and 39°), diffraction lines corresponding to MXene phase are sharper ((002) and (006) and (0010) diffraction lines for example). Nevertheless, one can note that some reflection lines ascribed to MXene phase ((004) and (008) diffraction lines for example) are quite broad. This shows the presence of an additional contribution superimposed to the MXene diffraction lines which could correspond to (003) and (006) reflection lines of Co-LDH. Moreover the (110) reflection line (72° **Figure IV.1b**) of Co-LDH phase is also observed in the diffraction pattern recorded for the composite material while it is not the case for MXene sample, definitely attesting for the presence of crystallized LDH in this sample. Contrarily to pattern recorded with unsupported Co-based material (**Figure IV.1c**), $\text{Co}(\text{OH})_2$ and CoOOH crystallized phases are not observed in the composite suggesting that MXene promotes the formation of LDH. This is probably due to the presence of terminal groups such as -F, -OH and -O which may favor the nucleation of Co-LDH as already reported during the synthesis of NiFe-LDH material [206].

To confirm the formation of Co-LDH phase with an organic counter ion, Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) spectra as well as Energy Filtered Electron Diffraction (EFED) were performed on Co-LDH@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composite in a Co-rich region. Given that Co-LDH material being highly beam sensitive [268], great care was taken to study its irradiation induced damages during TEM observations. The evolution of the sample morphostructural and electronic properties through EFED and EELS were then examined upon electron beam irradiation (see **Figure A3.2**

and associated comments in annex 3). An identification of the phase before irradiation (**Figure IV.2a**) was then attempted.

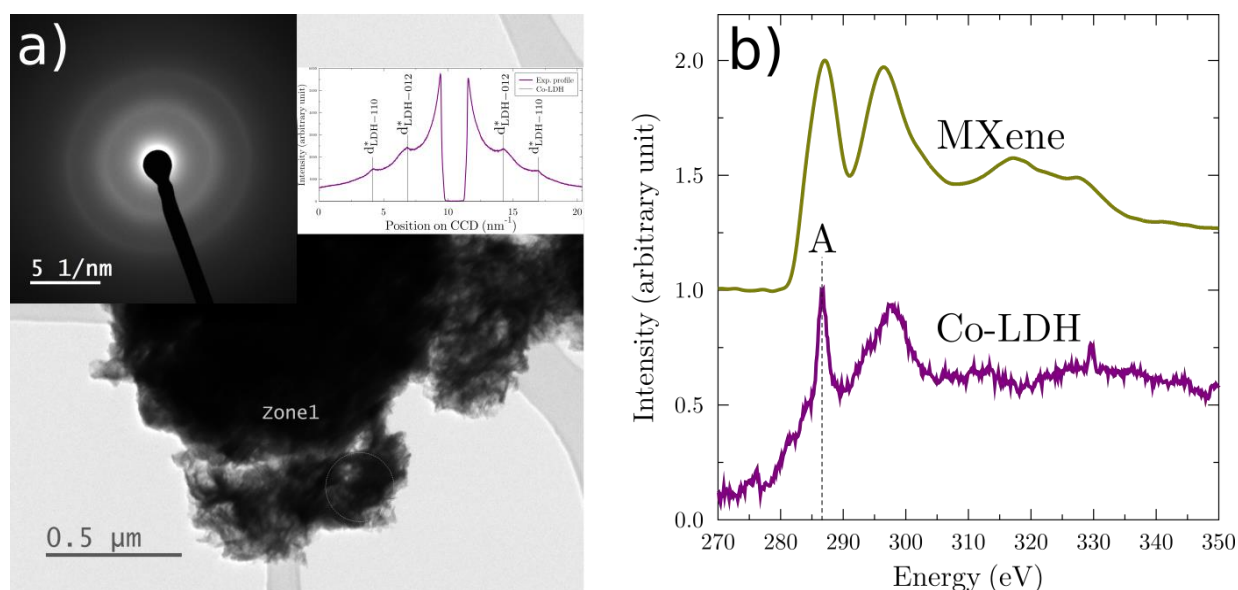


Figure IV.2. TEM Micrography, together with the corresponding diffraction pattern and associated intensity profile. b) Comparison between typical C K-edges obtained on a reference $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ flake and in the Co-LDH phase.

Focusing first on the EDP, two diffuse rings are visible (**Figure IV.2a**): the interplanar distances calculated from these two rings are 2.67 Å and 1.57 Å. The here-measured distances are in good agreement with those reported for Co-LDH by Xu et al. using a similar TEM analysis: $d_{012}^{\text{LDH}} = 2.69$ Å and $d_{110}^{\text{LDH}} = 1.56$ Å [268]. Moreover, they are in good agreement with the $d_{012}^{\text{LDH}} = 2.60$ Å and $d_{110}^{\text{LDH}} = 1.54$ Å determined from XRD (**Figure IV.1**) confirming the formation of the Co-LDH phase. A typical carbon K edge recorded in the Co-LDH phase is presented in **Figure IV.2b** (bottom part). The shape of the C K-edge strongly differs from that of the MXene (top part of **Figure IV.2b**). In particular, the sharp peak at the edge onset (labeled A) is consistent with molecular-like levels [293,294]. It is thus reasonable to accue that the here-evidenced molecular carbon corresponds to the acetate counter-anions of the Co-LDH phase.

The Ti and Co contents of Co-LDH@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composite were measured by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). A Co/Ti atomic ratio of 1.4 was obtained which is close to the target content (ratio of 1.2). The small difference can be explained by the initial MXene phase which is not exactly $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ because of the probable presence of water between the sheets and the mixture of different terminal groups. Moreover, the decanted water after

centrifugation is uncolored indicating that all initial introduced Co ions remain in the composite indicating a high covering rate of MXene material by Co-LDH.

Scanning Electron Microscope (SEM) micrographs presented in **Figures IV.3a-b** clearly show the 2D-like morphology of $Ti_3C_2T_x$ material. Sheets are tightly stacked as reported for MXene synthesized with the etching method involving the use of metal salts such as LiF [55,58]. The morphology of this kind of sample strongly differs from that of MXenes obtained using HF as the etching agent. The reason is that the harsh HF environment leads to more defects and thus to well separated sheets. In contrast, the milder conditions associated to the LiF/HCl environments together with the induced intercalation of cations (i.e., Li^+ in the present case), which stabilize water layers strengthen the cohesion between the sheets leading to more uniform structures as explained in ref. [55,58].

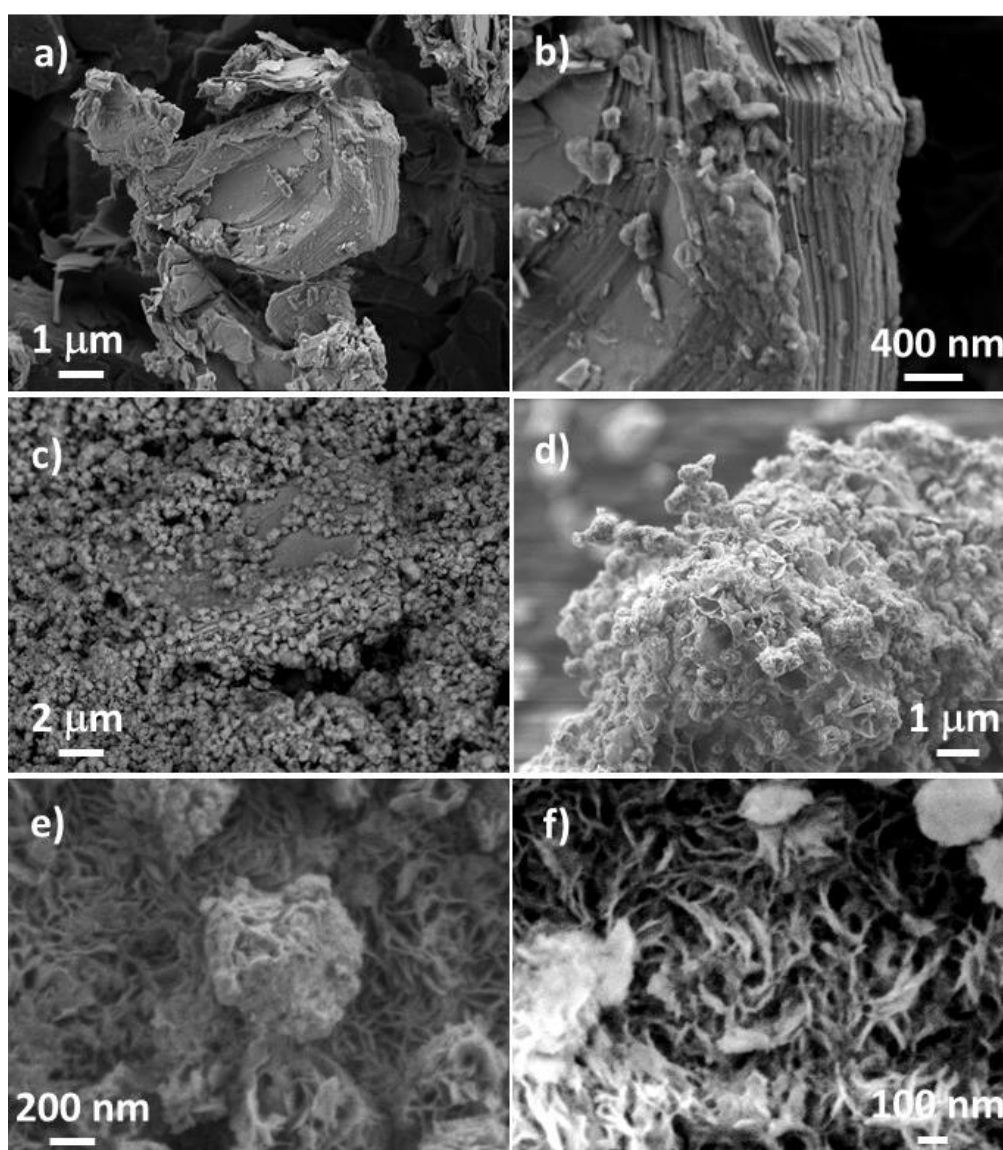


Figure IV.3. SEM images of (a, b) $Ti_3C_2T_x$ and (c, d, e, f) $Co-LDH@Ti_3C_2T_x$ at different magnifications.

For Co-LDH@Ti₃C₂T_x, at low magnification (**Figure IV.3c** and **3d**), MXene multilayers seem to be embedded into a Co-LDH matrix composed of porous sphere-like agglomerates. At higher magnification that these individual balls are composed of LDH nanosheets forming an interconnected porous network of Co-LDH (**Figure IV.3e** and **3f**). This microstructure is similar to those reported for other LDH phases [206,268]. The presence and relative uniform distribution at macroscopic scale of Ti (from MXene) and Co (from Co-LDH) elements in the Co-LDH@Ti₃C₂T_x composite is revealed by elemental mapping analysis (**Figure A3.3** in annex 3) even if one cannot exclude the presence of some Co-rich or Ti-rich areas.

The Raman spectra of the as-synthesized Ti₃C₂T_x and Co-LDH@Ti₃C₂T_x composite are presented in **Figure IV.4**. For the MXene as well as the composite material, the spectra recorded present all the bands consistent with known vibrational modes of Ti₃C₂T_x [92,96,127]. This shows once again the preservation of the MXene during the composite synthesis. In addition, Raman bands centered at ca. 458 and 518 cm⁻¹ were also observed and match very well with the position of vibrational modes reported for pure Co-LDH [268] indicating again the Co-LDH formation from our synthesis route.

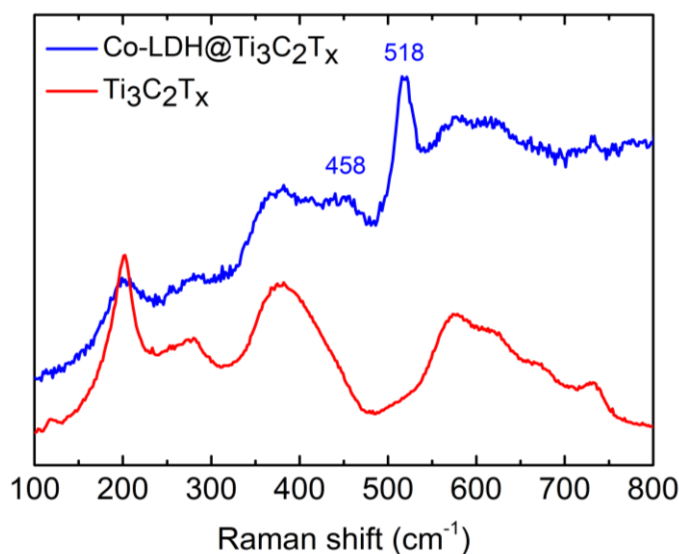


Figure IV.4. Raman spectra of Ti₃C₂T_x and Co-LDH@Ti₃C₂T_x composite.

The surface chemistry of the Co-LDH@Ti₃C₂T_x composite was also investigated by XPS by recording signals associated to Co 2p (**Figure IV.5a**), C 1s (**Figure IV.5c**) and Ti 2p (**Figure A3.4** in the annex 3) core level spectra. The Co 2p signal is quite similar to the one recorded with Co(OH)₂ commercial powder (**Figure IV.5b**) attesting for the presence of Co²⁺ in the Co-LDH phase. No clear identification of Co³⁺ can be performed suggesting that Co-LDH contains a low amount of Co³⁺ cations.

In the C 1s spectral region (**Figure IV.5c**), two major contributions are observed, centered at *ca.* 287 and *ca.* 290 eV, and can be respectively ascribed to C=O and O-C=O groups providing direct evidence for the presence of acetate ions as interlayer anions in LDH material. The Ti-C bond contribution to the C 1s signal for as-synthesized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ is centred at *ca.* 282 eV (**Figure IV.5d**). This contribution can also be observed for the composite but the magnitude of the signal is quite low. This is explained by the low analysis depth of XPS technique (5 to 10 nm) and by the high covering rate of MXene phase with Co-LDH, as shown in SEM images (**Figure IV.3**). This is further confirmed by the very low global intensity of the Ti 2p core level spectrum obtained for the composite as compared to the spectrum obtained for the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene (**Figure A3.4**, annex 3). Nevertheless, the presence of the different Ti 2p contributions of the MXene in the composite again indicates the preservation of MXene surface state during the synthesis (see annex 3).

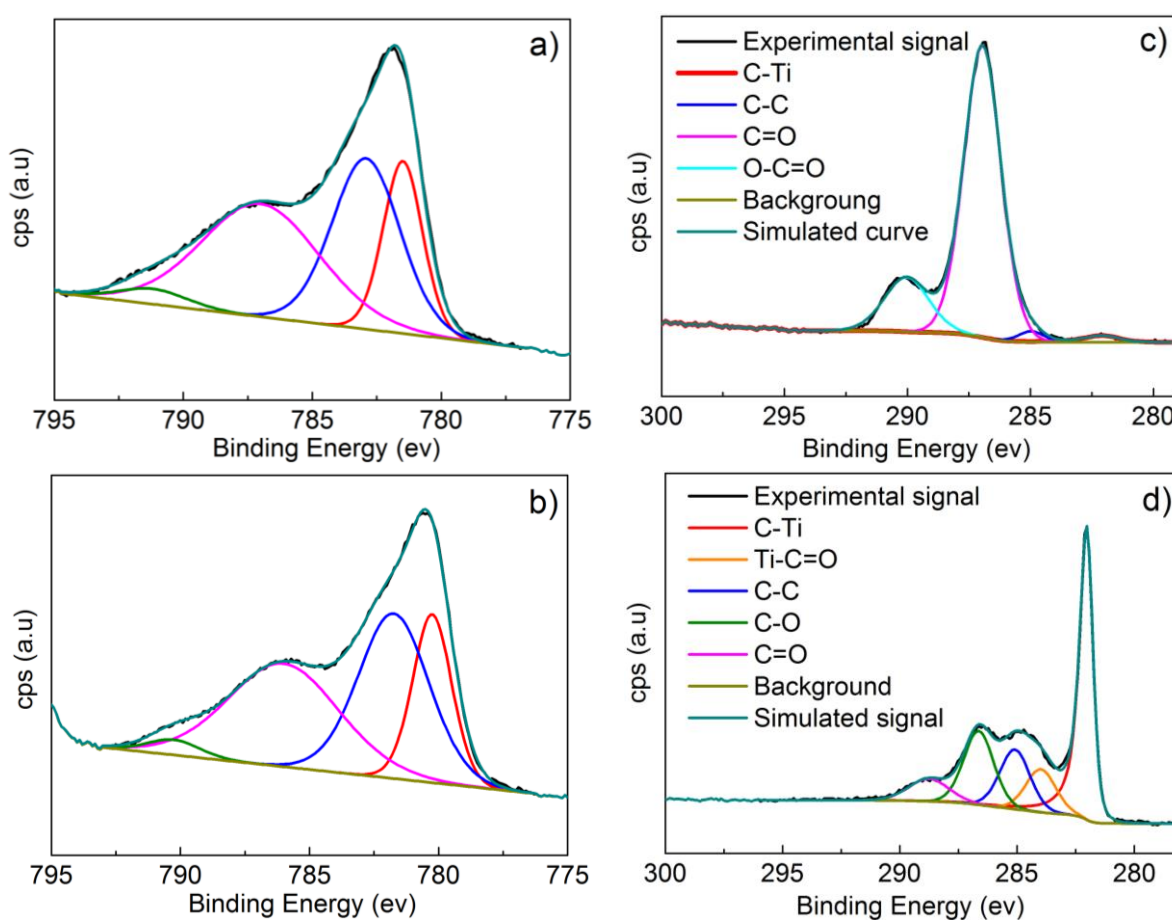


Figure IV.5. High resolution XPS spectra: Co 2p for a) Co-LDH@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and b) commercial $\text{Co}(\text{OH})_2$ and C 1s for c) Co-LDH@ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and d) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.

IV.2.2.2. Interaction between Co-LDH and $Ti_3C_2T_x$ phases

A key point in the design of an efficient composite for electrocatalysis is the synergy between the different building blocks. This interaction, the characterization of which is very challenging and thus rarely successfully achieved, has been probed using an approach based on the combination of TEM-EELS and density functional theory (DFT) calculations. The results are presented in **Figure IV.6**, **IV.7** and **IV.8**. Focusing first on **Figure IV.6**, one can observe that, on average, the MXene sheets keep their integrity when mixed with the nanoparticles during the formation of composites. Depending on the local Co-phase coverage, the stacking of the MXene sheets is more or less disorganized evidencing an intimate mixing between the MXene and Co-LDH electrocatalyst. As an illustration, **Figure IV.6a** evidences a clean MXene sheet (so-called zone 1-a) with sharp edges and homogeneous TEM contrast (confirmed by the diffraction pattern given in **Figure IV.6b**) in close contact with the fibrous Co-LDH (see zones 1b – green circles). In other regions, as evidenced in **Figure IV.6c** (corresponding to zone 2), the MXene stack is structurally more perturbed as revealed by the inhomogeneous contrasts and a more irregular shape. The corresponding diffraction pattern, presented in **Figure IV.6d**, is characteristic of a more disturbed MXene stack evidenced by additional diffraction spots between the main ones. However, the EFED pattern reveals the absence of oxide on the sample, evidencing the chemical stability of the MXene despite the disorder. The degree of disorder in the MXene stack is apparently closely related to the Co phase coverage which is inhomogeneous at the nanoscale: increasing the cobalt deposition tends to perturb the MXene stack organization, most probably due to Co intercalation in between the MXene sheets as evidenced later by EELS.

The Co-LDH coverage induces a modification of the MXene's electronic structure as evidenced using EELS, and characteristic of the interaction between Co-LDH and MXene. As an illustration, **Figure IV.7a-c** show the EELS spectra collected on the different zones discussed in **Figure IV.6** and their comparison with data collected on reference $Ti_3C_2T_x$ flakes. The low loss spectra recorded on zones 1a and 2 (**Figure IV.7a**), characteristic of the excitation of the valence electron gas in the MXene stack, are typical of MXenes: both the positions and global shapes of the bulk plasmon (labelled C), and Ti $M_{2,3}$ edge (labelled D-E) are in agreement with the reference spectrum (top curve) [295], confirming the preservation of the MXene general integrity. Very importantly, one can notice the structure F corresponding to the Co $M_{2,3}$ edge attesting for the presence of Co on these MXene sheets. This was confirmed by the recording of the Co $L_{2,3}$ edge (not shown here) on each one of these zones.

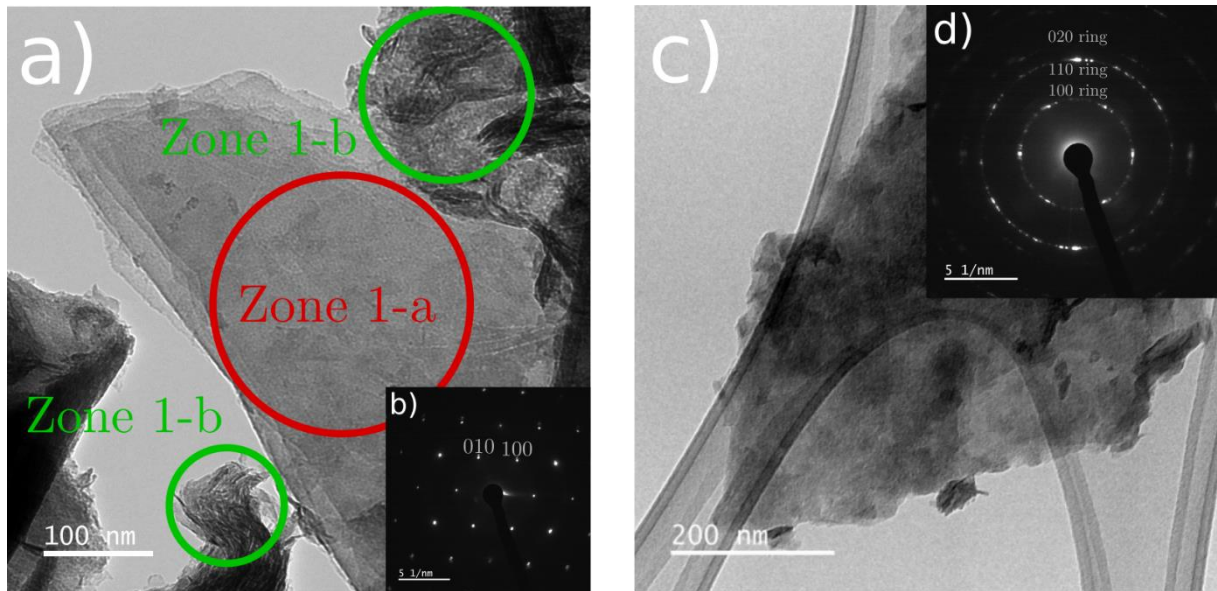


Figure IV.6. a) Micrograph evidencing the coexistence of a clean stack of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ sheets labelled zone 1-a (see the corresponding EFEDP in b) and the fibrous Co-LDH in zones 1-b. c) Micrograph of zone 2 evidencing a more disturbed MXene stack due to higher Co coverage (see the corresponding EFEDP in d).

The C-K and Ti $L_{2,3}$ edges (providing element-selective information) were also recorded in order to characterize the electronic structure and local order within the MXene sheets. The C-K edges recorded on the different zones are presented in **Figure IV.7b**. The spectra confirm the analysis of the low-loss region: the spectrum collected in zone 1a is quite similar to the reference spectrum [131]. All the peaks A to D are present at the same energy positions (including the shoulder B' of structure B) with rather similar relative intensities with the noticeable exception of structure A which has a significantly lower intensity. Part of this structure A was shown from DFT calculations to result from the hybridization between the unoccupied C- p and surface Ti- d states in the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ system [131] suggesting a modification of the surface chemistry of the MXene support during the deposition of Co-LDH phase. This point is herein confirmed by DFT calculations performed on various structural models with different surface chemistries.

For the here-presented calculations, a $2 \times 2 \times 1$ supercell consisting of two MXene sheets was used with nominal composition $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$ (as evidenced by Magne et al. [131] –F and –OH terminated systems have very similar C-K edges).

Since this structural model generates four surfaces, four different surface configurations were considered (see **Figure IV.8a**): one surface fully covered (4 F atoms in $2 \times 2 \times 1$ supercell – labelled F4 in **Figure IV.8a**), one surface completely uncovered (labelled F0 in **Figure IV.8a**), one surface covered with 3 F atoms (labelled F3 in **Figure IV.8a**), and the last one covered with 1F atom

(labelled F1 in **Figure IV.8a**). The K-edges corresponding to the carbon atoms below each one of these surfaces have then been simulated and are given in **Figure IV.8b**. These calculations all evidence the high sensitivity of the peak A to the surface functionalization, most of the investigated defects resulting in the decrease of the structure A intensity as observed in the case of the Co-LDH@MXene composite

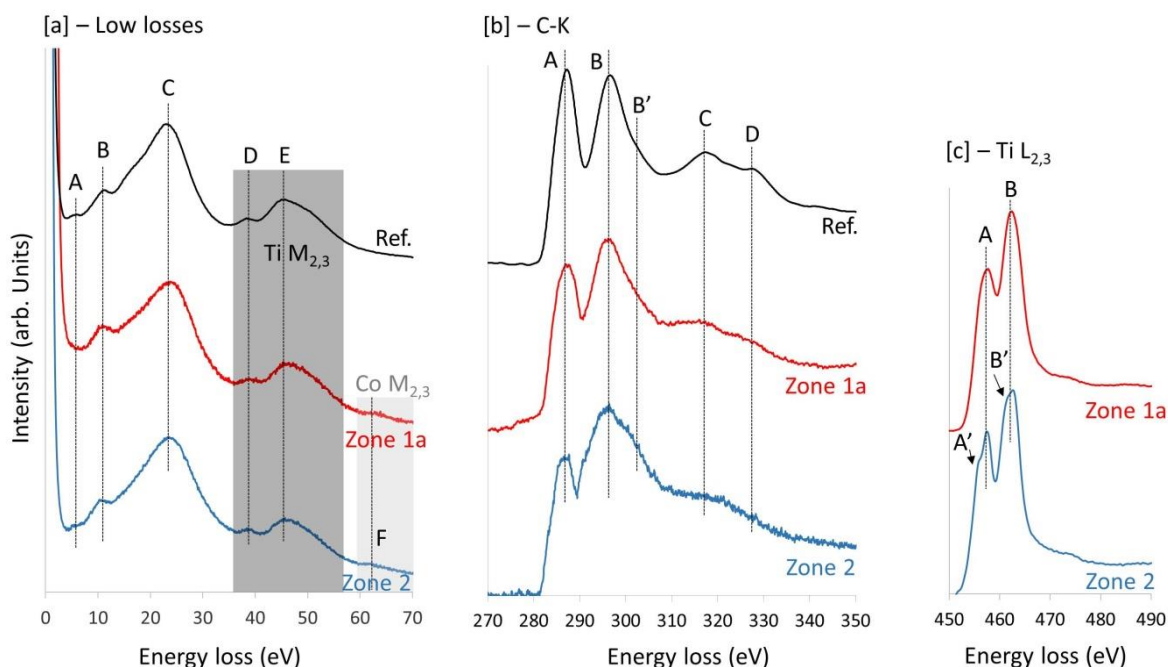


Figure IV.7. (a) Low loss spectra recorded on the zones 1 (red) and 2 (blue) of figure 7. (b) C-K and (c) Ti $L_{2,3}$ edges recorded on zones 1 and 2. Black curves correspond to reference spectra obtained on a pure $Ti_3C_2T_x$ sample synthesized using the LiF/HCl etching method.

In addition, our calculations also show the almost complete insensitivity of the structures at higher energy (from B to D). The high energy region is thus much more characteristic of the inner electronic structure of the MXene sheet in agreement with the analysis of Magne et al. [131]. These results suggest that although the MXene sheets have been preserved, their surface chemistry/electronic structure is modified upon functionalization with the Co nanoparticles. Very importantly, this effect is observed at the entire flake scale, evidencing the global coupling between the catalyst and its support. One can notice that in the spectrum recorded in zone 2 (**Figure IV.7b**), the structures B, C and D are broadened evidencing a more pronounced effect on the electronic structure of the inner part of the MXene sheet. These data complement the corresponding EFEDP (**Figure IV.7d**) evidencing probably more defects within the corresponding MXene sheets. It is important to notice that defects may play a positive role in the

present composite serving as anchoring points for the catalyst dispersion. Another important point is that these defects do not alter the general valence band structure of the material as probed in the low loss region and discussed before (see the low loss spectra in **Figure IV.7a**).

To complete the EELS analysis, titanium edges were recorded. The Ti $L_{2,3}$ edge of zone 1 on **Figure IV.7c**) is characteristic of $Ti_3C_2T_x$. Hence, in agreement with the EFDP, spectroscopy (LL, C-K and Ti $L_{2,3}$ edges) confirms that the inner structure of the the $Ti_3C_2T_x$ sheets is preserved. The Ti $L_{2,3}$ edge acquired on zone 2 present a slight splitting of both the L_3 and L_2 edges (labeled A' and B' respectively), which indicate a modification of the electronic structure of the material. As already mentioned, this is supported by the broadening of structure B, C and D at the C-K edge. However, the structure of the MXene is conserved according to diffraction and these modifications do not result from the oxidation of the sheets.

From this analysis, it turns out that the covering of the MXene with the cobalt phase results in the conservation of the structure of the material and in a strong coupling between the Co-LDH catalyst and the MXene support as revealed by EELS. We propose these electronic structure modifications to be characteristic of the synergistic effect between the MXene and Co-LDH phase explaining the high electrocatalytic performances of this composite as described in the next section.

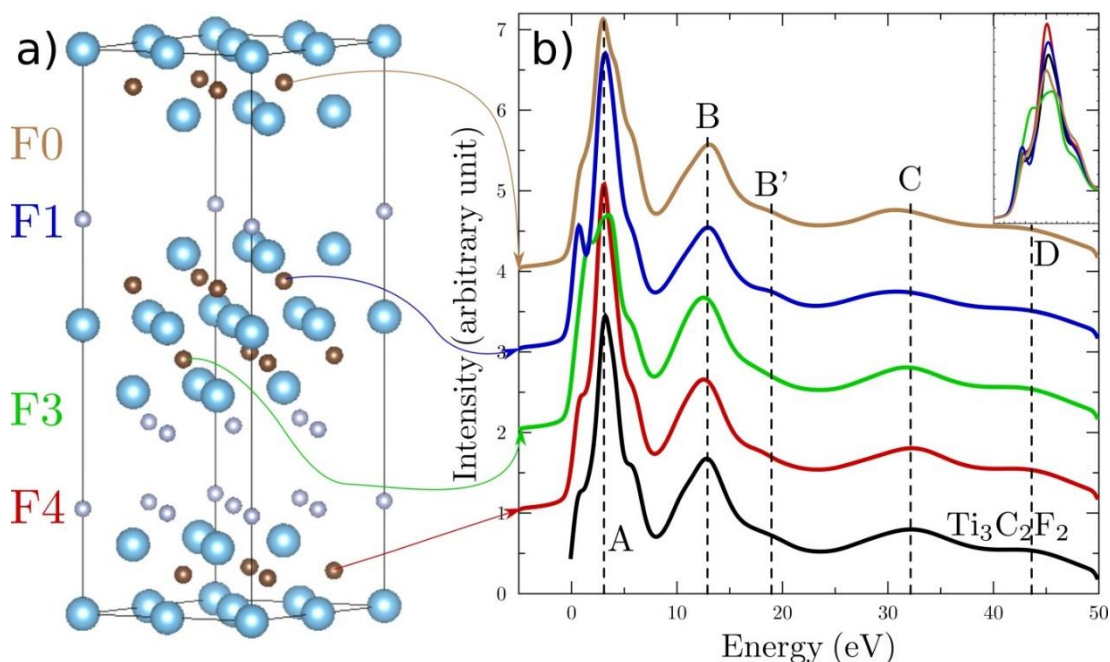


Figure IV.8. a) $2 \times 2 \times 1$ supercell considered for the simulations and showing the four different surface terminations. Carbon atoms: small brown spheres, titanium atoms: large blue spheres and fluorine atoms: small grey spheres. b) Calculated fine structure at the C-K edges for the different carbon atoms under each one of the surfaces. Inset: peak A, highly dependent on the surface covering. The energy is given with respect to the Fermi energy.

IV.2.2.3. Electrochemical characterization

The electrochemical behavior of Co-LDH@Ti₃C₂T_x and Ti₃C₂T_x materials was first characterized in a nitrogen-saturated 1 mol L⁻¹ KOH electrolyte at a scan rate of 50 mV s⁻¹. The resulting cyclic voltammograms are presented in **Figure IV.9a**.

For the Ti₃C₂T_x sample, an irreversible oxidation peak centred at ca. 0.92 V vs. RHE is observed during the positive going scan of the first voltammetric cycle. In the absence of redox active species in the electrolyte, this redox peak was assigned to the oxidation of Ti₃C₂T_x material and especially to the oxidation of Ti atoms [266]. After the first voltammetric cycle, no further surface oxidation can be observed during the second cycle as evidenced by the disappearance of the irreversible oxidation peak centered at 0.92 V (inset graph of **Figure IV.9a** and **Figure A3.5** (annex 3)). This shows that the surface of Ti₃C₂T_x is then fully oxidized. The deposition of Co-LDH phase onto the MXene surface appears to prevent the surface oxidation of MXene as evidenced by the disappearance of the irreversible oxidation peak during the first voltammetric cycle recorded for the composite material (**Figure IV.9a**). Taking into account results obtained from physico-chemical characterization of Co-LDH@Ti₃C₂T_x composite showing that surface chemistry of Ti₃C₂T_x is preserved consequently to Co-LDH deposition, it can be deduced that Co-LDH phase acts as a protective layer against MXene oxidation and makes possible the presence of non-oxidized MXenes at electrode potentials required for the OER. This is of utmost importance in order to preserve a high electronic conductivity and to decrease charge transfer resistance at the interface between Co-LDH and Ti₃C₂T_x. This constitutes a major result of the present study.

For Co-LDH@Ti₃C₂T_x material, taking into account thermodynamic data provided by Meier et al [296], one can assume that the large oxidation peak centered at ca. 1.2 V vs. RHE during the positive going scan can be ascribed to Co²⁺/Co³⁺ redox transition. At higher potentials (i.e. higher than 1.3 V vs. RHE), Co³⁺ containing surface species are oxidized into Co⁴⁺ giving rise to the formation of active sites for the OER [275,276]. The electroactivity of as-prepared Co-LDH@Ti₃C₂T_x composite toward OER was evaluated by recording linear sweep voltammograms in a nitrogen-saturated 1 mol L⁻¹ KOH electrolyte at a scan rate of 5 mV s⁻¹ and using a rotating disk electrode set at a rotating rate of 1600 rpm. The ohmic drop corrected curves presented in **Figure IV.9b** first indicate the high activity of Co-LDH@Ti₃C₂T_x composite catalyst toward OER since the electrode potential required to drive a current density of 10 mA cm⁻² (E_{j10}) is only of 1.57 V vs. RHE and much lower than the one obtained for unsupported Co-LDH (1.62 V vs. RHE). This underlines the positive role played by the intimate contact between Ti₃C₂T_x and Co-

LDH. Note that the amount of Co species, considered as active nanocatalysts, is lower in the composite.

