



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de matériaux à base de MXène : application à l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin

Lola Loupias

► **To cite this version:**

Lola Loupias. Synthèse et caractérisation de matériaux à base de MXène : application à l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin. Matériaux. Université de Poitiers, 2022. Français. NNT : 2022POIT2269 . tel-03813921

HAL Id: tel-03813921

<https://theses.hal.science/tel-03813921>

Submitted on 13 Oct 2022

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'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)

(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École Doctorale : Chimie Ecologie Géosciences Agrosociétés « *Théodore Monod* »

Secteur de Recherche : Chimie théorique, physique, analytique

Présentée par :

Lola LOUPIAS

Synthèse et caractérisation de matériaux à base de MXène : application à l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin

Directeurs de Thèse :

Aurélien HABRIOUX, Stéphane CÉLÉRIER, Cláudia GOMES DE MORAIS

Soutenue le 28 juin 2022

devant la Commission d'Examen

JURY

Rapporteurs :

Thierry BROUSSE
Samuel BERNARD

Professeur - Université de Nantes, IMN
Directeur de recherche au CNRS - Université de Limoges, IRCER

Examineurs :

Christophe PETIT
Manuel GAUDON
Vincent MAUCHAMP
Aurélien HABRIOUX
Stéphane CÉLÉRIER
Cláudia GOMES DE MORAIS

Professeur - Université Pierre et Marie Curie, MONARIS
Maître de conférences - Université de Bordeaux, ICMCB
Professeur - Université de Poitiers, Pprime
Maître de conférences - Université de Poitiers, IC2MP
Chargé de recherche au CNRS - Université de Poitiers, IC2MP
Maître de conférences - Université de Poitiers, IC2MP

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), dirigé par M. Yannick Pouilloux au sein de l'équipe E3 SamCat (du Site Actif au Matériau CATalytique), elle-même dirigée par Mme Catherine Especel et M. Têko Napporn. Je tiens donc à les remercier de m'avoir acceptée au sein de leur laboratoire et de leur équipe. Je remercie également les différents membres de cette équipe. Ce travail a été réalisé avec l'appui financier de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre du projet « Synthèse et fonctionnalisation de nouveaux carbures de métaux de transition 2D (MXENE) : application pour l'électroCATalyse de l'oxygène (MXENE-CAT).

Je remercie les membres de mon jury de thèse, qui ont accepté de m'aider à franchir cette étape importante qu'est la soutenance et d'avoir évalué ce travail de 3 ans. Tout d'abord, mes remerciements vont à M. Thierry Brousse et M. Samuel Bernard d'avoir accepté d'être rapporteurs. Je remercie également M. Christophe Petit, d'avoir présidé le jury et je tiens également à remercier M. Manuel Gaudon et M. Vincent Mauchamp d'avoir accepté d'être examinateurs de mes travaux de thèse.

Mes remerciements vont tout naturellement à mes trois directeurs de thèse, M. Aurélien Habrioux, M. Stéphane Célérier, Chargé CNRS et surtout HDR et Mme Cláudia Gomes de Morais. Je les remercie de m'avoir fait confiance en me confiant ce sujet de thèse. Je tiens à saluer que ce trinôme a des connaissances très poussées dans divers domaines tels que la synthèse de matériaux, la caractérisation ou encore l'électrocatalyse. Je souhaite mettre en avant leur grande disponibilité que ce soit pour des conseils ou des critiques justifiées. Je les remercie pour leur gentillesse, leur soutien et leur aide durant ces trois années et demie.

Je remercie également les partenaires du projet ANR pour les nombreuses discussions lors des réunions semestrielles qui m'ont permis d'approfondir mes connaissances, de synthétiser et valoriser mes résultats :

- Institut Pprime : Vincent Mauchamp, Thierry Cabioc'h, Patrick Chartier, Jérôme Pacaud, Simon Hurand, Marie-Laure David, Florian Brette, Ayoub Benmoumen
- IMN : Florent Boucher, Philippe Moreau, Éric Gautron, Michael Paris
- CEMTHI : Michael Deschamps, Dani Kouati

Lors de mon premier stage au sein de l'IC2MP, j'ai pu côtoyer et participer aux résultats de thèse des docteurs Kavita Kumar et Ismail Abidat dans les domaines de la synthèse, la caractérisation de matériaux et bien sûr l'électrocatalyse appliquée à différentes applications. C'est grâce à eux que j'ai continué dans ce domaine en développant des matériaux intéressants et viables dans des systèmes électrocatalytiques qui

est un domaine avant-gardiste et qui sera un point clé pour enrayer la pollution atmosphérique. C'est ainsi que je les remercie pour cela. M. Mohamed Benchakar a été un tuteur important dans la synthèse des MXènes et la compréhension de ces matériaux durant ma première année de thèse c'est pour cela que je le remercie.

Je remercie également Mme Agnès Mingot et M. Sébastien Thibaudeau de leur gentillesse et leur disponibilité et d'avoir pris le temps de m'aider à obtenir des milieux exfoliants organiques originaux.

Tous ces résultats expérimentaux ne seraient que théoriques sans l'aide et l'expertise des membres du service technique, notamment M. Michel Chauveau, qui nous a permis de réaliser toutes les pièces possibles et inimaginables telles que les cellules électrochimiques, ainsi que les souffleurs de verre M. Jean-Jacques Colin et M. Claude Rouvier. Les membres de la PLAteforme INstrumentale d'Analyses (PLATINA) sont aussi indispensables pour la caractérisation de matériaux. Je souhaite remercier Mme Sandrine Arrii, pour son expertise en diffraction des rayons X et d'avoir attendu que j'apporte mes échantillons « frais » pour lancer l'analyse, Mme Christine Canaff et Mme Sophie Morisset pour l'analyse XPS, Mme Julie Rousseau pour m'avoir formée au MEB et fait des analyses au MET et Mme Nadia Guignard pour son aide très précieuse et de haute qualité dans les analyses électrochimiques suivies par spectroscopie Raman où nous en avons vu de toutes les couleurs.

Je remercie M. Alexandre Van Assche qui a été pendant 3 ans mon binôme de bureau avec qui nous avons tenté de mettre de l'ordre dans le tiers étage du laboratoire afin de gagner du temps ainsi que Mme Claudie Luques qui était notre livreuse de viennoiseries et de potins 😊.

Bien évidemment, je remercie les anciens doctorants devenus docteurs ♥ Lilian ♥ (MERCI pour tout), Paul (team ~~humus~~, ~~hommes~~, houmous), Alexandre, Nolwenn, Charly et Pierre qui ont fait de ma première année de thèse : la meilleure année. Je remercie Charlotte, future docteure (et japonaise 😊), pour son soutien et les potins du laboratoire. Mes remerciements vont aussi aux autres futurs docteurs Carlos, Thibault, Victor et Marwan ainsi qu'aux post-doc et stagiaires.

Je remercie Ivan qui a été et est toujours un super ami, un super binôme durant nos années d'études tant sur le plan professionnel que personnel (on a quand même bien rigolé même si personne ne comprenait notre humour ou les trucs qui étaient drôles lors des cours).

Je souhaite remercier bien évidemment mes parents et mon p'tit frère qui m'ont toujours soutenue et aidée dans tout ce que j'ai entrepris et continue à entreprendre. Merci infiniment !!!

TABLES DES MATIÈRES :

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
INTRODUCTION	5
I. <i>Les phases MAX</i>	5
a. Description des phases MAX	6
b. Synthèse des phases MAX.....	8
c. Propriétés et applications	9
II. <i>Les MXènes</i>	9
a. Synthèse des MXènes	10
i. Milieux exfoliants.....	11
a) Les différentes voies de synthèse.....	11
b) Exfoliation en milieu acide	12
ii. Structure.....	14
iii. MXènes synthétisés depuis 2011.....	16
b. Les stratégies d'intercalation et de délamination des MXènes multifeuillets.....	17
i. Intercalation inorganique	17
ii. Intercalation organique	18
c. La stabilité et le stockage des MXènes.....	19
d. Propriétés et applications	20
III. <i>Applications des MXènes à l'électrocatalyse des réactions de dégagement d'hydrogène et d'oxygène</i>	22
a. L'électrolyse de l'eau	22
i. En milieu acide.....	23
ii. En milieu alcalin	23
b. La réaction de dégagement d'hydrogène	25
i. L'électroactivité des MXènes et des composites associés vis-à-vis de l'HER	26
a) Catalyse directe de l'HER par des MXènes	27
b) Composites pour l'HER	29
c. La réaction de dégagement d'oxygène	31
i. L'électroactivité des MXènes et de ses composites vis-à-vis de l'OER.....	34
CONCLUSION	37
CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE	40
I. <i>Produits et matériels utilisés</i>	40
a. Produits chimiques	40
b. Gaz utilisés	41
c. Matériels utilisés.....	41
II. <i>Synthèses des phases MAX</i>	42
a. La phase Ti_3AlC_2	42

b.	La phase $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$	42
III.	Synthèses des MXènes et composites associés	43
a.	Synthèse des MXènes de type $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	43
b.	Synthèse des MXènes à base de Mo et Ti	46
c.	Synthèse du MXène Ti_3CNT_x	47
d.	Synthèses de MoBT_x	47
i.	Milieu exfoliant basique	48
ii.	Milieu exfoliant acide	48
iii.	Milieus exfoliants acide et basique.....	49
e.	Synthèse du composite $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ par croissance topotactique	49
f.	Synthèse des composites de type $\text{Ni}_x\text{Fe}_y@\text{Mo}_2\text{CT}_x$	50
IV.	Techniques de caractérisations des matériaux	53
a.	Diffraction des rayons X (DRX)	53
b.	Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par dispersion d'énergie de rayons X (EDX) ..	54
c.	Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES, de l'anglais : « inductively coupled plasma optical emission spectrometry »).....	55
d.	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS, de l'anglais : « X-ray photoelectron spectrometry »).....	56
e.	Spectroscopie Raman.....	61
f.	Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-SM)	62
V.	La cellule électrochimique	63
a.	Montage.....	63
b.	Nettoyage de la cellule électrochimique et de ses accessoires	65
c.	Composition de l'encre	67
d.	Électrolyte.....	67
VI.	Méthodes de caractérisations électrochimiques	68
a.	Voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel.....	68
b.	Mesure des courbes de polarisation obtenues lors des différentes réactions électrochimiques	69
c.	Spectroscopie d'impédance électrochimique	70
CHAPITRE III : INFLUENCE DU MILIEU EXFOLIANT SUR LA CHIMIE DE SURFACE DU MXÈNE $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$		71
INTRODUCTION		71
I.	Synthèses des différents $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	73
II.	Analyse structurale	75
III.	Caractérisation de la surface des MXènes	80
a.	Descriptif des décompositions spectrales.....	80
i.	Région Ti 2p	80
ii.	Région C 1s	81
iii.	Région O 1s	82
iv.	Région F 1s.....	82
b.	Quantification	85
c.	Influence de la fonction employée pour simuler la ligne de base.....	88

d. Spectroscopie Raman.....	89
IV. <i>Caractérisation de la micro et macro structure</i>	94
V. <i>Comportement électrochimique des MXènes</i>	98
CONCLUSION	102
CHAPITRE IV : INFLUENCE DE L'ÉLÉMENT M (M = Mo ET/OU Ti) DU MXÈNE $M_{n+1}X_nT_x$ SUR SA CHIMIE ET SES PROPRIÉTÉS DE SURFACE	104
INTRODUCTION	104
I. <i>Synthèse et caractérisation des phases MAX avec M = Mo et/ou Ti</i>	105
a. Contexte.....	105
b. Analyse structurale	105
c. Caractérisation microstructurale et dosage chimique	108
II. <i>Synthèse et caractérisation des MXènes avec M = Mo et/ou Ti</i>	110
a. Contexte.....	110
b. Synthèse des MXènes	110
i. Synthèse de Mo_2CT_x	110
ii. Synthèse de $Ti_3C_2T_x$	112
iii. Synthèse de $Mo_2TiC_2T_x$ et $Mo_2Ti_2C_3T_x$	113
iv. Influence de la voie de synthèse sur la structure et la macrostructure des MXènes	114
v. Nature des espèces insérées entre les feuillets	116
c. Caractérisation microstructurale et dosage chimique	118
d. Caractérisation de la surface des MXènes	121
e. Caractérisation vibrationnelle.....	128
III. <i>Caractérisation électrochimique des phases MAX et MXènes. Application à la réaction de dégagement d'hydrogène (HER)</i>	132
a. La voltammétrie cyclique	133
b. Étude mécanistique de l'HER	136
CONCLUSION	139
CHAPITRE V : INFLUENCE DE L'ÉLÉMENT X DU MXÈNE SUR SES PROPRIÉTÉS ÉLECTROCATALYTIQUES VIS-À-VIS DE L'HER	141
INTRODUCTION	141
I. <i>MXène contenant de l'azote (Ti_3CNT_x)</i>	142
a. Contexte.....	142
b. Caractérisation de la phase Ti_3AlCN	142
i. Analyse structurale	142
ii. Caractérisation microstructurale et dosage chimique.....	143
c. Synthèse de Ti_3CNT_x	145
i. Choix de la synthèse du MXène Ti_3CNT_x	145
ii. Analyse structurale	145
iii. Caractérisation microstructurale et dosage chimique.....	147

iv.	Comportement électrochimique des MXènes	148
II.	<i>MXène contenant du bore (MoBT_x)</i>	152
a.	Contexte	152
b.	Caractérisation de la phase MoAlB	152
i.	Analyse structurale	152
ii.	Caractérisation microstructurale et dosage chimique	153
c.	Synthèse du MBène MoBT _x	154
i.	Choix de la synthèse du MBène MoBT _x	154
c)	Milieu exfoliant basique	155
d)	Milieu exfoliant acide	155
ii.	Analyse structurale	156
iii.	Caractérisation microstructurale et dosage chimique	157
iv.	Synthèse de MoBT _x avec une succession de deux milieux exfoliants	158
v.	Comportement électrochimique des MBènes	161
III.	<i>MXène contenant du soufre (MoS₂/Mo₂CT_x)</i>	165
a.	Contexte	165
b.	Synthèse de MoS ₂ /Mo ₂ CT _x	165
i.	Choix de la synthèse du composite	165
ii.	Analyse structurale	166
iii.	Caractérisation microstructurale et dosage chimique	167
c.	Comportement électrochimique du composite	168
	CONCLUSION	170
	CHAPITRE VI : MATÉRIAUX COMPOSITES À BASE DE MXÈNE PERFORMANTS POUR L'OER	172
	INTRODUCTION	172
I.	<i>Les composites Ni_xFe_y@Mo₂CT_x</i>	174
a.	Voie de synthèse utilisée	174
b.	Caractérisation physico-chimique des matériaux	175
i.	Analyse structurale	175
ii.	Morphologie et composition chimique	179
iii.	Étude par spectroscopie Raman	182
II.	<i>Comportement électrochimique des composites et activité vis-à-vis de l'OER en milieu alcalin</i>	184
a.	Étude de la signature électrochimique des composites par voltammétrie cyclique	184
b.	Activité des composites vis-à-vis de l'OER en milieu alcalin et étude mécanistique	187
III.	<i>Stabilité de l'activité catalytique du composite 25/25-NiFe@Mo₂CT_x vis-à-vis de l'OER en milieu alcalin</i>	193
	CONCLUSION	194
	CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES	196
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	204
	ANNEXES	I

ANNEXES DU CHAPITRE III : INFLUENCE DU MILIEU EXFOLIANT SUR LA CHIMIE DE SURFACE DU MXÈNE $Ti_3C_2T_x$

.....		I
I.	DRX de la phase MAX.....	I
II.	DRX des MXènes.....	I
III.	Analyses XPS des MXènes	II
a.	Fonction de la ligne de base : Tougaard.....	II
i.	Pourcentage atomique global.....	II
ii.	$Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce	III
iii.	$Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure.....	III
iv.	$Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce	IV
v.	$Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure	IV
vi.	$Ti_3C_2T_x$ -Fe-Douce.....	V
vii.	$Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure	V
b.	Fonction de la ligne de base : Linéaire	VI
i.	Représentations spectrales des régions Ti 2p, C 1s, O1s et F 1s.....	VI
ii.	Pourcentage atomique global.....	VII
iii.	$Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce	VII
iv.	$Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure.....	VIII
v.	$Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce	VIII
vi.	$Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure	IX
vii.	$Ti_3C_2T_x$ -Fe-Douce.....	IX
viii.	$Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure	X
c.	Fonction de la ligne de base : Shirley	XI
i.	Représentations spectrales des régions Ti 2p, C 1s, O1s et F 1s.....	XI
ii.	Pourcentage atomique global.....	XII
iii.	$Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce	XII
iv.	$Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure.....	XIII
v.	$Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce	XIII
vi.	$Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure	XIV
vii.	$Ti_3C_2T_x$ -Fe-Douce.....	XIV
viii.	$Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure	XV
IV.	Analyse par spectroscopie Raman	XV

ANNEXES DU CHAPITRE IV : INFLUENCE DE L'ÉLÉMENT M (M = Mo ET/OU Ti) DU MXÈNE $M_{n+1}X_nT_x$ SUR SA CHIMIE ET SES PROPRIÉTÉS DE SURFACE

I.	Affinements de structure des phases MAX.....	XVI
II.	Les MXènes.....	XIX
a.	Calcul de l'épaisseur e du feuillet de MXène	XIX
b.	DRX et clichés MEB pour les MXènes délaminés et non délaminés.....	XX
c.	ATG-SM	XXI
d.	Analyses XPS des MXènes	XXII

i.	Pourcentage atomique global.....	XXII
ii.	Mo ₂ CT _x	XXIII
iii.	Ti ₃ C ₂ T _x	XXIII
iv.	Mo ₂ TiC ₂ T _x	XXIV
v.	Mo ₂ Ti ₂ C ₃ T _x	XXIV
e.	Spectroscopie Raman.....	XXV
f.	Optimisation des mesures électrochimiques.....	XXVI
i.	Épaisseur du film catalytique.....	XXVI
ii.	Taux de charge.....	XXVIII

ANNEXES DU CHAPITRE V : INFLUENCE DE L'ÉLÉMENT X DU MXÈNE SUR SES PROPRIÉTÉS

ÉLECTROCATALYTIQUES VIS-À-VIS DE L'HER.....XXXI

I.	<i>MXène contenant de l'azote (Ti₃CNT_x)</i>	XXXI
II.	<i>MXène contenant du bore (MoBT_x)</i>	XXXII

Introduction générale

Neuf milliards quatre cents millions est le nombre d'habitants que devrait accueillir la planète bleue en 2050 [1]. Cette forte progression démographique associée au développement économique des pays émergents va accroître la demande énergétique mondiale. L'utilisation massive et continue des combustibles fossiles depuis la révolution industrielle du XIX^{ème} siècle, est à l'origine de nombreux problèmes environnementaux actuellement rencontrés dans notre société. En 2016, l'utilisation des combustibles fossiles, tels que le pétrole et le charbon, représentait 81% de la consommation mondiale en énergie [2]. La combustion de ces derniers est responsable de l'émission de gaz à effet de serre tel que le dioxyde de carbone (CO₂). Au cours de l'année 2010, 30,5 Gt de CO₂ ont été produites. Cette valeur devrait augmenter de 45% en 2050 impliquant une forte augmentation de la concentration en CO₂ atmosphérique (actuellement de l'ordre de 400 ppm) et donc un accroissement des problématiques liées au dérèglement climatique [1]. De plus, les réserves en combustibles fossiles commenceront à s'épuiser en 2050, selon les prévisions réalisées par l'APSO (de l'anglais « association for the study of peak oil and gas ») [3].

L'ensemble de ces faits impose de trouver une solution consistant à mettre en place une nouvelle grille énergétique au sein de laquelle l'utilisation d'énergies dites renouvelables comme le solaire ou l'éolien aura une place prépondérante. Cependant, en raison de leur variabilité spatio-temporelle, il est nécessaire de les convertir et de les stocker sous forme de vecteurs énergétiques (électrons, combustibles) permettant d'en faire usage à la demande. Ainsi le stockage des énergies renouvelables peut s'opérer directement au sein d'un accumulateur (vecteur électron) ou par conversion de l'énergie électrique sous forme chimique (vecteur chimique) au sein d'un électrolyseur.

Un des vecteurs énergétiques le plus prometteur est le dihydrogène. En effet, sa forte densité d'énergie spécifique, proche de 33 000 Wh.kg⁻¹ est l'une des raisons qui fait de cette molécule un vecteur énergétique d'intérêt pour le développement de systèmes électrochimiques aussi bien mobiles que stationnaires. De plus, ce vecteur peut être utilisé comme combustible ce qui est un avantage puisque lors de sa combustion au sein de piles à combustible, il n'est généré qu'un seul produit : l'eau. Cependant, le bon fonctionnement de ces piles implique l'utilisation d'hydrogène à haute pureté.

Des techniques telles que le vaporeformage permettent d'obtenir cette molécule, à coût réduit en émettant cependant des gaz tels que le monoxyde de carbone ou bien encore le dioxyde de carbone. De ce fait, il est nécessaire de purifier le gaz obtenu en fin de production. C'est pour cela que l'électrolyse de l'eau serait un procédé écologiquement viable pour produire de l'hydrogène pur et « vert », s'il est couplé à l'utilisation d'une énergie renouvelable. Son principe est simple, il s'agit de convertir les molécules d'eau en dihydrogène et dioxygène grâce à un générateur d'énergie électrique. La production mondiale de dihydrogène via ce système ne représente actuellement que 4%. Pour augmenter cette production, il faut développer des nouvelles technologies en les rendant plus compétitives et moins onéreuses.

Pour cela, il faut notamment optimiser les matériaux catalytiques qui constituent les électrodes de ce système. Dans les systèmes technologiquement matures tels que les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons, ces catalyseurs sont composés de métaux nobles tels que le platine, l'iridium ou bien encore le ruthénium. Ce sont des métaux dont l'abondance dans l'écorce terrestre est limitée et dont la capacité d'extraction annuelle est faible, limitant ainsi la production de ces systèmes à grande échelle. Par ailleurs, des directives européennes demandent de proscrire ou du moins de réduire l'utilisation des métaux nobles. C'est pourquoi la recherche de technologies efficaces et limitant l'utilisation de ressources critiques doit être encouragée.

Le développement récent des membranes échangeuses d'anions laisse entrevoir la possibilité de développer des électrolyseurs à membrane échangeuse d'anions. Dans ces systèmes, l'emploi de métaux non nobles est rendu plus simple du fait de la stabilité thermodynamique de nombreux métaux de transition en milieu alcalin. Cependant, plusieurs règles doivent être respectées pour le développement des matériaux catalytiques. Leurs compositions chimiques doivent être si possible exemptes d'éléments présentant un danger pour la santé et l'environnement et leur production doit être la plus économe possible en énergie. Depuis quelques décennies, le concept de « division de la matière » a été fortement étudié ce qui a permis de développer de nouvelles voies de synthèse et de nouvelles nanostructures avec des propriétés intéressantes. Cette nouvelle chimie permet l'assemblage contrôlé de la matière à l'échelle nanométrique.

Les matériaux nanostructurés possèdent des propriétés différentes de celles observées avec leurs analogues massifs en raison du changement du rapport entre le nombre d'atomes de surface et de volume.

À ce titre, les matériaux bi-dimensionnels (2D) sont particulièrement intéressants. Depuis la découverte du graphène en 2004, d'autres classes de matériaux 2D ont été élaborées et présentent des surfaces spécifiques et des conductivités électroniques souvent très élevées.

Parmi cette famille de matériaux, les MXènes découverts en 2011 tiennent une place de choix. Ces matériaux sont synthétisés par exfoliation de carbures et/ou nitrures de métaux de transition tri-dimensionnels, nommés phases MAX de formule $M_{n+1}AX_n$ (M est un métal de transition, A est un élément des colonnes 13 ou 14 de la classification périodique et X est soit le carbone soit l'azote). Aujourd'hui, il existe plus de 150 phases MAX, ce qui laisse envisager la production d'un nombre important de MXènes possédant des compositions chimiques variées. À ce jour, plus de 30 MXènes ont été synthétisés et l'existence d'un certain nombre d'autres a été prédite ; induisant une variété en terme de composition très large, ce qui implique des propriétés diverses et prometteuses pour de nombreuses applications. En particulier, ils offrent des perspectives intéressantes en électrocatalyse, domaine dans lequel ces matériaux peuvent être employés à la fois en tant que catalyseur et/ou support de phases actives.

Ces matériaux sont particulièrement complexes puisque leurs propriétés découlent d'une intrication subtile entre plusieurs paramètres tels que la nature chimique de la phase MAX initiale ou la nature du milieu exfoliant employé. Ce dernier permet de moduler la microstructure et la composition de surface du matériau bi-dimensionnel tout en autorisant l'insertion de molécules entre les feuillets et en permettant la formation de groupements de surface. De manière triviale, le processus de synthèse affecte donc les propriétés physiques, chimiques et par voie de conséquence électrocatalytiques des MXènes obtenus. Même si, la majorité des publications s'attachent à étudier les performances des MXènes vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER), de plus en plus d'études s'intéressent au potentiel de ces matériaux en tant que support de phases actives pour la réaction de dégagement d'oxygène (OER).

Par conséquent, ce travail de thèse porte sur la conception de matériaux innovants à base de MXène pour l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin.

Le premier chapitre est une étude bibliographique décrivant les phases MAX, les MXènes et les applications électrochimiques. Cette partie montre l'étendue des possibilités dans la synthèse des phases MAX et MXènes ainsi que leurs diverses propriétés. Celles-ci sont discutées au regard de l'application envisagée à savoir la catalyse des réactions HER et OER en milieu alcalin. Les méthodes de synthèse, les techniques de caractérisation physico-chimiques et électrochimiques employées au cours de cette étude sont présentées dans le chapitre expérimental qui constitue la seconde partie de ce manuscrit. Les quatre autres chapitres sont consacrés à l'exploitation des résultats expérimentaux. Le premier est consacré à l'étude de l'influence du milieu exfoliant sur la chimie de surface des MXènes, en particulier $Ti_3C_2T_x$, et sur l'impact de cette dernière sur la catalyse de la réaction de dégagement d'hydrogène. Pour ce faire, diverses techniques de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques sont employées et les résultats obtenus sont corrélés entre eux. Le second chapitre traite de l'impact de la nature chimique de l'élément M de la phase MAX. Pour ce faire, des MXènes mixtes à base de Mo et Ti sont synthétisés et caractérisés. Ces matériaux sont par la suite testés en tant que catalyseurs pour la réaction de dégagement d'hydrogène. Le troisième chapitre se focalise sur l'étude de l'influence de la nature chimique de l'élément X et sur les propriétés de surface des MXènes synthétisés. Ces propriétés sont corrélées à l'activité des matériaux vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène. Trois hétéroatomes sont étudiés à savoir l'azote, le bore et le soufre, en comparaison du carbone présent dans la composition des MXènes plus conventionnels. Le dernier chapitre se concentre sur la synthèse et la caractérisation de composites à base de nickel et de fer supportés sur un MXène à base de molybdène. Ces matériaux prometteurs sont par la suite testés vis-à-vis de l'OER en milieu alcalin.

Des conclusions et des perspectives seront présentées en fin de manuscrit afin de mettre en lumière les résultats majeurs obtenus au cours de cette thèse ainsi que les perspectives potentielles.

Chapitre I :

Étude bibliographique

Introduction

Cette étude bibliographique fait l'état de l'art sur les MXènes et leur utilisation en tant que support dans des composites pour une application bien spécifique, l'électrolyse de l'eau. Le développement de matériaux d'électrodes stables, performants et peu onéreux est un enjeu majeur pour produire de l'hydrogène de haute pureté. Ce chapitre débute par l'étude des matériaux précurseurs des MXènes : les phases MAX. Ces dernières possèdent une richesse chimique importante et modulable permettant donc l'obtention de matériaux 2D à la chimie versatile. Les parties suivantes seront consacrées à la synthèse et aux propriétés des MXènes. Enfin, les processus réactionnels mis en jeu (réactions de dégagement d'hydrogène et d'oxygène) lors de l'électrolyse de l'eau seront détaillés et les matériaux catalytiques les plus efficaces reportés à ce jour seront discutés.

I. Les phases MAX

Découvertes dans les années 1960 par le groupe de H. Nowotny [4], les phases MAX ont suscité un fort intérêt ce qui a permis d'évaluer leurs propriétés et leurs potentielles applications. Ces phases sont des carbures et/ou nitrures ternaires bénéficiant des propriétés typiques des métaux et des céramiques. Cette double identité leur confère une tolérance à l'endommagement ainsi qu'une résistance à l'oxydation à haute température. Ces matériaux possèdent une bonne conductivité thermique et électronique ainsi qu'une usinabilité élevée. La combinaison de toutes ces propriétés leur offre un potentiel élevé pour une utilisation en tant que matériaux structurels et fonctionnels, surtout dans des conditions sévères telles que les hautes températures, les milieux oxydants ou encore les milieux irradiants [5]. Cette partie se concentrera sur une description générale de la structure et des propriétés des phases MAX.

a. Description des phases MAX

Le terme de phase MAX qui provient de leur formule chimique (cf. Formule.I. 1) est né dans les années 2000 au sein du groupe de recherche dirigé par le professeur M. Barsoum de l'université de Drexel [6].

$M_{n+1}AX_n$	Avec :	<i>Formule.I. 1</i>
	• M : Métal de transition	
	• A : Éléments majoritairement des colonnes 13 et 14 du tableau périodique	
	• X : Carbone et/ou azote	
	• n : Nombre entier entre 1 et 3	

Ces composés stœchiométriques tri-dimensionnels et lamellaires cristallisent dans un système hexagonal avec un groupe d'espace $P6_3/mmc$. Au sein d'une même structure, il y a la présence de liaisons M-X fortes de type métal-covalente et M-A plus faibles de type métallique. Cette structure se compose d'une maille élémentaire constituée d'une succession de n couches d'octaèdres M_6X (avec n issu de la formule chimique des phases MAX) suivie d'une couche atomique de l'élément A, comme illustré sur la Figure.I. 1. Par exemple, la maille élémentaire de la phase MAX Ti_3AlC_2 , contient deux couches d'octaèdres Ti_6C (soit 3 plans d'atomes de titane espacés d'un plan hexagonal d'aluminium). Cette alternance conduit à une anisotropie marquée suivant l'axe c [5].

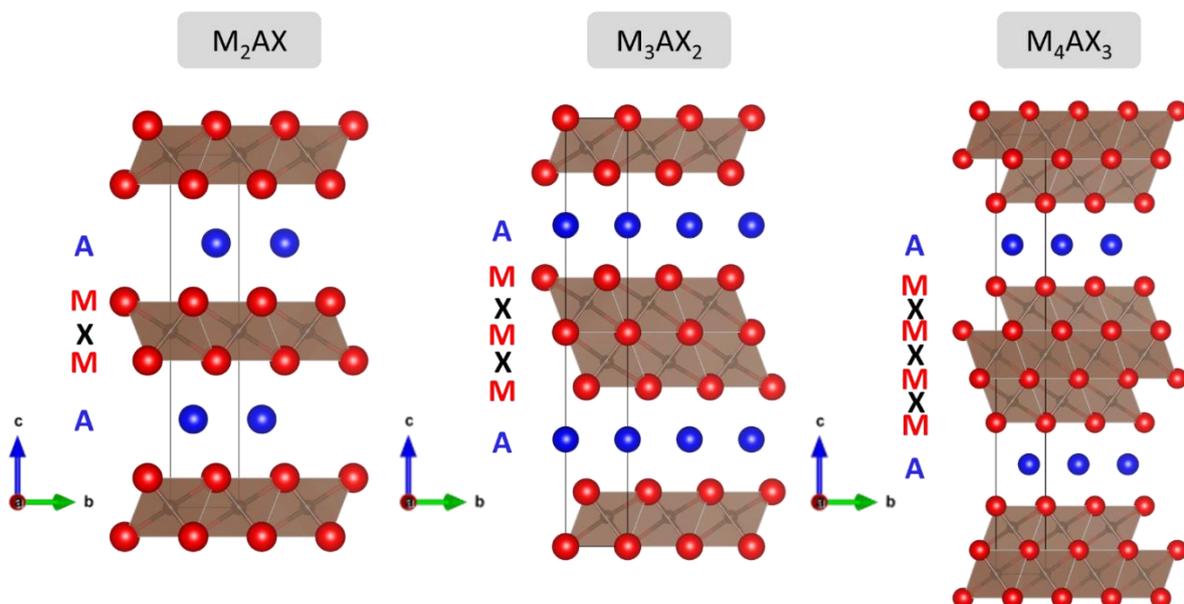


Figure.I. 1 : Structures cristallographiques des phases MAX : M_2AX (211), M_3AX_2 (312) et M_4AX_3 (413)[5].

¹ H																	² He																												
³ Li	⁴ Be																	⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne																						
¹¹ Na	¹² Mg																	¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar																						
¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr																												
³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe																												
⁵⁵ Sc	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn																												
⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac	¹⁰⁴ Rf	¹⁰⁵ Db	¹⁰⁶ Sg	¹⁰⁷ Bh	¹⁰⁸ Hs	¹⁰⁹ Mt	¹¹⁰ Ds	¹¹¹ Rg	¹¹² Cn	¹¹³ Nh	¹¹⁴ Fl	¹¹⁵ Mc	¹¹⁶ Lv	¹¹⁷ Ts	¹¹⁸ Og																												
<table border="1"> <tr> <td>⁵⁸Ce</td> <td>⁵⁹Pr</td> <td>⁶⁰Nd</td> <td>⁶¹Pm</td> <td>⁶²Sm</td> <td>⁶³Eu</td> <td>⁶⁴Gd</td> <td>⁶⁵Tb</td> <td>⁶⁶Dy</td> <td>⁶⁷Ho</td> <td>⁶⁸Er</td> <td>⁶⁹Tm</td> <td>⁷⁰Yb</td> <td>⁷¹Lu</td> </tr> <tr> <td>⁹⁰Th</td> <td>⁹¹Pa</td> <td>⁹²U</td> <td>⁹³Np</td> <td>⁹⁴Pu</td> <td>⁹⁵Am</td> <td>⁹⁶Cm</td> <td>⁹⁷Bk</td> <td>⁹⁸Cf</td> <td>⁹⁹Es</td> <td>¹⁰⁰Fm</td> <td>¹⁰¹Md</td> <td>¹⁰²No</td> <td>¹⁰³Lr</td> </tr> </table>																		⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lr
⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu																																
⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lr																																

Figure.I. 2 : Tableau périodique des éléments qui peuvent composer les phases MAX. Les éléments M sont en rouge, les éléments A en bleu et les éléments X en noir. Adaptée de la référence [7].

Dans la classification des matériaux, les phases MAX présentent une singularité étant donné qu'ils combinent à la fois des propriétés des métaux et des céramiques [6]. Ces caractéristiques offrent un ensemble de propriétés mécaniques et fonctionnelles uniques. De plus, la variabilité chimique de la nature du métal de transition (M), de l'élément A ainsi que de l'élément X offrent aux phases MAX des propriétés physiques et/ou chimiques très diverses (cf. Figure.I. 2) [5]. La possibilité de former des solutions solides sur les sites M, A et/ou X permet d'élargir encore le nombre de compositions possibles pour cette famille de matériaux. À titre d'exemple, des solutions solides à base de Ti/Mo ont été synthétisées telles que $\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$ par Anasori *et al.* [8] où les atomes de molybdène se retrouvent sur les couches externes des feuillets (cf. Figure.I. 3A). À ce jour, environ 155 phases MAX ont été synthétisées [9]. Plus récemment, des phases apparentées aux phases MAX ont été développées telles que la phase $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$, obtenue par Hu *et al.* [10] (cf. Figure.I. 3B). La structure de cette phase est un arrangement hexagonal ayant deux couches de gallium entre les couches de Mo_2C . De même, il existe les phases MAB, famille proche des phases MAX où l'élément X est remplacé par du bore. À titre d'exemple, la phase MoAlB cristallise dans une structure orthorhombique (groupe d'espace : $CmCm$) [11-12]. Elle se compose de blocs MoB sous forme de prismes trigonaux avec des faces partagées. Ces blocs sont séparés par une double couche d'atomes d'aluminium en forme de « zigzag » (cf. Figure.I. 3C).

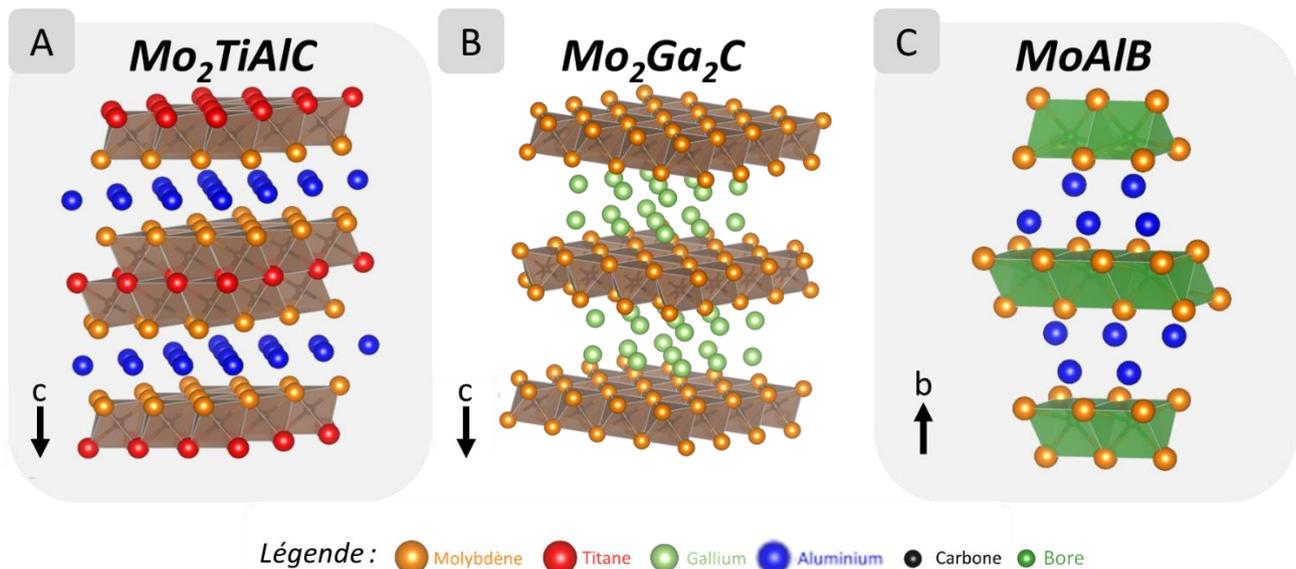


Figure.1. 3 : Structures cristallographiques des phases Mo_2TiAlC_2 (A), Mo_2Ga_2C (B) et $MoAlB$ (C).

b. Synthèse des phases MAX

Les phases MAX sont synthétisées à partir de précurseurs contenant les éléments souhaités sous forme de poudre divisée. Après obtention d'un mélange intime de ces précurseurs, la synthèse des matériaux massifs peut être réalisée selon deux méthodes différentes :

- La croissance en solution à haute température : cela consiste à solubiliser à haute température les réactifs. Dès lors que la sursaturation est présente, il y a cristallisation de la phase MAX. Les seules phases MAX synthétisées par cette technique sont de type carbure (V_2AlC , Ti_2SnC , Ti_3SiC_2 et Cr_2AlC).
- Le frittage : cela permet de passer de la poudre mise en forme à froid à un matériau consolidé et cristallisé. Cette technique résulte d'un traitement thermique sous atmosphère et pression contrôlées.

La dernière technique est celle qui a été utilisée au cours de cette thèse pour synthétiser les phases MAX. Le frittage naturel consiste à chauffer le mélange intime de poudres à très haute température (environ 1 400 °C) et sous atmosphère contrôlée. Cette dernière peut permettre la production de grandes quantités de poudres allant du gramme au kilogramme.

c. Propriétés et applications

Bien que l'étude des phases MAX soit assez récente, leurs propriétés rares, permettent d'envisager leur utilisation dans des applications variées. Cependant, il reste de nombreux défis à relever tels que le contrôle de leur composition, l'optimisation des méthodes de synthèse ou bien encore la réduction des coûts de fabrication.

Ces phases MAX ont des propriétés de stabilité chimique, de résistance à l'oxydation et à la corrosion et aux chocs thermiques [6, 13–15]. Elles sont tolérantes à l'endommagement et facilement usinables. De plus, elles présentent des conductivités électroniques plus importante que certains éléments métalliques [16]. Cependant, les applications de ces phases sont peu nombreuses par rapport à leur homologue bi-dimensionnel, les MXènes. Il peut être cité quelques exemples d'applications telles que les contacts électriques [17], le nucléaire [18] et la catalyse [19].

II. Les MXènes

Le développement de matériaux bi-dimensionnels (2D) est en plein essor, depuis la découverte en 2004 du graphène [20]. Ce matériau a d'ailleurs démontré des propriétés très intéressantes telles que sa conductivité électronique très élevée. Il a alors ouvert la voie à la découverte et l'élaboration de nouveaux matériaux 2D tels que les dichalcogénures de métaux de transition [21], les Xènes (silicène, germanène,...) [22], les nitrures de carbone graphitique ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) [23], les boronitrures hexagonaux ($h\text{-BN}$) [24], les structures métallo-organiques (MOFs, de l'anglais « metal organic framework ») [25], les hydroxydes doubles lamellaires (LDH, de l'anglais « layered double hydroxyde ») [26] et plus récemment les MXènes.

Ces derniers ont été découverts en 2011 par l'équipe du professeur M. Barsoum et du professeur Y. Gogotsi à l'université de Drexel. Ils sont dénommés ainsi par analogie au graphène et aux phases MAX. Le premier MXène synthétisé fut $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ grâce à l'exfoliation de la phase MAX Ti_3AlC_2 en présence d'acide fluorhydrique (HF) [27]. À partir de cette découverte et sur la base des nombreuses compositions possibles en raison de la richesse chimique des phases MAX précurseurs, les études portant sur la synthèse de MXènes, leur caractérisation et leur utilisation dans de nombreuses applications n'ont cessé de croître au fil des années, indiquant clairement leur potentiel prometteur en science des matériaux (cf. Figure.I. 4).

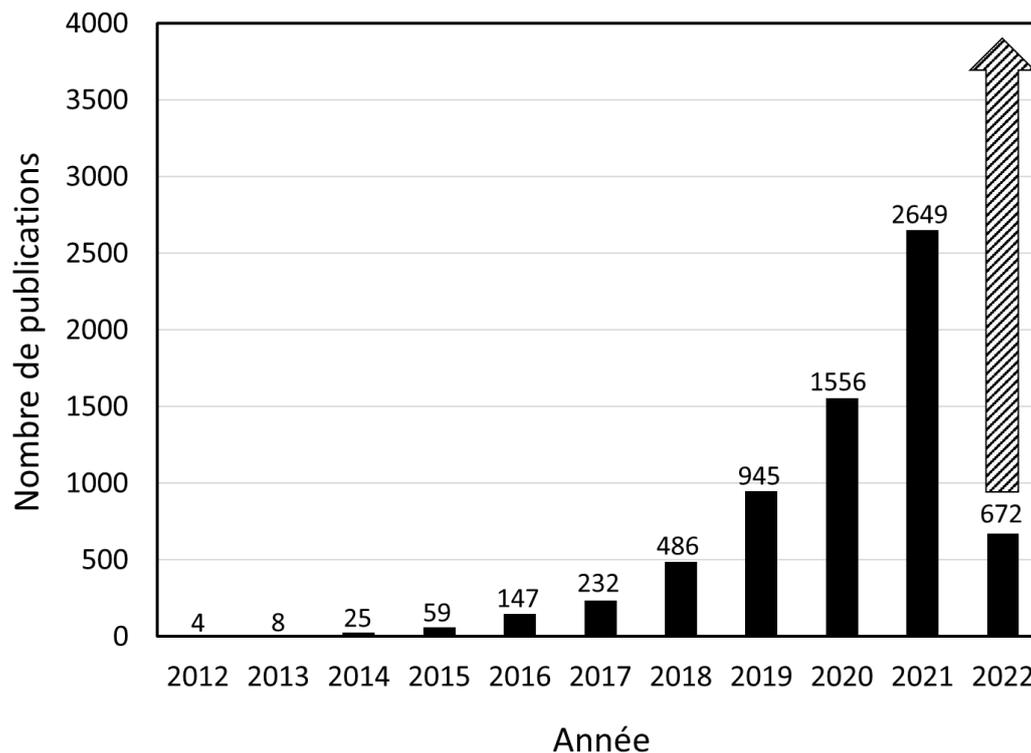


Figure.I. 4 : Nombre de publications scientifiques publiées avec le terme MXène de 2012 à avril 2022 et prévision de l'année 2022 (flèche hachurée). Données extraites du site « Web of Science ».

Les MXènes présentent des avantages considérables par rapport aux autres matériaux 2D évoqués précédemment, en particulier en raison de leur flexibilité chimique permettant de moduler les propriétés et par conséquent de viser précisément certaines applications.

a. Synthèse des MXènes

Les MXènes sont obtenus à partir de l'exfoliation de la phase MAX dans un milieu exfoliant. Cette étape permet d'éliminer la couche d'élément A de la phase MAX puisque les liaisons M-A sont plus faibles que les liaisons M-X.

Lors de cette étape, des groupements terminaux se forment pour passiver la surface des feuillets de MXène. La nature chimique de ces groupements varie selon la nature du milieu exfoliant. Ils peuvent être oxygénés (-O, -OH) [28], fluorés (-F) [29], chlorés (-Cl) [30] ou encore bromés (-Br) [31]. Leur proportion sur les feuillets de MXènes peut partiellement se contrôler selon les conditions de synthèse. Cette fonctionnalisation joue un rôle important sur les propriétés de surface des MXènes et offre un autre levier pour modifier en profondeur la nature chimique des MXènes.

Par conséquent, la formulation des MXènes est alors $M_{n+1}X_nT_x$ où M est le métal, n est le nombre de couche d'octaèdre, X est l'hétéroatome (carbone et/ou azote) et T_x sont les groupements terminaux formés durant la synthèse. D'après diverses études, il est acté que la quantité de groupements terminaux, x, sur un feuillet de MXène saturé est proche de 2 même si cette valeur reste discutable [32, 33].

i. Milieux exfoliants

Depuis la découverte de ces matériaux de nombreuses stratégies de synthèse ont été développées pour exfolier la phase MAX et moduler les espèces adsorbées en surface des feuillets de MXène.

a) *Les différentes voies de synthèse*

Il existe de nombreuses voies de synthèse pour exfolier la couche d'élément A des phases MAX. Les milieux exfoliants les plus utilisés sont les solutions d'acide fluorhydrique (HF) anhydre ou dilué ou bien des solutions permettant de générer HF *in situ*. Ces derniers milieux sont obtenus soit avec le bifluorure d'ammonium (NH_4HF_2) [34] soit par un mélange entre l'acide chlorhydrique et un sel fluoré tel que le fluorure de lithium (LiF) [35]. De plus, le LiF peut être remplacé par d'autres sels tels que le fluorure de sodium (NaF), le fluorure de potassium (KF), le fluorure de césium (CsF), le fluorure de calcium (CaF_2) [35] ou encore par des fluorures de métaux de transition comme le fluorure de fer (III) (FeF_3) [36] ou les fluorures de cobalt (II/III) (CoF_2/CoF_3) [37]. D'autres milieux exfoliants ont été élaborés avec des agents non fluorés, tels que des composés alcalins [28, 38–40] qui permettent d'obtenir uniquement des groupements terminaux oxygénés. Il existe aussi des milieux exfoliants à base d'iode [41].

D'autres méthodes, notamment les exfoliations par voie électrochimique [38, 40, 42], voie hydrothermale [28, 43], avec des sels fondus tels que KF, NaF et LiF [44], des sels fondus présentant des propriétés acides de Lewis tels que $CuCl_2$ [45] ou des liquides ioniques [46] ont également été utilisées.

Par ailleurs, des procédés différents ont aussi permis de synthétiser des MXènes comme par dépôt chimique en phase vapeur (CVD, de l'anglais « chemical vapor deposition ») [47], par irradiation aux UV [48] et par réduction thermique [49].

Par exemple, pour le MXène $Ti_3C_2T_x$ de nombreuses méthodes de synthèse sont possibles à partir de la phase MAX Ti_3AlC_2 comme reporté dans le Tableau.I. 1.

Tableau.I. 1 : Récapitulatif des méthodes de synthèse possibles du MXène $Ti_3C_2T_x$.

Méthode de synthèse	Milieu exfoliant	Condition d'exfoliation	Groupements terminaux	Référence
HF	HF 50%	2 h à température ambiante	-OH, -O, -F	[50]
HF in situ	LiF 12 mol.L ⁻¹ HCl 9 mol.L ⁻¹	24 h à température ambiante	-OH, -O, -F	[51]
Milieu alcalin	NaOH 27,5 mol.L ⁻¹	12 h à 270 °C	-OH, -O	[28]
Électrochimie	NH ₄ Cl 1 mol.L ⁻¹ TMAOH 0,2 mol.L ⁻¹	5 V pendant 5 h	-OH, -O, -Cl	[38]
Sels fondus	ZnCl ₂	5 h à 550 °C sous Ar	-O, -Cl	[30]
Autre	I ₂	100 °C	-OH, -O, -I	[41]

Parmi toutes ces voies, l'exfoliation par voie acide est la plus intéressante car elle conduit généralement à de meilleurs rendements, réduit l'oxydation et le coût global du procédé.

b) Exfoliation en milieu acide

La toute première exfoliation a été mise en œuvre en 2011 par Naguib *et al.* [50]. La phase MAX, Ti_3AlC_2 est alors immergée dans une solution aqueuse de HF à 50%. Cette exfoliation de l'aluminium permet, par la suite, d'obtenir des carbures de titane bi-dimensionnels comme montré sur la Figure.I. 5. Cette étape permet de passer d'un matériau tri-dimensionnel à un matériau bi-dimensionnel dont les feuillets seront liés par des liaisons de type hydrogène et Van der Waals.

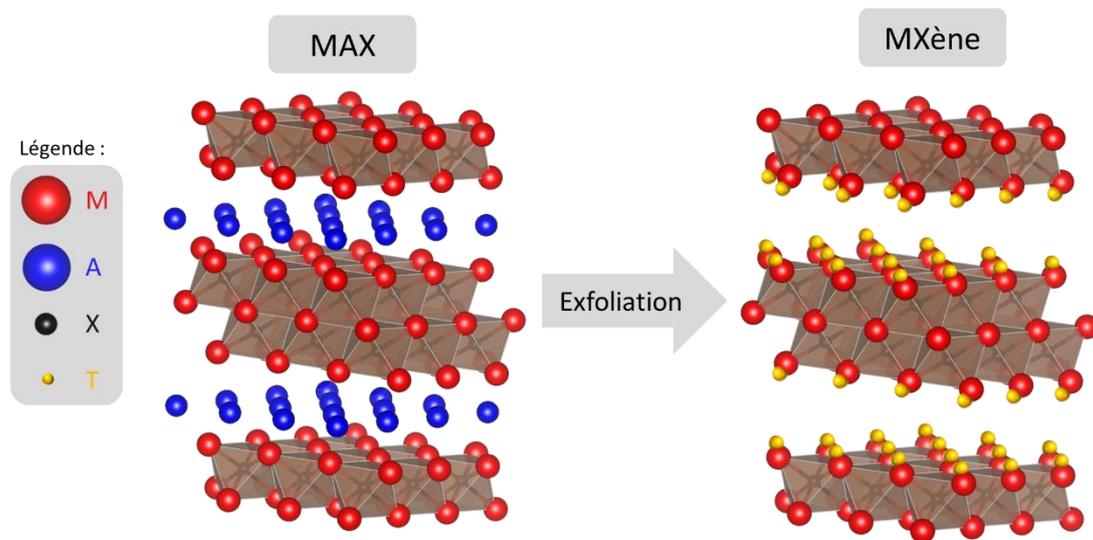
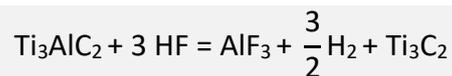
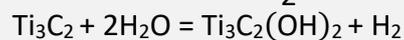


Figure.I. 5 : Synthèse de MXène à partir de la phase MAX (312). Adaptée de la référence [52].

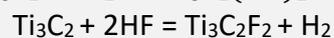
Cette synthèse peut être résumée par les équations suivantes en prenant comme phase MAX initiale Ti_3AlC_2 [53].



Équation.I. 1



Équation.I. 2



Équation.I. 3

Du fluorure d'aluminium (AlF_3) se forme au cours de l'exfoliation (cf. Équation.I. 1). La solubilité de ce composé est relativement élevée pour permettre son élimination lors des étapes de lavage. Cependant, dans certains cas, il peut rester piéger entre les feuillets de MXène. Son élimination ainsi que sa cristallisation vont dépendre de plusieurs paramètres issus du traitement d'exfoliation (la durée, la température et le ratio massique phase MAX/F) [54]. Les équations (cf. Équation.I. 2 et Équation.I. 3) indiquent que la surface des feuillets de MXène est passivé par différents groupements terminaux oxygénés (-OH ou -O) et fluorés (-F) [55, 56].

Cependant, pour maîtriser la synthèse et les propriétés du MXène obtenu, de nombreux paramètres sont à prendre en compte tels que le ratio massique entre la phase MAX et l'agent exfoliant, la concentration du milieu exfoliant, la durée de réaction, la température ou bien encore la granulométrie de la phase MAX employée en tant que précurseur.

Tous ces paramètres sont à ajuster pour avoir des rendements significatifs dans la conversion de la phase MAX en MXène. Les conditions d'exfoliation varient largement d'un type de phase MAX à un autre du fait de la variation de l'énergie de la 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 0,98 eV (électronvolts) et 1,21 eV [57]. Cette différence peut expliquer que l'exfoliation des atomes d'Al au sein de la phase Nb_2AlC [58] demande une durée de traitement plus longue ainsi qu'une concentration en HF plus élevée que l'exfoliation des atomes d'Al dans la phase Ti_2AlC [59].

ii. Structure

Les MXènes sont des matériaux bi-dimensionnels dont la structure dérive de celle de la phase MAX initiale. Les atomes métalliques sont disposés dans une structure compacte où les atomes de carbone et/ou d'azote remplissent les sites octaédriques formés par les atomes métalliques. Ce cristal a une structure hexagonale ainsi que le même groupe d'espace que la phase MAX initiale comme illustré sur la Figure.I. 6. Cette structure est analogue au graphène qui est aussi un matériau à deux dimensions [60].

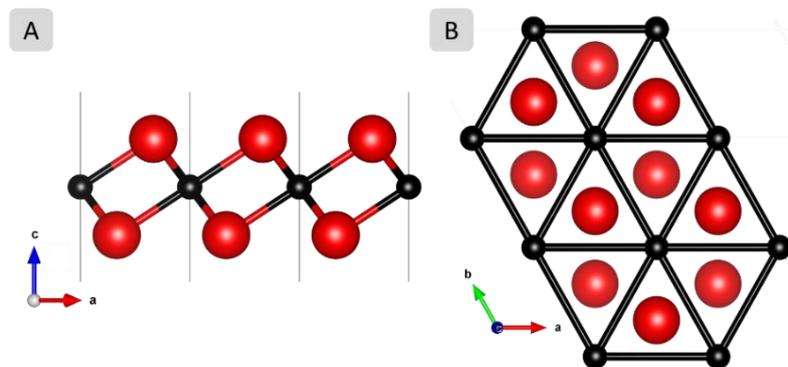


Figure.I. 6 : Représentations de la structure cristalline du MXène vue de côté (A) et vue de dessus (B) avec les éléments M (en rouge) et X (en noir). Adaptée de la référence [61].

La différence structurale entre la phase MAX initiale et le MXène s'observe sur les diffractogrammes. En effet, un décalage des pics liés aux plans (001) [55] vers les bas angles est observé (cf. Figure.I. 7) puisque ce phénomène est associé à l'extension de la distance entre les feuillet de MXène qui entraîne une augmentation du paramètre de maille c, lors de l'exfoliation.

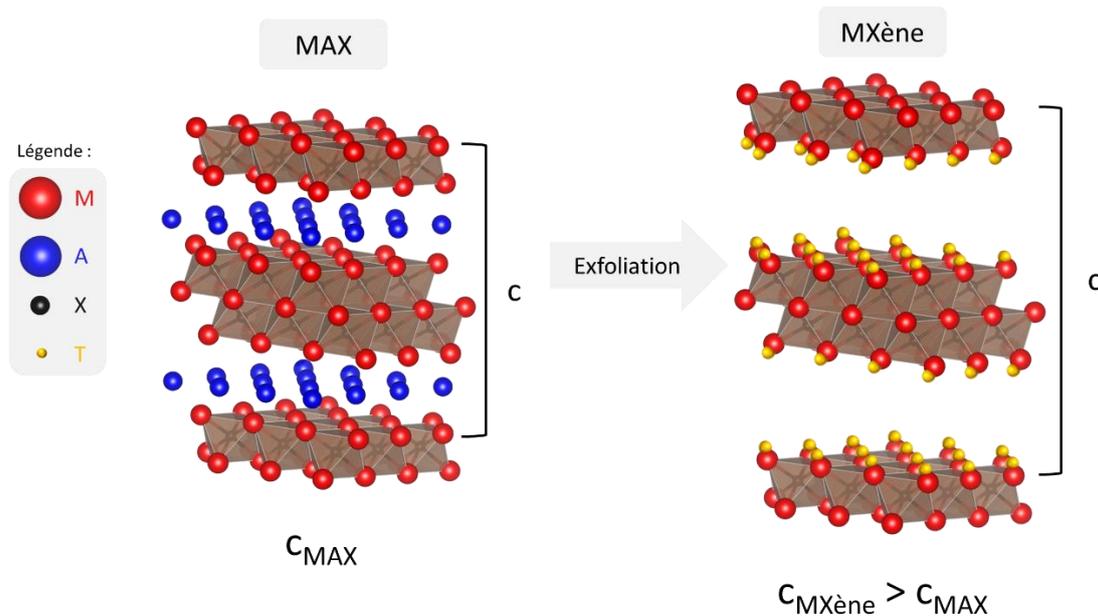


Figure.1. 7 : Représentation de l'augmentation du paramètre de maille c après exfoliation de la phase MAX. Adaptée de la référence [62].

En effet, lors de l'exfoliation, la couche d'élément A de la phase MAX est remplacée par des groupements terminaux, entraînant une augmentation du paramètre de maille. De plus, des cations et des molécules d'eau peuvent parfois aussi être insérés entre les feuillets, en fonction du milieu exfoliant utilisé, ce qui augmente aussi le paramètre de maille c . En effet, l'eau et les cations, qui sont stabilisés par la charge négative des groupements de surface, peuvent s'intercaler entre les feuillets de MXènes.

La structure en feuillets induit la présence de pics intenses ($00l$) sur le diffractogrammes à l'image de ce qui est observé pour les matériaux argileux [63]. Ghidiu *et al.* [64] ont montré une extension de structure discontinue avec l'augmentation du taux d'humidité relative quand un milieu exfoliant composé d'HF et de LiCl est utilisé. Pour les auteurs, cette expansion est due à l'intercalation d'une ou de deux couches de molécules d'eau stabilisées par les cations de lithium. Cependant, cette description simplifiée ne prend pas en compte la coexistence d'états d'hydratation différents au sein du même cristal. C'est ainsi que Célérier *et al.* [65] ont mis en évidence le phénomène d'interstratification, c'est-à-dire l'hétérogénéité d'hydratation au sein de la structure des MXènes. Ce phénomène a été démontré en modélisant les diffractogrammes du MXène $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ enregistrés en fonction du taux d'humidité. La transition des états d'hydratation s'est faite progressivement en incluant des structures interstratifiées. Cette étude permet de mieux appréhender les diffractogrammes des MXènes.

En effet, elle fournit des informations indispensables pour la caractérisation de ces matériaux et pour la prédiction de leurs propriétés, la présence de cations et/ou de molécules d'eau entre les feuillets.

iii. MXènes synthétisés depuis 2011

Depuis 2011, plus d'une trentaine de MXène ont été synthétisés (cf. Tableau.I. 2) [56, 66]. De 2011 à 2014, la première génération de MXène fut obtenue par exfoliation de la couche d'aluminium de phases MAX ne comportant qu'un seul métal. Dès 2014, de nouveaux MXènes sont développés à partir de phase MAX contenant deux métaux de transitions tels que $\text{Cr}_2\text{TiAlC}_2$ et $\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$. En 2019, des MXènes sont synthétisés à base de phases MAX de type M_5AX_4 . Des nitrures ont aussi été synthétisés même si les couches d'atomes d'azote ont tendance à se dissoudre en milieu acide [66]. Enfin, certains MXènes sont issus de phases qui s'apparentent aux phases MAX telles que $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$, $\text{Zr}_3\text{Al}_3\text{C}_5$ ou encore $\text{Hf}_3\text{Al}_3\text{C}_5$ afin d'obtenir Mo_2CT_x [67], $\text{Zr}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [68] ou $\text{Hf}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [69]. Les phases MAB où l'élément X des phases MAX est remplacé par le bore sont de plus en plus étudiées afin de former des borures de métal de transition, appelés MBènes. En 2018, le premier MBène CrBT_x a été synthétisé.

Tableau.I. 2 : MXènes synthétisés de 2011 à 2021.

Année	MXène	Référence
2011	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	[50]
2012	Ti_2CT_x , $\text{Ta}_4\text{C}_3\text{T}_x$, $\text{Ti}_3(\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5})_2\text{T}_x$, $(\text{Ti}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_2\text{CT}_x$, $(\text{V}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_3\text{C}_2\text{T}_x$	[59]
2013	V_2CT_x , Nb_2CT_x	[58]
2014	$\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$, $(\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2\text{CT}_x$, $(\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,5})_3\text{C}_2\text{T}_x$, $(\text{Nb}_{0,5}\text{V}_{0,5})_4\text{C}_3\text{T}_x$	[70, 71]
2015	Mo_2CT_x , $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$, $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$, $\text{Cr}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$, WCT_x , TaCT_x	[67, 72–74]
2016	$\text{Zr}_3\text{C}_2\text{T}_x$, $\text{Ti}_4\text{N}_3\text{T}_x$, $(\text{Nb}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})_4\text{C}_3\text{T}_x$, $(\text{Nb}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})_4\text{C}_3\text{T}_x$	[68, 75–77]
2017	Ti_2NT_x , V_2NT_x , Mo_2NT_x , MoNT_x , W_2NT_x , $\text{Hf}_3\text{C}_2\text{T}_x$, $\text{Mo}_{1,33}\text{CT}_x$, $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{T}_x$	[69, 78, 79, 80–82]
2018	$\text{V}_4\text{C}_3\text{T}_x$, $\text{W}_{1,33}\text{CT}_x$, $\text{Nb}_{1,33}\text{CT}_x$, $(\text{Mo}_{0,66}\text{Y}_{0,33})_2\text{CT}_x$, CrBT_x	[81, 83–86]
2019	$\text{V}_{2-\delta}\text{CT}_x$, Cr_2CT_x , $(\text{Mo}_{0,8}\text{V}_{0,2})_5\text{C}_4\text{T}_x$	[87–89]
2020	$(\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y)_2\text{CT}_x$, $(\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y)_2\text{CT}_x$, $(\text{V}_{1-y}\text{Nb}_y)_2\text{CT}_x$, $(\text{Mo}_z\text{V}_{1-z})_4\text{C}_3\text{T}_x$	[90–92]
2021	$\text{Ti}_2(\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5})\text{T}_x$, $(\text{Ti}_{0,62}\text{Ta}_{0,38})_3\text{C}_2\text{T}_x$, $(\text{Ti}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})_4\text{C}_3\text{T}_x$, $\text{TiVNbMoC}_3\text{T}_x$, $\text{TiVCrMoC}_3\text{T}_x$	[93–96]

b. Les stratégies d'intercalation et de délamination des MXènes multifeuillets

L'exfoliation et la délamination sont deux termes différents. En effet, l'exfoliation de la couche d'élément A de la phase MAX permet de former un MXène qui n'est pas délaminé puisqu'il se trouve sous la forme de multifeuillets empilés constituant une sorte de « grain ». C'est pourquoi, une étape de délamination, succédant à l'exfoliation, est parfois utilisée pour séparer les feuillets. Ces feuillets de MXènes possèdent des caractéristiques différentes de celles des MXènes multifeuillets empilés (la surface spécifique en particulier).