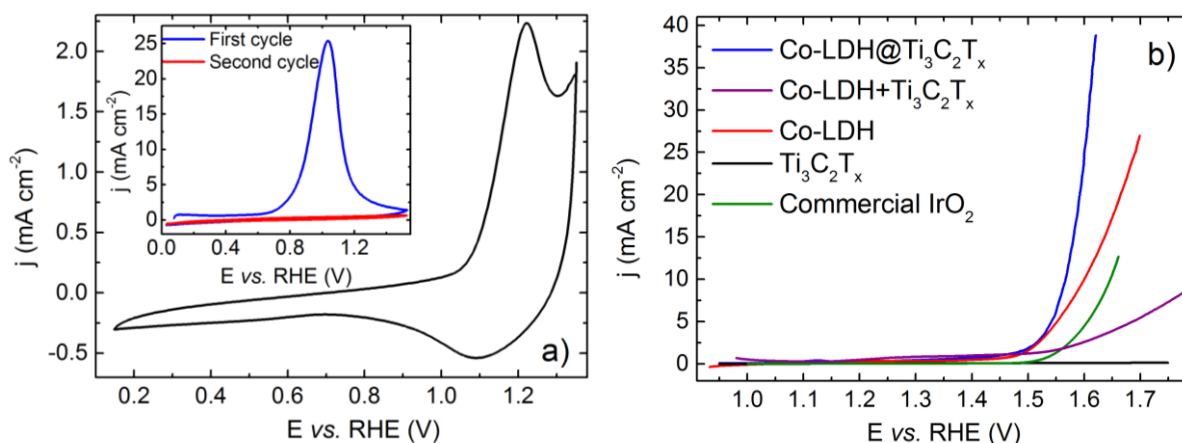


Figure IV.9. a) Voltammograms recorded in a nitrogen-saturated 1 mol L⁻¹ KOH electrolyte with Ti₃C₂T_x sample (inset graph) and with Co-LDH@Ti₃C₂T_x catalyst. Scan rate 50 mV s⁻¹ b) Linear sweep voltammograms recorded in a nitrogen-saturated 1 mol L⁻¹ KOH electrolyte with Ti₃C₂T_x sample, Co-LDH, Co-LDH@Ti₃C₂T_x, Co-LDH+Ti₃C₂T_x and IrO₂ catalysts using a rotating disk electrode set at 1600 rpm. Scan rate 5 mV s⁻¹. Co-LDH+Ti₃C₂T_x refers to a sample resulting from the mechanical mixing of Co-LDH and Ti₃C₂T_x materials

Performances of Co-LDH+Ti₃C₂T_x sample resulting from the mechanical mixing of Co-LDH and Ti₃C₂T_x powders are also lower than for Co-LDH@Ti₃C₂T_x material. This can be either due to a higher charge transfer resistance resulting from the low intimacy of the contact between both phases and to the low phase purity of supportless synthesized Co-LDH material as discussed in the manuscript (**Figure IV.1c**). The lower activity of the mixture in comparison with Co-LDH alone can be explained by a lower amount of active site (amount of cobalt). Furthermore the electrochemical performances obtained herein with Co-LDH@Ti₃C₂T_x composite catalyst are better than those obtained with the IrO₂ commercial catalyst ($E_{j_{10}} = 1.64$ V vs. RHE) and in of the same order of magnitude than those reported with other MXene-supported layered double hydroxide materials (see **Table A3.1** in annex 3) with an easier synthesis route allowing preserving MXene surface state. The Tafel slope values obtained are another parameter confirming the high efficiency of Co-LDH@Ti₃C₂T_x composite catalyst towards OER. This latter catalyst indeed exhibits a Tafel slope of 82 mV dec⁻¹ whereas it is of 98 mV dec⁻¹ for the unsupported Co-LDH material. Finally as shown in **Figure A3.6** in annex 3, this catalyst is capable of delivering a constant operating potential value 1.52 and 1.56 V vs. RHE for 20 h when galvanostatically biased at 5 and 10 mA cm⁻², respectively.

IV.2.3. Conclusion

In summary, a new and simple polyol method is here proposed for the synthesis of Co-LDH@MXene composite showing high performances for oxygen evolution reaction. The presence of the layered MXene favors the growth of this Co-based structure, highly active for the studied reaction. The presence of terminal groups on the MXene structure allows a good dispersion of the active phase. By this way, the MXene structure can be preserved from oxidation during the composite synthesis as well as under high potential during the electrochemical analyses by total recovery of its surface with the cobaltite phase. This constitutes a major result of this study and, more generally, for applications involving MXenes as support (batteries, supercapacitors,...). Indeed, the preservation of the MXene structure is crucial to maintain high electrical conductivity, a key factor to perform efficient electrodes for metal-air batteries or water electrolyzers. It has also been shown by EELS in an original way that high interaction appears between Co-LDH and the MXene with the modification of the MXene surface electronic structure, probably thanks to the presence of terminal groups on the MXene surface. This interaction is a key element allowing to improve the electrochemical performances in comparison with the cobaltite phase alone through a synergistic effect.

Considering the simplicity of the synthesis method and the possibility to easily tune both the nature of the active phase and the MXene composition, there is little doubt that there is room for major improvements in the near future for the design of much more efficient MXene-based oxygen electrocatalysts with major impact for energy storage and conversion applications.

Chapitre V: Composite à base de MXène pour l'électrocatalyse de la réaction de dégagement de dihydrogène

V.1. Démarche scientifique

Dans le chapitre III, il a été mis en évidence que le MXène $Ti_3C_2T_x$ était actif vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène en milieu alcalin mais sa surtension cathodique reste néanmoins très élevée. En revanche, il a été montré dans le chapitre bibliographique que le MXène Mo_2CT_x présentait une activité bien supérieure vis-à-vis de cette réaction [177,189]. Il a donc naturellement été choisi d'étudier plus particulièrement ce MXène qui a été utilisé comme support pour la phase active de disulfure de molybdène MoS_2 .

En effet, au cours de ces dernières années, le dichalcogénure de molybdène (MoS_2) a suscité l'intérêt de la communauté scientifique pour la catalyse de la réaction de dégagement de dihydrogène [297–300]. Ce matériau est souvent désigné sous le nom de 2H- MoS_2 en raison de sa symétrie hexagonale. Des études théoriques ont mis en lumière que les atomes de soufre S situés sur les bords de feuillets peuvent adsorber l'hydrogène avec une faible énergie libre d'adsorption d'environ 0,8 eV [301,302] ce qui en fait un très bon candidat pour substituer les matériaux à base de platine qui restent les catalyseurs de référence pour la réaction de dégagement de dihydrogène. Cette prédiction a de plus été confirmée expérimentalement lors de l'étude de l'activité de nanoparticules de MoS_2 présentant différentes densités de sites faiblement coordonnés. Une corrélation linéaire entre l'activité catalytique vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène et le nombre de sites de bord de feuillets a ainsi pu être établie [302]. Le plan basal du 2H- MoS_2 est beaucoup moins actif que les sites de bord de feuillet [303]. Afin d'augmenter l'activité catalytique du plan basal du matériau 2H- MoS_2 , diverses stratégies ont été développées visant à introduire des défauts structuraux ou bien encore des lacunes actives au sein de la structure [304,305]. Une autre approche consiste à convertir la phase 2H- MoS_2 en son polymorphe 1T- MoS_2 (phase quadratique) qui possède un plan basal catalytiquement actif [298,306]. Ces stratégies permettent d'améliorer sensiblement l'activité catalytique en améliorant d'une part la conductivité électronique et en augmentant d'autre part, le nombre de sites catalytiquement actifs en raison de l'activation du plan basal. De plus, il a été aussi mis en évidence par Voiry et al [303] que le couplage de la phase semi-conductrice 2H- MoS_2 avec certain support présentant une conductivité électronique élevée permet d'améliorer la cinétique de

transfert de charge pendant le processus de dégagement d'hydrogène, conduisant ainsi à une amélioration considérable des performances catalytiques. You et al [183] ont étudiés plusieurs supports à bases de MXènes et ils ont prédit que le MXène Mo_2CO_2 pourrait être un support prometteur. Ils ont montré que la formation d'une hétérointerface $2\text{H-MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CO}_2$ entraîne une amélioration drastique de la capacité du plan basal à adsorber l'hydrogène. Néanmoins les études rapportées établissent des corrélations entre propriétés structurales ou bien encore électroniques du MoS_2 et son activité vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène quasi uniquement en milieu acide. Peu d'études sont à ce jour rapportées sur l'activité de ces différents matériaux en milieu alcalin. Ces investigations seraient pourtant nécessaires puisque la chimie de la réaction n'est pas la même en fonction du pH de l'électrolyte. En milieu acide la source majoritaire de protons est le proton de l'électrolyte lui-même. Par contre en milieu alcalin la source majoritaire de protons est constituée par l'eau du milieu électrolytique. Il est de plus bien connu que la structure de la double couche électrochimique et plus particulièrement que les interactions entre la molécule d'eau et les espèces spectatrices au sein de cette dernière gouvernent la stabilité du complexe activé formé et, par voie de conséquence, la cinétique de la réaction de dégagement de dihydrogène.

Dans le cadre de cette étude, nous avons essayé de mettre en œuvre les concepts préalablement mentionnés afin de développer un catalyseur actif et stable vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène en milieu alcalin. À cette fin nous avons utilisé un MXène à base de molybdène (Mo_2CT_x) obtenu par exfoliation de la phase $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ que nous avons aussi synthétisé. La sulfuration de ce MXène a permis la formation d'une hétérostructure bidimensionnelle $2\text{H-MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ au sein de laquelle un contact intime est réalisé entre des feuillets de MoS_2 et des feuillets de Mo_2CT_x . Dès lors, ce matériau a été testé en tant catalyseur pour la réaction de dégagement de dihydrogène en milieu alcalin et démontre des performances très proches de celles obtenues avec un catalyseur commercial Pt/C présentant un taux de charge en platine de 10%.

V.2. Synthèse par croissance topotactique et caractérisation du composite MoS₂/Mo₂CT_x. Application à la réaction de dégagement de dihydrogène.

Cette partie du travail fait actuellement l'objet d'un article en soumission dans *Journal of the Electrochemical Society* (en révision au moment de l'impression de cette thèse). La partie expérimentale de l'article a été retirée et placée dans le chapitre II de ce manuscrit de thèse. Le « supplementary information » soumis avec l'article a été placé en annexe 4 (page 182).

On a highly efficient two-dimensional MoS₂/Mo₂CT_x hydrogen evolution reaction catalyst obtained by the topotactic sulfurization of Mo₂CT_x MXene

Mohamed Benchakar¹, Varun Natu², Tarek Ali Elmelegy², Maxim Sokol², Joshua Snyder³, Clément Comminges¹, Cláudia Morais¹, Stéphane Célérier¹, Aurélien Habrioux¹, Michel W. Barsoum²

1. Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, CNRS 4, rue Michel Brunet, F-86073 Poitiers, France
2. Department of Materials Science and Engineering, Drexel University Philadelphia, Pennsylvania 19104, USA
3. Department of Chemical and Biological Engineering, Institution Drexel University, Philadelphia, Pennsylvania 19104, USA

Abstract: Herein we topotactically reacted sulphur, S, with Mo₂CT_x MXene powders to synthesize Mo₂CT_x sheets covered by MoS₂ nanosheets and tested the resulting material as a hydrogen evolution reaction, HER, electrocatalyst. As a result, a high electrochemical active surface area catalyst was obtained. It allows driving a current density of 10 mA cm⁻² at a low overpotential of only 150 mV. Stabilization of the water activated complex as well as interfacial charge transfer accompanied by changes in the adsorption energy hydrogen are most likely responsible for the high electrochemical activity. Moreover, no efficiency loss was observed under working conditions during 30 h in a 1 mol L⁻¹ KOH electrolyte, confirming the remarkable electrochemical stability of this composite catalyst.

V.2.1. Introduction

Water electrolysis is considered an attractive solution for the implementation of the future of the energy grid that would depend on a clean and sustainable energy source: hydrogen [307,308]. Currently, platinum (Pt) based materials are the most efficient catalysts for the hydrogen evolution reaction, HER, but their high cost and scarcity limit their large scale application [309]. Therefore, the search for non-noble metal catalysts has long been ongoing and would represent a key factor to the future development of a successful hydrogen, H₂, economy. One method to produce clean H₂ is the HER.

Recently, molybdenum disulfide MoS₂, a member of the transition metal sulfide (TMS) family, has emerged as a promising and inexpensive alternative to Pt-based electrocatalysts [301,310]. However, the poor intrinsic electronic conductivity of MoS₂ strongly hampers charge transfer and consequently lowers its catalytic performance for the HER [199,200]. This problem is usually addressed by coupling MoS₂ to a highly conductive material to create, ideally, heterostructured catalysts [191,311,312]. A variety of heterostructured catalyst have been investigated, exhibiting catalytic performances close, or similar, to those of Pt [313]. These heterostructured catalysts are classically known to increase the density of catalytic sites and improve electron transfer efficiency [314]. Possibly, as a result of interfacial effects, the adsorption free energy of H may be lowered at heterointerfaces [315–318] and adsorbed hydroxyl species may also be destabilized, thus favoring the HER kinetics [319].

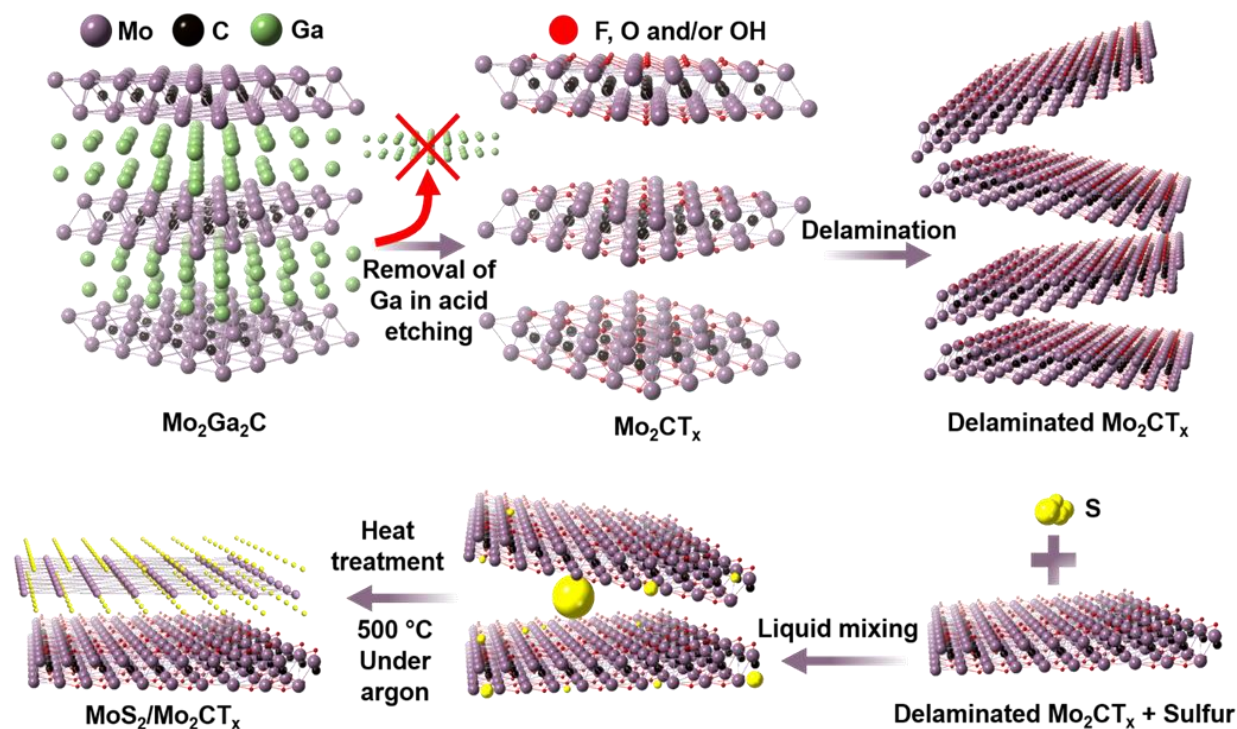
Because of their excellent electronic conductivities and hydrophilic natures, MXenes - a new 2D materials class with huge chemical versatility, already the largest, or soon to be the largest, family of 2D materials - could be ideal candidates for the synthesis of heterostructured catalysts. MXenes are mostly produced by selectively etching the A-elements from layered ternary carbides and nitrides known as MAX phases whose general formula is M_{n+1}AX_n, where M is an early transition metal, A is an element, mostly from columns 13 and 14 of the periodic table, X is C or/and N element and n varies between 1 and 3 [45,60]. Some MXenes have already shown high efficiency for several reactions in electrocatalysis [201,238,320]. Moreover, MXenes are known as efficient supporting materials for active phases, in reason of their unique properties [243,245,247,321]

Mo-based MXenes in particular could be promising precursor materials that could be transformed to active heterostructured materials of MoS₂ sheets in strong interaction with highly electron conductive MXene sheets [322]. Mo₂CT_x MXene is produced from the ternary nanolaminated Mo₂Ga₂C MAX like-phase with two A-layers [70]. During etching, the A layers – Ga in this case

– are replaced by terminal groups such as hydroxyl (-OH), oxygen (-O) and/or fluorine (-F) leading to the general formula Mo_2CT_x , where T denotes the MXene terminal groups and x is the number of such groups [45,323]. Among the different MXenes synthesized to date, Mo_2CT_x is one of the most promising for HER [177,189].

The choice of this MXene as HER catalyst support was also made, instead of the more classical carbon, for three reasons: (i) It is more conductive, (ii) it is more electroactive, allowing to use it as co-catalyst and (iii) the $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ composite can be produced, as shown herein, in a one-step process.

Herein, a 2D heterostructured catalyst with MoS_2 sheets covering Mo_2CT_x is obtained from a topotactic partial sulfurization of Mo_2CT_x (**Scheme V.1**). This composite is henceforth labelled $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$. When tested as an electrode material for HER the performance was near that of a benchmark Pt/C catalyst. Other studies reported the activity of MXene supported MoS_2 nanostructured catalyst [193,194,322] but, to our knowledge, this is the first report concerning the HER activity of a catalyst obtained from the topotactic transformation of MXene.



Scheme V.1. Schematic illustration of the synthesis, delamination and topotactic sulfurization of Mo_2CT_x MXene to obtain $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ heterostructure.

V.2.2. Results and discussions

The XRD patterns of $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$, Mo_2CT_x and $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ are shown in **Figure V.1a**. Also plotted is the JCPDS file pattern of 2H- MoS_2 . The diffraction peak, centered at 9.8° , corresponds to the (002) planes in the $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ phase [324], is not observed in the diffraction pattern of Mo_2CT_x or in the $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ composite, attesting to the complete removal of the Ga layers. Moreover, and more importantly, the (002) peak of Mo_2CT_x observed at 5.6° is downshifted from the corresponding peak centered at 9.8° of the parent phase. This downshift confirms the increase of the interlayer space, d_{002} , as the Ga is replaced by terminal groups (F, OH, O) [45] and the intercalation of water molecules and TBA^+ ions between the sheets after the delamination step [81]. The broadening of the (002) peak is associated with an already reported interstratification phenomenon due to a distribution in the layer-to-layer distances [257]. When a fraction of the MXene flakes react with S, d_{002} decreases from 15.7 Å to 12.7 Å. This reduction in spacing is probably the result of a dehydration phenomenon affecting the material during heat treatment (see experimental details in Chapter III). Moreover, an additional broad diffraction line with low intensity is observed for the sulfurized $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ material at 13.5° . This peak can be assigned to the most intense peak of the layered 2H- MoS_2 phase [325]. The large width of this diffraction peak suggests the formation of nanostructured coherently diffracting domains of the 2D MoS_2 phase.

The Raman spectrum of the $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ material (blue graph in **Figure V.1b**), clearly exhibits bands centered at 380 and 402 cm^{-1} corresponding, respectively, to in-plane (E_{2g}^1) mode and an out-of-plane (A_{1g}) first-order Raman modes of exfoliated few layers MoS_2 [326,327]. The in-plane (E_{2g}^1) mode corresponds to the concerted vibration of S atoms and the Mo atoms in opposite directions while the out-of-plane (A_{1g}) mode is due to the out-of-plane vibrations of S atoms [328]. The E_{2g}^1 and A_{1g} modes, bands around 187 and 452 cm^{-1} , are also observed in the Raman spectrum. The band centered at 187 cm^{-1} is assigned to $A_{1g} - LA$ combined Raman mode, where LA stands for a longitudinal acoustic phonon mode. The peak centered around 452 cm^{-1} is assigned to a second-order phonon peak (2LA) and a first-order A_{2u} mode [312,326]. The most intense peak of Mo_2CT_x is observed at ca. 140 cm^{-1} (red curve of **Figure V.1b**). When combined with MoS_2 (blue curve in **Figure V.1b**) that peak's intensity is greatly attenuated suggesting that this phase was at least partially consumed in the sulfurization reaction. From **Figure V.1b** (blue curve) it can be noted that the intensities of peaks around 225 and 490 cm^{-1} are higher than the intensity of the most intense peak registered with Mo_2CT_x MXene (located at ca. 140 cm^{-1}), thus

indicating that another vibration phenomenon is responsible for the additional peaks. We ascribe these peaks to the presence of residual molecular sulfur (S₈). This assignment is strongly supported by the experimental spectrum recorded with the S powder used for the sulfurization process (**Figure A4.1** in the annex 4). It is also in agreement with literature data [329].

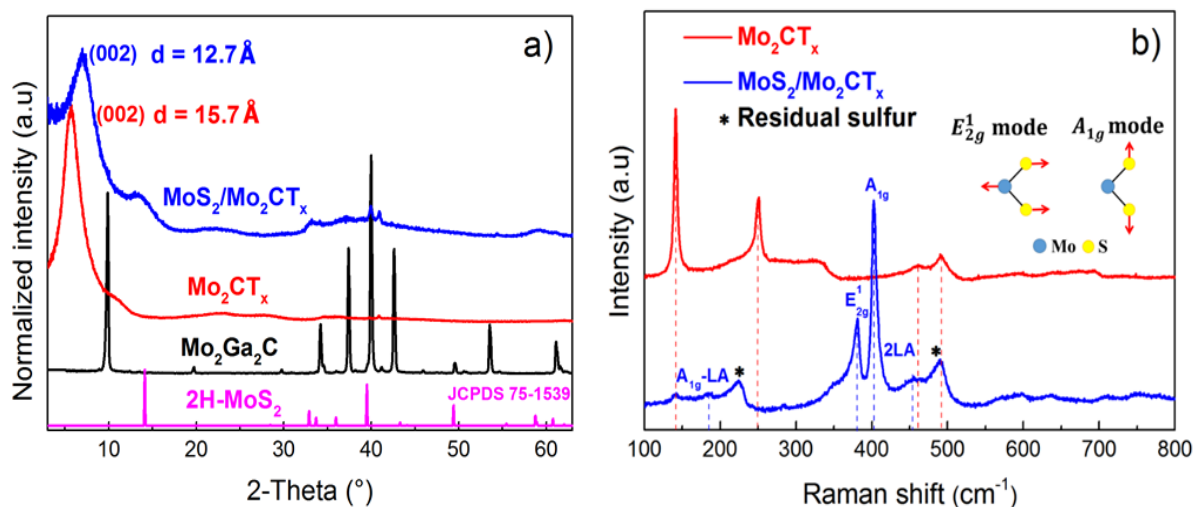


Figure V.1. a) XRD patterns of Mo₂Ga₂C, Mo₂CT_x, MoS₂/Mo₂CT_x and 2H-MoS₂ and, b) Raman spectra of MoS₂/Mo₂CT_x and Mo₂CT_x using a 532.4 nm excitation line. The labelled peaks in bottom spectrum belong to MoS₂. Inset on top right show sketches of assigned modes. The peaks denoted by asterisks are assigned to unreacted S.

To shed more light on the morphology and distribution of MoS₂/Mo₂CT_x, transmission electron microscope (TEM) observations were performed. Typical TEM micrograph (**Figure V.2a**) of MoS₂/Mo₂CT_x and the corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern taken from the same region, are clearly show a 2D heterostructures morphology. The three highest intensity diffraction rings (**Figure V.2a inset**) correspond to the reflections of the (011) planes of MoS₂ and Mo₂CT_x respectively, and to the (112) plane of MoS₂. And while the diffraction rings that relate to MoS₂ are sharp, the reflection associated with Mo₂CT_x are relatively broad, that is most probably an indication of S doping. The high-resolution TEM micrograph shown in **Figure V.2b** confirms our Raman spectroscopy results, clearly showing several stacked layers of MoS₂ on a Mo₂CT_x sheet.

Scanning electron microscope (SEM) images of the initial Mo₂CT_x, as well as of MoS₂/Mo₂CT_x heterostructure (**Figure A4.2** in the annex 4), clearly show the 2D nature of our materials [102,330]. No significant morphological differences were observed between the two materials, suggesting that the MoS₂ flakes superimpose, or cover, the Mo₂CT_x flakes.

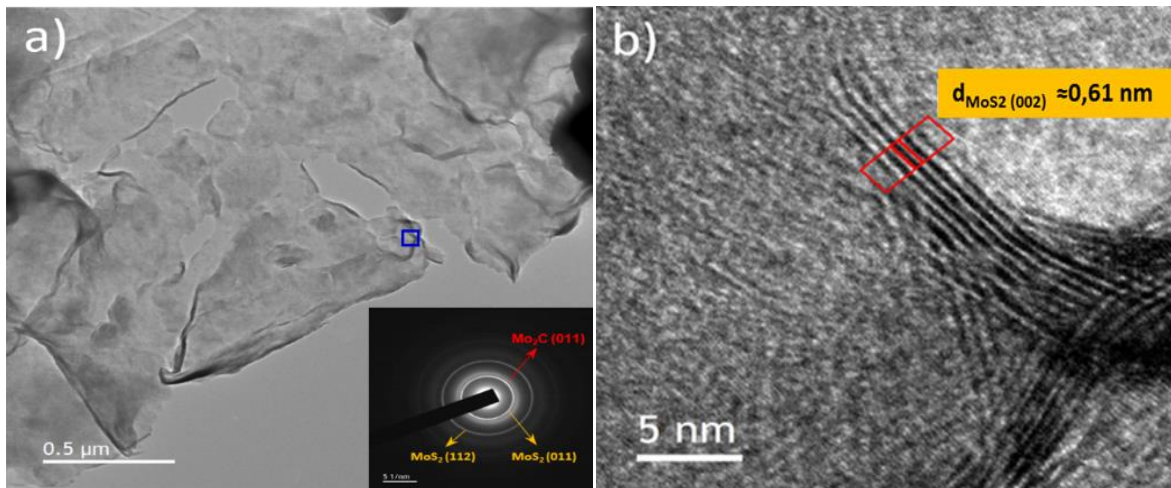


Figure V.2. a) Typical TEM image of MoS₂/Mo₂CT_x composite. Inset shows corresponding SAED patterns taken from the same region. b) Higher magnification of area marked with blue rectangle in (a).

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was also undertaken to analyze the surface chemistries and compositions of both the Mo₂CT_x and MoS₂/Mo₂CT_x powders. Using the procedure outlined by Halim et al. [102], we used the Mo 3d, C 1s, O 1s and F 1s regions (see **Figure A4.3** in the annex 4) to estimate the chemical formula of Mo₂CT_x to be Mo₂CO_{0.6}(OH)_{0.4}(OH-H₂O)_{0.15}F_{0.25} (see **Tables A4.1** and **A4.2** in the annex 4). Usually, using high HF concentrations during etching leads to a high F content as terminal groups in the resulting MXene [98]. In our case, the F content in Mo₂CT_x is quite low. This is due to the TBAOH treatment used to delaminate the flakes that, in turn, is known to replace F- by O- or OH terminations [82]. The Mo 3d region of the Mo₂CT_x material is shown in **Figure V.3a**. Peaks ascribed to the Mo-C contribution are respectively centered at ca. 229.4 and 232.6 eV [98]. Peaks centered at ca. 232.5 and 235.5 eV can be assigned to Mo⁶⁺ containing species and especially to the presence of MoO₃ as an impurity [102]. Mo 3d, as well as, S 2s regions for the MoS₂/Mo₂CT_x material are shown in **Figure V.3b**.

The Mo 3d experimental signal can be decomposed using four different peaks respectively centered at ca. 229.0, 229.4, 232.2 and 232.6 eV. Whereas the peaks centered at 229.4 and 232.6 eV can be assigned to the MXene, the others can be ascribed to the Mo 3d_{5/2} and Mo 3d_{3/2} doublet associated with the presence of Mo⁴⁺ containing specie, that are associated with the formation of MoS₂ [102,325]. The presence of MoS₂ is more conclusively evidenced from the decomposition of the S 2p experimental signal region (**Figure A4.4** in annex 4). This peak is undoubtedly due to Mo-S bonds [325]. A characteristic peak of elemental S located at 164.8 eV is also observed confirming the Raman characterization. In contradistinction to Mo₂CT_x, the Mo 3d region registered with the MoS₂/Mo₂CT_x heterostructures does not exhibit peaks associated with MoO₃.

In this case, residual MoO₃ is mostly probably transformed into MoS₂ during the sulfurization process. It is well-known that S vacancies easily react with oxygen to form MoO₃ even after short exposure to air [331]. Consequently, as no MoO₃ can be detected after short air exposure, that could be considered as evidence for the absence of S deficiency in the prepared composite.

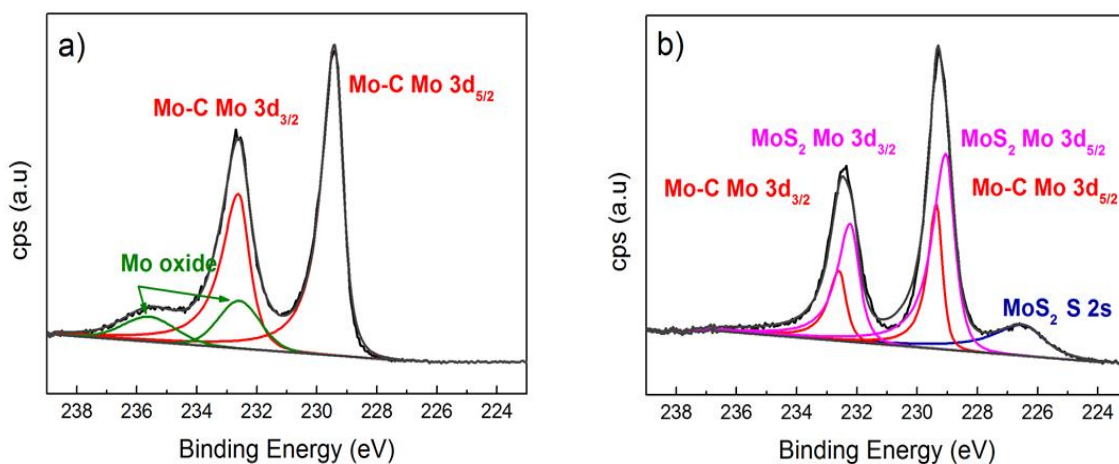


Figure V.3. High resolution XPS spectra of Mo3d region for, a) Mo₂CT_x and, b) MoS₂/Mo₂CT_x material.

From the totality of our XRD, SEM, TEM, XPS and Raman spectroscopy results, it is reasonable to conclude that we formed MoS₂/Mo₂CT_x heterostructures composed of MoS₂ nanosheets superimposed onto Mo₂CT_x MXene.

An estimation of the electrochemical surface active area (ECSA) of MoS₂/Mo₂CT_x and Mo₂CT_x catalysts can be performed by measuring the electrochemical double-layer capacitance (C_{dl}) of the catalysts. The C_{dl} values can be determined by recording cyclic voltammograms in a non-Faradaic potential region at different scan rates [332]. The ECSA can be then estimated from the ratio of the measured double layer capacitance with respect to the specific capacitance of an atomically smooth material. The latter capacitance was assumed to be $\approx 60 \mu\text{F cm}^{-2}$ [333,334] for the heterostructured catalysts clearly exposing MoS₂ nanosheets to the electrolyte as well as for Mo₂CT_x MXene [335]. As shown in **Figure V.4a**, C_{dl} values were ca. $16 \text{ mF cm}^{-2}_{\text{geo}}$ for MoS₂/Mo₂CT_x heterostructure and only of $4 \text{ mF cm}^{-2}_{\text{geo}}$ for Mo₂CT_x. This respectively corresponds to estimated ECSA values of ca. 19.5 cm^2 and 4.7 cm^2 . These values are obtained for a same mass of catalyst ($24 \mu\text{g}$) and they correspond to specific surface areas of ca. $81.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $19.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectively. This clearly shows that the topotactic sulfurization process probably leads to an increase in the ECSA value by creating defects or by favoring sheets delamination.

The catalytic performance of MoS₂/Mo₂CT_x toward HER was evaluated by recording linear sweep voltammograms (LSV) in a nitrogen-saturated 1 mol L^{-1} KOH electrolyte at a scan rate of

5 mV s⁻¹, using a disk electrode rotating at 1600 rpm (**Figure V.4b**). The electrocatalytic activities of Mo₂CT_x, commercial Pt/C catalyst (10 wt. % Pt on carbon black E-TEK), were also tested under identical experimental conditions for comparison (**Figure V.4b**). The catalytic activity of MoS₂, determined in the work of Anjum et al. [198], is also plotted on this figure for comparison's sake. Clearly, the onset potential for the heterostructured catalyst is only 50 mV more negative than for the benchmark Pt/C catalyst. This value is notably lower than for Mo₂CT_x or MoS₂. This clearly shows that surface chemical properties of the composite material strongly differ from those of MoS₂ nanocatalyst. Since Mo₂CT_x is used as starting material for the synthesis of MoS₂/Mo₂CT_x and as ECSA (for a same catalyst mass loading) of MoS₂/Mo₂CT_x is higher than for Mo₂CT_x, it is plausible that the heterostructure contains more undercoordinated sites. In alkaline medium, the proton source is water and the HER mechanism is quite different than in acidic environment. The major role played by adsorbed hydroxyl on HER kinetics has already been underlined [166]. Adsorbed hydroxyl does not interfere in the reaction mechanism but its presence allows decreasing the water dissociation barrier [166]. In our case, the presence of low coordinated sites reinforces the ability of the surface to stabilize the Σ-OH_{ad}-H₂O_{ad} complex [336] (where Σ is the active site) thus favoring water activation at low overpotentials. Moreover, the interaction between MoS₂ sheets and the underlying Mo₂CT_x phase strongly affects hydrogen binding energy. This is supported by literature data since it was demonstrated that MoS₂/Mo₂CO₂ contacts are not Schottky in nature but rather Ohmic. This allows good electrical contact between the MoS₂ and MXene basal planes and also modify the H adsorption energy [183]. The latter is made possible thanks to a facilitated charge injection into MoS₂ [183].

To exclude the role of ECSA on observed differences, ECSA normalized polarization curves were plotted (**Figure A4.5**). From curves presented in **Figure A4.5**, it is clear that intrinsic HER activity of our composite is higher than for MoS₂ or Mo₂CT_x explaining that activity differences cannot be solely explained by ECSA effect.

Further, even our composite contains molecular sulfur (S₈), this latter is not known to be an efficient HER catalyst so that, the presence of residual molecular S cannot be considered to be responsible for improving the HER activity. Additionally, the overpotential required to drive a current density of 10 mA cm⁻²_{geo} (E_{j(10)}) with the MoS₂/Mo₂CT_x catalyst is of ca. 0.15 V. This value is lower than either Mo₂CT_x or MoS₂ alone, where the overpotentials are 0.3 V and 0.25 V, respectively. These performances are higher than those reported for other MoS₂-based heterostructures studied on glassy carbon substrates (**Table A4.3**, Annex 4). Only materials deposited onto 3D substrate such as carbon cloth and Ni foam, that promotes mass transfer and

the Ni effect, respectively, perform better (**Table A4.3**). **Figure V.4c** shows Tafel plots determined from the IR-corrected polarization curves presented in **Figure V.4b**. From these plots, we calculate Tafel slopes of 68 mV dec^{-1} for $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ heterostructure, suggesting that HER follows the Volmer-Heyrovsky mechanism [337] and electrochemical recombination - with an additional proton coming from water dissociation - is the rate-limiting step. Significantly, higher Tafel slopes of 122 and 100 mV dec^{-1} are, respectively, obtained for Mo_2CT_x or MoS_2 . Lastly, the electrochemical stability under working conditions is another key parameter. For this purpose, a current density of 10 mA cm^{-2} was applied for up to 30 h in a 1 mol L^{-1} KOH electrolyte. The results are shown in **Figure V.4d**. As can be observed the electrode potential did not significantly vary during the test, signifying the high stability of our structure towards HER in alkaline media.