Il est aussi important de noter que la délamination des feuillets peut être utilisée pour séparer le MXène formé de la phase MAX n'ayant pas réagi. En effet, les MXènes délaminés se mettant facilement en suspension, une étape de centrifugation permet alors de les séparer facilement de la phase MAX qui sédimente très rapidement.

Pour cela, différentes techniques peuvent être mises en place telles que l'utilisation d'ultrasons. Cette méthode permet la séparation partielle des feuillets, cependant, la quantité de MXène délaminé est relativement faible ce qui ne peut pas être viable industriellement [97]. De plus, les feuillets larges avec peu de défauts structuraux restent compliqués à obtenir avec cette technique. Pour rompre les liaisons de type hydrogène et/ou Van der Waals qui lient les feuillets entre eux, l'intercalation de cations ou de molécules organiques est alors une option très intéressante pour séparer les feuillets sans les endommager. Cette technique va permettre d'affaiblir les interactions entre les feuillets et d'augmenter l'espacement interfoliaire.

i. Intercalation inorganique

La méthode d'exfoliation/délamination par LiF/HCl est connue pour être la plus simple à mettre en œuvre pour l'obtention de feuillets de MXène séparés. En effet, en plus de permettre l'exfoliation de la couche d'élément A permettant l'obtention du MXène à partir de la phase MAX initiale, les cations lithium s'intercalent entre les feuillets de MXène. Ces derniers permettent de stabiliser des couches de molécules d'eau entre les feuillets affaiblissant les interactions entre les feuillets par augmentation du paramètre de maille ce qui favorise la délamination.

En 2014, Ghidui *et al.* [35] utilisent ce milieu exfoliant avec LiF et HCl à 6 mol.L⁻¹. Le MXène synthétisé possède un comportement argileux ce qui facilite l'obtention d'une solution colloïdale. Par simple filtration, la formation d'un film est alors obtenue comme illustré sur la Figure.I. 8. De plus, cette méthode de synthèse a été optimisée en modifiant le rapport lithium/phase MAX, la concentration de HCl ainsi que la durée et la température de réaction. Cela a permis d'obtenir des MXènes avec des feuillets plus larges se délaminant spontanément pendant les étapes de lavage par centrifugation. Cette méthode est appelée méthode MILD (de l'anglais, « minimally intensive layer delamination ») [51].

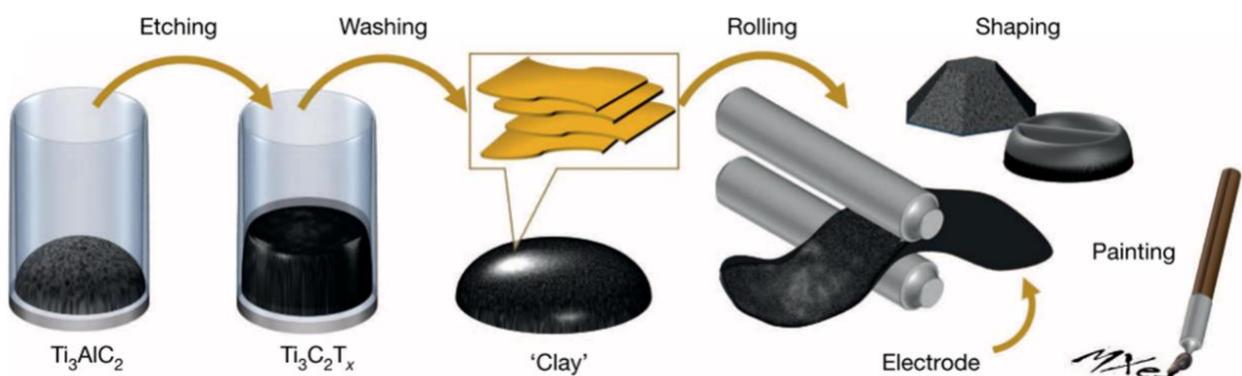


Figure.I. 8 : La phase MAX est exfoliée par la solution LiF/HCl (étape : « Etching »), puis lavée pour éliminer les produits de réaction et augmenter le pH jusqu'à 7 (étape : « Washing »). Le sédiment résultant se comporte comme une argile (« Clay ») ; il peut être mis en forme (étape : « Rolling, Shaping and Painting ») [35]

À ce jour, seule la méthode LiF/HCl est utilisée pour obtenir simplement et rapidement des feuillets séparés et ainsi faciliter la mise en forme de film de MXène ce qui est très intéressant pour des applications industrielles.

ii. Intercalation organique

A contrario, la synthèse de MXène par voie HF ne permet que l'exfoliation de la couche d'élément A. En effet, pour délaminer les feuillets, il est nécessaire que des cations [64] ou molécules organiques soient intercalés entre les feuillets. Or dans ce milieu, aucune espèce n'est présente pour jouer ce rôle. C'est pour cela qu'il faut une étape d'insertion d'espèce organique entre les feuillets.

Il existe différents intercalants tels que l'éthanol [98], l'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH) [99], l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) [100], le N,N-diméthylformamide (DMF) [101], le diméthylsulfoxyde (DMSO) [101] et l'urée [101], qui s'intercalent entre les feuillets de MXène permettant ainsi d'augmenter le paramètre de maille. Puis, lorsque l'échantillon est soumis à des ultrasons de faible énergie sur une courte durée, une solution colloïdale stable peut être obtenue indiquant la formation de feuillets délaminés [102]. Quelques exemples d'études ont montré que l'utilisation de molécules organiques a permis d'augmenter considérablement le paramètre de maille.

Notamment, Masthalir *et al.* [101] en utilisant le DMSO comme intercalant, le paramètre de maille a presque doublé passant de 19,5 Å à 35,0 Å pour le MXène $Ti_3C_2T_x$. Grâce à cette technique d'intercalation et en utilisant une autre intercalant, TBAOH, de nombreux MXènes ont pu être ainsi délaminés comme V_2CT_x , Mo_2CT_x et Ti_3CNT_x [51, 99].

c. La stabilité et le stockage des MXènes

Les MXènes sont très sensibles à l'oxydation dans des environnements humides ou sous air ce qui impacte fortement leurs propriétés intrinsèques et limite ainsi leur utilisation dans un certain nombre d'applications nécessitant l'emploi d'un milieu oxydant. C'est pourquoi leur stabilité chimique est une grande préoccupation.

Il a été mis en évidence que l'oxydation des MXènes débute sur les bords de feuillet puisque les atomes M de bord dans la structure $M_{n+1}X_nT_x$ sont instables étant sous-coordonnés ce qui facilite la nucléation des particules d'oxyde du métal de transition par interaction avec les molécules d'oxygène et/ou d'eau [103, 104]. Le rôle de ces molécules dans le processus d'oxydation des feuillets de MXène a été établi par Huang *et al.* [105]. Cette oxydation s'étend alors sur la surface au fil du temps [103, 104]. Cela nuit à certaines propriétés telles que la conductivité électronique [106] ou la capacité à se mettre en suspension dans l'eau. Pour éviter ou ralentir cette oxydation, des moyens ont été développés tels que l'ajout d'additifs [107, 108]. Il est aussi possible de ralentir cette oxydation par les conditions de stockage sous atmosphère inerte sec ou à basse température [109, 110].

Par exemple, l'étude de Zhang *et al.* [109] a permis de mettre en évidence l'influence de l'atmosphère et de la température sur le processus d'oxydation des MXènes.

Cette étude a montré que le MXène $Ti_3C_2T_x$ a une meilleure stabilité dans un environnement inerte (argon) et à basse température que sous air à température ambiante. En effet, une solution colloïdale de $Ti_3C_2T_x$ a été réalisée et placée dans différentes conditions de stockage. Les résultats ont révélé que l'oxydation s'est rapidement produite pour le $Ti_3C_2T_x$ stocké sous air à température ambiante. Alors que les propriétés du MXène ont pu être bien préservées, même après un stockage de 24 jours sous atmosphère d'argon à basse température.

Il existe aussi d'autres moyens de ralentir la cinétique d'oxydation des MXènes par exemple en lyophilisant ou congelant une solution colloïdale aqueuse de $Ti_3C_2T_x$ [111].

d. Propriétés et applications

Les MXènes ont de nombreuses propriétés telles qu'une conductivité électronique élevée et des propriétés hydrophiles [33, 112]. De plus, les nombreuses compositions possibles des MXènes, que ce soit à cœur en changeant la nature des éléments M et X de la phase MAX ou en surface en jouant sur la fonctionnalisation de surface selon le milieu exfoliant, offrent de nouvelles propriétés. Cette richesse chimique est intéressante pour ajuster les propriétés des MXènes et s'adapter aux contraintes liées aux applications visées.

Quelques propriétés des MXènes :

Propriétés électroniques : Elles sont très dépendantes de la nature chimique des éléments M et X qui constituent le MXène. En effet, ces propriétés de conduction électronique varient entre celles d'un métal et celles d'un semi-conducteur. Le MXène $Ti_3C_2T_x$ est connu pour avoir un comportement métallique tandis que les MXènes contenant du molybdène ont des propriétés électroniques plus proches de celles des semi-conducteurs [113–115]. Concernant les atomes X, les nitrures de titane ont des propriétés métalliques plus importantes que les carbures de titane en raison de la présence d'un électron supplémentaire dans l'atome d'azote par rapport à l'atome de carbone ce qui implique une densité d'états électroniques au niveau de Fermi plus importante [116]. La nature des groupements terminaux a aussi un impact sur les propriétés électroniques. En effet, la présence uniquement de groupements terminaux -F ou -OH implique la formation de matériaux présentant un caractère semi-conducteur [27].

Néanmoins, ces études sont basées sur des approches théoriques en modélisant une surface de MXène ne présentant qu'une seule nature chimique de groupements terminaux ce qui est rarement observé dans des études expérimentales.

Propriétés mécaniques : Zha *et al.* [113] ont réalisé une étude théorique afin de déterminer l'impact de la nature des groupements terminaux sur la résistance mécanique des MXènes. Par exemple, le MXène Hf_2CO_2 a une résistance mécanique de 488,5 GPa alors que pour Hf_2CF_2 et $\text{Hf}_2\text{C}(\text{OH})_2$ les valeurs sont de 277,1 GPa et 247,8 GPa, respectivement. Ces valeurs indiquent donc un effet de la fonctionnalisation de surface des MXènes sur les propriétés mécaniques.

Propriétés catalytiques : Un MXène (Ti_2CO_2) avec seulement des groupements terminaux de type -O présenterait une stabilité et une énergie d'adsorption proche de 0 eV pour l'atome d'hydrogène, c'est-à-dire équivalente à celle observée sur une surface en platine, d'après des études théoriques [117]. Ce type de MXène aurait alors des performances électrocatalytiques intéressantes vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu acide.

Propriétés de capacité : Les MXènes délaminés ont un fort intérêt puisque la surface exposée est très élevée ce qui est un avantage pour le stockage de l'énergie [35]. Cependant, cette capacité peut fortement varier selon les natures chimiques de l'élément M du MXène [58] et des groupements terminaux en surface du MXène [118–120]

Les propriétés citées précédemment permettent d'utiliser les MXènes dans de nombreuses applications diverses et variées telles que :

- Blindage électromagnétique [121, 122]
- Électronique [123–125]
- Nanomédecine [126, 127]
- Gestion des déchets nucléaires [128– 130]
- Biocapteurs [131–133]
- Dessalement de l'eau [134, 135]
- Catalyse [136, 137]
- Photocatalyse [138–140]
- Supercondensateurs [141, 142]
- Accumulateurs [143, 144]
- Stockage d'hydrogène [145, 146]

De plus en plus d'études s'intéressent à la formation de composite en combinant les MXènes avec des oxydes ou des métaux. En effet, les MXènes peuvent servir de co-catalyseur [147, 148] mais aussi être utilisés afin d'augmenter la conductivité électronique de d'autres matériaux [149, 150]. Les MXènes et les matériaux à base de MXène sont très étudiés et intéressants pour des applications en électrocatalyse. En effet, ils montrent des performances électrochimiques élevées pour la réaction de dégagement d'hydrogène qui est mise en jeu dans les électrolyseurs. La suite de ce chapitre va se concentrer sur l'électrolyse de l'eau, les réactions électrochimiques qui la constitue ainsi que les matériaux électroactifs à base de MXène.

III. Applications des MXènes à l'électrocatalyse des réactions de dégagement d'hydrogène et d'oxygène.

L'électrocatalyse résulte de l'effet conjoint du potentiel d'électrode et des propriétés catalytiques du matériau, ce qui permet d'abaisser l'énergie d'activation des réactions électrochimiques. Dans le processus d'électrolyse de l'eau, les réactions de dégagement d'hydrogène (HER, de l'anglais « hydrogen evolution reaction ») et d'oxygène (OER, de l'anglais « oxygen evolution reaction ») sont impliquées. Afin de développer des catalyseurs performants, il faut connaître les mécanismes réactionnels mis en jeu ainsi que la nature des sites actifs à mettre en œuvre.

a. L'électrolyse de l'eau

Il existe deux paramètres importants qui vont conditionner la nature de la technologie d'électrolyse mise en jeu : la température et le pH. Un classement de ces technologies a été réalisé en trois catégories : les procédés à basses températures (< 150 °C), les procédés à moyennes températures (compris entre 200 °C et 600 °C) et les procédés à hautes températures (> 600 °C) [151]. Pour les procédés fonctionnant à basses températures, deux milieux sont exploités, le milieu alcalin (pH ≈ 14) et le milieu acide (pH ≈ 0). [151]

i. En milieu acide

C'est à la fin des années 60 que cette technologie s'est développée et a été commercialisée en utilisant un électrolyte solide polymère échangeur de protons, le plus connu est le Nafion®. Les deux électrodes constituées par la couche catalytique sont compressées sur l'électrolyte solide. Cet empilement est ensuite immergé dans de l'eau pure. Les catalyseurs employés sont des métaux nobles à la fois côté cathode (platine) et côté anode (oxyde de ruthénium et/ou iridium) où se produisent respectivement les réactions de dégagement d'hydrogène et d'oxygène. Cette technologie permet d'atteindre des densités de courant de 1 à 2 A.cm⁻² pour une tension de cellule inférieure à 1,8 V et a une durée de vie supérieure à 25 000 heures. Néanmoins, elle est très coûteuse en raison de l'emploi de métaux nobles. Par ailleurs, leur faible abondance imite le potentielité d'exploitation de la technologie à grande échelle [151, 152].

ii. En milieu alcalin

L'électrolyse de l'eau en milieu alcalin est la plus ancienne technologie. Cependant, ces systèmes fonctionnent avec des électrolytes liquides concentrés et des séparateurs en amiante. L'empreinte environnementale du système est donc élevée. De par son architecture, ces systèmes ne permettent pas d'atteindre des densités de courant élevées. Ces dernières années, le développement des membranes échangeuses d'anions a permis le développement d'un nouveau système : l'électrolyseur à membrane échangeuse d'anions [151][153] (cf. Figure.I. 9).

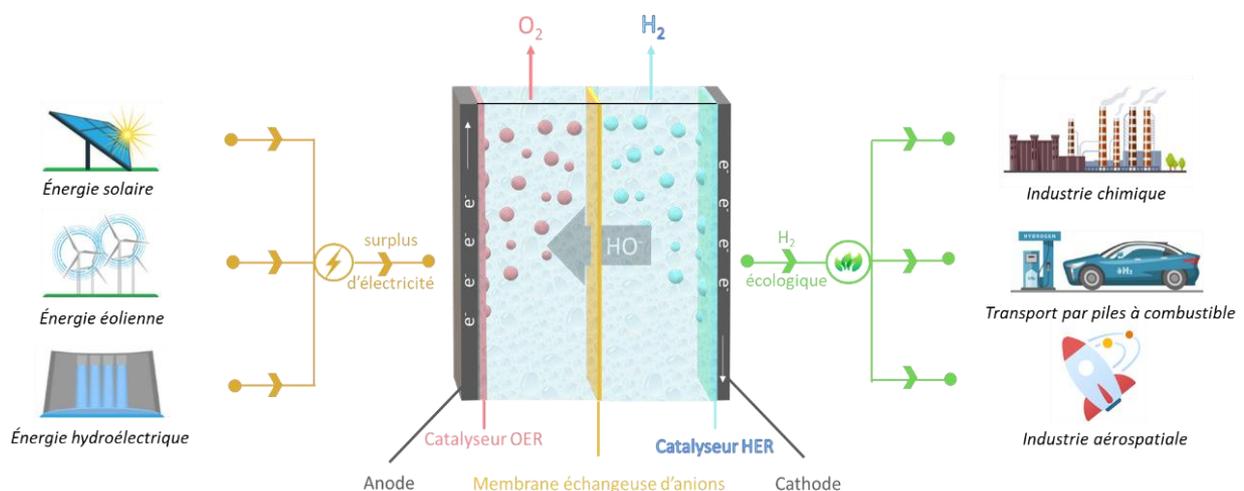


Figure.I. 9 : Schéma d'un système d'électrolyse d'eau en milieu alcalin avec les applications envisageables. Adaptée de la référence [154].

Ce dernier système permet d'envisager d'atteindre des densités de courant supérieures à $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une tension de cellule inférieure à 2 V , ce qui est tout à fait concurrentiel des performances obtenues avec un électrolyseur à membrane échangeuse de protons. Par ailleurs, contrairement à cette dernière technologie, le système alcalin permet l'emploi de catalyseurs à base de métaux de transition 3d, thermodynamiquement stables dans les conditions de fonctionnement imposées. Depuis ces dernières années, une course effrénée se déroule alors pour permettre le développement de matériaux catalytiques efficaces en employant des méthodes de synthèses les moins énergivores possibles.

Dans ce manuscrit, l'objectif est de développer des matériaux à base de MXène pour catalyser les réactions mises en jeu au sein de ce système. Les mécanismes réactionnels mis en jeu ainsi que l'origine de la limitation de la cinétique des deux réactions seront détaillées dans la suite de cette partie bibliographique.

Ces limitations cinétiques se manifestent sous la forme de surtension aux électrodes comme montré sur la Figure.I. 10 et l'Équation.I. 4. Ces surtensions sont les plus élevées au niveau de la réaction de dégagement d'oxygène (cf. Figure.I. 10 - courbe rouge) qui est donc la réaction limitant les performances électriques des électrolyseurs actuels.

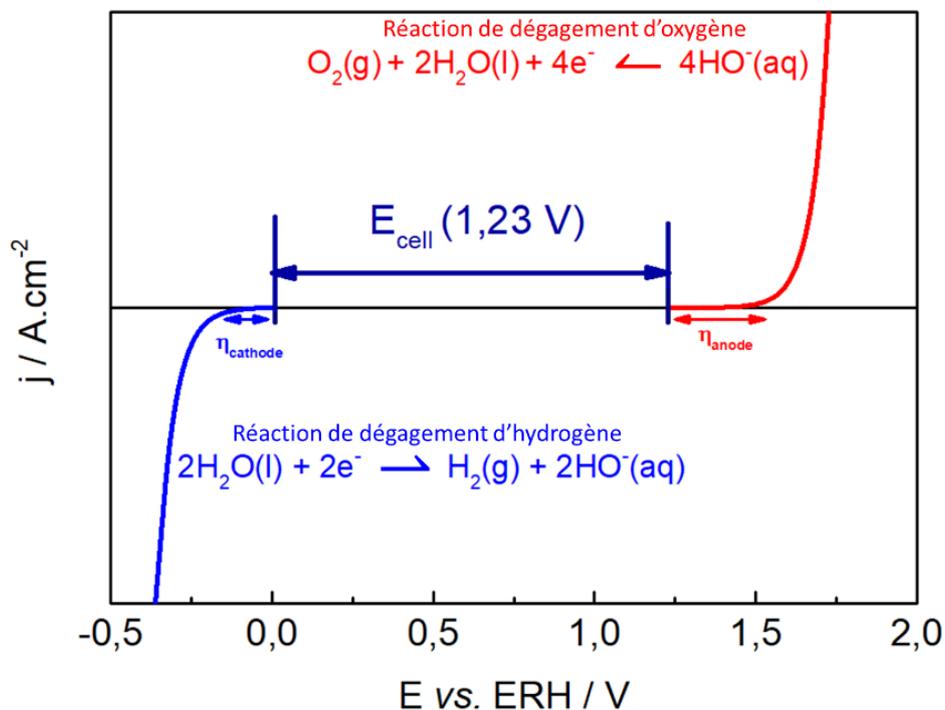


Figure.I. 10 : Courbes de polarisation des réactions de dégagement d'hydrogène (en bleu) et d'oxygène (en rouge) en milieu alcalin.

$$\eta = E - E_{eq}$$

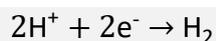
Avec :

- η : surtension en V
- E : potentiel d'électrode (V vs. ERH (électrode réversible à hydrogène))
- E_{eq} : potentiel d'équilibre du couple rédox O_2/OH^- (V vs. ERH)

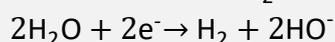
Équation.I. 4

b. La réaction de dégagement d'hydrogène

L'étude du mécanisme de cette réaction à la surface de différents métaux a notamment permis d'établir les bases de l'électrocatalyse moderne [155]. La réaction de dégagement d'hydrogène est décrite par l'Équation.I. 5 en milieu acide et l'Équation.I. 6 en milieu alcalin.



Équation.I. 5



Équation.I. 6

Le mécanisme réactionnel peut être décrit par trois étapes élémentaires que sont les étapes de Volmer, Tafel et Heyrovsky.

L'étape de Volmer permet tout d'abord la formation d'un intermédiaire $-H_{ad}$ à la surface du matériau catalytique. Cette étape est réalisée par adsorption d'un proton en milieu acide (cf. Tableau.I. 3 - Équation.I. 5) ou par adsorption dissociative d'une molécule d'eau en milieu alcalin (cf. Tableau.I. 4 - Équation.I. 10). Les mécanismes mis en jeu étant différents, il est bien évident que les caractéristiques que doivent posséder les sites actifs diffèrent en milieu acide et en milieu alcalin. Dans ce dernier, la surface catalytique doit posséder une capacité à dissocier la molécule d'eau et doit également favoriser la désorption de l'intermédiaire $-OH_{ad}$ formé. Lorsque cette étape est cinétiquement limitante dans le processus, la pente de Tafel est de l'ordre de 120 mV/dec [156].

Cette étape est suivie par l'étape de Tafel ou l'étape d'Heyrovsky. Dans le premier cas, il y a recombinaison de deux intermédiaires $-H_{ad}$ pour former une molécule de dihydrogène (cf. Tableau.I. 3 - Équation.I. 8 et Tableau.I. 4 - Équation.I. 10). Lorsque cette étape est cinétiquement limitante, une pente de Tafel de l'ordre de 30 mV/dec peut être mesurée. Si au contraire la formation de la molécule de H_2 nécessite l'adsorption d'un second proton (en milieu acide - cf. Tableau.I. 3 - Équation.I. 9) ou d'une seconde molécule d'eau (en milieu alcalin - cf. Tableau.I. 4 - Équation.I. 12), l'étape mise en jeu est celle d'Heyrovsky. Lorsque ce processus est cinétiquement limitant la pente de Tafel mesuré est de l'ordre de 40 mV/dec.

Ces différentes étapes sont représentées dans le Tableau.I. 3 en milieu acide et le Tableau.I. 4 en milieu alcalin.

Tableau.I. 3 : Étapes élémentaires (Volmer, Tafel et Heyrovsky) de la réaction HER en milieu acide. * représente le site actif.

Étapes	En milieu acide	
Volmer	$* + H^+ + e^- = * - H_{ad}$	Équation.I. 7
Tafel	$2 * - H_{ad} = H_2 + 2 *$	Équation.I. 8
Heyrovsky	$* - H_{ad} + H^+ + * + e^- = H_2 + *$	Équation.I. 9

Tableau.I. 4 : Étapes élémentaires (Volmer, Tafel et Heyrovsky) de la réaction HER en milieu alcalin. * représente le site actif.

Étapes	En milieu alcalin	
Volmer	$H_2O + e^- + * = * - H_{ad} + HO^-$	Équation.I. 10
Tafel	$2 * - H_{ad} = H_2 + 2 *$	Équation.I. 11
Heyrovsky	$* - H_{ad} + H_2O + * + e^- = H_2 + HO^- + *$	Équation.I. 12

Les performances catalytiques de nombreux matériaux et en particulier des métaux nobles sont meilleures en milieu acide. La réactivité des métaux nobles (Pt, Pd, Ir, Rh) en milieu alcalin est abaissée d'au moins deux ordres de grandeur par rapport au milieu acide [157]. D'après de récentes publications de Strmcnik *et al.* [158, 159], de nombreux facteurs impacteraient la cinétique de réaction en milieu alcalin. Ces facteurs seraient l'énergie d'adsorption de l'hydrogène, la nature de la source de protons (en milieu acide : ion oxonium ; milieu alcalin : molécules d'eau), et les espèces présentes en surface. Ces facteurs doivent être pris en compte pour expliquer et améliorer l'électroactivité des matériaux étudiés en HER.

i. L'électroactivité des MXènes et des composites associés vis-à-vis de l'HER

Pour cette réaction, le matériau de référence est du platine nanostructuré supporté sur un matériau carboné possédant une grande surface spécifique. Récemment, les MXènes ont montré des activités intéressantes vis-à-vis de l'HER en tant que catalyseur ou en tant que support de phases actives [56, 160, 161].

a) Catalyse directe de l'HER par des MXènes

Seh *et al.* [162] ont été les premiers à publier une étude théorique sur une série de MXène de type M_2XT_x . Pour prédire les performances vis-à-vis de l'HER de ces matériaux, les auteurs ont utilisé le calcul DFT (de l'anglais, « density functional theory ») en comparant les changements d'énergie avant et après adsorption d'hydrogène à la surface des MXènes [163]. Ils ont alors testé expérimentalement les activités électrochimiques des MXènes Mo_2CT_x et Ti_2CT_x en milieu acide ($0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$). En accord avec les résultats théoriques, le MXène Mo_2CT_x présente une activité vis-à-vis de l'HER bien plus élevée que Ti_2CT_x . Pour délivrer une densité de courant de $-10 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$, un potentiel de -283 mV vs. ERH pour Mo_2CT_x est requis alors qu'un potentiel de -609 mV vs. ERH est nécessaire avec Ti_2CT_x . La performance électrocatalytique de Mo_2CT_x provient de l'existence de sites actifs catalytiques à la surface des feuillets de MXène [164, 165]. Handoko *et al.* [166] ont aussi étudié les MXènes : $Mo_2Ti_2C_3T_x$, $Mo_2TiC_2T_x$, Mo_2CT_x et Ti_2CT_x et mis en évidence que Mo_2CT_x était le catalyseur le plus prometteur parmi ces MXènes avec un potentiel de -189 mV pour atteindre une densité de courant de $-10 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$. Néanmoins, toutes ces études ont été menées en milieu acide ($0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) ne permettant pas de conclure sur leur efficacité en milieu basique.

Cependant, les performances vis-à-vis de la réaction HER des MXènes sont loin d'être satisfaisantes et ils ne peuvent donc pas être concurrentiels des matériaux à base de Pt. Diverses voies d'optimisation de l'activité HER des MXènes peuvent être explorées en ajustant par exemple la nature des groupements terminaux, en créant des défauts structuraux ou en changeant la nature de l'élément X du MXène.

La nature des groupements terminaux joue un rôle important sur l'activité électrochimique des MXènes. La fonctionnalisation du MXène par des groupements -O, -OH et -F a été largement étudiée par des approches théoriques, et les MXènes dont les surfaces sont fonctionnalisées uniquement par des atomes d'oxygène sont théoriquement des catalyseurs idéaux vis-à-vis de l'HER [167]. En effet, Handoko *et al.* [166] ont réalisé une étude sur l'impact de la présence de groupements terminaux -F sur l'activité HER d'un seul type de MXènes $Ti_3C_2T_x$ en faisant varier le ratio de F/Ti via la nature des milieux exfoliants (50% HF, 10% HF et LiF/HCl). Les calculs DFT et les tests électrochimiques ont mis en évidence que l'activité HER en milieu acide ($0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) diminuait quand le taux de groupements terminaux fluorés à la surface du MXène était élevé.

Néanmoins, l'étude expérimentale ne tient pas compte du potentiel impact du milieu électrolytique sur la nature des groupements terminaux et de la nature du milieu exfoliant (variant considérablement d'un MXène à l'autre) sur la microstructure du MXène ce qui, par conséquent, conduit peut-être à une conclusion hâtive sur le fait que les différences d'activité soient seulement dues à la teneur en fluor.

Intikhab *et al.* [168] ont évalué les effets de la stœchiométrie en comparant les MXènes Mo_2CT_x et $\text{Mo}_{1,33}\text{CT}_x$. Cette comparaison a révélé que le Mo_2CT_x possède la meilleure performance électrocatalytique vis-à-vis de l'HER en milieu acide ($0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HClO}_4$). D'après les auteurs, la présence de défaut dans $\text{Mo}_{1,33}\text{CT}_x$ nuit à l'adsorption des intermédiaires réactionnels et par conséquent à la cinétique de la réaction HER. Une autre explication plausible pourrait résider aussi sur le nombre de Mo accessible, plus important dans le cas de Mo_2CT_x . Enfin, bien que les auteurs ne l'aient pas signalé, il ne faut pas exclure des différences majeures sur la microstructure (état de délamination, taille des feuillets), sur la surface active ou sur la nature des groupements terminaux, dans ces deux MXènes, les conditions d'exfoliation étant très différentes.

Des études se sont intéressées au changement de la nature de l'élément X du MXène. Huang *et al.* [169] ont réalisé des calculs théoriques et ont démontré que le carbonitruure Ti_3CNO_2 et son analogue au niobium ont des énergies d'absorption de l'hydrogène proches de 0 eV, ce qui laisse présager que ces matériaux pourraient présenter une activité élevée vis-à-vis de l'HER par rapport à leur équivalent carboné. En 2022, Liang *et al.* [170] confirme l'étude précédente en synthétisant un MXène Ti_3CNT_x délaminé exhibant des performances plus élevées que son homologue $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Ils indiquent que leur matériau est majoritairement recouvert de groupements terminaux oxygénés. Cependant, certaines caractérisations laissent à penser que la surface de ce matériau est oxydée.

Bien qu'aucune étude ne porte sur les MXènes avec $X = \text{B}$ (MBène), Alameda *et al.* [171] ont étudié la phase MAB, MoAlB . En milieu acide ($0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$), avec la phase MAB non exfoliée un potentiel de -400 mV vs. ERH est requise afin d'atteindre une densité de courant de $-10 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$. Le potentiel obtenu, lorsque le monocristal est partiellement exfolié, est de seulement -99 mV vs. ERH à $-10 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$. Cette performance est attribuée principalement à l'augmentation de la surface active lors de l'exfoliation et indique que les MBènes devraient être très prometteurs vis-à-vis de l'HER.

Néanmoins, bien qu' aucune étude de MXène en tant que catalyseur n'a été effectuée en milieu alcalin, ces différentes études mettent bien en évidence que la composition chimique du MXène joue un rôle majeur sur l'activité vis-à-vis de l'HER en milieu acide et, par analogie, il est probable que ce soit le cas en milieu basique. Ces différentes études indiquent que la nature des éléments M et de X ainsi que la nature des groupements terminaux T dans $M_{n+1}X_nT_x$ influent sur les propriétés d'où l'importance de bien contrôler leur nature au moment de la synthèse des MXènes. Néanmoins, les modifications chimiques potentiellement engendrées par le milieu électrolytique ou encore la macrostructure sont souvent ignorées dans ces différentes études ce qui implique de prendre ces différents résultats avec précaution.

b) Composites pour l'HER

Les MXènes seuls ne sont pas des catalyseurs très prometteurs pour l'HER hormis ceux à base de molybdène. Cependant, ces matériaux peuvent être utilisés en tant que support de métaux en milieu acide et en milieu alcalin afin d'obtenir des performances électrocatalytiques supérieures.

En effet, les MXènes sont conducteurs et peuvent donc améliorer le transfert de charge et la cinétique de la réaction HER. Cela a été mis en avant par Yu *et al.* [172] qui ont développé un matériau composé de nanofeuillets d'hydroxyde doubles lamellaires à base de nickel et de fer (NiFe-LDH) couplés à un MXène (Ti_3C_2) déposé sur une mousse de nickel (NF, de l'anglais « nickel foam »). Ce composite a montré à une activité électrochimique de -132 mV vs. ERH à $-10 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ vis-à-vis de l'HER, en milieu alcalin. De même, Benchakar *et al.* [173] ont réalisé un composite en faisant croître un film de disulfure de molybdène (MoS_2) à la surface du MXène (Mo_2CT_x) par une simple sulfuration. Ce composite (MoS_2/Mo_2CT_x) permet d'atteindre une densité de courant de $-10 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ à un potentiel d'électrode de -150 mV vs. ERH. Cette approche topotactique conduisant à une sulfuration partielle de ce MXène est une voie très intéressante pour obtenir un catalyseur sans métal noble très actif en milieu alcalin.

La présence des groupements terminaux en surface des MXènes favorise l'incorporation d'atomes de métal sur le MXène ce qui a été prouvé par Ramalingam *et al.* [174] qui ont conçu une mousse de MXène $Ti_3C_2T_x$ dopée au soufre et à l'azote et ont déposé des nanoparticules de ruthénium à sa surface ($Ru_{SA}-N-S-Ti_3C_2T_x$).

Ce matériau exhibe des performances électrocatalytiques élevées avec un potentiel d'électrode de -76 mV vs. ERH à $-10 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ en milieu acide.

Lors de l'exfoliation, des défauts structuraux sur la couche métallique en surface des feuillets de MXène peuvent être observés. Zhang *et al.* [175] ont utilisé les défauts de molybdène au sein du MXène $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ pour disperser de manière homogène des atomes de platine (1,2% massique) formant le composite, $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x\text{-Pt}_{\text{SA}}$ (SA, de l'anglais « single atoms »). Ce matériau est catalytiquement actif et stable vis-à-vis de l'HER en milieu acide. Il présente un potentiel de -30 mV vs. ERH pour atteindre une densité de courant de $-10 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$, ce qui est plus performant que le matériau commercial (platine, 40% massique, supporté sur carbone) alors que la teneur en platine est bien plus faible. Les auteurs expliquent cette meilleure performance par cette dispersion optimale du platine grâce aux défauts présents dans les feuillets du MXène.

Les matériaux présentés ne sont qu'une infime partie de ce qui est développé avec les MXènes. Cependant, ils mettent en avant l'intérêt d'utiliser les MXènes en tant que support puisqu'ils présentent de nombreux avantages tels que leur conductivité électronique élevée. Ils permettent aussi de stabiliser et de disperser de manière homogène les phases actives ce qui crée des interactions fortes permettant d'améliorer les performances initiales du MXène vis-à-vis de l'HER.

Le Tableau.I. 5 répertorie les matériaux présentés et d'autres matériaux ce qui permet de témoigner des nombreux composites possibles à base de MXène ayant des activités électrocatalytiques élevées vis-à-vis de l'HER. Il est difficile de les comparer puisque les charges catalytiques employées ne sont pas les mêmes. De plus, certains matériaux ont été supportés sur mousse de nickel. L'utilisation d'un support tri-dimensionnel permet d'accroître les performances électrocatalytiques.

Tableau.I. 5 : Récapitulatif des performances électrocatalytiques des MXènes et des composites à base de MXène vis-à-vis de l'HER.

Catalyseur	$E_{@-10mA.cm^{-2}géo}$ (mV vs. ERH)	Charge catalytique ($mg.cm^{-2}géo$)	Électrolyte	Référence
Ti₂CT_x	-609	0,10	0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[162]
Mo₂CT_x	-283			
Ti₂CT_x	-450	1,00	0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[166]
Mo₂Ti₂C₃T_x	-275			
Mo₂TiC₂T_x	-248			
Mo₂CT_x	-189			
Mo_{1,33}CT_x	-422	0,10	0,1 mol.L ⁻¹ HClO ₄	[168]
Mo₂CT_x	-239			
Ti₃CNT_x	-148	0,50	0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[170]
Ti₃C₂T_x	-740			
MoAIB non exfolié	-361	-	0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[171]
MoAIB exfolié	-99			
V₄C₃T_x	-200	0,10	0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[176]
W_{1,33}CT_x	-230	0,10	0,1 mol.L ⁻¹ HClO ₄	[84]
Ru_{SA}-N-S-Ti₃C₂T_x	-76	1,00	0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[174]
Mo₂TiC₂T_x-Pt_{SA}	-30	1,00	0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[175]
MoSe₂/Ti₃C₂	-180	0,28	0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[177]
MoS₂⊥Ti₃C₂	-160	0,70	0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[178]
MoS₂/Mo₂CT_x	-119	0,75	0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[179]
Pt_{3,21}Ni@Ti₃C₂	-19	0,04	0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[180]
CoP/ Ti₃C₂	-102	0,50	0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[181]
MoS₂/Ti₃C₂T_x	-30	0,30	0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[182]
FeNi@Mo₂TiC₂T_x@NF	-165	-	0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄	[183]
NiFe-LDH/Ti₃C₂/NF	-132	0,1	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[172]
Ti₃C₂T_x/Ni₃S₂/NF	-72	4,9	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[184]
MoS₂/Mo₂CT_x	-150	0,35	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[173]
MoSe₂/Ti₃C₂/NF	-95	2,5	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[185]
Co-MoS₂/Mo₂CT_x	-112	0,35	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[186]
Ni_{0,9}Fe_{0,1}PS₃@Ti₃C₂	-196	0,25	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[187]
Ni_{0,9}Co_{0,1}@Nb-Ti₃C₂	-43	0,38	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[188]
NiS₂@V-Ti₃C₂T_x	-179	0,28	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[189]

- : non renseigné / NF : Mousse de nickel

c. La réaction de dégagement d'oxygène

En milieu acide, les oxydes à base d'Ir et de Ru sont les plus actifs vis-à-vis de l'OER. En milieu alcalin, les matériaux les plus employés sont des catalyseurs à base de métaux de transition 3d, stables à des valeurs de pH élevées. Récemment, de nombreux matériaux composites à base de MXène ont été synthétisés et employés en tant que catalyseur pour cette réaction.

Cette réaction comportant plusieurs étapes impliquant des transferts couplés protons-électrons est extrêmement complexe. L'utilisation de catalyseurs permet de réduire substantiellement l'énergie d'activation de la réaction. Cependant, les surtensions associées au processus OER restent élevées. Pour un catalyseur idéal, les surtensions seraient nulles [190], ce qui signifie que ce matériau serait capable d'activer l'OER au voisinage du potentiel d'équilibre du couple O_2/HO^- (1,23 V vs. ERH). Afin de développer un tel catalyseur, il est d'abord nécessaire de comprendre quelle est l'origine théorique des surtensions observées lors de la réaction de dégagement d'oxygène. L'équipe de recherche de J. K. Nørskov a effectué des calculs théoriques en supposant que trois intermédiaires réactionnels oxygénés (-OH, -O et -OOH) sont impliqués dans le processus OER (cf. Figure.I. 11) pour étudier l'origine des surtensions à la surface des matériaux catalytiques [191, 192].

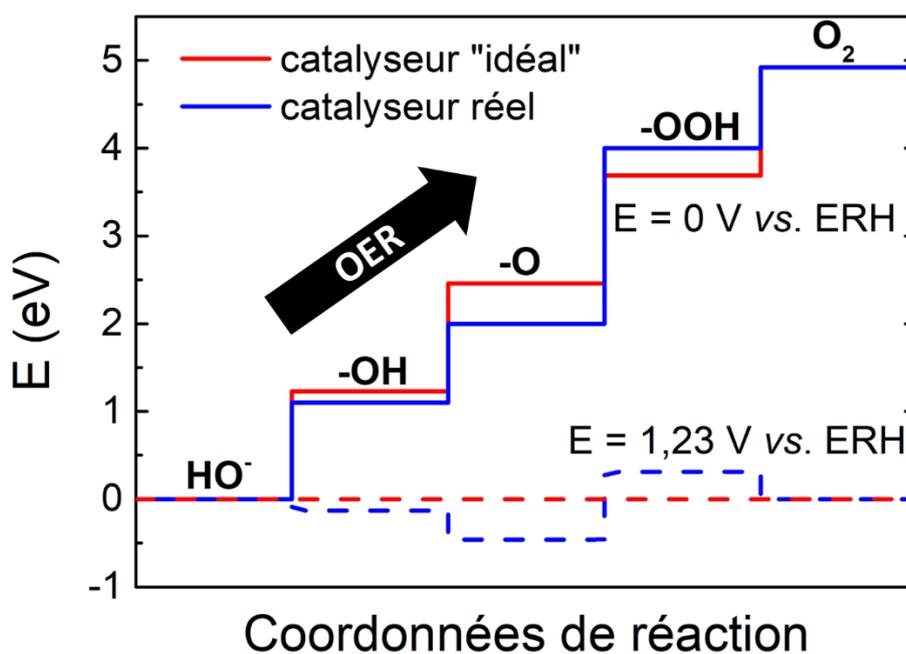


Figure.I. 11 : Diagramme d'énergie libre à potentiel nul (lignes continues) et à 1,23 V vs. ERH (lignes discontinues) pour le catalyseur "idéal" (en rouge) et pour un catalyseur réel (en bleu).

Lorsque le potentiel d'électrode est égal à 0 V vs. ERH, le passage d'un intermédiaire à un autre nécessite un changement d'énergie libre de 1,23 eV dans le cas d'un catalyseur idéal (cf. Figure.I. 11 - courbe rouge). Il faut donc un écart énergétique de 1,23 eV pour passer d'un intermédiaire à un autre. De ce fait, l'application d'un potentiel d'électrode de 1,23 V vs. ERH permet d'avoir une réaction spontanée (profil énergétique plat).

Pour un catalyseur réel (cf. Figure.I. 11 - courbe [bleue](#)), la différence énergétique, pour passer d'un intermédiaire à un autre, diffère de la valeur idéale de 1,23 eV ce qui signifie que pour obtenir un profil énergétique plat, il faut appliquer un potentiel d'électrode s'écartant de la valeur du potentiel redox du couple O_2/H_2O . Ceci est à l'origine des surtensions observées pour l'OER. D'après Rossmeisl *et al.* [193, 194], les énergies de liaisons des différents intermédiaires oxygénés sont dépendantes les unes des autres et liées à l'énergie d'adsorption de l'oxygène atomique à la surface du catalyseur. Ces adsorbats sont en effet tous liés par un atome d'oxygène à la surface du catalyseur. Quand l'énergie de liaison d'un intermédiaire subit un changement, les énergies de liaisons des autres intermédiaires réactionnels sont donc modifiées. Les calculs de M. T. M. Koper [195] ont montré que l'écart entre les énergies de liaison des intermédiaires -OH et -OOH est supérieur à la valeur idéale de 1,23 eV. Cela se traduit par des surtensions importantes à la surface des matériaux catalytiques si le mécanisme réactionnel proposé par Norskov *et al.* [191, 192] est suivie pour l'OER.

Dans l'étude proposée par Norskov *et al.* [191][192], les intermédiaires réactionnels sont limités au nombre de trois. Néanmoins, de nombreux articles montrent que d'autres intermédiaires réactionnels (de type -OO en particulier) sont impliqués, laissant penser que la description des relations d'échelle réalisée par Norskov *et al.* [191, 192] n'est que partiellement correcte.

Le mécanisme multi-étapes de l'OER en milieu acide et en milieu alcalin en présence d'un site actif (S) est représenté sur la Figure.I. 12. Dans la littérature, il y a des similitudes dans les mécanismes proposés mais aussi des divergences. Ces dernières sont liées à la formation de l'oxygène moléculaire [196].

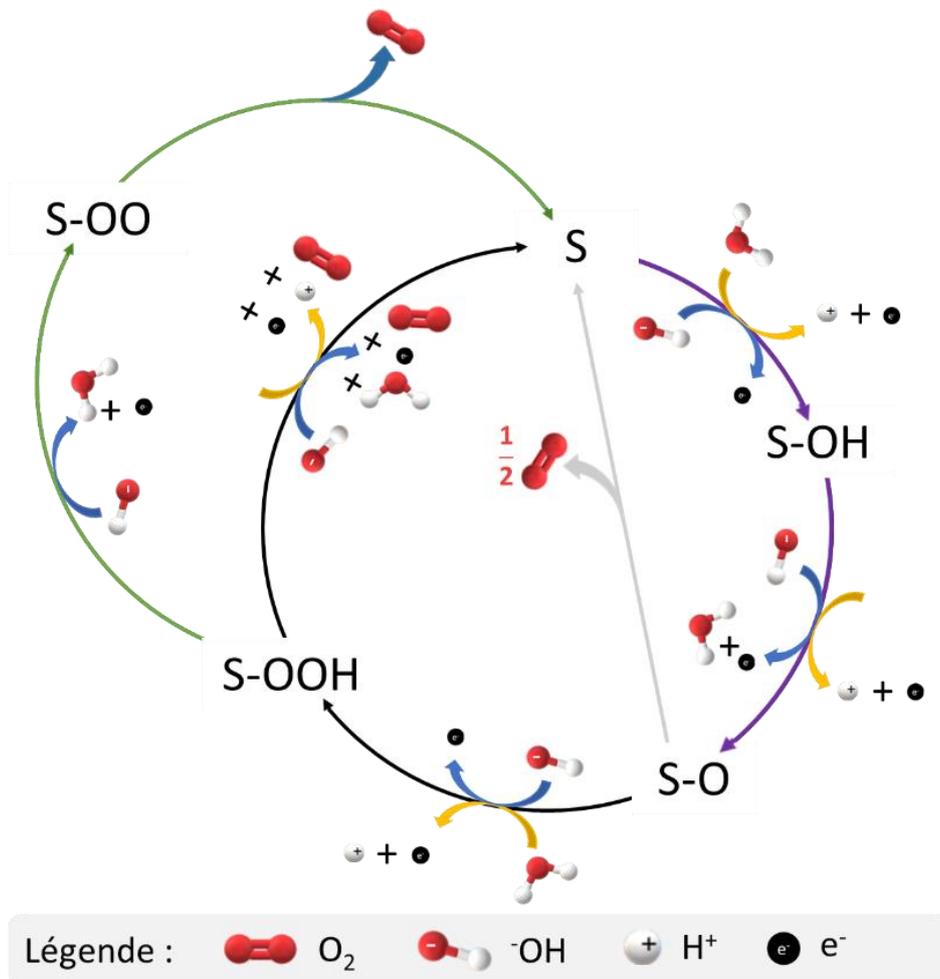


Figure.I. 12 : Mécanismes réactionnels de OER en milieu acide (flèches jaunes) et en milieu alcalin (flèches bleues). Les flèches grises correspondent à un mécanisme associatif et les flèches violettes à un mécanisme dissociatif. Adaptée des références [196] et [197].

Le fait de modifier les propriétés intrinsèques des matériaux catalytiques va permettre de diminuer les surtensions et d'augmenter la cinétique de l'OER.

i. L'électroactivité des MXènes et de ses composites vis-à-vis de l'OER

La synthèse de matériaux catalytiques à base de MXène est également une voie étudiée dans le but de développer des matériaux actifs et stables vis-à-vis de la réaction de dégagement d'oxygène.

Intérêts des MXènes :

Jusqu'à présent, la majorité des études sur les catalyseurs pour l'OER a été réalisée en milieu alcalin en raison de la faible stabilité des métaux non nobles, qui composent les matériaux, en milieu acide [198–200].

De nombreux matériaux ont été développés tels que les oxydes [201–203], les hydroxydes [154, 204], les chalcogénures [185, 205], les nitrures [206, 207], les borures [208, 209] et les carbures [210] de métaux de transition ainsi que les hydroxydes doubles lamellaires (LDH) [149, 150, 211], les structures métallo-organiques (MOFs) [212, 213] et les composés dopés aux hétéroatomes [214]. Cependant, ces matériaux nécessitent d'être couplés avec d'autres matériaux conducteurs pour augmenter les transferts électroniques et leur surface spécifique. Les MXènes en tant que catalyseur présentent une activité faible vis-à-vis de l'OER [215]. Néanmoins, l'utilisation de MXènes en tant que support peut s'avérer particulièrement intéressante. En effet, ces matériaux possèdent une conductivité électronique élevée et peuvent par voie de conséquence promouvoir les transferts de charge.

Par ailleurs, les MXènes possèdent des groupements terminaux qui peuvent servir de point d'ancrage et donc augmenter le degré de dispersion de la phase active, tout en évitant la formation d'agglomérats [216, 217]. Cependant, la réaction OER se déroule à des valeurs de potentiel supérieures au potentiel d'oxydation irréversible des MXènes [218, 219]. Néanmoins, le dépôt d'une phase active peut préserver le MXène de cette oxydation irréversible [211].

De nombreux composites ont été synthétisés et reportés dans la littérature. Une liste non exhaustive des matériaux étudiés est présentée dans le Tableau.I. 6.

Bien qu'une comparaison directe des performances obtenues est difficile étant donné que les conditions d'enregistrement varient d'une étude à l'autre (concentration de l'électrolyte, taux de charge,...) et que dans certains cas, la composition du composite est très complexe avec plusieurs phases ne permettant pas d'identifier clairement le rôle de chacune d'elle, il semble que les matériaux contenant à la fois du fer et du nickel soient très prometteurs. En effet, les composites à base de MXène contenant ces deux éléments présentent des potentiels souvent inférieures à 1,5 V pour atteindre une densité de courant de $10 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ (cf. Tableau.I. 6) quelle que soit la structure initiale de la phase active (hydroxyde double lamellaire, structure de type spinelle,...) [207].

Tableau.I. 6 : Récapitulatif des performances électrocatalytiques des MXènes et des composites à base de MXène vis-à-vis de l'OER.

Catalyseur	$E_{@10mA.cm^{-2}géo}$ (V vs. ERH)	Pente de Tafel (mV/dec)	Charge catalytique ($mg.cm^{-2}géo$)	Électrolyte	Référence
$Ti_3C_{1,6}N_{0,4}$	1,70	216,4	0,2	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[220]
$Co_3O_4/Ti_3C_2T_x$	1,53	118,0	0,408	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[201]
FeOOH NSs / $Ti_3C_2T_x$	1,63	95,0	2,0	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[204]
Co-LDH@ $Ti_3C_2T_x$	1,57	82,0	0,35	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[211]
FeNi-LDH/ $Ti_3C_2T_x$	1,53	43,0	0,20	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[149]
CoNi-ZIF-67@ $Ti_3C_2T_x$	1,55	65,1	0,50	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[221]
NiFeP/ $Ti_3C_2T_x$	1,52	35,0	0,25	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[222]
NiFe ₂ O ₄ / $Ti_3C_2T_x$	1,50	73,6	1,25	0,5 mol.L ⁻¹ KOH	[223]
NiFe/ $Ti_3C_2T_x$	1,50	-	0,36	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[224]
NiFe-LDH/ $Ti_3C_2T_x$ /NF	1,43	64,2	-	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[225]
FeNi@Mo ₂ TiC ₂ T _x @NF	1,42	42,8	-	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[183]
H ₂ PO ₂ ⁻ /FeNi-LDH-V ₂ CT _x	1,48	46,5	0,35	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[226]
Co-Bi/ $Ti_3C_2T_x$	1,48	53,0	0,27	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[208]
S-NiFe ₂ O ₄ @ Ti_3C_2 @NF	1,45	46,8	-	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[227]
Ni _{0,7} Fe _{0,3} PS ₃ @ Ti_3C_2	1,51	36,5	0,25	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[187]
$Ti_3C_2T_x$ -CoBDC	1,64	48,2	0,21	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[212]
CoFe-LDH@ $Ti_3C_2T_x$	1,55	50,0	1,6.10 ⁻³	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[150]
MoSe ₂ / Ti_3C_2 /NF	1,57	90,0	2,5	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[185]
Ti_3C_2 /g-C ₃ N ₄	1,65	74,6	1,4	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[214]
NiCoS/ $Ti_3C_2T_x$	1,60	58,2	0,28	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[213]
FeNi-Mo ₂ C/CF	1,46	45,3	0,35	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[228]
NiFe/Nb ₂ C/rGO	1,47	84,6	0,50	6,0 mol.L ⁻¹ KOH et 0,2 mol.L ⁻¹ Zn(Ac) ₂	[229]

- : non renseigné / NF : mousse de nickel (de l'anglais « Nickel Foam ») / CF : mousse de carbone (de l'anglais

« Carbon Foam »)

Conclusion

Au travers de cette étude bibliographique, il a été montré que le nombre de publications sur les MXènes est en croissance exponentielle depuis leur découverte en 2011. La raison de cet engouement est la richesse chimique, la conductivité électronique élevée et les propriétés diverses et versatiles des MXènes. Leurs propriétés sont dictées par la nature des éléments chimiques présents au sein de la phase MAX mais dépendent aussi de la nature des groupements terminaux obtenus après l'exfoliation. Cela permet d'adapter le choix du matériau selon l'application visée. De plus, le comportement argileux de ces matériaux leur permet d'être facilement mis en forme pour concevoir des films ou des encres, ce qui représente un atout majeur pour la mise en œuvre de ces matériaux dans des procédés industriels.

Ce chapitre a mis en évidence que les propriétés des MXènes sont fortement influencées par le milieu exfoliant. Une étude serait à mener pour expliquer les différences observées par modification de la nature du milieu exfoliant sur une même phase MAX. En effet, l'influence du milieu exfoliant semble jouer à la fois sur la structure cristallographique, la nature des ions insérés et des groupements terminaux T ou encore l'état d'oxydation de surface du MXène $M_{n+1}X_nT_x$ obtenu.

La nature de l'élément M et/ou de l'élément X du MXène $M_{n+1}X_nT_x$ semble aussi jouer un rôle majeur sur de nombreuses propriétés, en particulier catalytique (réaction HER). Cette étude bibliographique encourage donc à étudier l'influence de la nature de ces éléments sur la structure, la microstructure et les propriétés électrocatalytiques des MXènes.

Néanmoins, en raison de cette grande richesse chimique, de la diversité des voies de synthèse et du fait que leur découverte soit assez récente, la caractérisation des MXènes est complexe et requiert des progrès importants dans ce domaine. En effet, de nombreux paramètres, tels que la présence d'impuretés, la capacité ou non à se délaminer, l'insertion d'ions et de molécules d'eau interfoliaires, l'état d'oxydation de la surface, la nature chimique variée des éléments constituant la surface font des MXènes des objets nécessitant la combinaison de plusieurs outils de caractérisation pour bien maîtriser leur structure, micro et macrostructure, composition chimique et propriétés physico-chimiques.

Parmi ces outils, il y a la diffraction des rayons X (DRX), les dosages chimiques (microanalyse par dispersion d'énergie de rayons X (EDX) et spectroscopie à plasma à couplage inductif (ICP-OES)), la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), la spectroscopie Raman, la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS), la résonance magnétique nucléaire (RMN), les analyses thermiques, les microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (TEM). L'utilisation d'une combinaison de plusieurs techniques est d'autant plus vraie quand ils sont présents dans des composites où d'autres éléments chimiques viennent complexifier les données expérimentales issues des différents outils de caractérisation.

Concernant leur activité électrocatalytique, de nombreuses études théoriques et expérimentales montrent que ce sont des catalyseurs prometteurs mais surtout de bons supports pour les réactions électrochimiques mises en jeu dans un électrolyseur alcalin à savoir les réactions de dégagement d'hydrogène (HER) et d'oxygène (OER). Ces matériaux ont des atouts majeurs en tant que support tels que leur conductivité électronique élevée ce qui favorise le transfert de charge, une surface spécifique élevée et la présence de groupements terminaux jouant le rôle de points d'ancrage pour le dépôt homogène d'une phase active. Cependant, dans de nombreuses publications les aspects tels que l'état de délamination, d'oxydation de surface, la stabilité et les interactions avec la phase active ne sont pas systématiquement discutés.

Pour la partie cathodique de l'électrolyseur, les MXènes à base de molybdène sont les plus prometteurs vis-à-vis de la réaction HER. L'amélioration des performances peut se faire par insertion d'hétéroatomes comme l'azote, le bore ou le soufre. Cette insertion peut se faire soit en les synthétisant à partir de phases MAX contenant l'hétéroatome désiré (remplacement des atomes de carbone) soit en réalisant un traitement chimique post-synthèse sur un MXène à base de carbone.

Pour la partie anodique de l'électrolyseur, siège de la réaction OER, des composites à base de MXène et de métaux de transition tels que le nickel et le fer sont de bons candidats pour allier performances électrocatalytiques et faibles coûts. Néanmoins, en présence de MXène, les conditions de synthèse doivent être mûrement réfléchies et simplifiées pour éviter l'oxydation du MXène lors de la synthèse ce qui est rarement développé dans la littérature.

Cette étude bibliographique montre l'étendue des possibilités avec les MXènes que ce soit en tant que catalyseur ou support de phases actives. La richesse chimique fait de ces matériaux de bons candidats dans la conception d'électrodes performantes, stables et peu onéreuses pour les réactions mises en jeu pour l'électrolyse de l'eau.

Chapitre II :

Partie expérimentale

I. Produits et matériels utilisés

a. Produits chimiques

Nom	État physique	Fournisseur Marque	Pureté ou Concentration	Utilisation
Titane	Solide	Alfa Aesar	99,95%	Précurseur de Ti_3AlC_2
Carbure de titane (TiC)	Solide	Alfa Aesar	99,50%	Précurseur de Ti_3AlC_2
Aluminium	Solide	Alfa Aesar	99,80%	Précurseur de Ti_3AlC_2
Carbure de molybdène (α-Mo_2C)	Solide	Alfa Aesar	99,50%	Précurseur de Mo_2Ga_2C
Gallium	Solide	Magnametals	99,99%	Précurseur de Mo_2Ga_2C
Acide chlorhydrique HCl	Liquide	VWR Chemicals TECHNICAL	35,00% _{massique} dans l'eau	Synthèse Mo_2Ga_2C Milieu exfoliant
Mo_2TiAlC_2	Solide	Laizhou Kai Kai Ceramics Materials Co	$\geq 98,00\%$	Précurseur de MXène
$Mo_2Ti_2AlC_3$	Solide	Laizhou Kai Kai Ceramics Materials Co	$\geq 98,00\%$	Précurseur de MXène
Ti_3AlCN	Solide	Laizhou Kai Kai Ceramics Materials Co	$\geq 98,00\%$	Précurseur de MXène
MoAlB	Solide	Laizhou Kai Kai Ceramics Materials Co.	$\geq 97,00\%$	Précurseur de MXène
Acide fluorhydrique (HF)		Sigma-Aldrich ACS reagent	48,00% _{massique} dans l'eau	Milieu exfoliant
Fluorure de lithium (LiF)	Solide	Sigma-Aldrich BioUltra	$\geq 99,00\%$	Milieu exfoliant
Fluorure de fer trihydraté ($FeF_3 \cdot 3H_2O$)	Solide	Sigma-Aldrich	98,60%	Milieu exfoliant
Hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH)	Liquide	ACROS Organics™	40,00% _{massique} dans l'eau	Agent de délamination
Éthanol absolu anhydre	Liquide	CARLO ERBA	$\geq 99,90\%$	Lavage
Hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH)	Liquide	Sigma-Aldrich	25,00% _{massique} dans l'eau	Milieu exfoliant et agent de délamination
Soufre	Solide	Sigma-Aldrich	99,99%	Sulfuration
Acétone	Liquide	CARLO ERBA RE-Puro	99,80%	Homogénéisation de solide
Acétate de nickel (II) tétrahydraté ($Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$)	Solide	Sigma-Aldrich	$\geq 99,00\%$	Synthèse composite

Acétylacétonate de fer (III) (Fe(C ₅ H ₇ O ₂) ₃)	Solide	Sigma-Aldrich	≥ 99,90%	Synthèse composite
Éthylène glycol anhydre (EG)	Liquide	ACROS Organics AcroSeal®	99,80%	Synthèse composite
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Solide	Sigma-Aldrich	97,00%	Synthèse composite
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	Liquide	VWR Chemicals	33,00% _{massique} dans l'eau	Lavage cellule électrochimique
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	Liquide	VWR Chemicals	96,00% _{massique} dans l'eau	Lavage cellule électrochimique
Isopropanol	Liquide	Sigma-Aldrich	> 99,80%	Composition encre catalytique
Solution de résine perfluorée Nafion™	Liquide	Sigma-Aldrich	1,00% éther 5,00% résine Nafion 4,00% éthanol 45,00% 1-propanol 45,00% eau	Composition encre catalytique
Hydroxyde de potassium (KOH)	Solide	Sigma Aldrich	≥ 85,00%	Milieu électrolytique

b. Gaz utilisés

Nom	Dénomination	Fournisseur / gamme	Pureté
Azote	N ₂	Air Liquide, U	≥ 99,80%
Argon	Ar	Air Liquide, ALPHAGAZ™ 1	99,99%

c. Matériels utilisés

Pour la synthèse des phases MAX, un four Nabertherm est utilisé. Pour tous les MXènes, des tubes en PTFE FEP, polytétrafluoroéthène éthylène propylène fluoré, de la marque ThermoFisher Scientific, Nalgene™ Oak Ridge, de 50 mL avec des bouchons en ETFE Tefzel sont plongés dans un bain d'huile thermostaté. Ces tubes résistent à l'acide fluorhydrique concentré.

Une centrifugeuse de la marque Eppendorf dont le modèle est Centrifuge 5804, a été utilisée pour effectuer les différents lavages des synthèses de cette thèse. Elle possède un rotor F-34-6-38 avec un rayon de 11,50 cm. Grâce aux caractéristiques du rotor, une conversion des rotations par minute (rpm) en force centrifuge relative (RCF : « relative centrifugal force »), nombre de g, peut être effectuée (cf. Équation.II. 1). Par exemple, une rotation par minute de 3 500 correspond à 1 574,99 g.

$$g = 1,118 \cdot 10^{-5} \times r \times (\text{rpm})^2$$

Avec :

- r : rayon du rotor (en cm)

Équation.II. 1

L'eau ultra pure (UP) utilisée au cours de cette thèse est obtenue par un système de purification de l'eau de la marque MilliQ®, Millipore dont la résistivité, mesurée à 20 °C est de 18,2 MΩ.cm. Pour la filtration, il s'agit d'un montage classique de filtration sous vide avec comme filtre une membrane PVDF de porosité de 0,22 μm pour tous les matériaux à l'exception des MXènes contenant du molybdène où une membrane PC de porosité de 0,80 μm est utilisée. Pour le séchage, les filtrats sont placés dans un dessiccateur sous air toute une nuit. Les échantillons sont ensuite conditionnés dans un tube en plastique et mis dans un dessiccateur sous argon.

II. Synthèses des phases MAX

Les phases MAX ont été synthétisées en collaboration avec Patrick Chartier, maître de conférences à l'institut Pprime.

a. La phase Ti_3AlC_2

La phase Ti_3AlC_2 a été synthétisée en utilisant une technique conventionnelle de métallurgie des poudres. Le titane, le carbure de titane et l'aluminium ont été utilisés comme précurseurs. Les poudres ont été pesées selon la composition souhaitée Ti_3AlC_2 , sauf pour l'aluminium qui a été introduit avec un excès de 10% massique afin de compenser sa perte par évaporation pendant le processus de frittage. Après un mélange pendant 30 minutes, un mélange homogène est obtenu sans agglomérat. Ce mélange est ensuite conditionné dans un tube de verre scellé sous vide. Le frittage a été effectué dans un four Nabertherm sous atmosphère d'argon pendant 2 h à 1 450 °C avec une montée de température de 5 °C.min⁻¹. Enfin, les poudres ont été tamisées afin de sélectionner une granulométrie inférieure à 25 μm [230].

b. La phase Mo_2Ga_2C

Pour cette synthèse, une quantité de gallium est mélangé avec du carbure de molybdène (α - Mo_2C), en proportion molaire 1 : 8. Ce mélange est homogénéisé dans un mortier afin d'obtenir une sorte de pâte. Cette dernière est placée dans un tube en verre qui est par la suite mis sous vide. Le tube est ensuite placé dans un four Nabertherm à 850 °C avec une rampe de 5 °C.min⁻¹ pendant 168 h. Une fois redescendu à température ambiante, l'excès de gallium est dissout dans de l'acide chlorhydrique pendant une nuit.