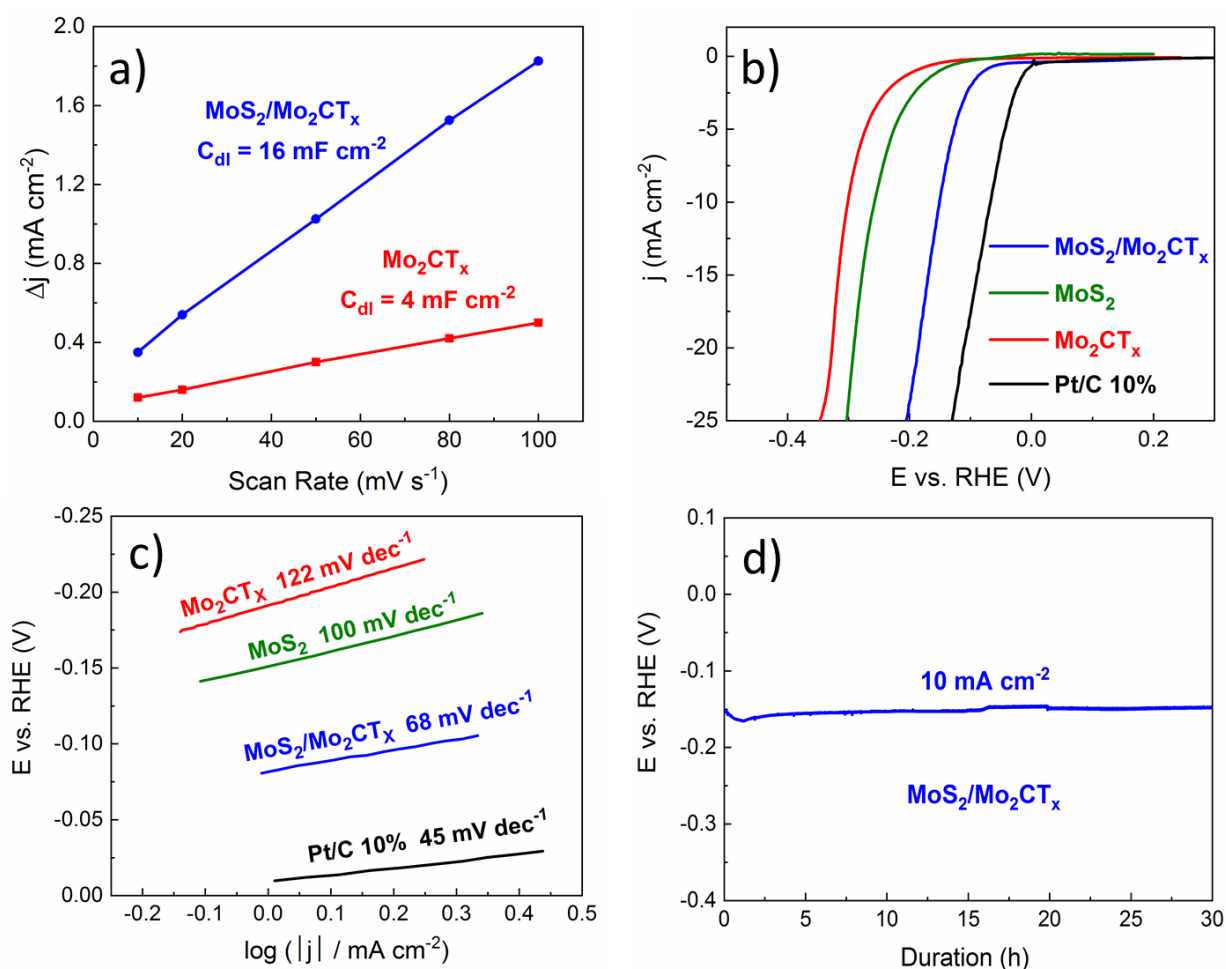


Figure V.4. a) Evolution of Δj as a function of scan rate for $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ and Mo_2CT_x electrodes. b) Linear sweep voltammograms, at 5 mV s^{-1} , recorded in a nitrogen-saturated 1 mol L^{-1} KOH electrolyte for $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$, Mo_2CT_x , MoS_2 and Pt/C 10% catalysts using a rotating disk electrode set at 1600 rpm. The MoS_2 results were taken from Ref.[198]. c) Corresponding Tafel plots d) Chronopotentiometric curves recorded in same electrolyte as (a) at constant current density of 10 mA cm^{-2} with $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ as catalyst.

As shown in **Figure A4.6** (see annex 4), the catalytic activity of an aged Mo_2CT_x material drastically decreased after storing for a month in a vacuum chamber. In contrast, the catalytic performances of an aged $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ heterostructure is quite stable under the same storage conditions. This result is of utmost importance since it is known that MXenes can be quite oxidation sensitive, the oxidation of which leads to dramatic modifications of their surface properties and a decrease in their electronic conductivity [338]. Such modifications obviously strongly impact their catalytic performances towards HER. Fortunately, herein the presence of MoS_2 seems to inhibit the oxidation process at the surface and/or more likely at MXene edges. Additionally, the drying procedure adopted here (see experimental details in chapter II) partly removes some of the intercalated water which may play a role in MXene oxidation. Maintaining the MXene properties is of utmost importance for any commercial application and the fact that the heterostructures help in retaining the catalytic properties is an added important bonus [238]

V.2.3. Conclusion

To summarize, a novel 2D heterostructured HER catalyst comprised of MoS_2 nanosheets strongly interacting with Mo_2CT_x MXene flakes was synthesized by the topotactic and partial sulfurization of Mo_2CT_x . The as-synthesized heterostructure demonstrates a high electrocatalytic activity towards alkaline HER. The intrinsic activity is higher than that of MoS_2 or Mo_2CT_x separately. The synthesized heterostructured catalyst also demonstrated remarkable stability under working conditions for 30 h. This high activity most probably results from an improved interfacial charge transfer between MoS_2 and Mo_2CT_x phases notably allowing for modifying the adsorption energy of H. Moreover the ability of this catalyst to operate at low overpotentials is due to the lowering of the water dissociation barrier in reason of a stabilization of the water activated complex. These comments notwithstanding, it is hereby acknowledged that much more work – especially theoretical calculations – is needed to further support our conclusions.

In this work, we demonstrate, for the first time, that a simple, inexpensive, scalable synthesis pathway could lead to the emergence of a new class of 2D heterostructured catalysts resulting from the topotactic modification of MXene that could be useful for electrocatalytic applications in alkaline and other media. Taking into account the very large compositional space afforded by the MXene family, we hope this work will lead to the synthesis of many other new and highly efficient sulfide or other MXene heterostructures for a wide range of applications.

Conclusions générales et perspectives

L'électrolyseur alcalin à membrane échangeuse d'anions constitue un système technologiquement prometteur pour la production durable et rentable de dihydrogène de haute pureté nécessaire au fonctionnement d'une pile à combustible. Cependant, le développement de matériaux catalytiques performants et stables à base de matériaux non nobles est une condition nécessaire pour la conception d'électrolyseurs avancés à haute efficacité énergétique.

Dans le cadre de ce travail, des catalyseurs cathodiques et anodiques performants et stables ont été synthétisés. Des composites à base des MXènes ont en effet été élaborés pour la catalyse des réactions de dégagement de dioxygène et de dihydrogène. L'intérêt pour l'utilisation de MXènes dans ces composites s'appuie sur leurs conductivités électroniques élevées, leurs propriétés hydrophiles, leur surface contenant des points d'ancrage grâce aux différents groupements terminaux (-F, -OH, -O) ainsi que de leur capacité à intercaler des électrolytes aqueux.

Ces propriétés dépendent très fortement du mode de synthèse employé et des propriétés de surface qui en découlent. Une attention particulière a donc été apportée dans cette thèse à la réalisation d'études fondamentales afin d'appréhender d'une part la chimie d'intercalation et d'autre part la chimie de surface des MXènes, avant de s'intéresser à leurs propriétés électrocatalytiques. Le cadre de cette étude a été limité au MXène $Ti_3C_2T_x$.

Dans un premier temps, une étude approfondie sur les hétérogénéités d'hydratation du MXène $Ti_3C_2T_x$ a ainsi été réalisée. Cette étude repose sur la modélisation détaillée des données de diffraction des rayons X sur $Ti_3C_2T_x$ en fonction de la variation de l'humidité relative. Contrairement à ce qui était rapporté dans la littérature, il a été montré que la transition entre états d'hydratation du MXène est progressive impliquant notamment la formation de structures interstratifiées. L'influence de l'hétérogénéité d'hydratation sur une propriété physique, en l'occurrence la réponse de la résistance électrique du MXène, a été mise en évidence. Une diminution progressive de la résistance électrique a été observée lorsque l'humidité relative est balayée de 95% à 5% et corroboré avec les données structurales après modélisation des diffractogrammes. Au-delà de montrer que le MXène peut servir de sonde d'humidité, cette étude a permis de mieux appréhender les diffractogrammes parfois complexes observés sur les MXènes et a aidé à mieux appréhender les résultats obtenus par la suite dans cette thèse.

Le rôle du milieu exfoliant sur la modification des propriétés de surface du MXène $Ti_3C_2T_x$ a été élucidé dans un second temps. Trois différents milieux exfoliants ont été étudiés : HF, LiF/HCl et

FeF₃/HCl, avec pour chacun, des conditions de synthèses dites douces et dures, ajustées par la concentration, la durée et/ou la température de traitement.

À travers cette étude, il a été mis en évidence que plusieurs propriétés peuvent être ajustées en fonction du milieu.

Dans le cas d'un milieu HF, il a été montré qu'en ajustant la concentration en HF, on pouvait faire varier :

- La quantité de F dans les groupements terminaux.
- La distribution du rapport O/OH dans les groupements terminaux.
- La stabilité vis-à-vis de l'oxydation.
- La capacité à insérer l'eau au sein de la structure du MXène.

Chacune de ses propriétés de surface peut avoir un rôle à jouer dans diverses applications.

La méthode de synthèse par voie LiF/HCl conduit, quand à elle, à la formation d'un MXène Ti₃C₂T_x ayant un comportement argileux, un avantage indéniable pour faciliter la mise en forme. Bien que les conditions de synthèse (douce ou dure, ajustée par la durée et la température de traitement) n'influent pas (ou peu) sur la composition de surface des MXènes obtenus, il a été montré que des différences majeures en termes de propriétés microstructurales et de surface sont observées. Ainsi, des feuillets plus larges et possédants moins de défauts sont obtenus quand les conditions sont douces alors que les conditions dures conduisent à des feuillets plus petits et possédants plus de défauts, entraînant des différences importantes en termes de performances électrochimiques. En effet, les MXènes préparés par des conditions douces conduisent à des capacités gravimétriques beaucoup plus élevées alors que les MXènes préparés en conditions dures favorisent la réaction de dégagement de dihydrogène. Dans ce dernier cas, nous avons attribué les meilleures performances à la présence de défauts structuraux qui conduisent à des sites catalytiques plus actifs. Cette étude met bien en évidence que, contrairement à certaines études théoriques et expérimentales présentées dans la littérature (voir chapitre bibliographique de cette thèse), la composition de surface n'est pas le seul critère pouvant influencer sur les propriétés catalytiques d'un MXène donné.

Le milieu exfoliant FeF₃/HCl a été aussi exploré en gardant le même ratio molaire F/Al = 12 que celui adopté lors de la synthèse de MXènes dans le milieu exfoliant de type LiF/HCl. Ainsi, il a été mis en évidence que ce milieu favorise l'exfoliation de la phase MAX initiale par rapport à la voie LiF/HCl en raison du rôle oxydant joué par le fer. Cette méthode est donc avantageuse pour réduire la durée de la synthèse du MXène tout en utilisant un élément plus abondant (fer) sur la

croûte terrestre que le lithium. Néanmoins, cette méthode de synthèse ne permet pas de réaliser une délamination spontanée dans l'eau comme dans le cas de LiF/HCl. D'autre part, cette voie de synthèse permet de former un composite $Ti_3C_2T_x@TiO_{2-x}F_{2x}$ en une étape et, en jouant sur les conditions de synthèse (température, durée, concentration en fer), il est possible de contrôler la quantité d'oxyfluorure formé, ce dernier possédant une structure anatase. Compte-tenu que ce type de composite est de plus en plus étudié dans différents domaines tels que la photocatalyse ou les batteries, l'obtention du matériau en une seule étape est un avantage indéniable.

D'autre part, ce travail a aussi permis de mettre en évidence que l'oxydation de surface des MXènes était néfaste pour les performances électrocatalytiques lors de la réaction de dégagement de dihydrogène.

Cette étude a donc permis de mieux comprendre l'évolution de la structure et de la composition chimique du MXène en fonction des conditions de synthèse. Pour résumer, en changeant la nature du milieu exfoliant, plusieurs propriétés peuvent être ainsi modifiées telles que l'état de délamination, la conductivité électronique, la composition de surface, la sensibilité à l'oxydation, la capacité à insérer de l'eau entre les feuillets, l'activité catalytique, la capacitance, la taille des feuillets ou encore les défauts structuraux.

Enfin, grâce aux modifications engendrées sur $Ti_3C_2T_x$ par les différents milieux exfoliants, cette étude a permis de mieux comprendre les signaux expérimentaux obtenus par DRX, Raman ou encore en XPS permettant de confirmer/infirmer certaines données théoriques de la littérature. De plus, on a mis en évidence que l'HER et la voltamétrie cyclique pouvaient aussi être utilisés pour caractériser la surface de ces matériaux. Ainsi, cette étude a permis de proposer une nouvelle approche expérimentale combinant ces différentes méthodes pour mieux sonder les propriétés de surface des MXènes.

Dans la deuxième partie de ce travail de thèse, un composite constitué de nanofeuillets d'hydroxyde double lamellaire à base de cobalt et de MXène de type $Ti_3C_2T_x$ a été synthétisé en utilisant une nouvelle méthode de type polyol. Le but de cette étude était de mettre en évidence la potentialité des MXènes à se comporter comme de bons supports en électrocatalyse. Ainsi, un composite dans lequel des nanofeuillets d'hydroxyde double lamellaire de cobalt ont crû à la surface des feuillets de MXène par nucléation hétérogène, a été obtenu. La présence des groupements terminaux à la surface du MXène a conduit à une bonne dispersion de la phase active. En combinant différentes méthodes de caractérisation (DRX, XPS, Raman, voltamétrie cyclique), il a été montré d'une part qu'au cours de la synthèse le MXène n'est pas oxydé et que d'autre part, la phase active agit comme une couche protectrice contre l'oxydation irréversible du MXène à

des valeurs de potentiel d'électrode élevées. La préservation du MXène non oxydé est nécessaire pour maintenir la bonne conductivité électronique du composite afin de favoriser le transfert de charge pendant le processus réactionnel. Par ailleurs, une modification de la structure électronique à la surface du MXène a été constatée et démontrée par spectroscopie de perte d'énergie EELS. Elle indique une modification de l'interaction électronique entre la phase active et le MXène permettant d'améliorer très significativement les performances catalytiques de la phase active dans le composite Co-LDH@Ti₃C₂T_x vis-à-vis de la réaction de dégagement de dioxygène en milieu alcalin. La surtension à 10 mA cm⁻² est seulement de 330 mV. Il exhibe aussi une bonne stabilité électrochimique pendant 20 h sous conditions de fonctionnement.

Dans la dernière partie de ce travail de thèse, un composite constitué d'un sulfure de molybdène 2D à la surface du MXène Mo₂CT_x a été synthétisé et évalué pour la réaction de dégagement d'hydrogène. La synthèse proposée est simple à mettre en oeuvre et potentiellement industrialisable à un coût modéré. Elle permet de former le MoS₂ par transformation topotactique du MXène suite à une réaction avec du soufre moléculaire. Elle permet de s'affranchir de l'utilisation de précurseurs contenant à la fois du Mo et du S comme proposé jusqu'ici dans la littérature et qui, de plus, ne permettent pas la transformation topotactique, idéale pour une interaction maximisée entre le support et la phase active. La forte synergie entre les deux phases a conduit à des performances élevées vis-à-vis de la réaction de dégagement de dihydrogène en milieu alcalin 1 mol L⁻¹ KOH. La surtension cathodique obtenue à 10 mA cm⁻² est seulement de 150 mV, associée à une pente de Tafel de 68 mV dec⁻¹. Les performances sont bien meilleures que celles obtenues pour MoS₂ et Mo₂CT_x pris isolément. La stabilité électrochimique de ce matériau a été évaluée et aucune modification majeure de la performance n'est observée après 30 h de fonctionnement à 10 mA.cm⁻². Ces bonnes performances résultent très probablement d'un transfert de charge exacerbé entre les phases MoS₂ et Mo₂CT_x permettant notamment de modifier l'énergie d'adsorption de H. En outre, la capacité de ce catalyseur à activer la réaction à de faibles surtensions est probablement due à l'abaissement de la barrière de dissociation de l'eau en raison de la stabilisation du complexe, bien que des calculs théoriques soient nécessaires pour confirmer ces conclusions.

Ces travaux ont donc mis en évidence qu'il était possible de synthétiser des catalyseurs à base de MXène efficaces et stables pour les réactions OER et HER mises en jeu dans un électrolyseur alcalin. Compte-tenu de la richesse de la chimie de ces matériaux, les perspectives en lien avec cette thèse afin d'obtenir des électrodes encore plus performantes à base de MXène sont nombreuses.

Plusieurs axes de recherches peuvent donc être dégagés de ce travail de thèse :

- Bien que ce travail a permis une meilleure compréhension des signaux expérimentaux obtenus par DRX, XPS, Raman ou encore en EELS sur les MXènes, des progrès sont encore à mener pour mieux appréhender la chimie de surface de ces matériaux complexes. Par exemple, il serait intéressant de coupler les résultats expérimentaux avec des calculs théoriques, notamment pour le XPS, un outil de choix pour caractériser la surface des MXènes, afin d'attribuer de manière plus définitive chaque contribution observée. De plus, l'utilisation de techniques telles que la RMN du solide, associées à des calculs théoriques, devraient permettre d'affiner encore plus la compréhension des propriétés de ces matériaux en complément des autres techniques.
- Comme nous l'avons montré dans le chapitre III, le MXène $Ti_3C_2T_x$ est relativement instable même sous forme de poudre avec une oxydation partielle (mais lente) de la surface après un mois de stockage sous air. Cette légère oxydation n'est observable que par XPS, alors qu'aucune modification structurale ou apparition de phases secondaires ne sont visibles par DRX. Elle entraîne alors des pertes de performances par exemple pour la réaction HER. Il a été néanmoins montré que la stabilité augmentait lorsque le MXène était plus fluoré. Cette étude préliminaire doit être approfondie avec une étude systématique de la stabilité de différents MXènes (et de leurs groupements terminaux) en fonction de la voie de synthèse sur une durée plus longue et sous différentes conditions de stockage (air et atmosphère inerte sec ou humide). En effet, plusieurs études de la littérature discutent de la stabilité des MXènes dans des solutions aqueuses ou organiques mais peu de travaux font état de la stabilité de ces matériaux sous forme de poudre, de film ou de matériaux massifs. Il serait important d'étudier finement cette stabilité sur différents MXènes pour mieux appréhender leur potentialité dans différentes applications.
- Au cours de cette thèse, nous avons développé une synthèse polyol simple à mettre en œuvre pour former un composite utilisant une phase au cobalt comme phase active efficace pour la réaction OER. A partir de ces travaux préliminaires, plusieurs voies peuvent être explorées pour former des composites encore plus performants. Tout d'abord, sur ce composite Co-LDH@ $Ti_3C_2T_x$, le ratio phase active/MXène peut être étudié pour en déterminer la valeur optimale. De plus la composition de la phase active peut être optimisée en substituant le cobalt par du nickel ou du fer ou en formant des solutions solides avec 2 ou 3 de ces éléments. Les hydroxydes doubles lamellaires à base de fer et de nickel sont en effet connus pour être des bons catalyseurs d'OER. L'influence des paramètres de synthèse devrait aussi être explorée

tels que l'utilisation d'un traitement thermique (sous différentes atmosphères) post-formation du composite par voie polyol pouvant influencer sur l'interaction support/phase active ou sur la nature structurale de la phase active. Le champ d'investigation sur la nature et la structure de la phase active pouvant être déposée sur le MXène via cette méthode polyol est donc très large. Enfin, d'autres MXènes pourraient être étudiés comme support, les interactions phase active/support dépendant évidemment fortement de la composition chimique du support. Compte-tenu de la richesse chimique de la famille des MXènes, là-aussi, un levier important existe pour obtenir des performances encore plus prometteuses.

- De la même manière que pour le composite Co-LDH@Ti₃C₂T_x, les perspectives concernant la préparation du composite nanostructuré MoS₂@Mo₂CT_x sont nombreuses. En effet, la méthode mise au point permettant la formation d'un sulfure par transformation topotactique d'un MXène est très prometteuse. On peut ainsi envisager d'élaborer ce type de matériau avec d'autres MXènes offrant à la fois des perspectives pour élaborer de nouveaux électrocatalyseurs mais aussi pour d'autres applications où les sulfures sont utilisés, comme les batteries ou la catalyse hétérogène. Les conditions de synthèse tels que le ratio S/MXène ou les traitements thermiques peuvent être étudiés pour optimiser la balance nombre de couches de sulfure de métaux/MXène pour améliorer les performances électrocatalytiques. Enfin cette méthode de synthèse pourrait être déclinée à la formation d'autres hétérostructures sur MXènes en remplaçant la sulfuration par de la boration, nitruration ou séléniation. En effet, les borures, nitrures ou séléniures de métaux sont connus pour être de bons électrocatalyseurs. À titre d'exemple, MoS_{2-x}Se_x est connu dans la littérature comme un matériau prometteur envers l'HER. Le couplage avec le MXène pourrait potentiellement améliorer son activité, en particulier s'il est formé par croissance topotactique. Toujours dans ce contexte, les MBènes, découverts récemment, obtenus par exfoliation des phases MAB, famille similaire à celle des phases MAX dans lequel X est remplacé par du bore sont aussi très prometteurs et pourraient être explorés, les borures lamellaires étant d'excellents électrocatalyseurs.
- Dans le chapitre III, nous avons aussi mis en évidence que les défauts engendrés par la méthode de synthèse (en jouant sur la température et la durée d'exfoliation avec le milieu LiF/HCl) pouvaient améliorer significativement l'activité des MXènes. C'est d'ailleurs une caractéristique souvent rencontrée en catalyse et électrocatalyse. Dans ce contexte, récemment, une nouvelle classe de MXènes a été découverte contenant des lacunes dans la couche d'éléments M. Ce sont les MXènes lacunaires tels que Mo_{1,33}CT_x et W_{1,33}CT_x obtenu simplement à partir de phases i-MAX de type (Mo_{2/3}Y_{1/3})₂AlC et (W_{2/3}Y_{1/3})₂AlC où à la fois,

l'aluminium et l'yttrium sont éliminées lors de l'exfoliation en milieu acide. Grâce à la collaboration avec le Pr Barsoum à l'université de Drexel, nous avons déjà élaboré ces MXènes avec succès (**Figure A5.1**, voir l'annexe 5). Leur potentiel en électrocatalyse sera étudié prochainement et comparé aux MXènes stoechiométriques.

Annexe 1

1.1. XRD pattern of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

The experimental X-ray diffraction (XRD) pattern of synthesized product is shown in **Figure A.1.1**. This well-crystallized MXene is obtained using HF/LiCl etching agent followed by LiCl enrichment and drying at ambient atmosphere (see Methods section for the synthesis protocol).

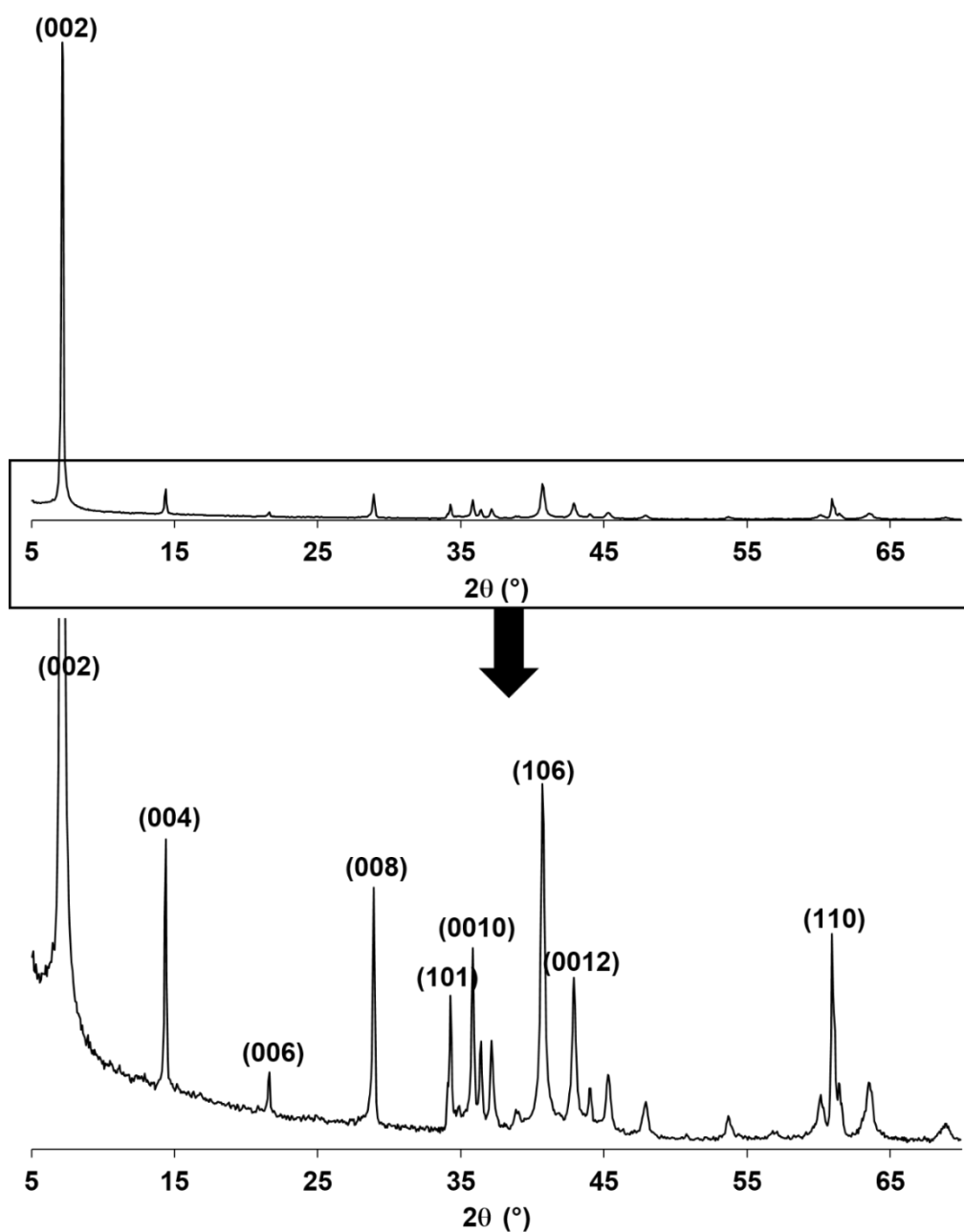


Figure A1.1. XRD pattern of as-prepared $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene.

When considering a two-layer unit cell, the obtained c^* parameter (24.6 Å) is close to the one reported by Ghidui et al [88]. From equivalent synthesis method (24.5 Å) indicating the excellent reproducibility of this process. The important shift of the (002) peak position towards low 2θ values compared to conventional method involving HF etching agent without salt (19-20 Å) is explained by the presence of water layers and insertion of cations (Li^+) in between the MXene layers [88]. Moreover, higher structural order is obtained with this process. This is due to a more regular distance between the MXene layers thanks to the stabilization of H_2O layers with Li^+ cations leading to higher crystallinity.

1.2. Modeling of 00 l reflections, Fitting strategy and Resistance measurements

Profile modeling of 00 l reflections

Modeling of experimental 00 l reflections was performed using the algorithms developed by Sakharov et al. [339] for mixed layers. Instrumental and experimental factors (horizontal and vertical beam divergences, goniometer radius, sample length and thickness, mass absorption coefficient) were introduced without further adjustment. Additional parameters included the layer-to-layer distance of monohydrated (1W) or bihydrated (2W) MXene layers taken as the distance between two successive layers (**Figure III.1 in chapter III**) and the coherent scattering domain size along the c^* axis, characterized by a maximum value, set to 50 layers, and by a variable mean value (N). z -coordinates proposed by Shi et al. [50] for the Ti_3C_2 layer were used without further adjustment. For 1W layers, interlayer water molecules were introduced as a single plane located at the interlayer mid-plane. For 2W state, water molecules were distributed as two planes located at a distance of ± 1.2 Å from the interlayer mid-plane, similar to the equilibrium positions reported in hydrated clay minerals [340]. Given the low electronic content of Li atoms and the related insensitivity of XRD towards these elements, they were not included in the interlayer model.

Description of the fitting strategy for the modeling of experimental XRD patterns

Experimental and calculated X-ray diffraction (XRD) patterns are reported in **Figure A1.2** for the different relative humidity (RH) conditions. Due to hydration heterogeneities, the samples systematically include both monohydrated (1W) and bihydrated (2W) layers. The fitting approach used to fit XRD data is detailed elsewhere [89,216]. Briefly, one periodic sequence of layers (1W or 2W) was used first to reproduce as much as possible of the experimental XRD pattern. If required, additional contributions containing both 1W and 2W layers were added to the calculated

pattern to account for the observed misfit between experimental and calculated profiles. A maximum of four mixed layers (each with different proportions of the two layer types) was found to be sufficient for the modeling of all collected XRD patterns. Structure models parameters used to reproduce experimental profiles in **Figure A1.2** are reported in **Table A1.1**. This table includes (i) the mean number N of layers in coherent scattering domain sizes, (ii) the layer-to-layer distances of 1W and 2W layers, (iii) the relative proportions of the different mixed layers and their respective compositions, (iv) the overall contributions of 2W and 1W layers in the samples, and (v) the weighted average of 2W and 1W layer-to-layer distances in the sample.

Experimental XRD pattern of the MXene recorded at 95% RH (**Figure A1.2A**, **Table A1.1**) was reproduced considering one periodic structure and three randomly interstratified (R0) mixed layers. The first two contributions correspond to the 2W and 1W endmembers, respectively, with a periodic 2W structure and a mixed layer mostly composed of 1W layers and minor amounts of 2W (2W:1W=100:0 and 10:90, respectively; **Table A1.1**). These two contributions allowed fitting most peaks on the experimental patterns. Two additional mixed layers were necessary, however, to account for the diffracted intensity located in-between the reflections of 2W and 1W structures, as in the 5.8-6.8°2 θ angular range for example (**Figure A1.2A**). This intensity typically results from the presence of mixed layers with high amounts of both 2W and 1W layers and was reproduced with two such mixed layers with 2W:1W ratios of 70:30 and 30:70 (**Table A1.1**). Although the contributions of these two mixed layers may appear as diffuse scattering, they account for ~1/3 of the sample (**Table A1.1**). Combination of the different structures led to an overall 2W:1W ratio of 68:32 (**Table A1.1**), thus indicating that a large amount of 1W layers is present even for such high RH conditions, despite the overwhelming intensity of the 2W reflections (**Figure A1.2A**).

A similar structure model, based on four mixed layers, was used to reproduce XRD data recorded over the 95-40% RH range (**Figure A1.2A-I**, **Table A1.1**). Two mixed layers corresponding to almost periodic 1W and 2W structures were systematically considered together with two additional mixed layers, more heterogeneous and dominated by 1W and 2W layers, respectively (**Figure A1.2A-I**, **Table A1.1**). As a general tendency, the relative proportion of 1W-rich mixed layers increases at the expense of mixed layers dominated by 2W layers with decreasing RH value. In addition, individual mixed layers are steadily enriched in 1W layers with decreasing RH value. Both effects result in the overall increase of the 1W layer content when decreasing RH (**Table A1.1**). Dehydration also promotes a steady decrease of the layer-to-layer distance for 2W layers (from 15.9 Å to 15.4 Å over the 95-40% RH range; **Table A1.1**) and an increase of coherent scattering domain size (**Table A1.1**).

Only three contributions were considered to fit the experimental pattern recorded at 25% RH (**Figure A1.2J**, **Table A1.1**), in agreement with the absence of the band at $\sim 5.8^\circ 2\theta$ related to the 2W-rich mixed layer. One of the three contributions corresponds to a periodic 1W structure, whereas the other two, both 1W-rich, differ in their compositions (2W:1W=15:85 and 5:95, respectively; **Table A1.1**). Further sharpening of $00l$ reflections on experimental patterns collected at 10 and 5% RH results in the absence of the 2W-enriched mixed layer from the structure model (**Figure A1.2-K-L**, **Table A1.1**). Although similar 2W:1W ratios were obtained for both patterns (2W:1W=99:1; **Table A1.1**), ongoing dehydration process induces the decrease of the 1W layer-to-layer distance from 12.44 to 12.40 Å at 10 and 5% RH, respectively (**Table A1.1**).

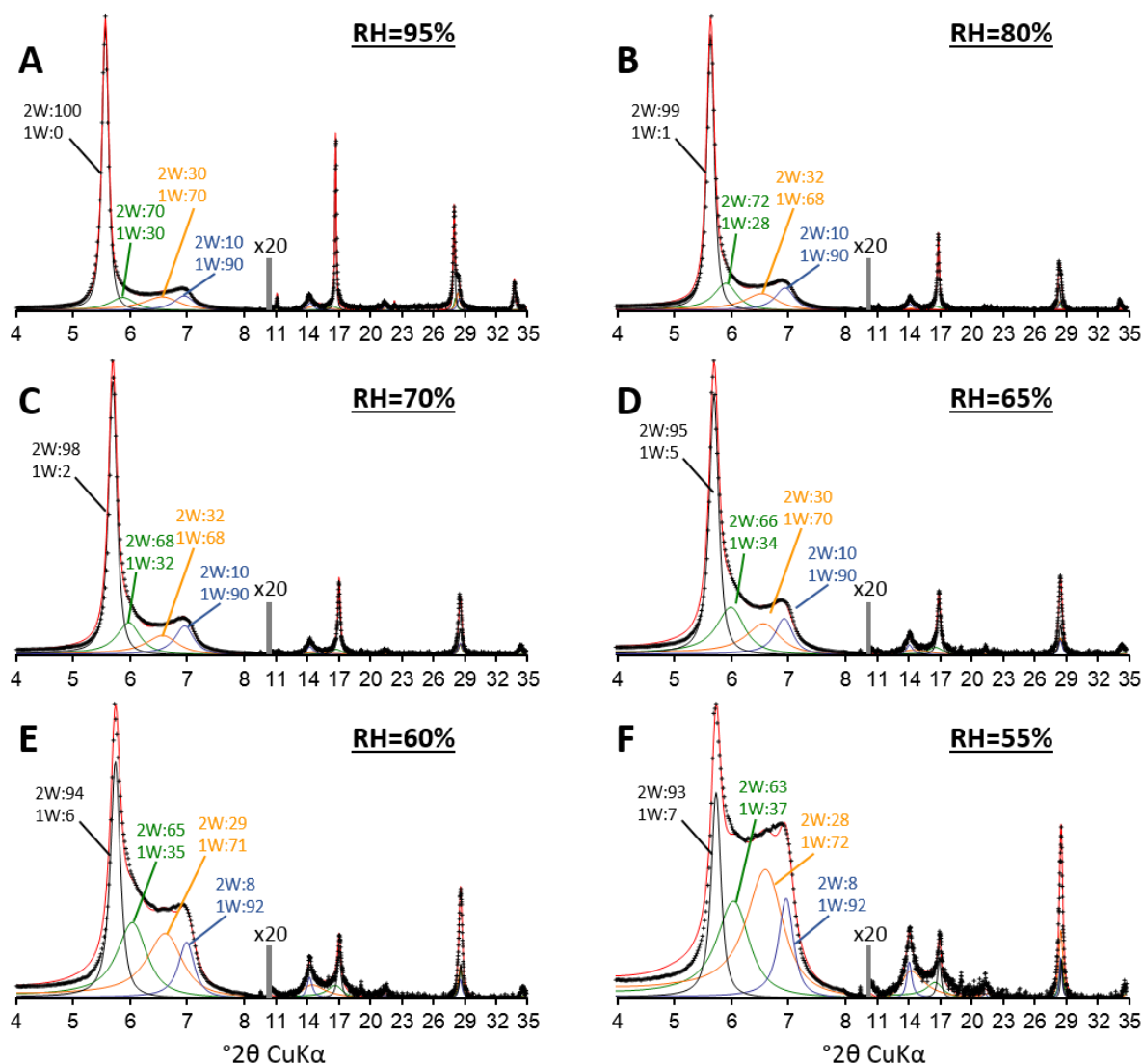


Figure A1.2. Comparison between the experimental (crosses) and calculated (solid red lines) XRD patterns of $00l$ reflections for Li-saturated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene as a function of relative humidity (RH). The vertical gray bars indicate a modified scale factor ($\times 20$) for the high-angle regions compared with the $2\text{--}10^\circ 2\theta$ angular range. The respective contributions of the various mixed-layer structures to the calculated profile with their respective content in 2W and 1W layers are indicated for each pattern.

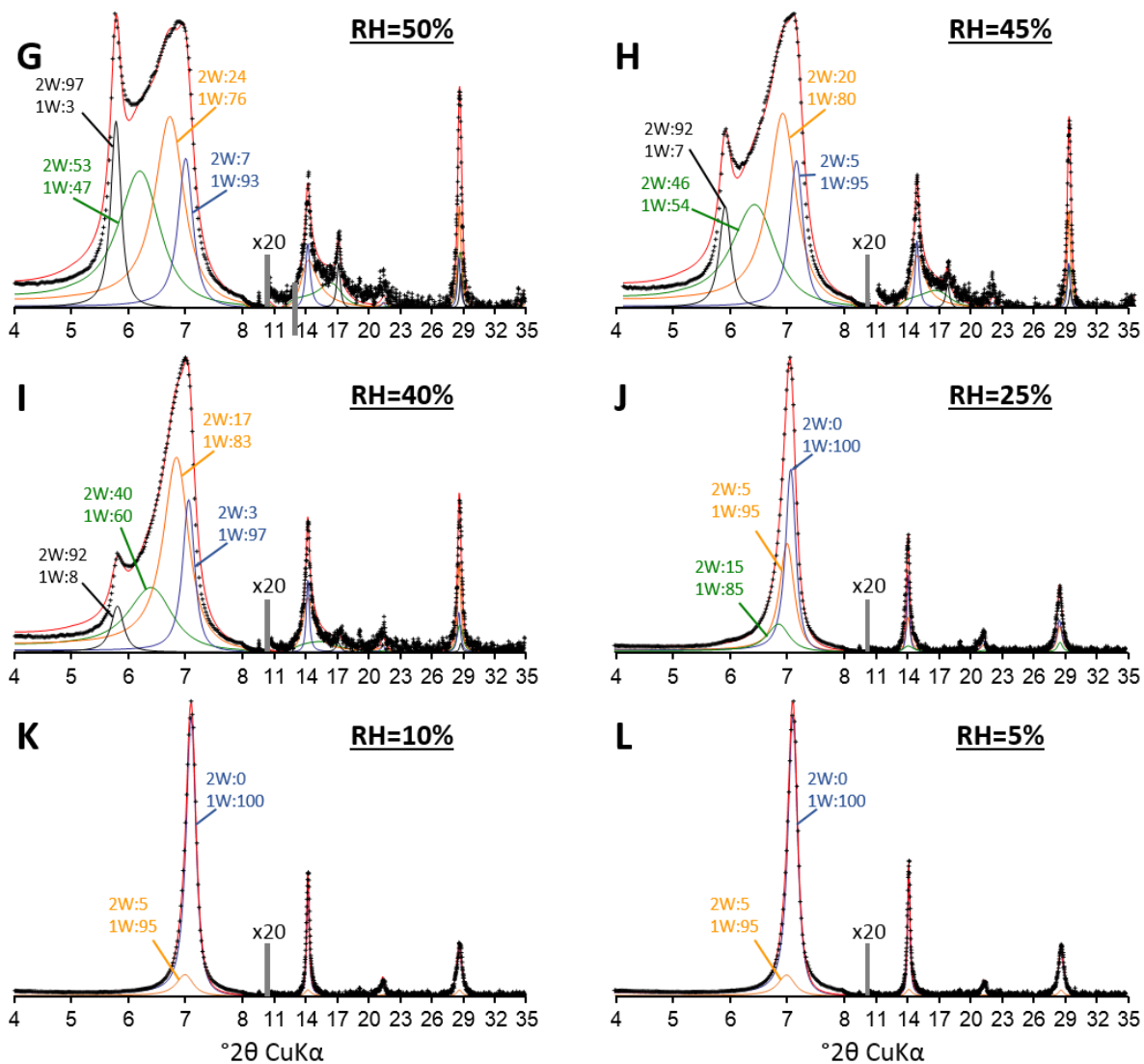


Figure A1.2. Continued.

Table A1.1: Structural parameters used to reproduce experimental X-ray diffraction patterns of Li-saturated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene as a function of relative humidity.

RH (%)	MLS cont. (%) ^a	2W:1W ^b	N^c	LLD 2W ^d	LLD 1W ^d	Total 2W:1W ^e	Wt. Av. LLD ^f	Total P_{1W-1W}^g
95	52	100:0	21.5	15.90	12.45	68:32	14.79	0.74
	11	70:30						
	22	30:70						
	15	10:90						
80	50	99:1	21.5	15.90	12.45	67:33	14.57	0.73
	13	72:28						
	20	32:68						
	17	10:90						
70	38	98:02	22	15.57	12.45	61:39	14.35	0.70
	23	68:32						
	19	32:68						
	20	10:90						
65	35	95:5	23	15.55	12.45	57:43	14.23	0.68
	23	66:34						
	24	30:70						
	18	10:90						
60	24	94:6	23	15.54	12.45	51:49	14.02	0.68
	27	65:35						
	33	29:71						
	16	8:92						
55	15	93:7	25	15.50	12.45	43:57	13.78	0.70
	26	63:37						
	42	28:72						
	17	8:92						
50	10	93:7	25	15.45	12.45	38:62	13.58	0.72
	33	53:47						
	40	24:76						
	17	7:93						
45	7	92:8	25	15.45	12.45	30:70	13.36	0.77
	31	46:54						
	44	20:80						
	18	5:95						
40	4	92:8	25	15.40	12.45	23:77	13.12	0.82
	24	40:60						
	52	12:83						
	20	3:97						
25	21	15:85	25	15.40	12.45	5:95	12.59	0.96
	32	5:95						
	47	0:100						
10	11	8:92	25	15.40	12.44	1:99	12.47	0.99
	89	0:100						
5	11	8:92	25	15.40	12.40	1:99	12.42	0.99
	89	0:100						

^a Relative proportion of the different mixed layer contributions to the diffracted intensity.

^b Relative proportions of the different layer types in these mixed layers. 2W and 1W stand for bihydrated and monohydrated layers, respectively. ^c Mean size of the coherent scattering domains along the c^* axis (in layers). ^d Layer-to-layer distance (in Å) for hydrated layers. ^e Relative contribution of the different layer types in the samples. ^f Weighted average mean value of the layer-to-layer distances (in Å) in the samples. ^g Overall probability of finding a 1W layer type after a 1W layer type in the stacking sequence of the samples.

Resistance measurements

Resistance measurements were performed under nitrogen and controlled humidity (VTI RH-100 humidity generator device) from 98 %RH to 5%RH on a $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ pellet prepared from $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ powders. The resistance of the pellet was monitored with a Keithley 2700 multimeter in a 4-probe Van der Pauw configuration, with copper wires attached to the pellet using silver paint. For each resistance measurement, the sample was left to equilibrate for 3h. This duration was sufficient to stabilize the resistance of the pellet and consequently, to obtain a stable structural rearrangement for a given RH value.

Annexe 2

2.1. XRD patterns of Ti_3AlC_2

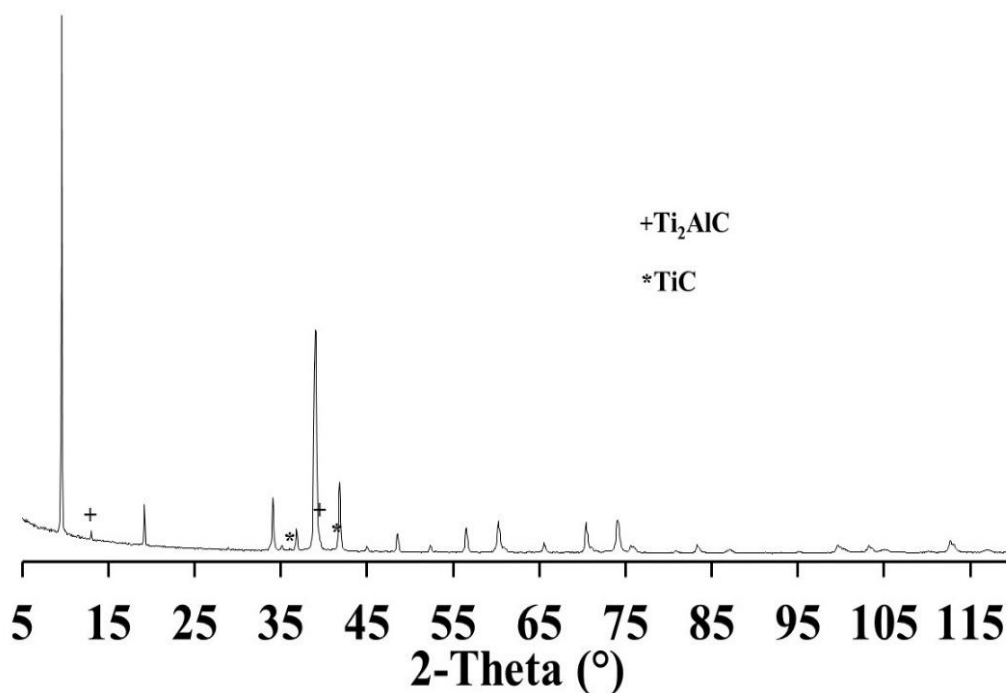


Figure A2.1. XRD pattern of Ti_3AlC_2 . Minority phases of TiC and Ti_2AlC are observed (their major peaks are here indexed).

2.2. XRD patterns of MXenes $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

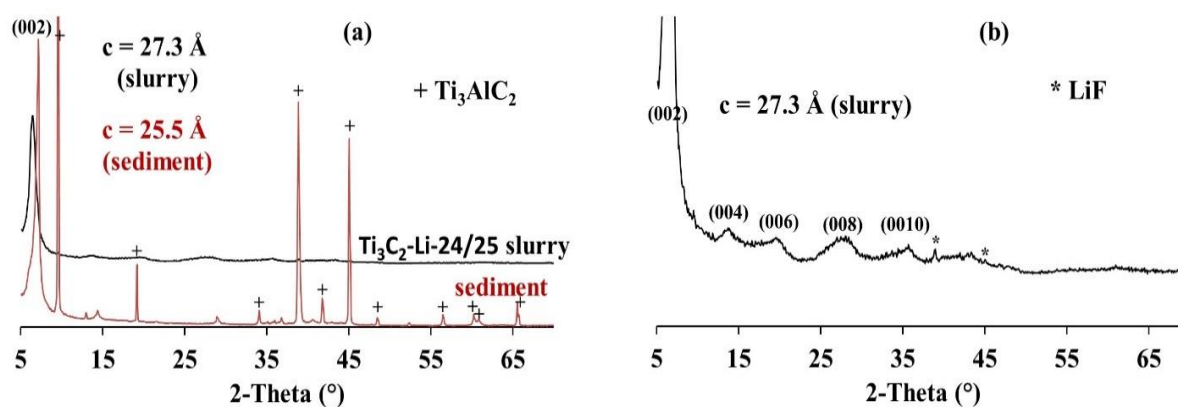


Figure A2.2. (a) Comparison of the XRD patterns recorded with $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$ (slurry) and with the sediment obtained after the separation step (see step 3' in Scheme 1 and experimental part in the manuscript). (b) Zoom of the XRD pattern of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$ to reveal the other (00l) peaks.

Before washing step 3 of scheme 1

(see manuscript)

Final powder

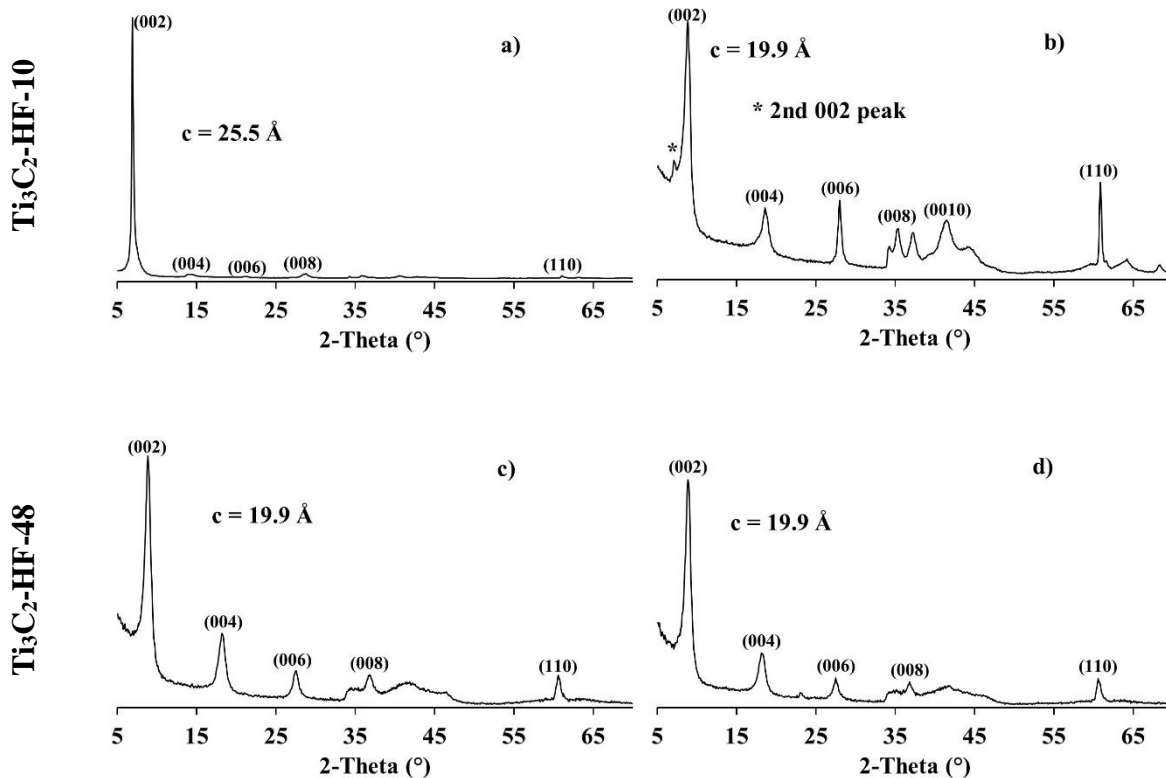


Figure A2.3. XRD patterns recorded with the final powders and before the washing step for $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF-10}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF-48}$ samples.

2.3. XPS analyses of the MXenes

Table A2.1: Global atomic percentages deduced from XPS analyses performed with the different MXenes.

Sample	Global atomic percentage				
	Ti	C	O	F	Cl
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$	38.3	28.6	19.1	14.0	--
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$	36.6	24.7	14.6	24.1	--
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$	38.1	26.5	18.4	14.1	2.9
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-72/60}$	39.2	22.3	20.2	14.7	3.6
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-24/25}$	14.8	49.4	24.1	9.5	2.2
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60}$	6.5	66.0	17.2	8.5	1.8

Table A2.2: XPS peak fitting results for Ti₃C₂-HF10. Peak positions as well as full widths at half maximum (FWHM) are reported for each considered speciation. The contributions used for the quantification of the MXene are reported in red.

Region	BE (eV)	FWHM (eV)	At %	Labelled	Assigned to
Ti 2p_{3/2} (2p_{1/2})	455.0 (461.0)	0,8 (1.1)	9.95	Ti carbide	
	455.8 (461.7)	1.3 (1.6)	10.16	Ti ⁺²	Core Ti as well as Ti linked to T terminal groups (T = OH, F and O)
	457.0 (462.8)	1.9 (2.3)	12.54	Ti ⁺³	
	458.9 (464.6)	1.6 (2.9)	3.76	TiO _{2-x} F _{2x}	TiO _{2-x} F _{2x} or TiO ₂
	460.0 (466.4)	1.2 (1.8)	1.87	TiF ₃	TiF _{3+x}
	O 1s	529.7	0.8	8.86	C-Ti-O(i)
530.6		1.2	3.15	TiO _{2-x} F _{2x}	TiO _{2-x} F _{2x}
531.2		1.4	2.55	C-Ti-O(ii)	Oxygen on A site [125]
532.0		1.4	2.04	C-Ti-OH	Hydroxyl group
533.0		1.5	1.85	OR	Contamination
533.7		2.2	0.69	H ₂ O	H ₂ O
C 1s	281.9	0.6	22.65	C-Ti-T _x	C from MXene
	284.4	1.8	5.22	C-C	Contamination and/or amorphous C
	286.4	1.9	0.74	C-O	Contamination
F 1s	685.0	1.3	12.30	C-Ti-F _x	F from MXene
	686.6	1.6	1.65	M-F?	unknown fluorinated phase

Table A2.3: XPS peak fitting results for Ti₃C₂-HF48. Peak positions as well as full widths at half maximum (FWHM) are reported for each considered speciation. The contributions used for the quantification of the MXene are reported in red.

Region	BE (eV)	FWHM (eV)	At %	Labelled	Assigned to
Ti 2p _{3/2} (2p _{1/2})	454.9 (460.9)	0,8 (1.1)	10.98	Ti carbide	
	455.8 (461.6)	1.3 (1.6)	9.26	Ti ²⁺	Core Ti as well as Ti linked to T terminal groups (T = OH, F and O)
	457.0 (462.8)	1.9 (2.3)	11.30	Ti ³⁺	
	458.9 (464.5)	1.6 (2.9)	3.44	TiO _{2-x} F _{2x}	TiO _{2-x} F _{2x} or TiO ₂
	460.0 (466.4)	1.1 (1.8)	1.60	TiF ₃	TiF _{3+x}
	529.7	0.8	4.53	C-Ti-O(i)	Oxygen on bridge site [125]
	530.6	1.2	2.06	TiO _{2-x} F _{2x}	TiO _{2-x} F _{2x}
O 1s	531.3	1.2	0.58	C-Ti-O(ii)	Oxygen on A site [125]
	531.9	1.2	3.21	C-Ti-OH	Hydroxyl group
	533.0	1.7	1.54	OR	Contamination
	534.6	1.9	2.71	H ₂ O	H ₂ O
	281.9	0.6	21.32	C-Ti-T _x	C from MXene
C 1s	284.2	1.6	2.57	C-C	Contamination and/or amorphous C
	285.4	2.2	0.77	CH _x	Contamination
F 1s	684.9	1.5	18.82	C-Ti-F _x	F from MXene
	686.5	2.6	5.31	M-F?	unknown fluorinated phase

Table A2.4: XPS peak fitting results for Ti₃C₂-Li-24/25. Peak positions as well as full widths at half maximum (FWHM) are reported for each considered speciation. The contributions used for the quantification of the MXene are reported in red.

Region	BE (eV)	FWHM (eV)	At %	Labelled	Assigned to
Ti 2p _{3/2} (2p _{1/2})	455.0 (460.9)	0,8 (1.1)	10.63	Ti carbide	
	455.9 (461.7)	1.3 (1.6)	8.75	Ti ²⁺	Core Ti as well as Ti linked to T terminal groups (T = OH, F and O)
	457.1 (462.9)	1.9 (2.3)	12.34	Ti ³⁺	
	459.1 (464.7)	1.6 (2.9)	5.46	TiO _{2-x} F _{2x}	TiO _{2-x} F _{2x} or TiO ₂
	460.0 (466.4)	1 (1.8)	0.92	TiF ₃	TiF _{3+x}
	O 1s	529.8	0.8	7.47	C-Ti-O(i)
530.6		1.2	4.28	TiO _{2-x} F _{2x}	TiO _{2-x} F _{2x}
531.2		1.4	2.48	C-Ti-O(ii)	Oxygen on A site [125]
532.0		1.4	1.75	C-Ti-OH	Hydroxyl group
533.0		1.5	1.80	OR	Contamination
534.1		1.4	0.57	H ₂ O	H ₂ O
C 1s	282.0	0.6	20.47	C-Ti-T _x	C from MXene
	284.1	1.9	4.51	C-C	Contamination and/or amorphous C
	285.8	1.6	1.57	CH _x	Contamination
F 1s	685.1	1.1	10.69	C-Ti-F _x	F from MXene
	686.4	1.7	3.41	M-F?	unknown fluorinated phase
Cl 2p _{3/2} (2p _{1/2})	199.2 (200.8)	0.9 (1.1)	2.86	Cl	Terminal group and/or chlorinated salt impurities

Table A2.5: XPS peak fitting results for Ti₃C₂-Li-72/60. Peak positions as well as full widths at half maximum (FWHM) are reported for each considered speciation. The contributions used for the quantification of the MXene are reported in red.

Region	BE (eV)	FWHM (eV)	At %	Labelled	Assigned to
Ti 2p _{3/2} (2p _{1/2})	454.9 (460.9)	0.8 (1.1)	10.22	Ti carbide	
	455.8 (461.7)	1.3 (1.6)	8.75	Ti ²⁺	Core Ti as well as Ti linked to T terminal groups (T = OH, F and O)
	457.0 (462.8)	1.9 (2.3)	13.93	Ti ³⁺	
	459.0 (464.7)	1.6 (2.9)	5.21	TiO _{2-x} F _{2x}	TiO _{2-x} F _{2x} or TiO ₂
	459.9 (466.4)	1.1 (1.8)	1.07	TiF ₃	TiF _{3+x}
	O 1s	529.7	0.8	8.86	C-Ti-O(i)
530.6		1.2	5.41	TiO _{2-x} F _{2x}	TiO _{2-x} F _{2x}
531.2		1.4	2.07	C-Ti-O(ii)	Oxygen on A site [125]
532.0		1.3	1.79	C-Ti-OH	Hydroxyl group
533.0		1.5	1.21	OR	Contamination
533.8		2.1	0.87	H ₂ O	H ₂ O
C 1s	281.9	0.6	20.38	C-Ti-T _x	C from MXene
	284.1	2.6	1.91	C-C	Contamination and/or amorphous C
F 1s	684.9	1.3	10.89	C-Ti-F _x	F from MXene
	686.4	1.2	1.24	M-F?	unknown fluorinated phase
	688.3	2	2.58	CF _{2+x}	Fluorinated Polymeric Chain
Cl 2p _{3/2} (2p _{1/2})	199.1 (200.6)	0.9 (1.1)	3.57	Cl	Terminal group and/or chlorinated salt impurities

Table A2.6: XPS peak fitting results for Ti₃C₂-Fe-24/25. Peak positions as well as full widths at half maximum (FWHM) are reported for each considered speciation. The contributions used for the quantification of the MXene are reported in red.

Region	BE (eV)	FWHM (eV)	At %	Labelled	Assigned to
Ti 2p_{3/2} (2p_{1/2})	455.0 (461.0)	0,8 (1.1)	1.74	Ti carbide	
	455.9 (461.8)	1.9 (2.3)	3.97	Ti ²⁺	Core Ti as well as Ti linked to T terminal groups (T = OH, F and O)
	457.3 (463.3)	2.1 (2.5)	1.99	Ti ³⁺	
	459.5 (465.1)	1.5 (2.4)	7.13	TiO _{2-x} F _{2x}	TiO _{2-x} F _{2x} or TiO ₂
O 1s	529.8	1.4	4.02	C-Ti-O(i)	Oxygen on bridge site [125]
	530.8	1.2	8.66	TiO _{2-x} F _{2x}	TiO _{2-x} F _{2x}
	531.2	1.2	1.68	C-Ti-O(ii)	Oxygen on A site [125]
	532.0	1.4	4.36	C-Ti-OH	Hydroxyl group
	532.9	1.6	3.42	OR	Contamination
	533.8	1.9	1.99	H ₂ O	H ₂ O
C 1s	281.9	0.7	2.28	C-Ti-T _x	C from MXene
	284.8	1.5	36.17	C-C	Contamination and/or amorphous C
	286.4	1.7	19.45	C-O	Contamination
	287.7	2.2	4.91	C=O	Contamination
	289.4	1.5	3.15	CF _{2+x}	Fluorinated Polymeric Chain
F 1s	685.0	2	7.75	C-Ti-F _x	F from MXene
	686.9	1.2	0.31	M-F?	unknown fluorinated phase
	689.3	3.2	1.48	CF _{2+x}	Fluorinated Polymeric Chain
Cl 2p_{3/2} (2p_{1/2})	199.2 (200.7)	0.9 (1.1)	2.18	Cl	Terminal group and/or chlorinated salt impurities

Table A2.7: XPS peak fitting results for Ti₃C₂-Fe-72/60. Peak positions as well as full widths at half maximum (FWHM) are reported for each considered speciation. The contributions used for the quantification of the MXene are reported in red.

Region	BE (eV)	FWHM (eV)	At %	Labelled	Assigned to
Ti 2p _{3/2} (2p _{1/2})	455.1 (461.1)	0,8 (1.1)	0.93	Ti carbide	
	455.9 (461.7)	1.7 (2.0)	1.62	Ti ²⁺	Core Ti as well as Ti linked to T terminal groups (T = OH, F and O)
	457.1 (463.1)	1.9 (2.3)	0.89	Ti ³⁺	
	459.5 (465)	1.5 (2.4)	3.02	TiO _{2-x} F _{2x}	TiO _{2-x} F _{2x} or TiO ₂
O 1s	529.8	0.8	0.84	C-Ti-O(i)	Oxygen on bridge site [125]
	530.7	1.2	3.87	TiO _{2-x} F _{2x}	TiO _{2-x} F _{2x}
	531.2	1.2	1.28	C-Ti-O(ii)	Oxygen on A site [125]
	532.0	1.4	4.12	C-Ti-OH	Hydroxyl group
	532.9	1.6	4.34	OR	Contamination
	533.8	1.9	2.76	H ₂ O	H ₂ O
C 1s	281.9	0.8	5.21	C-Ti-T _x	C from MXene
	284.7	1.6	39.1	C-C	Contamination and/or amorphous C
	286.4	1.7	2.32	C-O	Contamination
	287.7	2.2	1.41	C=O	Contamination
	289.5	1.5	1.31	CF _{2+x}	Fluorinated Polymeric Chain
F 1s	685.0	1.6	2.91	C-Ti-F _x	F from MXene
	686.6	1.2	0.27	M-F?	unknown fluorinated phase
	689.4	2	5.35	CF _{2+x}	Fluorinated Polymeric Chain
Cl 2p _{3/2} (2p _{1/2})	199.2 (200.7)	0.9 (1.1)	1.81	Cl	Terminal group and/or chlorinated salt impurities

F/Ti ratio determination if TiF₃ contribution corresponds to C-Ti-F_x:

If the contribution labelled TiF₃ in the Ti 2p region corresponds to C-Ti-F of the MXene, the F/Ti ratio in the MXene can be determined as follow for Ti₃C₂-HF48 and Ti₃C₂-HF10:

$F/Ti = \text{At\% (C-Ti-F}_x \text{ in F1s region – Table A2.2 or A2.3)} / \text{At\% (TiF}_3 \text{ in Ti2p region – Table A2.2 or A2.3)}$

Ti₃C₂-HF10: $F/Ti = 12.30 / 1.87 = 6.84$

Ti₃C₂-HF48: $F/Ti = 18.82 / 1.6 = 11.8$

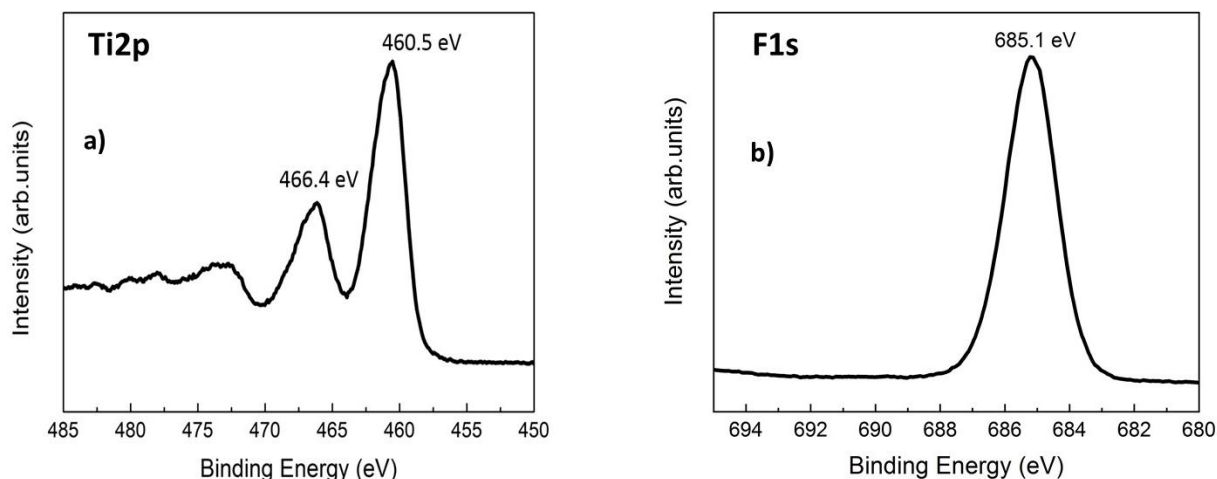


Figure A2.4. XPS high resolution spectrum of a) Ti 2p and b) F 1s regions for commercial TiF₃ powder (Aldrich).

2.4. Variation of TiO_{2-x}F_{2x} amount using FeF₃/HCl etching agent in Ti₃C₂T_x@TiO_{2-x}F_{2x} composite

Another MXene was prepared under the same conditions than those applied for the synthesis of Ti₃C₂-Fe-72/60 material. Nevertheless, FeF₃ initial mass was divided by two ($m \text{ FeF}_3 = 0.858 \text{ g}$) and the sample was labelled as Ti₃C₂-Fe-72/60 – $n_{\text{FeF}_3}/2$. As observed on the Raman spectrum (**Figure A2.5**), the amount of TiO_{2-x}F_{2x} is very low compared to Ti₃C₂-Fe-72/60 and Ti₃C₂-Fe-24/25 samples.

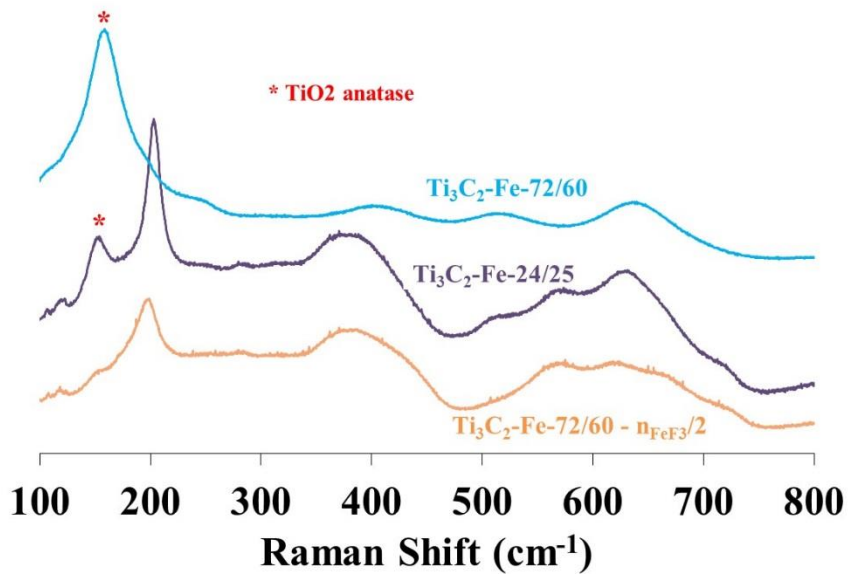


Figure A2.5. Raman spectra of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60} - n_{\text{FeF}_3/2}$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60}$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-24/25}$ materials.

2.5. SEM analyses of MXenes

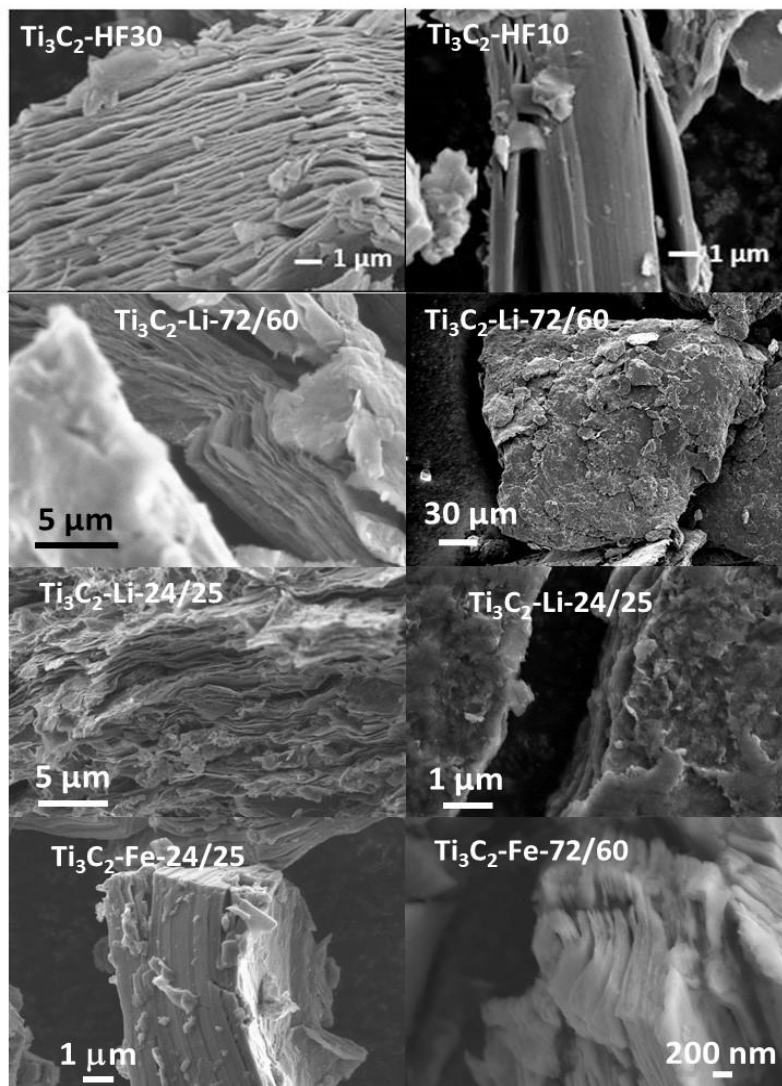


Figure A2.6. Typical SEM micrographs of the different synthesized MXenes.