Le mélange est ensuite lavé par centrifugation à 4 500 rpm pendant 5 min à l'eau UP jusqu'à un pH proche de 5 puis il est filtré et séché une nuit sous dessiccateur. Un tamisage est réalisé afin d'obtenir la granulométrie souhaitée [173].

Concernant les autres phases MAX précurseurs et phases apparentées utilisées dans ces travaux, elles ont été achetées chez un fournisseur chinois. Toutes les phases MAX ou phases apparentées étudiées dans cette thèse ainsi que la taille de particules sont reportées dans le Tableau.II. 1.

Tableau.II. 1 : Récapitulatif des caractéristiques de toutes les phases MAX utilisées dans ce manuscrit.

<i>Phase MAX</i>	<i>Fournisseur</i>	<i>Taille de particules (en μm)</i>	<i>Chapitre</i>
Ti₃AlC₂	IC2MP / Pprime	< 25	I et II
Mo₂Ga₂C			II, III et IV
Mo₂TiAlC₂	Laizhou Kai Kai Ceramics Materials Co.	30	II
Mo₂Ti₂AlC₃			
Ti₃AlCN			III
MoAlB			

III. Synthèses des MXènes et composites associés

a. Synthèse des MXènes de type Ti₃C₂T_x

Les MXènes de type Ti₃C₂T_x étudiés dans le Chapitre III ont été synthétisés en employant trois milieux exfoliants différents :

- une solution aqueuse d'acide fluorhydrique (HF)
- un mélange de fluorure de lithium (LiF) avec de l'acide chlorhydrique (HCl)
- un mélange de fluorure de fer (FeF₃) avec de l'acide chlorhydrique

Pour chaque milieu exfoliant étudié, deux conditions de synthèse sont employées : « douce » et « dure ». Quels que soient les milieux exfoliants étudiés, la masse de précurseur employée (Ti₃AlC₂) est de 0,5 g. Cette quantité de phase MAX est ajoutée progressivement dans 10 mL de milieu exfoliant dans un tube en PTFE. Le milieu réactionnel est placé sous agitation dans un bain d'huile thermostaté à une température donnée et pour une durée fixée (cf. Tableau.II. 2). À noter que le bouchon du tube n'est pas serré en raison du risque de surpression lors de l'exfoliation (dégagement d'H₂).

Les conditions dites « dure » et « douce » sont explicitées dans ce qui suit pour chaque milieu exfoliant :

- Milieu exfoliant HF
 - HF 48% : condition « dure »
 - HF 10% (dilution de HF 48%) : condition « douce »
- Milieu exfoliant LiF/HCl

Une masse de 0,800 g de LiF est dissoute dans un volume de 10 ml de HCl à 9 mol.L⁻¹. La différence entre la condition dite « dure » et la condition dite « douce » réside dans la température et la durée de synthèse [230].

- Condition « douce » : 25 °C pendant 24 h
- Condition « dure » : 60 °C pendant 72 h.
- Milieu FeF₃/HCl

Une masse de 1,716 g de FeF₃.3H₂O est dissoute dans un volume de 10 ml de HCl à 9 mol.L⁻¹. Ces quantités ont été sélectionnées pour être dans les mêmes conditions de concentration en fluor et en ratio fluor/MAX (ou F/Al) que pour la voie LiF/HCl (cf. Tableau.II. 2). Les mêmes conditions dites « douces » et « dures » que pour LiF/HCl ont alors été utilisées. Le Tableau.II. 2 récapitule ces conditions expérimentales et la dénomination des MXènes.

Tableau.II. 2 : Récapitulatif des différentes synthèses avec les conditions expérimentales.

<i>MXène</i>	<i>Milieu exfoliant</i>	<i>Conditions de synthèse</i>	<i>Ratio atomique initial F/Al</i>
Ti₃C₂T_x-HF-Douce	HF 10%	24 h - 25 °C	21
Ti₃C₂T_x-HF-Dure	HF 48%	24 h - 25 °C	98
Ti₃C₂T_x-Li-Douce	0,8 g LiF dans 9 mol.L ⁻¹ HCl	24 h - 25 °C	12
Ti₃C₂T_x-Li-Dure	0,8 g LiF dans 9 mol.L ⁻¹ HCl	72 h - 60 °C	12
Ti₃C₂T_x-Fe-Douce	1,7 g FeF ₃ dans 9 mol.L ⁻¹ HCl	24 h - 25 °C	12
Ti₃C₂T_x-Fe-Dure	1,7 g FeF ₃ dans 9 mol.L ⁻¹ HCl	72 h - 60 °C	12

À l'exception du MXène Ti₃C₂T_x-Li-Douce, la suspension obtenue, après l'attaque acide, a été centrifugée 4 fois à 6 000 rpm pendant 6 min avec de l'eau UP. Ce nombre de cycles de lavage est suffisant pour atteindre une valeur de pH du surnageant supérieure à 5. À chaque centrifugation, le surnageant a été systématiquement éliminé. Le sédiment obtenu a ensuite été filtré et séché une nuit à température ambiante dans un dessiccateur sous air.

Puis les matériaux sont ensuite lavés dans 350 mL d'eau désaérée (bullage sous argon) pendant 4 h pour éliminer les impuretés fluorés (AlF_3 , LiF ,...), puis filtrées et séchées à température ambiante pendant une nuit. Les poudres sont ensuite pesées, conditionnées et stockées sous argon.

Pour $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-Li-Douce}$, la réaction n'étant pas totale, il y a donc un mélange du MXène et de la phase MAX initiale. La suspension est centrifugée 8 fois à 6 000 rpm pendant 6 min. Le surnageant a été systématiquement éliminé. Lorsque le surnageant devient une solution colloïdale (surnageant noir concentré), une boue noire (ou « slurry » en anglais) se forme à la surface du sédiment et contient que du MXène $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Ce dernier est recueilli soigneusement en grattant la surface du sédiment à l'aide d'une spatule [230]. La boue et le sédiment ont ensuite été filtrés séparément, puis séchés une nuit sous air dans un dessiccateur à température ambiante. La poudre est ensuite pesée, conditionnée et stockée sous argon.

La Figure.II. 1 décrit les différentes étapes de la synthèse de ces différents MXènes $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.

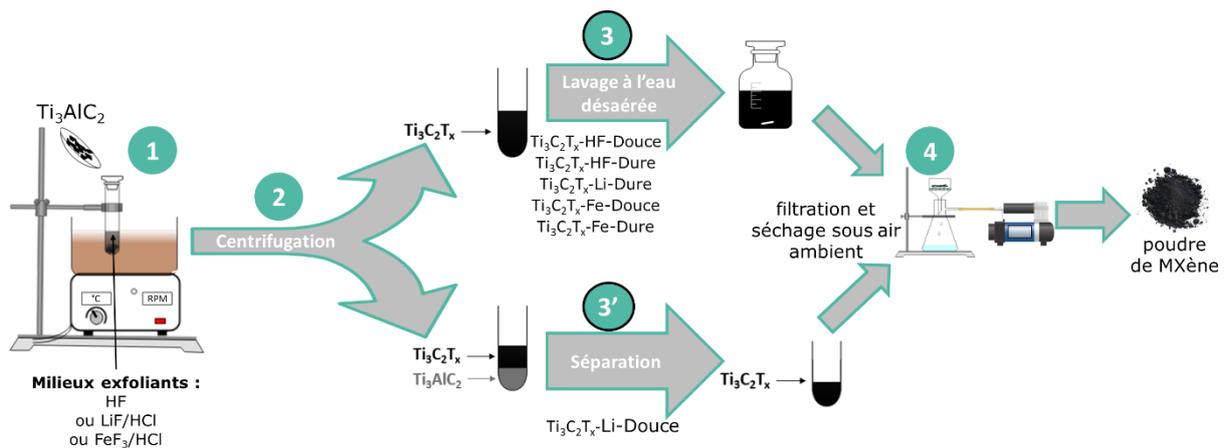


Figure.II. 1 : Illustration du protocole de synthèse et des lavages des différents MXènes. Adaptée de la référence [230].

b. Synthèse des MXènes à base de Mo et Ti

La mise en œuvre des protocoles de synthèse décrits dans cette partie a permis l'obtention des MXènes suivants : Mo_2CT_x , $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$, $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$ et $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Ces matériaux ont été utilisés dans les études présentées dans le Chapitre IV.

Le protocole d'exfoliation utilisée est le même que celui employé pour la synthèse de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -HF-Dure (concentration et volume en HF, quantité de phase MAX, cf. Tableau.II. 2 et Figure.II. 2 étape 1) à l'exception de la durée et de la température qui ont été adaptée en fonction de la nature de la phase MAX initiale (cf. Tableau.II. 3).

Tableau.II. 3 : Récapitulatif des conditions de synthèse pour les différents MXènes.

Phase MAX	MXène	temps (h)	Température (°C)
$\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$	Mo_2CT_x	168	60
$\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$	$\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$	24	
		96	
$\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{AlC}_3$	$\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$	24	
		96	
Ti_3AlC_2	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	24	25

À la suite de l'étape d'exfoliation, des lavages sont réalisés par centrifugation à 3 500 rpm en présence d'eau UP pendant 5 min. L'opération est répétée jusqu'à obtenir un pH proche de 5 (cf. Figure.II. 2 étape 2). Puis un volume de 5 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH) est ajouté (cf. Figure.II. 2 étape 3). Le contenu du tube est homogénéisé à l'aide d'un appareil à vortex et d'un passage pendant 30 min aux ultrasons (cf. Figure.II. 2 étape 4) sous argon. Le TBAOH s'intercale entre les feuillets de MXènes et favorise la délamination des feuillets. Dans le cas du MXène Mo_2CT_x , il permet aussi la séparation du MXène de la phase MAX $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ n'ayant pas réagi. Afin d'enlever l'excès de TBAOH, quatre lavages sont effectués par centrifugation (3 500 rpm) en présence d'éthanol absolu anhydre pendant 2 min (cf. Figure.II. 2 étape 5 a). Enfin, un dernier lavage est réalisé par centrifugation pendant 30 min en présence d'eau UP à 2 500 rpm (cf. Figure.II. 2 étape 5 b). Cette dernière étape permet la séparation du MXène présent dans le surnageant de la phase MAX présente dans le sédiment (cf. Figure.II. 2 étape 6). Le surnageant est par la suite filtré sous vide (cf. Figure.II. 2 étape 7). Cette dernière opération est répétée sur le sédiment (contenant la phase MAX n'ayant pas réagi et du MXène) pour augmenter le rendement en MXène. Les poudres (ou films) obtenues sont ensuite séchées dans un dessiccateur sous air pendant une nuit (cf. Figure.II. 2 étape 8), puis conditionnées et stockées sous argon [173].

La Figure.II. 2 décrit la synthèse complète de ces MXènes.

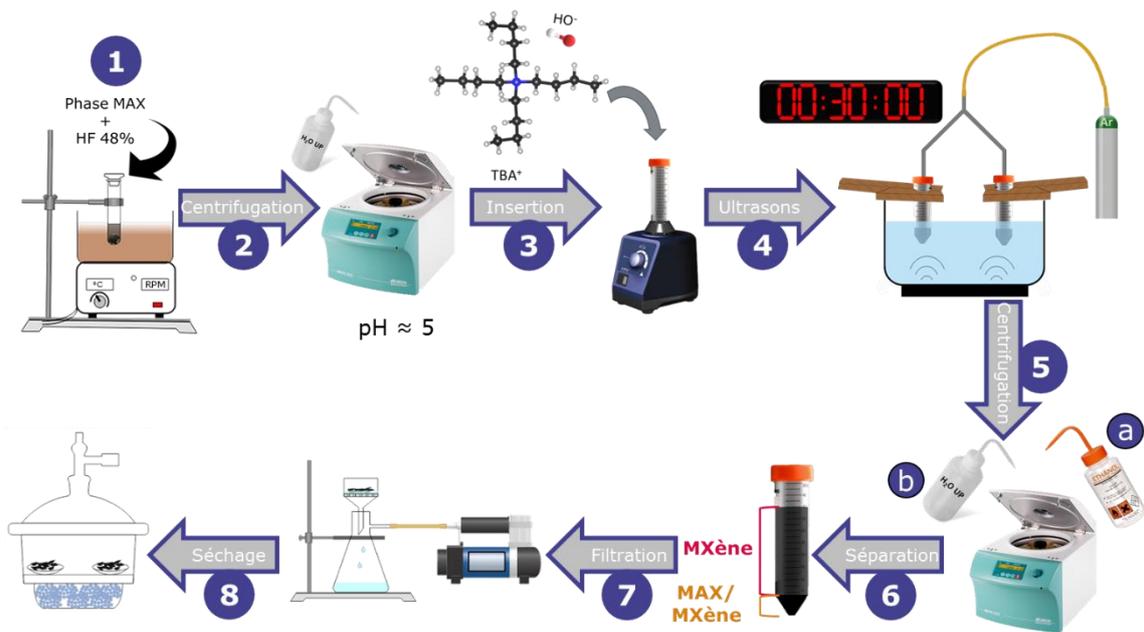


Figure.II. 2 : Illustration du protocole de la synthèse des MXènes.

À noter que ces MXènes ont aussi été synthétisés en suivant ce protocole mais sans utiliser l'étape de délamination par TBAOH. L'effet de cette étape sur la nature du MXène sera discuté dans le Chapitre IV.

c. Synthèse du MXène Ti_3CNT_x

Les protocoles de synthèse de ces MXènes sont identiques à ceux utilisés pour la synthèse de $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce et $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure (cf. Tableau.II. 2). La seule modification réside dans la nature chimique de la phase MAX précurseur employée (Ti_3AlCN). Les échantillons obtenus sont nommés Ti_3CNT_x -Li-Douce et Ti_3CNT_x -Li-Dure.

d. Synthèses de $MoBT_x$

Pour les différents protocoles étudiés afin d'obtenir $MoBT_x$, une masse de $MoAlB$, de 0,5 g, est ajoutée lentement à 10 mL du milieu exfoliant étudié. Le tube est ensuite placé dans un bain d'huile thermostaté.

i. Milieu exfoliant basique

Le milieu exfoliant utilisé est une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH). Deux conditions de synthèse sont appliquées : la condition dite « douce » (échantillon MoBT_x-TMAOH-Douce) et la condition dite « dure » (échantillon MoBT_x-TMAOH-Dure). Dans les deux cas, les paramètres de synthèse sont les suivants :

- Condition « douce » : 50 °C appliquée pendant 72 h
- Condition « dure » : 50 °C appliquée pendant 168 h

Dans chaque cas, après l'étape d'exfoliation, trois lavages par centrifugation en présence d'éthanol absolu anhydre sont effectués à 4 500 rpm pendant 5 min. Ces lavages permettent d'éliminer l'excès de TMAOH. Puis quatre lavages à l'eau UP sont réalisés dans les mêmes conditions de centrifugations. Le sédiment obtenu a ensuite été filtré et séché une nuit à température ambiante sous air dans un dessiccateur. La poudre est ensuite récupérée, conditionnée et stockée sous argon.

ii. Milieu exfoliant acide

Les milieux exfoliant employés sont HF 48% et LiF/HCl (même concentration que pour Ti₃C₂T_x-Li-Douce, cf. Tableau.II. 2) suivant les conditions de durée et de température suivantes :

- Avec HF 48% :
 - 24 h à 25 °C (condition « douce » : échantillon MoBT_x-HF-Douce)
 - 24 h à 160 °C (condition « dure » : échantillon MoBT_x-HF-Dure).
- Avec LiF/HCl : 48 h à 40 °C (échantillon MoBT_x-LiF)

Les protocoles d'exfoliation utilisées sont les mêmes que ceux présentées précédemment, c'est-à-dire en utilisant un bain thermostaté, sauf pour MoBT_x-HF-Dure. En effet, pour ce dernier, le mélange réactionnel est placé dans un autoclave composé d'un contenant en Téflon® et d'une enveloppe en acier inoxydable de la marque PARR instrument company, qui est lui-même placé dans un four (Nabertherm) à 160 °C. Une fois sortie de synthèse, les sédiments sont lavés par centrifugation à 4 500 rpm en présence d'eau UP pendant 5 min.

L'opération est répétée jusqu'à ce que le pH du surnageant ait une valeur proche de 5. Les sédiments obtenus ont ensuite été filtrés et séchés une nuit à température ambiante sous air. Les poudres sont ensuite conditionnées et stockées sous argon.

iii. Milieux exfoliants acide et basique

Une autre expérience a consisté à faire subir à la phase MoAIB une attaque acide suivie d'une attaque basique. Pour cela, une masse de 0,5 g du sédiment de l'échantillon MoBT_x-LiF est mise en contact avec 10 mL d'une solution aqueuse de TMAOH pendant 72 h à 80 °C. Les étapes de lavage et de filtration sont identiques à celles présentées précédemment. En fin de synthèse, la poudre est conditionnée et stockée sous argon sous le nom de MoBT_x-LiF+TMAOH.

Le Tableau.II. 4 récapitule les différents protocoles de synthèse utilisés pour tenter d'obtenir MoBT_x.

Tableau.II. 4 : Récapitulatif des conditions de synthèse pour les différents MBènes synthétisés.

MBène	Précurseur	Milieu exfoliant	Condition de synthèse
MoBT _x -TMAOH-Douce	MoAIB	TMAOH	72 h - 50 °C
MoBT _x -TMAOH-Dure			168 h - 50 °C
MoBT _x -HF-Douce		HF 48%	24 h - 25 °C
MoBT _x -HF-Dure			24 h - 160 °C
MoBT _x -LiF		LiF/HCl	48 h - 40 °C
MoBT _x -LiF+TMAOH	MoBT _x -LiF	TMAOH	72 h - 80 °C

e. Synthèse du composite MoS₂/Mo₂CT_x par croissance topotactique

Le MXène Mo₂CT_x utilisé est le même que celui obtenu suivant le protocole présenté dans la partie III.b. Tout d'abord, une masse de 0,1 g de soufre et une masse de 0,1 g de Mo₂CT_x sont broyés séparément dans un mortier en agate. Pour ce dernier, le broyage est effectué en présence de 5 mL d'acétone. Ensuite, les deux poudres sont mélangées et broyées ensemble dans un mortier en présence de 5 mL d'acétone afin d'obtenir un mélange intime après évaporation de l'acétone.

La poudre homogénéisée est transvasée dans un sabot en verre borosilicaté. Ce dernier est inséré dans un four tubulaire horizontal de la marque AUBRY-REVERDY.

Le traitement thermique est réalisé sous flux d'azote avec un débit de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et une montée de température de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à atteindre $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette température est maintenue pendant 1 h (cf. Figure.II. 3). La poudre est ensuite conditionnée et stockée sous argon [173]. Le composite résultant de cette synthèse est nommé $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$. La Figure.II. 3 récapitule la synthèse complète de ce composite.

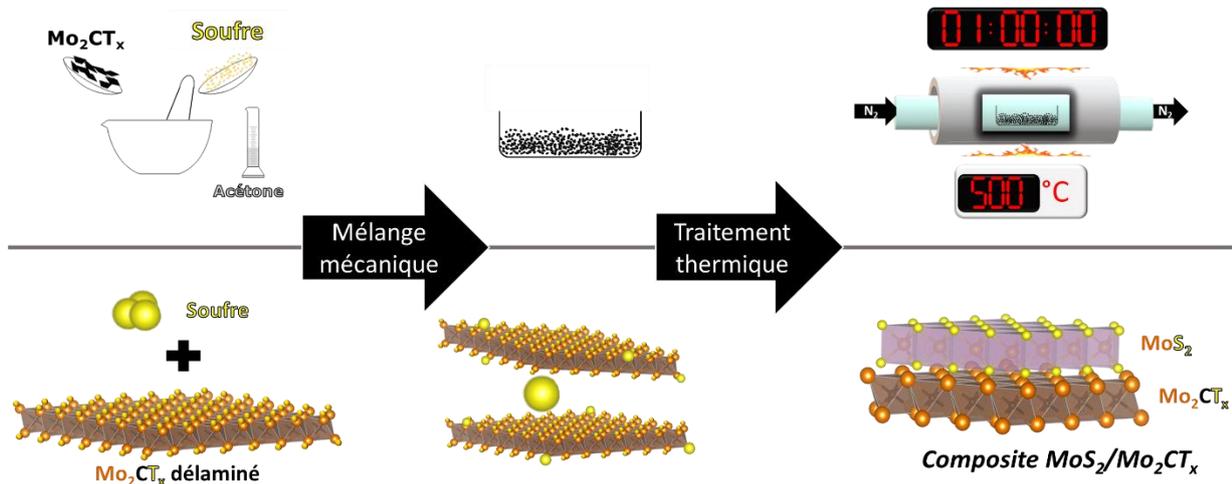


Figure.II. 3 : Illustration de la synthèse de sulfuration du MXène Mo_2CT_x . Adaptée de la référence [173].

f. Synthèse des composites de type $\text{Ni}_x\text{Fe}_y@\text{Mo}_2\text{CT}_x$

Cette partie concerne la synthèse par voie polyol de différents composites constitués du MXène Mo_2CT_x et de nickel et/ou de fer : $\text{Ni}@\text{Mo}_2\text{CT}_x$, $\text{Fe}@\text{Mo}_2\text{CT}_x$ et $\text{NiFe}@\text{Mo}_2\text{CT}_x$ étudiées dans le Chapitre VI. Les compositions visées de ces échantillons sont reportées dans le Tableau.II. 5. Les matériaux nommés Ni, Fe et NiFe (cf. Tableau.II. 5) ont aussi été préparés en mimant la synthèse des composites sans introduire le MXène. Pour chaque synthèse, la quantité de précurseurs en Ni et en Fe est ajustée en fonction des pourcentages visés (cf. Tableau.II. 5) en considérant une masse de MXène de 200 mg et que le nickel et le fer se trouvent sous forme métallique dans le composite finale. À titre d'exemple, les masses suivantes ont été utilisées pour 25/25-NiFe@ Mo_2CT_x : 200 mg de Mo_2CT_x , 427 mg de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et 632 mg de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Pour ces synthèses, le MXène Mo_2CT_x obtenu selon le protocole défini en partie III.b est utilisé. La première étape de synthèse se déroule dans un ballon tricol avec une entrée de gaz (argon) et deux cols pour insérer les précurseurs et les liquides.

Des septums et aiguilles sont utilisés pour les deux cols afin de ne pas avoir une surpression de gaz dans le ballon tricol. Pour les matériaux supportés, une masse de 200 mg de MXène est placée dans le ballon tricol avec 5 mL d'eau UP afin de le disperser par application d'ultrasons pendant 10 min. Un volume de 200 mL d'éthylène glycol anhydre (EG) est ajouté à la suspension colloïdale sous flux d'argon comme agent de germination. Le mélange est mis sous agitation magnétique pendant 10 min puis dans un bain à ultrasons pendant 10 min. Ces étapes d'homogénéisation seront répétées à chaque ajout de précurseurs dans le milieu réactionnel. Les précurseurs métalliques sont ensuite ajoutés dans le mélange MXène et EG (cf. Figure.II. 4 étape 1). Après homogénéisation du milieu, l'hydroxyde de sodium (5 g) est ajouté augmentant ainsi le pH du milieu (cf. Figure.II. 4 étape 2). Le ballon tricol est ensuite laissé sous agitation magnétique pendant 30 min sous atmosphère d'argon. Il est ensuite isolé de l'air et le flux d'argon est arrêté. L'agitation magnétique est maintenue toute une nuit (cf. Figure.II. 4 étape 3). Le mélange est ensuite transféré dans l'insert en PTFE de la bombe hydrothermale de la marque BERGHOF modèle BR 300 (cf. Figure.II. 5). Une montée en température de $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ est alors appliquée. La température de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ est par la suite maintenue pendant 3 h sous agitation à 400 rpm. Le milieu réactionnel est récupéré puis centrifugé pendant 15 min à 9 000 rpm en présence d'éthanol absolu anhydre pour enlever l'excès d'éthylène glycol (cf. Figure.II. 4 étape 4a). Ce lavage est répété deux à trois fois et le surnageant est systématiquement éliminé. Un dernier lavage à l'eau UP est effectué selon les conditions définies précédemment (cf. Figure.II. 4 étape 4b). Le sédiment est ensuite filtré et lavé avec 100 mL d'eau UP. Le filtrat est placé dans un dessiccateur sous air (cf. Figure.II. 4 étape 5) tout une nuit. La poudre est conditionnée puis stockée sous argon.

Tableau.II. 5 : Récapitulatif des pourcentages massiques visés pour les différents échantillons.

Échantillon	Pourcentages massiques visés (%)		
	Mo ₂ CT _x	Nickel	Fer
Ni	-	100	-
NiFe	-	50	50
Fe	-	-	100
Ni@Mo ₂ CT _x		50	-
33/17-NiFe@Mo ₂ CT _x		33	17
25/25-NiFe@Mo ₂ CT _x	50	25	25
17/33-NiFe@Mo ₂ CT _x		17	33
Fe@Mo ₂ CT _x		-	50
Mo ₂ CT _x -BH	100	-	-

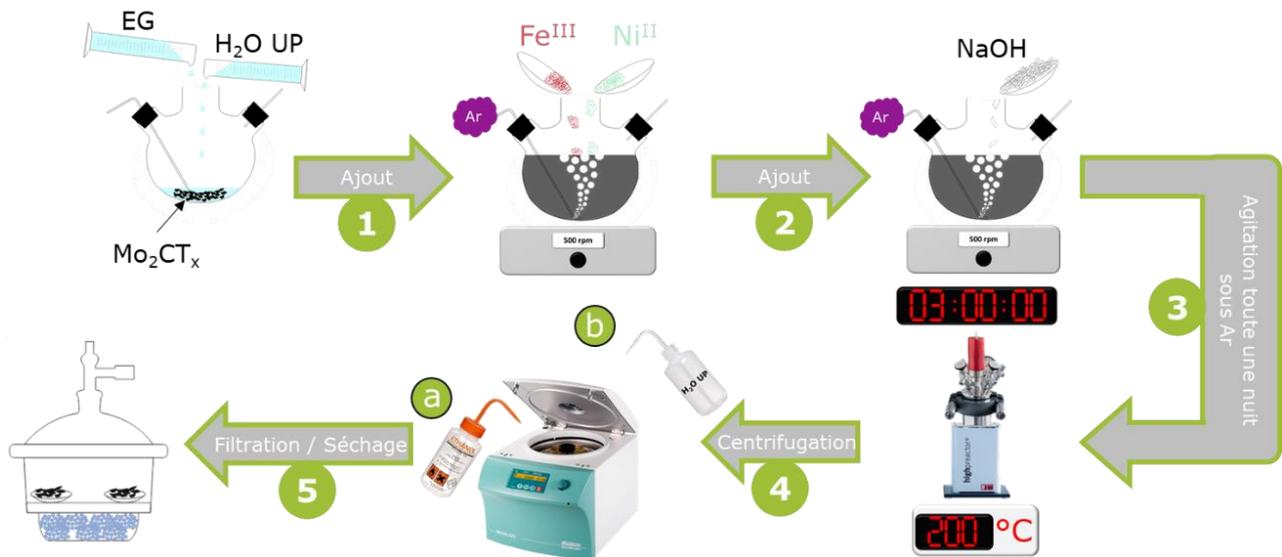


Figure.II. 4 : Illustration du protocole de synthèse des composites.

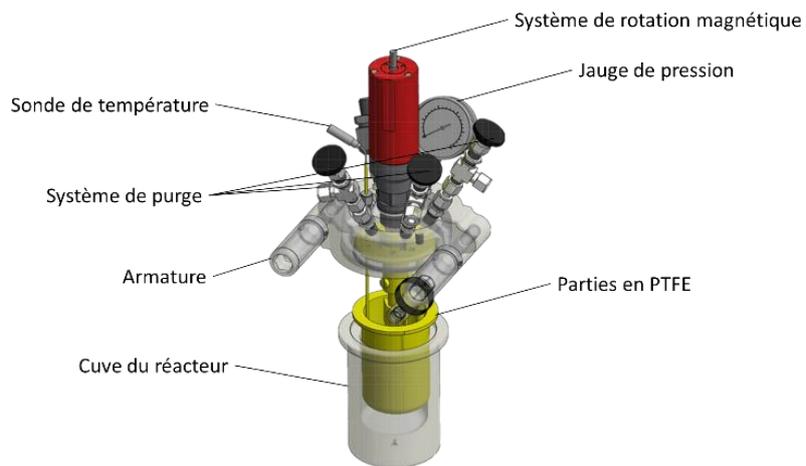


Figure.II. 5 : Bombe hydrothermale de la marque BERGHOF modèle BR 300.

IV. Techniques de caractérisations des matériaux

a. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive permettant d'obtenir des informations sur la structure cristallographique d'un matériau. L'échantillon est exposé à des rayons X qui diffusent sur les plans cristallographiques du matériau. Les interférences constructives entre rayonnement diffusés de manière cohérente donnent lieu au phénomène de diffraction (cf. Figure.II. 6). Les conditions de diffraction sont décrites par la relation de Bragg (cf. Équation.II. 2). Cette technique permet d'identifier le réseau cristallin du matériau, d'évaluer les paramètres structuraux (paramètre de maille, position des atomes, taux d'occupation des sites,...) ainsi que la microstructure du matériau (microdéformations,...).

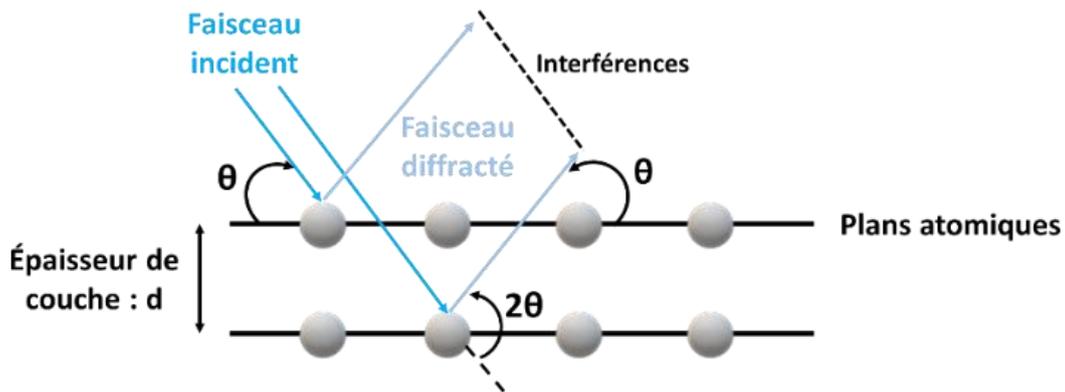


Figure.II. 6 : Principe de la loi de Bragg.

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$$

Avec :

- d_{hkl} : distance réticulaire associée à une famille de plan $(h k l)$
- θ : demi-angle entre le faisceau diffracté et le faisceau incident
- n : ordre de diffraction
- λ : longueur d'onde du rayonnement X incident

Équation.II. 2

Le diffractomètre utilisé est de type EMPYREAN PANalytical en configuration Bragg-Brentano muni d'une source à anode de cuivre. Cette anode génère des rayonnements X de longueur d'onde 0,15406 nm.

Les mesures ont été effectuées à température ambiante sur un domaine angulaire 2θ , allant de 3° à 70° , avec un pas de $0,066^\circ$ et un temps d'acquisition de 420 s par pas. Une réduction du temps d'analyse est réalisée grâce à un détecteur de rayons X ultra-rapide (X'Celerator et PIXcel1D) basé sur la technologie RTMS (de l'anglais « real time multiple strip »).

Les diffractogrammes enregistrés sont exploités à l'aide du logiciel HighScorePlus®. Pour identifier les phases présentes, les bases de données COD (« Crystallgraphy Open Database ») et ICSD version 4.5.0 (« Inorganic Crystal Structure Database ») ont été employées. Les phases non répertoriées dans les bases précédentes ont pu être identifiées grâce aux données de la littérature.

b. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par dispersion d'énergie de rayons X (EDX)

Cette méthode de caractérisation permet de visualiser la morphologie des poudres ou films ainsi que la topographie sur une surface représentative et assez large. Le principe de cette technique repose sur la détection des émissions électroniques (électrons secondaires et rétrodiffusés) suite à l'impact avec un faisceau très fin d'électrons accélérés (cf. Figure.II. 7). Les signaux sont collectés pour former des images point par point de la surface de l'échantillon et ainsi obtenir une image en trois dimensions. Cette caractérisation nécessite que la surface de l'échantillon soit conductrice d'un point de vue électronique. L'échantillon est déposé sur un support en aluminium recouvert d'une pâte de carbone (20% de graphite, EM-Tec C30, RS-MN-15-001130) ou d'une pastille autocollante à base de graphite selon la nature du matériau. Le support est ensuite mis sur un porte objet. Ce dernier est inséré dans la chambre « objet » qui est par la suite mise sous vide. Le microscope utilisé durant cette thèse est un MEB-FEG JSM-7009F JEOL équipé d'un canon à émission de champ et d'un spectromètre permettant l'analyse par dispersion d'énergie de rayons X (EDS) 6/30 de la marque Bruker. Des photographies à différents grossissements sont réalisées sur les différents matériaux avec une distance de travail de 6 mm et une tension accélératrice de 5 kV. Afin de déterminer la composition chimique des échantillons, la microanalyse par dispersion d'énergie de rayons X (EDX) est réalisée sur chaque échantillon. La distance de travail et la tension accélératrice (10 mm et 10 kV) sont plus élevées que pour la réalisation des clichés. La quantification des éléments (Ti, Mo, Al, Ga, C, O, F, Cl, B, Ni et Fe) a été réalisée, à l'aide du logiciel Esprit 2.1.. À cause des incertitudes de quantification sur les éléments légers, cette technique est considérée comme semi-quantitative ce qui permet néanmoins de comparer les échantillons entre eux.

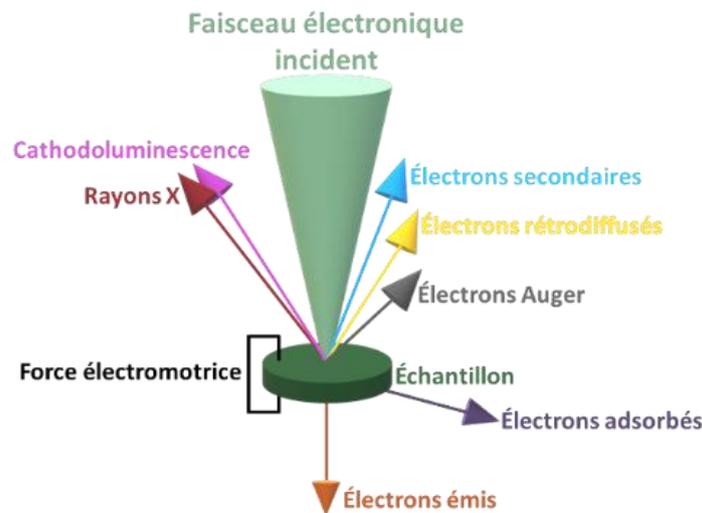


Figure.II. 7 : Interactions et signaux typiques dans la microscope électronique à balayage.

c. Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES, de l'anglais : « inductively coupled plasma optical emission spectrometry »)

Cette méthode d'analyse permet de quantifier presque tous les éléments chimiques. Elle consiste à ioniser un échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon à l'aide d'une flamme extrêmement chaude (plusieurs milliers de degrés Celsius). Un plasma est un gaz ionisé et électriquement neutre. Une fois ionisé, l'échantillon va revenir à son état fondamental et émettre un photon ayant une énergie caractéristique de l'élément impliqué. Cette émission est analysée par un spectromètre Optima 2000 DV du fournisseur Perkin Elmer. Ce spectromètre compare l'intensité et la longueur d'onde de la raie d'émission avec celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue (solutions étalons). L'intensité du signal détecté est proportionnelle à la concentration de l'élément dont la mesure quantitative est réalisée à partir d'étalons. Ici, les principaux éléments analysés sont : Ti, Mo, Ga, Al, Fe, Ni, S et B.

d. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS, de l'anglais : « X-ray photoelectron spectrometry »)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est une méthode d'analyse de surface qualitative et quantitative. Cette méthode permet de connaître la composition chimique de la surface du matériau étudié. La profondeur d'analyse est comprise entre 1 nm et 10 nm et dépend de la composition chimique du matériau étudié. Cette technique donne également des informations sur la densité électronique sur les différents éléments composant le matériau étudié.

Lors de l'analyse, l'échantillon est placé dans une enceinte sous ultra vide (9.10^{-8} Pa) puis celui-ci est irradié par des photons X issus d'une source monochromatique. Les électrons des niveaux de cœur des atomes de surface interagissent avec le rayonnement X. Au cours de cette interaction avec l'atome, une partie de l'énergie est utilisée pour l'extraction d'un électron de l'atome.

Le reste de l'énergie est transmis à l'électron sous la forme d'une énergie cinétique, notée E_c . Un détecteur permet de mesurer cette énergie. En raison de la loi de conservation de l'énergie, l'énergie cinétique du photoélectron (cf. Équation.II. 3) est reliée à son énergie de liaison (E_l) au sein de l'atome (cf. Figure.II. 8). Les variations d'énergies de liaison, appelées déplacement chimique, sont liées à l'environnement chimique de l'atome considéré.

$$E_c = h\nu - E_l - \varphi$$

Avec :

- E_c : énergie cinétique de l'électron éjecté
- $h\nu$: énergie du photon incident avec h la constante de Planck
- E_l : énergie de liaison de l'électron
- φ : fonction de travail

Équation.II. 3

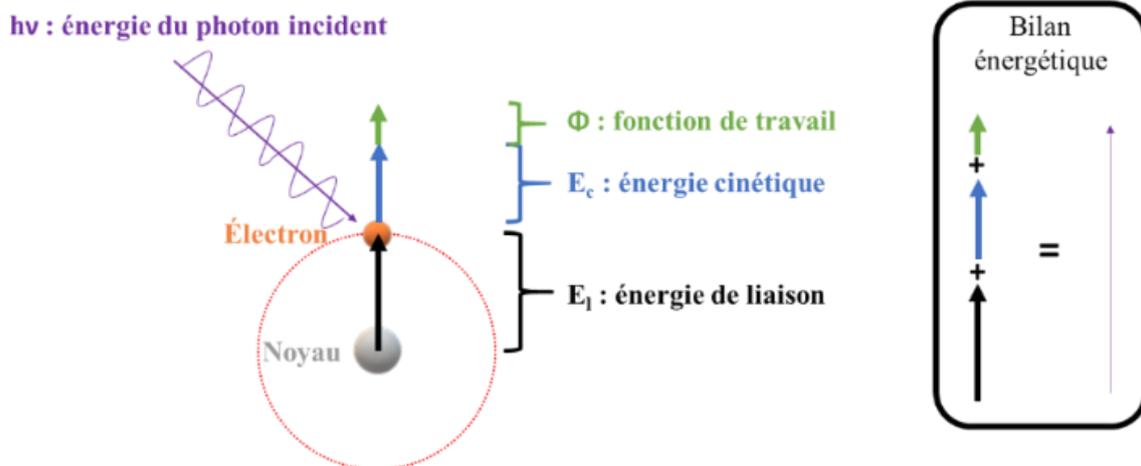


Figure.II. 8 : Principe de la spectroscopie photo-électronique.

Ces analyses sont réalisées avec un spectromètre Axis Ultra DLD KRATOS qui est équipé d'une source de rayons X monochromatique (Al $K\alpha$, $h\nu = 1486,6$ eV) générés en continu à une puissance de 150 W (15 kV et 10 mA). Les échantillons peuvent être sous forme de poudre, pastille et feuillet. Pour l'ensemble des échantillons, les analyses sont réalisées sous ultra vide (9.10^{-8} Pa) avec des fentes d'analyse du monochromateur fixées à $300 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$. Le réglage du niveau de Fermi à zéro Volt permet de référencer les énergies de liaison. La majorité des MXènes synthétisés sont conducteurs. Cependant, un système de neutralisation de charge est utilisé afin de corriger l'accumulation de charge positive des matériaux isolants. Les données sont traitées sur le logiciel CasaXPS® version 2.3.22PR1.0.

Pour traiter les spectres, il faut commencer par modéliser la ligne de base. En effet, le fond spectral doit être soustrait afin d'avoir une estimation la plus précise possible de l'aire représentative et d'exploiter de manière quantitative les spectres enregistrés. Les limites du spectre et la ligne de base doivent être définies. Lorsque les fonds spectraux sont relativement parallèles à l'axe des abscisses (énergie de liaison), la fonction linéaire peut être choisie comme ligne de base. Au contraire, s'il y a une inclinaison entre les points du début et de fin du spectre, alors le choix de la fonction linéaire induira des variations importantes sur l'aire des pics. Malgré cela, cette fonction peut être utilisée pour réaliser une comparaison semi-quantitative sur des matériaux semblables. Deux autres fonctions seront étudiées dans ce manuscrit de thèse à savoir la fonction développée par Tougaard et la fonction de type Shirley. En 1982, Tougaard et Sigmund ont proposé une approche théorique du calcul du fond spectral. Cette méthode se base sur les pertes d'énergies inélastiques.

L'algorithme génère un bruit de fond dû à ces pertes inélastiques et s'étend sur une gamme d'énergie significative. Cette fonction est la plus précise car elle se base sur un modèle physique. Cependant, des difficultés peuvent être associées à son utilisation notamment lorsque de nombreux pics se chevauchent. Elle est particulièrement bien adaptée aux métaux nobles et de transition. La fonction Shirley, développée en 1972, est une méthode empirique. Elle suppose que le bruit de fond à toute énergie de liaison choisie dans la région d'un photopic est proportionnel à l'intensité intégrée du pic à des énergies cinétiques plus élevées. Le bruit de fond a alors une contribution qui augmente avec l'aire sous le pic. Cette fonction a une précision qui se situe entre les deux fonctions précédentes. Son utilisation est due à sa facilité de mise en œuvre. Cependant, en l'utilisant sur des profils spectraux présentant une forte déclivité, la décomposition spectrale devient compliquée [231–233].

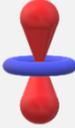
Une fois la ligne de base choisie, une décomposition spectrale peut être réalisée. Celle-ci permet de répartir, dans une enveloppe spectrale, les signaux élémentaires représentant les photoélectrons caractéristiques d'un atome. Pour cela un nombre de composantes est fixé ou laissé libre, les paramètres sont les suivants : la position, la hauteur, la largeur à mi-hauteur, la forme (gaussienne, lorentzienne ou mixte) et la fonction d'asymétrie. Ayant beaucoup de paramètres à prendre en compte, le résultat, pour qu'il soit acceptable, doit être concilié avec la chimie du système étudié ainsi que les caractéristiques des signaux comme la largeur à mi-hauteur ou encore le déplacement chimique.

La position et la largeur à mi-hauteur indiquent des changements d'état chimiques et physiques. Elles sont répertoriées dans des tables en précisant les états d'oxydation des éléments chimiques. La largeur du pic peut indiquer un nombre de liaisons chimiques variant, un changement d'état dû aux endommagements par les rayons X et des différences de charges localisées à la surface.

Une composante est imposée et utile pour les doublets dus au couplage spin-orbite de l'élément chimique. Ce couplage résulte d'une interaction entre le spin électronique S , et le moment angulaire orbital L . Un moment angulaire total, J , est alors obtenu par ce calcul : $J = |S+L|$ et le pic d'énergie dédoublé si deux valeurs de J sont possibles.

Par exemple pour une orbitale s, il n'y aura pas de doublet puisque cette orbitale possède un moment angulaire nul (cf. Tableau.II. 6).

Tableau.II. 6 : Récapitulatif des moments angulaires totaux pour les différentes orbitales.

Nom de l'orbitale	Spin (S)	Moment angulaire orbital (L)	Moment angulaire total (J)
 s	$\pm \frac{1}{2}$	0	$J = S+L = \left 0 + \frac{1}{2}\right = \left \frac{1}{2}\right $ ou $J = \left 0 - \frac{1}{2}\right = \left -\frac{1}{2}\right $
 p	$\pm \frac{1}{2}$	1	$J = \left 1 + \frac{1}{2}\right = \left \frac{3}{2}\right $ ou $J = \left 1 - \frac{1}{2}\right = \left \frac{1}{2}\right $
 d	$\pm \frac{1}{2}$	2	$J = \left 2 + \frac{1}{2}\right = \left \frac{5}{2}\right $ ou $J = \left 2 - \frac{1}{2}\right = \left \frac{3}{2}\right $
 f	$\pm \frac{1}{2}$	3	$J = \left 3 + \frac{1}{2}\right = \left \frac{7}{2}\right $ ou $J = \left 3 - \frac{1}{2}\right = \left \frac{5}{2}\right $

Dans ce manuscrit, les éléments titane et molybdène seront étudiés par cette technique de caractérisation. Pour le titane, la région spectrale observée correspond aux électrons 2p alors que pour le molybdène, il s'agira de la région correspondante aux électrons 3d. Cela signifie que les pics à haute énergie de liaison seront 2p 1/2 et 3d 3/2 pour le titane et le molybdène, respectivement. La dégénérescence des deux états et, par conséquent, les rapports de surface entre les deux pics du doublet peuvent être calculés à partir des moments angulaires totaux. Pour cela, il faut utiliser l'expression $2J + 1$, qui indique la dégénérescence des états associés à chaque valeur de J. En reprenant l'exemple du titane, les deux états sont $J = 1/2$ et $J = 3/2$ avec des dégénérescences respectives de 2 et 4. Le ratio est donc de 2:4 ce qui implique un ratio d'aire entre les pics de Ti 2p de 1:2 (soit $2p(1/2) = 0,5 \times 2p(3/2)$). Avec le même raisonnement pour le molybdène, le ratio d'aire est de 2:3. Ce paramètre à fixer peut aider dans la décomposition des spectres contenant des doublets.

Selon le type de contribution, la fonction choisie peut être soit symétrique soit asymétrique. Dans le logiciel CasaXPS®, les formes proposées sont nombreuses et sont basées sur la fonction de Voigt. Les fonctions symétriques utilisées dans ce manuscrit sont de type Gaussien/Lorentzien (GL(x)). Pour les fonctions asymétriques, trois ont été choisies à savoir une fonction de type Gaussien/Lorentzien (GL(x)T(x)), une fonction de type Lorentzien Fini (LF(x)) et une fonction de type Lorentzien Asymétrique (LA(x)).

Avec ces différentes composantes, une quantification est tout à fait possible. Toutefois, il faut vérifier les facteurs de sensibilité relatifs (F.S.R.) qui sont employés pour mettre à l'échelle les aires des pics mesurées de manière à ce que les variations des aires soient représentatives de la quantité de matière présente à la surface de l'échantillon. Pour cela, le logiciel CasaXPS® possède plusieurs bibliothèques de F.S.R. des éléments chimiques (cf. Tableau.II. 7). Celle qui sera utilisée est une bibliothèque calibrée sur le fluor.

Tableau.II. 7 : Récapitulatif des facteurs de sensibilité relatifs selon les éléments chimiques.

Élément chimique	Facteur de sensibilité relatif (F.S.R.)
Ti 2p	2,000
Mo 3d	3,320
Fe 2p	2,960
Al 2p	0,193
Ga 3d	0,439
C 1s	0,278
N 1s	0,477
B 1s	0,159
O 1s	0,780
F 1s	1
Li 1s	0,025
Cl 2p	0,891
Ni 2p	4,040
Co 2p	3,590
S 2p	0,668

La décomposition des spectres des phases MAX ou bien des MXènes est basée en partie sur la littérature. Les pourcentages atomiques des éléments chimiques sont calculés à partir des aires normalisées. Ces pourcentages sont normalisés à 3 atomes de Ti, si le MXène est de type $Ti_3C_2T_x$, et à 2 atomes de molybdène pour les MXènes de type $Mo_2TiC_2T_x$, $Mo_2Ti_2C_3T_x$ et Mo_2CT_x .

e. Spectroscopie Raman

Cette méthode d'analyse non destructive permet de caractériser les modes de vibration d'un matériau. La vibration doit changer la polarisabilité du matériau pour pouvoir être active en Raman. Pour ce faire, une lumière monochromatique est envoyée sur l'échantillon puis la lumière diffusée est analysée de manière incohérente. Cette dernière est collectée et analysée par un détecteur. Des écarts d'énergie sont détectés entre les fréquences de diffusion élastique (Rayleigh) et les fréquences de diffusion inélastique (Raman) de l'excitatrice. Ces écarts sont directement liés aux niveaux vibrationnels de l'échantillon. Le premier signal correspond à la diffusion Rayleigh, il n'y a pas de changement de fréquence (diffusion élastique). Le second signal est le phénomène produit par les photons incidents. Ces derniers peuvent diffuser à plus basse fréquence (raies Stokes) et à plus haute fréquence (raies anti-Stokes) comme le montre la Figure.II. 9.

Les analyses sur poudre ont été réalisées à l'aide d'un microscope confocal LabRam HR 800-UV fourni par Horiba Jobin Yvon. Ce microscope est équipé d'un détecteur CDD qui est refroidi par effet Peltier. Un laser interne He-Ne (Melles Griot) permet de produire une longueur d'onde excitatrice à 632,8 nm. Ce laser a une puissance d'environ 0,5 mW. Pour sonder l'échantillon sur une surface de $1 \mu\text{m}^2$, un microscope BXFM Olympus muni d'un objectif 100x équipe l'appareil. Un réseau de diffraction à 1 800 traits par millimètre est utilisé avec une ouverture du trou confocal réglée à 200 μm . Un échantillon de silicium permet de calibrer le spectromètre. La résolution spectrale est de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. L'acquisition des résultats est réalisée par le logiciel Labspec 5. Les spectres Raman sont enregistrés à divers temps de pose afin d'éviter la modification chimique possible du matériau sous le faisceau du laser.

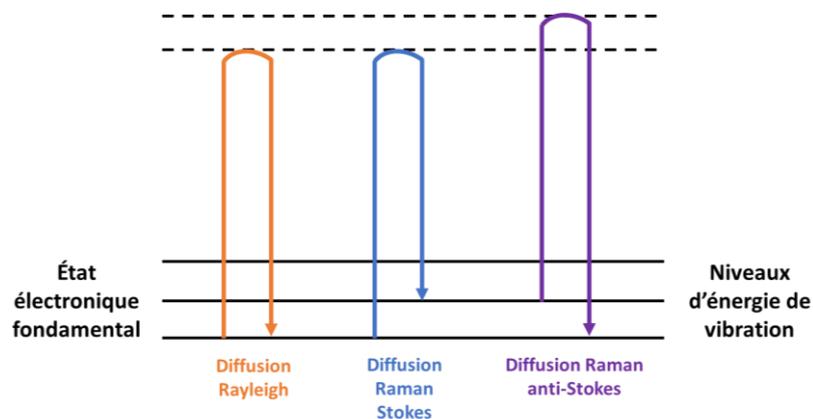


Figure.II. 9 : Principe de la diffusion Rayleigh et Raman.

f. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-SM)

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer la variation de masse de l'échantillon quand celui-ci est soumis à un programme de température sous un flux gazeux contrôlé. L'appareillage utilisé est un Q600 SDT de la marque TA Instruments. Ce dispositif est composé d'un régulateur de débit de gaz, d'un four en graphite comportant une thermobalance avec deux tiges où sont disposés des creusets en platine. La première tige qui sera la masse de référence, aura un creuset vide et la seconde tige aura dans son creuset l'échantillon à analyser (cf. Figure.II. 10). Le programme de température est rentré dans le logiciel QSeries avec les paramètres suivants : une montée de température de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec une isotherme de 10 min et un flux en azote ou argon de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Cette analyse permet d'observer les pertes de masses qui peuvent être dues à une décomposition, une évaporation ou une désorption de gaz de l'échantillon. Les gaz formés sont analysés par un spectromètre de masse de la marque Hiden dont le modèle est QGA (« Quantitative Gas Analyser ») avec un détecteur de type Faraday/SEM. Le principe consiste à séparer dans la phase gazeuse des molécules chargées en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) comme le montre la Figure.II. 10. Cela permet de détecter et d'identifier les molécules d'intérêt par mesure de leur masse monoisotopique.

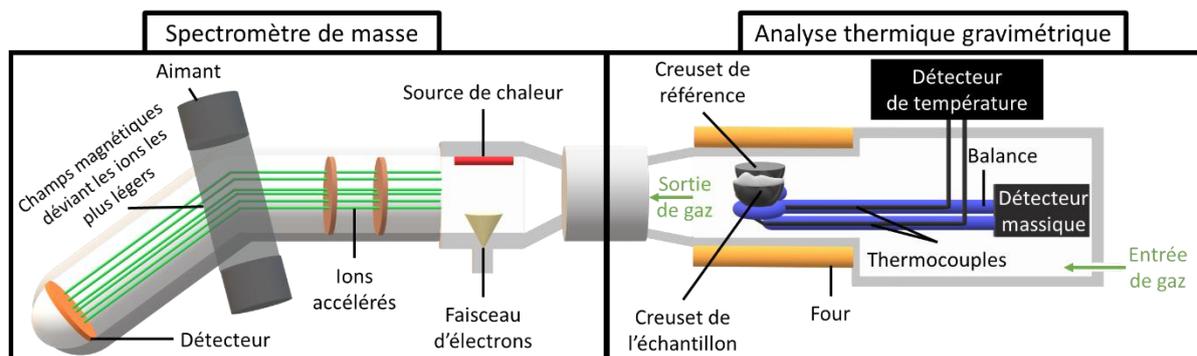


Figure.II. 10 : Schéma du couplage de l'analyse thermogravimétrique avec un spectromètre de masse.

Le logiciel permettant de suivre l'évolution des entités de m/z sélectionnés est EGASoft. Les différents rapports m/z choisis sont répertoriés dans le Tableau.II. 8. Les données de l'analyse thermique et du spectromètre de masse sont regroupées dans le logiciel Universal Analysis 2000.

Tableau.II. 8 : Récapitulatif des m/z analysés par spectrométrie de masse avec les fragments associés à ces m/z .

m/z considéré	Fragment associé
2	H_2^+
14	N^+ / CH_2^+
16	O^+ / NH_2^+
17	^-OH
18	H_2O^+
20	HF^+
28	$N_2^+ / CO^+ / CH_2=CH_2^+ / CH=NH^+$
29	$CH_3CH_2^+ / CHO^+$
32	O_2^+
40	$Ar^+ / CH_3C\equiv C^+ / CH_2C=N^+$
44	$CO_2^+ / N_2O^+ / NHCH_2CH_3^+ / (CH_3)_2N^+$

V. La cellule électrochimique

a. Montage

La Figure.II. 11 représente une cellule électrochimique à trois électrodes utilisées pour réaliser les mesures voltammétriques. La cellule est composée de trois parties : une partie est en verre (1), une autre en chlorofluoropolymère thermoplastique (PCTFE) de la marque Kel-F® dont la formule est $(CClF-CF_2)_n$ où n est le nombre de monomères. Ce polymère est connu sous un nom commercial : Neoflon® (2). Il n'est pas opaque et résiste aux produits chimiques acides et basiques. La dernière partie est un couvercle en Téflon® (3) comportant cinq ouvertures pour introduire les différentes électrodes (a, b et c).

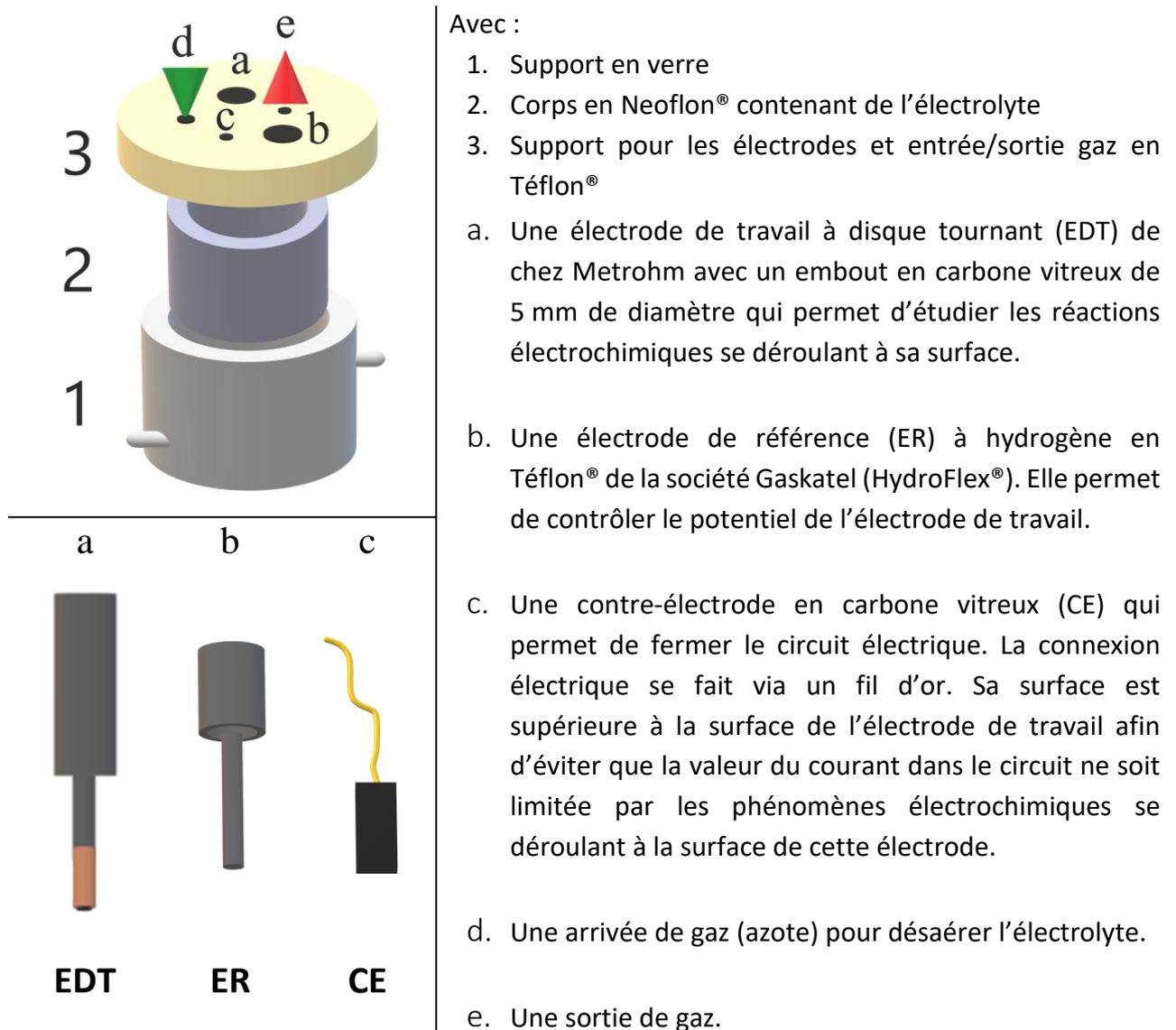


Figure.II. 11 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

- Montage de la cellule utilisée pour les expériences de Raman *in situ*

Les expériences de Raman *in situ* ont été réalisées avec un dispositif expérimental différent (cf. Figure.II. 12). La cellule employée est conçue pour être adaptée au spectromètre Raman qui est le même que celui décrit dans la partie IV.e. Pour obtenir un meilleur signal, les spectres Raman sont acquis sans fenêtre comme le décrit Tang *et al.*[234]. De plus, la longueur d'onde de l'excitatrice est cette fois-ci de 532,0 nm, la puissance du laser a été fixée à 4 mW et l'objectif est de 50x.

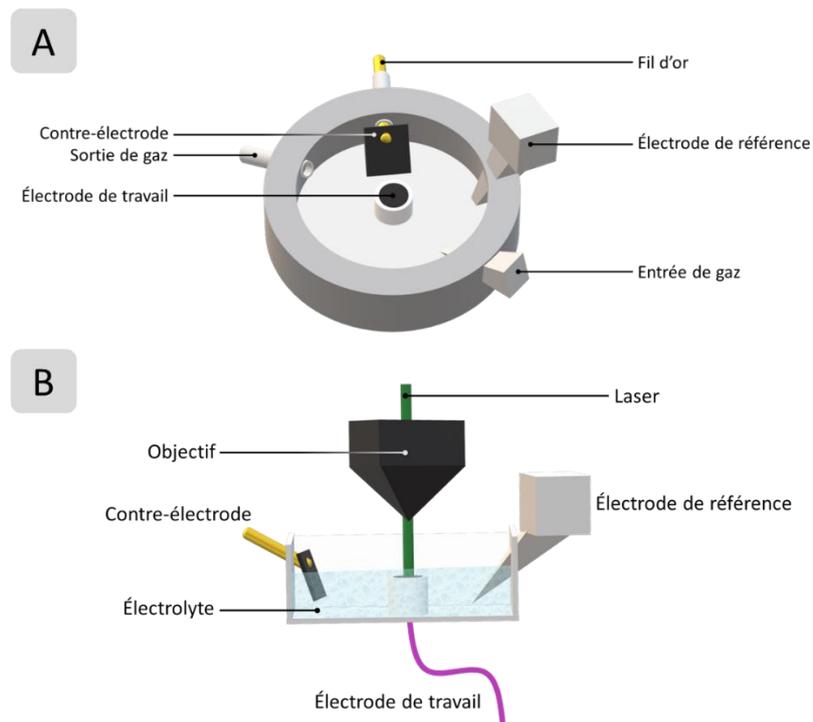


Figure.II. 12 : Modélisation de la cellule électrochimique (A) et coupe transversale (B).

b. Nettoyage de la cellule électrochimique et de ses accessoires

En électrochimie, la moindre impureté organique ou métallique, présente dans la verrerie, peut fausser les mesures puisque les propriétés de l'interface électrode/électrolyte dépendent fortement de la composition du milieu électrolytique.

Tout d'abord, la partie en verre du montage précédent ainsi que la contre électrode sont placées dans une solution acidifiée de permanganate de potassium afin d'éliminer toutes traces organiques par oxydation. Cette première étape dure 24 h. Passé ce délai, la verrerie est rincée à l'aide d'une solution de peroxyde d'hydrogène acidifiée. Cette solution piranha est réalisée avec deux tiers de peroxyde d'hydrogène, un tiers d'acide sulfurique et un tiers d'eau UP. Une fois ce lavage effectué, la cellule électrochimique et ses composants sont mis dans l'eau UP. Celle-ci est chauffée jusqu'à ébullition puis un nettoyage est fait avec l'eau UP froide. Cette manipulation est renouvelée deux fois. Pour le lavage des parties en Neoflon® et en Téflon® de la cellule, elles sont plongées dans la solution piranha pendant 30 min puis tout est rincé à l'eau UP. Ces opérations sont renouvelées deux à trois fois.

Après l'utilisation de l'électrode de référence à hydrogène (HydroFlex®), celle-ci est plongée dans l'électrolyte alcalin dans lequel les mesures électrochimiques ont été réalisées. Tous les 6 mois, la cartouche d'hydrogène, située au-dessus de cette électrode, est remplacée par une nouvelle avec une activation pendant 24 h dans de l'eau UP. Une journée avant les mesures électrochimiques, l'électrode est placée dans l'électrolyte de mesure afin de la mettre en concentration.

Avant et après usage de l'embout cylindrique en carbone vitreux de l'électrode de travail, celui-ci est poli avec un disque abrasif contenant de l'alumine (0,3 μm , A3, ESCIL). Il s'ensuit un lavage sous ultrasons à l'acétone puis à l'eau UP.

Afin d'évaluer la calibration de l'électrode de référence, un test électrochimique est réalisé avec un dépôt d'une encre catalytique comprenant des nanoparticules de platine supportées sur carbone Vulcan XC-72 (taux de charge de 40%, Aldrich). Les réactions de réduction et de dégagement de l'hydrogène sont effectuées puisque ces deux réactions représentent un système dit rapide en électrochimie c'est-à-dire qu'il n'y a pas de surtension. Ces réactions coupent l'axe des potentiels en un point unique 0 V ce qui correspond au potentiel standard du couple H^+/H_2 . Sur la Figure.II. 13, il est bien observé que l'électrode de référence à hydrogène est bien calibrée puisque la courbe coupe l'axe des abscisses en un unique point à une valeur nulle de potentiel. Cette calibration est réalisée de temps en temps afin de vérifier la validité des potentiels mesurés avec l'électrode de référence.

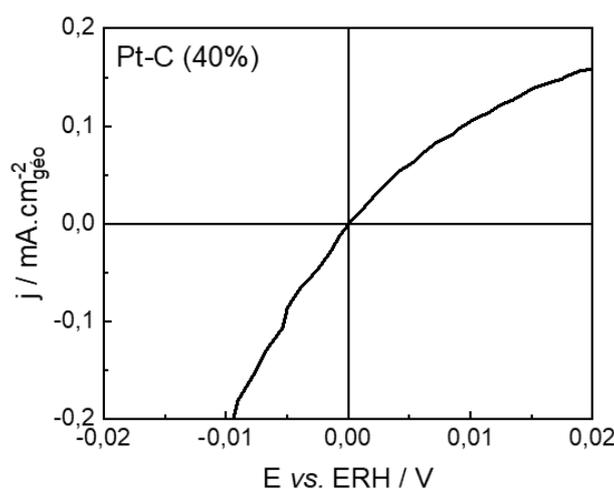


Figure.II. 13 : Courbe de polarisation des réactions de dégagement et d'oxydation d'hydrogène du matériau référence (nanoparticules de platine à 40% sur du carbone). Cette courbe a été réalisée dans un milieu KOH $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ saturé en N_2 à une vitesse de variation linéaire du potentiel de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ et une vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant de $1\ 600 \text{ rpm}$.

c. Composition de l'encre

Les électrodes sont réalisées en déposant une encre catalytique, contenant le catalyseur, sur un embout en carbone vitreux de diamètre 5 mm. Selon les matériaux étudiés, la composition de l'encre varie. Les encres sont composées d'eau UP, d'isopropanol qui agit comme agent filmant et d'une solution de résine perfluorée Nafion™ qui aura pour rôle de faire adhérer le catalyseur sur l'embout en carbone vitreux. Les compositions des encres réalisées pour les différents matériaux étudiés sont présentées dans le Tableau.II. 9.

Tableau.II. 9 : Compositions des encres catalytiques selon la nature du matériau.

Ti₃C₂T_x du Chapitre III Ti₃CNT_x	<ul style="list-style-type: none"> • 10,0 mg de catalyseur • 500 µL d'isopropanol • 500 µL d'eau ultra pure • 100 µL de Nafion™ Taux de charge : 0,38 mg.cm ⁻²
Mo₂CT_x, Mo₂TiC₂T_x, Mo₂Ti₂C₃T_x, Ti₃C₂T_x, MoBT_x, MoS₂/Mo₂CT_x	<ul style="list-style-type: none"> • 16,3 mg de catalyseur • 750 µL d'isopropanol • 250 µL d'eau ultra pure • 60 µL de Nafion™ Taux de charge : 0,55 mg.cm ⁻²
Mo₂CT_x - BH, Ni, Fe, NiFe, Ni@Mo₂CT_x, Fe@Mo₂CT_x et Ni_xFe_y@Mo₂CT_x	<ul style="list-style-type: none"> • 20,0 mg de catalyseur • 500 µL d'isopropanol • 500 µL d'eau ultra pure • 100 µL de Nafion™ Taux de charge : 0,35 mg.cm ⁻²

Une fois le mélange réalisé, une étape d'homogénéisation est effectuée par application d'ultrasons pendant 10 à 15 min. Le dépôt se fait sur un embout en carbone vitreux avec un volume d'encre calculé selon le taux de charge visé. Une étude préliminaire a été réalisée pour déterminer le taux de charge optimal pour chaque matériau. Le dépôt est ensuite séché sous atmosphère d'azote. L'embout est ensuite fixé à l'électrode tournante. Cette dernière est plongée dans l'électrolyte pour réaliser les mesures électrochimiques.

d. Électrolyte

Durant cette thèse, l'électrolyte utilisé est une solution à 1 mol.L⁻¹ réalisée avec des pastilles d'hydroxyde de potassium (KOH). Cette solution d'hydroxyde de potassium est préparée en utilisant de l'eau UP. L'électrolyte est ensuite placé dans la cellule et désaérée pendant 30 minutes par bullage d'azote avant réalisation des différentes mesures électrochimiques.

Pour les tests de stabilité (cf. Chapitre VI), une solution à 5 mol.L⁻¹ a été réalisée avec les mêmes pastilles d'hydroxyde de potassium que précédemment.

Les électrolytes alcalins n'ont pas été purifiés mais un dosage par ICP-OES a été réalisé afin de connaître les teneurs en nickel et en fer (cf. Tableau.II. 10). Ces deux éléments sont à l'état de traces ce qui n'interfère pas dans les mesures électrochimiques.

Tableau.II. 10 : Dosages ICP-OES des électrolytes alcalins.

Échantillon	Élément chimique (en µg.L ⁻¹)	
	Ni	Fe
1 mol.L⁻¹ KOH	6,2	8,7
5 mol.L⁻¹ KOH	15,7	16,2

Plusieurs analyses électrochimiques sont réalisées afin de déterminer le comportement électrochimique du catalyseur et l'activité de ce matériau vis-à-vis des réactions de dégagement d'hydrogène (HER) et d'oxygène (OER) dans le milieu électrolytique étudié. Les études ont été réalisées à température ambiante.

VI. Méthodes de caractérisations électrochimiques

a. Voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel

Cette méthode consiste à appliquer à l'aide d'un potentiostat une variation linéaire de potentiel à l'électrode de travail entre deux valeurs extrêmes : E_i : potentiel initial et E_f : potentiel final. Cette variation est appliquée de façon périodique (cf. Figure.II. 14). Des voltammogrammes sont enregistrés et représentent l'évolution du courant en fonction du potentiel d'électrode. Ces mesures permettent d'obtenir l'empreinte d'un matériau dans un milieu électrolytique donné. Le passage du courant correspond soit à des phénomènes réactifs (processus faradiques) soit à des phénomènes d'accumulation de charges à l'interface (courant capacitif). Dans ce dernier cas, une modification de la distribution des porteurs de charge en accord avec un changement de la distribution de potentiel est observée. Lorsque le voltammogramme fait apparaître un pic pour lequel l'intensité du courant est positive, il s'agit d'une réaction d'oxydation. Si par contre l'intensité est négative, il s'agira d'une réduction. La morphologie d'un voltammogramme va dépendre de beaucoup de paramètres comme la vitesse de variation du potentiel, la température du milieu, la composition de l'électrolyte ou bien encore le choix des bornes E_i et E_f .

Dans le cadre de notre étude, des voltammogrammes ont été enregistrés pour chaque catalyseur à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 50 mV.s^{-1} dans un électrolyte préalablement saturé en azote pendant 30 min et en utilisant un potentiostat de type SP-300 de la marque BioLogic. Un nombre de cycles suffisant pour stabiliser l'interface électrochimique a été réalisé. La gamme de potentiel couverte par les cycles dépend de la nature chimique du matériau étudié.

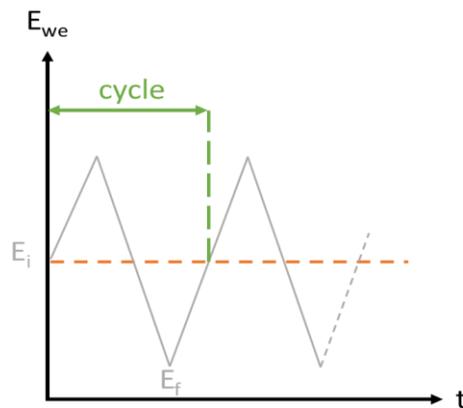


Figure.II. 14 : Principe de la voltammétrie cyclique.

b. Mesure des courbes de polarisation obtenues lors des différentes réactions électrochimiques

Afin d'évaluer les performances catalytiques du matériau vis-à-vis des réactions de dégagement d'hydrogène et d'oxygène, une variation linéaire de potentiel est imposée à l'électrode de travail. Cette mesure est réalisée après stabilisation de l'interface électrochimique par voltammétrie cyclique. La vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant est fixée à 1600 rpm afin d'éviter une accumulation des bulles de gaz formées sur la surface de l'électrode au cours de la réaction électrochimique. La vitesse de variation linéaire de potentiel est fixée à 5 mV.s^{-1} de façon à se placer en conditions quasi-stationnaires. Selon la réaction étudiée, l'intervalle de potentiel diffère (cf. Tableau.II. 11).

Tableau.II. 11 : Récapitulatifs des bornes des potentiels choisies selon les réactions électrochimiques.

Réaction électrochimique	Intervalle de potentiel
Dégagement d'hydrogène (HER)	De 0,2 à -0,5 V vs. ERH
Dégagement d'oxygène (OER)	De 1,2 à 1,8 V vs. ERH

Un échantillon constitué de nanoparticules de platine supportées sur carbone Vulcan XC-72 (taux de charge de 40%, Aldrich) est également étudié et sert de catalyseur de référence pour la réaction de dégagement d'hydrogène. Il sera nommé par la suite Pt-C (40%).

c. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les phénomènes se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être analysés par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Une perturbation électrique sinusoïdale de très faible amplitude (V_a) est appliquée au système électrochimique autour d'un point d'équilibre, E (cf. Figure.II. 15). La réponse à cette perturbation est elle-même sinusoïdale. L'étude en fréquence de la réponse à la perturbation peut être modélisée par un circuit électrique équivalent permettant d'obtenir les caractéristiques électriques de l'interface considérée. Cette technique sera employée pour réaliser des corrections de chute ohmique sur les courbes de polarisation enregistrées. Pour ce faire, un spectre d'impédance sera enregistré en zone capacitive. Dans ce cas l'interface sera modélisée à l'aide du circuit équivalent présenté sur la Figure.II. 16 qui comporte un élément de phase constante (CPE_1) et une résistance (R_1). La perturbation appliquée possède une amplitude de 10 mV. La gamme de fréquence analysée est comprise entre 100 kHz et 0,1 Hz selon la nature du matériau. Les simulations sont réalisées avec le logiciel EC-lab®, qui contient le module Z fit.

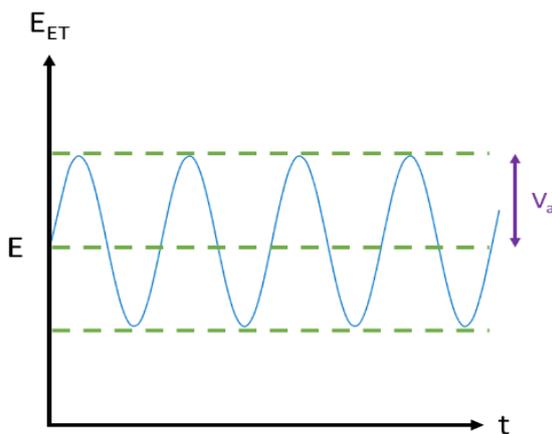


Figure.II. 15 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

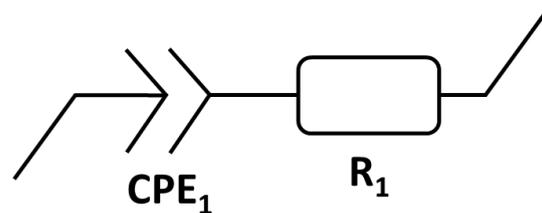


Figure.II. 16 : Circuit électrique équivalent.

Chapitre III :

*Influence du milieu exfoliant sur
la chimie de surface du MXène
 $Ti_3C_2T_x$*

Introduction

Il a été prouvé par différentes études que le choix du milieu exfoliant a un impact important sur la chimie de surface, la sensibilité à l'oxydation, les propriétés hydrophiles, la capacité de délamination, la conductivité, la nature des cations insérés, la taille des feuillets et le nombre de défauts parmi d'autres propriétés [36, 51].

Bien que plusieurs études aient comparé l'effet de différents milieux exfoliants [36, 51], une comparaison directe et systématique de la chimie de surface de $Ti_3C_2T_x$ obtenu en utilisant la même poudre de phase MAX initiale et différents protocoles d'exfoliation en combinant des outils de caractérisation tels que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et la spectroscopie Raman dans la même étude fait actuellement défaut dans la littérature. Par ailleurs, de nombreuses études ont porté sur l'exfoliation de $Ti_3C_2T_x$ à l'aide de HF, mais les conditions d'exfoliation, telles que la température, la durée, la concentration de HF, peuvent varier considérablement d'un article à l'autre. Ceci est principalement dû au fait que les propriétés structurales et physico-chimiques des poudres de la phase MAX initiale Ti_3AlC_2 (par exemple : la taille des grains, la cristallinité, la pureté, le protocole de synthèse) varient, rendant ainsi difficile une comparaison directe entre les différentes études. Par exemple, Kong *et al.* [235] ont montré que la méthode de synthèse de Ti_3AlC_2 (combustion ou synthèse par frittage sans pression) affecte significativement les propriétés électrochimiques des MXènes obtenus. Shuck *et al.* [236] ont également illustré le rôle majeur de la méthode de synthèse de la phase MAX sur les propriétés correspondantes du MXène en faisant varier la nature de la source de carbone initiale utilisée pour cette synthèse. En effet, des variations majeures sont observées sur la taille des feuillets, la composition chimique, la stabilité et la conductivité électronique des MXènes correspondants. L'utilisation de la même phase MAX initiale est donc cruciale pour une étude approfondie du rôle des milieux exfoliants sur les propriétés du MXène.

Le but de ce premier chapitre est donc d'analyser l'influence de différents milieux exfoliants sur la chimie de surface des feuillets de MXène. Cette étude s'est focalisée sur le MXène $Ti_3C_2T_x$, qui est le MXène le plus étudié dans la littérature, en partant de la phase MAX Ti_3AlC_2 préparée par métallurgie des poudres (cf. Figure.AIII. 1).

Dans cette étude, le choix s'est porté sur trois milieux exfoliants différents : HF, LiF/HCl et FeF_3/HCl car ils donnent lieu à des chimies de surface très différentes. Pour les trois milieux exfoliants, deux MXènes différents ont été préparés : un avec des conditions d'exfoliation décrites comme « douces » ; un autre avec des conditions plus « dures ». Cette dernière étude n'a pas pour objectif de décrire précisément le rôle de chaque paramètre de synthèse tel que la température ou la concentration mais de montrer que, pour un même milieu exfoliant, ajuster les conditions de synthèse peut aussi mener à des chimies de surface très différentes.

Par conséquent, un ensemble complet de caractérisations (DRX, MEB, EDX, XPS, spectroscopie Raman) a été utilisé pour déterminer les propriétés structurales, microstructurales et physico-chimiques des différents $Ti_3C_2T_x$. Les matériaux ($Ti_3C_2T_x$) obtenus présentant différents états de surface, ils constituent une base de données permettant de confirmer ou de réfuter les attributions des signaux spectroscopiques (spectroscopie Raman, XPS) proposées dans la littérature. Cela a également été utile pour mieux comprendre les différences observées dans les diffractogrammes. Enfin, afin de mettre davantage en évidence le rôle crucial joué par les conditions de synthèse sur les propriétés de surface, la réaction de dégagement d'hydrogène (HER), a été utilisée comme réaction sonde car elle est principalement influencée par les propriétés de surface du matériau étudié.

I. Synthèses des différents $Ti_3C_2T_x$

Tous les MXènes étudiés ont été synthétisés à partir de la même phase MAX initiale, Ti_3AlC_2 . Les conditions de synthèse et les différentes étapes de séparation et de lavage des MXènes sont présentées dans le Chapitre II partie III.a. Trois milieux exfoliants différents ont été utilisés :

- HF : avec deux concentrations différentes, à savoir 10% et 48% en masse. Par la suite, ces deux échantillons seront nommés $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce et $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure.
- LiF/HCl : cette méthode, rapportée pour la première fois en 2014 [35], entraînant la formation *in situ* de HF et récemment améliorée par Alhabeb *et al.* [51] avec la méthode « MILD » (« minimally intensive layer delamination ») permet une délamination spontanée dans l'eau produisant de grands feuillets avec de faibles quantités de défauts structuraux. Outre le fait que cette méthode évite l'utilisation de HF, acide considéré comme le plus dangereux, la délamination des feuillets est favorisée par l'insertion simultanée de cations Li^+ et de molécules d'eau entre les feuillets pendant l'étape d'exfoliation [237]. Dans ce travail, les conditions « MILD », c'est-à-dire l'exfoliation de Ti_3AlC_2 à 25 °C pendant 24 h, ont été reproduites (échantillon nommé $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce). En comparaison, une synthèse plus « dure », 60 °C pendant 72 h, a été étudiée (échantillon nommé $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure). L'augmentation conjointe de la température et de la durée d'exfoliation a été choisie afin d'exacerber les différences entre les propriétés des MXènes obtenus. Il est important de noter que dans les cas des conditions « douces », une étape supplémentaire de séparation par centrifugation est nécessaire pour séparer le MXène formé de la phase MAX n'ayant pas réagi (cf. Chapitre II et Figure.III. 1).

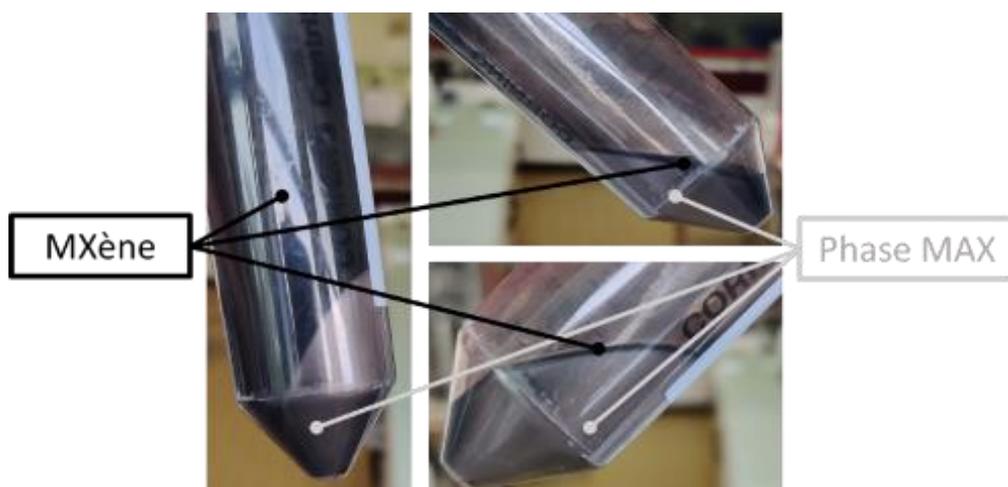


Figure.III. 1 : Photographie de l'étape de séparation du MXène de la phase MAX pour l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce.

- FeF_3/HCl : comme montré dans la littérature [36], LiF peut être remplacé par du fluorure de fer, FeF_3/HCl . Ces échantillons, nommés $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Douce et $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure, ont été préparés en utilisant les mêmes rapports atomiques F/Al, températures et durée d'exfoliation (cf. Chapitre II) que ceux utilisés pour les échantillons $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce et $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure, respectivement.

Le Tableau.III. 1 résume les différents noms donnés pour les échantillons dans cette étude ainsi que les conditions de synthèse.

Tableau.III. 1 : Récapitulatif de la nomenclature des échantillons ainsi que les milieux exfoliants, les conditions de synthèse, les ratios atomiques initiaux F/Al et la quantité de MXène récupérée après la synthèse avec initialement 0,50 g de phase MAX utilisée.

Dénomination du MXène	Milieu exfoliant (V = 10 mL)	Durée et température de synthèse	Ratio atomique initial F/Al	Masse de MXène après synthèse (g)
$Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce	HF 10%	24 h - 25 °C	21	≈ 0,40
$Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure	HF 48%	24 h - 25 °C	98	≈ 0,51
$Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce	0,8 g LiF dans 9 mol.L ⁻¹ HCl	24 h - 25 °C	12	≈ 0,10
$Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure	0,8 g LiF dans 9 mol.L ⁻¹ HCl	72 h - 60 °C	12	≈ 0,45
$Ti_3C_2T_x$ -Fe-Douce	1,7 g FeF_3 dans 9 mol.L ⁻¹ HCl	24 h - 25 °C	12	≈ 0,40
$Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure	1,7 g FeF_3 dans 9 mol.L ⁻¹ HCl	72 h - 60 °C	12	≈ 0,22

II. Analyse structurale

Les diffractogrammes des différents échantillons obtenus sont représentés sur la Figure.III. 2. Aucune signature structurale de la phase MAX initiale Ti_3AlC_2 , dont les pics principaux sont positionnés à $9,54^\circ$, $19,18^\circ$ et $38,92^\circ$, n'est observée pour les MXènes $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce, $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure, $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce, $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure et $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure. Pour l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Douce, la présence de phase MAX n'ayant pas réagi est observée mais il est raisonnable de considérer que, au vu de l'intensité des pics, sa contribution est faible et l'exfoliation est quasi-totale.

Dans le cas de l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce, bien que le diffractogramme (cf. Figure.III. 2) indique l'absence de phase MAX, il est important de rappeler qu'une étape de séparation a été nécessaire pour séparer le MXène de la phase MAX n'ayant pas réagi (cf. Chapitre II). Sur la Figure.AIII. 2, le diffractogramme du sédiment indique bien la présence d'une quantité importante de phase MAX confirmant que l'exfoliation n'est pas totale dans ces conditions. Néanmoins, comme le montre la Figure.III. 2, obtenir un MXène exempt de phase MAX est tout à fait possible. Le rendement de cette synthèse est donc faible. En effet, via cette approche, la fraction de MXène récupérée est seulement de 0,1 g pour 0,5 g de phase MAX initiale et est considérablement plus faible que pour les autres méthodes (cf. Figure.AIII. 2). Néanmoins, comme proposé par Alhabebe *et al.* [16], le sédiment peut être réutilisé pour subir de nouveau le protocole de synthèse et ainsi, augmenter le rendement.

Enfin, il est à noter qu'aucune phase secondaire cristallisée n'est observée, telles que TiC, TiO_2 ou AlF_3 , qui sont parfois rencontrées, à l'exception de l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure où la présence de pics de TiC est observée.

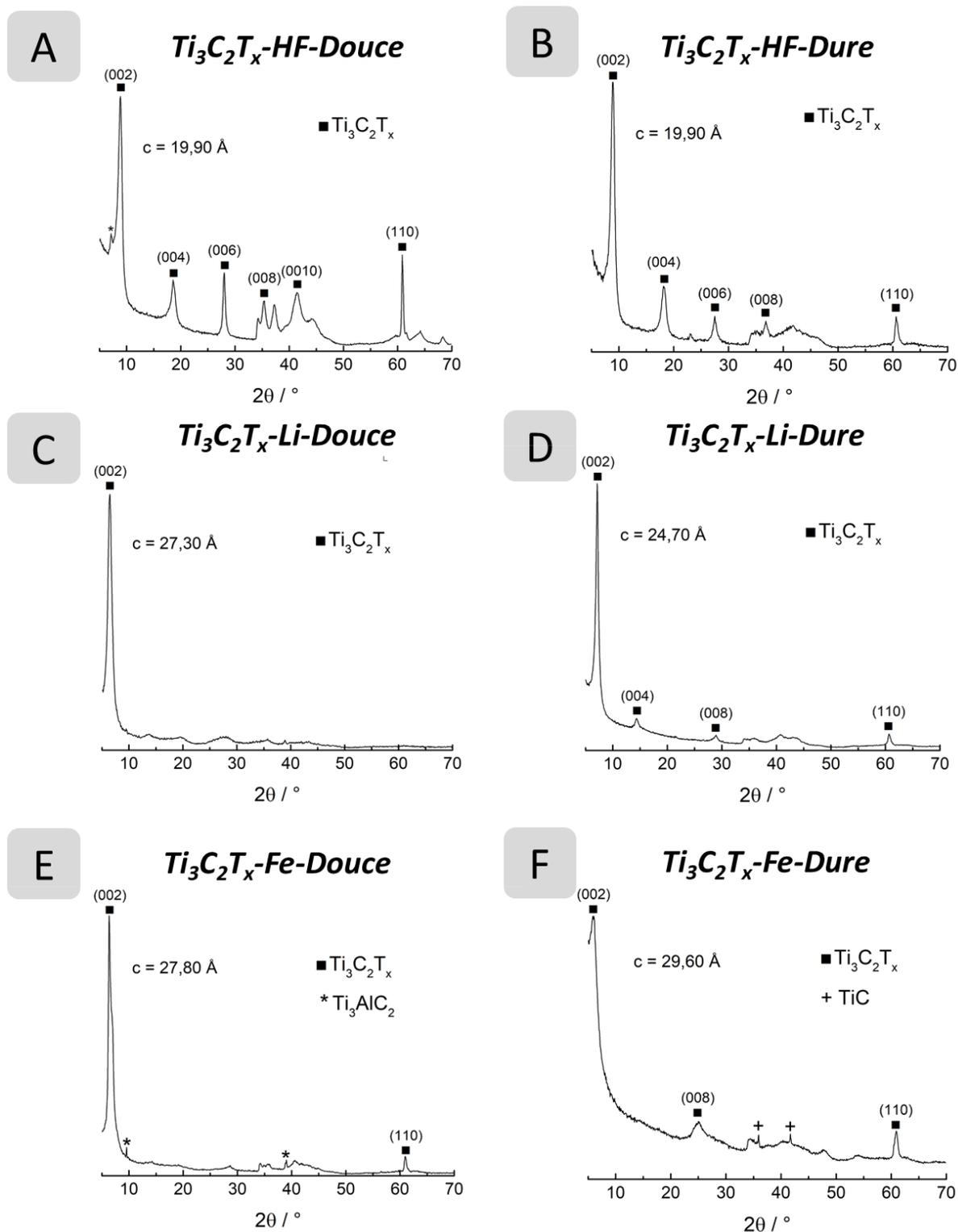


Figure.III. 2 : Diffractogrammes des MXènes obtenus par voie HF, LiF/HCl et FeF_3/HCl .

L'élimination de la phase MAX Ti_3AlC_2 dans ces différents MXènes est d'ailleurs confirmée par l'analyse par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES, cf. Tableau.III. 2). La quantité d'aluminium est inférieure à 0,08 Al pour 3 Ti pour tous les échantillons.

Tableau.III. 2 : Récapitulatif des résultats du dosage par ICP-OES normalisés à 3 atomes de titane.

MXène	Formule chimique normalisée pour 3 Ti			
	Ti	Al	Li	Fe
Ti₃C₂T_x-HF-Douce	3	<0,01*	-	-
Ti₃C₂T_x-HF-Dure	3	0,08	-	-
Ti₃C₂T_x-Li-Douce	3	0,01	0,04	-
Ti₃C₂T_x-Li-Dure	3	<0,01*	0,02	-
Ti₃C₂T_x-Fe-Douce	3	0,04	-	0,02
Ti₃C₂T_x-Fe-Dure	3	0,05	-	0,06

* limite de détection

Il est bien établi que la substitution de la couche d'aluminium par des groupements terminaux pendant l'étape d'exfoliation implique un déplacement des pics (001) de la phase MAX initiale vers des angles de diffraction plus faibles conduisant à une valeur plus élevée du paramètre de maille c ($c = 18,55 \text{ \AA}$ pour Ti_3AlC_2). La valeur du paramètre c de $19,90 \text{ \AA}$ obtenue pour le matériau $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure est la plus faible valeur obtenue dans cette étude, ce qui indique qu'aucune molécule d'eau n'est intercalée entre les feuillets pour ce matériau. Pour le MXène $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce, deux pics (002) peuvent être clairement identifiés : un plus intense correspondant à une valeur du paramètre c de $19,90 \text{ \AA}$ et un moins intense correspondant à une valeur du paramètre c de $25,50 \text{ \AA}$. Ce dernier indique la présence d'un peu d'eau entre les feuillets et est caractéristique du phénomène d'interstratification observé dans les matériaux argileux, comme décrit dans la littérature [65]. Cette hétérogénéité d'hydratation implique différentes distances entre les feuillets de MXène. L'observation de deux pics distincts est également caractéristique d'une ségrégation partielle, c'est-à-dire qu'une succession de couches ayant le même état d'hydratation est favorisée par rapport à une succession aléatoire [65].

Avant l'étape de lavage à l'eau désaérée (cf. Chapitre II partie III.a étape 3 de la Figure.II. 1), l'échantillon de $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce est principalement composé d'empilements ayant un espacement interfoliaire menant à une valeur du paramètre c de $25,50 \text{ \AA}$ (cf. Figure.AIII. 3A), ce qui révèle des quantités plus élevées de couches d'eau intercalées dans la structure du MXène. Il est bien connu que la présence de cations est nécessaire pour stabiliser les molécules d'eau entre les feuillets puisque la surface du MXène est chargée négativement [65, 64]. Ainsi, dans le cas présent, il est très probable que les cations H_3O^+ (provenant de l'acide du milieu exfoliant) stabilisent les molécules d'eau entre les feuillets. La stabilisation des molécules d'eau avec H_3O^+ a déjà été rapportée [237].

L'étape de lavage, réalisée à faible concentration, 0,5 g dans 350 mL d'eau désaérée, a un rôle crucial pour cet échantillon puisqu'elle élimine partiellement ces cations, probablement par pression osmotique, conduisant à une déshydratation partielle du MXène. Par conséquent, le lavage entraîne une diminution de la valeur du paramètre c et le phénomène de ségrégation mentionné ci-dessus est observé. En revanche, les diffractogrammes enregistrés avec $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure avant et après cette étape de lavage (cf. Figure.AIII. 3C-D) indiquent que le paramètre de maille n'évolue pas avec cette étape et que l'eau ne peut s'insérer entre les feuillets. Ainsi, contrairement à l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure, l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce présente une réelle capacité à insérer des molécules d'eau entre les feuillets. Néanmoins, le phénomène n'est pas réversible. En effet, une fois les cations interfoliaires partiellement éliminés, il n'est plus possible d'insérer à nouveau de l'eau et donc d'augmenter le paramètre de maille c .

Pour les échantillons préparés par voie LiF/HCl ou FeF_3 /HCl, les paramètres de maille obtenus sont bien plus élevés que pour la voie HF (cf. Figure.III. 2), quelles que soit les conditions de synthèse, indiquant l'insertion de molécules d'eau comme attendu [65]. Ces dernières sont stabilisées par des cations Li^+ ou Fe^{n+} , la présence de ces derniers étant confirmés par ICP-OES (cf. Tableau.III. 2). Il est à noter que la quantité de fer et de lithium pour ces différents échantillons est assez faible (cf. Tableau.III. 2). Néanmoins, des travaux antérieurs ont montré qu'une faible quantité de cations est suffisante pour stabiliser les couches d'eau (par exemple : 0,08 Mg pour 3 Ti) [237].

Concernant $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce, l'intensité relative du pic (002) tend à abaisser l'intensité des autres pics (001). Il est alors nécessaire d'augmenter le grossissement du diffractogramme pour les révéler (cf. Figure.AIII. 2B). L'asymétrie de ces pics (001) combinée à la position du pic (002) correspondant à une valeur du paramètre c de 27,30 Å, valeur comprise entre 25 Å (équivalent à la présence d'une couche d'eau insérée entre les feuillets) et 31 Å (deux couches d'eau) [65], révèlent une distribution aléatoire d'espacements interfoliaires ayant une couche d'eau ou deux couches d'eau stabilisées par les cations Li^+ [8][21], ce qui est caractéristique des MXènes interstratifiés [21]. Ce phénomène d'interstratification est aussi observé pour les autres échantillons préparés par voie LiF/HCl et FeF_3 /HCl avec des paramètres de maille respectivement de 27,30 Å, 24,70 Å, 27,80 Å et 29,60 Å pour $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce, $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure, $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Douce et $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure.

En comparant l'influence des conditions de synthèse pour la voie LiF/HCl, il est intéressant de noter que les conditions plus sévères (échantillon $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure) permettent d'obtenir une plus grande quantité de MXène ($\approx 0,45$ g ; cf. Tableau.III. 2) en une synthèse « one-pot » et ne nécessite pas d'étape de séparation supplémentaire (cf. Chapitre II partie III.a étape 3' de la Figure.II. 1).

En comparant cette fois-ci la voie LiF et la voie FeF_3 , une différence importante est à noter. En effet, à condition « douce » égale (température, durée, ratio F/M initial, cf. Tableau.III. 1), la voie FeF_3 /HCl permet d'obtenir un rendement en fraction de MXène quatre fois plus élevé (0,4 g pour 0,5 g de phase MAX initiale dans le cas de $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Douce contre 0,1 g dans le cas de $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce, cf. Tableau.III. 1), ce dernier milieu favorisant clairement l'exfoliation de l'aluminium. Une étape de séparation (cf. Chapitre II partie III.a étape 3' de la Figure.II. 1) n'est pas requise et la phase MAX n'est présente qu'à l'état de trace (cf. Figure.III. 2 et Tableau.III. 2). Cette méthode est donc d'un grand intérêt lorsque le rendement de synthèse devient le paramètre déterminant. De plus, le lithium est une ressource naturelle limitée [238], alors que le fer est le quatrième élément le plus abondant dans la croûte terrestre, ce qui le rend plus intéressant d'un point de vue industriel.

Par conséquent, dans le cas de FeF_3 /HCl, l'exfoliation de la couche d'aluminium n'est pas seulement due au HF généré *in situ* (la fraction initiale de fluor est similaire pour les deux milieux exfoliants) mais aussi aux cations présents. Le fer joue donc également un rôle majeur dans le processus d'exfoliation.

En comparant cette fois-ci l'influence des conditions de synthèse par voie FeF_3 /HCl, il est intéressant de noter que la voie « dure » conduit à un rendement plus faible : 0,22 g pour 0,50 g de phase MAX initiale (cf. Tableau.III. 1), indiquant qu'une quantité significative de la phase MAX et/ou du MXène synthétisé se dissout pendant la synthèse. Ceci est confirmé par l'observation de la phase secondaire TiC sur le diffractogramme (cf. Figure.III. 2F). En effet, cette phase, impureté en très faible quantité, présente initialement dans la phase MAX, est inerte et ne réagit pas. La dissolution partielle des phases MAX/MXène dans le milieu augmente alors mécaniquement sa fraction dans l'échantillon expliquant qu'elle soit observée sur le diffractogramme de cet échantillon.

Comme le confirmera l'étude XPS ultérieure, ce milieu exfoliant est plus « agressif » que les deux autres milieux et conduit à un phénomène de surexfoliation, particulièrement en conditions « dures ».

III. Caractérisation de la surface des MXènes

L'analyse XPS est actuellement un outil essentiel pour comprendre la chimie de surface des MXènes et plusieurs articles récents ont rapporté la décomposition spectrale des différents photopics associés aux MXènes [239–241]. L'un des objectifs de ce chapitre est de fournir une meilleure méthodologie pour décomposer les signaux XPS expérimentaux, grâce à la synthèse d'échantillons de $Ti_3C_2T_x$ présentant différentes compositions de surface, et de proposer une meilleure quantification des groupements terminaux.

a. Descriptif des décompositions spectrales

Pour cette partie, la fonction de la ligne de base choisie est la fonction définie par Tougaard. Les spectres XPS des régions Ti 2p, C 1s, O 1s et F 1s sont reportés sur la Figure.III. 3. Il est à noter qu'il a été observé aussi des traces de chlore ainsi que de l'aluminium pour certains échantillons. Les résultats obtenus par décomposition spectrale sont reportés dans les Tableau.AIII. 1-7.

i. Région Ti 2p

Dans la région Ti 2p, il est maintenant bien établi que les trois doublets de pics asymétriques centrés à environ 455,0 eV (seule la première valeur du doublet est rapportée ici), 455,8 eV et 457,0 eV respectivement nommés sur la Figure.III. 3, Ti-C, Ti^{2+} et Ti^{3+} , sont liés à la structure du MXène. Ils correspondent aux contributions C-Ti-C attribuées aux atomes de titane de cœur (Ti-C) et à C-Ti-O, C-Ti-F et C-Ti-OH associées aux atomes de titane liés à la fois aux atomes de carbone et aux groupements terminaux (Ti^{2+} et Ti^{3+}). Néanmoins, l'attribution de chaque pic à une liaison spécifique n'est pas claire car de nombreux désaccords peuvent être trouvés dans la littérature [239][240][241]. De plus, en raison de leur proximité en termes d'énergie de liaison et de la forme de l'enveloppe regroupant ces trois contributions, la décomposition des trois pics n'est pas évidente puisque différentes combinaisons de positions d'énergie et de largeur à mi-hauteur (FWHM, de l'anglais «Full Width at Half Maximum») peuvent conduire à un affinement de qualité tout en changeant considérablement le ratio

d'aire entre ces trois pics. Néanmoins, à des fins de quantification, la somme des aires de ces trois contributions peut être prise en compte, étant donné qu'elle ne varie pas lorsque les paramètres cités précédemment évoluent, et peut être attribuée sans aucun doute aux atomes de titane du MXène.

Le pic observé à environ 459,3 eV (cf. Figure.III. 3 et les Tableau.AIII. 1-7) dans la région Ti 2p a été attribué à la présence de $TiO_{2-x}F_{2x}$. En général, la contribution associée à TiO_2 est centrée à environ 458,8 eV [242]. Cependant, l'introduction de fluor dans cette structure, résultant de la formation de $TiO_{2-x}F_{2x}$, conduit à un décalage de ce pic vers des valeurs d'énergie de liaison plus élevées (environ 459,1 eV) [242]. Ce pic peut donc être attribué à une oxydation partielle de la surface des MXènes et, compte-tenu que les milieux exfoliants contiennent tous du fluor, à la formation d'oxyfluorure de titane. Néanmoins, il ne peut être exclu à ce stade que ce déplacement vers de plus hautes énergies de liaison résulte simplement d'une interaction électronique plus forte de TiO_2 avec un support conducteur tel que le MXène bien que la spectroscopie Raman semble confirmer la première hypothèse (cf. partie III.d).

L'aire de cette contribution est particulièrement élevée pour les échantillons synthétisés par la voie FeF_3/HCl ce qui montre que ces matériaux sont les plus oxydés (cf. Figure.III. 3). Ce résultat est en accord avec la diffraction des rayons X et le rendement de synthèse qui mettait en évidence le phénomène de surexfoliation, décrit précédemment, lorsque ce milieu est utilisé. Cette oxydation plus importante pour ces échantillons est confirmée par spectroscopie Raman (cf. partie III.d).

ii. Région C 1s

Dans la région du C 1s, le pic centré à environ 281,9 eV peut, sans aucun doute, être attribué aux carbones des feuillets de MXène, noté C-Ti- T_x [239–241]. Les autres contributions (cf. Figure.III. 3 et Tableau.AIII. 1-7) sont assignées à la contamination de la surface du MXène par l'atmosphère [239–241]. Néanmoins, l'aire élevée de la contribution C-C dans les échantillons les plus oxydés ($Ti_3C_2T_x$ -Fe-Douce et $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure) peut aussi être partiellement due à la formation de carbone amorphe pendant l'exfoliation en raison de l'oxydation du MXène et du phénomène de surexfoliation (cf. Figure.III. 3).

La formation de carbone amorphe pendant l'oxydation du MXène a déjà été rapportée dans la littérature [103].

iii. Région O 1s

L'attribution des contributions dans la région O 1s a été effectuée « partiellement » sur la base d'études antérieures [32]. Le pic centré à environ 529,8 eV nommé C-Ti-O_x, est attribué à l'oxygène en groupement terminal. En 2019, les travaux de Schultz *et al.* [241] ont établi deux sites d'adsorption stables et inéquivalents pour les groupements terminaux oxygénés. Ces deux sites sont le site A où le groupement terminal est lié directement au-dessus des atomes de titane situés dans la troisième couche atomique et le site ponté qui se situe entre les atomes de titane et de carbone présents en surface. Récemment, des calculs théoriques développés au sein de l'institut Pprime prenant en compte les longueurs des liaisons chimiques et les électronégativités des atomes ont démontré que les énergies de liaisons de ces deux sites sont égales. C'est pourquoi, une seule et unique contribution est attribuée dans ce travail au groupement terminal oxygéné, nommée C-Ti-O_x. Le pic à 532,0 eV peut être attribué au groupement terminal hydroxyle lié aux atomes de titane, appelé C-Ti-(OH)_x. Enfin, les pics centrés à 533,6 eV et de 535,0 eV sont attribués aux molécules d'eau adsorbées (insérées entre les feuillets atomiques ou à la surface des feuillets). La contribution vers 535,0 eV peut aussi être attribuée à de l'oxygène de contamination et sera nommée H₂O et/ou OR. Le pic centré à 530,8 eV est attribué au TiO_{2-x}F_{2x}. Il est important de noter que l'intensité de ce pic augmente en même temps que celle du pic attribué au TiO_{2-x}F_{2x} dans la région Ti 2p, en particulier pour les échantillons obtenus par voie FeF₃/HCl oxydés, confirmant ainsi l'attribution.

iv. Région F 1s

Dans la région F 1s, la principale contribution à environ 685,1 eV peut être attribuée aux groupements terminaux C-Ti-F_x. Néanmoins, les atomes de fluor appartenant au composé TiO_{2-x}F_{2x} contribuent également à ce pic. En effet, le pic du TiO_{2-x}F_{2x} dans la région F 1s se situe à 684,6 eV [242]. Le pic de faible intensité à 686,7 eV est probablement lié à une phase secondaire fluorée non identifiée, ou à des atomes de fluor directement liés aux atomes de carbone du MXène en raison de la dissolution d'une certaine fraction de la couche de titane de surface.

Les autres pics aux énergies de liaison plus élevées peuvent être attribués à la formation de chaînes polymériques de fluor impliquant des groupements CF_2 ou CF_3 [243]. Ce pic est particulièrement présent sur les deux MXènes préparés par voie FeF_3/HCl qui sont les échantillons les plus oxydés. Ceci n'est pas surprenant puisque le processus d'oxydation implique la rupture des liaisons Ti-C permettant la formation d'une chaîne polymérique fluorée grâce à la présence d'atomes de fluor dans le milieu exfoliant.

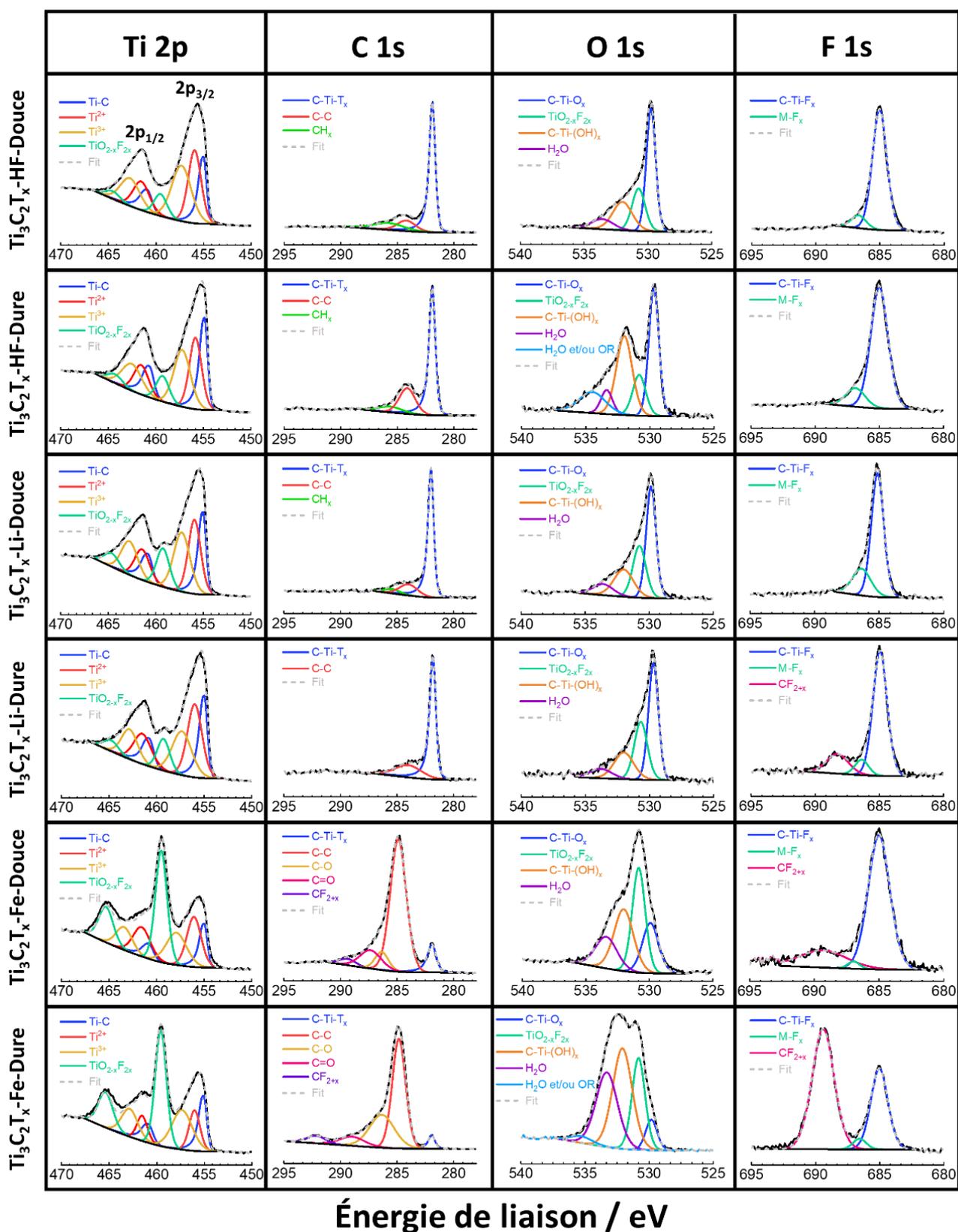


Figure.III. 3 : Spectres XPS des régions Ti 2p, C 1s, O 1s et F 1s des différents MXènes.

b. Quantification

Sur la base des attributions des assignations réalisées précédemment, une quantification de la composition de surface des MXènes a été réalisée (cf. Tableau.III. 3) en utilisant les résultats rapportés dans les Tableau.AIII. 1-7. À cette fin, plusieurs hypothèses ont été émises :

- Le fluor attribué à la phase fluorée inconnue n'a pas été considéré comme faisant partie intégrante du MXène.
- Les atomes de fluor appartenant à la contribution $TiO_{2-x}F_{2x}$ dans la contribution C-Ti-F_x à 685,1 eV ainsi que l'oxygène de contamination dans la région O 1s et potentiellement impliqué dans les groupes C-Ti-(OH)_x ont été négligés.

Par conséquent, il y a potentiellement une surestimation de la quantité totale des groupements terminaux. Sur la base de ces différentes hypothèses et en tenant compte des incertitudes liées à la décomposition spectrale (proches de 10%), les résultats obtenus doivent être pris avec précaution.

Tableau.III. 3 : Récapitulatif de la quantification, de la somme des groupements terminaux et de la fraction de titane oxydé des différents MXènes.

MXène	Composition du MXène	Somme des groupements terminaux	Fraction de titane oxydé (%)*
Ti₃C₂T_x-HF-Douce	Ti ₃ C _{2,07} O _{0,72} (OH) _{0,35} F _{0,98}	2,04	9,09
Ti₃C₂T_x-HF-Dure	Ti ₃ C _{2,12} O _{0,43} (OH) _{0,42} F _{1,76}	2,61	10,25
Ti₃C₂T_x-Li-Douce	Ti ₃ C _{2,04} O _{0,72} (OH) _{0,35} F _{0,93}	1,99	14,80
Ti₃C₂T_x-Li-Dure	Ti ₃ C _{1,85} O _{0,75} (OH) _{0,34} F _{0,88}	1,97	12,04
Ti₃C₂T_x-Fe-Douce	Ti ₃ C _{1,82} T _x	-	38,85
Ti₃C₂T_x-Fe-Dure	Ti ₃ C _{1,89} T _x	-	39,94

- : non déterminé

*Dans la région Ti 2p, rapport d'aire entre le pic $TiO_{2-x}F_{2x}$ et la somme des aires de tous les pics impliquant les atomes de titane.

Néanmoins, les compositions obtenues pour les différents MXènes (cf. Tableau.III. 3) valident cette approche. En effet, dans tous les cas, un rapport Ti/C proche de 3/2 est obtenu. Il est important de noter que la quantification des groupements terminaux pour les échantillons synthétisés par voie FeF_3/HCl n'a pas pu être effectuée (cf. Tableau.III. 3), les résultats obtenus étant incohérents. Ceci est principalement dû au degré d'oxydation élevé de ces surfaces. En effet, l'ajustement de la région O 1s est fortement impacté par la probable formation d'espèces composées de carbone et d'oxygène due à la surexfoliation.

De plus, la fraction élevée d'oxyfluorure de titane complique la quantification des groupements terminaux de type -F puisque la valeur x dans $TiO_{2-x}F_{2x}$ n'a pas pu être déterminée. Cependant, le rapport Ti/C obtenu, à partir de la décomposition spectrale des pics des régions Ti 2p et C 1s, est cohérent validant une fois de plus les attributions et la formation de MXène avec ce milieu exfoliant.

D'après le Tableau.III. 3, les compositions obtenues pour les échantillons $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce, $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce et $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure sont assez proches. En revanche, la teneur en fluor du MXène $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure est beaucoup plus élevée que pour les autres échantillons (cf. Tableau.III. 3). La plus grande quantité d'atomes de fluor dans cet échantillon n'est pas surprenante étant donné la plus grande teneur en fluor dans ce milieu exfoliant (cf. Tableau.III. 2) [166]. La quantité de fluor en tant que groupements terminaux dans le MXène peut donc être maîtrisée, ce qui permet d'ajuster la capacité à insérer de l'eau entre les feuillets, comme le confirme la DRX (cf. partie II). Puisque le groupement terminal -F est plus hydrophobe que les groupements -OH et -O, ceci est cohérent avec la teneur en fluor plus élevée dans le $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure qui limite fortement la capacité d'intercaler l'eau entre les feuillets. Ainsi, c'est une propriété importante et ajustable sur les MXènes pouvant jouer un rôle pour des applications telles que les dispositifs électrochimiques, le traitement de l'eau, la catalyse ou les capteurs d'humidité. De manière plus surprenante, la quantité d'atomes de fluor dans tous les échantillons obtenus par voie LiF/HCl est proche de celle de l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce malgré le fait que presque deux fois plus de fluor aient été utilisés pour synthétiser ce dernier (cf. Tableau.III. 3).

Parmi les groupements terminaux oxygénés, les groupements -O sont favorisés lorsque la concentration en HF diminue. Ainsi, la variation des conditions en milieu HF permet d'ajuster aussi le ratio entre groupements terminaux -O/-OH, ce qui peut être intéressant pour des applications spécifiques nécessitant la présence majoritaire d'une spéciation par rapport à l'autre. La fraction des groupements hydroxyles parmi les espèces oxygénées est donc plus élevée dans l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure par rapport aux échantillons $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce, $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce et $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure. Cette conclusion est confirmée par la spectroscopie Raman (cf. partie III.d). Des travaux antérieurs ont mis en évidence que le ratio entre -O et -OH sur la surface du MXène dépend du pH [244]. À faible pH, la terminaison favorisée est -OH ; l'augmentation du pH conduit à la déprotonation des groupements hydroxyles.

Ces synthèses ont été réalisées dans des conditions acides, favorisant les groupements hydroxyles mais les différentes étapes de lavage par centrifugation avec de l'eau (cf. Chapitre II) augmentent le pH jusqu'à 5 conduisant à une déprotonation partielle et à la formation de groupements terminaux -O comme proposé par Natu *et al.* [244].

Comme observé sur la Figure.AIII. 3, avant et après l'étape de lavage à l'eau désaérée, une couche d'eau peut être insérée entre les feuillets pour l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure. Ainsi, pour ce dernier, la déprotonation, impliquant des molécules d'eau, est défavorisée [244] expliquant pourquoi la fraction de OH parmi les groupements oxygénés est plus élevée pour cet échantillon, en accord avec les études réalisées par Persson *et al.* [240] et Hope *et al.* [245].

La somme des groupements (cf. Tableau.III. 3) est proche de 2 pour la plupart des échantillons (sauf pour les échantillons obtenus par voie FeF_3/HCl , pour lesquels cette valeur n'a pu être déterminée), validant les attributions. En effet, il a été établi que la somme des groupements terminaux x sur $Ti_3C_2T_x$ était égale ou inférieure à 2 [239]. Néanmoins, dans le cas de $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure, cette valeur est supérieure à 2 indiquant que la quantification n'est pas optimale pour cet échantillon. De plus, la présence d'impuretés entraîne une surestimation globale des différents groupements terminaux pris en considération dans la quantification. Enfin, un bémol doit être aussi apporté à ces quantifications : le choix de la fonction pour établir la ligne de base. En effet, la nature de la fonction employée joue un rôle majeur sur la quantification comme décrit dans la prochaine sous-partie.

Via ces quantifications, il est aussi possible de déterminer la fraction d'atomes de titane oxydés (cf. Tableau.III. 3). Comme le montre ce résultat, les MXènes préparés avec le milieu exfoliant FeF_3/HCl sont fortement oxydés en surface et aucune différence significative n'a été observée entre les deux échantillons. Ce résultat confirme que ce milieu exfoliant est plus corrosif que les milieux exfoliants LiF/HCl et HF .

c. Influence de la fonction employée pour simuler la ligne de base

Comme évoqué dans la partie III.a, la fonction développée par Tougaard a été choisie pour simuler la ligne de base. Deux autres fonctions, à savoir de type Linéaire et de type Shirley, ont aussi été étudiées afin de comprendre l'influence de la nature de la fonction sur la quantification de la stœchiométrie des MXènes synthétisés dans ce chapitre. La particularité de ces deux fonctions est le fait qu'elles ne reposent pas sur une approche théorique de calcul du bruit de fond mais sur des méthodes empiriques. Le Tableau.III. 4 récapitule les quantifications réalisées avec les différentes fonctions employées pour simuler la ligne de base en se basant sur la décomposition présentée dans les Tableau.AIII. 8-14 pour la fonction de type Linéaire et dans les Tableau.AIII. 15-21 pour la fonction de type Shirley.

Tableau.III. 4 : Récapitulatif des compositions des MXènes selon les types de fonctions de ligne de base.

MXène	Composition du MXène (somme des groupements terminaux)		
	Fonction de type Tougaard	Fonction de type Linéaire	Fonction de type Shirley
Ti₃C₂T_x-HF-Douce	Ti ₃ C _{2,07} O _{0,72} (OH) _{0,35} F _{0,98} (2,04)	Ti ₃ C _{2,27} O _{0,79} (OH) _{0,35} F _{1,07} (2,22)	Ti ₃ C _{2,53} O _{0,89} (OH) _{0,42} F _{1,21} (2,51)
Ti₃C₂T_x-HF-Dure	Ti ₃ C _{2,12} O _{0,43} (OH) _{0,42} F _{1,76} (2,61)	Ti ₃ C _{2,25} O _{0,46} (OH) _{0,45} F _{1,90} (2,81)	Ti ₃ C _{2,52} O _{0,53} (OH) _{0,44} F _{2,12} (3,08)
Ti₃C₂T_x-Li-Douce	Ti ₃ C _{2,04} O _{0,72} (OH) _{0,35} F _{0,93} (1,99)	Ti ₃ C _{2,14} O _{0,77} (OH) _{0,36} F _{0,96} (2,09)	Ti ₃ C _{2,33} O _{0,87} (OH) _{0,24} F _{1,08} (2,19)
Ti₃C₂T_x-Li-Dure	Ti ₃ C _{1,85} O _{0,75} (OH) _{0,34} F _{0,88} (1,97)	Ti ₃ C _{2,04} O _{0,81} (OH) _{0,36} F _{0,97} (2,14)	Ti ₃ C _{2,26} O _{0,91} (OH) _{0,36} F _{1,06} (2,34)
Ti₃C₂T_x-Fe-Douce	Ti ₃ C _{1,82} T _x	Ti ₃ C _{1,78} T _x	Ti ₃ C _{2,29} T _x
Ti₃C₂T_x-Fe-Dure	Ti ₃ C _{1,89} T _x	Ti ₃ C _{1,96} T _x	Ti ₃ C _{2,31} T _x

À l'exception des quantifications réalisées avec la fonction de type Shirley, le ratio Ti/C de 3 pour 2 est plutôt bien respecté. Comme observé sur les spectres (cf. Figure.III. 3, Figure.AIII. 4 et Figure.AIII. 5), l'influence majeure de la nature de la ligne de base affecte particulièrement la quantification réalisée à partir de la région Ti 2p (cf. Figure.III. 4). Selon la fonction, les contributions de l'élément titane sont surévaluées (type Tougaard), sous-évaluées (type Shirley) ou entre les deux extrêmes (type Linéaire). La fonction de type Shirley induit donc une sous-estimation du nombre d'atomes de titane ce qui entraîne un ratio Ti/C trop important par rapport à la valeur attendue.

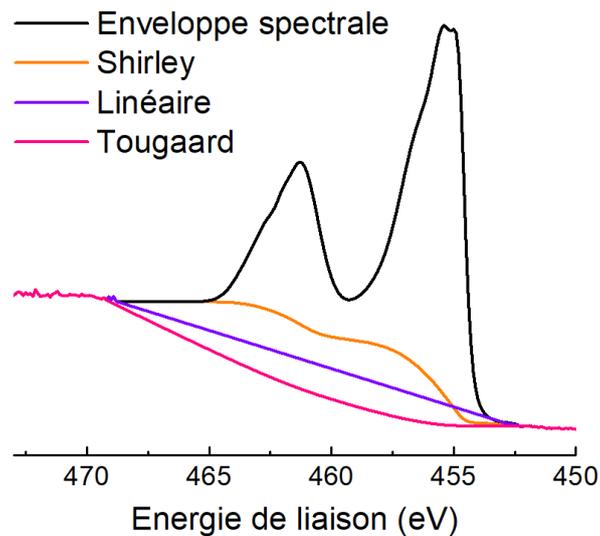


Figure.III. 4 : Enveloppe spectrale de la région Ti 2p du MXène $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure avec les trois lignes de base de type Shirley (en orange), de type Linéaire (en violet) et de type Tougaard (en rose).

En revanche, bien que la somme global des groupements terminaux diffère selon la nature de la ligne de base employée, et ce, en raison de la quantification sur le titane, les ratios O/OH/F restent très proches. Puisque la somme de ces groupements terminaux ne peut théoriquement pas dépasser la valeur de 2, la fonction de type Tougaard semble la mieux adaptée pour simuler la ligne de base et quantifier la stœchiométrie de ce type de MXène, raison pour laquelle elle a été retenue dans la partie précédente.

Néanmoins, en raison de l'incertitude sur les décompositions spectrales réalisées, l'existence probable de lacunes pouvant permettre la présence d'autres groupements terminaux et/ou les impuretés, cette quantification ne peut être utilisée comme une méthode fiable et précise pour déterminer la somme exacte des groupements terminaux. En revanche, elle permet d'obtenir de manière assez précise la proportion relative de chaque groupement terminal permettant d'indiquer quelle synthèse favorise la formation de groupements de type -F, -OH ou -O. Le terme de semi-quantification pour les groupements terminaux est donc plus adapté à employer.

d. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman obtenus pour tous les échantillons sont représentés sur la Figure.III. 5. Selon l'étude théorique réalisée par Hu *et al.* [246], il existe plusieurs modes vibrationnels actifs en Raman dans la région spectrale étudiée pour les MXènes de type $Ti_3C_2T_x$ présentant des groupements terminaux de type -F, -O et -OH.

La nature chimique des groupements terminaux affecte grandement les fréquences vibrationnelles des modes Raman. Dans la Figure.III. 5, les déplacements Raman calculés sont indiqués par des lignes en pointillés. Chaque mode est attribué à un type de groupement terminal et nommé F, O ou OH, respectivement pour $Ti_3C_2O_2$, $Ti_3C_2F_2$ et $Ti_3C_2(OH)_2$. Ces déplacements Raman calculés correspondent approximativement à ceux observés et, à l'exception de l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure, les différents spectres indiquent la formation du MXène $Ti_3C_2T_x$. Les écarts observés par rapport aux valeurs calculées par Hu *et al.* [246], peuvent être expliqués par la nature « idéale » des structures employées pour réaliser les calculs. En effet, dans cette procédure le MXène $Ti_3C_2T_2$ est supposé posséder un seul type de terminaison et n'est constitué que d'un seul feuillet, ce qui ne correspond pas aux objets expérimentaux étudiés [246]. Les interactions entre les différents groupements terminaux ou entre feuillets peuvent bien évidemment induire des déplacements pour les bandes Raman.

Les intensités des trois bandes positionnées à 128 cm^{-1} , 240 cm^{-1} et 700 cm^{-1} et attribuées au $Ti_3C_2F_2$, sont plus intenses pour l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure que pour les autres, confirmant la teneur plus élevée en fluor terminal déterminée par analyse XPS (cf. Tableau.III. 3 et Tableau.AIII. 3) [246, 247]. Deux autres modes de vibrations peu intenses sont liés aux groupements fluorés et sont positionnés à 465 cm^{-1} et 612 cm^{-1} [246].

D'après les résultats théoriques de Hu *et al.* [246], la bande Raman associée à la vibration d'élongation hors plan des atomes de titane de surface dans Ti_3C_2 sans groupement terminal est positionnée à 228 cm^{-1} . Cette dernière est décalée à 218 cm^{-1} et 208 cm^{-1} , respectivement avec -OH ou -O comme groupements terminaux et à 190 cm^{-1} avec -F comme groupement terminal. La position de cette bande dans les spectres dépend donc fortement de l'abondance relative des différents groupements terminaux. Dans la Figure.III. 5, la bande correspondante est centrée à environ 212 cm^{-1} pour l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce. Pour l'échantillon riche en fluor ($Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure), un épaulement centré à 195 cm^{-1} est clairement observé, en accord avec la teneur plus élevée en fluor de cet échantillon. Néanmoins, cette bande est également décalée vers les basses fréquences pour les échantillons préparés avec le milieu exfoliant LiF/HCl, alors que la quantité de fluor est proche de celle de $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce (cf. Tableau.III. 3). Lioi *et al.* [248] ont également observé le décalage de cette bande en comparant les MXènes obtenus en utilisant les milieux d'exfoliation HF et LiF/HCl.

Ils affirment que de petits changements dans l'abondance relative des différents groupements T_x peuvent avoir un effet important dans les feuillets de MXène et donc affecter de manière significative les longueurs de liaison Ti-C et par conséquent les modes Raman. Les espèces interfoliaires (eau, cations), présentes dans les échantillons exfoliés par voie LiF/HCl, devraient également affecter la densité d'électrons issue des liaisons Ti-C, entraînant une évolution de la position des bandes Raman. Il a également été démontré que cette bande Raman (centrée à environ 200 cm^{-1}) est affectée par le ré-empilement des feuillets de MXène [249].