Table A2.8: EDS characterization and specific surface area determined by the BET method for $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ final powders prepared using different etching agents. The atomic content for each element is normalized to 3 titanium atoms. It is important to note that the content of fluorine, chlorine and oxygen measured by EDS corresponds to a global content in the samples and not only to the terminal groups since intercalated water, partial oxidation and/or impurities (salts, remaining HF) could be present.

MXene	EDS						S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
	Ti	Al	F	O	C	Cl	
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF10}$	3	<0.05 ^a	1.1	1.4	1.8	-	2
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-HF48}$	3	0.1	1.9	1.1	1.8	-	3
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-24/25}$	3	<0.05 ^a	1.0	1.6	2.0	0.2	11
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Li-72/60}$	3	<0.05 ^a	0.8	1.4	1.9	0.2	14
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-24/25}$	3	<0.05 ^a	0.9	2.5	2.2	0.1	11
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Fe-72/60}$	3	0.1	1.2	5.1	2.5	0.1	75

a below the detection limit

2.6. Determination of the electrochemical double layer capacitance

The electrochemical active surface area (ECSA) of the different MXenes can be compared through the values of electrochemical double-layer capacitance (Cdl) since Cdl is proportional to ECSA. The Cdl values have been measured through cyclic voltammograms in non-faradaic potential regions (0.1–0.45 V) and are extracted by plotting $\Delta j = j_a - j_c$ as a function of the scan rate (Figure A2.7-a). From these results, specific capacitance of some MXenes investigated in this work are compared (Figure A2.7-b).

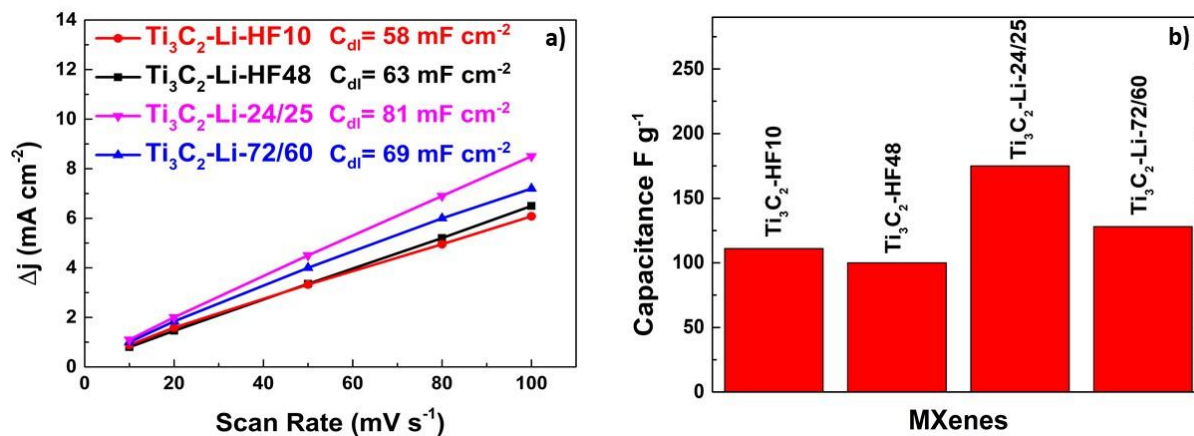


Figure A2.7. a) Evolution of Δj as a function of the scan rate for all investigated MXene materials. Δj values were extracted from voltammetric data recorded in a N_2 saturated KOH electrolyte (1 mol L^{-1}). b) Specific capacitance values recorded with the different MXene materials investigated in this work. These values were calculated from C_{dl} values reported in **Figure A2.7-a**.

2.7. Voltammetric cycles for Ti_3C_2 -HF48

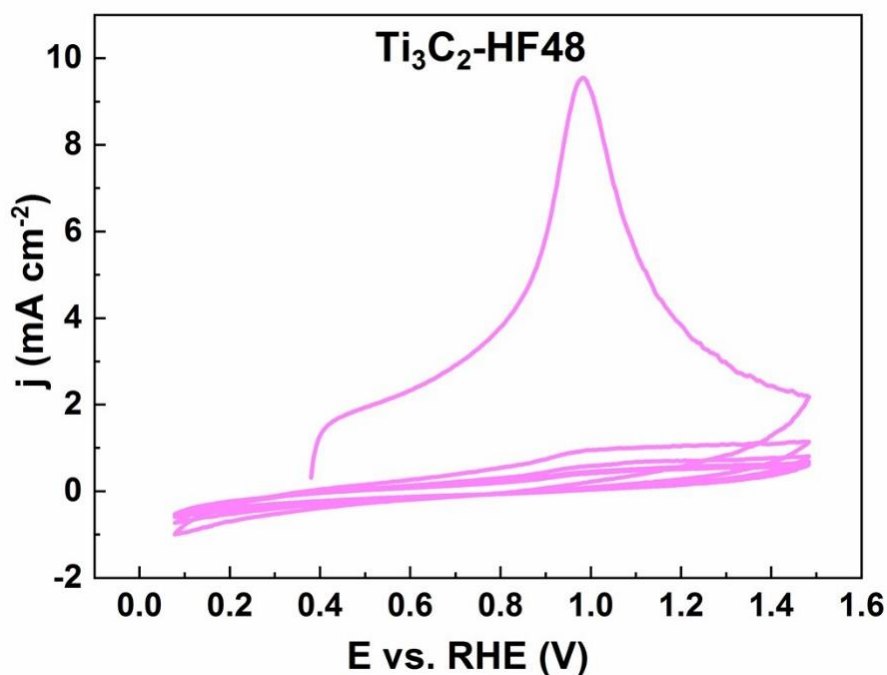


Figure A2.8. Cyclic voltammograms of Ti_3C_2 -HF48 recorded at a scan rate of 20 mV s^{-1} in a N_2 saturated 1 mol L^{-1} KOH electrolyte.

Annexe 3

3.1. Synthesis of Ti_3AlC_2

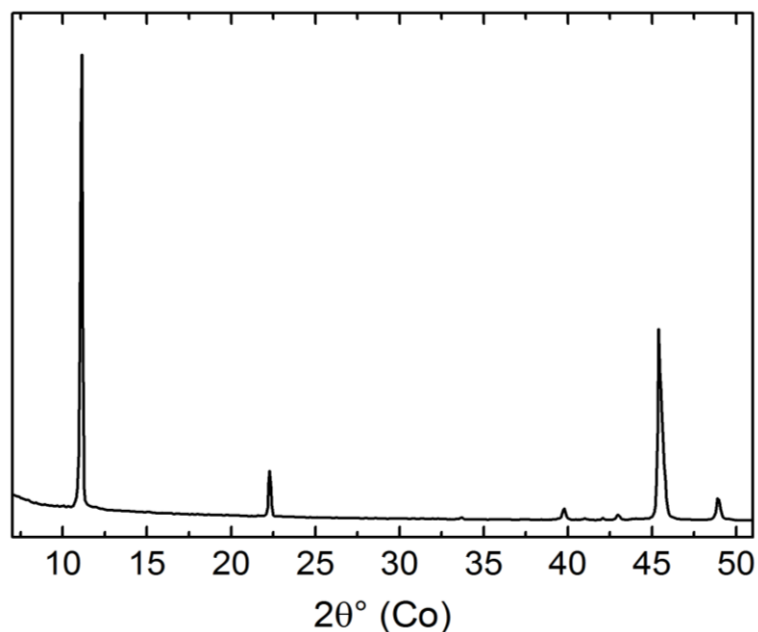


Figure A3.1. XRD pattern of Ti_3AlC_2

3.2. TEM characterization of the co-LDH: effect of the irradiation of the sample

Since the Co-LDH is highly beam sensitive, great care was taken to investigate beam-induced damages in order to provide reliable characterizations. The irradiation of the sample is controlled by the focalization of the probe. Low irradiation corresponds to totally defocused beam. The beam is then parallel in the selected TEM mode. This is the configuration used to record diffraction patterns or low losses in spectroscopy mode in order to minimize the flux of electron (as described in chapter IV). The irradiation is gradually increased by focusing the electron beam from "medium" to "high" irradiation. The last conditions correspond to those with better signal to noise ratios at the different core edges as evidenced from the Co $L_{2,3}$ edges reported in **Figure A3.2d**. The sample's structure (see **Figure A3.2a-b**, corresponding respectively to medium and high irradiation conditions) is modified under electron irradiation. This modification is clear after a high irradiation (**Figure A3.2b**) of the sample. The diffraction rings seen in **Figure A3.2a** and **Figure A3.2b** correspond to the Co_3O_4 phase. These diffraction patterns show that the cobalt oxide phase is crystallizing under the electron beam and explain why great care was taken to minimize irradiation damage in **Figure IV.2** of the paper. The low loss region of the EELS spectra are presented in **Figure A3.2c**. The evolution of the low losses indicates a modification in the structure of the probed material upon electron beam irradiation. The peak labelled A in the low

losses and observed around 8 eV, is red shifted with increased irradiation intensity. The resulting spectrum is typical of a Co_3O_4 low loss spectrum [341] in agreement with the corresponding diffraction pattern indexation (**Figure A3.2b**). The evolution of the diffraction patterns and low-loss spectra are confirmed at the Co $L_{2,3}$ edge (**Figure A3.2d**). The sample was firstly observed with totally defocused beam, minimizing the irradiation exposure. Using these conditions, the EELS intensity around 800 eV is quite low, which explains the relatively high noise. One can notice the evolution of the Co $L_{2,3}$ edge as a function of the irradiation dose towards a spectrum typical of a cobalt oxide: at medium irradiation (10 acquisitions were done), the L_2 peak starts to appear clearly and at high irradiation (15 acquisitions), Co_3O_4 phase is clearly formed.

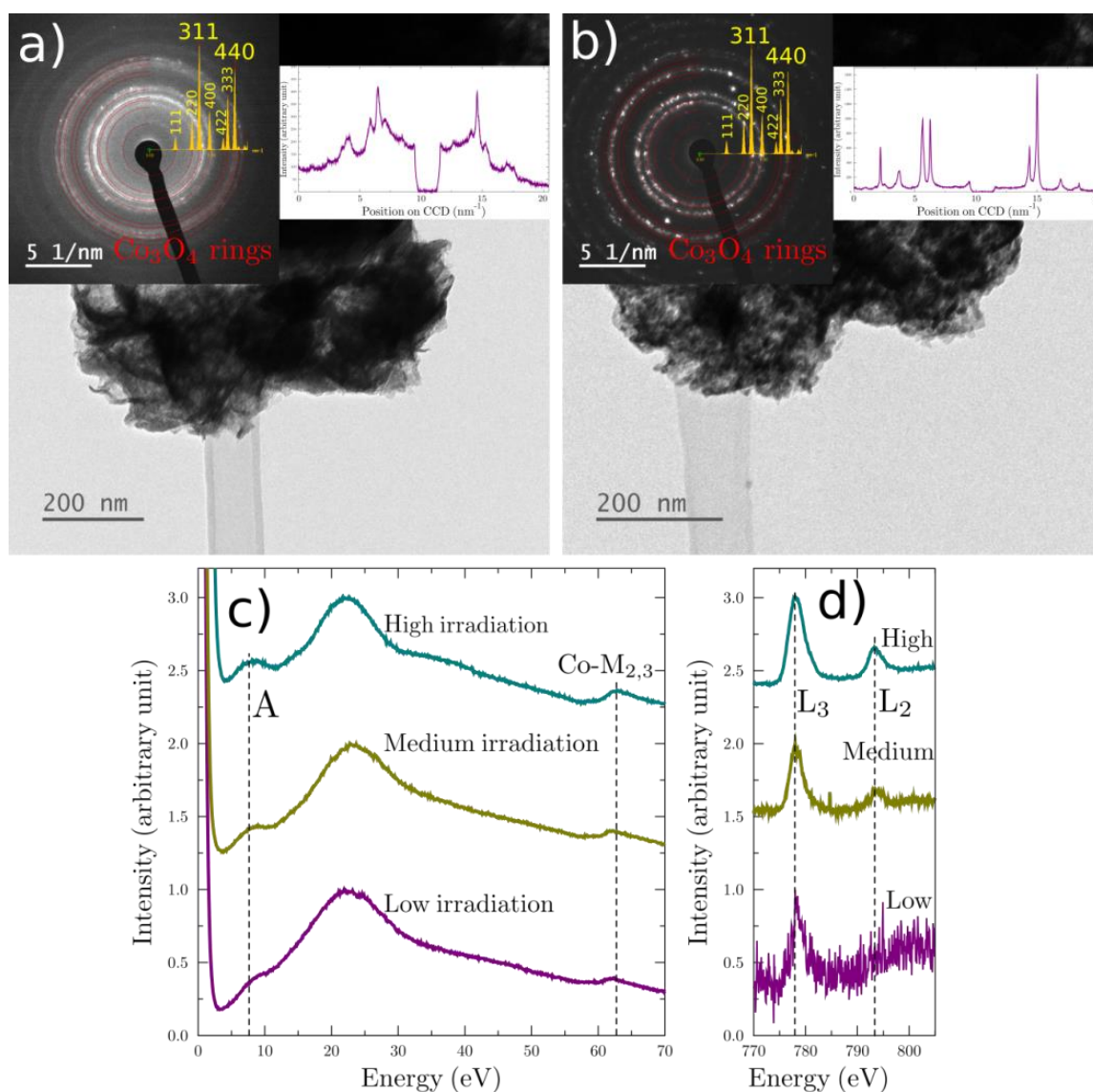


Figure A3.2. a-b) Micrographies, together with the corresponding diffraction patterns and associated intensity profiles, showing the evolution of the Co-LDH phase during electron irradiation. Evolution of (c) the low loss spectra and (d) the Co $L_{2,3}$ edges with irradiation.

3.3. Density functional theory calculations

The Energy Loss Near Edge Structure (ELNES) at the C K-edge and its connection to the surface functionalization of the MXene is interpreted by comparison with simulations based on the density functional theory and performed with the WIEN2K code [342]. WIEN2k is an all-electron code using the full-potential augmented plane wave plus local orbitals method to solve the Kohn-Sham equations.

Calculations were performed in the Generalized Gradient Approximation using the PBE exchange-correlation functional [343] which has been shown to give a good description of EEL spectra in $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [131,295].

Given that simulations performed on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ were shown to give similar ELNES at the C K-edge, and in better agreement with the experiments than those performed considering $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ [131] the here-presented calculations were performed on a $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$ system described using a $2*2*1$ supercell (P_{3m1} space group, $a=b=6.1168 \text{ \AA}$ and $c=19.58826 \text{ \AA}$) in order to take the core-hole into account and allow for different functionalizations of the MXene sheets as discussed later in the text. Atomic sphere (muffin-tin) radii of 1.73, 2.09 and 1.99 a.u. were used for carbon, titanium and fluoride atoms respectively. The product of the lowest muffin-tin radius with the highest wave vector used in the plane wave extension RK_{max} was converged at 8.0. The first Brillouin zone integration was converged for 1500 k-points for the SCF calculation. The EELS spectra were obtained from the band structure using the Telnes3 extension of WIEN2k: it allows for the calculation of the electron inelastic scattering cross-section in a relativistic approach, a very important point for anisotropic materials [344,345].

3.4. Elemental mapping analysis of Co-LDH@Ti₃C₂T_x composite

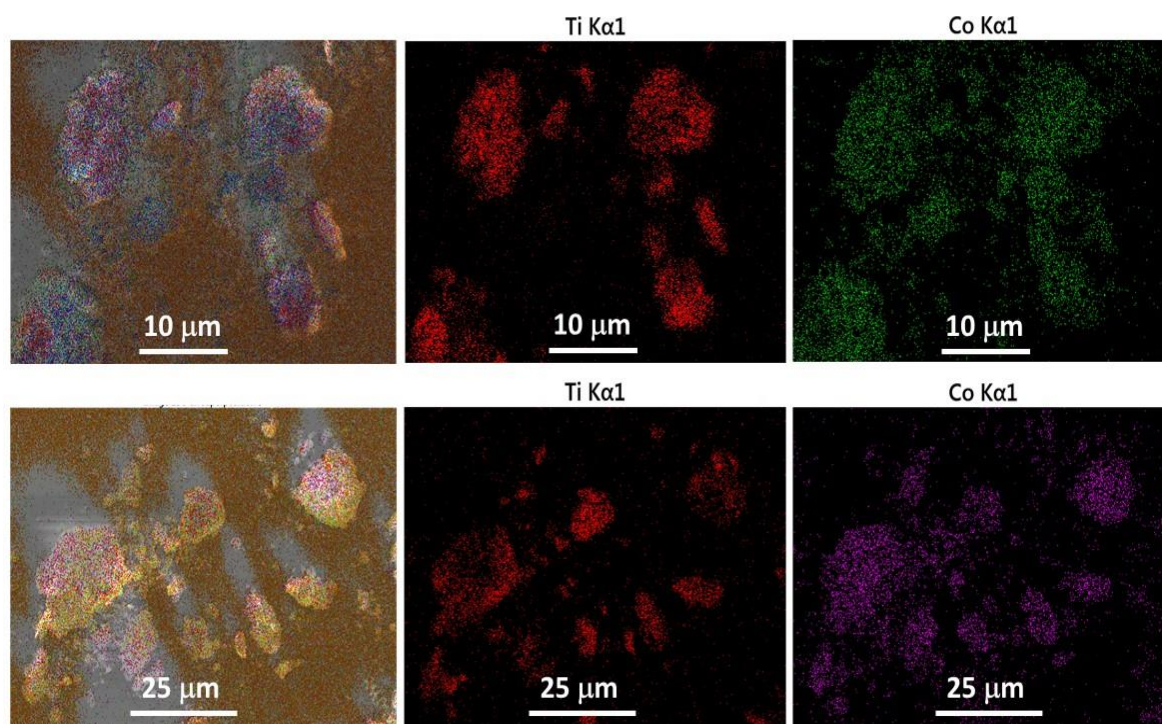


Figure A3.3. Elemental mapping analysis from MEB pictures of Co-LDH@Ti₃C₂T_x composite in two different regions.

3.5. XPS Ti 2p spectra

The surface chemistry of Co-LDH@Ti₃C₂T_x and Ti₃C₂T_x samples were characterized by XPS in the Ti 2p region (**Figure A3.4**). Based on the work of Halim et al. [98] different Ti bonds can be identified:

- a pair of asymmetric peaks corresponding to a Ti–C bond (carbide) at a binding energy of 454 eV and ~460 eV,
- a pair of peaks attributed to Ti (II) (~455 and ~461 eV),
- a pair of peaks attributed to Ti (III) (~457 and ~462 eV),
- a pair of peaks attributed to Ti (IV) (TiO₂; ~459 and 465 eV),

The first three contributions (Ti carbide, Ti²⁺ and Ti³⁺) can be assigned to C-Ti-C in the core of the layer or C-Ti-O_x, C-Ti-F and C-Ti-(OH)_x corresponding to the titanium bonded to terminal fluoride or oxygen containing groups or Ti atom bonded to OH-terminations strongly physisorbed to water molecules forming Ti₃C₂OH-H₂O complexes. The last pair of peaks (TiO₂) is relative to the oxidation of the surface. As observed **Figure A3.4**, the as-synthesized MXene is partly oxidized at the surface as already observed on this oxidative-sensitive material prepared with similar methods [58]. For the composite, the global content of titanium at the surface decreases strongly compared to the initial MXene, 3 and 22 at% respectively (determined by XPS) which

explain the noised signal in the Ti 2p region. This result confirms that the MXene is well recovered by the Co-LDH as observed by microscopy (**Figure IV.3 in chapter IV**). Nevertheless, the different contributions of the MXene (Ti carbide, Ti^{2+} , Ti^{3+}) are clearly observed with a ratio closed to that observed on the initial MXene showing the good preservation of the MXene structure during the synthesis. Taking account that TiO_2 is mainly formed at the surface of the MXene sheets and that the MXene is recovered by a high amount of Co-LDH in the composite, TiO_2 is firstly detected by XPS among the different Ti species explaining why the relative TiO_2 contribution increases in the composite. If the MXene was more oxidized, the ratio of the Ti contribution should have also evolved toward high binding energy (Ti carbide \rightarrow Ti^{2+} , Ti^{3+}) [58] which is not the case in the present work.

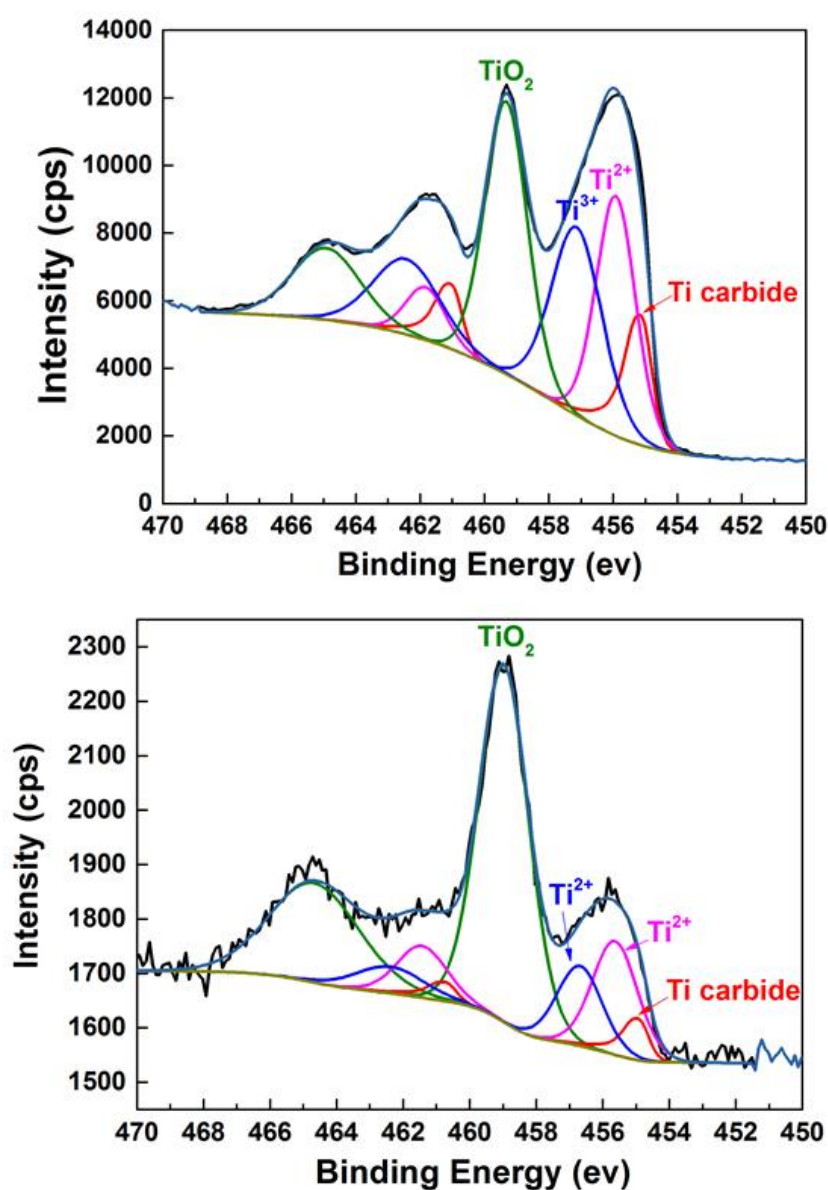


Figure A3.4. High resolution XPS Ti 2p spectra recorded on Co-LDH@ $Ti_3C_2T_x$ (down) and $Ti_3C_2T_x$ (top)

3.6. Electrochemical performances

Table A3.1: Performances reported for MXene supported LDH catalysts towards OER in alkaline medium

Material	E_{j10} (V/RHE)	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Electrolyte	Stability	Ref
NiCo-LDH@Ti ₃ C ₂ T _x	1.71	151	1 mol L ⁻¹ KOH	6.5% degradation (10 mA cm ⁻² during 5.5 h - 1 mol L ⁻¹ KOH)	[201]
NiFeCo-LDH@Ti ₃ C ₂ T _x	1.58	98	0.1 mol L ⁻¹ KOH	No reported stability test	[346]
FeNi-LDH@Ti ₃ C ₂ T _x	1.53	43	1 mol L ⁻¹ KOH	1.3% degradation (10 mA cm ⁻² during 12 h - 1 mol L ⁻¹ KOH)	[206]
Co-LDH@Ti₃C₂T_x	1.57	82	1 mol L⁻¹ KOH	1.3% degradation (10 mA cm⁻² during 20 h - 3 mol L⁻¹ KOH)	Our work

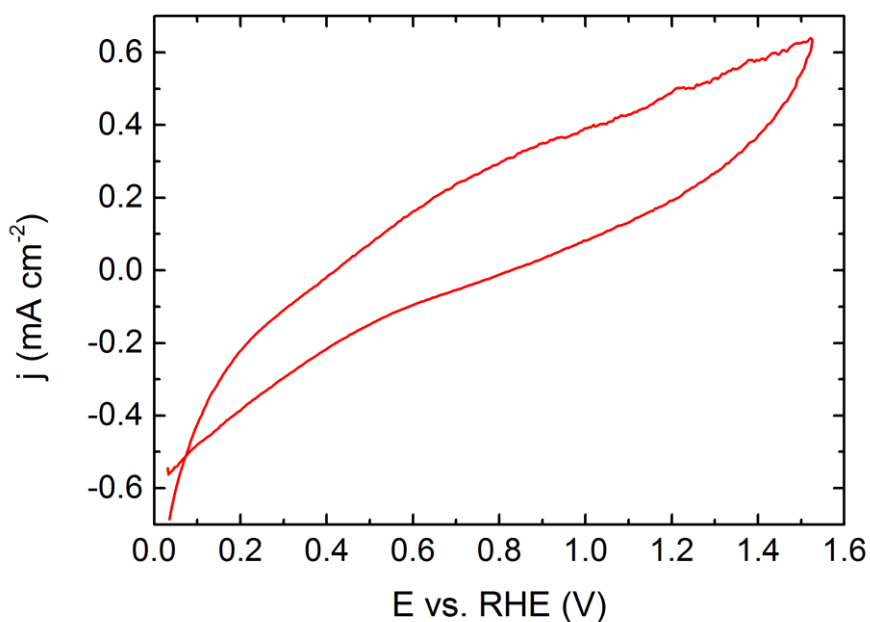


Figure A3.5. 2nd voltammetric cycle recorded in a nitrogen-saturated 1 mol L⁻¹ KOH electrolyte with Ti₃C₂T_x sample. Scan rate 50 mV s⁻¹

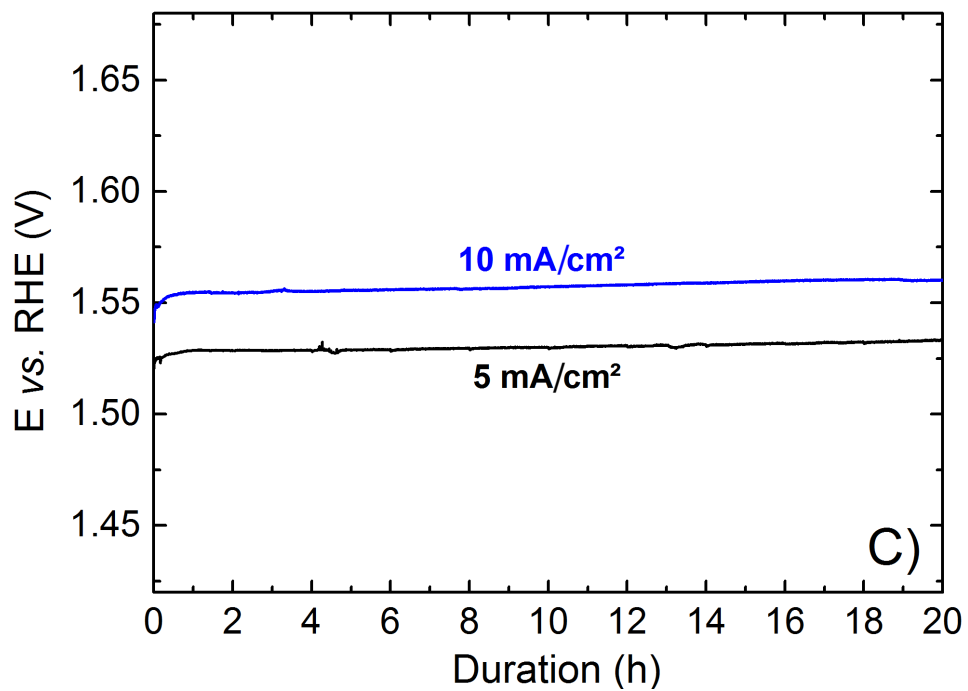


Figure A3.6. Chronopotentiometric curves recorded in a nitrogen-saturated 3 mol L⁻¹ KOH at constant current densities of 5 mA cm⁻² and 10 mA cm⁻² with Co-LDH/Ti₃C₂T_x catalyst. To perform these experiments, catalytic ink was deposited onto a commercial Ni foam (Goodfellow).

Annexe 4

4.1. Raman characterization

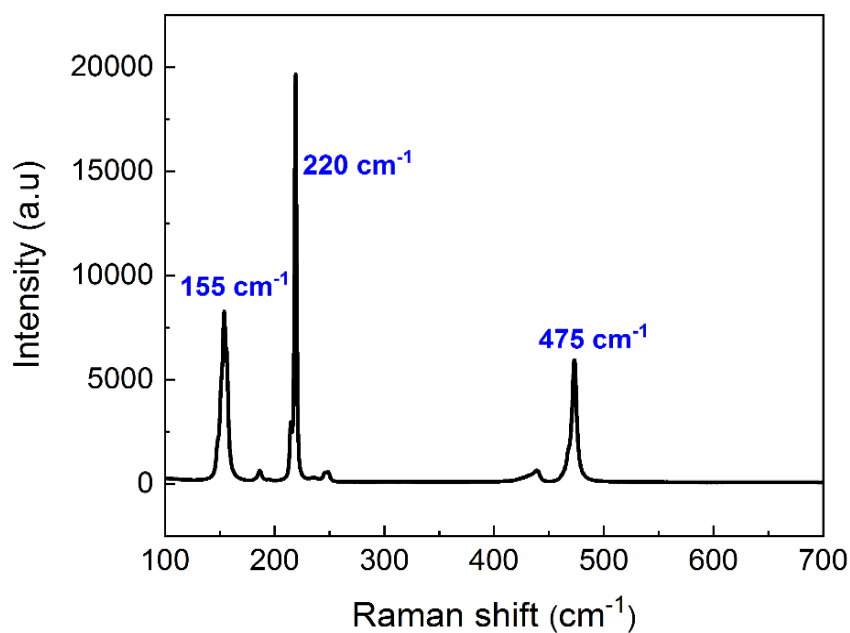


Figure A4.1. Raman spectrum of sulfur powder used for the sulfurization of Mo_2CT_x MXene recorded using the 532.4 nm excitation line.

4.2. SEM characterizations

SEM micrographs of pristine Mo_2CT_x MXene as well as of $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ heterostructures are shown in **Figure A4.2a-b**, respectively.

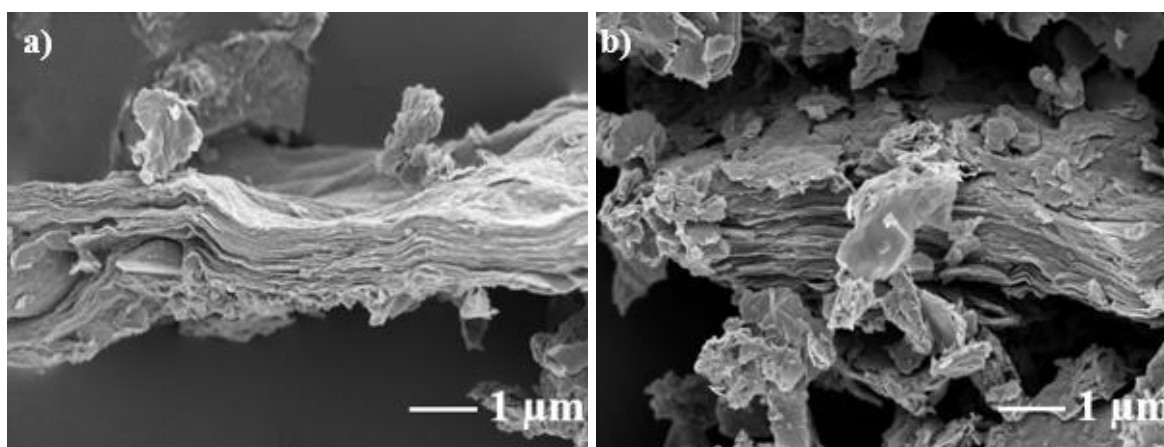


Figure A4.2. SEM micrographs of, a) Mo_2CT_x , and b) $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ multilayers.

4.3. XPS analysis of Mo_2CT_x

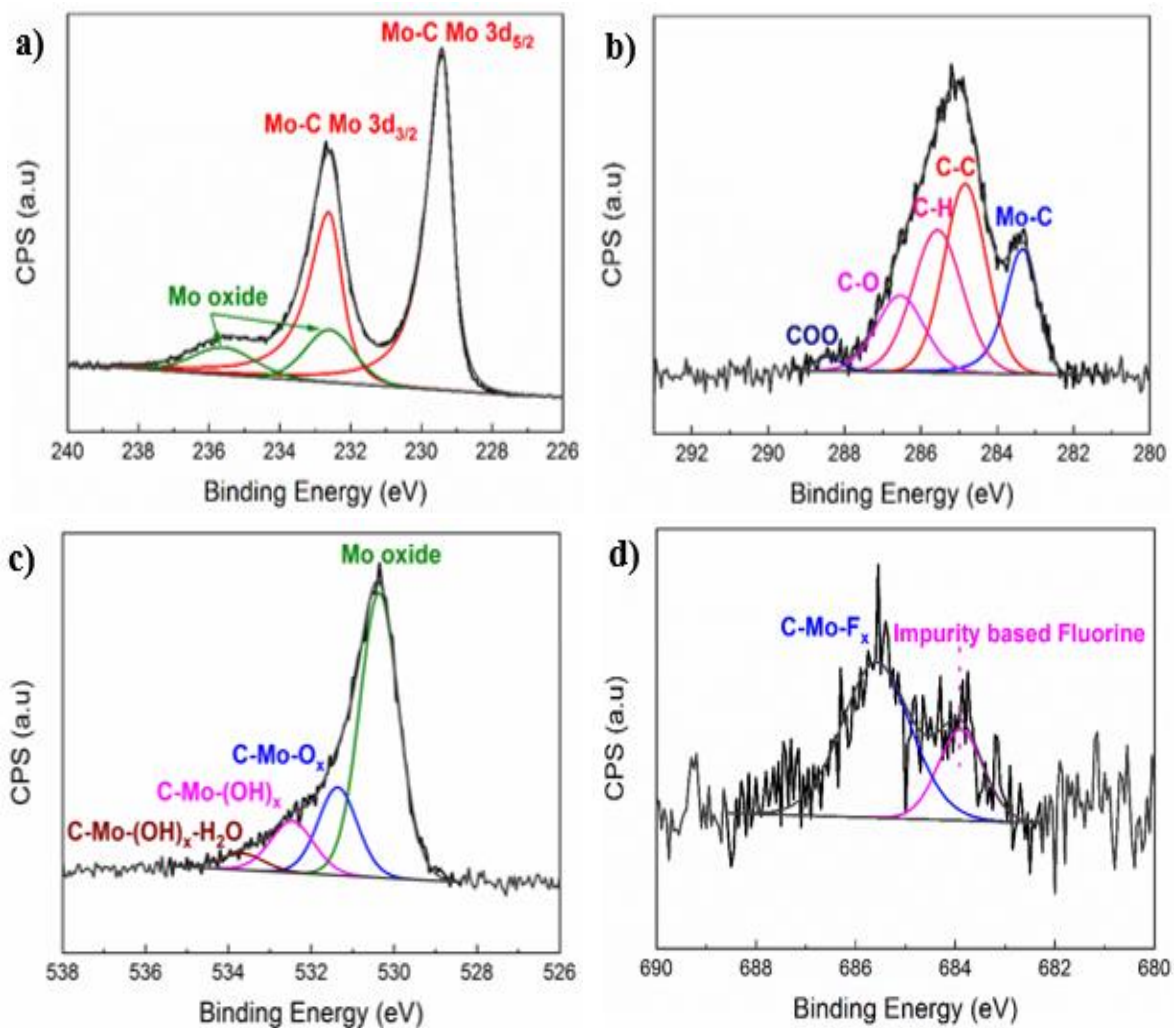


Figure A4.3. High resolution XPS spectra of Mo_2CT_x powders in, a) Mo 3d, b) C 1s, c) O 1s and, d) F 1s regions.

Table A4.1: Summary of global atomic percentages obtained from XPS spectra of the following regions: Mo 3d, C 1s, O 1s and F 1s

	Mo at.%	C at.%	O at.%	F at.%
Mo_2CT_x	20.6	49.6	26.9	2.9

Table 4.2: Binding energies, BEs, of XPS peaks for Mo₂CT_x material. BE values and FWHM of contributions associated with Mo3d_{3/2}, are listed between brackets.

Sample	BE [eV] ^a	FWHM [eV]	Fraction	Assigned to
Mo 3d_{5/2} (3d_{3/2})	229.4 (232.6)	0.6 (0.8)	0.84	C-Mo-T _x
	232.5 (235.5)	1.5 (1.9)	0.16	Mo ⁶⁺ (MoO ₃)
C 1s	283.2	0.9	0.18	C-Mo-T _x
	284.8	1.3	0.35	C-C
	285.7	1.6	0.34	C-H _x
	286.7	1.3	0.10	C-O
	288.4	1.3	0.03	COO
O 1s	530.3	1.1	0.62	MoO ₃
	531.3	1.1	0.2	C-Mo-O _x
	532.4	1.2	0.13	C-Mo-(OH) _x
	533.5	1.2	0.05	C-Mo-(OH) _x -H ₂ O _{ads}
F 1s	683.8	1.3	0.26	Unknown
	685.4	1.9	0.74	fluorinated phase C-Mo-F _x

4.4. XPS analysis of MoS₂/Mo₂CT_x heterostructures

The S 2p experimental spectrum (**Figure A4.4**) can be decomposed into 3 contributions centered at ca. 162.1, 163.5 and 164.8 eV. The first two peaks correspond to the S 2p_{3/2} and S 2p_{1/2} electronic signature of the Mo-S bonds in MoS₂. The additional last peak is assigned to the presence of residual S [325].

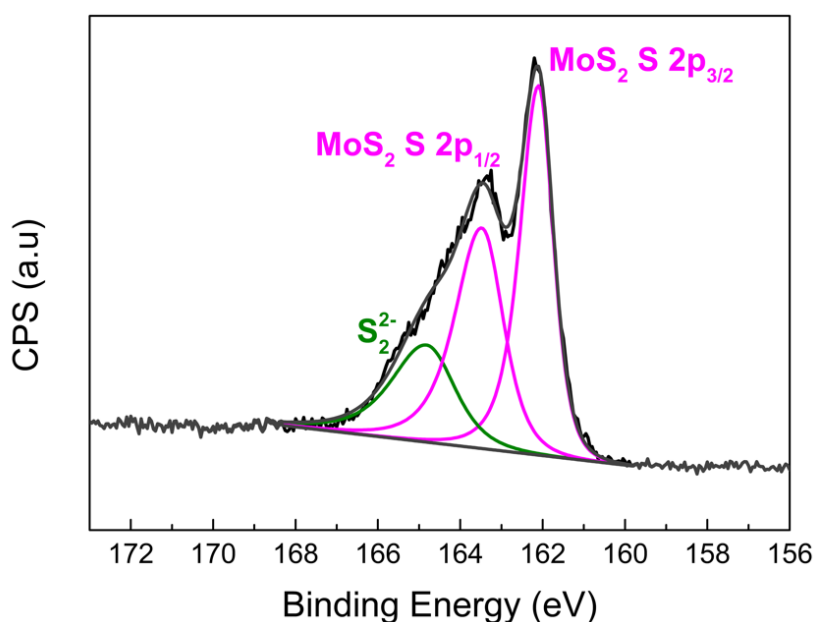


Figure A4.4. High resolution XPS S 2p experimental spectrum for MoS₂/Mo₂CT_x powders.

4.5. Electrochemical measurements

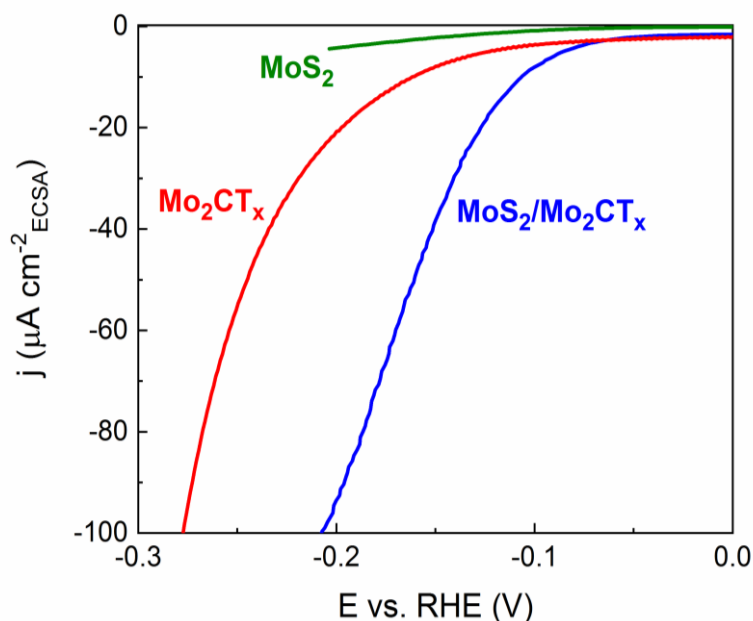


Figure A4.5. ECSA normalized polarization curves registered in a nitrogen-saturated 1 mol L⁻¹ KOH electrolyte for MoS₂ (from ref [198]), Mo₂CT_x, MoS₂/Mo₂CT_x. Scan rate 5 mV s⁻¹

Table A4.3: Electrochemical performances for MoS₂ based heterostructures catalysts towards HER in a 1 M KOH electrolyte obtained herein and previously.

Material	Supporting Electrode	Overpotential $\eta_{j=10}$ (mV)	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Ref
Ni-MoS ₂	Carbon cloth	98	75	[347]
MoS ₂ /Ni ₃ S ₂ H	Nickel foam	98	61	[311]
MoS _x @NiO	Glassy carbon	406	43	[348]
MoS ₂ -ZnO-Ni	Nickel plate	129	78	[349]
Ni(OH) ₂ /MoS ₂	Glassy carbon	227	105	[350]
Co-MoS ₂	Carbon cloth	203	158	[351]
MoS ₂ @Mo ₂ CT _x	Glassy carbon	176	207	[322]
MoS ₂ /Mo ₂ CT _x	Glassy carbon	204	115	[194]
Co- MoS ₂ /Mo ₂ CT _x		112	82	
MoS₂/Mo₂CT_x	Glassy carbon	150	68	Our work

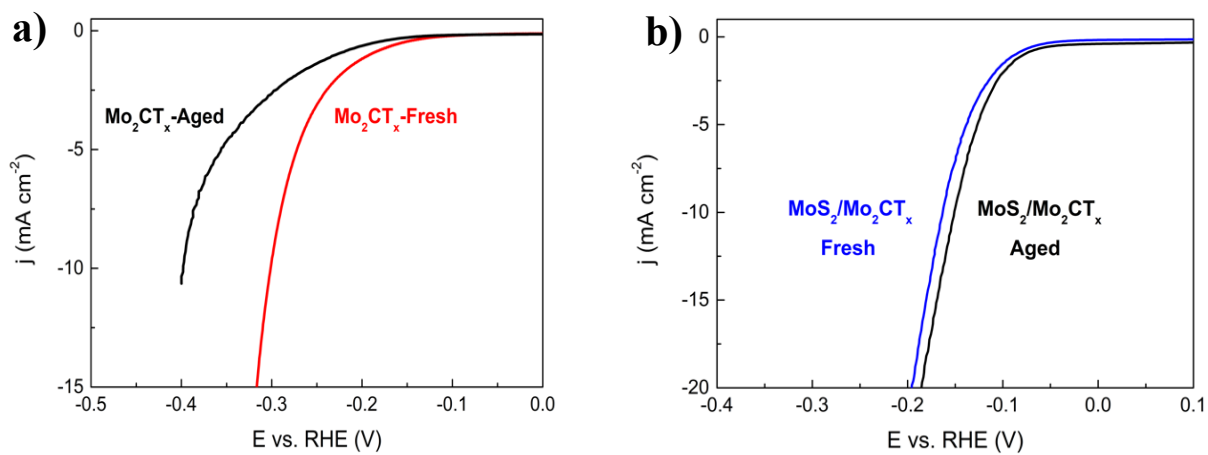


Figure A4.6. Linear sweep voltammograms recorded in a nitrogen-saturated 1 mol L⁻¹ KOH electrolyte for, **a)** as synthesized Mo_2CT_x and after ageing for one month in a vacuum chamber, and **b)** $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ as synthesized and after ageing for one month in a same vacuum chamber

Annexe 5

5.1. Synthesis of i-MAX phases: $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ and $(\text{W}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$

Powders with a particles sizes less than 45 μm of carbon C (99.5%, Alfa Aesar USA), aluminum Al (99.5%, Alfa Aesar USA), yttrium aluminum Y / Al (99.9%, Plansee USA) and Tungsten W (99.9%, Alfa Aesar USA) or Molybdenum Mo (99.9%, Alfa Aesar USA) were mixed and homogenized using an electric mixer overnight. The mixtures were then pressed to 26 MPa and simultaneously sintered at 1550 °C for 2 hours. The hot pressing was done under vacuum. Finally, the final products were crushed and sieved to obtain powders with a particle size less than 25 μm .

5.2. Synthesis of MXenes: $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_x$ and $\text{W}_{1.33}\text{CT}_x$

One gram of $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ powder, or $(\text{W}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$, with an initial particles sizes less than 25 μm was gradually added to 20 ml of hydrofluoric acid, HF, (48%, Sigma Aldrich) and heated at 55 °C for 48 h. The suspension obtained after etching was centrifuged 5 times at 3500 rpm for 2 min. After each centrifugation cycle, the supernatant liquid was discarded and replaced by DI water until the pH of the supernatant was higher than 5.

To delaminate the multilayers, 3 ml of 1.5 M tetrabutylammonium hydroxide, TBAOH, was added to the remaining slurry. The final mixture was manually shaken for 1 min and then sonicated under Ar for 0.5 h to promote intercalation of the TBA^+ ions. After sonication, 40 ml of ethanol ($\geq 99.5\%$, Sigma Aldrich) was added and the suspension was centrifuged at 3500 rpm for 2 min. The supernatant was removed and the process was repeated 4 times in order to get rid of any excess TBAOH. After the EtOH washing steps, 40 ml of DI was added to the final slurry and the suspension was centrifuged at 3500 during 0.5 h. In order to recover only the delaminated Mo_2CT_x , the black colloidal suspension obtained after centrifugation was filtered through a Celgard membrane. The resulting film was dried and stored in vacuum chamber before further use.

5.3. XRD pattern of i-MAX and MXenes

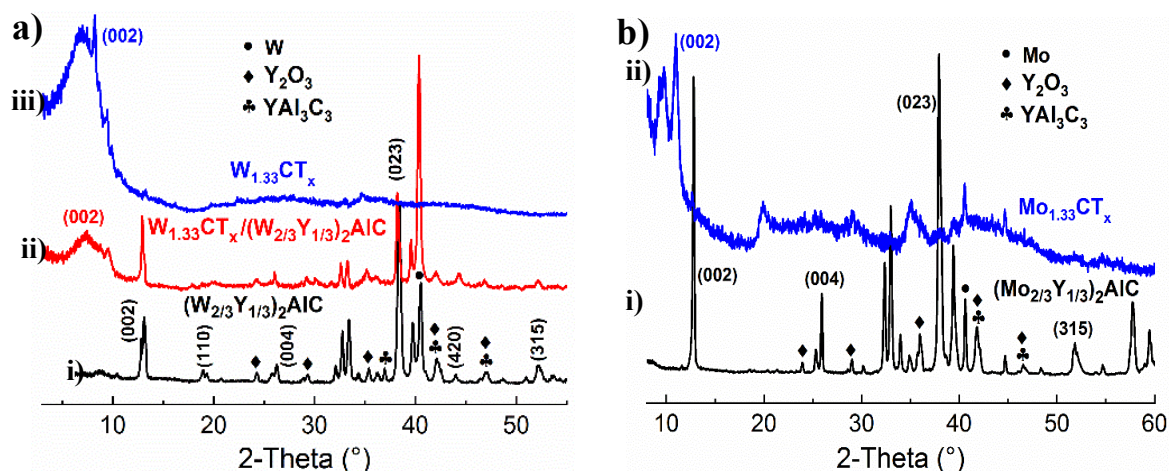


Figure A5.1. a) - i) $(W_{2/3}Y_{1/3})_2AlC$ ii) $W_{1.33}CT_x/(W_{2/3}Y_{1/3})_2AlC$ obtained after HF treatment of i) iii) $W_{1.33}CT_x$ recovered from the filtration of the black colloidal solution obtained after the delamination of ii) et b) - i) $(Mo_{2/3}Y_{1/3})_2AlC$ ii) $Mo_{1.33}CT_x$ recovered from the filtration of the black colloidal solution obtained after the delamination of $(Mo_{2/3}Y_{1/3})_2AlC$ treated in HF48%.

The i-MAX phases $(Mo_{2/3}Y_{1/3})_2AlC$ and $(W_{2/3}Y_{1/3})_2AlC$ used to prepare the lacunar MXenes were synthesized using the same protocol of synthesis. They were elaborated with hot pressing method. The two prepared phases are not pure (**Figure A5.1**), Impurities such as yttrium oxides Y_2O_3 and yttrium aluminum carbides YAl_3C_3 are detected in both phases. Impurities of elemental tungsten W or elemental molybdenum Mo are also detected in their corresponding phases. It has also been noted from **Figure A5.1.a.ii** that these impurities cannot be easily removed during the HF treatment step. The delamination of multilayers obtained after HF treatment allows the separate the phases and get MXenes $Mo_{1.33}CT_x$ and $W_{1.33}CT_x$ with a high degree of purity **Figure A5.1.a.iii and b.ii**.

Références bibliographiques

- 1 Nowotny, V. (1971) Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn. *Prog. Solid State Chem.* **5**, 27–70.
- 2 Barsoum, M. W. and El-Raghy, T. (1996) Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 . *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1953–1956.
- 3 Barsoum, M. W., Brodtkin, D. and El-Raghy, T. (1997) Layered machinable ceramics for high temperature applications. *Scr. Mater.* **36**, 535–541.
- 4 Barsoum, M. W., El-Raghy, T. and Procopio, A. (2000) Synthesis of Ti_4AlN_3 and phase equilibria in the Ti-Al-N system. *Metall. Mater. Trans. A* **31**, 373–378.
- 5 Barsoum, M. W. (2000) The $MN_{+1}AX_n$ phases: A new class of solids. *Prog. Solid State Chem.* **28**, 201–281.
- 6 Barsoum, M. W., El-Raghy, T. and Ali, M. (2000) Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$. *Metall. Mater. Trans. A* **31**, 1857–1865.
- 7 Sokol, M., Natsu, V., Kota, S. and Barsoum, M. W. (2019) On the Chemical Diversity of the MAX Phases. *Trends Chem.* **1**, 210–223.
- 8 Naguib, M., Bentzel, G. W., Shah, J., Halim, J., Caspi, E. N., Lu, J., Hultman, L. and Barsoum, M. W. (2014) New Solid Solution MAX Phases: $(Ti_{0.5}V_{0.5})_3AlC_2$, $(Nb_{0.5}V_{0.5})_2AlC$, $(Nb_{0.5}V_{0.5})_4AlC_3$ and $(Nb_{0.8}Zr_{0.2})_2AlC$. *Mater. Res. Lett.* **2**, 233–240.
- 9 Hamm, C. M., Dürschnabel, M., Molina-Luna, L., Salikhov, R., Spoddig, D., Farle, M., Wiedwald, U. and Birkel, C. S. (2018) Structural, magnetic and electrical transport properties of non-conventionally prepared MAX phases V_2AlC and $(V/Mn)_2AlC$. *Mater. Chem. Front.* **2**, 483–490.
- 10 Horlait, D., Middleburgh, S. C., Chroneos, A. and Lee, W. E. (2016) Synthesis and DFT investigation of new bismuth-containing MAX phases. *Sci. Rep.* **6**, 18829.
- 11 Cabioch, T., Eklund, P., Mauchamp, V. and Jaouen, M. (2012) Structural investigation of substoichiometry and solid solution effects in $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$ compounds. *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**, 1803–1811.
- 12 Liu, Z., Wu, E., Wang, J., Qian, Y., Xiang, H., Li, X., Jin, Q., Sun, G., Chen, X., Wang, J., et al. (2014) Crystal structure and formation mechanism of $(Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3AlC_2$ MAX phase. *Acta Mater.* **73**, 186–193.
- 13 Caspi, E. N., Chartier, P., Porcher, F., Damay, F. and Cabioch, T. (2015) Ordering of (Cr,V) Layers in Nanolamellar $(Cr_{0.5}V_{0.5})_{n+1}AlC_n$ Compounds. *Mater. Res. Lett.* **3**, 100–106.
- 14 Eklund, P., Beckers, M., Jansson, U., Högberg, H. and Hultman, L. (2010) The $Mn_{+1}AX_n$ phases: Materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films* **518**, 1851–1878.
- 15 Anasori, B., Dahlgqvist, M., Halim, J., Moon, E. J., Lu, J., Hosler, B. C., Caspi, E. N., May, S. J., Hultman, L., Eklund, P., et al. (2015) Experimental and theoretical characterization of ordered MAX phases Mo_2TiAlC_2 and $Mo_2Ti_2AlC_3$. *J. Appl. Phys.* **118**, 094304.
- 16 Tao, Q., Dahlgqvist, M., Lu, J., Kota, S., Meshkian, R., Halim, J., Palisaitis, J., Hultman, L., Barsoum, M. W., Persson, P. O. Å., et al. (2017) Two-dimensional $Mo_{1.33}C$ MXene with divacancy ordering prepared from parent 3D laminate with in-plane chemical ordering. *Nat. Commun.* **8**, 14949.
- 17 Dahlgqvist, M., Lu, J., Meshkian, R., Tao, Q., Hultman, L. and Rosen, J. (2017) Prediction and synthesis of a family of atomic laminate phases with Kagomé-like and in-plane chemical ordering. *Sci. Adv.* **3**, e1700642.

- 18 Zhang, J., Liu, B., Wang, J. Y. and Zhou, Y. C. (2009) Low-temperature instability of Ti_2SnC : A combined transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, and x-ray diffraction investigations. *J. Mater. Res.* **24**, 39–49.
- 19 Lin, Z., Zhuo, M., Zhou, Y., Li, M. and Wang, J. (2006) Microstructures and Theoretical Bulk Modulus of Layered Ternary Tantalum Aluminum Carbides. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 3765–3769.
- 20 Sun, Z., Music, D., Ahuja, R., Li, S. and Schneider, J. M. (2004) Bonding and classification of nanolayered ternary carbides. *Phys. Rev. B* **70**, 092102.
- 21 Magnuson, M. and Mattesini, M. (2017) Chemical bonding and electronic-structure in MAX phases as viewed by X-ray spectroscopy and density functional theory. *Thin Solid Films* **621**, 108–130.
- 22 Son, W., Duong, T., Talapatra, A., Prehn, E., Tan, Z., Radovic, M. and Arróyave, R. (2018) Minimal effect of stacking number on intrinsic cleavage and shear behavior of $Ti_{n+1}AlC_n$ and $Tan+1AlC_n$ MAX phases. *J. Appl. Phys.* **123**, 225102.
- 23 Gao, N. F., Li, J. T., Zhang, D. and Miyamoto, Y. (2002) Rapid synthesis of dense Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 2365–2370.
- 24 Tzenov, N. V. and Barsoum, M. W. (2004) Synthesis and Characterization of Ti_3AlC_2 . *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 825–832.
- 25 Mingxing, A., Hongxiang, Z., Yang, Z., Zhaoyun, T., Zhenying, H., Zhili, Z. and Shibo, L. (2006) Synthesis of Ti_3AlC_2 Powders Using Sn as an Additive. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 1114–1117.
- 26 Sun, Z., Li, M., Hu, L., Lu, X. and Zhou, Y. (2009) Surface Chemistry, Dispersion Behavior, and Slip Casting of Ti_3AlC_2 Suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 1695–1702.
- 27 Walter, C., Sigumonrong, D. P., El-Raghy, T. and Schneider, J. M. (2006) Towards large area deposition of Cr_2AlC on steel. *Thin Solid Films* **515**, 389–393.
- 28 Wilhelmsson, O., Eklund, P., Högberg, H., Hultman, L. and Jansson, U. (2008) Structural, electrical and mechanical characterization of magnetron-sputtered V–Ge–C thin films. *Acta Mater.* **56**, 2563–2569.
- 29 Goto, T. and Hirai, T. (1987) Chemically vapor deposited Ti_3SiC_2 . *Mater. Res. Bull.* **22**, 1195–1201.
- 30 Nickl, J. J., Schweitzer, K. K. and Luxenberg, P. (1972) Gasphasenabscheidung im system $Ti-Si-C$. *J. Common Met.* **26**, 335–353.
- 31 Tsukimoto, S., Nitta, K., Sakai, T., Moriyama, M. and Murakami, M. (2004) Correlation between the electrical properties and the interfacial microstructures of TiAl-based ohmic contacts to p-type 4H-SiC. *J. Electron. Mater.* **33**, 460–466.
- 32 Veisz, B. and Pécz, B. (2004) Polarity dependent Al–Ti contacts to 6H–SiC. *Appl. Surf. Sci.* **233**, 360–365.
- 33 Jovic, V. D. and Barsoum, M. W. (2004) Corrosion Behavior and Passive Film Characteristics Formed on Ti, Ti_3SiC_2 , and Ti_4AlN_3 in H_2SO_4 and HCl . *J. Electrochem. Soc.* **151**, B71.
- 34 Travaglini, J., Barsoum, M. W., Jovic, V. and El-Raghy, T. (2003) The corrosion behavior of Ti_3SiC_2 in common acids and dilute $NaOH$. *Corros. Sci.* **45**, 1313–1327.
- 35 Barsoum, M. W. (2013) MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides, John Wiley & Sons.

- 36 Scabarozi, T. H., Eklund, P., Emmerlich, J., Högberg, H., Meehan, T., Finkel, P., Barsoum, M. W., Hettlinger, J. D., Hultman, L. and Lofland, S. E. (2008) Weak electronic anisotropy in the layered nanolaminate Ti₂GeC. *Solid State Commun.* **146**, 498–501.
- 37 Mauchamp, V., Yu, W., Gence, L., Piraux, L., Cabioch, T., Gauthier, V., Eklund, P. and Dubois, S. (2013) Anisotropy of the resistivity and charge-carrier sign in nanolaminated Ti₂AlC: Experiment and *ab initio* calculations. *Phys. Rev. B* **87**, 235105.
- 38 Ingason, A. S., Dahlqvist, M. and Rosen, J. (2016) Magnetic MAX phases from theory and experiments; a review. *J. Phys. Condens. Matter* **28**, 433003.
- 39 Cai, X., Luo, Y., Liu, B. and Cheng, H.-M. (2018) Preparation of 2D material dispersions and their applications. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 6224–6266.
- 40 Dávila, M. E., Xian, L., Cahangirov, S., Rubio, A. and Le Lay, G. (2014) Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New J. Phys.* **16**, 095002.
- 41 Sofo, J. O., Chaudhari, A. S. and Barber, G. D. (2007) Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Phys. Rev. B* **75**, 153401.
- 42 Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D., Yazyev, O. V. and Kis, A. (2017) 2D transition metal dichalcogenides. *Nat. Rev. Mater.* **2**, 17033.
- 43 Wang, H., Zhao, Y., Xie, Y., Ma, X. and Zhang, X. (2017) Recent progress in synthesis of two-dimensional hexagonal boron nitride. *J. Semicond.* **38**, 031003.
- 44 Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., Hultman, L., Gogotsi, Y. and Barsoum, M. W. (2011) Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti₃AlC₂. *Adv. Mater.* **23**, 4248–4253.
- 45 Naguib, M., Mashtalir, O., Carle, J., Presser, V., Lu, J., Hultman, L., Gogotsi, Y. and Barsoum, M. W. (2012) Two-Dimensional Transition Metal Carbides. *ACS Nano* **6**, 1322–1331.
- 46 Zhao, X., Vashisth, A., Prehn, E., Sun, W., Shah, S. A., Habib, T., Chen, Y., Tan, Z., Lutkenhaus, J. L., Radovic, M., et al. (2019) Antioxidants Unlock Shelf-Stable Ti₃C₂T_x (MXene) Nanosheet Dispersions. *Matter* **1**, 513–526.
- 47 Halim, J., Persson, I., Eklund, P., Persson, P. O. Å. and Rosen, J. (2018) Sodium hydroxide and vacuum annealing modifications of the surface terminations of a Ti₃C₂ (MXene) epitaxial thin film. *RSC Adv.* **8**, 36785–36790.
- 48 Gogotsi, Y. and Anasori, B. (2019) 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) - Structure, Properties and Applications, Springer.
- 49 Mashtalir, O., Naguib, M., Dyatkin, B., Gogotsi, Y. and Barsoum, M. W. (2013) Kinetics of aluminum extraction from Ti₃AlC₂ in hydrofluoric acid. *Mater. Chem. Phys.* **139**, 147–152.
- 50 Shi, C., Beidaghi, M., Naguib, M., Mashtalir, O., Gogotsi, Y. and Billinge, S. J. L. (2014) Structure of Nanocrystalline Ti₃C₂ MXene Using Atomic Pair Distribution Function. *Phys Rev Lett* **112**, 125501.
- 51 Naguib, M., Mochalin, V. N., Barsoum, M. W. and Gogotsi, Y. (2014) 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials. *Adv Mater* **26**, 992–1005.
- 52 Rajavel, K., Ke, T., Yang, K. and Lin, D. (2018) Condition optimization for exfoliation of two dimensional titanium carbide (Ti₃C₂T_x). *Nanotechnology* **29**, 095605.
- 53 Sun, Z., Li, S., Ahuja, R. and Schneider, J. M. (2004) Calculated elastic properties of M₂AlC (M=Ti, V, Cr, Nb and Ta). *Solid State Commun.* **129**, 589–592.

- 54 Ghidiu, M. J. (2018) Ions in MXene: Characterization and Control of Interlayer Cations and Their Effects on Structure and Properties of 2D Transition Metal Carbides. Ph.D Thesis, Drexel University.
- 55 Ghidiu, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M.-Q., Gogotsi, Y. and Barsoum, M. W. (2014) Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance. *Nature* **516**, 78–81.
- 56 Halim, J., Lukatskaya, M. R., Cook, K. M., Lu, J., Smith, C. R., Näslund, L.-Å., May, S. J., Hultman, L., Gogotsi, Y., Eklund, P., et al. (2014) Transparent Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide Epitaxial Thin Films. *Chem. Mater.* **26**, 2374–2381.
- 57 Cockreham, C. B., Zhang, X., Li, H., Hammond-Pereira, E., Sun, J., Saunders, S. R., Wang, Y., Xu, H. and Wu, D. (2019) Inhibition of $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Impurity Formation in $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene Synthesis under a Unique CoFx/HCl Etching Environment. *ACS Appl Energy Mater* **2**, 8145–8152.
- 58 Wang, X., Garnero, C., Rochard, G., Magne, D., Morisset, S., Hurand, S., Chartier, P., Rousseau, J., Cabioc’h, T., Coutanceau, C., et al. (2017) A new environment (FeF_3/HCl) for the synthesis of two-dimensional titanium carbide MXenes: a route towards selective reactivity vs. water. *J Mater Chem A* **5**, 22012–22023.
- 59 Osti, N. C., Naguib, M., Ostadhossein, A., Xie, Y., Kent, P. R. C., Dyatkin, B., Rother, G., Heller, W. T., van Duin, A. C. T., Gogotsi, Y., et al. (2016) Effect of Metal Ion Intercalation on the Structure of MXene and Water Dynamics on its Internal Surfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 8859–8863.
- 60 Alhabeab, M., Maleski, K., Anasori, B., Lelyukh, P., Clark, L., Sin, S. and Gogotsi, Y. (2017) Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene). *Chem. Mater.* **29**, 7633–7644.
- 61 Liu, F., Zhou, A., Chen, J., Jia, J., Zhou, W., Wang, L. and Hu, Q. (2017) Preparation of Ti_3C_2 and Ti_2C MXenes by fluoride salts etching and methane adsorptive properties. *Appl. Surf. Sci.* **416**, 781–789.
- 62 Peng, C., Wei, P., Chen, X., Zhang, Y., Zhu, F., Cao, Y., Wang, H., Yu, H. and Peng, F. (2018) A hydrothermal etching route to synthesis of 2D MXene (Ti_3C_2 , Nb_2C): Enhanced exfoliation and improved adsorption performance. *Ceram. Int.* **44**, 18886–18893.
- 63 Li, T., Yao, L., Liu, Q., Gu, J., Luo, R., Li, J., Yan, X., Wang, W., Liu, P., Chen, B., et al. (2018) Fluorine-Free Synthesis of High-Purity $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}=\text{OH}$, O) via Alkali Treatment. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 6115–6119.
- 64 Yang, S., Zhang, P., Wang, F., Ricciardulli, A. G., Lohe, M. R., Blom, P. W. M. and Feng, X. (2018) Fluoride-Free Synthesis of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) Using A Binary Aqueous System. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 15491–15495.
- 65 Sun, W., Shah, S. A., Chen, Y., Tan, Z., Gao, H., Habib, T., Radovic, M. and Green, M. J. (2017) Electrochemical etching of Ti_2AlC to Ti_2CT_x (MXene) in low-concentration hydrochloric acid solution. *J Mater Chem A* **5**, 21663–21668.
- 66 Urbankowski, P., Anasori, B., Makaryan, T., Er, D., Kota, S., Walsh, P. L., Zhao, M., Shenoy, V. B., Barsoum, M. W. and Gogotsi, Y. (2016) Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti_4N_3 (MXene). *Nanoscale* **8**, 11385–11391.
- 67 Li, M., Lu, J., Luo, K., Li, Y., Chang, K., Chen, K., Zhou, J., Rosen, J., Hultman, L., Eklund, P., et al. (2019) Element Replacement Approach by Reaction with Lewis Acidic Molten Salts to Synthesize Nanolaminated MAX Phases and MXenes. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 4730–4737.

- 68 Li, Y., Shao, H., Lin, Z., Lu, J., Liu, L., Duployer, B., Persson, P. O. Å., Eklund, P., Hultman, L., Li, M., et al. (2020) A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte. *Nat. Mater.* doi: 10.1038/s41563-020-0657-0
- 69 Verger, L., Natu, V., Carey, M. and Barsoum, M. W. (2019) MXenes: An Introduction of Their Synthesis, Select Properties, and Applications. *Trends Chem.* **1**, 656–669.
- 70 Meshkian, R., Näslund, L.-Å., Halim, J., Lu, J., Barsoum, M. W. and Rosen, J. (2015) Synthesis of two-dimensional molybdenum carbide, Mo₂C, from the gallium based atomic laminate Mo₂Ga₂C. *Scr. Mater.* **108**, 147–150.
- 71 Zhou, J., Zha, X., Chen, F. Y., Ye, Q., Eklund, P., Du, S. and Huang, Q. (2016) A Two-Dimensional Zirconium Carbide by Selective Etching of Al₃C₃ from Nanolaminated Zr₃Al₃C₅. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 5008–5013.
- 72 Zhou, J., Zha, X., Zhou, X., Chen, F., Gao, G., Wang, S., Shen, C., Chen, T., Zhi, C., Eklund, P., et al. (2017) Synthesis and Electrochemical Properties of Two-Dimensional Hafnium Carbide. *ACS Nano* **11**, 3841–3850.
- 73 Halim, J., Palisaitis, J., Lu, J., Thörnberg, J., Moon, E. J., Precner, M., Eklund, P., Persson, P. O. Å., Barsoum, M. W. and Rosen, J. (2018) Synthesis of Two-Dimensional Nb_{1.33}C (MXene) with Randomly Distributed Vacancies by Etching of the Quaternary Solid Solution (Nb_{2/3}Sc_{1/3})₂ AIC MAX Phase. *ACS Appl. Nano Mater.* **1**, 2455–2460.
- 74 Meshkian, R., Dahlqvist, M., Lu, J., Wickman, B., Halim, J., Thörnberg, J., Tao, Q., Li, S., Intikhab, S., Snyder, J., et al. (2018) W-Based Atomic Laminates and Their 2D Derivative W_{1.33}C MXene with Vacancy Ordering. *Adv. Mater.* **30**, 1706409.
- 75 Anasori, B., Xie, Y., Beidaghi, M., Lu, J., Hosler, B. C., Hultman, L., Kent, P. R. C., Gogotsi, Y. and Barsoum, M. W. (2015) Two-Dimensional, Ordered, Double Transition Metals Carbides (MXenes). *ACS Nano* **9**, 9507–9516.
- 76 Kim, H., Anasori, B., Gogotsi, Y. and Alshareef, H. N. (2017) Thermoelectric Properties of Two-Dimensional Molybdenum-Based MXenes. *Chem. Mater.* **29**, 6472–6479.
- 77 Ghidui, M., Naguib, M., Shi, C., Mashtalir, O., Pan, L. M., Zhang, B., Yang, J., Gogotsi, Y., Billinge, S. J. L. and Barsoum, M. W. (2014) Synthesis and characterization of two-dimensional Nb₄C₃ (MXene). *Chem Commun* **50**, 9517–9520.
- 78 Alhabeab, M., Maleski, K., Mathis, T. S., Sarycheva, A., Hatter, C. B., Uzun, S., Levitt, A. and Gogotsi, Y. (2018) Selective Etching of Silicon from Ti₃SiC₂ (MAX) To Obtain 2D Titanium Carbide (MXene). *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 5444–5448.
- 79 Wu, M., Wang, B., Hu, Q., Wang, L. and Zhou, A. (2018) The Synthesis Process and Thermal Stability of V₂C MXene. *Materials* **11**, 2112.
- 80 Zhang, T., Pan, L., Tang, H., Du, F., Guo, Y., Qiu, T. and Yang, J. (2017) Synthesis of two-dimensional Ti₃C₂T_x MXene using HCl+LiF etchant: Enhanced exfoliation and delamination. *J. Alloys Compd.* **695**, 818–826.
- 81 Mashtalir, O., Naguib, M., Mochalin, V. N., Dall’Agnese, Y., Heon, M., Barsoum, M. W. and Gogotsi, Y. (2013) Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides. *Nat. Commun.* **4**, 1716.
- 82 Naguib, M., Unocic, R. R., Armstrong, B. L. and Nanda, J. (2015) Large-scale delamination of multi-layers transition metal carbides and carbonitrides “MXenes.” *Dalton Trans.* **44**, 9353–9358.
- 83 Dall’Agnese, Y., Lukatskaya, M. R., Cook, K. M., Taberna, P.-L., Gogotsi, Y. and Simon, P. (2014) High capacitance of surface-modified 2D titanium carbide in acidic electrolyte. *Electrochem. Commun.* **48**, 118–122.