L'intensité de la bande associée aux groupements terminaux oxygénés (730 cm^{-1}) augmente lorsque la concentration en HF diminue, ce qui indique que davantage de groupements terminaux oxygénés sont présents (échantillons Li, Fe et $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce). En revanche, l'intensité des bandes associées aux groupements terminaux hydroxyles (143 cm^{-1} , 285 cm^{-1} et 622 cm^{-1}) n'évolue pas de manière significative. Il en est de même pour les quatre modes de vibration (107 cm^{-1} , 318 cm^{-1} , 523 cm^{-1} et 580 cm^{-1}) associés aux groupements oxygénés. Trois bandes de vibration (437 cm^{-1} , 510 cm^{-1} et 684 cm^{-1}) liées aux groupements hydroxyles sont peu intenses [246]. Ainsi, le rapport O/OH de l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure est plus faible que celui de tous les autres échantillons. Ce résultat est également en accord avec l'étude XPS et valide à la fois les attributions réalisées à partir des spectres XPS et Raman.

Les spectres Raman des deux échantillons exfoliés par voie LiF/HCl sont similaires à celui exfolié par une solution aqueuse HF 10% ($Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce) à l'exception du décalage déjà mentionné de la bande associée à la vibration d'élongation hors plan des atomes de titane de surface (environ 200 cm^{-1}). Ceci est également en accord avec les données XPS qui ne montrent aucune différence significative entre les compositions de surface de ces trois échantillons (cf. partie III.b - Tableau.III. 3).

Bien que les diffractogrammes des échantillons exfoliés par le milieu FeF_3/HCl ne montrent pas la présence de TiO_2 cristallisé, les spectres Raman et XPS indiquent clairement une oxydation partielle de ces échantillons. En effet, la formation de TiO_2 anatase (ou $TiO_{2-x}F_{2x}$) peut être observée dans les spectres Raman (cf. Figure.III. 5), particulièrement pour l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure. La vibration E_g de l'anatase pure se situe à 143 cm^{-1} [242].

Ici, ce mode est décalé à 158 cm^{-1} , un décalage qui pourrait être dû à la présence de fluor dans la structure de l'anatase [242]. Cette conclusion est cohérente avec les résultats XPS précédemment discutés.

En se référant à la Figure.III. 5, la présence de la signature spectrale du MXène est évidente pour le matériau $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Douce. *A contrario*, pour l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure, les bandes intenses de $TiO_{2-x}F_{2x}$ éclipsent l'empreinte spectrale du MXène indiquant que ce matériau est plus oxydé, contrairement à ce qu'indiquaient les spectres XPS (cf. Figure.III. 3) qui montrent que le taux d'oxydation des deux échantillons est le même. Ce résultat s'explique par la profondeur d'analyse plus élevée en spectroscopie Raman (de l'ordre de la longueur d'onde de l'excitatrice). Il indique aussi que l'oxydation se produit en priorité en surface (même état d'oxydation en surface pour les deux échantillons - XPS) puis gagne en profondeur lorsque la « sévérité » des conditions d'exfoliation augmente (plus de $TiO_{2-x}F_{2x}$ pour $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure par spectroscopie Raman).

En outre, en combinant les analyses XPS et Raman, il est mis en évidence que le milieu FeF_3/HCl permet d'obtenir un composite $TiO_{2-x}F_{2x}@Ti_3C_2T_x$ dans une synthèse « one-pot ». Ce mécanisme d'oxydation partielle du MXène est probablement étroitement lié à la présence de cations fer pendant la synthèse. En effet, le degré d'oxydation moyen des atomes de titane dans $Ti_3C_2T_x$ est $\approx 2,4$ [250], alors le potentiel standard du couple redox Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = + 0,77\text{ V vs. ESH}$) est plus élevé que celui du titane ($E^\circ_{Ti^{3+}/Ti^{2+}} = - 0,37\text{ V vs. ESH}$ et $E^\circ_{TiO(2+)/Ti^{3+}} = + 0,19\text{ V vs. ESH}$) favorisant ainsi son oxydation. C'est cette oxydation qui favorise probablement l'étape d'exfoliation expliquant pourquoi le taux d'élimination de l'aluminium est plus élevé par rapport aux échantillons synthétisés en utilisant LiF/HCl comme milieu exfoliant ; malgré des conditions de synthèse similaires.

De plus, le milieu FeF_3/HCl a été utilisé mais à des concentrations plus faibles (rapport atomique F/Al initial égal à 7) [36] et aucune formation de TiO_2 (ou $TiO_{2-x}F_{2x}$) n'a été observée par spectroscopie Raman. Pour confirmer ce résultat, un échantillon de $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure a également été synthétisé dans ce travail avec deux fois moins de FeF_3 dans le milieu exfoliant (rapport atomique F/Al initial = 6). Dans ce cas, la présence d'une petite quantité de TiO_2 (ou $TiO_{2-x}F_{2x}$) est observée dans les spectres Raman (cf. Figure.AIII. 6) par rapport aux autres échantillons exfoliés par voie FeF_3/HCl .

Ainsi, en variant les paramètres de synthèse tels que la concentration en FeF_3 , la température et la durée, il est possible de contrôler dans une synthèse « one-pot » la fraction de $TiO_{2-x}F_{2x}$ de type anatase formée dans le composite $TiO_{2-x}F_{2x}@Ti_3C_2T_x$. Compte tenu du fait que ces composites $TiO_{2-x}F_{2x}@Ti_3C_2T_x$ sont de plus en plus étudiés pour différentes applications telles que la photocatalyse [251], les capteurs [132], les batteries [252, 253] ou les supercondensateurs [254], cette synthèse simple et en une seule étape permettant de contrôler facilement la fraction de la phase oxydée, est très intéressante.

Enfin, une bande large et diffuse est également observée entre 350 cm^{-1} et 450 cm^{-1} pour tous les échantillons de type $Ti_3C_2T_x$ sans qu'elle ait été indexée. Comme rapporté par Hu *et al.* [246], ceci peut être expliqué par l'hétérogénéité des groupements terminaux. En effet, en utilisant un modèle simplifié de feuillet unique de stœchiométrie $Ti_3C_2O(OH)$, deux modes actifs Raman apparaissent à 347 cm^{-1} et 365 cm^{-1} qui correspondent bien aux résultats présentés. Il peut donc être conclu, en accord avec les travaux de la littérature et des analyses XPS, que les méthodes d'exfoliation utilisées dans ces travaux conduisent bien à des MXènes contenant un mélange hétérogène de terminaisons. De plus, l'intensité de ces bandes semble être fortement affectée par la nature des groupements terminaux car l'intensité de la bande à environ 365 cm^{-1} augmente considérablement avec la teneur en fluor.

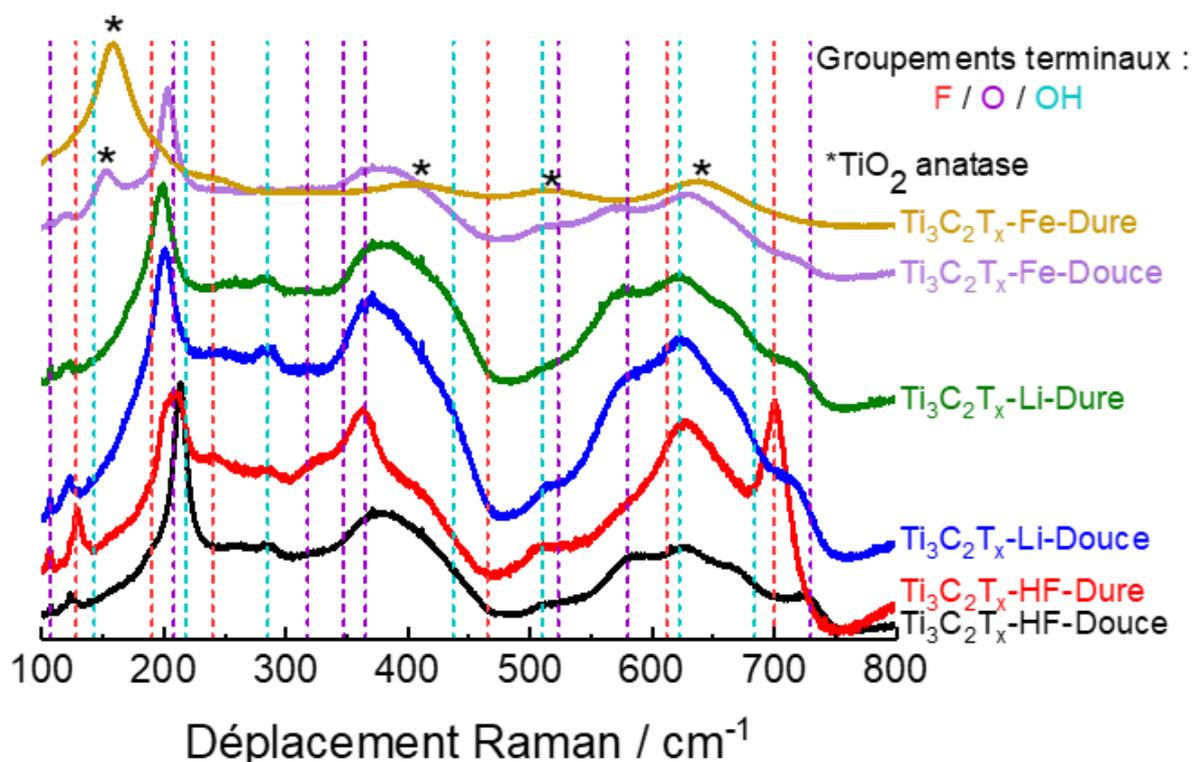


Figure.III. 5 : Spectres Raman des différents MXènes.

IV. Caractérisation de la micro et macro structure

La macrostructure du MXène est également affectée par la composition chimique du milieu exfoliant. Comme le montrent les clichés par microscopie électronique à balayage (MEB, cf. Figure.III. 6A-B), l'utilisation d'une concentration élevée de HF ($Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure) conduit à des multifeuillets de MXènes séparés par de grands espaces (structure en accordéon) alors qu'à des concentrations plus faibles de HF ($Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce) des multifeuillets empilés et serrés sont formés [51]. Le processus d'exfoliation réalisé à l'aide de HF à des concentrations élevées implique donc en apparence la formation de plus de défauts macroscopiques et donc de multifeuillets de MXènes bien séparés [51]. Ceci est dû à la réaction d'exfoliation de l'aluminium par réaction avec HF qui entraîne la formation de gaz H_2 . En effet, la vitesse de cette réaction augmente avec la teneur en HF entraînant le départ du H_2 plus rapidement, contribuant ainsi à la séparation des multifeuillets sous la pression du gaz.

Les clichés MEB des échantillons exfoliés par voie LiF/HCl (cf. Figure.III. 6C-D) montrent la microstructure typique d'un MXène délaminé après ré-empilement pendant l'étape de filtration [35]. Indépendamment des conditions de synthèse des échantillons exfoliés par voie LiF/HCl, ces résultats montrent que la méthode « MILD » [51] utilisée dans ce travail conduit à des délaminations spontanées par simple agitation contrairement aux deux autres voies de synthèse (HF et FeF_3 /HCl).

La microstructure générale des échantillons synthétisés par voie FeF_3 /HCl observée par MEB est similaire à celle des MXènes exfoliés par HF (cf. Figure.III. 6E-F). Contrairement aux échantillons exfoliés par voie LiF/HCl, ici la délamination n'est pas observée par simple agitation manuelle bien que la valeur du paramètre de maille c soit plus élevée. Même si quelques feuillets peuvent être isolés par centrifugation comme indiqué dans les travaux précédents [36], cette méthode ne permet pas une délamination spontanée et la formation d'argiles comme dans le cas de LiF/HCl [51], probablement à cause de l'oxydation de surface. Des travaux antérieurs ont déjà montré que la délamination spontanée dans l'eau n'est possible qu'avec des cations Li^+ [237].

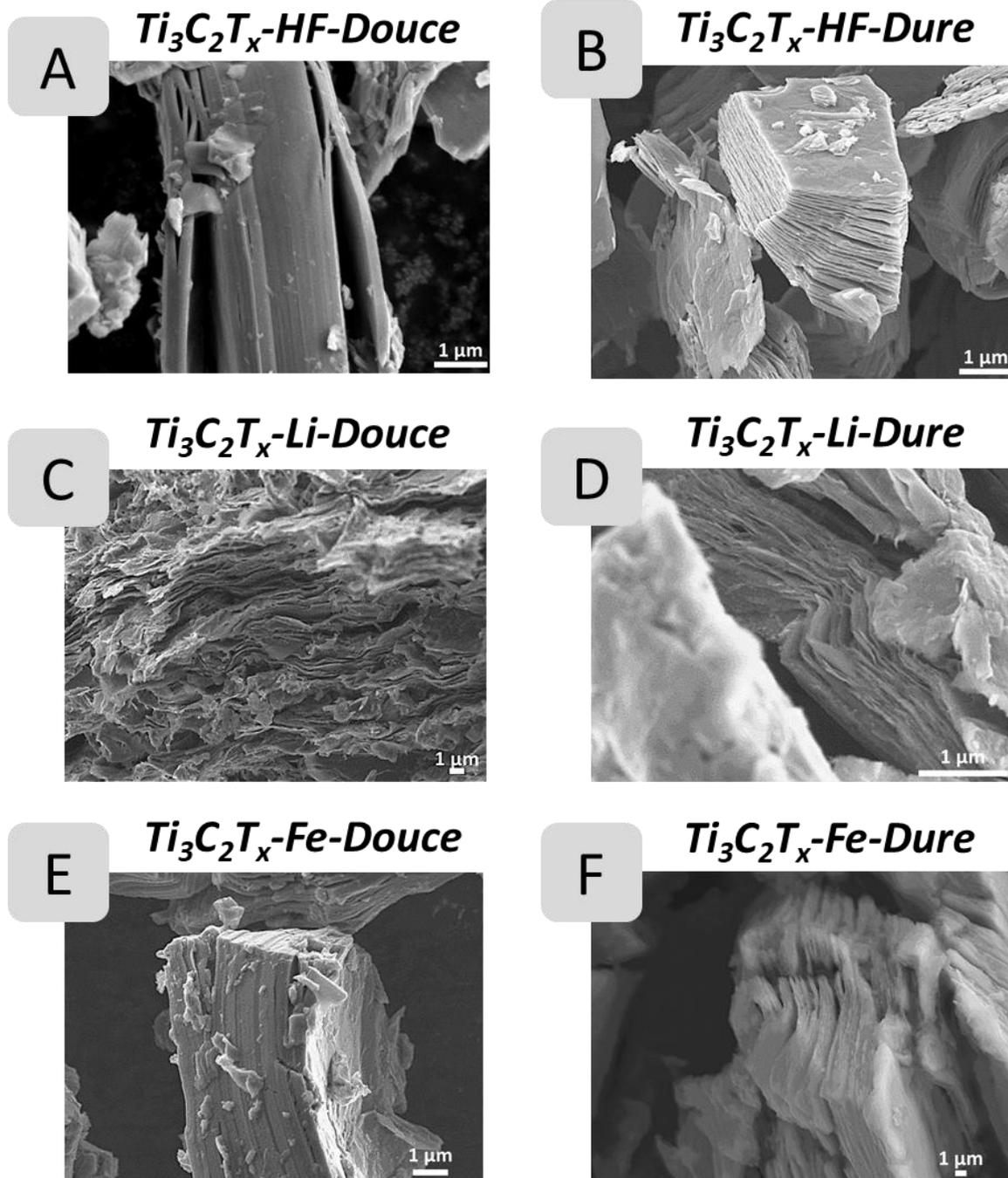


Figure.III. 6 : Clichés MEB des différents MXènes.

D'après la spectroscopie Raman, le matériau $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure est fortement oxydé. Les clichés MEB à fort grossissement (cf. Figure.III. 7A) réalisés avec cet échantillon ont confirmé la présence d'un grand nombre de nanoparticules de surface qui sont vraisemblablement constituées d'oxyfluorures de titane ($TiO_{2-x}F_{2x}$). De telles nanoparticules ne sont pas observées sur les échantillons non oxydés comme le $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce (cf. Figure.III. 7B).

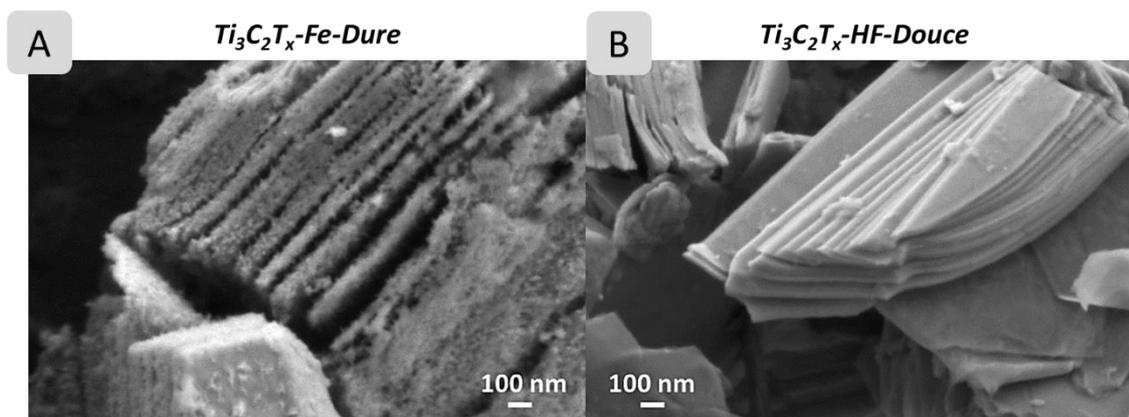


Figure.III. 7 : Clichés MEB à fort grossissement montrant la formation des nanoparticules à la surface des feuillets de MXène pour l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure (A) et le MXène $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce montrant l'absence de ces nanoparticules (B).

Des microanalyses par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) ont également été effectuées sur les différents échantillons (cf. Tableau.III. 5). Compte tenu des incertitudes concernant la quantification des éléments légers, les résultats rapportés ne permettent qu'une analyse semi-quantitative. L'élimination de l'aluminium dans tous les échantillons déduite des mesures ICP-OES (cf. Tableau.III. 2) est confirmée par les analyses EDX. Comme observé par XPS (cf. Tableau.III. 3 et Tableau.AIII. 1), une teneur plus élevée en fluor est observée pour le matériau $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure par rapport aux autres échantillons. En accord avec les analyses XPS et Raman réalisées, aucune différence majeure de composition n'est observée entre les échantillons $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce, $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce et $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure.

La fraction d'oxygène dans les échantillons exfoliés par voie FeF_3/HCl est significativement plus élevée que pour les autres échantillons en raison de l'état d'oxydation du MXène, qui augmente avec la fraction de $TiO_{2-x}F_{2x}$ observée par spectroscopie Raman (cf. Figure.III. 5). La fraction de carbone augmente également, pour l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure, confirmant la formation de carbone amorphe pendant l'exfoliation, comme le démontre l'analyse XPS. Les atomes de titane sont en effet partiellement oxydés et une dissolution partielle a lieu pendant la synthèse comme discuté dans la partie III.b, augmentant mécaniquement la fraction de carbone dans ces échantillons.

Tableau.III. 5 : Récapitulatif des résultats du dosage par EDX pour les différents MXènes.

MXène	Formule chimique normalisée pour 3 Ti				
	Ti	Al	C	O	F
$Ti_3C_2T_x$-HF-Douce	3	<0,05*	1,8	1,4	1,1
$Ti_3C_2T_x$-HF-Dure	3	0,1	1,8	1,1	1,9
$Ti_3C_2T_x$-Li-Douce	3	<0,05*	2,0	1,6	1,0
$Ti_3C_2T_x$-Li-Dure	3	<0,05*	1,9	1,4	0,8
$Ti_3C_2T_x$-Fe-Douce	3	<0,05*	2,2	2,5	0,9
$Ti_3C_2T_x$-Fe-Dure	3	0,1	2,5	5,1	1,2

* limite du seuil de détection

Comme vu précédemment en combinant les différentes techniques d'analyse, les MXènes préparés par voie LiF/HCl, présentent une composition et un comportement macroscopique (capacité à se comporter comme des argiles) identiques. En effet, les échantillons exfoliés par cette voie peuvent être spontanément dispersés et délaminés dans l'eau.

Pour mettre en évidence une différence entre $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce et $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure, les poudres ont été dispersées dans l'eau pour former une suspension colloïdale et déposées sur un substrat SiO_2/Si pour une observation par MEB (cf. Figure.III. 8). À partir des clichés MEB, des différences majeures ont été observées, notamment en ce qui concerne la taille des feuillets isolés. En effet, les conditions d'exfoliation plus « dures » (cf. Figure.III. 8B-D) ont conduit à des feuillets plus petits (avec des tailles < 2 μm) avec de nombreux défauts tandis que l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce est composé de feuillets plus grands (la plupart avec une taille comprise entre 2 et 10 μm , cf. Figure.III. 8A-B). La présence de plus de défauts structuraux dans l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure a été confirmée par une étude par diffraction électronique menée par J. Pacaud, maître de conférences à l'institut Pprime et partenaire du projet ANR dans lequel s'inscrit cette thèse [230].

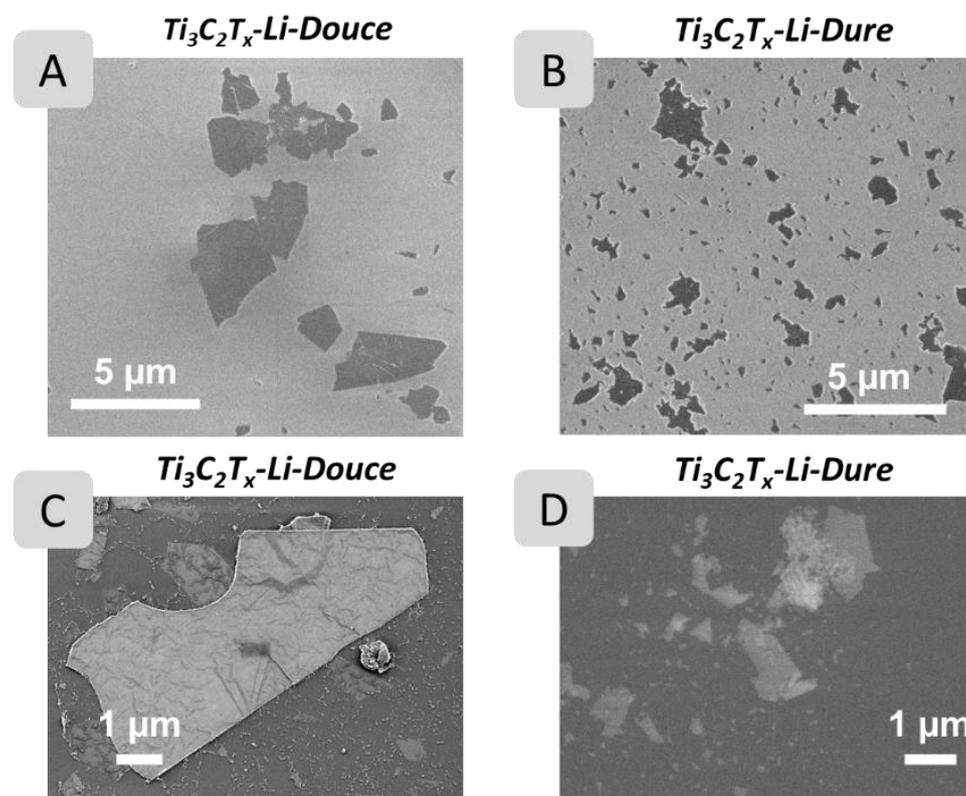


Figure.III. 8 : Clichés MEB des feuillets de MXènes issus d'une suspension colloïdale pour $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce et $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure par imagerie électronique secondaire (A et B) et par imagerie électronique rétrodiffusée (C et D).

V. Comportement électrochimique des MXènes

Les signatures voltammétriques des MXènes ont d'abord été étudiées dans un électrolyte KOH 1 mol L⁻¹ saturé en azote à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 50 mV.s⁻¹. Les voltammogrammes cycliques enregistrés avec les matériaux $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce, $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure, $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce et $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure sont présentés dans la Figure.III. 9A. Pour ces échantillons, un pic d'oxydation irréversible centré entre 0,9 V et 1,1 V vs. ERH (électrode réversible à hydrogène) est observé durant le premier cycle voltammétrique. En l'absence d'espèces présentant une activité redox dans l'électrolyte, ce pic peut être attribué à l'oxydation irréversible des atomes de titane en contact direct avec l'électrolyte [255] et disparaît dans les cycles suivants. Cette réponse électrochimique ne dépend pas des conditions de synthèse puisque ce pic d'oxydation intense a été observé pour tous les MXènes à l'exception des échantillons exfoliés par voie FeF_3/HCl (cf. Figure.III. 9B). En effet, l'intensité du pic d'oxydation irréversible pour le $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Douce (cf. Figure.III. 9B) est beaucoup plus faible que celle observée pour les autres confirmant une fois de plus que ce matériau était partiellement oxydé avant les mesures voltammétriques.

Cette diminution d'intensité est encore plus importante pour le matériau $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure (cf. Figure.III. 9B), c'est-à-dire pour l'échantillon le plus oxydé. Ce résultat met aussi en évidence que la voltammétrie cyclique est un outil de caractérisation efficace pour déterminer l'état d'oxydation de surface des MXènes. Il est également intéressant de noter que les voltammogrammes cycliques enregistrés avec les échantillons exfoliés par voie FeF_3 présentent la caractéristique $I(E)$ typique de matériaux possédant de faibles conductivités électroniques (cycle incliné). La forte teneur en oxyde de ces échantillons réduit probablement fortement leur conductivité.

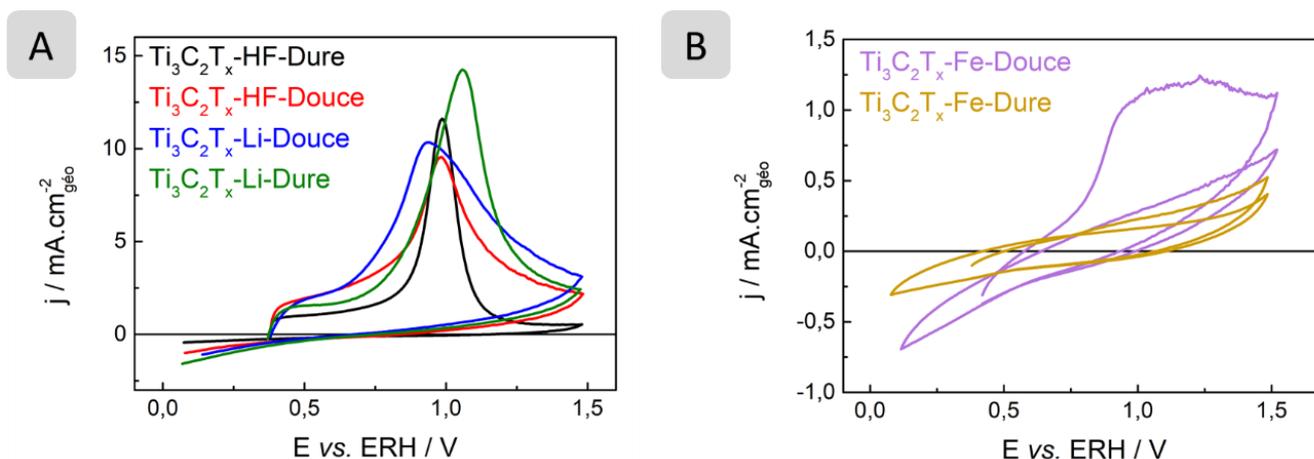


Figure.III. 9 : Voltammogrammes d'oxydation irréversible pour tous les MXènes (A) et pour $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Douce et $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure (B). Ces analyses sont réalisées dans un milieu KOH 1 mol.L⁻¹ saturé en N₂, à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 50 mV.s⁻¹.

L'activité des différents MXènes vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) a été étudiée en enregistrant une courbe de polarisation à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 5 mV.s⁻¹. Cette réaction est ici utilisée comme sonde pour comprendre l'état chimique de surface des MXènes. La Figure.III. 10 présente une comparaison de l'activité des différents matériaux et les paramètres cinétiques associés sont listés dans le Tableau.III. 6. Comme observé, parmi les différents MXènes étudiés, $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure est le meilleur catalyseur pour cette réaction puisque la surtension à -2 mA.cm⁻²_{géo} (344 mV) et la pente de Tafel (96 mV/dec) sont les plus faibles (cf. Tableau.III. 6). En se concentrant sur les échantillons exfoliés par voie HF, il peut être observé que l'activité de $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce est plus élevée que celle du $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure qui est le catalyseur le moins performant. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Handoko *et al.* [166] qui suggèrent que l'activité HER des MXènes peut être inhibée par la présence d'atomes de fluor en groupements terminaux. L'activité HER diminue en effet avec l'augmentation du rapport atomique F/Ti (cf. partie III.b - Tableau.III. 3).

En se concentrant maintenant sur les échantillons exfoliés par voie LiF/HCl, le MXène $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure possède une activité bien plus élevée vis-à-vis de l'HER que $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce (cf. Tableau.III. 6). En tenant compte de la similarité entre les compositions chimiques de ces échantillons (cf. partie III.b - Tableau.III. 3), cette différence importante concernant l'activité HER ne peut être uniquement liée à la teneur en F. En général, la détermination expérimentale de la nature du site actif impliqué pour l'HER en milieu alcalin est assez difficile. Néanmoins, la formation de feuillettes plus petits (bords et coins plus exposés) avec de nombreux défauts structuraux pour l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure par rapport à $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce comme montré dans la partie IV modifie probablement la nature des sites actifs expliquant la différence des activités HER. Par exemple, Natu *et al.* ont montré que les charges sur les atomes de bords et de surfaces des MXènes sont différentes [244], ce qui peut potentiellement conduire à une différence à la fois en ce qui concerne l'énergie d'adsorption de HO^- mais aussi de celle des protons.

Les activités HER des échantillons exfoliés par voie FeF_3/HCl (cf. Figure.III. 10) sont également relativement faibles par rapport au matériau $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure. Ceci résulte de l'oxydation de surface et de la faible conductivité électronique. Ceci est confirmé par les pentes de Tafel plus élevées pour ces échantillons par rapport aux autres MXènes. L'activité plus faible de $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure par rapport à $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Douce peut être attribuée à une fraction plus élevée d'atomes de titane oxydés.

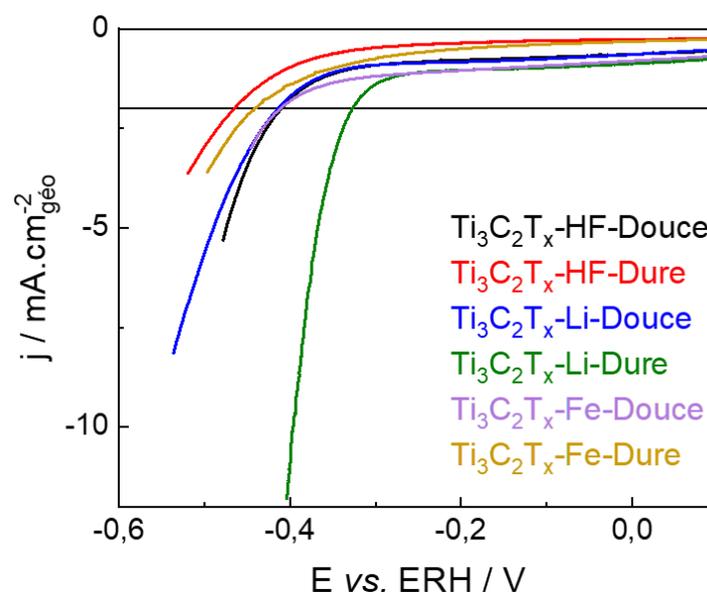


Figure.III. 10 : Courbes de polarisation enregistrées et corrigées par la chute ohmique des différents MXènes. Ces analyses sont réalisées en milieu KOH 1 mol.L⁻¹ saturé en N₂ et avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de 5 mV.s⁻¹ et une vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant de 1 600 rpm.

Concernant la capacité spécifique (cf. Chapitre II), il est clair que l'échantillon $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce est le plus intéressant parmi tous les matériaux avec une capacité spécifique de 180 F.g^{-1} (cf. Tableau.III. 6), ce qui indique que les MXènes avec des feuillets larges présentent une capacité plus élevée, comme cela a déjà été mis en évidence par Peng *et al.* [256]. Le haut degré d'oxydation des échantillons exfoliés par voie FeF_3/HCl ne permet pas de mesurer leur capacité.

Tableau.III. 6 : Récapitulatif des performances électrochimiques des différents MXènes $j = -2 \text{ mA.cm}^{-2}_{géo}$, les valeurs des pentes de Tafel en milieu $KOH \text{ 1 mol.L}^{-1}$ extraites des courbes de polarisation de la Figure.III. 10 ainsi que les capacités spécifiques.

Échantillon	$E_{@-2mA.cm^{-2}_{géo}} \text{ vs. ERH (V)}$	Pente de Tafel (mV/dec)	Capacité spécifique ($F.g^{-1}$)
$Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce	-0,41	165	110
$Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure	-0,46	195	100
$Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce	-0,41	180	180
$Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure	-0,34	96	130
$Ti_3C_2T_x$ -Fe-Douce	-0,41	200	-
$Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure	-0,44	285	-

- : non déterminé

En résumé, les conditions de synthèse ont un rôle crucial sur les performances électrochimiques. Contrairement à ce qu'indiquait certaines études [166], la nature des groupements terminaux n'est pas le seul critère qui peut jouer sur les performance catalytiques vis-à-vis de l'HER. Par exemple, les conditions de synthèse (« douces » et « dures ») appliquées en utilisant le milieu exfoliant LiF/HCl ont un impact important sur les propriétés de surface du MXène obtenu bien que les compositions chimiques soient très similaires. Les conditions de synthèse « douces » favorisent une capacité spécifique plus élevée en produisant des feuillets plus larges avec très peu de défauts. Ces matériaux peuvent être utilisés pour des applications telles que les supercondensateurs, alors que les conditions sévères favorisent la création de MXènes plus actifs vis-à-vis de l'HER. Le choix de la méthode de synthèse est donc crucial et dépend grandement de l'application visée.

Conclusion

Dans cette étude, le rôle du milieu exfoliant sur la modification des chimies de surface et des propriétés du $Ti_3C_2T_x$ a été exploré. Trois milieux exfoliants différents ont été étudiés : HF, LiF/HCl et FeF_3 /HCl, chacun d'entre eux dans des conditions « douces » et « dures ». Il a été montré que ces milieux exfoliants conduisent à des chimies de surface et des propriétés différentes.

La variation de la concentration en HF permet de faire varier la teneur en fluor et par conséquent, la capacité à insérer de l'eau (propriétés hydrophiles/hydrophobes), propriété majeure dans de nombreux domaines d'application tels que le traitement de l'eau. Il a été montré qu'une faible concentration en HF permet l'insertion de couches d'eau probablement stabilisées par H_3O^+ alors qu'une forte teneur ne le permet pas. La concentration en HF permet également de modifier la distribution des groupements terminaux oxygénés (rapport O/OH). Chacune de ces chimies de surface est intéressante pour diverses applications.

L'exfoliation avec LiF/HCl permet de produire des argiles conductrices facilitant leur mise en forme pour des applications spécifiques. En effet, des solutions colloïdales avec des feuillets délamérés sont obtenues par simple agitation manuelle, pouvant être utilisées pour des procédés de mise en forme tels que le dépôt par immersion (« dip-coating ») ou le dépôt par centrifugation (« spin-coating »). Des conditions d'exfoliation « douces », basses températures et faibles durées, ont conduit à la formation de $Ti_3C_2T_x$ avec de larges feuillets et des capacités spécifiques élevées. À l'inverse, des conditions d'exfoliation « dures » (température et durée élevées), entraînent la formation de feuillets plus petits avec de nombreux défauts structuraux, résultant d'une activité vis-à-vis de l'HER améliorée.

Lorsque le LiF est remplacé par du FeF_3 , la cinétique de transformation de la phase MAX en MXène est améliorée, même lorsque le ratio initial F/Al est le même, grâce aux propriétés oxydantes de Fe^{3+} , ce qui est intéressant pour réduire le coût global de la production de MXène. Néanmoins, cette méthode ne permet pas une délamination spontanée dans l'eau comme dans le cas de la méthode d'exfoliation par voie LiF/HCl.

Cette méthode permet également la formation de composites $TiO_{2-x}F_{2x}@Ti_3C_2T_x$. L'ajustement des paramètres de synthèse (température, durée, concentration en Fe) permet

de contrôler la quantité de $TiO_{2-x}F_{2x}$ formée lors de la synthèse. Le composé formé, un oxyfluorure de titane, possède une structure de type anatase. La production de ce type de composite avec une composition contrôlée dans une synthèse « one-pot » est intéressante pour de nombreuses applications telles que la photocatalyse et les batteries.

En revanche, ce travail souligne aussi que l'oxydation de la surface du MXène doit être évitée pour maintenir une activité importante vis-à-vis de l'HER.

Ainsi, les paramètres de synthèse, même en utilisant le même milieu exfoliant, peuvent avoir un impact significatif sur les propriétés de surface. Pour toutes les raisons mentionnées ci-dessus, ce travail pourrait servir de guide pour la communauté des MXènes afin d'aider à choisir le milieu exfoliant approprié pour obtenir les propriétés physico-chimiques requises pour l'application ciblée.

Il ne fait aucun doute que l'exploration de ces nouveaux matériaux et les améliorations futures des méthodes de synthèse n'en sont qu'à leurs débuts et que d'autres propriétés remarquables peuvent être découvertes, élargissant encore l'éventail des applications potentielles.

Un autre objectif majeur de ce travail était d'améliorer la compréhension des signaux DRX, XPS et spectroscopie Raman expérimentaux obtenus avec $Ti_3C_2T_x$. Ceci a été possible grâce au contrôle de la composition de la surface, de la capacité à insérer de l'eau, de l'oxydation, de la surexfoliation, de la formation de carbone amorphe et des propriétés macrostructurales permis par l'étude de différents milieux exfoliants. Cette étude valide différentes études théoriques et expérimentales réalisées par spectroscopies XPS et Raman et reportées dans la littérature. Au-delà de la confirmation de l'évolution de la composition basée sur les analyses XPS, il est montré que la spectroscopie Raman est un outil simple et efficace pour caractériser les groupements terminaux du MXène et l'état d'oxydation. Enfin, l'HER peut également être considéré comme une sonde de surface précise pour caractériser les propriétés de surface des MXènes en plus des méthodes conventionnelles. En bref, ce travail peut également servir de guide à la communauté des MXènes pour choisir les outils de caractérisation appropriés afin d'atteindre une compréhension approfondie de la chimie de surface des MXènes. En 2020, une partie de cette étude a fait l'objet d'un article dans *Applied Surface Science*. [230]

Chapitre IV :

Influence de l'élément M
(M = Mo et/ou Ti) du MXène
 $M_{n+1}X_nT_x$ sur sa chimie et ses
propriétés de surface

Introduction

Après avoir traité dans le premier chapitre, l'influence du milieu exfoliant sur la nature chimique des groupements terminaux (T_x) et les propriétés de surface du MXène, dans ce second chapitre, l'étude se concentre sur l'impact de la nature du métal de transition M du MXène, un second levier pour modifier en profondeur les propriétés de cette famille de matériaux.

Bien que plusieurs études portent sur le MXène Mo_2CT_x [72, 166, 173, 257], le second MXène le plus étudié jusqu'ici après celui à base titane, peu d'études traitent de la synthèse de la solution solide $(Mo,Ti)_{n+1}C_nT_x$ [73, 258] même si les performances électrocatalytiques de ces matériaux vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) sont prometteuses [175]. De plus, les voies de synthèse employées ne conduisent pas systématiquement à l'obtention de phases pures et les caractérisations des propriétés de ces matériaux sont souvent incomplètes. Par ailleurs, il paraît intéressant de mettre en perspective les propriétés structurales et de surface du MXène avec la phase MAX correspondante ce qui n'a pas été fait jusqu'ici.

Ce chapitre sera découpé en trois parties :

- Synthèse et caractérisation des phases MAX avec M = Mo et/ou Ti,
- Synthèse et caractérisation des MXènes avec M = Mo et/ou Ti,
- Caractérisation électrochimique des phases MAX et MXènes : application à la catalyse de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) en milieu alcalin.

À travers cette étude à caractère très fondamental, un des objectifs consiste à appréhender la chimie complexe et peu connue de ces MXènes en termes de structure, microstructure et composition chimique de surface. Pour cela, ces matériaux ont été caractérisés par DRX, MEB, EDX, ICP-OES, XPS et spectroscopie Raman. Cette étude est essentielle, dans le but de fournir une feuille de route pour mener à bien leur synthèse (phases pures) et leur caractérisation. L'objectif final est d'évaluer le potentiel de ces matériaux vis-à-vis de la catalyse de l'HER et de corrélérer leur activité avec leurs propriétés de surface.

I. Synthèse et caractérisation des phases MAX avec M = Mo et/ou Ti

a. Contexte

Afin de mieux comprendre et contrôler la structure, la composition et la chimie de surface des MXènes, il est important d'appréhender celles de leurs précurseurs, les phases MAX. Dans le cadre de cette thèse, les deux phases monométalliques Ti_3AlC_2 (phase MAX), précurseur des MXènes étudiés dans le Chapitre III, et Mo_2Ga_2C (phase MAX apparentée) ont été synthétisées en suivant les protocoles présentés dans le Chapitre II partie II. Les deux phases mixtes, Mo_2TiAlC_2 et $Mo_2Ti_2AlC_3$, ont été fournies par la société Laizhou Kai Kai Ceramic Materials Co., basée en Chine. Ainsi, une teneur en titane dans les positions occupées par l'élément M dans les MXènes correspondants de 100, 50, 33 et 0% sera obtenue.

b. Analyse structurale

Les diffractogrammes des différentes phases MAX sont reportés sur la Figure.IV. 1. La représentation de la structure de ces phases est aussi reportée dans cette figure. Pour chacune d'entre elles, un affinement de structure en utilisant l'algorithme de Rietveld a été effectué par le professeur T. Cabioch de l'Institut Pprime et les résultats sont reportés dans les Figure.AIV. 1-3.

La phase Mo_2Ga_2C cristallise dans une structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ [10], de même que pour Ti_3AlC_2 [259], Mo_2TiAlC_2 [260] et $Mo_2Ti_2AlC_3$ [261]. Les différents pics (hkl) ont pu être indexés (cf. Figure.IV. 1) et les paramètres de maille obtenus sont reportés dans le Tableau.IV. 1.

Les différents facteurs de fiabilité pondérée (« weighted profile R-factor ») R_{wp} et d'accord χ (cf. Figure.AIV. 1-3) obtenus indiquent que les affinements de structure sont d'excellente qualité. Néanmoins, quelques phases secondaires ont pu être identifiées telles que Mo_2C , Mo_2GaC dans le cas de Mo_2Ga_2C , Al_2O_3 dans la phase Ti_3AlC_2 et TiC dans la phase Mo_2TiAlC_2 .

En considérant que toutes les phases secondaires sont cristallisées, une excellente pureté (déterminée par affinement), supérieure à 97%, est obtenue pour chacune de ces poudres validant ainsi les protocoles de synthèse mis en place au sein du consortium Pprime/IC2MP (cf. Chapitre II partie II) et ceux employés pour élaborer les poudres commerciales (cf. Tableau.IV. 1). Ainsi, elles vont permettre de servir de base solide pour l'obtention des MXènes correspondants.

D'autre part, par affinement de structure, il a aussi été possible d'estimer le taux d'occupation des sites de molybdène et de titane dans les solutions solides $Mo_2Ti_2AlC_3$ et Mo_2TiAlC_2 bien que l'incertitude sur ce paramètre soit assez élevée (fluctuation sur la position des atomes, présence d'orientation préférentielle). Dans $Mo_2Ti_2AlC_3$, l'affinement permet d'estimer que le site du titane est occupé à 75% par Ti et 25% par Mo alors que le site du molybdène est occupé à 92% par Mo et 8% par Ti. De même pour Mo_2TiAlC_2 , le site du titane est occupé à 100% par Ti alors que le site du molybdène est occupé à 90% par Mo et 10% par Ti. Ce résultat indique que la structure « idéale » [261] n'est pas complètement obtenue et que l'élément titane se trouve dans la couche de molybdène. Étant donné que lors de l'obtention des MXènes correspondants, la couche de molybdène est en surface, la présence d'une quantité de titane dans cette couche peut avoir une importance majeure sur les propriétés de surface. Néanmoins, cette quantité reste peu élevée (10% maximum) et la couche reste donc très majoritairement composée de molybdène.

Tableau.IV. 1 : Récapitulatif des données obtenues à partir des affinements de structure utilisant l'algorithme de Rietveld pour les phases MAX Mo_2Ga_2C , Mo_2TiAlC_2 , $Mo_2Ti_2AlC_3$ et Ti_3AlC_2 .

Phase MAX	a = b (Å)	c (Å)	Pureté* (%)
Mo₂Ga₂C	3,04	18,09	97,3
Mo₂TiAlC₂	3,00	18,66	97,7
Mo₂Ti₂AlC₃	3,02	23,55	99,8
Ti₃AlC₂	3,07	18,55	98,8

* déduite de l'affinement de structure par l'algorithme de Rietveld

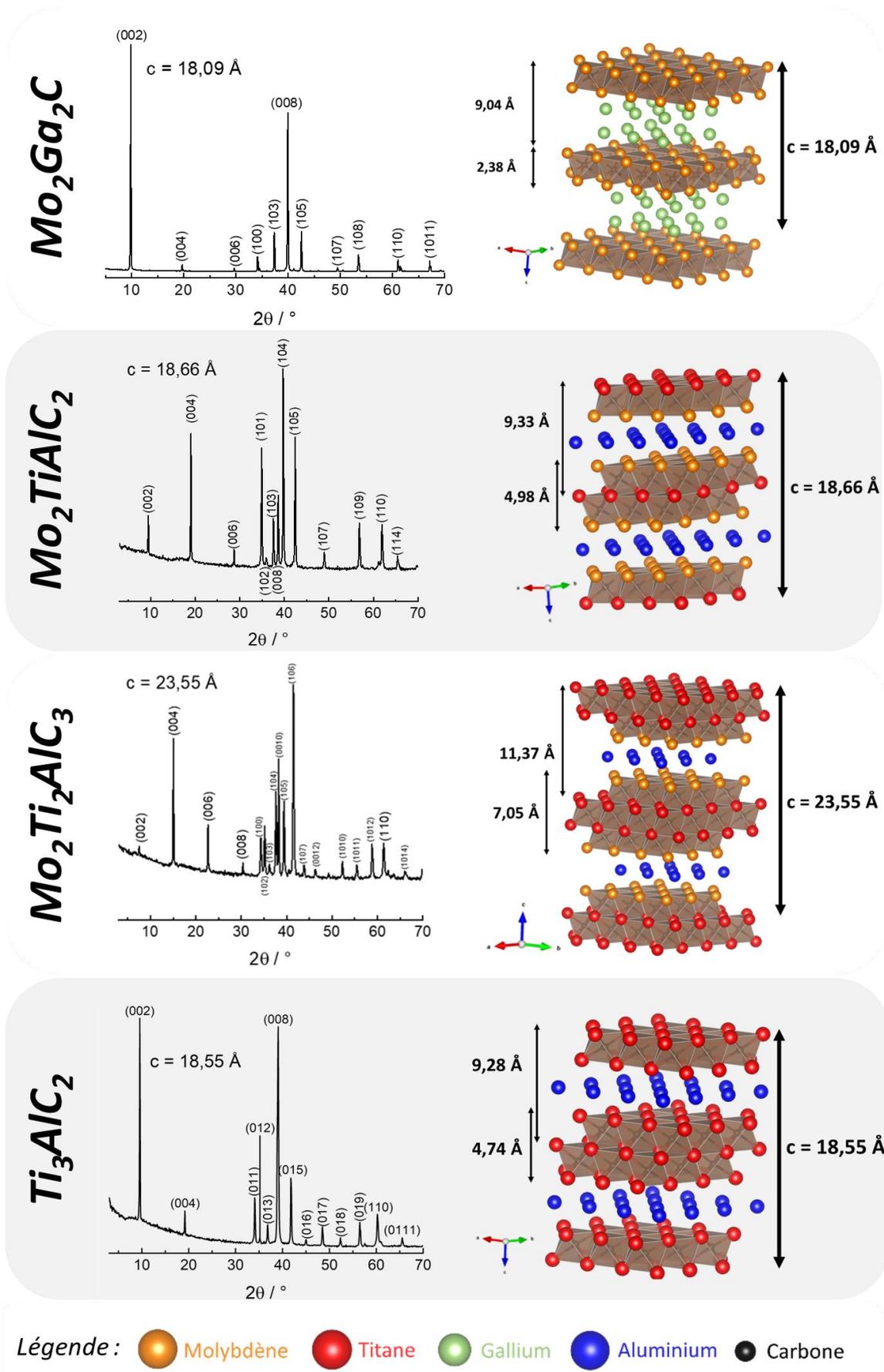


Figure.IV. 1 : Diffractogrammes et structures cristallines des phases $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$, $\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$, $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{AlC}_3$ et Ti_3AlC_2 .

c. Caractérisation microstructurale et dosage chimique

La morphologie des phases MAX a été observée par MEB (cf. Figure.IV. 2). Dans l'ensemble, ces matériaux sont constitués de grains ou d'agrégats de plusieurs dizaines de microns. Pour les phases MAX à base d'aluminium Ti_3AlC_2 , $Mo_2Ti_2AlC_3$ et Mo_2TiAlC_2 , la structuration en feuillets de ces céramiques nanolamellaires tri-dimensionnelles est observée. Cette caractéristique se retrouve aussi dans la phase Mo_2Ga_2C mais les grains, dans l'ensemble plus petits, possèdent une forme en « tuiles » [10, 72].

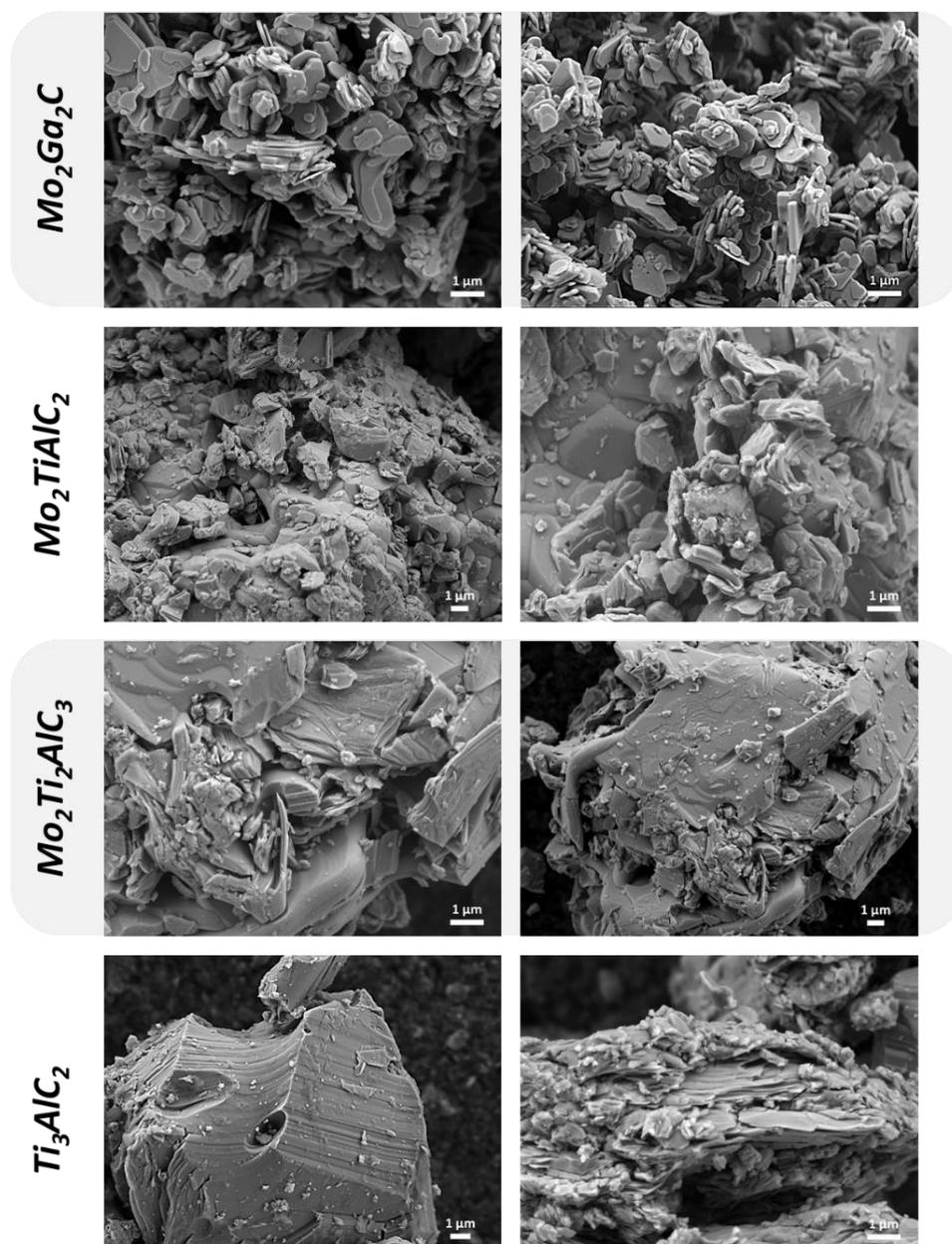


Figure.IV. 2 : Clichés MEB des différents phases MAX.

Les différents éléments chimiques ont été dosés par EDX et les pourcentages atomiques sont reportés dans le Tableau.IV. 2. La somme globale est égale à 100%, la présence de l'oxygène est due à la présence d'impuretés et/ou d'oxydation de surface (eau, oxydes). Dans ce tableau, la composition chimique des phases MAX est également reportée en la normalisant à 3 atomes de Ti pour Ti_3AlC_2 et à 2 atomes de Mo pour les autres phases, en ne prenant en compte que les métaux de transition et le carbone. Compte-tenu des incertitudes relatives à la technique EDX, les ratios Ti/Mo d'une part et les ratios M/A avec M = Ti et/ou Mo et A = Al ou Ga obtenus sont proches des valeurs attendues (cf. Tableau.IV. 2). En revanche, la teneur en carbone est souvent plus élevée qu'attendue, particulièrement pour Mo_2Ga_2C (presque trois atomes de carbone alors qu'un seul est attendu) et Mo_2TiAlC_2 (plus de trois atomes de carbone alors que deux sont attendus). Ce résultat peut s'expliquer par le fait qu'un support carbone est utilisé pour le MEB et qu'il est possible que le résultat obtenu inclue la quantification du carbone au sein du support. De plus le carbone est un élément léger pouvant entraîner un biais lors de l'analyse.

Tableau.IV. 2 : Récapitulatif des résultats du dosage par EDX pour les phases MAX.

Phase MAX	% atomique							Formule chimique normalisée pour 2 Mo ou 3 Ti
	Mo	Ti	Ga	Al	C	O	Autres éléments	
Mo_2Ga_2C	27,01	-	29,27	-	39,08	3,77	0,87	$Mo_2Ga_{2,20}C_{2,90}$
Mo_2TiAlC_2	24,88	12,73	-	12,80	39,95	9,53	0,10	$Mo_2Ti_{1,02}Al_{1,03}C_{3,21}$
$Mo_2Ti_2AlC_3$	22,47	21,07	-	11,77	36,82	7,61	0,26	$Mo_2Ti_{1,88}Al_{1,05}C_{3,28}$
Ti_3AlC_2	-	47,78	-	15,14	32,68	4,02	0,19	$Ti_3Al_{0,95}C_{2,06}$

Afin de confirmer les analyses réalisées par EDX, des dosages plus précis par ICP-OES, ont été entrepris, ce qui permet d'estimer les teneurs en Mo, Ti, Al et Ga (cf. Tableau.IV. 3). Ici aussi, les teneurs sont celles attendues bien qu'une légère sous-stœchiométrie en gallium et une légère sur-stœchiométrie en titane soient observées pour, respectivement, Mo_2Ga_2C et les phases MAX contenant du titane.

Tableau.IV. 3 : Récapitulatif des résultats du dosage par ICP-OES pour les phases MAX.

Phase MAX	% massique					Formule chimique normalisée pour 2 Mo ou 3 Ti
	Mo	Ti	Ga	Al	C*	
Mo_2Ga_2C	57,60	-	39,70	-	2,70	$Mo_2Ga_{1,90}C_{0,75}$
Mo_2TiAlC_2	63,60	16,40	-	10,40	9,60	$Mo_2Ti_{1,03}Al_{1,16}C_{2,41}$
$Mo_2Ti_2AlC_3$	51,90	27,30	-	9,70	11,10	$Mo_2Ti_{2,10}Al_{1,33}C_{3,39}$
Ti_3AlC_2	-	70,90	-	15,00	14,10	$Ti_3Al_{1,13}C_{2,38}$

C* carbone déduit par calcul

Ces études par microscopie et analyses chimiques permettent de confirmer l'obtention des phases MAX attendues.

II. Synthèse et caractérisation des MXènes avec M = Mo et/ou Ti

a. Contexte

Dans la partie précédente, il a été mis en évidence par différentes méthodes de caractérisation que les phases MAX précurseurs étaient de haute pureté avec des compositions chimiques maîtrisées. Dans cette partie, la synthèse et la caractérisation des MXènes correspondants sont présentées. Compte-tenu de l'importante différence de réactivité de ces phases (nature différente de l'élément A, force de liaison variable), les protocoles de synthèse ont été adaptés de façon à minimiser les différences entre elles (état de délamination, taux d'exfoliation) afin de pouvoir comparer par la suite leurs performances électrochimiques.

b. Synthèse des MXènes

i. Synthèse de Mo_2CT_x

Il existe plusieurs phases MAX menant potentiellement au MXène Mo_2CT_x telles que Mo_2AlC , Mo_2GaC et Mo_2Ga_2C [67, 262, 263]. Néanmoins, parmi ces phases, seule Mo_2Ga_2C a permis d'obtenir le MXène Mo_2CT_x [67, 264]. Cependant, cette phase Mo_2Ga_2C est la plus réfractaire à l'exfoliation parmi les différentes phases MAX étudiées dans cette partie en raison de la force de liaison Ga-Mo plus élevée que pour les liaisons Al-Mo et Al-Ti [265]. Pour obtenir le MXène pur, il est nécessaire d'effectuer plusieurs étapes : 1) immersion de Mo_2Ga_2C dans HF 48% pendant 7 jours à 60°C ; 2) lavage à l'eau par centrifugation ; 3) immersion du « slurry » obtenu dans de l'hydroxyde de tétrabutylammonium $(C_4H_9)_4NOH$ aqueux (nommé TBAOH) sous ultrasons ; 4) lavage par centrifugation à l'eau et récupération du surnageant et enfin 5) filtration et séchage de ce surnageant à température ambiante. La synthèse est schématiquement représentée sur la Figure.IV. 3 et détaillée amplement dans le Chapitre II partie III.b.

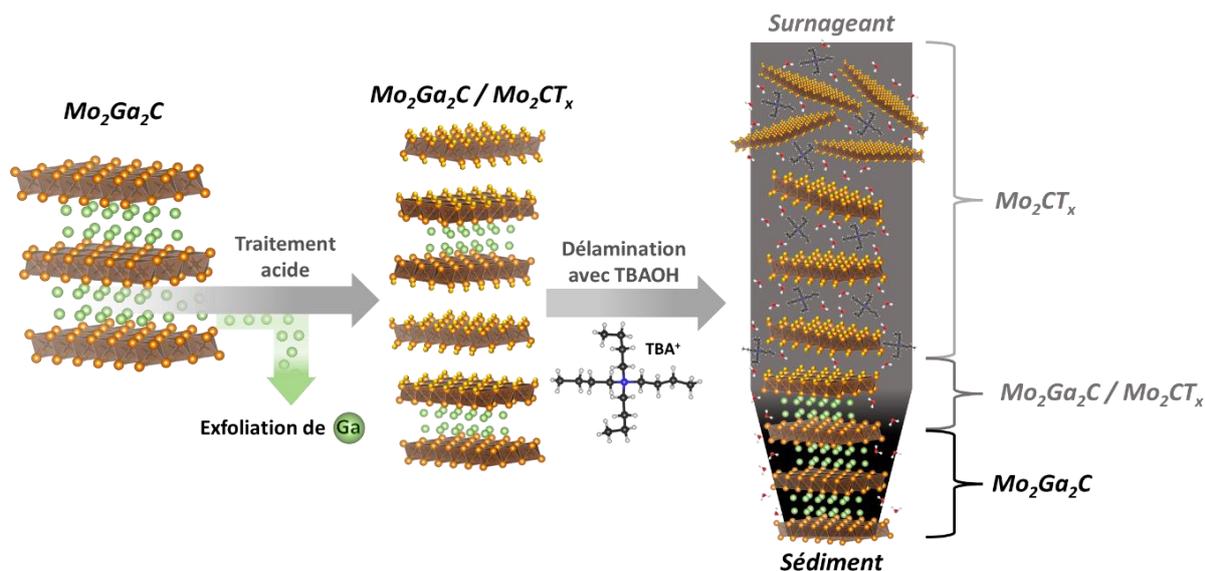


Figure.IV. 3 : Représentation simplifiée de la synthèse du MXène Mo_2CT_x .

En raison de sa faible réactivité, l'exfoliation du gallium n'est pas totale. Il est donc nécessaire de délaminer les feuillets formés par insertion de TBAOH (ou plus précisément d'ions $(C_4H_9)_4N^+$ nommés TBA⁺ stabilisés par des molécules d'eau) afin de séparer le MXène de la phase MAX n'ayant pas réagi. Les diffractogrammes enregistrés après séchage des surnageants obtenus après centrifugation et du sédiment sont reportés sur la Figure.IV. 4. La formation du MXène dans les surnageants est confirmée en raison de la présence du pic (002) aux bas angles qui permet de déterminer un paramètre de maille c de 25,30 Å. Le pic (002) est fortement décalé par rapport à la phase MAX, ce qui implique une augmentation du paramètre de maille c (18,09 Å pour la phase MAX). Ce phénomène résulte de la formation de groupements terminaux et de l'insertion des ions TBA⁺ entre les feuillets [72]. Il est à noter qu'aucune trace de phase MAX initiale n'est présente dans ce diffractogramme confirmant que la séparation MXène/phase MAX n'ayant pas réagi par délamination dans TBAOH est efficace.

En effet, il est clairement mis en évidence que le sédiment contient toujours une fraction importante de la phase MAX initiale, ce qui est confirmé par la présence des pics de diffraction positionnés à 9,83 ° (002) et 39,95 ° (008). Par conséquent, bien que ce protocole ne permette pas l'exfoliation complète de la phase MAX initiale, il est possible d'obtenir le MXène exempt de phase MAX. Néanmoins, le rendement massique est faible (20%).

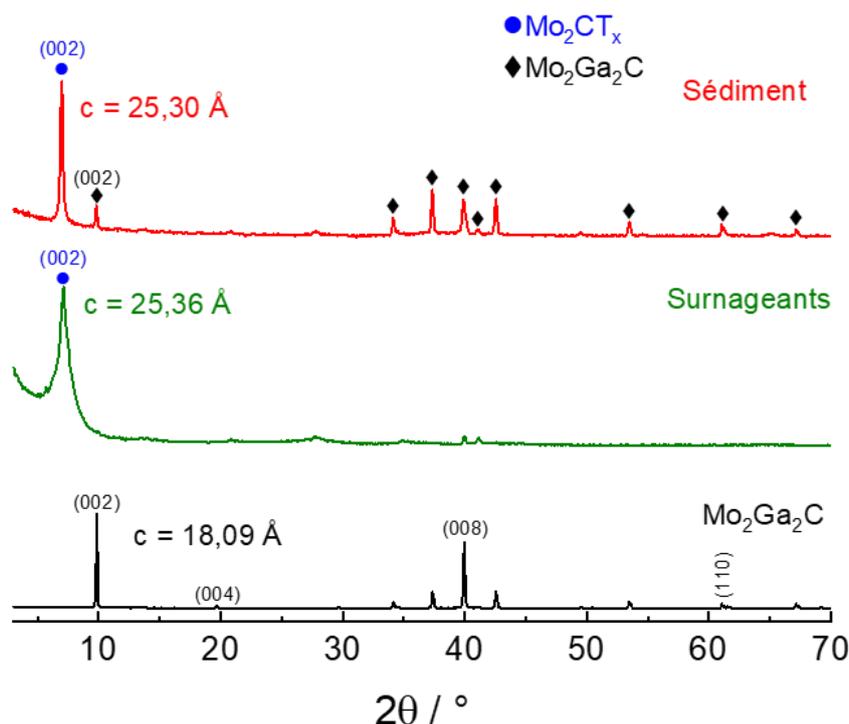


Figure.IV. 4 : Diffratogrammes de la phase Mo_2Ga_2C , des surnageants (Mo_2CT_x) et du sédiment (Mo_2Ga_2C / Mo_2CT_x).

ii. Synthèse de $Ti_3C_2T_x$

Bien que la phase MAX Ti_3AlC_2 puisse être totalement exfoliée dans HF 48% (cf. Chapitre III partie II) sans nécessité d'étape de séparation par délamination, l'utilisation du même protocole que celui employé pour Mo_2Ga_2C a été effectué afin que le MXène formé ait été au contact des mêmes réactifs et solvants (cf. Chapitre II partie III.b). La méthode utilisée est donc la même que pour la synthèse de Mo_2CT_x . Néanmoins, la durée et la température ont été fortement réduites (25 °C et 24 h au lieu de 55 °C et 168 h), l'exfoliation étant bien plus rapide. De plus, le surnageant et le sédiment n'ont pas été séparés car ils ne sont constitués que de MXène. Ceci est confirmé par le diffractogramme de la Figure.IV. 5 où l'élimination de la phase MAX est confirmée. Comme attendu, le paramètre de maille c obtenu est élevé (29,19 Å) en comparaison d'un MXène préparé par voie HF 48% sans étape dans le TBAOH (19,90 Å, cf. Chapitre III partie II). Ce phénomène est lié à l'insertion de TBA^+ et d'eau.

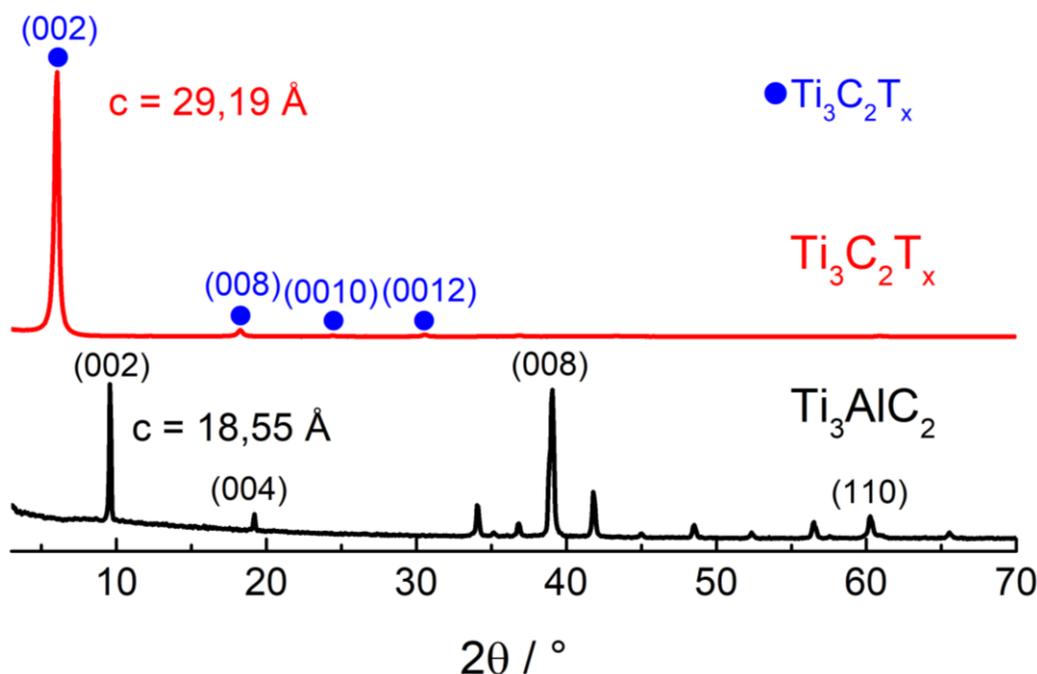


Figure.IV. 5 : Diffractogrammes de la phase MAX Ti_3AlC_2 et du MXène $Ti_3C_2T_x$.

iii. Synthèse de $Mo_2TiC_2T_x$ et $Mo_2Ti_2C_3T_x$

Pour les MXènes $Mo_2TiC_2T_x$ et $Mo_2Ti_2C_3T_x$, dans un premier temps, le même protocole de synthèse de $Ti_3C_2T_x$ a été utilisé, à savoir 24 h à 25 °C. Les diffractogrammes des Figure.IV. 6A-B, montrent que l'exfoliation n'est pas totale puisque la signature structurale de la phase MAX est visible dans le sédiment. Cette signature est même observée dans les surnageants indiquant que la séparation MAX/MXène est plus complexe dans le cas de ces échantillons. L'obtention de paramètres de maille très élevés, respectivement de 34,61 Å et de 37,33 Å pour $Mo_2TiC_2T_x$ et $Mo_2Ti_2C_3T_x$ par rapport aux phases MAX correspondantes, respectivement de 18,66 Å et de 23,55 Å pour Mo_2TiAlC_2 et $Mo_2Ti_2AlC_3$ traduit néanmoins bien l'insertion de TBA^+ entre les feuilletts.

Afin d'augmenter le rendement d'exfoliation, la durée a été augmentée de 24 h à 96 h. Cette modification de durée permet une exfoliation totale (cf. Figure.IV. 6C-D). En effet, la phase MAX n'est quasiment jamais observée (seulement à l'état de trace sur le diffractogramme enregistré avec le sédiment $Mo_2TiC_2T_x$ - Figure.IV. 6C) aussi bien dans le sédiment que dans le surnageant. Le rendement est donc total et les échantillons obtenus après filtration du sédiment et du surnageant peuvent être regroupés en un seul et même échantillon. C'est cette dernière méthode qui a été retenue pour la préparation de ces MXènes présentés dans la suite du manuscrit.

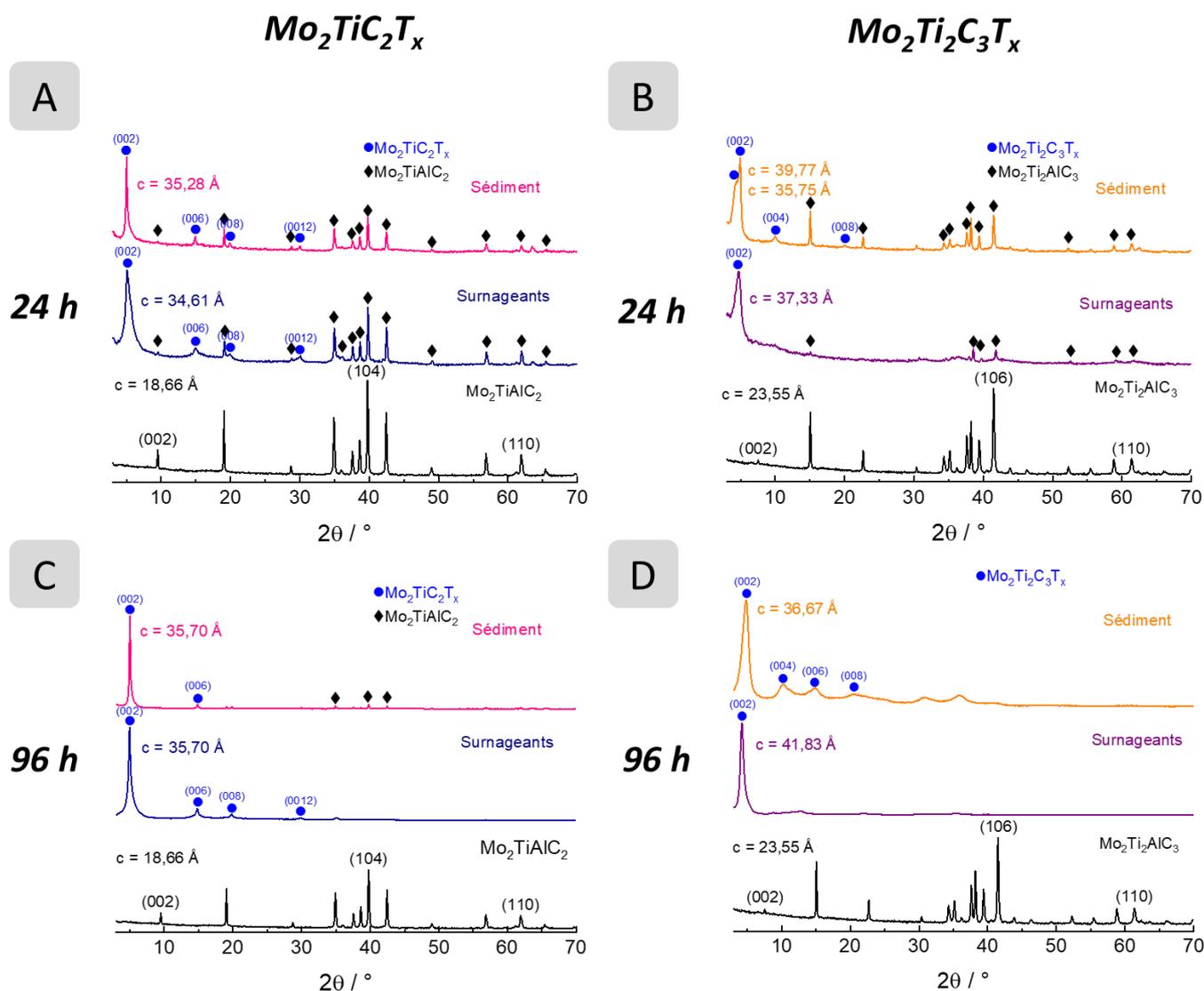


Figure.IV. 6 : Diffractogrammes des phases MAX Mo_2TiAlC_2 et $Mo_2Ti_2AlC_3$, des MXènes $Mo_2TiC_2T_x$ et $Mo_2Ti_2C_3T_x$ selon le temps de réaction 24 h (A et B) et 96 h (C et D).

iv. Influence de la voie de synthèse sur la structure et la macrostructure des MXènes

Il est important de noter que les paramètres de maille d'une synthèse à l'autre pour un même MXène peuvent évoluer même si les paramètres de synthèse utilisés sont strictement les mêmes. En effet, il n'est pas rare de voir des variations de 1 à 2 Å sur le paramètre de maille lorsqu'il est déterminé à partir du pic (002). Ceci est dû aux phénomènes d'interstratification discutés dans le chapitre précédent et dans l'article de Benchakar *et al.* [65] conduisant à des espacements interfoliaires multiples et difficiles à maîtriser.

À titre d'exemple, sur le diffractogramme du MXène $Mo_2Ti_2C_3T_x$ de la Figure.IV. 6A, deux pics (002) semblent coexister. Ce phénomène est typique de la formation de MXènes interstratifiés et partiellement ségrégés [65]. De plus, cette interstratification joue aussi un rôle sur l'intensité des pics de diffraction et peut même engendrer l'extinction de certains d'entre eux [65].

Néanmoins, la valeur moyenne du paramètre de maille obtenue pour plusieurs MXènes synthétisés au cours de cette thèse et des phases MAX correspondantes a été reportée dans le Tableau.IV. 4. Comme attendu, le paramètre de maille augmente avec l'épaisseur du feuillet $M_{n+1}X_n$, reportée elle-aussi dans le Tableau.IV. 4. L'obtention de l'épaisseur du feuillet est indiquée dans la Figure.AIV. 4. À partir de ces données, l'espacement interfoliaire (comprenant les groupements terminaux et les espèces insérées (TBA⁺, eau)) peut être estimé par l'Équation.IV. 1.

$$\text{Espacement} = \frac{c_{\text{MXène}} - 2 \times \text{épaisseur du feuillet}}{2}$$

Avec :

- $c_{\text{MXène}}$: paramètre de maille c du MXène

Équation.IV. 1

Les résultats sont reportés dans le Tableau.IV. 4. Compte-tenu des incertitudes importantes sur cette mesure, liées à la difficulté de déterminer exactement le paramètre de maille moyen en raison des phénomènes d'interstratification, il est intéressant de noter que cet espacement est proche pour tous les MXènes (autour de 10-14 Å). Ceci indique que la nature des espèces insérées est sûrement très proche (eau, TBA⁺).

Tableau.IV. 4 : Récapitulatif des paramètres de maille c des phases MAX et des MXènes correspondants, des valeurs de l'épaisseur du feuillet et de l'espacement interfoliaire.

Phase MAX		Paramètre de maille c (Å)		Épaisseur du feuillet (Å)	Espacement interfoliaire (Å)
		MXène			
Mo₂Ga₂C	18,09	Mo₂CT_x	25,36	2,38	10,30
Mo₂TiAlC₂	18,66	Mo₂TiC₂T_x	35,70	4,98	12,87
Mo₂Ti₂AlC₃	23,55	Mo₂Ti₂C₃T_x	41,83	7,05	13,87
Ti₃AlC₂	18,55	Ti₃C₂T_x	29,19	4,74	9,36

Comme expliqué précédemment, cette voie de synthèse, entraînant l'insertion d'espèces interfoliaires, à l'image de la voie LiF/HCl présentée dans le chapitre précédent, permet de délaminer les feuillets. D'un point de vue macroscopique, ce phénomène est confirmé. En effet, les photographies obtenues après filtration et séchage des MXènes montrent la formation de films (cf. Figure.IV. 7). Ce phénomène est caractéristique de feuillets délaminés qui se ré-empilent au moment de la filtration.

Cependant, une coloration plus « métallique » est observée sur les MXènes à base de molybdène alors que ce n'est pas le cas pour $Ti_3C_2T_x$. De plus, ce dernier est facilement broyé en poudre contrairement aux MXènes contenant du molybdène ou $Ti_3C_2T_x$ préparé par voie LiF/HCl (cf. Chapitre III partie I), indiquant que la délamination est seulement partielle pour cet échantillon malgré l'insertion d'eau et TBA^+ entre les feuillets.

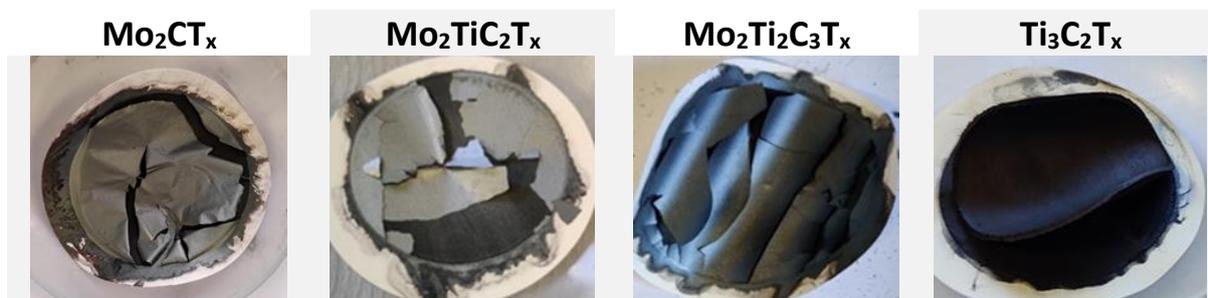


Figure.IV. 7 : Photographies des MXènes issus des surnageants après filtration et séchage.

v. Nature des espèces insérées entre les feuillets

Pour mieux comprendre la nature chimique des espèces insérées, les MXènes obtenus sans l'étape de délamination dans le TBAOH ont été caractérisés. À titre d'exemple, le diffractogramme enregistré avec l'échantillon $Mo_2TiC_2T_x$ obtenu sans cette étape (nommé $Mo_2TiC_2T_x$ - nd) est reporté sur la Figure.IV. 8A et comparé à celui du MXène ayant subi toutes les étapes. Cette étude indique que le paramètre de maille c est fortement impacté par l'étape dans le TBAOH. En effet, il augmente de près de 10 Å en raison de l'insertion d'ions TBA^+ et d'eau. Cette évolution est aussi observée pour $Mo_2TiC_2T_x$ et $Ti_3C_2T_x$ (cf. Figure.AIV. 5 et Figure.AIV. 6), cette expérience n'ayant pas été effectuée sur Mo_2CT_x . Concernant le pic (110), ce dernier est plus intense sur l'échantillon n'ayant pas subi l'étape dans le TBAOH alors qu'il est moins présent dans l'autre (cf. Figure.IV. 8B). Ceci indique très clairement une orientation préférentielle dans l'échantillon ayant subi toutes les étapes et qui est obtenu sous forme de film (caractérisé tel quel en DRX, c'est-à-dire sans broyage) alors que l'autre échantillon conduit à une poudre avec moins d'orientation préférentielle. Cette étude confirme que la voie impliquant le TBAOH est une solution efficace pour délaminer les MXènes et former des films. Ceci est confirmé par les images réalisées en MEB (cf. Figure.IV. 8C) sur lesquelles il apparaît, dans le cas de $Mo_2TiC_2T_x$, la macrostructure caractéristique d'un film où les feuillets étaient délaminiés puis se sont ré-empilés durant la filtration. *A contrario*, l'échantillon $Mo_2TiC_2T_x$ - nd possède des multifeuillets plus compacts de type « accordéon » traduisant le fait qu'il n'y a pas eu de délamination.

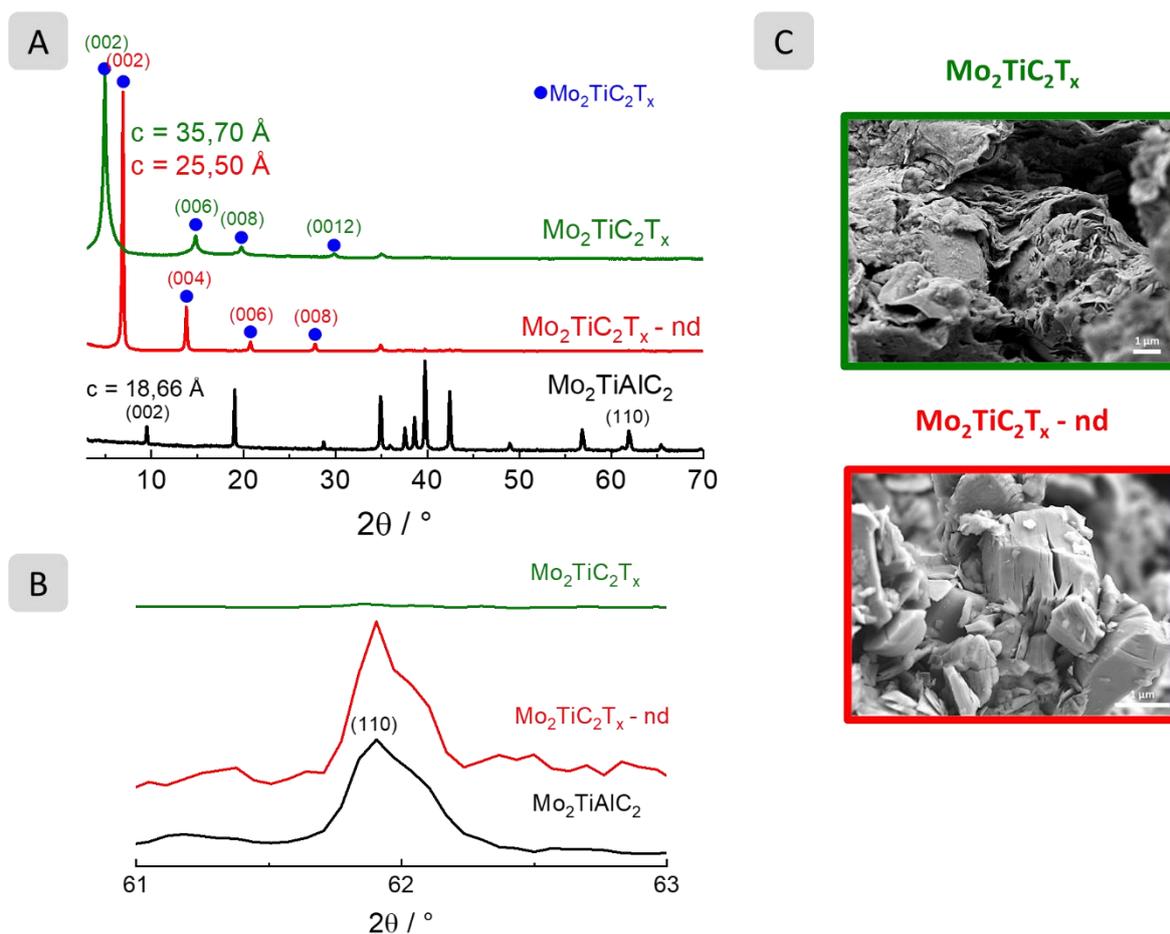


Figure.IV. 8 : Diffractogrammes des MXènes $Mo_2TiC_2T_x$ (A) délaminé (en vert) et non délaminé (en rouge). Agrandissement des diffractogrammes dans la région du pic (110) entre 61° et 63° (B). Clichés MEB (C).

Des analyses thermogravimétriques (ATG) couplées à un spectromètre de masse (SM) ont été réalisées sous argon et sur ces deux échantillons (cf. Figure.IV. 9). Plusieurs rapports m/z (masse sur charge) ont été analysés par SM et seuls les plus représentatifs ont été reportés sur la Figure.IV. 9. Pour plus de détails, il faut se reporter aux Figure.AIV. 7-8. Sur les deux échantillons, une perte de masse est observée en-dessous de $200^\circ C$ ce qui peut être attribué principalement à une perte d'eau ($m/z = 18$) adsorbée à la surface du MXène bien qu'un peu de CO_2 semble être aussi éliminé ($m/z = 44$). Cette perte est plus élevée dans le cas de l'échantillon $Mo_2TiC_2T_x$ - nd par rapport à $Mo_2TiC_2T_x$ (1,73% contre 0,42%). Ceci s'explique par une surface externe sûrement plus élevée permettant d'adsorber plus d'eau, qui peut s'expliquer par la macrostructure (grains séparés, effet « accordéon » pour $Mo_2TiC_2T_x$ - nd, film de feuillets ré-empilés pour $Mo_2TiC_2T_x$).

Entre 200 °C et 400 °C, une autre perte de masse significative est observée mais seulement pour $Mo_2TiC_2T_x$. Elle correspond à une perte d'eau ($m/z = 18$) mais aussi de CO_2 ($m/z = 44$) et de $CH_3CH_2^+$ ($m/z = 29$), qui peuvent être associées à la décomposition du TBA^+ inséré entre les feuillets, ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon non délaminé $Mo_2TiC_2T_x - nd$. Ceci confirme les hypothèses qui ont été émises précédemment sur la nature des espèces insérées entre les feuillets lors de l'étape de délamination en présence de TBAOH.

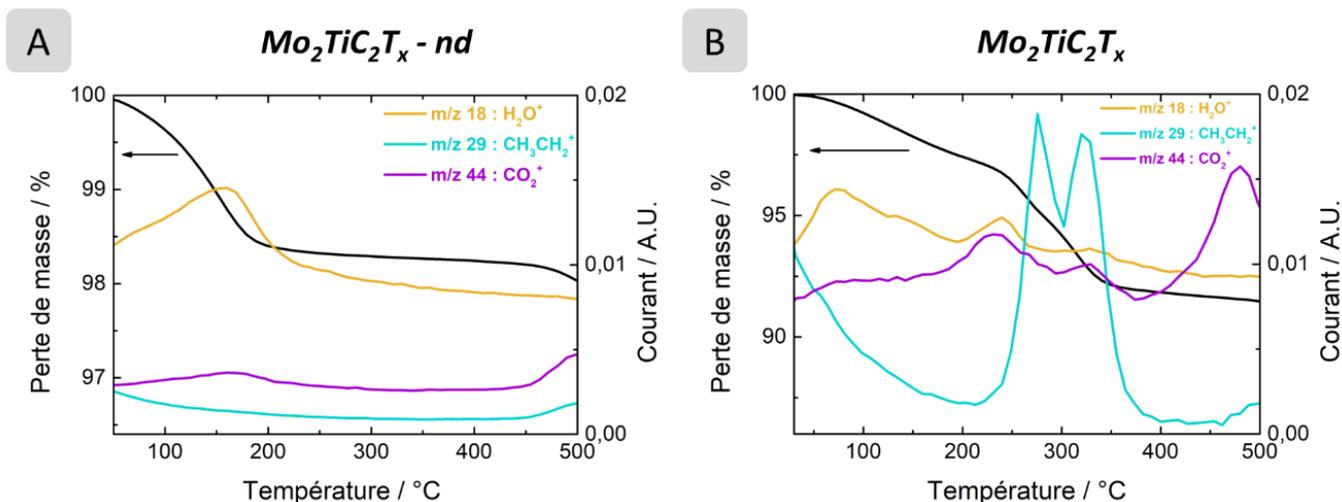


Figure.IV. 9 : ATG-SM des MXènes $Mo_2TiC_2T_x - nd$ (A) et $Mo_2TiC_2T_x$ (B) sous Ar. Les profils reportés sont pour les rapports m/z égaux à 18 pour H_2O (en orange), à 29 pour $CH_3CH_2^+$ (en bleu) et à 44 pour CO_2 (en violet).

c. Caractérisation microstructurale et dosage chimique

Sur la Figure.IV. 10 sont reportés les clichés obtenus pour les quatre MXènes. Pour les échantillons contenant du molybdène, la macrostructure typique de films est observée confirmant la délamination et le ré-empilement durant la filtration. Les feuillets sont clairement observés lorsque les films sont regardés sur la tranche. En revanche, dans le cas de $Ti_3C_2T_x$, la morphologie caractéristique de MXènes non délaminés est observée (grain de type « accordéon » [230]), ce qui confirme les observations macroscopiques des échantillons réalisées après filtration (cf. partie II.b.iv). Cette délamination n'a donc pas lieu malgré l'insertion des ions TBA^+ entre les feuillets. Le pic (110) est d'ailleurs observé sur les diffractogrammes de cet échantillon qu'il ait subi ou non l'étape de délamination par TBAOH (cf. Figure.AIV. 6) indiquant qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle. Pour délaminer cet échantillon, la voie LiF/HCl (cf. Chapitre III partie I) est donc bien mieux adaptée.

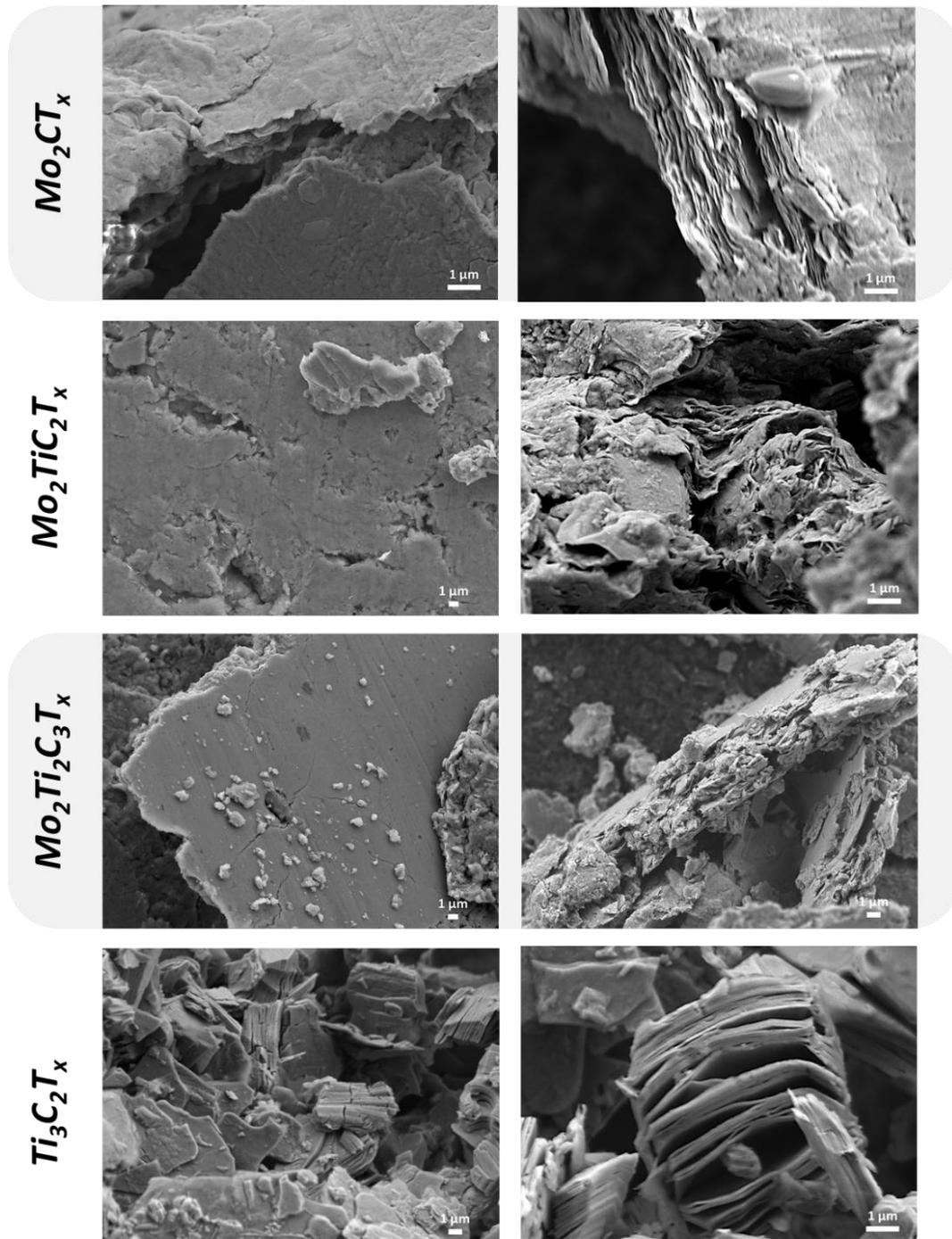


Figure.IV. 10 : Clichés MEB des différents MXènes synthétisés.

Les résultats de dosage EDX sont reportés dans le Tableau.IV. 5. Pour les phases mixtes, les ratios Mo/Ti sont conservés par rapport aux phases MAX initiales indiquant qu'il n'y a pas eu de dissolution significative d'un des éléments durant l'étape d'exfoliation. Le dosage de l'élément A (Ga ou Al) présent dans les phases MAX indique bien qu'il est pratiquement totalement éliminé confirmant que les protocoles de synthèse sont adaptés pour obtenir les MXènes exempts de phases MAX.

La teneur en carbone est, comme pour les phases MAX, assez éloignée de celle attendue pour les mêmes raisons (support carboné, élément léger et potentiellement, en raison de la présence d'espèces carbonées telles que TBA⁺). Bien qu'il faille prendre avec précaution les résultats sur le dosage des éléments légers tels que le fluor et l'oxygène, il est intéressant de noter que $Ti_3C_2T_x$ possède considérablement plus de fluor que les échantillons contenant du Mo, et inversement pour l'oxygène. L'étude ultérieure réalisée par XPS montrera que les MXènes à base Mo possèdent majoritairement du molybdène en surface. Par conséquent, il est clairement mis en évidence que le titane a plus d'affinités pour le fluor en termes de groupements terminaux que le molybdène.

Tableau.IV. 5 : Récapitulatif des résultats du dosage par EDX pour les différents MXènes.

MXène	% atomique								Formule chimique normalisée pour 2 Mo ou 3 Ti
	Mo	Ti	Ga	Al	C	O	F	Autres éléments	
Mo₂CT_x	27,67	-	0,31	-	30,69	36,05	1,48	3,80	Mo ₂ Ga _{0,02} C _{2,22}
Mo₂TiC₂T_x	28,09	14,17	-	0,19	30,88	24,10	1,48	1,09	Mo ₂ Ti _{1,01} Al _{0,01} C _{2,20}
Mo₂Ti₂C₃T_x	15,35	16,12	-	0,08	37,84	27,99	1,90	0,72	Mo ₂ Ti _{2,10} Al _{0,01} C _{4,93}
Ti₃C₂T_x	-	31,10	-	0,07	41,92	10,40	16,51	0,00	Ti ₃ Al _{0,01} C _{4,04}

L'ICP-OES permet de confirmer l'analyse EDX (cf. Tableau.IV. 6), à savoir l'élimination de l'élément A et la conservation du ratio Ti/Mo des phases MAX initiales.

Tableau.IV. 6 : Récapitulatif des résultats du dosage par ICP-OES pour les différents MXènes.

MXène	% massique					Formule chimique normalisée pour 2 Mo ou 3 Ti
	Mo	Ti	Ga	Al	Autres éléments	
Mo₂CT_x	70,80	-	0,82	-	28,38	Mo ₂ Ga _{0,03}
Mo₂TiC₂T_x	59,00	13,40	-	0,74	26,86	Mo ₂ Ti _{0,91} Al _{0,09}
Mo₂Ti₂C₃T_x	35,60	17,40	-	0,36	46,64	Mo ₂ Ti _{1,96} Al _{0,07}
Ti₃C₂T_x	-	60,10	-	0,11	39,79	Ti ₃ Al _{0,01}

d. Caractérisation de la surface des MXènes

L'XPS est une technique bien adaptée pour analyser la chimie de surface des MXènes. C'est cette chimie qui permet de mieux appréhender les propriétés catalytiques de ces matériaux compte-tenu du fait que seuls les atomes de surface sont impliqués en électrocatalyse. Les résultats pourront alors être comparés avec ceux obtenus par les techniques sondant tout l'échantillon telles que la DRX, l'EDX et l'ICP-OES.

Dans un premier temps, les régions Mo 3d et Ti 2p des différents MXènes ont été étudiées (cf. Figure.IV. 11). Pour tous les MXènes à base de Mo, la région Mo 3d possède la même allure. Deux contributions peuvent être observées : la première est attribuée aux atomes de molybdène du MXène, liés au carbone et aux groupements terminaux T, nommée C-Mo-T_x et la deuxième est attribuée à la formation d'oxyde de molybdène (nommée MoO_x) [266]. La présence d'une fraction d'oxyde sur la surface des MXènes est fréquemment rencontrée, ces matériaux étant sensibles à l'oxydation de surface en présence d'eau et/ou d'air [230]. La position des deux pics associés à ces contributions ainsi que leurs intensités relatives sont les mêmes pour les trois MXènes ce qui semble indiquer un environnement chimique équivalent pour le molybdène.

La région du titane est plus complexe. En effet, plus de contributions peuvent être observées. En se basant sur les travaux précédents présentés dans ce manuscrit (cf. Chapitre III partie III.a), les différentes contributions observées pour Ti₃C₂T_x ont pu être assignées de la façon suivante :

- Celle à 455,0 eV correspond au titane de cœur entouré uniquement de carbone, nommée C-Ti-C,
- Celles à 455,8 eV et 456,8 eV correspondent au titane de surface entouré d'atomes de carbone et de groupements terminaux (O, OH, F), nommées C-Ti²⁺-T_x et C-Ti³⁺-T_x,
- Celle à 459,5 eV correspondant à TiO_{2-x}F_{2x} formé par oxydation partielle de la surface du MXène et nommée TiO_{2-x}F_{2x}.

Dans le cas des MXènes Mo₂TiC₂T_x et Mo₂Ti₂C₃T_x, une contribution à 458,6 eV est attribuée à TiO₂, à plus basse énergie de liaison que TiO_{2-x}F_{2x}.

(Pour plus de détails sur l'attribution de ces bandes, se reporter au Chapitre III partie III.a.i).

L'enveloppe regroupant les trois contributions liées au MXène (C-Ti-C, C-Ti²⁺-T_x et C-Ti³⁺-T_x) diminue considérablement en largeur dans les solutions solides Mo₂TiC₂T_x et Mo₂Ti₂C₃T_x. En effet, la contribution principale est celle relative au titane entouré de carbone. Ce résultat est logique car dans la structure « idéale » de ces deux MXènes, il n'y a pas de titane en surface. Ce résultat permet de confirmer par ailleurs que les contributions associées au titane lié aux groupements terminaux se situent bien à une énergie de liaison supérieure à celle du titane de cœur (cf. Chapitre III partie III.a.i).

Enfin, il permet de confirmer que le molybdène est bien en surface dans ces feuillets, conservant ainsi la position des atomes des phases MAX initiales, les sites de Mo (ceux au contact de l'aluminium et donc en surface dans le MXène correspondant) étant très majoritairement occupés par du molybdène (cf. partie I.b). À noter aussi que la contribution C-Ti-C se déplace sensiblement vers les énergies de liaison plus élevées quand la teneur en Mo augmente. Cette évolution est sûrement due à la présence du molybdène en second voisin (après le carbone) du titane de cœur dont l'influence augmente avec la teneur en Mo (enchaînement Mo-C-Ti-C-Mo pour Mo₂TiC₂T_x et Mo-C-Ti-C-Ti-C-Mo pour Mo₂Ti₂C₃T_x, cf. Figure.IV. 12A et Figure.IV. 12B respectivement) mais des simulations numériques seraient sûrement nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Par ailleurs, pour les deux solutions solides, une contribution liée à TiO₂ est observée à 458,6 eV. Sa position diffère de celle mesurée avec Ti₃C₂T_x, *i. e.* 459,5 eV, attribuée à TiO_{2-x}F_{2x}. En effet, il est connu que la présence de fluor dans l'oxyde entraîne un déplacement vers les plus hautes énergies de liaison [242]. Ce résultat est aussi en accord avec les dosages EDX qui indiquaient une teneur en fluor nettement plus élevée dans cet échantillon. À noter que l'intensité plus élevée dans Ti₃C₂T_x indique aussi que les atomes de titane sont plus oxydés que ceux présents dans Mo₂TiC₂T_x et Mo₂Ti₂C₃T_x.

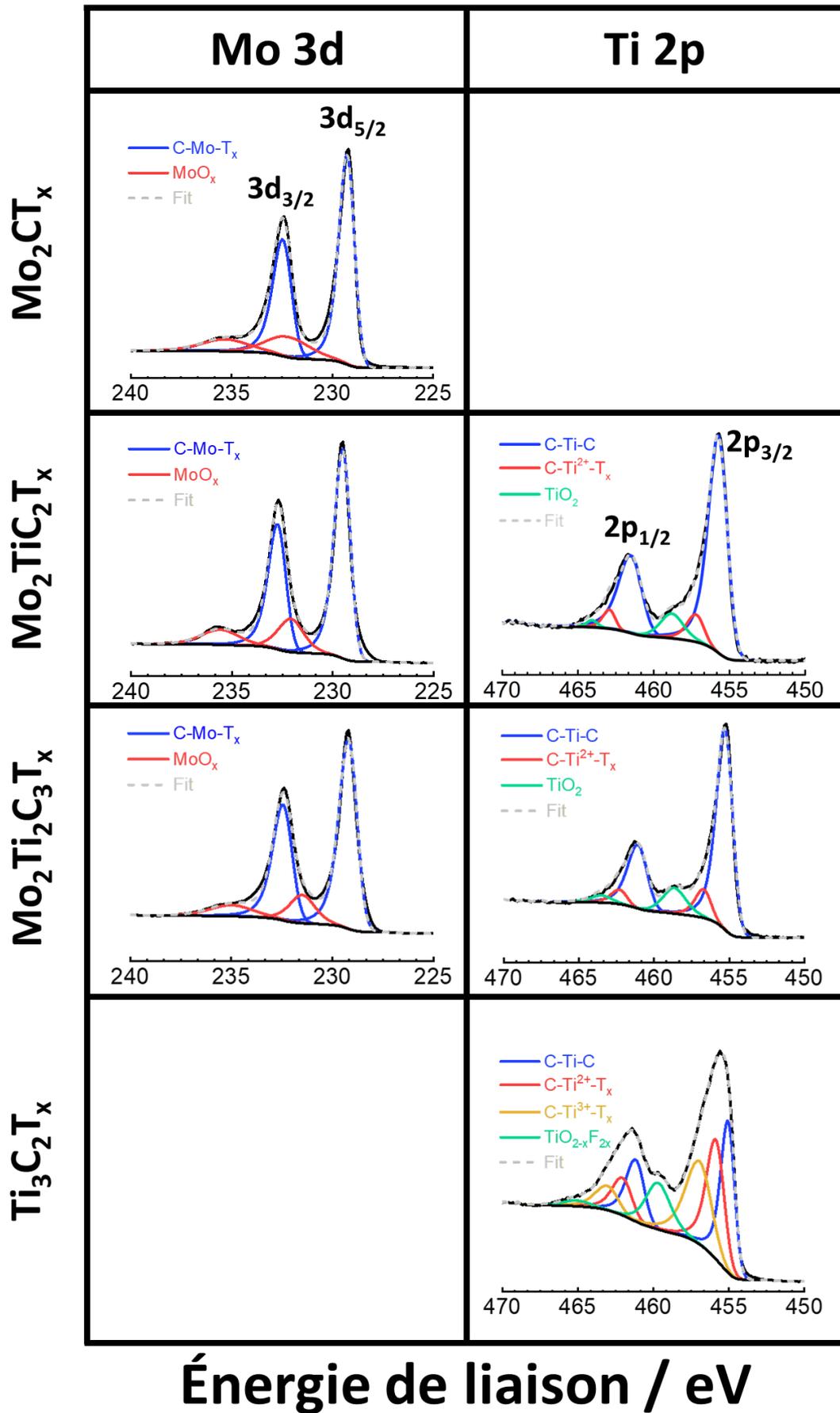


Figure.IV. 11 : Spectres XPS des régions de Mo 3d et de Ti 2p des différents MXènes.

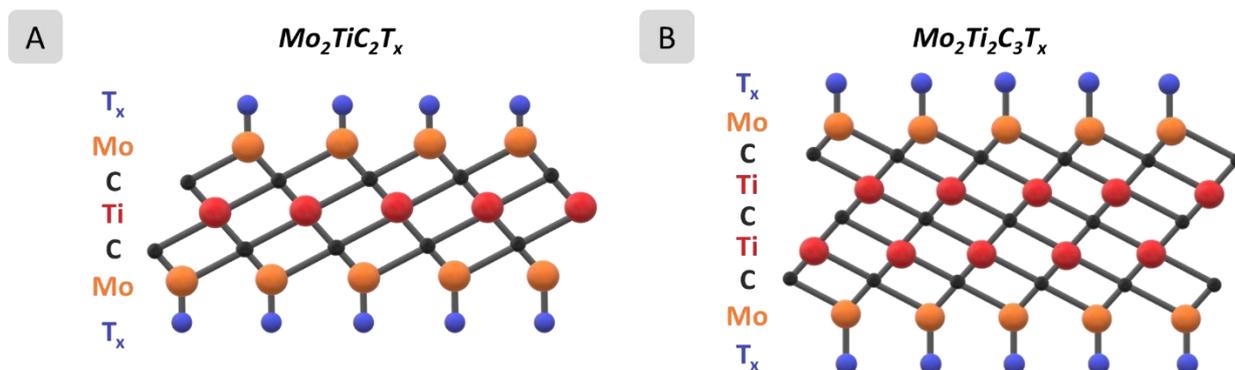


Figure.IV. 12 : Représentations des structures « idéales » des MXènes $Mo_2TiC_2T_x$ (A) et $Mo_2Ti_2C_3T_x$ (B).

Dans un second temps, les régions C 1s, O 1s et F 1s des différents MXènes sont étudiées (cf. Figure.IV. 13).

Pour $Ti_3C_2T_x$, dans la région C 1s, trois contributions sont observées, une correspondante aux atomes de carbone du MXène liés au titane nommée Ti-C-Ti et positionnée à 281,8 eV et deux autres contributions en lien avec le carbone de contamination nommées C-C et CH_x . Ces contributions, rencontrées très régulièrement en XPS dans la région C 1s, se retrouvent aussi sur les autres MXènes (deux autres contributions C-O et COO ont été ajoutées, liées probablement elles-aussi à de la contamination de surface). L'enveloppe de la région C 1s se déplace vers des énergies de liaison plus élevées quand la teneur en Mo augmente. De plus, dans le cas de $Mo_2Ti_2C_3T_x$, le photopic C 1s est plus large et peut être décomposé en deux contributions. Il y a alors l'évolution suivante pour le pic à basse énergie correspondant à la présence des liaisons métal-carbone : 281,8 eV ($Ti_3C_2T_x$), 282,0 eV et 282,6 eV ($Mo_2Ti_2C_3T_x$), 282,9 eV ($Mo_2TiC_2T_x$) et 283,1 eV (Mo_2CT_x). Pour expliquer les différentes contributions et les déplacements, il faut s'intéresser aux structures. Dans la structure de $Ti_3C_2T_x$, il existe un seul type de carbone entouré de titane, il ne doit y avoir qu'une seule contribution, nommée Ti-C-Ti dans le spectre XPS (cf. Figure.IV. 13). Dans Mo_2CT_x , le carbone n'est entouré que de molybdène conduisant à un déplacement plus élevé par rapport à un carbone entouré uniquement de titane. Il n'y a alors qu'une seule contribution nommée Mo-C-Mo. Dans le cas de $Mo_2TiC_2T_x$, le carbone est entouré à la fois d'atomes de Ti et de Mo (cf. Figure.IV. 12A et Figure.IV. 13), la contribution doit avoir une énergie intermédiaire entre les deux MXènes monométalliques, ce qui est le cas. Cette contribution est nommée Mo-C-Ti. Enfin, dans le cas de $Mo_2Ti_2C_3T_x$, deux types d'environnements chimiques existent pour le carbone (cf. Figure.IV. 12B et Figure.IV. 13).

Le premier d'entre eux correspond à un atome de carbone entouré uniquement de titane et le second à un atome de carbone entouré à la fois de titane et de molybdène ce qui donne lieu à deux contributions, nommées Mo-C-Ti et Ti-C-Ti. En faisant, le rapport des aires entre les deux pics associés à ces deux contributions (cf. Tableau.AIV. 5), le résultat est égal à 2,1. Or dans la structure, il y a deux carbones (cf. Figure.IV. 12B) dont l'environnement est Mo-C-Ti et un carbone avec un environnement Ti-C-Ti conduisant donc à un ratio théorique de 2 très proche du ratio expérimental de 2,1, ce qui permet de confirmer les attributions réalisées. De légers déplacements entre la position de la contribution Ti-C-Ti de $Mo_2Ti_2C_3T_x$ et $Ti_3C_2T_x$ d'une part, et celles de la contribution Mo-C-Ti de $Mo_2Ti_2C_3T_x$ et $Mo_2TiC_2T_x$ d'autre part peuvent être néanmoins observés. Ces déplacements restent cependant proches de la limite de résolution (0,1 à 0,2 eV) mais pourraient s'expliquer par des environnements chimiques à plus longues distance différents, c'est-à-dire un déplacement plus vers les basses énergies quand le matériau s'enrichit en titane et inversement quand il s'enrichit en molybdène.

D'une manière globale, l'étude XPS dans la zone du carbone est une sonde extrêmement intéressante pour étudier et confirmer l'évolution structurale des MXènes en fonction de la teneur en molybdène.

La zone de l'oxygène O 1s (cf. Figure.IV. 13) est la plus difficile à exploiter. Pour le MXène $Ti_3C_2T_x$, l'étude du Chapitre III partie III.a.iii a été utilisée comme base. La contribution à plus basse énergie est attribuée aux atomes d'oxygène présents dans les groupements terminaux, nommée C-Ti-O_x, la seconde à l'oxygène de l'oxyfluorure de titane (nommée TiO_{2-x}F_{2x}), la troisième aux groupements terminaux hydroxyles, nommée C-Ti-(OH)_x, et les deux dernières à l'eau adsorbée et aux oxygènes de contamination [241] (nommées OR et H₂O). Dans les deux autres MXènes, le titane du MXène n'est pas lié à l'oxygène en groupement terminal comme expliqué sur l'analyse de la zone spectrale de Ti 2p. La contribution à faible énergie peut donc être attribuée à l'oxygène terminal lié au molybdène de surface. Une contribution liée aux groupements hydroxyles est également attribuée par analogie au spectre obtenu pour $Ti_3C_2T_x$ ainsi qu'une contribution liée à l'eau. Il ne faut pas exclure la présence de l'oxygène de TiO₂ et de MoO_x, présents dans ces matériaux et qui contribue à l'intensité du pic C-Mo-O_x.

La région du F 1s (cf. Figure.IV. 13) présente pour chaque échantillon une contribution principale qui est associée au fluor en groupement terminal lié au Mo pour Mo_2CT_x , $Mo_2TiC_2T_x$ et $Mo_2Ti_2C_3T_x$ ou au Ti pour $Ti_3C_2T_x$, nommée C-M-F_x avec M = Mo ou Ti.

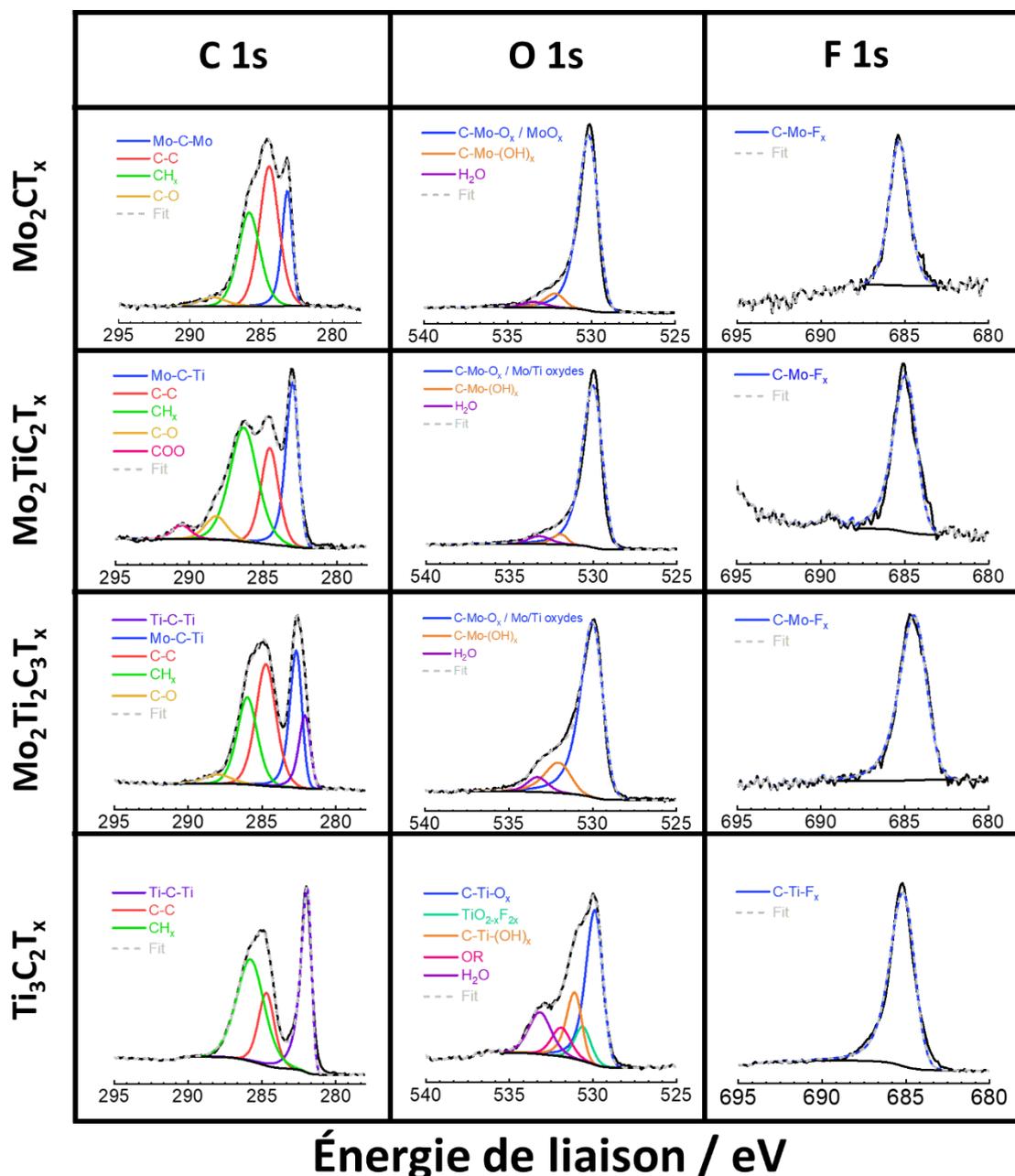


Figure.IV. 13 : Spectres XPS des régions de C 1s, O 1s et F 1s des différents MXènes.

En prenant en compte seulement les contributions attribuées aux MXènes, une quantification a pu être proposée à l'aide des données de décomposition regroupées dans le Tableau.AIV. 2-6. Cette quantification est reportée dans le Tableau.IV. 7. Les éléments ont été normalisés à deux atomes de molybdène (pour les phases en contenant) ou à trois atomes de titane (pour $Ti_3C_2T_x$).

En ne s'intéressant qu'aux éléments Mo, Ti et C, il est à noter que la stœchiométrie attendue est dans l'ensemble obtenue, compte-tenu de l'importante incertitude de cette méthode d'analyse, indiquant d'une part que le ratio Mo/Ti/C est le même en surface (XPS) qu'à cœur (ICP-OES / EDX) et d'autre part, que les attributions XPS sont correctes.

Concernant la quantification des groupements terminaux, le premier point important est le nombre global par groupement formulaire $M_{n+1}X_n$. Il varie entre 2 et 4, ce qui correspond à des valeurs trop élevées ($z = 2$ au maximum) [239]. Cette différence est sûrement liée à plusieurs facteurs : i) le choix du type de ligne de base (dans le cas présent la fonction de type Shirley) influe fortement sur la quantification, particulièrement pour les éléments métalliques et donc, indirectement, sur la fraction des groupements terminaux ; ii) les oxygènes liés aux oxydes MoO_x et TiO_2 et le fluor lié à $TiO_{2-x}F_{2x}$ sont négligés, augmentant artificiellement la quantité de ces groupements terminaux. Par conséquent, les valeurs absolues obtenues ne sont pas valables mais l'évolution des fractions de chaque groupement terminal en comparant les échantillons les uns par rapport aux autres est correcte. Dans le cas des groupements terminaux, il s'agit donc d'une semi-quantification. Il est alors observé que, quand le titane est en surface, la présence de fluor terminal est largement favorisée ($Ti_3C_2T_x$) par rapport aux groupements oxygénés, confirmant l'affinité particulière du titane pour le fluor. À l'inverse, l'évolution de la nature des groupements terminaux dans les trois autres MXènes, très proches les uns des autres, semble indiquer que la surface est très semblable avec très peu de fluor en tant que groupement terminal. Il est donc attendu que leurs propriétés de surface soient très proches, en ne tenant compte que de la composition chimique.

Tableau.IV. 7 : Quantification des éléments Mo, Ti, C, O, OH et F par XPS avec z la somme des groupements terminaux (O, OH et F).

Échantillon	Mo	Ti	C	O	OH	F	z
Mo₂CT_x	2	-	1,0	2,4	0,1	0,1	2,6
Mo₂TiC₂T_x	2	1,1	2,3	2,7	0,2	0,4	3,3
Mo₂Ti₂C₃T_x	2	1,8	3,2	2,4	0,2	0,5	3,2
Ti₃C₂T_x	-	3	2,4	0,9	0,4	2,4	3,7

En conclusion de cette étude XPS approfondie, plusieurs enseignements peuvent être obtenus :

- Cette étude permet de confirmer la structuration des différents MXènes et des enchaînements de couches de Mo, Ti et C, qui diffèrent selon les MXènes mais qui restent équivalents à ceux des phases MAX correspondantes.

- Dans les phases mixtes, l'XPS permet de confirmer que les couches de molybdène de la structure « idéale » sont bien majoritairement occupées par du Mo, ce dernier se trouvant alors en surface.
- La quantification du bloc $M_{n+1}X_n$ par XPS corrèle bien avec les analyses chimiques telles que l'EDX et l'ICP-OES, indiquant que les ratios M/X de cœur et de surface sont similaires.
- La surface (groupements terminaux) des MXènes contenant du molybdène sont similaires en termes de composition chimique.
- Le titane de surface du MXène a une affinité plus importante pour le fluor en groupement terminal que le molybdène de surface.

Cette étude approfondie permet de mieux appréhender les données XPS obtenues dans la littérature pour les MXènes à base Mo/Ti et pourra potentiellement servir de guide pour analyser les données d'autres MXènes contenant plusieurs éléments M.

e. Caractérisation vibrationnelle

Les différents MXènes ont été caractérisés par spectroscopie Raman. Par rapport à l'XPS, la spectroscopie Raman permet une analyse avec une profondeur de pénétration plus importante (de l'ordre de la longueur d'onde de l'excitatrice). Elle permet notamment d'obtenir des informations sur la nature des groupements terminaux comme montré lors des précédents travaux [230] et discuté dans le chapitre précédent pour les MXènes $Ti_3C_2T_x$. En s'appuyant sur cette étude et différentes études théoriques spécifiques aux MXènes à base de molybdène [258, 267–269], l'indexation des différents modes de vibration a été établie afin d'obtenir des informations qualitatives des liaisons au niveau des feuillets ainsi que celles impliquant les groupements terminaux.

Les spectres Raman de chaque MXène ainsi que ceux de la phase MAX correspondante sont reportés sur la Figure.IV. 14. De façon générale, pour les phases MAX, deux régions distinctes peuvent être identifiées. La première, entre environ 100 cm^{-1} et 450 cm^{-1} , correspond principalement aux modes de vibration (E_{1g} , E_{2g} et A_{1g}) relatifs aux déplacements du métal (M = molybdène et/ou titane) et/ou de l'élément A (aluminium ou gallium) des phases MAX décrites dans la Figure.AIV. 9.

La seconde zone, localisée entre 550 cm^{-1} et 750 cm^{-1} , permet d'observer les modes de vibration liés aux déplacements impliquant les atomes de carbone [258, 267–269].

Dans le cas de $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ (cf. Figure.IV. 14A), aucun mode de vibration impliquant les atomes de carbone n'est actif en spectroscopie Raman et par conséquent aucune bande n'est observée dans la région $550\text{-}750\text{ cm}^{-1}$. Pour ce matériau, les six modes actifs en spectroscopie Raman attendus ($2A_{1g} + 2E_{1g} + 2E_{2g}$) correspondent bien aux trois bandes observées puisqu'il y a deux modes correspondant à la bande large de faible intensité centrée à environ 85 cm^{-1} et deux modes dégénérés correspondant à la bande à 172 cm^{-1} . Les bandes à 229 cm^{-1} et 303 cm^{-1} sont associées à des vibrations impliquant le déplacement des atomes de gallium. Lors de l'exfoliation, la première subit un déplacement important vers les plus hauts déplacements Raman (bande à 249 cm^{-1} dans le spectre de Mo_2CT_x , cf. Figure.IV. 14A) tandis que pour la deuxième, en plus du déplacement (bande à 332 cm^{-1} dans le spectre de Mo_2CT_x), une forte diminution de l'intensité est observée.

Pour la phase $\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$ (cf. Figure.IV. 14B), les sept bandes attendues ($2A_{1g} + 2E_{1g} + 3E_{2g}$) sont observées. Dans ce cas, les deux bandes attribuées aux modes de vibration impliquant des déplacements des atomes d'aluminium sont observées à environ 90 cm^{-1} et 175 cm^{-1} . Ces bandes ne sont plus présentes (ou sont fortement diminuées) dans le spectre du MXène $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$, confirmant l'exfoliation de l'aluminium.

Comme pour la précédente phase, sept modes de vibration ($2A_{1g} + 2E_{1g} + 3E_{2g}$) sont actifs en Raman pour la phase Ti_3AlC_2 (cf. Figure.IV. 14D). Les bandes attribuées aux vibrations impliquant les atomes d'aluminium sont positionnées à 201 cm^{-1} et 274 cm^{-1} [270]. Ces dernières sont absentes du spectre du MXène ce qui confirme l'exfoliation de la couche d'aluminium.

Dans la phase (413), $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{AlC}_3$, il y a dix modes de vibration ($3A_{1g} + 3E_{1g} + 4E_{2g}$) actifs en Raman [268]. Dans le spectre correspondant (cf. Figure.IV. 14C), sept bandes sont observées. Il est donc probable que plusieurs modes de vibration proches en énergie (différence inférieure à 10 cm^{-1}) correspondent à une même bande. Les modes de vibration les plus affectés lors de la synthèse du MXène sont les modes E_{2g} impliquant des déplacements de l'élément A.

Ainsi l'intensité des bandes à 173 cm^{-1} et 219 cm^{-1} diminue de façon importante, dans le spectre du MXène, en conséquence de l'exfoliation de la couche d'aluminium entre les feuillets.

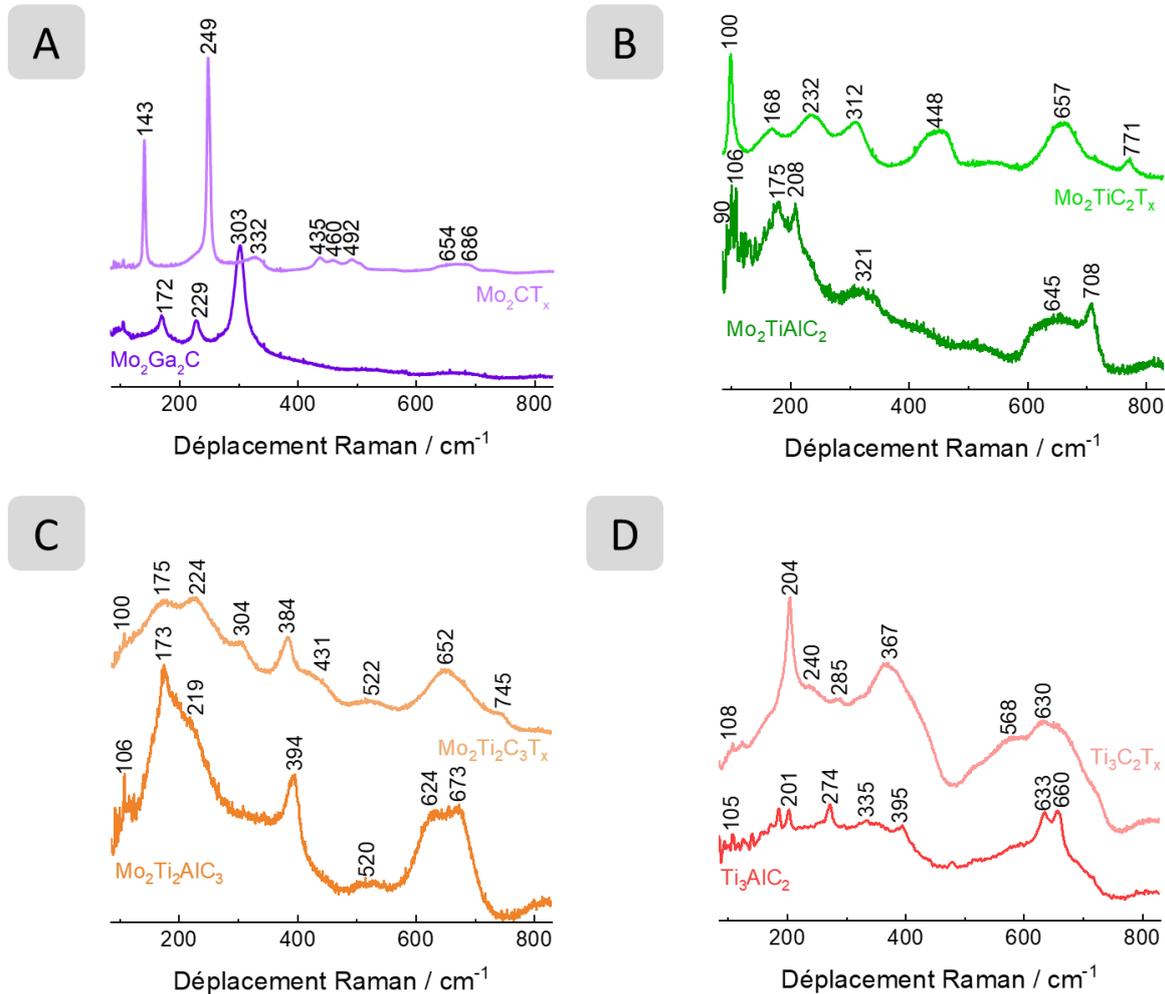


Figure.IV. 14 : Spectres Raman des différents échantillons, $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ et Mo_2CT_x (A), $\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$ et $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ (B), $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{AlC}_3$ et $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$ (C) et Ti_3AlC_2 et $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (D).