- 84 Simon, P. (2017) Two-Dimensional MXene with Controlled Interlayer Spacing for Electrochemical Energy Storage. *ACS Nano* **11**, 2393–2396.
- 85 Wang, X., Mathis, T. S., Li, K., Lin, Z., Vlcek, L., Torita, T., Osti, N. C., Hatter, C., Urbankowski, P., Sarycheva, A., et al. (2019) Influences from solvents on charge storage in titanium carbide MXenes. *Nat. Energy* **4**, 241–248.
- 86 Lin, Z., Rozier, P., Duployer, B., Taberna, P.-L., Anasori, B., Gogotsi, Y. and Simon, P. (2016) Electrochemical and in-situ X-ray diffraction studies of Ti_3C_2Tx MXene in ionic liquid electrolyte. *Electrochem. Commun.* **72**, 50–53.
- 87 Lukatskaya, M. R., Mashtalir, O., Ren, C. E., Dall’Agnese, Y., Rozier, P., Taberna, P. L., Naguib, M., Simon, P., Barsoum, M. W. and Gogotsi, Y. (2013) Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide. *Science* **341**, 1502–1505.
- 88 Ghidui, M., Halim, J., Kota, S., Bish, D., Gogotsi, Y. and Barsoum, M. W. (2016) Ion-Exchange and Cation Solvation Reactions in Ti_3C_2 MXene, *Chem. Mater* **28**, 3507–3514.
- 89 Ferrage, É., Dazas, B., Lanson, B. and Jiménez-Ruiz, M. (2016) Structure et dynamique de l’eau confinée dans les matériaux géologiques. *Actual. Chim.* **7**, 413.
- 90 Ferrage, E. (2005) Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *Am. Mineral.* **90**, 1358–1374.
- 91 Xia, F., Lao, J., Yu, R., Sang, X., Luo, J., Li, Y. and Wu, J. (2019) Ambient oxidation of Ti_3C_2 MXene initialized by atomic defects. *Nanoscale* **11**, 23330–23337.
- 92 Zhang, C. J., Pinilla, S., McEvoy, N., Cullen, C. P., Anasori, B., Long, E., Park, S.-H., Seral-Ascaso, A., Shmeliov, A., Krishnan, D., et al. (2017) Oxidation Stability of Colloidal Two-Dimensional Titanium Carbides (MXenes). *Chem. Mater.* **29**, 4848–4856.
- 93 Huang, S. and Mochalin, V. N. (2019) Hydrolysis of 2D Transition-Metal Carbides (MXenes) in Colloidal Solutions. *Inorg. Chem.* **58**, 1958–1966.
- 94 Habib, T., Zhao, X., Shah, S. A., Chen, Y., Sun, W., An, H., Lutkenhaus, J. L., Radovic, M. and Green, M. J. (2019) Oxidation stability of Ti_3C_2Tx MXene nanosheets in solvents and composite films. *Npj 2D Mater. Appl.* **3**, 8.
- 95 Maleski, K., Mochalin, V. N. and Gogotsi, Y. (2017) Dispersions of Two-Dimensional Titanium Carbide MXene in Organic Solvents. *Chem. Mater.* **29**, 1632–1640.
- 96 Naguib, M., Mashtalir, O., Lukatskaya, M. R., Dyatkin, B., Zhang, C., Presser, V., Gogotsi, Y. and Barsoum, M. W. (2014) One-step synthesis of nanocrystalline transition metal oxides on thin sheets of disordered graphitic carbon by oxidation of MXenes. *Chem Commun* **50**, 7420–7423.
- 97 Wang, K., Zhou, Y., Xu, W., Huang, D., Wang, Z. and Hong, M. (2016) Fabrication and thermal stability of two-dimensional carbide Ti_3C_2 nanosheets. *Ceram. Int.* **42**, 8419–8424.
- 98 Halim, J., Cook, K. M., Naguib, M., Eklund, P., Gogotsi, Y., Rosen, J. and Barsoum, M. W. (2016) X-ray photoelectron spectroscopy of select multi-layered transition metal carbides (MXenes). *Appl. Surf. Sci.* **362**, 406–417.
- 99 Ghassemi, H., Harlow, W., Mashtalir, O., Beidaghi, M., Lukatskaya, M. R., Gogotsi, Y. and Taheri, M. L. (2014) In situ environmental transmission electron microscopy study of oxidation of two-dimensional Ti_3C_2 and formation of carbon-supported TiO_2 . *J. Mater. Chem. A* **2**, 14339.
- 100 Anasori, B., Lukatskaya, M. R. and Gogotsi, Y. (2017) 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nat. Rev. Mater.* **2**, 16098.

- 101 Gogotsi, Y. and Anasori, B. (2019) The Rise of MXenes. *ACS Nano* **13**, 8491–8494.
- 102 Halim, J., Kota, S., Lukatskaya, M. R., Naguib, M., Zhao, M.-Q., Moon, E. J., Pitcock, J., Nanda, J., May, S. J., Gogotsi, Y., et al. (2016) Synthesis and Characterization of 2D Molybdenum Carbide (MXene). *Adv. Funct. Mater.* **26**, 3118–3127.
- 103 Zha, X.-H., Luo, K., Li, Q., Huang, Q., He, J., Wen, X. and Du, S. (2015) Role of the surface effect on the structural, electronic and mechanical properties of the carbide MXenes. *EPL Europhys. Lett.* **111**, 26007.
- 104 Pandey, M. and Thygesen, K. S. (2017) Two-Dimensional MXenes as Catalysts for Electrochemical Hydrogen Evolution: A Computational Screening Study. *J. Phys. Chem. C* **121**, 13593–13598.
- 105 Berdiyrov, G. R., Madjet, M. E. and Mahmoud, K. A. (2016) Ionic sieving through $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ MXene: First-principles calculations. *Appl. Phys. Lett.* **108**, 113110.
- 106 Kilikevicius, S., Kvietaikaitė, S., Žukienė, K., Omastová, M., Aniskevich, A. and Zeleniakienė, D. (2020) Numerical investigation of the mechanical properties of a novel hybrid polymer composite reinforced with graphene and MXene nanosheets. *Comput. Mater. Sci.* **174**, 109497.
- 107 Wang, Y., Wang, J., Han, G., Du, C., Deng, Q., Gao, Y., Yin, G. and Song, Y. (2019) Pt decorated Ti_3C_2 MXene for enhanced methanol oxidation reaction. *Ceram. Int.* **45**, 2411–2417.
- 108 Hao, C., Wu, Y., An, Y., Cui, B., Lin, J., Li, X., Wang, D., Jiang, M., Cheng, Z. and Hu, S. (2019) Interface-coupling of CoFe-LDH on MXene as high-performance oxygen evolution catalyst. *Mater. Today Energy* **12**, 453–462.
- 109 Zhang, X., Lei, J., Wu, D., Zhao, X., Jing, Y. and Zhou, Z. (2016) A Ti-anchored Ti_2CO_2 monolayer (MXene) as a single-atom catalyst for CO oxidation. *J. Mater. Chem. A* **4**, 4871–4876.
- 110 Naguib, M., Come, J., Dyatkin, B., Presser, V., Taberna, P.-L., Simon, P., Barsoum, M. W. and Gogotsi, Y. (2012) MXene: a promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.* **16**, 61–64.
- 111 Lin, Z., Shao, H., Xu, K., Taberna, P.-L. and Simon, P. (2020) MXenes as High-Rate Electrodes for Energy Storage. *Trends Chem.* **2**, 654–664.
- 112 Shao, H., Lin, Z., Xu, K., Taberna, P.-L. and Simon, P. (2019) Electrochemical study of pseudocapacitive behavior of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene material in aqueous electrolytes. *Energy Storage Mater.* **18**, 456–461.
- 113 Dall’Agnese, Y., Taberna, P.-L., Gogotsi, Y. and Simon, P. (2015) Two-Dimensional Vanadium Carbide (MXene) as Positive Electrode for Sodium-Ion Capacitors. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2305–2309.
- 114 Shahzad, F., Alhabeab, M., Hatter, C. B., Anasori, B., Man Hong, S., Koo, C. M. and Gogotsi, Y. (2016) Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes). *Science* **353**, 1137–1140.
- 115 Ma, Z., Hu, Z., Zhao, X., Tang, Q., Wu, D., Zhou, Z. and Zhang, L. (2014) Tunable Band Structures of Heterostructured Bilayers with Transition-Metal Dichalcogenide and MXene Monolayer. *J. Phys. Chem. C* **118**, 5593–5599.
- 116 Li, X., Dai, Y., Ma, Y., Liu, Q. and Huang, B. (2015) Intriguing electronic properties of two-dimensional $\text{MoS}_2/\text{TM}_2\text{CO}_2$ (TM = Ti, Zr, or Hf) hetero-bilayers: type-II semiconductors with tunable band gaps. *Nanotechnology* **26**, 135703.

- 117 Xu, J., Shim, J., Park, J.-H. and Lee, S. (2016) MXene Electrode for the Integration of WSe₂ and MoS₂ Field Effect Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 5328–5334.
- 118 Guo, Z., Zhou, J., Zhu, L. and Sun, Z. (2016) MXene: a promising photocatalyst for water splitting. *J. Mater. Chem. A* **4**, 11446–11452.
- 119 Jastrzębska, A. M., Szuplewska, A., Wojciechowski, T., Chudy, M., Ziemkowska, W., Chlubny, L., Rozmysłowska, A. and Olszyna, A. (2017) In vitro studies on cytotoxicity of delaminated Ti₃C₂ MXene. *J Hazard Mater* **339**, 1–8.
- 120 Zhang, Y.-J., Lan, J.-H., Wang, L., Wu, Q.-Y., Wang, C.-Z., Bo, T., Chai, Z.-F. and Shi, W.-Q. (2016) Adsorption of uranyl species on hydroxylated titanium carbide nanosheet: A first-principles study. *J. Hazard. Mater.* **308**, 402–410.
- 121 Wang, L., Yuan, L., Chen, K., Zhang, Y., Deng, Q., Du, S., Huang, Q., Zheng, L., Zhang, J., Chai, Z., et al. (2016) Loading Actinides in Multilayered Structures for Nuclear Waste Treatment: The First Case Study of Uranium Capture with Vanadium Carbide MXene. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 16396–16403.
- 122 Wang, F., Yang, C., Duan, M., Tang, Y. and Zhu, J. (2015) TiO₂ nanoparticle modified organ-like Ti₃C₂ MXene nanocomposite encapsulating hemoglobin for a mediator-free biosensor with excellent performances. *Biosens. Bioelectron.* **74**, 1022–1028.
- 123 Ren, C. E., Hatzell, K. B., Alhabeb, M., Ling, Z., Mahmoud, K. A. and Gogotsi, Y. (2015) Charge- and Size-Selective Ion Sieving Through Ti₃C₂T_x MXene Membranes. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4026–4031.
- 124 Persson, I., Halim, J., Lind, H., Hansen, T. W., Wagner, J. B., Näslund, L.-Å., Darakchieva, V., Palisaitis, J., Rosen, J. and Persson, P. O. Å. (2019) 2D Transition Metal Carbides (MXenes) for Carbon Capture. *Adv. Mater.* **31**, 1805472.
- 125 Schultz, T., Frey, N. C., Hantanasirisakul, K., Park, S., May, S. J., Shenoy, V. B., Gogotsi, Y. and Koch, N. (2019) Surface Termination Dependent Work Function and Electronic Properties of Ti₃C₂T_x MXene. *Chem. Mater.* **31**, 6590–6597.
- 126 Persson, I., Näslund, L.-Å., Halim, J., Barsoum, M. W., Darakchieva, V., Palisaitis, J., Rosen, J. and Persson, P. O. Å. (2017) On the organization and thermal behavior of functional groups on Ti₃C₂ MXene surfaces in vacuum. *2D Mater.* **5**, 015002.
- 127 Hu, T., Wang, J., Zhang, H., Li, Z., Hu, M. and Wang, X. (2015) Vibrational properties of Ti₃C₂ and Ti₃C₂T₂ (T = O, F, OH) monosheets by first-principles calculations: a comparative study. *Phys Chem Chem Phys* **17**, 9997–10003.
- 128 Sarycheva, A. and Gogotsi, Y. (2020) Raman Spectroscopy Analysis of the Structure and Surface Chemistry of Ti₃C₂T_x MXene. *Chem. Mater.* **32**, 3480–3488.
- 129 Lioi, D. B., Neher, G., Heckler, J. E., Back, T., Mehmood, F., Nepal, D., Pachter, R., Vaia, R. and Kennedy, W. J. (2019) Electron-Withdrawing Effect of Native Terminal Groups on the Lattice Structure of Ti₃C₂T_x MXenes Studied by Resonance Raman Scattering: Implications for Embedding MXenes in Electronic Composites. *ACS Appl Nano Mater* **2**, 6087–6091.
- 130 Hope, M. A., Forse, A. C., Griffith, K. J., Lukatskaya, M. R., Ghidui, M., Gogotsi, Y. and Grey, C. P. (2016) NMR reveals the surface functionalisation of Ti₃C₂ MXene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 5099–5102.
- 131 Magne, D., Mauchamp, V., Célérier, S., Chartier, P. and Cabioch, T. (2016) Site-projected electronic structure of two-dimensional Ti₃C₂ MXene: the role of the surface functionalization groups. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 30946–30953.
- 132 Palisaitis, J., Persson, I., Halim, J., Rosen, J. and Persson, P. O. Å. (2018) On the Structural Stability of MXene and the Role of Transition Metal Adatoms. *Nanoscale* **10**, 10850–10855.

- 133 Kapdan, I. K. and Kargi, F. (2006) Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme Microb. Technol.* **38**, 569–582.
- 134 Zou, X. and Zhang, Y. (2015) Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 5148–5180.
- 135 Balat, M. (2008) Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *Int. J. Hydrog. Energy* **33**, 4013–4029.
- 136 Ogden, J. M. (1999) Prospect for building a hydrogen energy infrastructure. *Annu. Rev. Energy Environ.* **24**, 227–279.
- 137 Jin, H., Xu, Y., Lin, R. and Han, W. (2008) A proposal for a novel multi-functional energy system for the production of hydrogen and power. *Int. J. Hydrog. Energy* **33**, 9–19.
- 138 Spurgeon, J. M. and Lewis, N. S. (2011) Proton exchange membrane electrolysis sustained by water vapor. *Energy Environ. Sci.* **4**, 2993.
- 139 Zeng, K. and Zhang, D. (2010) Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog. Energy Combust. Sci.* **36**, 307–326.
- 140 Ursua, A., Gandia, L. M. and Sanchis, P. (2012) Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proc. IEEE* **100**, 410–426.
- 141 Sapountzi, F. M., Gracia, J. M., Weststrate, C. J. (Kees-J., Fredriksson, H. O. A. and Niemantsverdriet, J. W. (Hans). (2017) Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. *Prog. Energy Combust. Sci.* **58**, 1–35.
- 142 Gilliam, R., Graydon, J., Kirk, D. and Thorpe, S. (2007) A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures. *Int. J. Hydrog. Energy* **32**, 359–364.
- 143 Rashid, M., Mesfer, M. K. A., Naseem, H. and Danish, M. (2015) Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis. *Int. J. Eng. Adv. Technol. IJEAT* **4**, 14.
- 144 Fischer, J., Hofmann, H., Luft, G. and Wendt, H. (1980) Fundamental investigations and electrochemical engineering aspects concerning an advanced concept for alkaline water electrolysis. *AIChE J.* **26**, 794–802.
- 145 Ohmori, T., Tachikawa, K., Tsuji, K. and Anzai, K. (2007) Nickel oxide water electrolysis diaphragm fabricated by a novel method. *Int. J. Hydrog. Energy* **32**, 5094–5097.
- 146 Vermeiren, P. (1998) Evaluation of the ZirfonS separator for use in alkaline water electrolysis and Ni-H₂ batteries. *Int. J. Hydrog. Energy* **23**, 321–324.
- 147 Vandenborre, H., Leysen, R. and Baetsle, L. (1980) Alkaline inorganic-membrane-electrolyte (IME) water electrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **5**, 165–171.
- 148 Ulleberg, O. (2003) Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach. *Int. J. Hydrog. Energy* **28**, 21–33.
- 149 Larminie, J. and Dicks, A. (2003) *Fuel cell systems explained* 2nd ed., J. Wiley, Chichester, West Sussex.
- 150 Grigoriev, S., Porembsky, V. and Fateev, V. (2006) Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. *Int. J. Hydrog. Energy* **31**, 171–175.
- 151 Linkous, C. (1998) Development of new proton exchange membrane electrolytes for water electrolysis at higher temperatures. *Int. J. Hydrog. Energy* **23**, 525–529.
- 152 Barbir, F. (2005) PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Sol. Energy* **78**, 661–669.

- 153 Zahid, M., Schefold, J. and Brisse, A. (2010) High-Temperature Water Electrolysis Using Planar Solid Oxide Fuel Cell Technology: a Review. *Energy Environ.* **78**, 2.
- 154 Schiller, G., Ansar, A., Lang, M. and Patz, O. (2009) High temperature water electrolysis using metal supported solid oxide electrolyser cells (SOEC). *J. Appl. Electrochem.* **39**, 293–301.
- 155 Hong, H. S., Chae, U.-S., Choo, S.-T. and Lee, K. S. (2005) Microstructure and electrical conductivity of Ni/YSZ and NiO/YSZ composites for high-temperature electrolysis prepared by mechanical alloying. *J. Power Sources* **149**, 84–89.
- 156 Yang, C., Coffin, A. and Chen, F. (2010) High temperature solid oxide electrolysis cell employing porous structured (La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}MnO₃ with enhanced oxygen electrode performance. *Int. J. Hydrog. Energy* **35**, 3221–3226.
- 157 Sigurvinsson, J., Mansilla, C., Lovera, P. and Werkoff, F. (2007) Can high temperature steam electrolysis function with geothermal heat? *Int. J. Hydrog. Energy* **32**, 1174–1182.
- 158 O'Brien, J. E., McKellar, M. G., Harvego, E. A. and Stoots, C. M. (2010) High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen and syngas production from nuclear energy – summary of system simulation and economic analyses. *Int. J. Hydrog. Energy* **35**, 4808–4819.
- 159 Hino, R., Haga, K., Aita, H. and Sekita, K. (2004) 38. R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam. *Nucl. Eng. Des.* **233**, 363–375.
- 160 Kelly, N. A. (2014) Hydrogen production by water electrolysis. In *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*, pp 159–185, Elsevier.
- 161 Li, X., Hao, X., Abudula, A. and Guan, G. (2016) Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: current state and prospects. *J. Mater. Chem. A* **4**, 11973–12000.
- 162 Lasia, A. (2010) Hydrogen evolution reaction. In *Handbook of Fuel Cells* (Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H. A., and Yokokawa, H., eds.), p f204033, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.
- 163 Habrioux, A., Morais, C., Napporn, T. W. and Kokoh, B. (2020) Recent trends in hydrogen and oxygen electrocatalysis for anion exchange membrane technologies. *Curr. Opin. Electrochem.* **21**, 146–159.
- 164 Man, I. C., Su, H., Calle-Vallejo, F., Hansen, H. A., Martínez, J. I., Inoglu, N. G., Kitchin, J., Jaramillo, T. F., Nørskov, J. K. and Rossmeisl, J. (2011) Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces. *ChemCatChem* **3**, 1159–1165.
- 165 Suen, N.-T., Hung, S.-F., Quan, Q., Zhang, N., Xu, Y.-J. and Chen, H. M. (2017) Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 337–365.
- 166 Strmcnik, D., Lopes, P. P., Genorio, B., Stamenkovic, V. R. and Markovic, N. M. (2016) Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials. *Nano Energy* **29**, 29–36.
- 167 Strmcnik, D., Uchimura, M., Wang, C., Subbaraman, R., Danilovic, N., van der Vliet, D., Paulikas, A. P., Stamenkovic, V. R. and Markovic, N. M. (2013) Improving the hydrogen oxidation reaction rate by promotion of hydroxyl adsorption. *Nat. Chem.* **5**, 300–306.
- 168 Liu, E., Li, J., Jiao, L., Doan, H. T. T., Liu, Z., Zhao, Z., Huang, Y., Abraham, K. M., Mukerjee, S. and Jia, Q. (2019) Unifying the Hydrogen Evolution and Oxidation Reactions Kinetics in Base by Identifying the Catalytic Roles of Hydroxyl-Water-Cation Adducts. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 3232–3239.

- 169 Bockris, J. O. (1956) Kinetics of Activation Controlled Consecutive Electrochemical Reactions: Anodic Evolution of Oxygen. *J. Chem. Phys.* **24**, 817–827.
- 170 Fabbri, E., Haberer, A., Walz, K., Kötz, R. and Schmidt, T. J. (2014) Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. *Catal Sci Technol* **4**, 3800–3821.
- 171 Bockris, J. O. and Otagawa, T. (1984) The Electrocatalysis of Oxygen Evolution on Perovskites. *J. Electrochem. Soc.*, IOP Publishing **131**, 290.
- 172 Cui, X., Ren, P., Deng, D., Deng, J. and Bao, X. (2016) Single layer graphene encapsulating non-precious metals as high-performance electrocatalysts for water oxidation. *Energy Environ. Sci.* **9**, 123–129.
- 173 Jahan, M., Liu, Z. and Loh, K. P. (2013) A Graphene Oxide and Copper-Centered Metal Organic Framework Composite as a Tri-Functional Catalyst for HER, OER, and ORR. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 5363–5372.
- 174 Li, S., Tuo, P., Xie, J., Zhang, X., Xu, J., Bao, J., Pan, B. and Xie, Y. (2018) Ultrathin MXene nanosheets with rich fluorine termination groups realizing efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Nano Energy* **47**, 512–518.
- 175 Handoko, A. D., Fredrickson, K. D., Anasori, B., Convey, K. W., Johnson, L. R., Gogotsi, Y., Vojvodic, A. and Seh, Z. W. (2018) Tuning the Basal Plane Functionalization of Two-Dimensional Metal Carbides (MXenes) To Control Hydrogen Evolution Activity. *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 173–180.
- 176 Gao, G., O’Mullane, A. P. and Du, A. (2017) 2D MXenes: A New Family of Promising Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Catal.* **7**, 494–500.
- 177 Seh, Z. W., Fredrickson, K. D., Anasori, B., Kibsgaard, J., Strickler, A. L., Lukatskaya, M. R., Gogotsi, Y., Jaramillo, T. F. and Vojvodic, A. (2016) Two-Dimensional Molybdenum Carbide (MXene) as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. *ACS Energy Lett.* **1**, 589–594.
- 178 Tan, S. M., Ambrosi, A., Sofer, Z., Huber, Š., Sedmidubský, D. and Pumera, M. (2015) Pristine Basal- and Edge-Plane-Oriented Molybdenite MoS₂ Exhibiting Highly Anisotropic Properties. *Chem. - Eur. J.* **21**, 7170–7178.
- 179 Zhang, J., Wu, J., Guo, H., Chen, W., Yuan, J., Martinez, U., Gupta, G., Mohite, A., Ajayan, P. M. and Lou, J. (2017) Unveiling Active Sites for the Hydrogen Evolution Reaction on Monolayer MoS₂. *Adv. Mater.* **29**, 1701955.
- 180 Du, C., Sun, X., Yu, H., Liang, Q., Dinh, K. N., Zheng, Y., Luo, Y., Wang, Z. and Yan, Q. (2019) Synergy of Nb Doping and Surface Alloy Enhanced on Water–Alkali Electrocatalytic Hydrogen Generation Performance in Ti-Based MXene. *Adv. Sci.* 1900116.
- 181 Ling, C., Shi, L., Ouyang, Y., Chen, Q. and Wang, J. (2016) Transition Metal-Promoted V₂CO₂ (MXenes): A New and Highly Active Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Adv. Sci.* **3**, 1600180.
- 182 Li, P., Zhu, J., Handoko, A. D., Zhang, R., Wang, H., Legut, D., Wen, X., Fu, Z., Seh, Z. W. and Zhang, Q. (2018) High-throughput theoretical optimization of the hydrogen evolution reaction on MXenes by transition metal modification. *J. Mater. Chem. A* **6**, 4271–4278.
- 183 You, J., Si, C., Zhou, J. and Sun, Z. (2019) Contacting MoS₂ to MXene: Vanishing p-Type Schottky Barrier and Enhanced Hydrogen Evolution Catalysis. *J. Phys. Chem. C* **123**, 3719–3726.
- 184 Jiang, Y., Sun, T., Xie, X., Jiang, W., Li, J., Tian, B. and Su, C. (2019) Oxygen-Functionalized Ultrathin Ti₃C₂T_x MXene for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *ChemSusChem* **12**, 1368–1373.

- 185 Zhang, J., Zhao, Y., Guo, X., Chen, C., Dong, C.-L., Liu, R.-S., Han, C.-P., Li, Y., Gogotsi, Y. and Wang, G. (2018) Single platinum atoms immobilized on an MXene as an efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Nat. Catal.* **1**, 985–992.
- 186 Li, Z., Qi, Z., Wang, S., Ma, T., Zhou, L., Wu, Z., Luan, X., Lin, F.-Y., Chen, M., Miller, J. T., et al. (2019) In Situ Formed Pt₃Ti Nanoparticles on a Two-Dimensional Transition Metal Carbide (MXene) Used as Efficient Catalysts for Hydrogen Evolution Reactions. *Nano Lett.* **19**, 5102–5108.
- 187 Yoon, Y., Tiwari, A. P., Lee, M., Choi, M., Song, W., Im, J., Zyung, T., Jung, H.-K., Lee, S. S., Jeon, S., et al. (2018) Enhanced electrocatalytic activity by chemical nitridation of two-dimensional titanium carbide MXene for hydrogen evolution. *J. Mater. Chem. A* **6**, 20869–20877.
- 188 Tran, M. H., Schäfer, T., Shahraei, A., Dürrschnabel, M., Molina-Luna, L., Kramm, U. I. and Birkel, C. S. (2018) Adding a New Member to the MXene Family: Synthesis, Structure, and Electrocatalytic Activity for the Hydrogen Evolution Reaction of V₄C₃T_x. *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 3908–3914.
- 189 Intikhab, S., Natu, V., Li, J., Li, Y., Tao, Q., Rosen, J., Barsoum, M. W. and Snyder, J. (2019) Stoichiometry and surface structure dependence of hydrogen evolution reaction activity and stability of MoxC MXenes. *J. Catal.* **371**, 325–332.
- 190 Cui, B., Hu, B., Liu, J., Wang, M., Song, Y., Tian, K., Zhang, Z. and He, L. (2018) Solution-Plasma-Assisted Bimetallic Oxide Alloy Nanoparticles of Pt and Pd Embedded within Two-Dimensional Ti₃C₂T_x Nanosheets as Highly Active Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 23858–23873.
- 191 Attanayake, N. H., Abeyweera, S. C., Thenuwara, A. C., Anasori, B., Gogotsi, Y., Sun, Y. and Strongin, D. R. (2018) Vertically aligned MoS₂ on Ti₃C₂ (MXene) as an improved HER catalyst. *J. Mater. Chem. A* **6**, 16882–16889.
- 192 Filip, J., Zavahir, S., Lorencova, L., Bertok, T., Yousaf, A. B., Mahmoud, K. A., Tkac, J. and Kasak, P. (2019) Tailoring Electrocatalytic Properties of Pt Nanoparticles Grown on Ti₃C₂T_x MXene Surface. *J. Electrochem. Soc.* **166**, H54–H62.
- 193 Wu, X., Wang, Z., Yu, M., Xiu, L. and Qiu, J. (2017) Stabilizing the MXenes by Carbon Nanoplatelet for Developing Hierarchical Nanohybrids with Efficient Lithium Storage and Hydrogen Evolution Capability. *Adv. Mater.* **29**, 1607017.
- 194 Liang, J., Ding, C., Liu, J., Chen, T., Peng, W., Li, Y., Zhang, F. and Fan, X. (2019) Heterostructure engineering of Co-doped MoS₂ coupled with Mo₂CT_x MXene for enhanced hydrogen evolution in alkaline media. *Nanoscale* **11**, 10992–11000.
- 195 Xiu, L., Wang, Z., Yu, M., Wu, X. and Qiu, J. (2018) Aggregation-Resistant 3D MXene-Based Architecture as Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *ACS Nano* **12**, 8017–8028.
- 196 Yu, M., Wang, Z., Liu, J., Sun, F., Yang, P. and Qiu, J. (2019) A hierarchically porous and hydrophilic 3D nickel–iron/MXene electrode for accelerating oxygen and hydrogen evolution at high current densities. *Nano Energy* **63**, 103880.
- 197 Li, W., Liu, G., Li, J., Wang, Y., Ricardez-Sandoval, L., Zhang, Y. and Zhang, Z. (2019) Hydrogen evolution reaction mechanism on 2H-MoS₂ electrocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* **498**, 143869.
- 198 Anjum, M. A. R., Jeong, H. Y., Lee, M. H., Shin, H. S. and Lee, J. S. (2018) Efficient Hydrogen Evolution Reaction Catalysis in Alkaline Media by All-in-One MoS₂ with Multifunctional Active Sites. *Adv Mater* **30**, 20, 1707105.

- 199 Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N. and Strano, M. S. (2012) Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.* **7**, 699–712.
- 200 Zhang, Z., Li, W., Yuen, M. F., Ng, T.-W., Tang, Y., Lee, C.-S., Chen, X. and Zhang, W. (2015) Hierarchical composite structure of few-layers MoS₂ nanosheets supported by vertical graphene on carbon cloth for high-performance hydrogen evolution reaction. *Nano Energy* **18**, 196–204.
- 201 Zou, H., He, B., Kuang, P., Yu, J. and Fan, K. (2018) Metal–Organic Framework-Derived Nickel–Cobalt Sulfide on Ultrathin MXene Nanosheets for Electrocatalytic Oxygen Evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 22311–22319.
- 202 Tang, Y., Yang, C., Yang, Y., Yin, X., Que, W. and Zhu, J. (2019) Three dimensional hierarchical network structure of S-NiFe₂O₄ modified few-layer titanium carbides (MXene) flakes on nickel foam as a high efficient electrocatalyst for oxygen evolution. *Electrochimica Acta* **296**, 762–770.
- 203 Liu, J., Chen, T., Juan, P., Peng, W., Li, Y., Zhang, F. and Fan, X. (2018) Hierarchical Cobalt Borate/MXenes Hybrid with Extraordinary Electrocatalytic Performance in Oxygen Evolution Reaction. *ChemSusChem* **11**, 3758–3765.
- 204 Zhao, L., Dong, B., Li, S., Zhou, L., Lai, L., Wang, Z., Zhao, S., Han, M., Gao, K., Lu, M., et al. (2017) Interdiffusion Reaction-Assisted Hybridization of Two-Dimensional Metal–Organic Frameworks and Ti₃C₂T_x Nanosheets for Electrocatalytic Oxygen Evolution. *ACS Nano* **11**, 5800–5807.
- 205 Wen, Y., Wei, Z., Ma, C., Xing, X., Li, Z. and Luo, D. (2019) MXene Boosted CoNi-ZIF-67 as Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution. *Nanomaterials* **9**, 775.
- 206 Yu, M., Zhou, S., Wang, Z., Zhao, J. and Qiu, J. (2018) Boosting electrocatalytic oxygen evolution by synergistically coupling layered double hydroxide with MXene. *Nano Energy* **44**, 181–190.
- 207 Ma, T. Y., Cao, J. L., Jaroniec, M. and Qiao, S. Z. (2016) Interacting Carbon Nitride and Titanium Carbide Nanosheets for High-Performance Oxygen Evolution. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 1138–1142.
- 208 Du, C.-F., Dinh, K. N., Liang, Q., Zheng, Y., Luo, Y., Zhang, J. and Yan, Q. (2018) Self-Assemble and In Situ Formation of Ni_{1-x}Fe_xPS₃ Nanomosaic-Decorated MXene Hybrids for Overall Water Splitting. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1801127.
- 209 Zhang, Y., Jiang, H., Lin, Y., Liu, H., He, Q., Wu, C., Duan, T. and Song, L. (2018) In Situ Growth of Cobalt Nanoparticles Encapsulated Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes among Ti₃C₂T_x (MXene) Matrix for Oxygen Reduction and Evolution. *Adv. Mater. Interfaces* **5**, 1800392.
- 210 Tian, Y., Yang, C., Que, W., He, Y., Liu, X., Luo, Y., Yin, X. and Kong, L. B. (2017) Ni foam supported quasi-core-shell structure of ultrathin Ti₃C₂ nanosheets through electrostatic layer-by-layer self-assembly as high rate-performance electrodes of supercapacitors. *J. Power Sources* **369**, 78–86.
- 211 Hertz, H. (1887) Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. *Ann. Phys. Chem.* **267**, 983–1000.
- 212 Ferrage, E., Lanson, B., Michot, L. J. and Robert, J. L. (2010) Hydration Properties and Interlayer Organization of Water and Ions in Synthetic Na-Smectite with Tetrahedral Layer Charge. Part 1. Results from X-ray Diffraction Profile Modeling. *J Phys Chem C* **114**, 4515–4526.

- 213 Bhimanapati, G. R., Lin, Z., Meunier, V., Jung, Y., Cha, J., Das, S., Xiao, D., Son, Y., Strano, M. S., Cooper, V. R., et al. (2015) Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene. *ACS Nano* **9**, 11509–11539.
- 214 Novoselov, K. S. (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666–669.
- 215 Barsoum, M. W. (2013) In *MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*, Wiley-VCH Verlag GmbH.
- 216 Hu, Q., Sun, D., Wu, Q., Wang, H., Wang, L., Liu, B., Zhou, A. and He, J. (2013) MXene: A New Family of Promising Hydrogen Storage Medium. *J Phys Chem A* **117**, 14253–14260.
- 217 Ying, G., Dillon, A. D., Fafarman, A. T. and Barsoum, M. W. (2017) Transparent, conductive solution processed spincoated 2D Ti₂CT_x (MXene) films. *Mater Res Lett* **5**, 391–398.
- 218 Come, J., Black, J. M., Lukatskaya, M. R., Naguib, M., Beidaghi, M., Rondinone, A. J., Kalinin, S. V., Wesolowski, D. J., Gogotsi, Y. and Balke, N. (2015) Controlling the actuation properties of MXene paper electrodes upon cation intercalation. *Nano Energy* **17**, 27–35.
- 219 Lei, J.-C., Zhang, X. and Zhou, Z. (2015) Recent advances in MXene: Preparation, properties, and applications. *Front Phys* **10**, 276–286.
- 220 Hong Ng, V. M., Huang, H., Zhou, K., Lee, P. S., Que, W., Xu, J. Z. and Kong, L. B. (2017) Recent progress in layered transition metal carbides and/or nitrides (MXenes) and their composites: synthesis and applications. *J Mater Chem A* **5**, 3039–3068.
- 221 Wang, H., Wu, Y., Yuan, X., Zeng, G., Zhou, J., Wang, X. and Chew, J. W. (2018) Clay-Inspired MXene-Based Electrochemical Devices and Photo-Electrocatalyst: State-of-the-Art Progresses and Challenges. *Adv. Mater.* **30**, 1704561.
- 222 Moore, D. M. and Reynolds, R. C. (1989) X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. *X-Ray Diffr. Identif. Anal. Clay Miner.*, Oxford University Press (OUP).
- 223 Bradley, W. F., Grim, R. E. and Clark, G. F. (1937) A Study of the Behavior of Montmorillonite upon Wetting. *Z Krist.* **97**, 216–222.
- 224 Nagelschmidt, G. (1936) On the Lattice Shrinkage and Structure of Montmorillonite. *Z Krist.* **93**, 481–487.
- 225 Shpigel, N., Levi, M. D., Sigalov, S., Mathis, T. S., Gogotsi, Y. and Aurbach, D. (2018) Direct Assessment of Nanoconfined Water in 2D Ti₃C₂ Electrode Interspaces by a Surface Acoustic Technique. *J Am Chem Soc* **140**, 8910–8917.
- 226 Ghidui, M., Kota, S., Halim, J., Sherwood, A. W., Nedfors, N., Rosen, J., Mochalin, V. N. and Barsoum, M. W. (2017) Alkylammonium Cation Intercalation into Ti₃C₂ (MXene): Effects on Properties and Ion-Exchange Capacity Estimation. *Chem Mater* **29**, 1099–1106.
- 227 Hu, M., Hu, T., Li, Z., Yang, Y., Cheng, R., Yang, J., Cui, C. and Wang, X. (2018) Surface Functional Groups and Interlayer Water Determine the Electrochemical Capacitance of Ti₃C₂T_x MXene. *ACS Nano* **12**, 3578–3586.
- 228 Dillon, A. D., Ghidui, M. J., Krick, A. L., Griggs, J., May, S. J., Gogotsi, Y., Barsoum, M. W. and Fafarman, A. T. (2016) Highly Conductive Optical Quality Solution-Processed Films of 2D Titanium Carbide. *Adv Funct Mater* **26**, 4162–4168.
- 229 Drits, V. A. and Tchoubar, C. (1990) X-ray diffraction by disordered lamellar structures: Theory and applications to microdivided silicates and carbons, Springer-Verlag, Berlin.