La comparaison entre les des spectres obtenus pour les MXènes et ceux des phases MAX correspondantes permet donc de constater la modification des bandes relatives aux vibrations impliquant l'élément A, ce qui confirme une fois de plus l'exfoliation de celui-ci. Par ailleurs, lors de l'exfoliation, des groupements terminaux sont greffés à la surface de feuillets de MXène, ce qui crée un déplacement des bandes Raman caractéristiques des phases MAX mais aussi une apparition de nouveaux modes liés à la fois aux groupements terminaux et à la structure bi-dimensionnelle. Ainsi, dans le spectre de Mo_2CT_x , les deux bandes les plus intenses à 143 cm^{-1} et 249 cm^{-1} sont attribuées aux modes E_{2g} et A_{1g} , respectivement et sont surtout liées aux vibrations des liaisons impliquant les atomes de molybdène.

Ces bandes sont déplacées par rapport à celles observées pour la phase MAX correspondante (bandes à 172 cm^{-1} et 229 cm^{-1} , respectivement) et leur intensité augmente de façon significative.

Un autre mode de vibration A_{1g} , lié aux déplacements des atomes métalliques selon l'axe c est observé à 303 cm^{-1} sur le spectre de la phase MAX. La bande correspondante est observée à 332 cm^{-1} sur le spectre du MXène Mo_2CT_x et son intensité est très faible, dû aux changements de volume de la maille avec l'insertion des groupements terminaux en substitution des atomes de gallium lors de l'exfoliation. Les bandes observées à environ 435 cm^{-1} , 492 cm^{-1} , 654 cm^{-1} et 686 cm^{-1} ont été associées à la présence de groupements terminaux oxygénés. Le spectre obtenu pour Mo_2CT_x est ainsi compatible avec celui prévu pour Mo_2CO_2 [258] avec une seule bande de faible intensité en plus, observée à 460 cm^{-1} , qui pourrait être associé à la présence de groupements terminaux fluorés (Mo_2CF_2).

Dans le cas du $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$, le spectre obtenu est concordant avec celui prévu pour le $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ [258][115]. La bande fine observée à 100 cm^{-1} est attribuée au mode E_{2g} qui implique principalement des déplacements des atomes de molybdène. Les bandes à 168 cm^{-1} et 232 cm^{-1} ont été attribuées à des modes E_g impliquant les groupements terminaux oxygénés tandis que les bandes observées à 657 cm^{-1} et 771 cm^{-1} sont surtout liées à des modes impliquant le mouvement des atomes de carbone de façon parallèle (E_{2g}) ou perpendiculaire (A_{1g}) au plan basal [258][271][272]. Les bandes à 312 cm^{-1} et 448 cm^{-1} sont associées aux atomes de carbone dans la structure $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ [271].

Pour le $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$, plusieurs bandes larges sont observées. Les bandes situées à 100 cm^{-1} et 175 cm^{-1} sont associées au mode E_{1g} qui concerne les déplacements des atomes métalliques (Mo et Ti) et les atomes de carbones. La bande la plus fine est celle observée à 384 cm^{-1} et correspond au mode A_{1g} impliquant les déplacements des atomes métalliques selon l'axe c (bande observée à 394 cm^{-1} dans le spectre de la phase MAX). Comme dans le cas des MXènes Mo_2CT_x et $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$, cette bande est déplacée par rapport à la phase MAX correspondante. Les bandes observées à 224 cm^{-1} , 304 cm^{-1} et 431 cm^{-1} ont été attribuées à des modes impliquant les groupements terminaux oxygénés dans $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_2$. Enfin, les modes de vibration au-dessus de 600 cm^{-1} sont associés aux modes impliquant les déplacements des atomes de carbone.

En comparant les deux MXènes mixtes, il est constaté que ces modes de vibrations sont à des fréquences plus élevées pour $Mo_2Ti_2C_2T_x$ que ceux du MXène $Mo_2Ti_2C_3T_x$ ce qui peut être expliqué par les différents environnements chimiques du carbone. En effet, dans le MXène $Mo_2Ti_2C_3T_x$, il y a deux types de carbone ; ceux de la première et de la troisième couche atomique de carbone situés dans les octaèdres Mo_3Ti_3C et ceux de la seconde couche atomique de carbone cette fois-ci situés dans les octaèdres Ti_6C [258, 268].

Pour $Ti_3C_2T_x$, comme discuté dans le chapitre précédent, il y a plusieurs modes de vibration tels que les bandes positionnées à 108 cm^{-1} et 204 cm^{-1} et d'autres décrites dans le Chapitre III partie III.d qui sont associées à la présence des groupements terminaux oxygénés. Ceux associés à la présence de groupements terminaux hydroxyles ($Ti_3C_2(OH)_2$), sont localisés à 285 cm^{-1} , 510 cm^{-1} , 622 cm^{-1} et 684 cm^{-1} . Les modes de vibration à 128 cm^{-1} et 240 cm^{-1} sont associés aux groupements terminaux fluorés, $Ti_3C_2F_2$ [246, 247].

À travers cette étude, les différentes bandes Raman des phases MAX et des MXènes ont pu être indexées. Elle permet de confirmer l'obtention des MXènes et l'élimination de l'élément A. Par ailleurs, l'affinité particulière du molybdène pour les groupements terminaux oxygénés et celle de $Ti_3C_2T_x$ pour les groupements terminaux fluors sont confirmées en accord avec l'étude XPS.

III. Caractérisation électrochimique des phases MAX et MXènes. Application à la réaction de dégagement d'hydrogène (HER)

Les parties précédentes ont permis d'une part, de mettre en évidence que les phases MAX et MXènes étaient dans l'ensemble d'excellente pureté, et d'autre part, d'identifier précisément la microstructure et la chimie de surface de ces matériaux complexes. Dans cette partie, la réactivité de surface des MXènes en milieu alcalin sera étudiée par voltammétrie cyclique. Enfin, des investigations seront réalisées afin d'étudier l'activité de ces matériaux vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène.

Avant de réaliser ces analyses électrochimiques, des études sur l'influence de l'épaisseur du film catalytique et du taux de charge ont été faites afin de trouver les conditions les plus optimales pour pouvoir comparer les performances électrochimiques des différents MXènes (cf. Figure.AIV. 10-11 et Tableau.AIV. 6-8).

a. La voltammétrie cyclique

Dans un premier temps, les caractéristiques des phases MAX ont été étudiées. Les signatures voltammétriques de ces matériaux en milieu KOH (1 mol.L⁻¹) sont reportées dans la Figure.IV. 15A. Les voltammogrammes obtenus mettent en évidence la présence d'un pic d'oxydation irréversible centré autour de 1 V vs. ERH. Ce pic est associé à l'oxydation irréversible de la surface des phases MAX. Un second pic irréversible, à plus bas potentiel, est observé pour la solution solide Mo₂Ti₂AlC₃. En l'absence d'espèces redox dans l'électrolyte, ces pics peuvent être attribués à l'oxydation irréversible des atomes de molybdène ou de titane en contact direct avec l'électrolyte. Ce phénomène d'oxydation ne semble que très peu affecté par la nature chimique des phases MAX puisqu'il est observé pour chacune d'entre elles. Néanmoins, l'énergie associée à l'oxydation des atomes de surface semble légèrement varier bien qu'il soit difficile d'attribuer en l'état cette variation à un changement de structure ou de composition des phases MAX. Cependant, cette variation peut être attribuée à une oxydabilité différente des éléments métalliques ce qui est lié à leur environnement chimique. Ces expériences confirment que la voltammétrie cyclique peut donc être considérée comme une sonde permettant d'évaluer l'état d'oxydation des atomes métalliques de surface. Par ailleurs, ces voltammogrammes montrent que la coulométrie du pic d'oxydation varie d'un matériau à l'autre. D'un point de vue trivial, cette différence est indubitablement liée à une variation de la quantité de sites métalliques non oxydés accessibles. Ce phénomène peut avoir deux origines différentes :

- Soit la surface électrochimiquement active des différentes phases MAX n'est pas la même, ce qui pourrait résulter de différentes propriétés pour les poudres examinées : tailles de grains, phénomène d'agglomération,... Dans ce dernier cas, des analyses complémentaires sont nécessaires (étude statistique par microscopie, granulométrie laser) pour confirmer cette hypothèse.

- Soit la surface de certaines phases MAX est déjà partiellement oxydée avant la réalisation des expériences voltammétriques, ce qui pourrait de fait réduire la quantité d'atomes métalliques oxydables.

Néanmoins, les atomes de molybdène étant préférentiellement en surface des phases mixtes, au regard de l'intensité des pics d'oxydation irréversible, il semble que les phases mixtes ont plus de molybdènes oxydables que Mo_2Ga_2C . Dans le cas des MXènes (cf. Figure.IV.15B), cette tendance est aussi observée, le pic d'oxydation irréversible le plus intense est attribué à $Mo_2Ti_2C_3T_x$ indiquant qu'il y a plus de sites de molybdène oxydables pour ce MXène. Cependant, pour le MXène Mo_2CT_x , il y a un décalage du pic d'oxydation irréversible vers les potentiels cathodiques ($\approx 0,8$ V vs. ERH) ainsi qu'une coulométrie de pic plus élevée que pour la phase MAX initiale. Ceci semble indiquer une oxydabilité plus grande des atomes de molybdène, associée à un changement d'environnement chimique du molybdène. Quant au MXène $Ti_3C_2T_x$, la coulométrie du pic d'oxydation irréversible est très faible, ce qui indique que la surface de ce MXène est probablement oxydée avant cette analyse. Néanmoins, l'analyse XPS de cet échantillon n'indique pas une oxydation très prononcée. Il est probable alors que l'oxydation s'est produite pendant la synthèse de l'encre catalytique pour une raison inexplicée. Il est aussi possible que la présence de TBA^+ entre les feuillets ne permette pas l'accès de l'électrolyte réduisant alors considérablement le nombre de titane accessible et donc, oxydable.

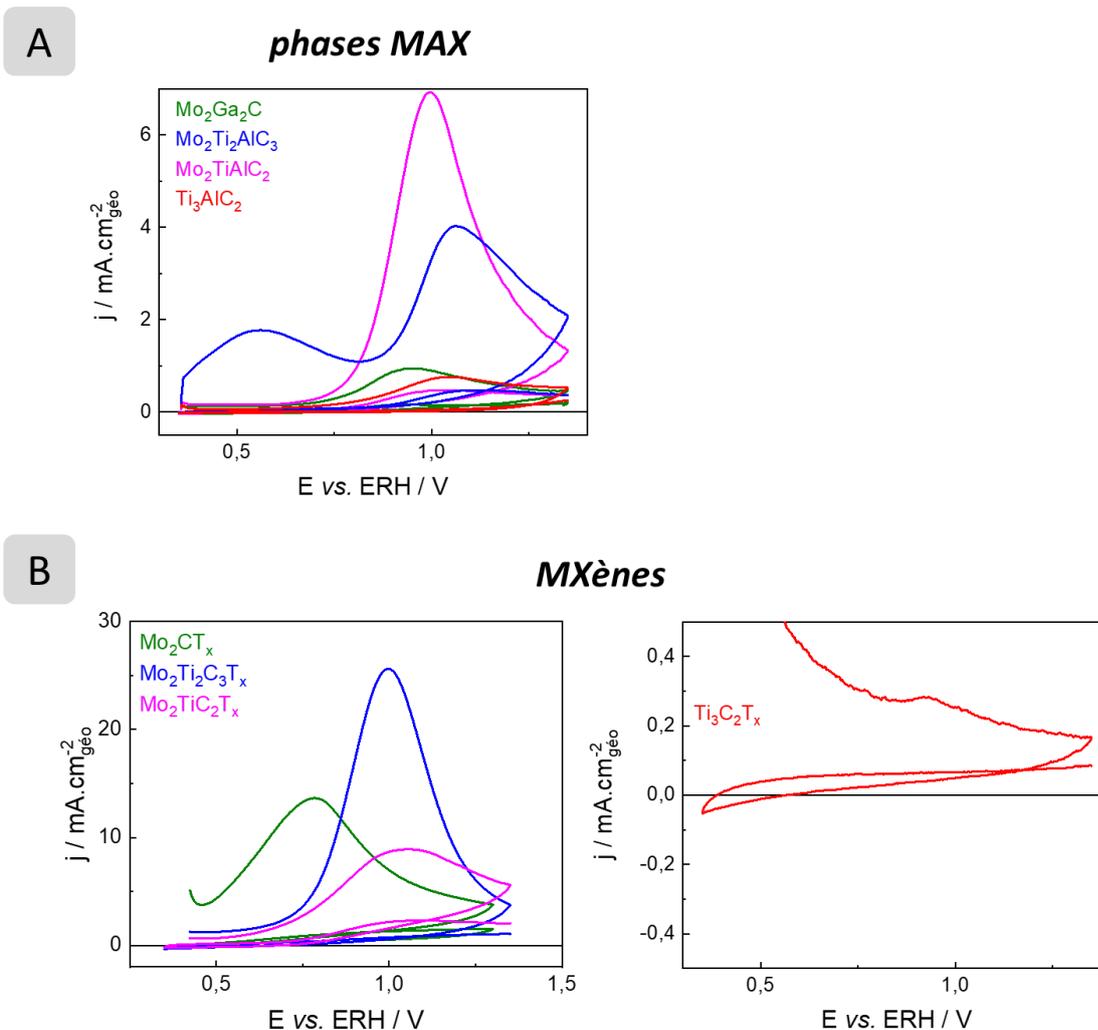


Figure.IV. 15 : Voltammogrammes enregistrés avec les différentes phases MAX (A) et les différents MXènes (B). Ces analyses sont réalisées en milieu KOH 1 mol.L⁻¹ saturé en N₂ et avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de 50 mV.s⁻¹.

En zone capacitive, c'est-à-dire avant l'oxydation irréversible (cf. Figure.IV. 16), les voltammogrammes des phases MAX présentent une inclinaison, ce qui est caractéristique d'électrodes résistives. Les voltammogrammes obtenus avec les MXènes à base de molybdène ne sont pas inclinés ce qui laisse supposer que les électrodes ainsi réalisées présentent une résistivité plus faible. Même si de nombreux phénomènes peuvent être à l'origine de ce type d'observation, cette baisse de résistivité pourrait être liée à une meilleure conductivité électronique du matériau immobilisé à la surface de l'électrode. Ainsi, la conductivité électronique inférieure des phases MAX pourrait expliquer ce phénomène. Par ailleurs, comme discuté précédemment, pour Ti₃C₂T_x, les voltammogrammes enregistrés en milieu support montrent un état de pré-oxydation avancé de la surface du matériau (ou une accessibilité réduite aux atomes de titane de surface), ce qui pourrait être cohérent avec le comportement résistif observé en zone capacitive.

Cette oxydation préalable ne peut être liée qu'à la présence de la molécule organique, TBAOH, puisque cet état d'oxydation n'est pas observé pour une synthèse identique (milieu exfoliant, temps et température : $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure, cf. Chapitre III partie V) réalisée sans cette molécule organique. En effet, le voltammogramme enregistré de cet échantillon $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure (cf. Figure.III. 9 du Chapitre III partie V) met en évidence la présence d'un pic d'oxydation irréversible des atomes de titane caractéristique d'un MXène non oxydé au préalable.

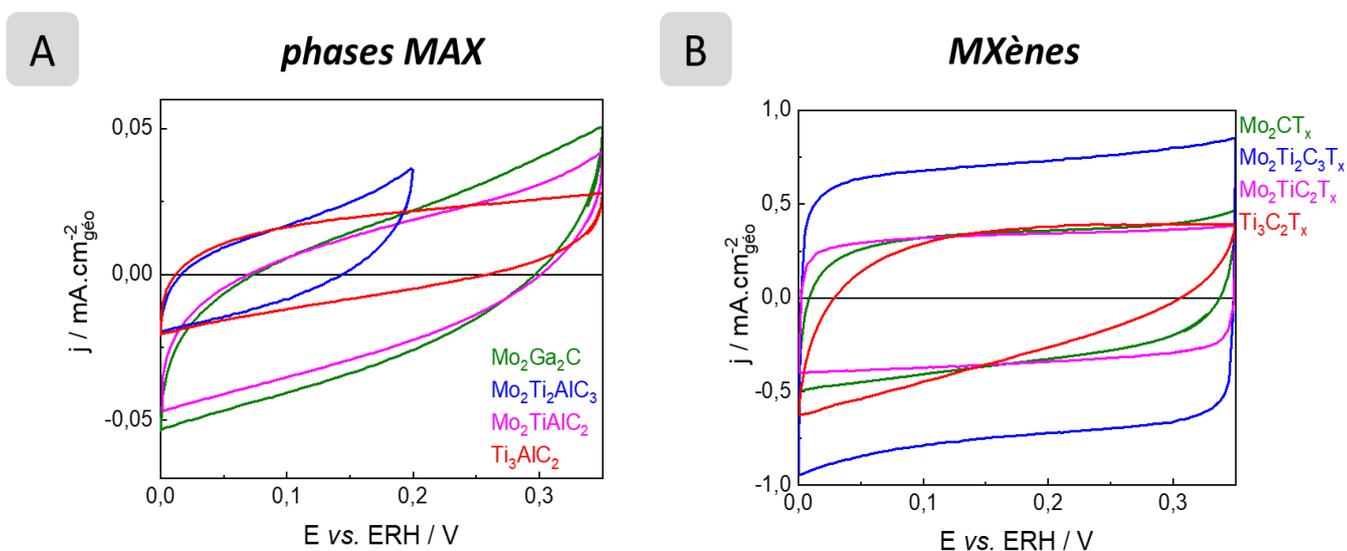


Figure.IV. 16 : Voltammogrammes enregistrés en zone capacitive avec les différentes phases MAX (A) et les différents MXènes (B). Ces analyses sont réalisées dans un milieu KOH 1 mol.L⁻¹ saturé en N₂ et avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de 50 mV.s⁻¹.

b. Étude mécanistique de l'HER

L'aptitude de ces matériaux pour la catalyse de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) a par la suite été évaluée. Leurs performances ont été comparées à celle d'un matériau référence pour cette réaction, *i. e.* platine (40% massique) sur carbone, nommé Pt-C (40%) (cf. Figure.IV. 17). Les performances obtenues sont aussi reportées dans le Tableau.IV. 8. En observant les résultats (cf. Figure.IV. 17A et Tableau.IV. 8), il est mis en évidence que les phases MAX mixtes sont plus actives que les phases MAX monométalliques avec notamment un $E_{\text{onset@-0,2mA.cm}^{-2}\text{géo}}$ de -0,28 V vs. ERH pour les phases Mo₂TiAlC₂ et Mo₂Ti₂AlC₃. La phase Ti₃AlC₂ est très peu active indiquant, comme attendu, que le molybdène en surface est un centre actif bien plus efficace pour la réaction étudiée que le titane. En effet, le carbure de molybdène est particulièrement étudié dans la littérature et favorable pour l'HER contrairement au carbure de titane [162, 166].

En s'intéressant, aux valeurs des pentes de Tafel (cf. Tableau.IV. 8), caractérisant le mécanisme réactionnel et le nombre d'électrons échangés avant l'étape cinétiquement limitante du processus, il est constaté que les phases contenant du molybdène sont bien plus efficaces avec des valeurs comprises entre 75 mV/dec et 90 mV/dec alors que la pente de Tafel de Ti_3AlC_2 est élevée (137 mV/dec) signifiant que ce matériau est quasiment inactif vis-à-vis de l'HER. Le fait que les trois phases MAX contenant du molybdène exhibent des pentes de Tafel similaires signifie que les sites actifs et les mécanismes réactionnels mis en jeu sont les mêmes. La différence d'activité peut donc être due à la quantité de sites accessibles. Sur la base de l'étude précédente sur les voltammogrammes mettant en évidence l'oxydation irréversible (cf. Figure.IV. 17A), il a été montré que les phases mixtes semblent présenter plus de molybdène accessible que Mo_2Ga_2C . C'est ce dernier point qui pourrait expliquer la raison pour laquelle l'activité est plus faible pour ce dernier. Bien que l'activité des phases MAX soit faible vis-à-vis de la réaction étudiée, les courbes de polarisation enregistrées avec les matériaux à base de molybdène indiquent qu'ils sont actifs. Ainsi, en augmentant l'accessibilité aux sites du molybdène, l'activité pourrait être accrue. La structuration de ces matériaux en 2D, via la préparation des MXènes, va dans ce sens.

Pour les MXènes à base de molybdène, les performances électrocatalytiques sont améliorées (cf. Figure.IV. 17B). En effet, le potentiel d'électrode requis pour atteindre une densité de courant de $-10 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ est abaissé de plus de 100 mV par rapport aux phases MAX ce qui est cohérent avec les mesures de voltammétrie cyclique précédentes (cf. Figure.IV. 16B) qui montrent une accessibilité importante des sites actifs du molybdène et une conductivité électronique élevée. Le meilleur électrocatalyseur est le MXène Mo_2CT_x . Cependant, dans la sous-partie précédente, il a été affirmé qu'il y avait très probablement plus de sites de molybdène oxydables et donc actifs pour la réaction pour $Mo_2Ti_2C_3T_x$ que pour Mo_2CT_x , ce qui pourrait signifier que l'activité intrinsèque des atomes de molybdène dans Mo_2CT_x est supérieur à celle des atomes de molybdène au sein de la phase mixte et ce, en raison d'un environnement chimique différent (cf. Figure.IV. 15B et Figure.IV. 17B). Concernant, le MXène $Ti_3C_2T_x$, ses performances catalytiques sont très faibles par rapport à des $Ti_3C_2T_x$ synthétisés dans d'autres conditions (LiF/HCl et HF 48%, présentés dans le Chapitre III partie V). Avec ces performances, l'oxydation de ce MXène est une nouvelle fois établie.

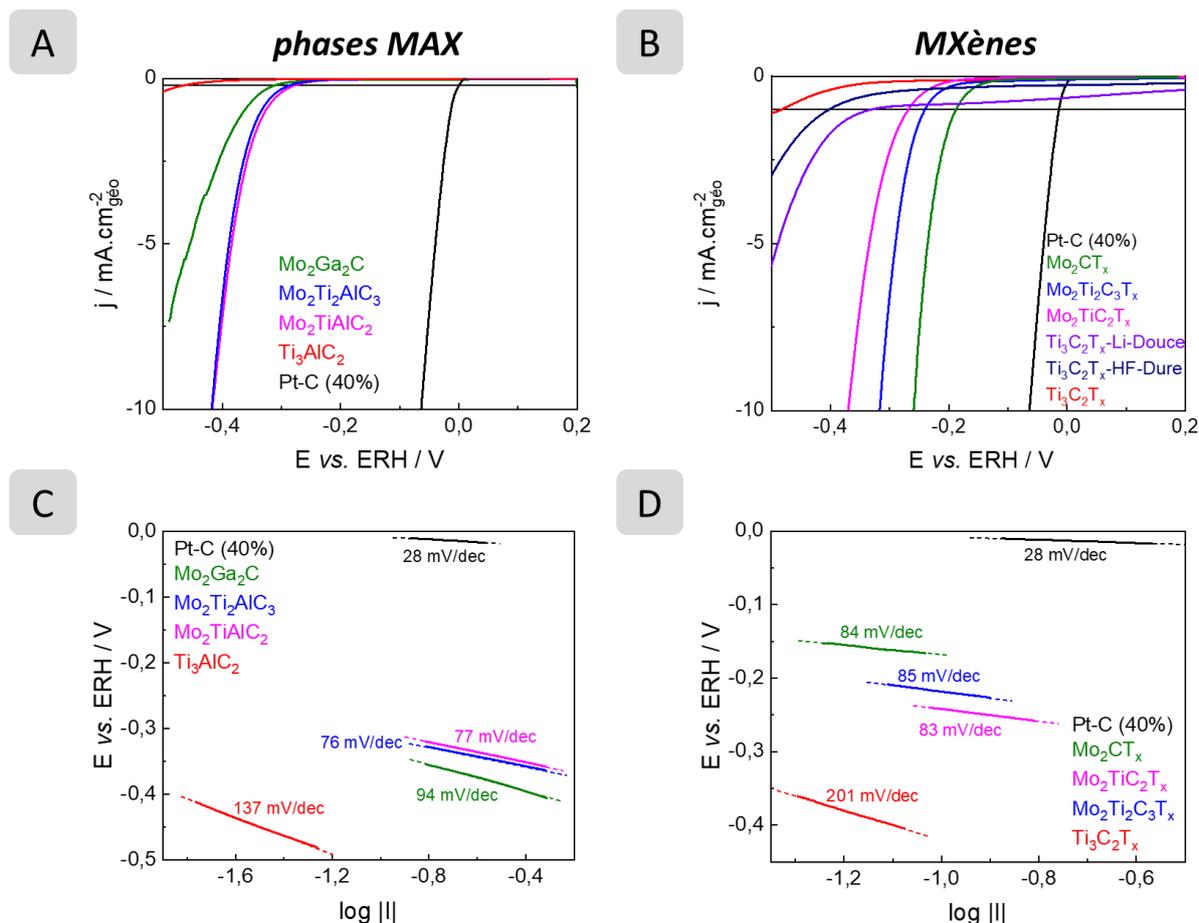


Figure.IV. 17 : Courbes de polarisation enregistrées et corrigées par la chute ohmique des différentes phases MAX (A) et des différents MXènes (B). Ces analyses sont réalisées en milieu KOH 1 mol.L⁻¹ saturé en N₂ et avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de 5 mV.s⁻¹ et une vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant de 1 600 rpm. Pentas de Tafel extraites des courbes de polarisation des Figure.IV. 17A et Figure.IV. 17B pour les différentes phases MAX (C) et les différents MXènes (D).

Tableau.IV. 8 : Récapitulatif des performances électrochimiques des phases MAX à $j = -0,2 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ et des MXènes à $j = -1,0 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ et $j = -10 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ ainsi que les valeurs des pentas de Tafel en milieu KOH 1 mol.L⁻¹ extraites des courbes de polarisation des Figure.IV. 17A et Figure.IV. 17B.

Échantillon	$E_{\text{onset@-0,2mA.cm}^{-2}\text{géo}}$ VS. ERH (V)	$E_{\text{-10mA.cm}^{-2}\text{géo}}$ VS. ERH (V)	Pente Tafel (mV/dec)
Mo ₂ Ga ₂ C	-0,31	-	94
Mo ₂ TiAlC ₂	-0,28	-0,42	77
Mo ₂ Ti ₂ AlC ₃	-0,28	-0,42	76
Ti ₃ AlC ₂	-0,46	-	137
Pt-C (40%)	$-6,84 \cdot 10^{-5}$	-0,06	28
Échantillon	$E_{\text{onset@-1,0mA.cm}^{-2}\text{géo}}$ VS. ERH (V)	$E_{\text{-10mA.cm}^{-2}\text{géo}}$ VS. ERH (V)	Pente Tafel (mV/dec)
Mo ₂ CT _x	-0,19	-0,26	84
Mo ₂ TiC ₂ T _x	-0,27	-0,37	83
Mo ₂ Ti ₂ C ₃ T _x	-0,24	-0,32	85
Ti ₃ C ₂ T _x	-0,48	-	201
Ti ₃ C ₂ T _x -Li-Douce	-0,33	-	180
Ti ₃ C ₂ T _x -HF-Dure	-0,40	-	195
Pt-C (40%)	-0,01	-0,06	28

Conclusion

Dans cette étude, les phases MAX (Mo_2Ga_2C et Ti_3AlC_2) ont été préparées et caractérisées. Elles présentent une excellente pureté ($\geq 97\%$) et une structure conforme à celle attendue.

La synthèse des MXènes correspondants a pu être effectuée en utilisant HF 48% comme milieu exfoliant. Dans le cas de Mo_2Ga_2C , phase beaucoup plus réfractaire à l'exfoliation que les autres phases MAX, il est nécessaire d'utiliser une étape de délamination dans du TBAOH pour séparer le MXène formé de la phase MAX qui n'a pas réagi, le rendement n'est alors pas total. Pour les autres MXènes, les conditions de synthèse retenues permettent une exfoliation totale de l'aluminium, l'étape dans le TBAOH permet alors de délaminer les feuillets (à l'exception de $Ti_3C_2T_x$). En adaptant ainsi les protocoles, des MXènes exempts de phases MAX ont pu être obtenus. Il a été mis en évidence par analyses thermiques que des ions TBA^+ et de l'eau sont insérés entre les feuillets, favorisant ainsi cette délamination. Ce résultat est très intéressant dans le but d'obtenir des films ou des encres de ces MXènes pour différentes applications.

La caractérisation complète de ces matériaux en combinant DRX, MEB, EDX, ICP-OES, XPS et spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence les points suivants :

- La structure initiale des feuillets (enchaînement des couches de métal et de carbone) et la composition chimique $M_{n+1}X_n$ des phases MAX sont conservées dans les MXènes. Les atomes de molybdène se trouvent majoritairement en surface des feuillets pour les trois MXènes Mo_2CT_x , $Mo_2TiC_2T_x$ et $Mo_2Ti_2C_3T_x$.
- Les groupements terminaux formés au cours de la synthèse sont constitués de fluors, d'hydroxyles et d'oxygènes, les MXènes contenant du molybdène ont peu d'affinité avec le fluor en groupement terminal contrairement à $Ti_3C_2T_x$.

Bien que les phases MAX présentent peu d'activité vis-à-vis de l'HER, celles contenant du molybdène sont plus actives que Ti_3AlC_2 , indiquant que le molybdène sous forme de carbure est un centre actif bien meilleur que le carbure de titane pour la réaction étudiée. Cette évolution est retrouvée pour les MXènes, les phases contenant du molybdène sont bien plus actives que $Ti_3C_2T_x$, quelle que soit la méthode de synthèse pour ce dernier.

En comparant les phases MAX et les MXènes, il a été mis en évidence que la structuration bi-dimensionnelle permet d'augmenter considérablement l'activité des carbures. Néanmoins, comme les phases MAX sont plus communes, comparer les phases MAX entre elles est une option viable pour avoir une idée du MXène qui sera le plus actif.

La voltammétrie cyclique montre aussi que les différents matériaux ainsi préparés ne sont pas oxydés en fin de synthèse. Le MXène Mo_2CT_x est le plus actif parmi ceux étudiés pour l'HER avec une activité de $-0,26$ V vs. ERH à -10 mA.cm⁻²_{géo}, faisant de ce matériau, un électrocatalyseur relativement performant. Néanmoins, l'exfoliation de la phase MAX initiale n'étant pas totale pour ce matériau malgré une durée et une température plus élevées que pour la synthèse des autres MXènes, les phases mixtes doivent être aussi considérées. En effet, un compromis entre une meilleure activité (cas de Mo_2CT_x) et une synthèse moins énergivore avec un meilleur rendement, et donc un coût plus modéré (cas de $Mo_2Ti_2C_2T_x$ et $Mo_2Ti_2C_3T_x$) sera à définir.

Enfin, il est à noter que les résultats de caractérisations approfondies menées au cours de cette étude et les corrélations obtenues entre les différentes techniques peuvent permettre à la communauté des MXènes de mieux comprendre les matériaux et les signaux expérimentaux qu'elle obtient à partir des protocoles de synthèse qu'elle développe.

Chapitre V :

*Influence de l'élément X du
MXène sur ses propriétés
électrocatalytiques vis-à-vis de
l'HER*

Introduction

Le premier chapitre visait à étudier l'influence des milieux exfoliants sur les propriétés de surface du MXène $Ti_3C_2T_x$ et plus particulièrement sur la nature des groupements terminaux (T). Par la suite, l'impact des modifications de surface sur l'activité catalytique du matériau vis-à-vis de l'HER a été investigué. Le second chapitre portait sur l'influence de la nature chimique du métal de transition M du MXène par substitution Mo/Ti dans le MXène. Cette étude a permis de mettre notamment en évidence que les MXènes à base de molybdène sont très prometteurs pour la réaction HER.

Afin d'améliorer encore les performances de ces matériaux pour la réaction HER, ce chapitre a pour objectif d'étudier l'influence de l'élément X du MXène $M_{n+1}X_nT_x$ sur ses propriétés électrocatalytiques. En effet, modifier la nature de cet élément lié au métal entraîne une modification de la structure électronique de ce dernier (enrichissement ou appauvrissement en électrons) et donc sa capacité à adsorber et libérer les intermédiaires réactionnels. L'incorporation d'hétéroatomes tels que l'azote (N), le bore (B) et le soufre (S) dans des matériaux permet la modulation des propriétés électroniques via une polarisation de la structure et améliore ainsi les performances électrocatalytiques. Il est ainsi fréquent d'observer que des nitrures, borures ou sulfures soient très actifs vis-à-vis de l'HER, souvent plus que les carbures correspondants [273, 274].

Néanmoins, la modification de la nature chimique de l'élément X sur les MXènes n'est pas triviale. En effet, ce dernier élément est directement lié à la nature chimique de la phase MAX et ces dernières n'existent que sous la forme $X = C$ et/ou N , réduisant ainsi le spectre des MXènes aux carbonitrides correspondants [275]. Cependant, il existe des phases apparentées aux phases MAX, appelées phases MAB où X est alors du bore, permettant l'obtention du MBène correspondant dans lequel C et/ou N sont remplacés par B [276, 277]. Enfin, pour obtenir un sulfure à partir d'un MXène, la seule possibilité est de le modifier par traitement chimique [173].

Dans ce chapitre, la synthèse, la caractérisation et l'activité vis-à-vis de l'HER de MXènes contenant les hétéroatomes N, B et S seront décrits dans cet ordre.

I. MXène contenant de l'azote (Ti_3CNT_x)

a. Contexte

Afin d'obtenir un MXène de type nitrure, il est nécessaire d'avoir la phase MAX correspondante. Bien qu'il existe des phases MAX à base titane contenant de l'azote, il n'en existe pas, à l'heure actuelle, avec uniquement du molybdène. De plus, bien qu'il existe des phases MAX ne contenant que de l'azote pour l'élément X (Ti_2AlN , Ti_4AlN_3 et Zr_2AlN [278]), les MXènes correspondants sont connus pour être difficiles à obtenir, instables, très sensibles à l'oxydation et/ou contiennent des impuretés en quantité élevée [76, 78, 279]. Qin *et al.* [279] ont aussi montré pour la phase MAX $Ti_3AlC_{2-x}N_x$ que la stabilité de celle-ci diminue quand le nombre d'atomes d'azote dans la structure augmente. Pour étudier l'influence de l'élément N, l'étude s'est donc portée sur le MXène Ti_3CNT_x qui peut être obtenu à partir de la phase MAX Ti_3AlCN . Récemment, Liang *et al.* [170] ont réussi à obtenir des performances plus élevées ($E_{@-10mA.cm^{-2}géo} = -0,15$ V vs. ERH et une pente de Tafel de 86 mV/dec) en milieu acide que celle du MXène $Ti_3C_2T_x$ en synthétisant le MXène Ti_3CNT_x délaminé. Toutefois, certaines caractérisations laissent à penser que la surface de ce matériau est oxydée.

Dans cette partie et dans un premier temps, la caractérisation de la phase MAX Ti_3AlCN commerciale (Laizhou Kai Kai Ceramic Materials Co.) est présentée. La synthèse et la caractérisation du MXène correspondant sont ensuite réalisées pour finir sur l'évaluation de ses propriétés électrochimiques vis-à-vis de l'HER. Pour chaque sous-partie, les résultats obtenus sont confrontés à ceux obtenus sur les carbures Ti_3AlC_2 et $Ti_3C_2T_x$ correspondants pour mettre en évidence le rôle de l'azote dans ces matériaux.

b. Caractérisation de la phase Ti_3AlCN

i. Analyse structurale

Le diffractogramme de Ti_3AlCN est présenté sur la Figure.V. 1 et comparé à celui de Ti_3AlC_2 . Les deux diffractogrammes sont similaires, la structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ étant la même pour ces deux matériaux [259, 279]. Le paramètre de maille c diffère sensiblement entre les deux matériaux. Il varie, de 18,55 Å pour Ti_3AlC_2 à 18,41 Å pour Ti_3AlCN .

Pour le paramètre de maille a , un écart de 0,03 Å est observé entre les deux phases MAX avec des valeurs de ce paramètre de 3,07 Å et 3,04 Å pour Ti_3AlC_2 et Ti_3AlCN , respectivement.

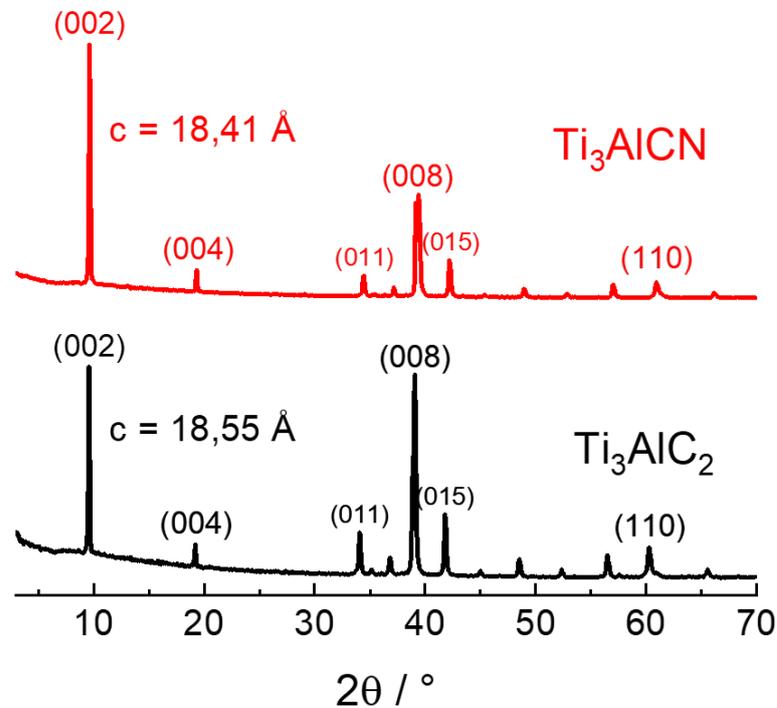


Figure.V. 1 : Diffractogrammes des phases MAX Ti_3AlC_2 et Ti_3AlCN .

Un affinement de structure en utilisant l'algorithme de Rietveld a été effectué par le professeur T. Cabioc'h, de l'institut Pprime, sur la phase MAX Ti_3AlCN et est reporté sur la Figure.AV. 1, de la même manière que pour Ti_3AlC_2 (cf. Chapitre IV partie I.b). Les différents facteurs de fiabilité pondérée R_{wp} et d'accord χ (cf. Figure.AV. 1) obtenus indiquent que l'affinement de structure est d'excellente qualité. Néanmoins, quelques phases secondaires sont observées telles que Ti_2AlCN , $TiCN$ et Al_2O_3 . En admettant que toutes les impuretés sont cristallisées alors la pureté de cette phase est supérieure à 95%.

ii. Caractérisation microstructurale et dosage chimique

La morphologie de ces deux phases MAX a été observée par MEB (cf. Figure.V. 2). Ces céramiques nanolamellaires tri-dimensionnelles sont constituées de grains ou d'agrégats de plusieurs dizaines de microns et la structuration en feuillets est observée. Cette dernière est un prérequis nécessaire à l'obtention du MXène correspondant.

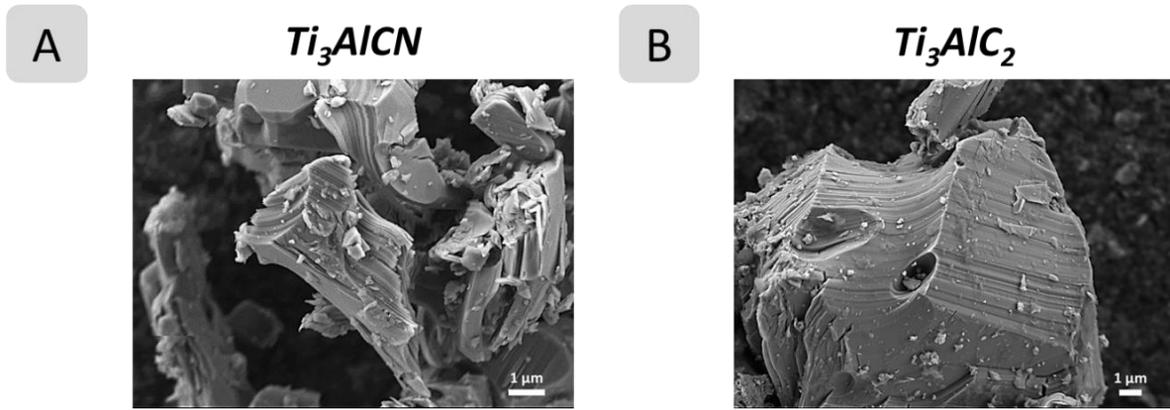


Figure.V. 2 : Clichés MEB des phases MAX Ti_3AlCN (A) et Ti_3AlC_2 (B).

Les éléments chimiques Ti, Al, C, N, O et les autres éléments ont été dosés par EDX et les résultats sont reportés dans le Tableau.V. 1. Le signal de l'oxygène est observé pour ces échantillons notamment en raison de la présence d'impuretés (eau, oxydes). En normalisant à 3 atomes de Ti et en tenant compte des incertitudes relatives à la technique EDX, il est intéressant de noter que les ratios Ti/Al obtenus sont proches des valeurs théoriques (cf. Tableau.V. 1). En revanche, la teneur en carbone est trop élevée et la teneur en azote est plus faible que celle attendue pour la phase Ti_3AlCN . Dans le cas du carbone, ce résultat peut s'expliquer par le fait qu'un support carboné est utilisé pour le MEB et qu'il est possible que le résultat inclue la quantification du carbone au sein du support. De plus, le carbone ainsi que l'azote sont des éléments légers ce qui peut entraîner un biais lors de l'analyse.

Tableau.V. 1 : Récapitulatif des résultats des dosages EDX et ICP-OES des phases MAX Ti_3AlCN et Ti_3AlC_2 .

EDX	Phase MAX	% atomique					Autres éléments	Formule chimique normalisée pour 3 Ti
		Ti	Al	C	N	O		
	Ti_3AlCN	47,07	13,39	23,99	12,03	3,01	0,51	$Ti_3Al_{0,85}C_{1,53}N_{0,77}$
	Ti_3AlC_2	47,78	15,14	32,68	-	4,02	0,19	$Ti_3Al_{0,95}C_{2,06}$
ICP-OES	Phase MAX	% massique					Formule chimique normalisée pour 3 Ti	
		Ti	Al	Autres éléments				
	Ti_3AlCN	68,20	15,80	16,00		$Ti_3Al_{1,23}$		
	Ti_3AlC_2	70,90	15,00	14,10		$Ti_3Al_{1,13}$		

Les analyses EDX ont été corrélées avec des dosages ICP-OES ce qui a permis d'estimer plus précisément les teneurs en Ti et Al (cf. Tableau.V. 1). Ici aussi les teneurs sont celles attendues bien qu'une légère sur-stœchiométrie en aluminium soit observée. Dans l'ensemble, ces dosages confirment la stœchiométrie attendue en ce qui concerne les éléments métalliques.

c. Synthèse de Ti_3CNT_x

i. Choix de la synthèse du MXène Ti_3CNT_x

La phase Ti_3AlCN peut s'exfolier comme la phase Ti_3AlC_2 par différentes voies telles que la voie HF [146, 275] ou bien la voie LiF/HCl [280]. Dans le Chapitre III, il a été montré que les MXènes $Ti_3C_2T_x$ synthétisés par voie LiF/HCl conduisaient aux performances électrochimiques les plus intéressantes. Ainsi pour la synthèse de Ti_3CNT_x , la voie LiF/HCl a été utilisée dans deux conditions extrêmes, comme pour $Ti_3C_2T_x$ (cf. Chapitre III partie I) :

- Condition « douce » : 24 h à 25 °C. L'échantillon est nommé Ti_3CNT_x -Li-Douce.
- Condition « dure » : 72 h à 60 °C. L'échantillon est nommé Ti_3CNT_x -Li-Dure.

ii. Analyse structurale

Les diffractogrammes de la phase MAX (Ti_3AlCN) et des MXènes Ti_3CNT_x synthétisés en condition « douce » (Ti_3CNT_x -Li-Douce) et en condition « dure » (Ti_3CNT_x -Li-Dure) sont reportés sur la Figure.V. 3A. Sur les deux diffractogrammes des MXènes, la disparition de la phase MAX initiale est bien confirmée indiquant que la voie LiF/HCl est efficace pour obtenir le MXène. Néanmoins comme dans le cas de $Ti_3C_2T_x$, en condition « douce », il est nécessaire d'utiliser une étape de séparation car la réaction n'est pas totale, conduisant à un rendement faible pour Ti_3CNT_x -Li-Douce (0,21 g pour 0,50 g de phase MAX initiale, cf. Tableau.V. 2). En effet, la présence de la phase MAX dans le sédiment est observée (cf. Figure.AV. 2). Cependant, il est intéressant de noter, que dans des conditions identiques, l'exfoliation de Ti_3AlCN est plus efficace que celle de Ti_3AlC_2 . En effet, les diffractogrammes enregistrés avec les sédiments des deux synthèses, montrent que la présence de phase MAX dans le sédiment de $Ti_3C_2T_x$ est bien plus prononcée (cf. Figure.AV. 2). Ce résultat indique que les liaisons Ti-N dans la phase MAX sont plus faibles que les liaisons Ti-C et donc plus faciles à rompre lors de l'étape d'exfoliation. Dans le cas des conditions « dures » (Ti_3CNT_x -Li-Dure), il est à noter que des impuretés telles que TiCN et Al_2O_3 sont observées. Ces impuretés sont aussi présentes dans la phase MAX initiale. Ceci indique qu'un phénomène de surexfoliation (dissolution partielle des phases MAX/MXène) s'est produit dans ces conditions. Ce résultat est confirmé par le rendement de cette synthèse : 0,16 g de MXène pour 0,50 g de phase MAX (cf. Tableau.V. 2).

Ce phénomène est le même que celui qui avait été observé pour $Ti_3C_2T_x$ préparé avec FeF_3/HCl comme agent exfoliant (cf. Chapitre III partie II) et indique une stabilité plus faible du MXène contenant de l'azote, pourtant préparé dans les mêmes conditions que $Ti_3C_2T_x$, en accord avec les travaux de Qin *et al.* [279].

Les paramètres de maille obtenus sont de 25,95 Å et de 27,46 Å, respectivement pour Ti_3CNT_x -Li-Douce et Ti_3CNT_x -Li-Dure, indiquant l'obtention de MXènes interstratifiés [65].

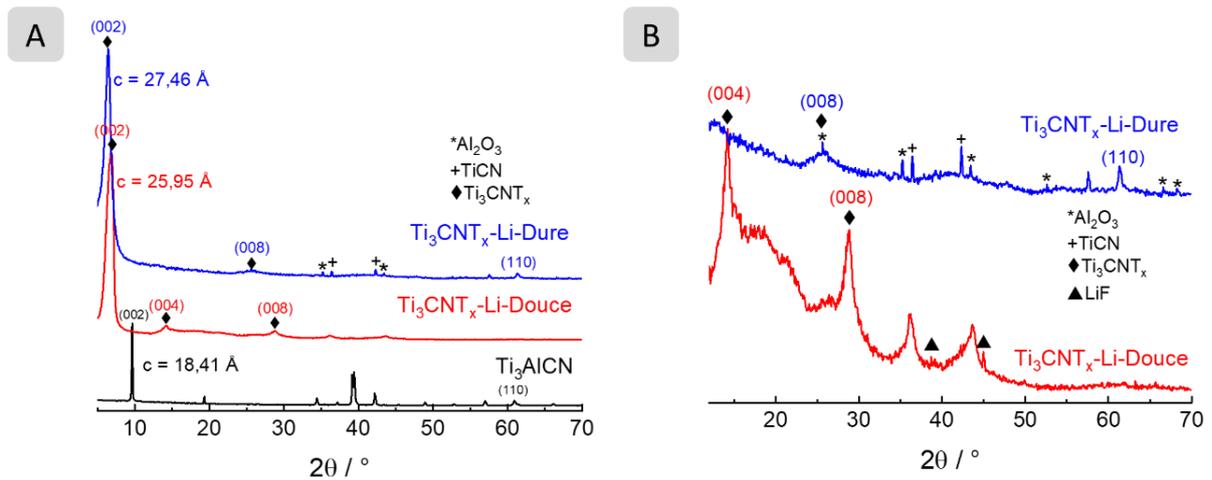


Figure.V. 3 : Diffractogrammes de la phase MAX Ti_3AlCN et des MXènes (A). Agrandissement des diffractogrammes dans la région 13-70 ° des MXènes (B) pour révéler les pics de plus faibles intensités.

Les résultats ICP-OES (cf. Tableau.V. 2) confirment l'exfoliation dans le cas du MXène en condition « douce » puisque la quantité d'aluminium pour trois atomes de titane est très faible. Dans le cas des conditions « dures », la teneur en aluminium est relativement élevée en raison de la présence de la phase Al_2O_3 observée sur le diffractogramme. Le taux de lithium dans les échantillons Ti_3CNT_x est aussi plus élevé que pour les MXènes $Ti_3C_2T_x$ obtenus dans les mêmes conditions de synthèse, particulièrement en conditions « douces ». Ceci est en accord avec l'observation de la phase LiF sur le diffractogramme (cf. Figure.V. 3B).

Tableau.V. 2 : Récapitulatif des résultats du dosage ICP-OES normalisés à 3 Ti pour les différents MXènes et la masse récupérée en sortie de synthèse avec 0,50 g de phase MAX initialement.

MXène	Formule chimique normalisée pour 3 Ti			Masse de MXène après synthèse (g)
	Ti	Al	Li	
Ti_3CNT_x -Li-Douce	3	0,09	1,58	≈ 0,21
Ti_3CNT_x -Li-Dure	3	0,32	0,25	≈ 0,16
$Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce	3	0,01	0,04	≈ 0,10
$Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure	3	<0,01*	0,02	≈ 0,45

* limite de détection

iii. Caractérisation microstructurale et dosage chimique

La macrostructure des différents MXènes a été observée par MEB et les clichés sont reportés dans la Figure.V. 4. Ces clichés MEB indiquent que la microstructure est caractéristique d'un MXène délaminé après ré-empilement pendant l'étape de filtration quelle que soit la phase MAX de départ et quelles que soient les conditions de synthèse. Par conséquent, comme dans le cas de $Ti_3C_2T_x$, l'utilisation de la voie LiF/HCl permet aussi une délamination spontanée de Ti_3CNT_x et la formation d'une suspension colloïdale aqueuse, résultat particulièrement intéressant pour des applications impliquant des procédés de mise en forme (« spin-coating », « drop-casting »,...).

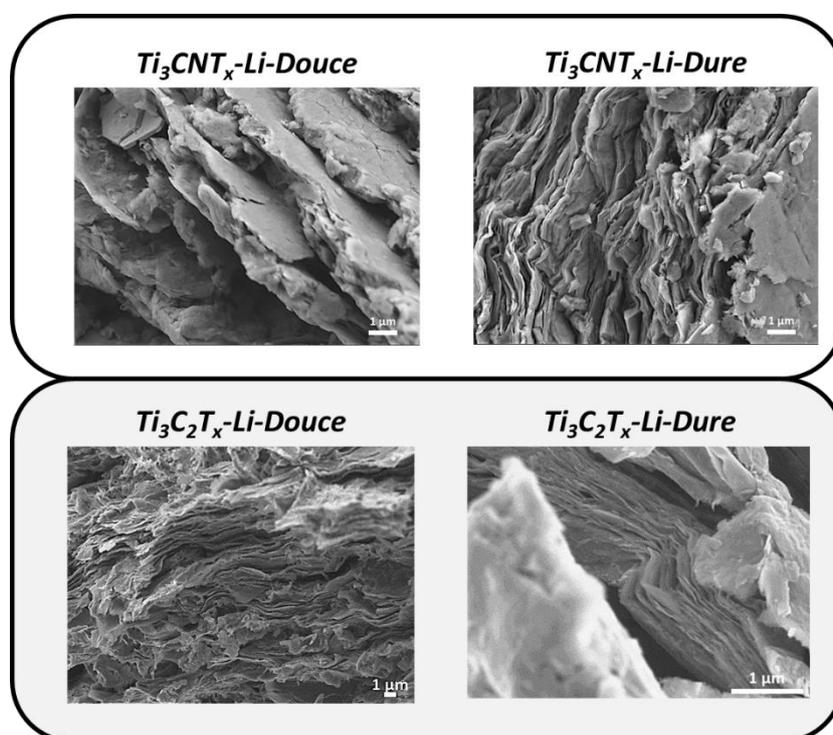


Figure.V. 4 : Clichés MEB des différents MXènes synthétisés.

Les résultats EDX sont reportés dans le Tableau.V. 3. À l'exception de Ti_3CNT_x -Li-Dure, le taux d'aluminium est quasi nul confirmant l'exfoliation et les analyses ICP-OES. Cette étude permet de confirmer la présence de l'azote dans les MXènes Ti_3CNT_x avec un ratio C/N supérieur à 1 comme dans le cas de la phase MAX initiale (cf. Tableau.V. 3). Compte-tenu des incertitudes élevées sur la quantification des éléments légers et du carbone en particulier (en raison notamment de l'utilisation d'un support carboné) en EDX, il n'est pas possible de conclure avec certitude que le ratio initiale C/N de la phase MAX est conservé.

Des analyses chimiques complémentaires (analyseur élémentaire) seraient nécessaires pour déterminer plus précisément ces ratios. Enfin, il est à noter que le taux d'oxygène est beaucoup plus élevé dans le cas de Ti_3CNT_x -Li-Dure que pour les autres échantillons, en accord avec le phénomène de surexfoliation qui entraîne, en plus de la dissolution, une oxydation de l'échantillon. Concernant le fluor, des taux à-peu-près équivalents sont observés pour tous les échantillons indiquant que la nature de la phase MAX initiale a peu d'influence sur la nature des groupements terminaux en utilisant la voie LiF/HCl.

Tableau.V. 3 : Récapitulatif des résultats du dosage EDX normalisés à 3 Ti pour les différents MXènes.

MXène	Formule chimique normalisée pour 3 Ti					
	Ti	Al	C	N	O	F
Ti_3CNT_x-Li-Douce	3	<0,05*	0,9	0,6	1,3	0,9
Ti_3CNT_x-Li-Dure	3	0,12	1,3	1,0	2,8	1,3
$Ti_3C_2T_x$-Li-Douce	3	<0,05*	2,0	-	1,6	1,0
$Ti_3C_2T_x$-Li-Dure	3	<0,05*	1,9	-	1,4	0,8

* limite de détection

iv. Comportement électrochimique des MXènes

Les signatures voltammétriques des phases MAX et des MXènes ont été étudiées dans un électrolyte KOH 1 mol.L⁻¹ saturé en azote et à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 50 mV.s⁻¹. Les voltammogrammes de la Figure.V. 5A-B montrent la présence d'un pic d'oxydation centré autour de 1 V vs. ERH ce qui est caractéristique d'une oxydation irréversible de la surface des différents matériaux décrite dans les chapitres précédents. L'allure des voltammogrammes des phases MAX est semblable. Concernant les MXènes, le pic d'oxydation irréversible est décalé pour l'échantillon Ti_3CNT_x -Li-Douce par rapport aux échantillons $Ti_3C_2T_x$ avec une coulométrie plus élevée par rapport à celle de la phase MAX Ti_3AlCN initiale, ce qui est sûrement dû à une augmentation du nombre d'atomes de titane pouvant être oxydé, associée à un environnement chimique différent (passage d'un matériau 3D à un matériau 2D). Le pic d'oxydation irréversible n'est pas observé sur le voltammogramme de l'échantillon Ti_3CNT_x -Li-Dure ce qui indique que la surface de ce matériau était initialement oxydé, en accord avec le phénomène de surexfoliation décrit précédemment.

Des voltammogrammes ont été enregistrés dans la région de potentiel avant l'oxydation irréversible, en zone capacitive (cf. Figure.V. 5C-D). Pour les deux phases MAX, le voltammogramme présente une inclinaison légère, ce qui est caractéristique d'électrodes résistives.

A *contrario*, les voltammogrammes des MXènes (cf. Figure.V. 5D) ne présentent pas d'inclinaison sauf pour l'échantillon Ti_3CNT_x -Li-Dure. Cette allure de voltammogramme indique une baisse de résistivité liée à une meilleure conductivité électronique. Cependant, pour Ti_3CNT_x -Li-Dure, l'inclinaison du voltammogramme enregistré indique une perte de conductivité électronique probablement associée à l'oxydation.

L'activité des différents MXènes et des phases MAX vis-à-vis de l'HER a été étudiée en enregistrant une courbe de polarisation à une vitesse de variation linéaire de potentiel de $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Les courbes obtenues ont été comparées à celles enregistrées avec un matériau de référence à base de nanoparticules de platine dispersées sur carbone. Ces courbes sont reportées sur la Figure.V. 5E. Concernant les phases MAX, l'activité est faible bien qu'il semble que la phase MAX contenant de l'azote soit légèrement plus active (l'HER semble démarrer à plus bas potentiel en valeur absolue), indiquant l'intérêt d'étudier la présence de cet élément dans le MXène correspondant. Les pentes de Tafel (cf. Tableau.V. 4) sont sensiblement les mêmes signifiant que les sites actifs et les mécanismes réactionnels mis en jeu sont les mêmes. Néanmoins, en raison de la faible activité, il n'est pas possible de déterminer le potentiel à $-2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$ pour ces phases. Cependant, la structuration de ces matériaux sous forme bi-dimensionnelle permet une augmentation nette des performances électrochimiques vis-à-vis de l'HER. En comparant les différents MXènes, il apparaît que, le plus actif pour l'HER est le MXène $Ti_3C_2T_x$ -LiF-Dure. Comme indiqué dans le Chapitre III, la voie « dure » conduit à de meilleures performances pour l'HER, probablement en raison de l'augmentation de la fraction de défauts (coins, bords, ...) et donc à la présence de centres plus actifs.

Les MXènes Ti_3CNT_x s'avèrent bien moins actifs, avec des performances proches de $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce (cf. Tableau.V. 4 et Figure.V. 5E). Par analogie à $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure, le MXène Ti_3CNT_x -Li-Dure devait être beaucoup plus actif. Néanmoins, il est clair que cet échantillon est particulièrement oxydé dû à la surexfoliation expliquant ses performances médiocres.

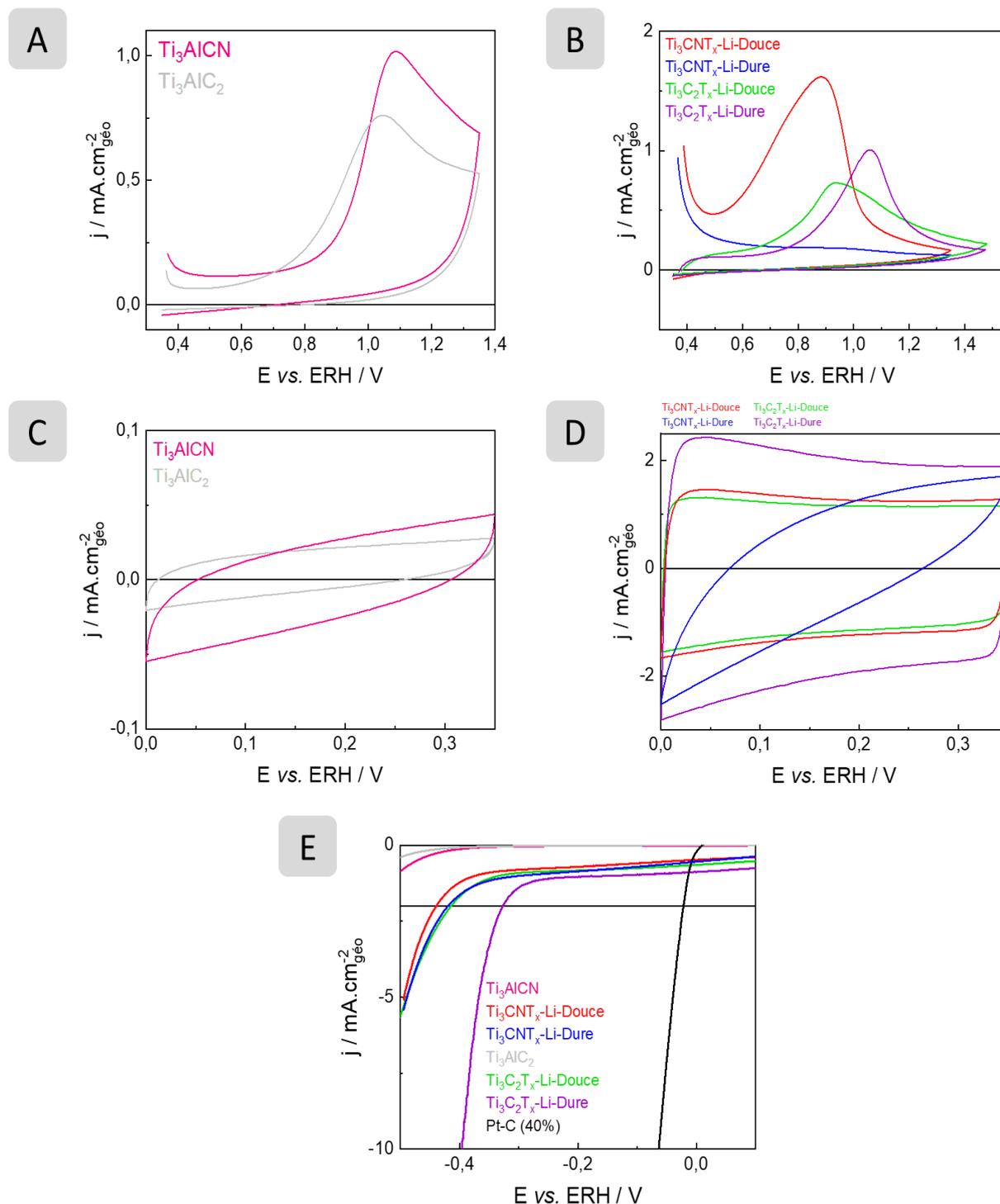


Figure.V. 5 : Voltammogrammes enregistrés en zone d'oxydation irréversible avec les différentes phases MAX (A) et les différents MXènes (B). Voltammogrammes enregistrés en zone capacitive avec les phases MAX (C) et les différents MXènes (D). Courbes de polarisation enregistrées et corrigées par la chute ohmique avec les différents matériaux (E). Ces analyses sont réalisées dans un milieu KOH 1 mol.L⁻¹ saturé en N₂ avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de 50 mV.s⁻¹ (voltammétrie cyclique) et de 5 mV.s⁻¹ (courbes de polarisation). Une vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant de 1 600 rpm est appliquée pour l'enregistrement des courbes de polarisation.

Tableau.V. 4 : Récapitulatif des performances électrochimiques des différents MXènes à $j = -2 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ ainsi que les pentes de Tafel en milieu KOH 1 mol.L^{-1} extraites des courbes de polarisation de la Figure.V. 5E.