- 230 Jagodzinski, H. (1949) Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Röntgenintensitäten. *Acta Crystallogr* **2**, 201–207.
- 231 Bethke, C. G., Vergo, N. and Altaner, S. P. (1986) Pathways of smectite illitization. *Clays Clay Min.* **34**, 125–135.
- 232 Méring, J. (1949) L'interférence des rayons X dans les systèmes à stratification désordonnée. *Acta Crystallogr* **2**, 371–377.
- 233 Dazas, B., Lanson, B., Breu, J., Robert, J. L., Pelletier, M. and Ferrage, E. (2013) Smectite fluorination and its impact on interlayer water content and structure: A way to fine tune the hydrophilicity of clay surfaces? *Micropor. Mesopor Mater* **181**, 233–247.
- 234 Ferrage, E., Tournassat, C., Rinnert, E. and Lanson, B. (2005) Influence of pH on the interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: Analytical chemistry, chemical modelling and XRD profile modelling study. *Geochim Cosmochim Acta* **69**, 2797–2812.
- 235 Römer, F. M., Wiedwald, U., Strusch, T., Halim, J., Mayerberger, E., Barsoum, M. W. and Farle, M. (2017) Controlling the conductivity of Ti₃C₂ MXenes by inductively coupled oxygen and hydrogen plasma treatment and humidity. *RSC Adv* **7**, 13097–13103.
- 236 Muckley, E. S., Naguib, M., Wang, H.-W., Vlcek, L., Osti, N. C., Sacci, R. L., Sang, X., Unocic, R. R., Xie, Y., Tyagi, M., et al. (2017) Multimodality of Structural, Electrical, and Gravimetric Responses of Intercalated MXenes to Water. *ACS Nano* **11**, 11118–11126.
- 237 Sarycheva, A., Polemi, A., Liu, Y., Dandekar, K., Anasori, B. and Gogotsi, Y. (2018) 2D titanium carbide (MXene) for wireless communication, *Sci. Adv* **4**, 0920.
- 238 Benchakar, M., Bilyk, T., Garnero, C., Loupias, L., Morais, C., Pacaud, J., Canaff, C., Chartier, P., Morisset, S., Guignard, N., et al. (2019) MXene Supported Cobalt Layered Double Hydroxide Nanocrystals: Facile Synthesis Route for a Synergistic Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst. *Adv Mater Int* **6**, **23**, 1901328.
- 239 Lee, E., VahidMohammadi, A., Prorok, B. C., Yoon, Y. S., Beidaghi, M. and Kim, D.-J. (2017) Room Temperature Gas Sensing of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene). *ACS Appl Mater Interfaces* **9**, 37184–37190.
- 240 An, H., Habib, T., Shah, S., Gao, H., Patel, A., Echols, I., Zhao, X., Radovic, M., Green, M. J. and Lutkenhaus, J. L. (2019) Water Sorption in MXene/Polyelectrolyte Multilayers for Ultrafast Humidity Sensing. *ACS Appl Nano Mater* **2**, 948–955.
- 241 Echols, I. J., An, H., Zhao, X., Prehn, E. M., Tan, Z., Radovic, M., Green, M. J. and Lutkenhaus, J. L. (2020) pH-Response of polycation/Ti₃C₂T_x MXene layer-by-layer assemblies for use as resistive sensors. *Mol. Syst. Des. Eng.* **5**, 366–375.
- 242 Ding, L., Wei, Y., Li, L., Zhang, T., Wang, H., Xue, J., Ding, L.-X., Wang, S., Caro, J. and Gogotsi, Y. (2018) MXene molecular sieving membranes for highly efficient gas separation. *Nat Commun* **9**, 155.
- 243 Hantanasirisakul, K. and Gogotsi, Y. (2018) Electronic and Optical Properties of 2D Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes). *Adv Mater* **30**, 1804779.
- 244 Pang, J., Mendes, R. G., Bachmatiuk, A., Zhao, L., Ta, H. Q., Gemming, T., Liu, H., Liu, Z. and Rummeli, M. H. (2019) Applications of 2D MXenes in energy conversion and storage systems. *Chem Soc Rev* **48**, 72–133.
- 245 Peng, J., Chen, X., Ong, W.-J., Zhao, X. and Li, N. (2019) Surface and Heterointerface Engineering of 2D MXenes and Their Nanocomposites: Insights into Electro- and Photocatalysis. *Chem* **5**, 18–50.

- 246 Khazaei, M., Ranjbar, A., Esfarjani, K., Bogdanovski, D., Dronskowski, R. and Yunoki, S. (2018) Insights into exfoliation possibility of MAX phases to MXenes. *Phys Chem Chem Phys* **20**, 8579–8592.
- 247 Verger, L., Xu, C., Natu, V., Cheng, H.-M., Ren, W. and Barsoum, M. W. (2019) Overview of the synthesis of MXenes and other ultrathin 2D transition metal carbides and nitrides, *Curr. Opin Solid State Mater Sci* **23**, 149–163.
- 248 Xie, Y., Naguib, M., Mochalin, V. N., Barsoum, M. W., Gogotsi, Y., Yu, X., Nam, K.-W., Yang, X.-Q., Kolesnikov, A. I. and Kent, P. R. C. (2014) Role of Surface Structure on Li-Ion Energy Storage Capacity of Two-Dimensional Transition-Metal Carbides. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 6385–6394.
- 249 Khazaei, M., Arai, M., Sasaki, T., Chung, C.-Y., Venkataramanan, N. S., Estili, M., Sakka, Y. and Kawazoe, Y. (2013) Novel Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 2185–2192.
- 250 Mauchamp, V., Bugnet, M., Bellido, E. P., Botton, G. A., Moreau, P., Magne, D., Naguib, M., Cabioch, T. and Barsoum, M. W. (2014) Enhanced and tunable surface plasmons in two-dimensional Ti₃C₂ stacks: Electronic structure versus boundary effects. *Phys. Rev. B* **89**, 235428.
- 251 Lai, S., Jeon, J., Jang, S. K., Xu, J., Choi, Y. J., Park, J.-H., Hwang, E. and Lee, S. (2015) Surface group modification and carrier transport properties of layered transition metal carbides (Ti₂CT_x, T: –OH, –F and –O). *Nanoscale* **7**, 19390–19396.
- 252 Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., Hultman, L., Gogotsi, Y. and Barsoum, M. W. (2011) Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti₃AlC₂, *Adv. Mater* **23**, 4248–4253.
- 253 Xuan, J., Wang, Z., Chen, Y., Liang, D., Cheng, L., Yang, X., Liu, Z., Ma, R., Sasaki, T. and Geng, F. (2016) Organic-Base-Driven Intercalation and Delamination for the Production of Functionalized Titanium Carbide Nanosheets with Superior Photothermal Therapeutic Performance, *Angew. Chem Int Ed* **55**, 14569–14574.
- 254 Kong, F., He, X., Liu, Q., Qi, X., Zheng, Y., Wang, R. and Bai, Y. (2018) Effect of Ti₃AlC₂ precursor on the electrochemical properties of the resulting MXene Ti₃C₂ for Li-ion batteries. *Ceram Int* **44**, 11591–11596.
- 255 Shuck, C. E., Han, M., Maleski, K., Hantanasirisakul, K., Kim, S. J., Choi, J., Reil, W. E. B. and Gogotsi, Y. (2019) Effect of Ti₃AlC₂ MAX Phase on Structure and Properties of Resultant Ti₃C₂T_x MXene. *ACS Appl Nano Mater* **2**, 3368–3376.
- 256 Verger, L., Natu, V., Ghidui, M. and Barsoum, M. W. (2019) Effect of Cationic Exchange on the Hydration and Swelling Behavior of Ti₃C₂T_z MXenes. *J Phys Chem C* **123**, 20044–20050.
- 257 Célérier, S., Hurand, S., Garnero, C., Morisset, S., Benchakar, M., Habrioux, A., Chartier, P., Mauchamp, V., Findling, N., Lanson, B., et al. (2019) Hydration of Ti₃C₂T_x MXene: An Interstratification Process with Major Implications on Physical Properties. *Chem Mater* **31**, 454–461.
- 258 Ma, J., Li, W., Morgan, B. J., Światowska, J., Baddour-Hadjean, R., Body, M., Legein, C., Borkiewicz, O. J., Leclerc, S., Groult, H., et al. (2018) Lithium Intercalation in Anatase Titanium Vacancies and the Role of Local Anionic Environment. *Chem Mater* **30**, 3078–3089.
- 259 Sultana, T., Georgiev, G. L., Auner, G., Newaz, G., Herfurth, H. J. and Patwa, R. (2008) XPS analysis of laser transmission micro-joint between poly (vinylidene fluoride) and titanium. *Appl Surf Sci* **255**, 2569–2573.

- 260 Natu, V., Sokol, M., Verger, L. and Barsoum, M. W. (2018) Effect of Edge Charges on Stability and Aggregation of $Ti_3C_2T_z$ MXene Colloidal Suspensions. *J. Phys. Chem. C* **122**, 27745–27753.
- 261 Lukatskaya, M. R., Bak, S.-M., Yu, X., Yang, X.-Q., Barsoum, M. W. and Gogotsi, Y. (2015) Probing the Mechanism of High Capacitance in 2D Titanium Carbide Using In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy, *Adv. Energy Mater* **5**, 1500589.
- 262 Peng, C., Yang, X., Li, Y., Yu, H., Wang, H. and Peng, F. (2016) Hybrids of Two-Dimensional Ti_3C_2 and TiO_2 Exposing 001 Facets toward Enhanced Photocatalytic Activity. *ACS Appl Mater Interfaces* **8**, 6051–6060.
- 263 Ahmed, B., Anjum, D. H., Hedhili, M. N., Gogotsi, Y. and Alshareef, H. N. (2016) H_2O_2 assisted room temperature oxidation of Ti_2C MXene for Li-ion battery anodes. *Nanoscale* **8**, 7580–7587.
- 264 Zhang, C., Kim, S. J., Ghidui, M., Zhao, M.-Q., Barsoum, M. W., Nicolosi, V. and Gogotsi, Y. (2016) Layered Orthorhombic $Nb_2O_5@Nb_4C_3Tx$ and $TiO_2@Ti_3C_2Tx$ Hierarchical Composites for High Performance Li-ion Batteries, *Adv. Funct Mater* **26**, 4143–4151.
- 265 Zhu, J., Tang, Y., Yang, C., Wang, F. and Cao, M. (2016) Composites of TiO_2 Nanoparticles Deposited on Ti_3C_2 MXene Nanosheets with Enhanced Electrochemical Performance. *J Electrochem Soc* **163**, 785–791.
- 266 Nayak, P., Jiang, Q., Mohanraman, R., Anjum, D., Hedhili, M. N. and Alshareef, H. N. (2018) Inherent electrochemistry and charge transfer properties of few-layered two-dimensional Ti_3C_2Tx MXene. *Nanoscale* **10**, 17030–17037.
- 267 Peng, Y.-Y., Akuzum, B., Kurra, N., Zhao, M.-Q., Alhabeab, M., Anasori, B., Kumbur, E. C., Alshareef, H. N., Ger, M.-D. and Gogotsi, Y. (2016) All-MXene (2D titanium carbide) solid-state microsupercapacitors for on-chip energy storage, *Energy Environ. Sci* **9**, 2847–2854.
- 268 Xu, X., Zhong, Z., Yan, X., Kang, L. and Yao, J. (2018) Cobalt layered double hydroxide nanosheets synthesized in water–methanol solution as oxygen evolution electrocatalysts. *J Mater Chem A* **6**, 5999–6006.
- 269 Koper, M. T. M. (2011) Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis. *J. Electroanal. Chem.* **660**, 254–260.
- 270 Kanan, M. W. and Nocera, D. G. (2008) In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co^{2+} . *Science* **321**, 1072–1075.
- 271 Anantharaj, S., Ede, S. R., Sakthikumar, K., Karthick, K., Mishra, S. and Kundu, S. (2016) 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 Catal.* **6**, 8069–8097.
- 272 Nong, H. N., Reier, T., Oh, H.-S., Gliech, M., Paciok, P., Vu, T. H. T., Teschner, D., Heggen, M., Petkov, V., Schlögl, R., et al. (2018) A unique oxygen ligand environment facilitates water oxidation in hole-doped $IrNiO_x$ core–shell electrocatalysts. *Nat. Catal.* **1**, 841–851.
- 273 Cherevko, S., Geiger, S., Kasian, O., Kulyk, N., Grote, J.-P., Savan, A., Shrestha, B. R., Merzlikin, S., Breitbach, B. and A. (2016) Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO_2 , Ir, and IrO_2 thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability. *J J Mayrhofer Catal Today* **262**, 170–180.
- 274 Lu, X. and Zhao, C. (Eds.). (2015) Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel–iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities. *Commun* **6**, 6616.

- 275 Abidat, I., Bouchenafa-Saib, N., Habrioux, A., Comminges, C., Canaff, C., Rousseau, J., Napporn, T. W., Dambournet, D., Borkiewicz, O. and Kokoh, K. B. (2015) Electrochemically induced surface modifications of mesoporous spinets (Co₃O₄-d, MnCo₂O₄-d, NiCo₂O₄-d) as the origin of the OER activity and stability in alkaline medium. *J Mater Chem A* **3**, 17433–17444.
- 276 Abidat, I., Morais, C., Comminges, C., Canaff, C., Rousseau, J., Guignard, N., Napporn, T. W., Habrioux, A. and Kokoh, K. B. (2017) Three dimensionally ordered mesoporous hydroxylated Ni_xCo_{3-x}O₄ spinels for the oxygen evolution reaction: on the hydroxyl-induced surface restructuring effect. *J Mater Chem A* **5**, 7173–7183.
- 277 Kumar, K., Canaff, C., Rousseau, J., Arrii-Clacens, S., Napporn, T. W., Habrioux, A. and Kokoh, B. (2016) Effect of the Oxide-Carbon Heterointerface on the Activity of Co₃O₄/NRGO Nanocomposites toward ORR and OER. *J Phys Chem C* **120**, 7949–7958.
- 278 Kumar, K., Abidat, I., Canaff, C., Habrioux, A., Morais, C., Napporn, T. W. and Kokoh, K. B. (2018) Metal Loading Effect on the Activity of Co₃O₄/N-Doped Reduced Graphene Oxide Nanocomposites as Bifunctional Oxygen Reduction/Evolution Catalysts. *ChemElectroChem* **5**, 483–493.
- 279 Kumar, K., Loupias, L., Canaff, C., Morisset, S., Pronier, S., Morais, C., Habrioux, A., Napporn, T. W. and Kokoh, K. B. (2018) Preparation and Electrochemical Properties of NiCo₂O₄ Nanospinel Supported on Graphene Derivatives as Earth-Abundant Oxygen Bifunctional Catalysts. *ChemPhysChem* **19**, 319–326.
- 280 Jiang, J., Zhang, A., Li, L. and Ai, L. (2015) Nickel–cobalt layered double hydroxide nanosheets as high-performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *J Power Sources* **278**, 445–451.
- 281 Lin, H., Zhang, Y., Wang, G. and Li, J.-B. (2012) Cobalt-based layered double hydroxides as oxygen evolving electrocatalysts in neutral electrolyte. *Front Mater Sci* **6**, 142–148.
- 282 Fan, G., Li, F., Evans, D. G. and Duan, X. (2014) Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. *Chem Soc Rev* **43**, 7040–7066.
- 283 Jiang, Z., Li, Z., Qin, Z., Sun, H., Jiao, X. and Chen, D. (2013) LDH nanocages synthesized with MOF templates and their high performance as supercapacitors. *Nanoscale* **5**, 11770–11775.
- 284 Hu, H., Guan, B., Xia, B. and Lou, X. W. (David). (2015) Designed Formation of Co₃O₄/NiCo₂O₄ Double-Shelled Nanocages with Enhanced Pseudocapacitive and Electrocatalytic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 5590–5595.
- 285 Bai, X., Liu, J., Liu, Q., Chen, R., Jing, X., Li, B. and Wang, J. (2017) In-Situ Fabrication of MOF-Derived Co–Co Layered Double Hydroxide Hollow Nanocages/Graphene Composite: A Novel Electrode Material with Superior Electrochemical Performance. *Chem Eur J* **23**, 14839–14847.
- 286 Gong, M., Li, Y., Wang, H., Liang, Y., Wu, J. Z., Zhou, J., Wang, J., Regier, T., Wei, F. and Dai, H. (2013) An Advanced Ni–Fe Layered Double Hydroxide Electrocatalyst for Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 8452–8455.
- 287 Salles, P., Quain, E., Kurra, N., Sarycheva, A. and Gogotsi, Y. (2018) Automated Scalpel Patterning of Solution Processed Thin Films for Fabrication of Transparent MXene Microsupercapacitors. *Small* **14**, 1802864.
- 288 Zhang, C. J., Anasori, B., Seral-Ascaso, A., Park, S.-H., McEvoy, N., Shmeliov, A., Duesberg, G. S., Coleman, J. N., Gogotsi, Y. and Nicolosi, V. (2017) Transparent, Flexible, and Conductive 2D Titanium Carbide (MXene) Films with High Volumetric Capacitance. *Adv. Mater.* **29**, 1702678.

- 289 Li, N., Wei, S., Xu, Y., Liu, J., Wu, J., Jia, G. and Cui, X. (2018) Synergetic enhancement of oxygen evolution reaction by Ti₃C₂T_x nanosheets supported amorphous FeOOH quantum dots. *Electrochim Acta* **290**, 364–368.
- 290 Zhu, X.-D., Xie, Y. and Liu, Y.-T. (2018) Exploring the synergy of 2D MXene-supported black phosphorus quantum dots in hydrogen and oxygen evolution reactions. *J Mater Chem A* **6**, 21255–21260.
- 291 Lorencova, L., Bertok, T., Dosekova, E., Holazova, A., Paprckova, D., Vikartovska, A., Sasinkova, V., Filip, J., Kasak, P., Jerigova, M., et al. (2017) Electrochemical performance of Ti₃C₂T_x MXene in aqueous media: towards ultrasensitive H₂O₂ sensing. *Electrochim Acta* **235**, 471–479.
- 292 Lorencova, L., Bertok, T., Filip, J., Jerigova, M., Velic, D., Kasak, P., Mahmoud, K. A. and Tkac, J. (2018) Highly stable Ti₃C₂T_x (MXene)/Pt nanoparticles-modified glassy carbon electrode for H₂O₂ and small molecules sensing applications. *Actuat B Chem* **263**, 360–368.
- 293 Keast, V. J., Scott, A. J., Brydson, R., Williams, D. B. and Bruley, J. (2001) Electron energy-loss near-edge structure – a tool for the investigation of electronic structure on the nanometre scale. *J Microsc* **203**, 135–175.
- 294 Yang, J., Regier, T., Dynes, J. J., Wang, J., Shi, J., Peak, D., Zhao, Y., Hu, T., Chen, Y. and Tse, J. S. (2011) Soft X-ray Induced Photoreduction of Organic Cu(II) Compounds Probed by X-ray Absorption Near-Edge (XANES) Spectroscopy. *Anal. Chem.* **83**, 7856–7862.
- 295 Magne, D., Mauchamp, V., Célérier, S., Chartier, P. and Cabioch, T. (2015) Spectroscopic evidence in the visible-ultraviolet energy range of surface functionalization sites in the multilayer Ti₃C₂ MXene. *Phys. Rev. B* **91**, 201409.
- 296 Meier, H. G. and R, J. (1982) The electrochemical behaviour of cobalt in alkaline solutions part II. The potentiodynamic response of Co(OH)₂ electrodes. *J Arvia J Electroanal Chem* **138**, 367–379.
- 297 Yu, Y., Huang, S.-Y., Li, Y., Steinmann, S. N., Yang, W. and Cao, L. (2014) Layer-Dependent Electrocatalysis of MoS₂ for Hydrogen Evolution. *Nano Lett., American Chemical Society* **14**, 553–558.
- 298 Lukowski, M. A., Daniel, A. S., Meng, F., Forticaux, A., Li, L. and Jin, S. (2013) Enhanced Hydrogen Evolution Catalysis from Chemically Exfoliated Metallic MoS₂ Nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 10274–10277.
- 299 Hinnemann, B., Moses, P. G., Bonde, J., Jørgensen, K. P., Nielsen, J. H., Horch, S., Chorkendorff, I. and Nørskov, J. K. (2005) Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS₂ Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc., American Chemical Society* **127**, **15**, 5308–5309.
- 300 Tsai, C., Abild-Pedersen, F. and Nørskov, J. K. (2014) Tuning the MoS₂ Edge-Site Activity for Hydrogen Evolution via Support Interactions. *Nano Lett., American Chemical Society* **14**, 1381–1387.
- 301 Bonde, J., Moses, P. G., Jaramillo, T. F., Nørskov, J. K. and Chorkendorff, I. (2009) Hydrogen evolution on nano-particulate transition metal sulfides. *Faraday Discuss* **140**, 219–231.
- 302 Jaramillo, T. F., Jorgensen, K. P., Bonde, J., Nielsen, J. H., Horch, S. and Chorkendorff, I. (2007) Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts. *Science* **317**, 100–102.
- 303 Voiry, D., Fullon, R., Yang, J., de Carvalho Castro e Silva, C., Koppera, R., Bozkurt, I., Kaplan, D., Lagos, M. J., Batson, P. E., Gupta, G., et al. (2016) The role of electronic

- coupling between substrate and 2D MoS₂ nanosheets in electrocatalytic production of hydrogen. *Nat. Mater.*, Nature Publishing Group **15**, 1003–1009.
- 304 Li, H., Tsai, C., Koh, A. L., Cai, L., Contryman, A. W., Fragapane, A. H., Zhao, J., Han, H. S., Manoharan, H. C., Abild-Pedersen, F., et al. (2016) Activating and optimizing MoS₂ basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies. *Nat. Mater.*, Nature Publishing Group **15**, 48–53.
- 305 Yin, Y., Han, J., Zhang, Y., Zhang, X., Xu, P., Yuan, Q., Samad, L., Wang, X., Wang, Y., Zhang, Z., et al. (2016) Contributions of Phase, Sulfur Vacancies, and Edges to the Hydrogen Evolution Reaction Catalytic Activity of Porous Molybdenum Disulfide Nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 7965–7972.
- 306 Yu, Y., Nam, G.-H., He, Q., Wu, X.-J., Zhang, K., Yang, Z., Chen, J., Ma, Q., Zhao, M., Liu, Z., et al. (2018) High phase-purity 1T'-MoS₂ - and 1T'-MoSe₂ -layered crystals. *Nat. Chem.*, Nature Publishing Group **10**, 638–643.
- 307 Dresselhaus, M. S. and Thomas, I. L. (2001) Alternative energy technologies. *Nature* **414**, 6861, 332–337.
- 308 Walter, M. G., Warren, E. L., McKone, J. R., Boettcher, S. W., Mi, Q., Santori, E. A. and Lewis, N. S. (2010) Solar Water Splitting Cells. *Chem Rev* **110**, 11, 6446–6473.
- 309 Yu, F., Zhou, H., Huang, Y., Sun, J., Qin, F., Bao, J., Goddard, W. A., Chen, S. and Ren, Z. (2018) High-performance bifunctional porous non-noble metal phosphide catalyst for overall water splitting. *Nat Commun* **9**, 1, 2551.
- 310 Hinnemann, B., Moses, P. G., Bonde, J., Jørgensen, K. P., Nielsen, J. H., Horch, S., Chorkendorff, I. and Nørskov, J. K. (2005) Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS₂ Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution. *J Am Chem Soc* **127**, (15), 5308–5309.
- 311 Yang, Y., Zhang, K., Lin, H., Li, X., Chan, H. C., Yang, L. and Gao, Q. (2017) MoS₂-Ni₃S₂ Heteronanorods as Efficient and Stable Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *ACS Catal.* **7**, 2357–2366.
- 312 Thangasamy, P., Oh, S., Nam, S. and Oh, I.-K. (2020) Rose-like MoS₂ nanostructures with a large interlayer spacing of ~9.9 Å and exfoliated WS₂ nanosheets supported on carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction. *Carbon* **158**, 216–225.
- 313 Wei, J., Zhou, M., Long, A., Xue, Y., Liao, H., Wei, C. and Xu, Z. J. (2018) Heterostructured Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction Under Alkaline Conditions. *Nano-Micro Lett* **10**, 4, 75.
- 314 Wu, J.-Y., Lin, M.-N., Wang, L.-D. and Zhang, T. (2014) Photoluminescence of MoS₂ Prepared by Effective Grinding-Assisted Sonication Exfoliation. *J Nanomater* 852735.
- 315 Gao, M.-R., Liang, J.-X., Zheng, Y.-R., Xu, Y.-F., Jiang, J., Gao, Q., Li, J. and Yu, S.-H. (2015) An efficient molybdenum disulfide/cobalt diselenide hybrid catalyst for electrochemical hydrogen generation. *Nat Commun* **6**, 1, 5982.
- 316 Yan, X., Tian, L., He, M. and Chen, X. (2015) Three-Dimensional Crystalline/Amorphous Co/Co₃O₄ Core/Shell Nanosheets as Efficient Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Lett* **15**, 9, 6015–6021.
- 317 Lin, H., Shi, Z., He, S., Yu, X., Wang, S., Gao, Q. and Tang, Y. (2016) Heteronanowires of MoC–Mo₂C as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Chem Sci* **7**, 5, 3399–3405.
- 318 Li, S., Cheng, C., Sagaltchik, A., Pachfule, P., Zhao, C. and Thomas, A. (2019) Metal-Organic Precursor-Derived Mesoporous Carbon Spheres with Homogeneously Distributed Molybdenum Carbide/Nitride Nanoparticles for Efficient Hydrogen Evolution in Alkaline Media. *Adv Funct Mater* **29**, 3, 1807419.

- 319 Kuang, P., Tong, T., Fan, K. and Yu, J. (2017) In Situ Fabrication of Ni–Mo Bimetal Sulfide Hybrid as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution over a Wide pH Range. *ACS Catal* **7**, **9**, 6179–6187.
- 320 Liu, J., Peng, W., Li, Y., Zhang, F. and Fan, X. (2020) 2D MXene-Based Materials for Electrocatalysis. *Trans. Tianjin Univ.* **26**, 149–171.
- 321 Zhan, X., Si, C., Zhou, J. and Sun, Z. (2020) MXene and MXene-based composites: synthesis, properties and environment-related applications. *Nanoscale Horiz.* **5**, 235–258.
- 322 Ren, J., Zong, H., Sun, Y., Gong, S., Feng, Y., Wang, Z., Hu, L., Yu, K. and Zhu, Z. (2020) 2D organ-like molybdenum carbide (MXene) coupled with MoS₂ nanoflowers enhances the catalytic activity in the hydrogen evolution reaction. *CrystEngComm* **22**, 1395–1403.
- 323 Kuznetsov, D. A., Chen, Z., Kumar, P. V., Tsoukalou, A., Kierzkowska, A., Abdala, P. M., Safonova, O. V., Fedorov, A. and Müller, C. R. (2019) Single Site Cobalt Substitution in 2D Molybdenum Carbide (MXene) Enhances Catalytic Activity in the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 17809–17816.
- 324 Hu, C., Lai, C. C., Tao, Q., Lu, J., Halim, J., Sun, L., Zhang, J., Yang, J., Anasori, B., Wang, J., et al. (2015) Mo₂Ga₂C: a new ternary nanolaminated carbide. *Chem Commun* **51**, **30**, 6560–6563.
- 325 Chen, C., Xie, X., Anasori, B., Sarycheva, A., Makaryan, T., Zhao, M., Urbankowski, P., Miao, L., Jiang, J. and Gogotsi, Y. (2018) MoS₂-on-MXene Heterostructures as Highly Reversible Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 1846–1850.
- 326 Li, H., Zhang, Q., Yap, C. C. R., Tay, B. K., Edwin, T. H. T., Olivier, A. and Baillargeat, D. (2012) From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering. *Adv Funct Mater* **22**, **7**, 1385–1390.
- 327 Lee, C., Yan, H., Brus, L. E., Heinz, T. F., Hone, J. and Ryu, S. (2010) Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂. *ACS Nano* **4**, **5**, 2695–2700.
- 328 Molina-Sánchez, A. and Wirtz, L. (2011) Phonons in single-layer and few-layer MoS₂ and WS₂. *Phys. Rev. B* **84**.
- 329 Nims, C., Cron, B., Wetherington, M., Macalady, J. and Cosmidis, J. (2019) Low frequency Raman Spectroscopy for micron-scale and in vivo characterization of elemental sulfur in microbial samples. *Sci Rep* **9**, **1**, 7971.
- 330 Li, L., Wang, F., Zhu, J. and Wu, W. (2017) The facile synthesis of layered Ti₂C MXene/carbon nanotube composite paper with enhanced electrochemical properties. *Dalton Trans* **46**, **43**, 14880–14887.
- 331 KC, S., Longo, R. C., Wallace, R. M. and Cho, K. (2015) Surface oxidation energetics and kinetics on MoS₂ monolayer. *J Appl Phys* **117**, **13**, 135301.
- 332 Han, G.-Q., Liu, Y.-R., Hu, W.-H., Dong, B., Li, X., Shang, X., Chai, Y.-M., Liu, Y.-Q. and Liu, C.-G. (2016) Crystallographic Structure and Morphology Transformation of MnO₂ Nanorods as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. *J Electrochem Soc* **163**, **2**, 67–73.
- 333 Benson, J., Li, M., Wang, S., Wang, P. and Papakonstantinou, P. (2015) Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction on Edges of a Few Layer Molybdenum Disulfide Nanodots. *ACS Appl Mater Int* **7**, **25**, 14113–14122.
- 334 Lai, B., Singh, S. C., Bindra, J. K., Saraj, C. S., Shukla, A., Yadav, T. P., Wu, W., McGill, S. A., Dalal, N. S., Srivastava, A., et al. (2019) Hydrogen evolution reaction from bare and surface-functionalized few-layered MoS₂ nanosheets in acidic and alkaline electrolytes. *Mater Today Chem* **14**, 100207.

- 335 Wu, C. and Li, J. (2017) Unique Hierarchical Mo₂C/C Nanosheet Hybrids as Active Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Appl Mater Int* **9**, **47**, 41314–41322.
- 336 Farinazzo Bergamo Dias Martins, P., Papa Lopes, P., Ticianelli, E. A., Stamenkovic, V. R., Markovic, N. M. and Strmcnik, D. (2019) Hydrogen evolution reaction on copper: Promoting water dissociation by tuning the surface oxophilicity. *Electrochem. Commun.* **100**, 30–33.
- 337 Conway, B. E. and Tilak, B. V. (2002) Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H. *Electrochim Acta* **47**, **22**, 3571–3594.
- 338 Intikhab, S., Natu, V., Li, J., Li, Y., Tao, Q., Rosen, J., Barsoum, M. W. and Snyder, J. (2019) Stoichiometry and surface structure dependence of hydrogen evolution reaction activity and stability of Mo_xC MXenes. *J Catal* **371**, 325–332.
- 339 Sakharov, B. A., Naumov, A. S. and Drits, V. A. (1982) X-ray diffraction by mixed-layer structures with random distribution of stacking faults. *Dokl Akad Nauk* **265**, 339–343.
- 340 Ferrage, E. (2016) Investigation of the interlayer organization of water and ions in smectite from the combined use of diffraction experiments and molecular simulations. A review of methodology, applications, and perspectives. *Clays Clay Min.* **64**, 348–373.
- 341 Zhang, Z. (2007) Surface effects in the energy loss near edge structure of different cobalt oxides. *Ultramicroscopy* **107**, 598–603.
- 342 Author. (2001) WIEN2K, An augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna, University of Technology, Vienna.
- 343 Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868.
- 344 Hébert, C. (2007) Practical aspects of running the WIEN2k code for electron spectroscopy. *Micron* **38**, 12–28.
- 345 Schattschneider, P., Hébert, C., Franco, H. and Jouffrey, B. (2005) Anisotropic relativistic cross sections for inelastic electron scattering, and the magic angle. *Phys Rev B* **72**, 045142.
- 346 Hao, N., Wei, Y., Wang, J., Wang, Z., Zhu, Z., Zhao, S., Han, M. and Huang, X. (2018) *In situ* hybridization of an MXene/TiO₂/NiFeCo-layered double hydroxide composite for electrochemical and photoelectrochemical oxygen evolution. *RSC Adv.* **8**, 20576–20584.
- 347 Wang, Q., Zhao, Z. L., Dong, S., He, D., Lawrence, M. J., Han, S., Cai, C., Xiang, S., Rodriguez, P., Xiang, B., et al. (2018) Design of active nickel single-atom decorated MoS₂ as a pH-universal catalyst for hydrogen evolution reaction. *Nano Energy* **53**, 458–467.
- 348 Ibupoto, Z. H., Tahira, A., Tang, P., Liu, X., Morante, J. R., Fahlman, M., Arbiol, J., Vagin, M. and Vomiero, A. (2019) MoS_x@NiO Composite Nanostructures: An Advanced Nonprecious Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1807562.
- 349 Xu, L. and Wang, S. (2018) A novel hierarchical MoS₂-ZnO-Ni electrocatalyst prepared by electrodeposition coupling with dealloying for hydrogen evolution reaction. *J. Electroanal. Chem.* **808**, 173–179.
- 350 Zhao, G., Lin, Y., Rui, K., Zhou, Q., Chen, Y., Dou, S. X. and Sun, W. (2018) Epitaxial growth of Ni(OH)₂ nanoclusters on MoS₂ nanosheets for enhanced alkaline hydrogen evolution reaction. *Nanoscale* **10**, 19074–19081.
- 351 Zhang, J., Wang, T., Liu, P., Liu, S., Dong, R., Zhuang, X., Chen, M. and Feng, X. (2016) Engineering water dissociation sites in MoS₂ nanosheets for accelerated electrocatalytic hydrogen production. *Energy Environ. Sci.* **9**, 2789–2793.