MXène	$E_{@-2\text{mA.cm}^{-2}\text{géo}}$ vs. ERH (V)	Pente de Tafel (mV/dec)
Ti₃CNT_x-Li-Douce	-0,44	139
Ti₃CNT_x-Li-Dure	-0,42	176
Ti₃C₂T_x-Li-Douce	-0,41	180
Ti₃C₂T_x-Li-Dure	-0,34	96
Ti₃AlCN	-	120
Ti₃AlC₂	-	137
Pt-C (40%)	-0,02	28

Cette étude a permis de mettre en évidence que le remplacement de la moitié des atomes de carbone par des atomes d'azote dans la phase Ti₃AlC₂ n'impacte pas significativement la structure et la morphologie. Il est alors possible d'obtenir le MXène correspondant qui est bien un carbonitride de titane et qui présente une activité vis-à-vis de l'HER bien plus élevée que la phase MAX correspondante grâce à sa structuration 2D (augmentation du nombre de sites actifs). Néanmoins, il semble clair que ce MXène soit moins stable, sensible à des phénomènes de surexfoliation et d'oxydation lors de sa synthèse, ne permettant pas de le former dans des conditions de synthèse plus « dures » comme pour Ti₃C₂T_x, pourtant favorable pour l'HER. Ceci entraîne la formation d'un MXène moins actif vis-à-vis de l'HER que son équivalent carboné, en milieu alcalin.

II. MXène contenant du bore (MoBT_x)

a. Contexte

En tenant compte du fait que les phases MAX ne contiennent pas de bore, l'obtention de MXènes avec $X = B$ requiert l'utilisation d'autres précurseurs. Les phases MAB, famille de céramiques nanolamellaires proches des phases MAX où le X est remplacé par du bore, semblent tout trouvées pour remplir ce rôle. Comme mis en évidence dans le chapitre précédent, les MXènes à base de molybdène sont plus intéressants vis-à-vis de l'HER que ceux à base titane. Par conséquent, pour l'obtention du MXène contenant du bore (ou plus communément appelé MBène [281]), la phase MAB MoAlB a été utilisée dans cette partie pour tenter d'obtenir le MBène correspondant MoBT_x.

Néanmoins, dans la littérature, peu de travaux reportent la synthèse de MBènes à l'exception de CrB [86, 282] et Mo_{1,33}BT_x [283]. Concernant MoBT_x, des études théoriques ont montré la possibilité d'obtenir ce MBène [281, 284, 285]. Il a été démontré que les forces de liaison de Mo-B et B-B sont plus fortes que les liaisons impliquant les atomes d'aluminium ce qui indique que la formation du MBène est réalisable [281]. Cependant, Alameda *et al.* [12, 171] n'ont réussi à exfolier que partiellement un monocristal de MoAlB en MBène et en très faible quantité. À ce jour, aucun MBène MoB n'a été obtenu par exfoliation totale de la phase MoAlB ou en quantité suffisante pour les tester dans différentes applications.

Dans cette partie et dans un premier temps, la caractérisation de la phase MAB MoAlB commerciale (Laizhou Kai Kai Ceramic Materials Co.) est présentée. La synthèse et la caractérisation du MXène correspondant sont ensuite présentées pour finir sur l'évaluation de ses propriétés électrochimiques vis-à-vis de l'HER. Les résultats électrochimiques obtenus sont confrontés à ceux obtenus sur le carbure Mo₂CT_x.

b. Caractérisation de la phase MoAlB

i. Analyse structurale

Le diffractogramme ainsi que le modèle de structure de MoAlB sont reportés dans la Figure.V. 6. Contrairement aux phases MAX, la phase MoAlB cristallise dans une structure orthorhombique de groupe d'espace *Cmcm* [12].

Tout d'abord, les blocs MoB sont composés de prismes trigonaux avec des faces partagées, les atomes de bore forment des chaînes simples sous forme de « zigzag ». Ces blocs sont séparés par une double couche d'atomes d'aluminium, elle aussi, en forme de « zigzag ».

L'affinement de structure en utilisant l'algorithme de Rietveld à partir du diffractogramme (cf. Figure.V. 6A), effectué par le professeur T. Cabioch, de l'institut Pprime, est d'excellente qualité selon les différents facteurs de fiabilité pondérée R_{wp} et d'accord χ (cf. Figure.AV. 3). Cependant, une phase secondaire est observée, Al_2O_3 ainsi que des impuretés non identifiées. En considérant que toutes les phases secondaires sont cristallisées, la pureté de cette phase MAB peut être estimée à une valeur proche de 95%.

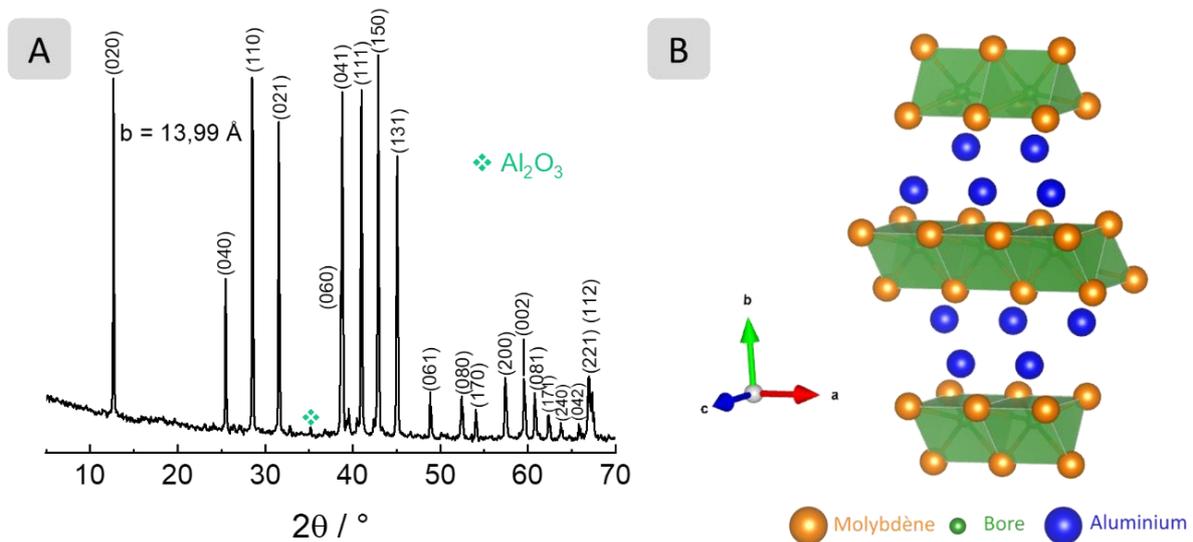


Figure.V. 6 : Diffractogramme (A) et structure cristalline (B) de la phase MoAlB.

ii. Caractérisation microstructurale et dosage chimique

La morphologie de cette phase a été observée par MEB (cf. Figure.V. 7). Elle est constituée de grains de plusieurs dizaines de microns. La structuration lamellaire est observable à la surface des grains sur les clichés à plus fort grossissement.

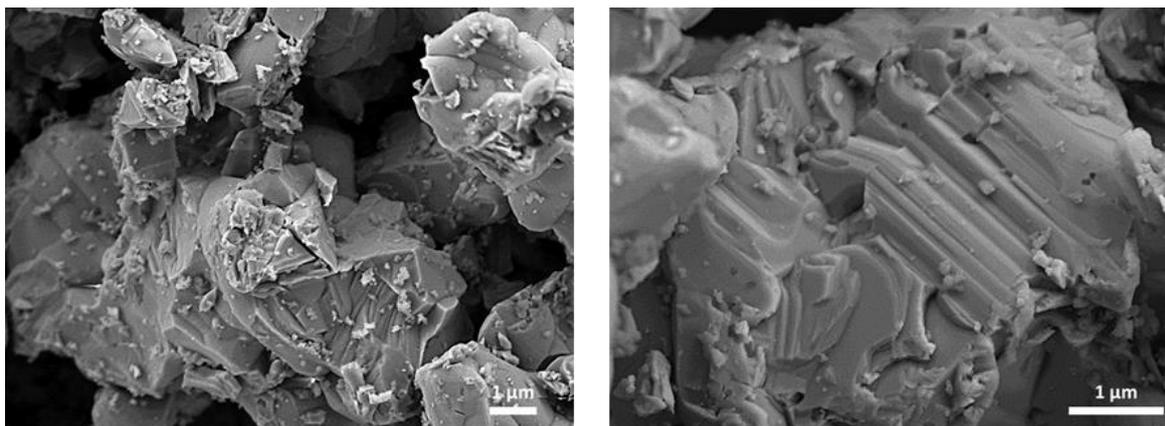


Figure.V. 7 : Clichés MEB de la phase MoAlB.

Les éléments chimiques composant la phase MAB, à savoir le molybdène, l'aluminium et le bore ont été dosés par ICP-OES de manière précise (cf. Tableau.V. 5). Le ratio Mo/Al/B obtenu correspond bien à la valeur théorique de MoAlB avec une légère sur-stœchiométrie en aluminium.

Tableau.V. 5 : Récapitulatif des résultats du dosage par ICP-OES de la phase MoAlB normalisés à 1 Mo.

% massique			Formule chimique normalisée pour 1 Mo
Mo	Al	B	
65,40	20,40	7,20	Mo ₁ Al _{1,11} B _{0,98}

Ainsi la phase MAB utilisée présente une pureté élevée, une structuration en feuillets et une stœchiométrie proche de celle attendue.

c. Synthèse du MBène MoBT_x

i. Choix de la synthèse du MBène MoBT_x

Dans la littérature, il y a très peu d'articles qui mentionnent l'obtention du MBène. Alameda *et al.* [12] a tenté d'exfolier un monocristal de MoAlB grâce au milieu exfoliant basique, l'hydroxyde de sodium à 10%. Ils ont remarqué que l'exfoliation de cette phase, pour obtenir le MBène, passe par la formation d'une phase intermédiaire, Mo₂AlB₂. Selon eux, la phase initiale à utiliser pour parvenir au MBène n'est pas MoAlB mais Mo₂AlB₂. Une étude théorique, portée par Kim *et al.* [286] et couplée à une exfoliation de MoAlB par voie LiF/HCl, conclut qu'il faut aussi synthétiser la phase Mo₂AlB₂ pour pouvoir exfolier la seule couche d'aluminium de la même manière que les phases MAX. Néanmoins, aucune de ces études n'a conduit à la formation finale du MBène expérimentalement à l'exception de quelques feuillets noyés au milieu de la phase Mo₂AlB₂ [12].

c) Milieu exfoliant basique

En prenant en compte les publications actuelles, le premier milieu exfoliant testé était une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% massique (nommée TMAOH). Le choix de ce milieu s'est fait d'une part pour sa basicité et d'autre part pour son rôle connu dans la délamination des feuillets de carbure de MXène par insertion des ions TMA^+ entre les feuillets [287]. Ce milieu peut permettre à la fois d'exfolier et de délaminer la phase MoAlB. Deux échantillons ont été synthétisés en changeant la durée d'exfoliation de 72 h et 168 h avec une température de 50 °C, nommés MoBT_x-TMAOH-Douce et MoBT_x-TMAOH-Dure respectivement. Les protocoles de synthèse sont décrits dans le Chapitre II partie III.d.

d) Milieu exfoliant acide

Cette fois-ci, le premier milieu exfoliant choisi était le plus connu pour exfolier les phases MAX à base de carbone, il s'agit de la solution aqueuse d'HF 48% qui a été utilisée dans les deux chapitres précédents.

Deux conditions opératoires ont été sélectionnées avec ce milieu : une température de réaction de 25 °C pendant 24 h (condition utilisée dans le Chapitre III pour exfolier efficacement Ti_3AlC_2) et une température de 160 °C pendant 24 h (protocoles de synthèse décrits dans le Chapitre II partie III.d), nommés MoBT_x-HF-Douce et MoBT_x-HF-Dure, respectivement. Un autre milieu acide moins « agressif » que HF a été testé. Il s'agit de LiF/HCl afin d'exfolier puis d'insérer des ions lithium entre les feuillets. De plus, Kim *et al.* [286] affirment avoir obtenu la phase Mo_2AlB_2 par cet agent exfoliant. Les conditions de synthèse s'inspirent de cet article avec des proportions de réactifs identiques à ceux utilisés précédemment dans le Chapitre III pour l'exfoliation de Ti_3AlC_2 mais pour une durée de 48 h et une température de 40 °C (cf. Tableau.V. 6 et Chapitre II partie III.d). L'échantillon sera nommé MoBT_x-LiF.

Ces différentes synthèses sont répertoriées dans le Tableau.V. 6.

Tableau.V. 6 : Récapitulatif des conditions de synthèse des échantillons.

Dénomination du MBène	Milieu exfoliant (V = 10 mL)	Durée et température de synthèse
MoBT_x-TMAOH-Douce	TMAOH	72 h - 50 °C
MoBT_x-TMAOH-Dure		168 h - 50 °C
MoBT_x-HF-Douce	HF 48%	24 h - 25 °C
MoBT_x-HF-Dure		24 h - 160 °C
MoBT_x-LiF	LiF/HCl	48 h - 40 °C

ii. Analyse structurale

Les diffractogrammes de ces échantillons sont reportés dans la Figure.V. 8A. Tout d'abord, tous les diffractogrammes, sauf celui de l'échantillon MoBT_x-HF-Dure, présentent les pics de la phase initiale ce qui indique, par analogie aux MXènes, que l'exfoliation de la double couche d'atomes d'aluminium n'est pas totale. Cependant, les pics se sont élargis confirmant que le milieu exfoliant a endommagé la structure initiale de la phase MAB. L'apparition d'un pic vers 13 ° est observée (cf. Figure.V. 8B) pour les échantillons synthétisés par voie TMAOH et pour MoBT_x-LiF. Ce pic est attribué, d'après Kim *et al.* [286], à la phase Mo₄Al₃B₄ qui est une phase intermédiaire avant l'obtention de la phase Mo₂AlB₂. Il est à noter que les conditions « dures » ou « douces » par voie TMAOH n'influent pas sur la nature des phases obtenues.

Le diffractogramme de MoBT_x-HF-Douce présente un pic (020) qui est décalé vers 13,6 °. Il correspond à la phase Mo₂AlB₂ supposée comme étant le précurseur du MBène [286]. Quant au matériau MoBT_x-HF-Dure, les pics de la phase MAB ont totalement disparu et un pic est observé aux bas angles ce qui, par analogie aux MXènes de type carbure, pourrait indiquer la formation du MBène MoBT_x. Cette hypothèse sera réfutée par les caractérisations complémentaires présentées dans les parties suivantes.

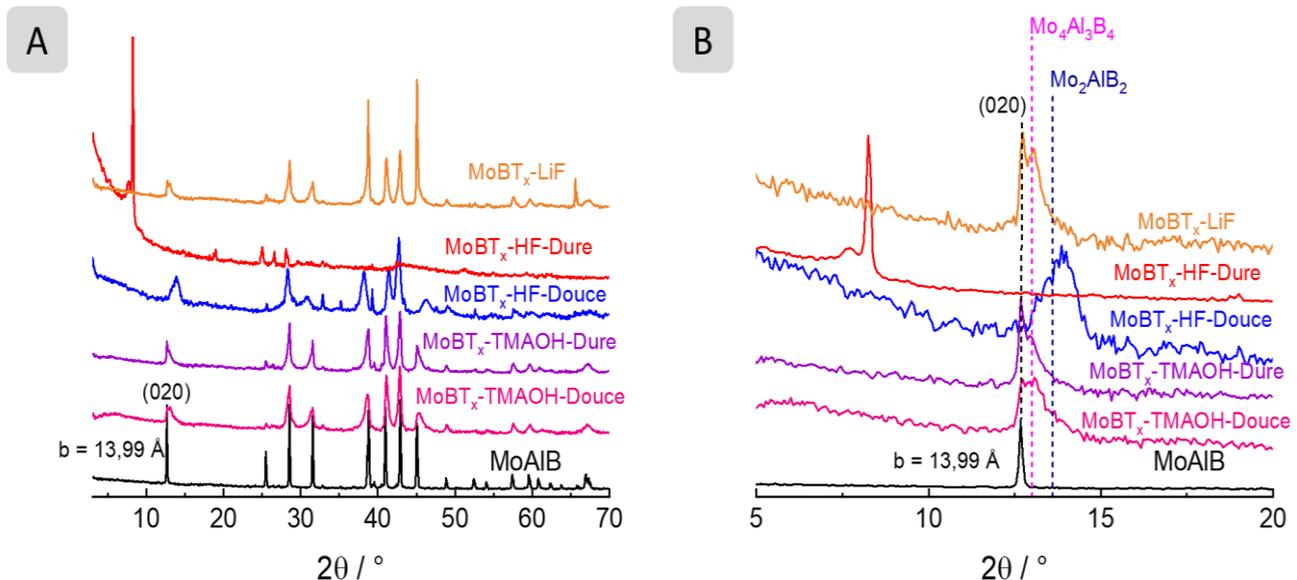


Figure.V. 8 : Diffractogrammes des différents échantillons (A). Agrandissement des diffractogrammes dans la région du pic (020) entre 5 ° et 20 ° pour révéler la largeur et les déplacements des pics (B).

iii. Caractérisation microstructurale et dosage chimique

La morphologie de tous les échantillons a été observée par MEB. Les clichés représentés sur la Figure.V. 9, montrent que le milieu exfoliant a eu un impact sur la morphologie initiale de MoAIB. Des feuillets semblent se dessiner ce qui suppose une exfoliation au moins partielle. Les clichés des échantillons synthétisés par voie basique montrent une différence morphologique avec des feuillets plus exfoliés que MoBT_x-LiF/HCl et MoBT_x-HF-Douce. En revanche, pour l'échantillon MoBT_x-HF-Dure, la morphologie est complètement différente, une structure de type filament est observée.

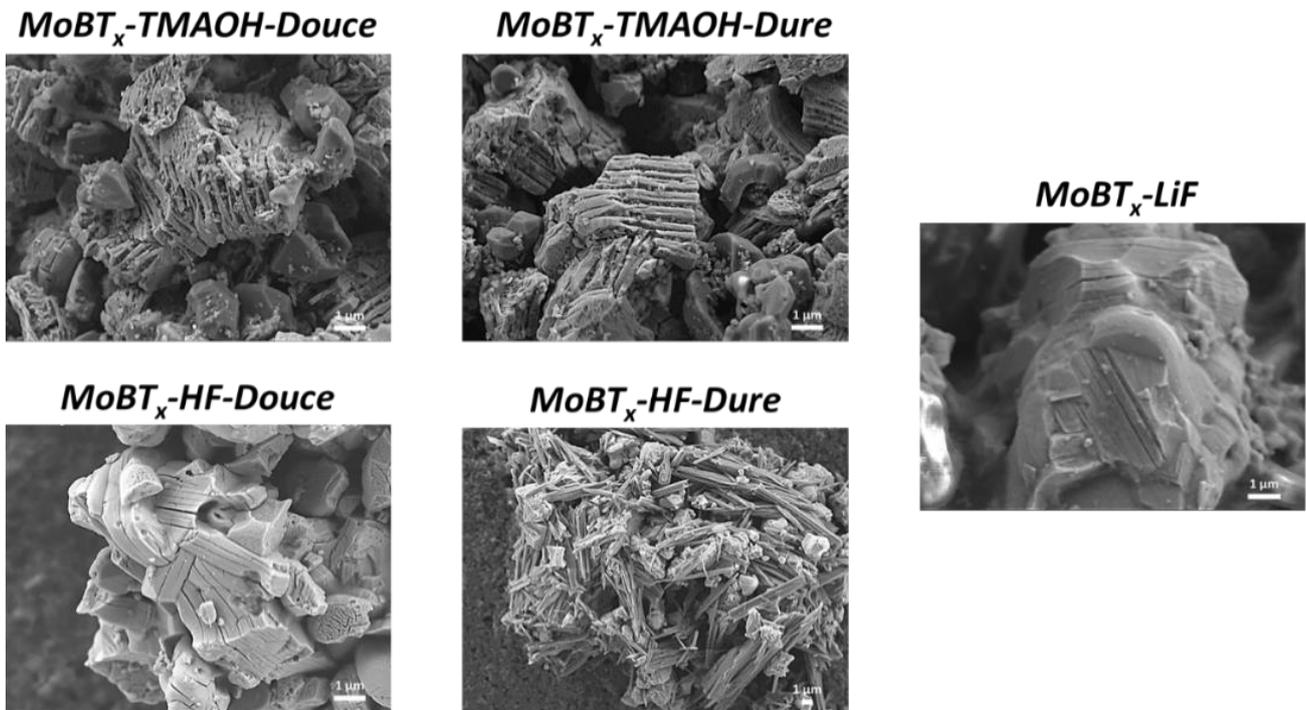


Figure.V. 9 : Clichés MEB des différents MBènes.

Les éléments molybdène, aluminium et bore ont été dosés par ICP-OES et les résultats sont reportés dans le Tableau.V. 7. La teneur en aluminium est sensiblement diminuée pour tous les échantillons par rapport à la phase MoAIB ce qui indique une légère exfoliation, en accord avec les DRX. De plus, le ratio Mo/B reste identique à la phase initiale ce qui confirme que le bore est conservé dans les différents milieux exfoliants utilisés à l'exception de MoBT_x-HF-Dure. En effet, pour ce MBène, la teneur en bore diminue considérablement par rapport au molybdène indiquant une forte dégradation du matériau dans ce milieu et dans ces conditions.

De plus, la masse de produit obtenu est plus élevée (0,61 g) que celle de la phase MAB initiale (0,50 g) ce qui indique la formation de phases secondaires (oxydes, fluorures,...). En effet, près de 50% en masse de cet échantillon ne correspond pas aux éléments Mo, Al et B (cf. Tableau.V. 7). Par conséquent, le pic à 8,2 ° observé sur le diffractogramme de cet échantillon (cf. Figure.V. 8) ne peut être attribué à un MBène mais à une phase non identifiée.

De manière plus intéressante, les ratios Mo/Al/B obtenu pour MoBT_x-HF-Douce correspondent bien à la phase Mo₂AlB₂, en accord avec la DRX. Néanmoins, ce milieu reste agressif avec un rendement très faible puisque seulement 0,18 g de poudre finale est obtenue et la teneur en éléments autres que Mo, Al et B est de 28%. Avec un milieu acide LiF/HCl, une quantité finale de poudre élevée est obtenue (0,89 g), ce qui est probablement dû à la présence d'impureté contenant notamment du lithium comme détecté par ICP-OES.

Quelles que soient les conditions utilisées, ces résultats confirment la difficulté à exfolier la couche d'atomes d'aluminium dans la structure de MoAlB.

Tableau.V. 7 : Récapitulatif des résultats du dosage ICP-OES des différents échantillons, normalisé à 1 Mo et la masse de MBène obtenue après la synthèse avec initialement 0,50 g de phase MAB utilisé.

Échantillon	% massique					Formule chimique normalisée à 1 Mo	Masse de MBène obtenue après synthèse (en g)
	Mo	Al	B	Li	Autres éléments		
MoAlB	65,40	20,40	7,20	-	7,00	Mo ₁ Al _{1,11} B _{0,98}	-
MoBT_x-TMAOH-Douce	66,20	18,80	7,10	-	7,90	Mo ₁ Al _{1,01} B _{0,95}	0,31
MoBT_x-TMAOH-Dure	66,00	18,20	7,10	-	8,70	Mo ₁ Al _{0,98} B _{0,95}	0,29
MoBT_x-HF-Douce	58,00	7,50	6,70	-	27,80	Mo ₁ Al _{0,46} B _{1,02}	0,18
MoBT_x-HF-Dure	41,90	8,20	1,90	-	48,00	Mo ₁ Al _{0,70} B _{0,40}	0,61
MoBT_x-LiF	55,60	14,10	6,10	5,80	18,40	Mo ₁ Al _{0,90} B _{0,98}	0,89

iv. Synthèse de MoBT_x avec une succession de deux milieux exfoliants

Il a été vu précédemment que le milieu acide HF 48% conduisait à la formation de la phase intermédiaire Mo₂AlB₂, potentiellement intéressante pour l'obtention du MBène, mais ce milieu agressif conduit aussi à une dissolution partielle du matériau. Compte-tenu de ce paramètre, le milieu LiF/HCl a été sélectionné pour former préalablement la phase intermédiaire Mo₄Al₃B₄. Cette phase ainsi obtenue est ensuite remise dans un autre milieu exfoliant : TMAOH.

La stratégie est, en premier, de modifier la structure initiale de la phase MAB en exfoliant rapidement les atomes d'aluminium. La seconde étape consiste à insérer une molécule organique pour faciliter la délamination et en même temps continuer l'exfoliation grâce à la basicité de la solution. Cette synthèse est décrite dans le Chapitre II partie III.d.iii. L'échantillon sera nommé MoBT_x-LiF+TMAOH.

Les diffractogrammes sont reportés sur la Figure.V. 10. L'échantillon MoBT_x-LiF+TMAOH est comparé aux échantillons MoBT_x-TMAOH-Douce et MoBT_x-LiF. Sur cette figure, différents agrandissements sont effectués autour des pics (*0k0*) de la phase MAX initiale à 12,6 °, 25,5 ° et 38,6 ° pour (*020*), (*040*) et (*060*) respectivement. Il est constaté, pour l'échantillon MoBT_x-LiF, la présence d'un épaulement de ces pics ce qui indique la formation de la phase intermédiaire Mo₄Al₃B₄ comme évoqué précédemment. En revanche, pour l'échantillon MoBT_x-LiF+TMAOH, les pics (*0k0*) de la phase MAB initiale disparaissent totalement mais de nouveaux pics (*0k0*), à des valeurs d'angles plus faibles : 11,8 °, 23,7 ° et 38,1 ° sont alors observés (cf. Figure.V. 10B-D). Alors que la phase MAB avait un paramètre de maille *b* = 13,99 Å (cf. Figure.AV. 3), cette nouvelle phase possède un paramètre de maille plus élevé (*b* = 15,00 Å, en considérant que la nouvelle structure est la même que la phase MAB initiale). Une analogie peut être faite avec la formation du MXène Mo₂CT_x à partir de Mo₂Ga₂C où cette augmentation de paramètre de maille est clairement observée due à la formation de groupements terminaux en remplacement du gallium et de l'insertion de TBA⁺ et d'H₂O (cf. Chapitre IV partie II.b.i). En dehors des pics (*0k0*), les autres pics des autres plans (*hkl*) de la phase MAX initiale ne sont pas impactés, le plan de feuillet étant alors probablement le même entre la phase MAX et cette nouvelle phase. D'après la recherche bibliographique, aucune étude de la littérature ne montre la formation de ce type de phase par DRX et laisse à penser que le MBène a peut-être été obtenu.

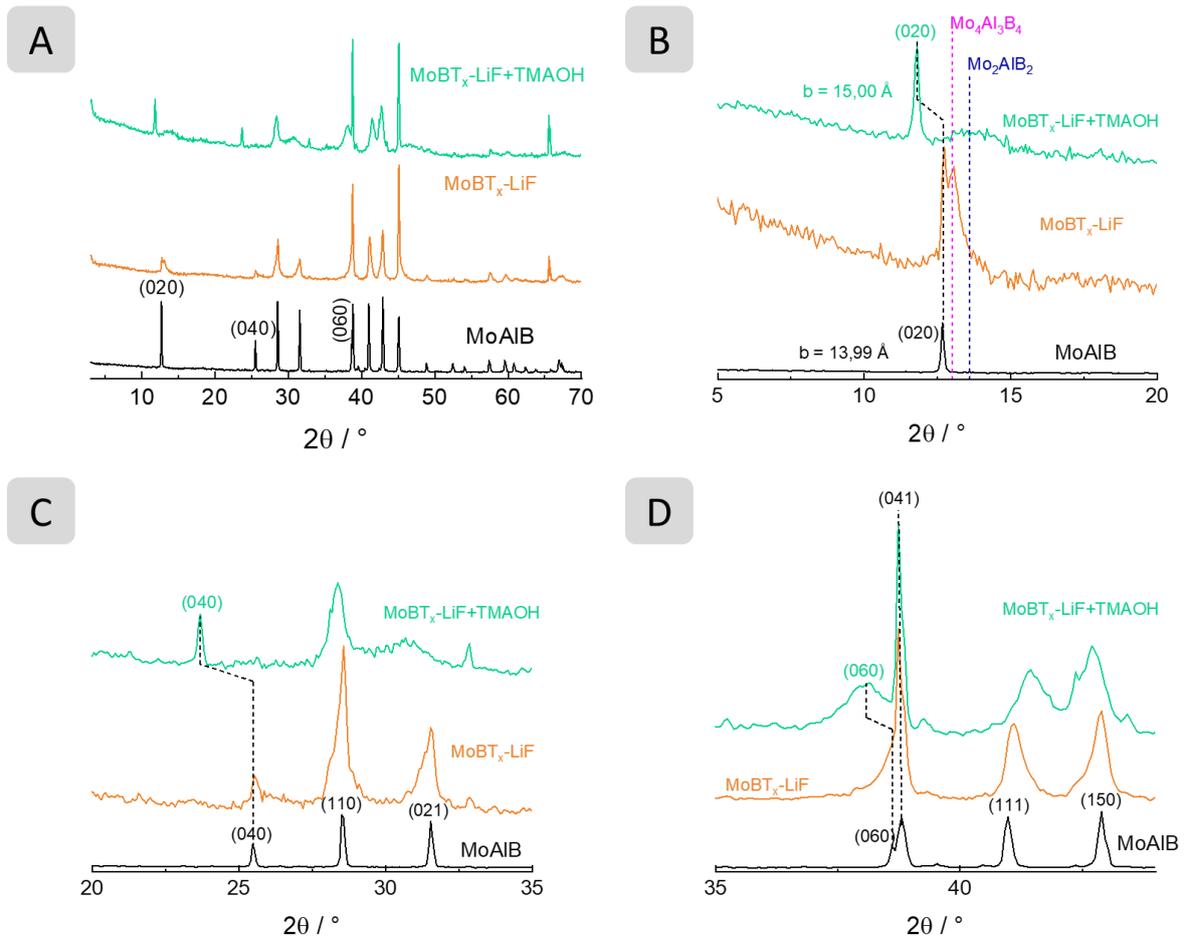


Figure.V. 10 : Diffractogrammes des différents échantillons (A). Agrandissements des diffractogrammes dans la région du pic (020) entre 5 ° et 20 ° (B), dans la région du pic (040) entre 20 ° et 35 ° (C) et dans la région du pic (060) entre 35 ° et 44 ° (D).

Les clichés des échantillons MoBT_x-LiF et MoBT_x-LiF+TMAOH sont présentés dans la Figure.V. 11. Aucune différence significative entre les deux échantillons ne peut être déduite de ces clichés.

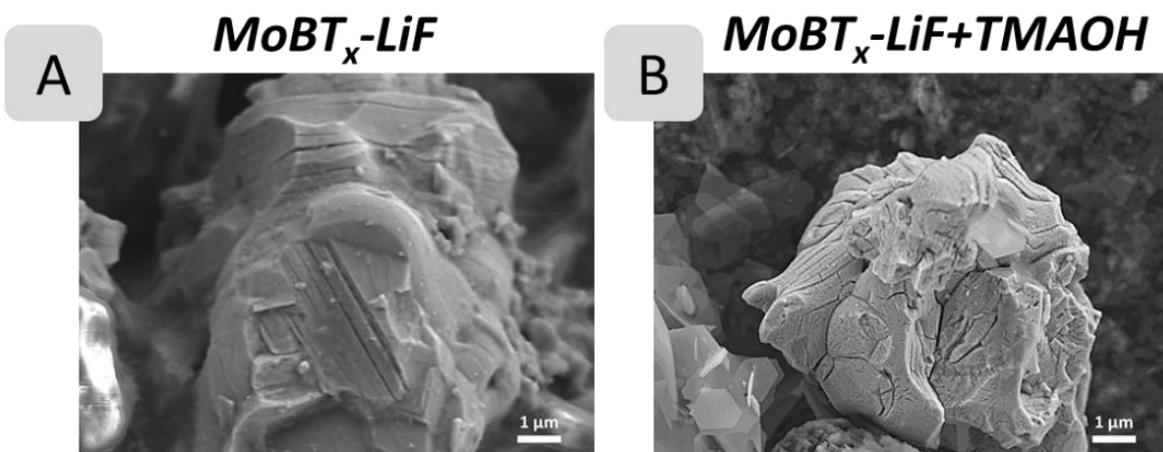


Figure.V. 11 : Clichés MEB des échantillons.

Le dosage par ICP-OES de cet échantillon est reporté dans le Tableau.V. 8. Le ratio Mo/B reste proche de celui de la phase MAX initiale bien qu'il semble qu'une partie du molybdène a été éliminée. Par rapport à l'échantillon MoBT_x-LiF (cf. Tableau.V. 8), une diminution drastique de la quantité d'aluminium n'est pas observée alors que la formation d'un MBène aurait dû l'engendrer. Néanmoins, comme constaté, il y a une quantité élevée (50%) d'autres éléments dans cet échantillon, potentiellement des oxydes ne permettant pas de conclure si l'aluminium est toujours dans la phase MAB/MBène ou alors sous forme d'oxyde.

Tableau.V. 8 : Récapitulatif des résultats du dosage ICP-OES de l'échantillon normalisés à 1 Mo.

Échantillon	% massique				Formule chimique normalisée pour 1 Mo
	Mo	Al	B	Autres éléments	
MoBT_x-LiF+TMAOH	34,10	9,50	5,30	51,10	Mo ₁ Al _{0,99} B _{1,38}

Ces différents résultats indiquent une possible formation d'un MBène mais contenant des impuretés non cristallisées (oxyde d'aluminium, fluorures,...). Néanmoins, des investigations supplémentaires devront être menées, d'une part pour purifier cette phase (lavage adapté) et d'autre part pour confirmer ou infirmer la formation d'une nouvelle phase de type MBène (XPS, Raman, MET).

v. Comportement électrochimique des MBènes

Les signatures voltammétriques des différents MBènes (à l'exception de MoBT_x-LiF) et de la phase MAB ont été étudiées dans un milieu électrolytique alcalin (1 mol.L⁻¹) et sont reportées dans la Figure.V. 12A-B. Comme pour les MXènes, des pics d'oxydation irréversible sont observés avec les matériaux synthétisés à partir de MoAlB (cf. Figure.V. 12A-B). Ce pic est situé vers 0,5 V vs. ERH, potentiel bien plus bas que celui rencontré dans le cas des MXènes de type carbure (≈ 1 V vs. ERH, cf. Chapitre IV partie III) et légèrement plus bas que pour MoAlB (≈ 0,7 V vs. ERH). Il est attribué à l'oxydation des atomes de molybdène en surface, la présence du bore semblant favoriser cette oxydation par rapport au carbone. La faible intensité de courant du pic d'oxydation irréversible pour les échantillons synthétisés par voie HF 48% (cf. Figure.V. 12B) indiquent bien une oxydation partielle (condition « douce ») ou presque totale (condition « dure ») de cet échantillon en surface avant l'analyse.

À l'inverse, bien que l'échantillon MoBT_x-LiF+TMAOH semble contenir des impuretés oxydées au même titre que ceux obtenus par voie HF (cf. partie II.c.iii), le fait de voir un pic d'oxydation irréversible intense (cf. Figure.V. 12A) indique que le MBène n'est pas oxydé ce qui converge une fois de plus vers la formation d'un MBène.

Les matériaux ont ensuite été étudiés en tant que catalyseurs vis-à-vis de la réaction HER et leurs performances ont été comparées à celle d'un matériau référence Pt-C (40%) et à celles du MXène Mo₂CT_x (cf. Figure.V. 12C). Les performances obtenues sont aussi reportées dans le Tableau.V. 9. Les échantillons synthétisés par voie HF conduisent à des performances inférieures à celles de MoAlB en accord avec les résultats précédents indiquant l'oxydation partielle ou totale des MBènes résultants. À l'inverse, les autres échantillons conduisent à des performances meilleures vis-à-vis de l'HER que la phase MAB ce qui indique qu'une exfoliation partielle, permettant d'augmenter le nombre de sites actifs de MoAlB, a bien été effectuée, validant les études précédentes. La performance de l'échantillon MoBT_x-LiF+TMAOH n'est pas celle espérée puisque l'étude DRX semblait indiquer la formation du MBène et non de la phase intermédiaire Mo₄Al₃B₄. Cependant, la probable présence d'impuretés en quantité importante, déduite de l'étude ICP-OES, avec une phase probablement riche en aluminium nuit sûrement à l'activité. Les pentes de Tafel des échantillons MoBT_x-TMAOH-Douce, MoBT_x-TMAOH-Dure et MoBT_x-LiF+TMAOH sont proches indiquant une cinétique semblable (cf. Figure.V. 12D et Tableau.V. 9). Néanmoins, ces matériaux restent actuellement moins performants que le MXène Mo₂CT_x.

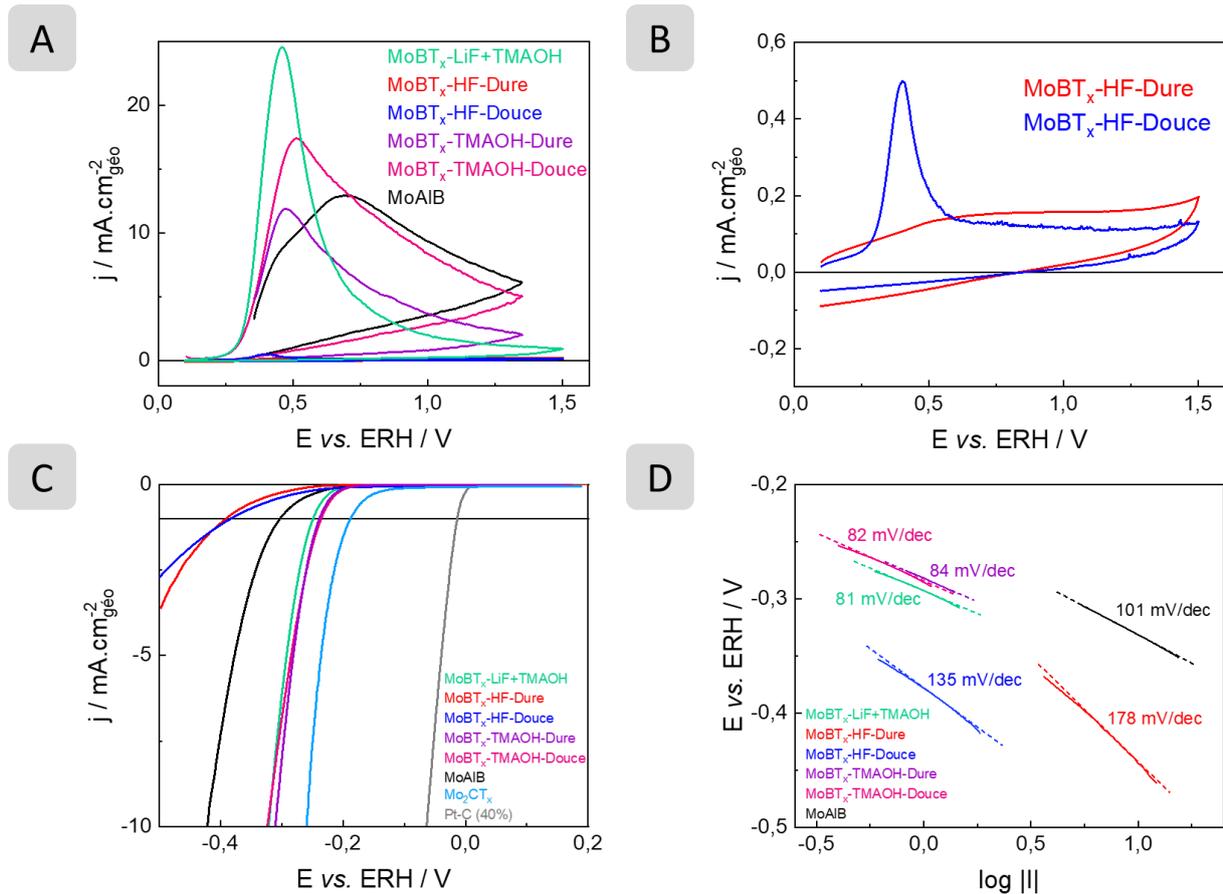


Figure.V. 12 : Voltammogrammes enregistrés en zone d'oxydation irréversible avec les différents matériaux (A et B). Courbes de polarisation enregistrées et corrigées par la chute ohmique (C) et pentes de Tafel pour les différents échantillons (D). Ces analyses sont réalisées dans un milieu KOH 1 mol.L⁻¹ saturé en N₂ avec des vitesses de variation linéaire de potentiel de 50 mV.s⁻¹ (voltammétrie cyclique) et de 5 mV.s⁻¹ (courbes de polarisation). Une vitesse de rotation de l'électrode de rotation de 1 600 rpm est appliquée pour l'enregistrement des courbes de polarisation.

Tableau.V. 9 : Récapitulatif des performances électrochimiques des différents MXènes à $j = -1 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ et à $j = -10 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ ainsi que les pentes de Tafel en milieu KOH 1 mol.L⁻¹ extraites des courbes de polarisation de la Figure.V. 12C.

Échantillon	$E_{@-1\text{mA.cm}^{-2}\text{géo}}$ vs. ERH (V)	$E_{@-10\text{mA.cm}^{-2}\text{géo}}$ vs. ERH (V)	Pente de Tafel (mV/dec)
MoBT _x -TMAOH-Douce	-0,24	-0,31	82
MoBT _x -TMAOH-Dure	-0,24	-0,32	84
MoBT _x -HF-Douce	-0,39	-	135
MoBT _x -HF-Dure	-0,38	-	178
MoBT _x -LiF+TMAOH	-0,25	-0,32	81
MoAlB	-0,38	-0,42	101
Mo ₂ CT _x	-0,19	-0,26	84
Pt-C (40%)	-0,02	-0,06	28

Pour conclure, cette seconde étude sur le MBène MoBT_x met en évidence la complexité d'exfolier totalement cette phase MAB. La double couche d'atomes d'aluminium en forme de « zigzag » est plus difficile à éliminer que la couche d'aluminium des phases MAX ou les couches de gallium de la phase (Mo₂Ga₂C). Néanmoins, en utilisant différents milieux, l'exfoliation partielle de la phase MAB est observée avec la formation des phases intermédiaires Mo₄Al₃B₄ et Mo₂AlB₂. Cette dernière a pu être obtenue en milieu HF mais cette voie conduit aussi à l'oxydation du matériau et ne peut être retenue car les performances électrochimiques en sont fortement impactées négativement. En revanche, la formation du mélange Mo₄Al₃B₄ et MoAlB, issu de l'exfoliation partielle de la phase MoAlB en milieu basique (ou milieu acide LiF/HCl) permet d'augmenter significativement l'activité vis-à-vis de l'HER par rapport à la phase MAB initiale. Cela indique que ce traitement améliore l'accessibilité aux sites actifs de molybdène et favorise la réaction HER. Enfin, en partant d'un mélange Mo₄Al₃B₄ et MoAlB, auquel une nouvelle étape d'exfoliation en milieu basique est appliquée, une nouvelle phase se forme qui pourrait être attribuée à MoBT_x bien que des études supplémentaires (XPS, TEM, spectroscopie Raman) soient requises pour le confirmer. De manière intéressante, cette phase n'est pas oxydée comme l'indique l'étude par voltammétrie cyclique, mais des travaux supplémentaires sont nécessaires pour améliorer sa pureté (l'ICP-OES indique une fraction de phase secondaire élevée) et/ou sa délamination. Cette piste ouvre ainsi des perspectives très intéressantes pour obtenir un MBène bien plus performant vis-à-vis de l'HER.

III. MXène contenant du soufre (MoS₂/Mo₂CT_x)

a. Contexte

À l'exception d'une approche via des sels fondus permettant de remplacer les groupements terminaux des MXènes par des hétéroatomes tels que le soufre [31], il n'existe aucune autre méthode présentée dans la littérature permettant de former des MXènes avec X = S. Néanmoins, récemment, Benchakar *et al.* [173] ainsi que Lim *et al.* [179] ont proposé une approche permettant de transformer le MXène Mo₂CT_x en un composite hétérostructuré bi-dimensionnel MoS₂@Mo₂CT_x par croissance topotactique du sulfure sur le MXène. Le composé MoS₂ est considéré comme un matériau prometteur pour des applications électrocatalytiques, particulièrement vis-à-vis de l'HER [288, 289]. Cependant, il faut l'associer à des matériaux hautement conducteurs favorisant les transferts de charge et, par conséquent, les performances en HER [162], ce qui est le cas du MXène [173]. Selon des études théoriques [288] et expérimentales [290], l'activité de MoS₂ est généralement attribuée aux bords des feuillets constituée d'atomes de molybdène et d'atomes de soufre. En effet, l'étude théorique de Li *et al.* [291] montre que les sites du molybdène sont les sites actifs lors de l'étape de désorption d'hydrogène dans la réaction HER. De plus, l'effet de synergie entre les sites Mo et S permet d'augmenter la cinétique de réaction puisque la présence du soufre entraîne un transfert de charge important, dû à son électronégativité élevée, ce qui affaiblit la force de la liaison Mo-H [291, 292]. À l'inverse, le plan basal du feuillet serait inactif [164]. Néanmoins, une étude théorique a mis en évidence qu'associer MoS₂ aux MXènes permettrait d'activer le plan basal du sulfure vis-à-vis de l'HER et donc d'augmenter le nombre de sites actifs [162]. La préparation, la caractérisation et l'évaluation de la performance catalytique de ce composite vis-à-vis de l'HER sont présentées dans cette partie.

b. Synthèse de MoS₂/Mo₂CT_x

i. Choix de la synthèse du composite

Le MXène Mo₂CT_x, précurseur du composite a été préparé suivant le protocole présenté dans le Chapitre II partie III.b. La caractérisation et les propriétés de surface de ce dernier sont présentées dans le Chapitre IV. Le composite MoS₂/Mo₂CT_x a été préparé par croissance topotactique en suivant le protocole proposé par Benchakar *et al.* [173].

Une représentation schématique de cette synthèse allant du MXène au composite est présentée sur la Figure.V. 13. Le principe de cette réaction par croissance topotactique consiste à mémoriser le squelette structural du MXène et à le conserver pour former des couches de sulfure à la surface de celui-ci. Pour cela, un mélange mécanique de soufre élémentaire et de MXène Mo_2CT_x est réalisé, suivi d'un traitement thermique sous azote afin d'obtenir le composite. La synthèse de ce composite est décrite dans le Chapitre II partie III.e. Il sera nommé par la suite $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$.

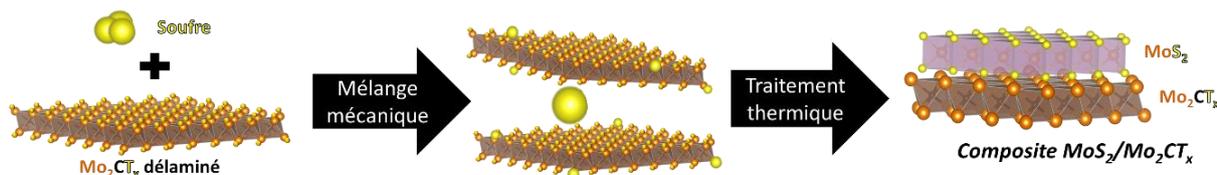


Figure.V. 13 : Représentation schématique de la synthèse du composite.

ii. Analyse structurale

Les diffractogrammes de la phase MAX, du MXène et du matériau sulfuré ainsi que le fichier ICDD (« International Center for Diffraction Data ») de MoS_2 sont représentés sur la Figure.V. 14A. Le diffractogramme du MXène ne présente aucun pic de diffraction attribué à la phase MAX, ce qui indique l'exfoliation totale des couches composées d'atomes de gallium. Le paramètre de maille c est augmenté par rapport à la phase initiale de 18,09 Å à 26,30 Å, ce qui est dû à l'exfoliation du gallium et à l'insertion d'ions tétrabutylammonium (TBA^+) stabilisant des molécules d'eau (cf. Chapitre IV partie II.b.i). La forme asymétrique de ce pic et sa largeur sont aussi caractéristiques de la formation d'un MXène interstratifié [65], mis en évidence dans le Chapitre IV partie II.b.iv. L'observation du pic (002) du MXène dans le composite indique que ce dernier n'a pas été totalement transformé en sulfure. Le paramètre de maille c a, en revanche, diminué en raison d'une probable déshydratation partielle interfoliaire lors du traitement thermique. Bien que le sulfure de molybdène semble mal cristallisé, sa présence se devine par des pics très larges et diffus aux alentours de 14 °, 40 ° et 60 ° (cf. Figure.V. 14B). Ce diffractogramme est similaire à celui obtenu par Benchakar *et al.* [173].

Il est important de noter que les études antérieures de Benchakar *et al.* [173] ont mis très clairement en évidence, en couplant les spectroscopies XPS et Raman ainsi que la microscopie électronique en transmission, la coexistence de ces deux phases lorsque cette synthèse est réalisée.

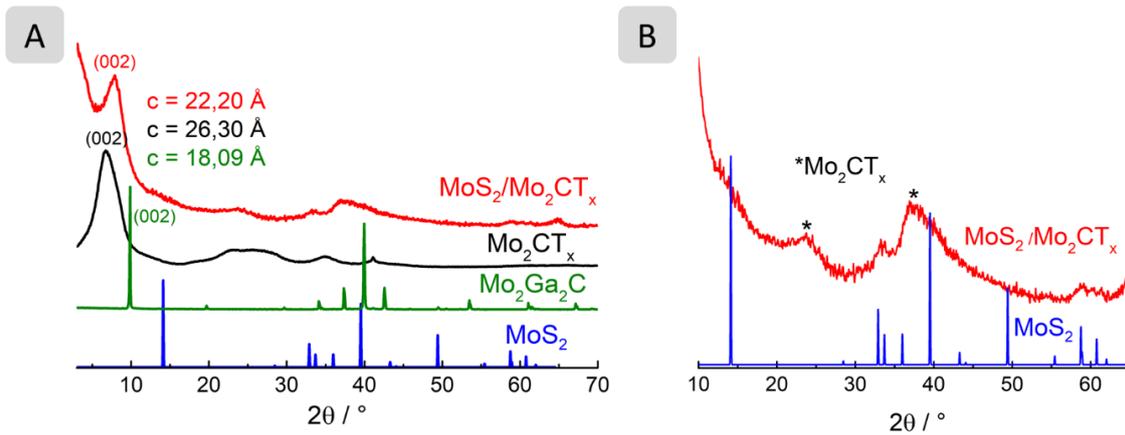


Figure.V. 14 : Diffractogrammes de $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$, Mo_2CT_x , $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ et le fichier ICDD de MoS_2 (75-1539) (A). Agrandissement du diffractogramme dans la région entre 10° et 70° de $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ (B).

iii. Caractérisation microstructurale et dosage chimique

La morphologie du composite $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ a été observée par MEB et comparée à celle du précurseur Mo_2CT_x (cf. Figure.V. 15). Les deux matériaux ont des morphologies similaires, c'est-à-dire une structure lamellaire confirmant que le sulfure se forme par croissance topotactique 2D-2D.

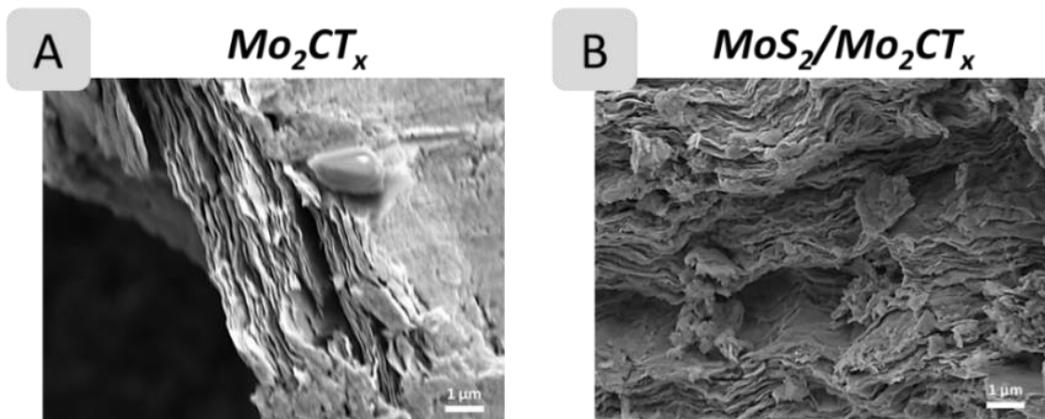


Figure.V. 15 : Clichés MEB de Mo_2CT_x (A) et $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ (B).

Le dosage ICP-OES du composite et du MXène seul sont reportés dans le Tableau.V. 10. Pour les deux échantillons, la teneur en gallium est très faible confirmant leur exfoliation. Le dosage confirme la présence de soufre dans le composite. En émettant l'hypothèse que la stœchiométrie du sulfure est de 2 S pour 1 Mo et que tout le soufre détecté se trouve sous forme de sulfure de molybdène, le ratio $\text{MoS}_2/\text{Mo}_2\text{CT}_x$ doit être proche de 1,8/1.

Néanmoins, il ne faut pas exclure qu'une partie du soufre n'a pas réagi et se trouve sous forme moléculaire, comme ça a été mis en évidence par XPS [173], ce qui devrait diminuer ce ratio.

Tableau.V. 10 : Récapitulatif des résultats des dosages EDX et ICP-OES des échantillons normalisés à 2 Mo.

Échantillon	% massique				Formule chimique normalisée pour 2 Mo
	Mo	Ga	C	S	
Mo ₂ CT _x	70,80	0,82	-	-	Mo ₂ Ga _{0,03}
MoS ₂ /Mo ₂ CT _x	74,80	0,50	-	19,10	Mo ₂ Ga _{0,02} S _{1,53}

c. Comportement électrochimique du composite

L'analyse électrochimique de ce composite a été effectuée en milieu basique et est reportée sur la Figure.V. 16. Les résultats sont comparés à ceux d'un MoS₂ commercial et du MXène Mo₂CT_x. En s'intéressant aux voltammogrammes en milieu support, il est intéressant de noter que le composite est plus capacitif que le MXène seul et le sulfure commercial (cf. Figure.V. 16A). Ces matériaux ont été étudiés en tant que catalyseurs vis-à-vis de l'HER. Les courbes de polarisation sont reportées sur la Figure.V. 16B et les valeurs de potentiel à -1 mA.cm⁻²_{géo} et -10 mA.cm⁻²_{géo} ainsi que les pentes de Tafel sont reportées dans le Tableau.V. 11 et comparées à celles obtenues avec un matériau référence (Pt-C (40%)). Le disulfure de molybdène est sensiblement plus performant que le MXène seul.

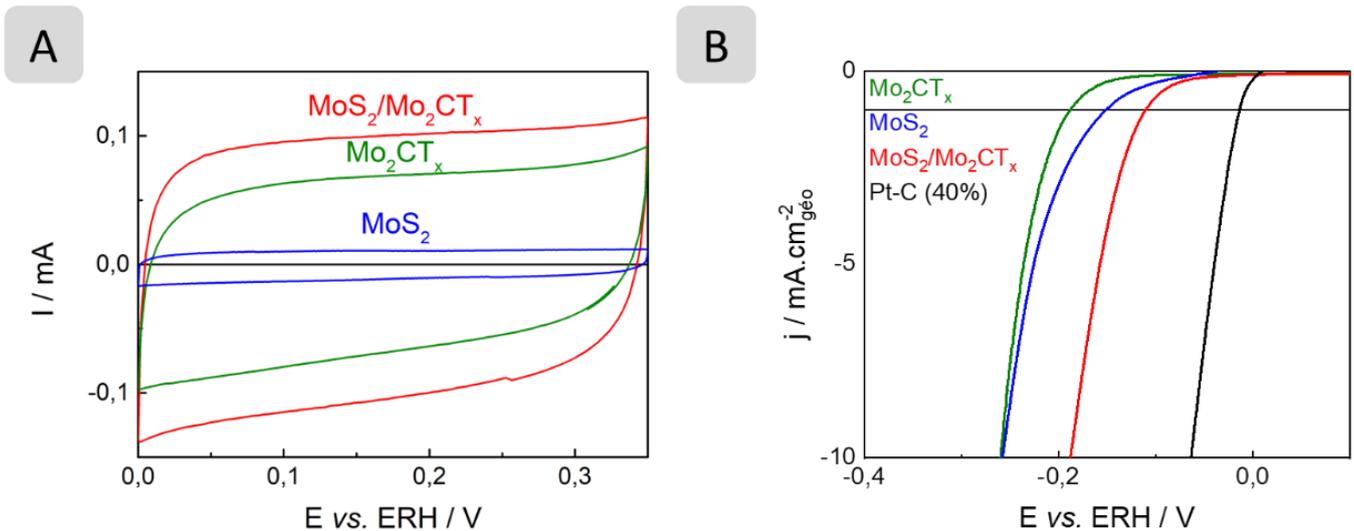


Figure.V. 16 : Voltammogrammes enregistrés en zone capacitive avec les différents matériaux (A). Courbes de polarisation enregistrées et corrigées par la chute ohmique avec les différents matériaux (B). Ces analyses sont réalisées dans un milieu KOH 1 mol.L⁻¹ saturé en N₂ avec des vitesses de variation linéaire du potentiel de 50 mV.s⁻¹ (voltammétrie cyclique) et de 5 mV.s⁻¹ (courbes de polarisation). Une vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant de 1 600 rpm est appliquée pour l'enregistrement des courbes de polarisation.

En revanche, l'activité électrocatalytique de l'échantillon MoS₂/Mo₂CT_x est bien plus élevée confirmant l'effet de synergie entre les deux matériaux. Ceci est probablement dû à l'association de l'activité de MoS₂ et la très bonne conductivité électronique du MXène qui favorise les transferts de charge, permettant ainsi d'améliorer les performances électrocatalytiques de près de 70 mV à une densité de courant de -10 mA.cm⁻²_{géo}. Ce résultat semble aussi confirmer que le MXène permet d'activer le plan basal de MoS₂, comme proposé dans la littérature [173] même si des études complémentaires seraient requises pour estimer le nombre de sites actifs par détermination de la surface active des différents matériaux. De plus, une étude plus approfondie dans un microscope haute résolution, éventuellement couplée à de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), pourrait être menée pour mieux définir l'interface entre les deux matériaux du composite.

Tableau.V. 11 : Récapitulatif des performances électrochimiques des différents MXènes à $j = -1 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ et à $j = -10 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ et les pentes de Tafel en milieu KOH 1 mol.L⁻¹ extraites des courbes de polarisation de la Figure.V. 16B.

Échantillon	$E_{@-1\text{mA.cm}^{-2}\text{géo}}$ VS. ERH (V)	$E_{@-10\text{mA.cm}^{-2}\text{géo}}$ VS. ERH (V)	Pente de Tafel (mV/dec)
Mo ₂ CT _x	-0,19	-0,26	84
MoS ₂	-0,15	-0,26	109
MoS ₂ /Mo ₂ CT _x	-0,11	-0,19	72
Pt-C (40%)	-0,02	-0,06	28

Enfin, il est à noter que les performances obtenues vis-à-vis de l'HER en milieu alcalin sont parmi les meilleures observées dans la littérature pour des électrodes à base de MXènes [293]. Elles sont aussi très compétitives parmi les matériaux existants exempts de métaux nobles en milieu basique [196]. Compte-tenu de la simplicité de la synthèse, cette approche est très intéressante pour des applications telles que les électrolyseurs alcalins. Cependant, de nombreuses perspectives peuvent être proposées pour améliorer les performances :

- i) Étudier l'influence de la teneur en soufre dans le composite, c'est-à-dire le ratio MoS₂/Mo₂CT_x,
- ii) Insérer du nickel dans le composite pour favoriser l'adsorption et la dissociation des molécules d'eau fournissant des protons, qui vont alors se recombinaison sur les sites actifs du composite pour libérer l'hydrogène [294].

Conclusion

La comparaison directe de l'influence de l'hétéroatome X dans le MXène était l'objectif initial de ces travaux. Néanmoins, en raison des différences importantes en termes de composition (autre que X), épaisseur de feuillet, microstructures, macrostructures et impuretés des différents MXènes et composites préparés dans cette étude, une comparaison directe est impossible. Néanmoins cette étude a conduit à plusieurs résultats majeurs :

- Des carbonitrides de titane ont pu être synthétisés en partant de la phase Ti_3AlCN qui présente une structure et une morphologie semblables à la phase Ti_3AlC_2 . Cependant, les MXènes formés s'oxydent plus facilement que leurs équivalents carbonés ce qui impacte leurs performances électrochimiques. Néanmoins, la comparaison des performances électrocatalytiques des deux phases MAX initiales laisse à penser que le MXène Ti_3CNT_x peut conduire à des performances électrocatalytiques meilleures que celle du MXène $Ti_3C_2T_x$. Les perspectives concernant ces carbonitrides consistent donc à améliorer le protocole de synthèse pour obtenir un matériau plus pur et moins oxydé en jouant sur les conditions expérimentales.
- L'exfoliation partielle de l'aluminium de la phase $MoAlB$ a permis d'obtenir les phases Mo_2AlB_2 et $Mo_4Al_3B_4$. La présence de cette dernière, qui se traduit par la formation de feuillets empilés observés par MEB, permet d'augmenter significativement l'activité vis-à-vis de l'HER par rapport à la phase MAB initiale. De plus, la succession de deux milieux exfoliants a permis d'obtenir une nouvelle phase, attribuée au MBène, $MoBT_x$, bien que des caractérisations plus approfondies soient requises pour le confirmer. C'est la première fois que cette phase est obtenue sans la présence des phases $MoAlB$ et Mo_2AlB_2 . En revanche, il reste à optimiser cette synthèse pour augmenter la pureté et l'état de délamination. Cette optimisation devrait conduire à une augmentation significative de l'activité vis-à-vis de l'HER et permettre d'obtenir un nouveau matériau actif pour cette réaction.
- Des composites MXène/sulfures de molybdène ont été obtenus par simple sulfuration d'un MXène Mo_2CT_x , via une approche de type croissance topotactique. Les caractérisations montrent la formation de MoS_2 et la conservation du MXène.

Ce matériau est le plus prometteur avec des performances électrocatalytiques élevées vis-à-vis de l'HER en milieu basique. Plusieurs leviers existent pour augmenter encore ces performances (dopage au Ni, optimisation de la teneur en soufre,...). De plus, l'approche simple de ce type de synthèse peut être étendue à la formation d'autres composites contenant d'autres MXènes et/ou des phases autres que les sulfures (borures, phosphures,...) menant à des composites pouvant être actifs en HER mais aussi pour d'autres applications.

Il est important de noter que les matériaux visés dans cette étude ont été très peu étudiés dans la littérature (carbonitride de titane, composite MXène/sulfures de molybdène), voire pour certains jamais synthétisés autrement qu'en phase secondaire minoritaire (MBène MoBT_x). Par conséquent, les données les concernant sont peu nombreuses complexifiant leur caractérisation. Des études plus approfondies (XPS, spectroscopie Raman, RMN, EELS,...) sont donc requises pour mieux comprendre leur chimie et leurs propriétés de surface, et confronter des données expérimentales à des simulations théoriques serait un atout majeur pour mieux appréhender ces matériaux.

Chapitre VI :

*Matériaux composites à base
de MXène performants pour
l'OER*

Introduction

Dans ce dernier chapitre, l'étude porte sur des composites à base de MXène pour la réaction de dégagement d'oxygène. Cette réaction joue un rôle clé dans l'émergence de dispositifs de conversion de l'énergie tels que les électrolyseurs, nécessaires à la mise en œuvre d'une future grille énergétique [295, 296]. Cependant, la réaction OER implique un mécanisme complexe présentant plusieurs étapes avec des transferts couplés électron-proton et une cinétique lente [196, 297, 298] qui peut être fortement améliorée grâce à l'emploi d'électrocatalyseurs.

La conception de catalyseurs efficaces qui présentent une grande stabilité dans les conditions de fonctionnement sévères rencontrées dans les systèmes réels est donc actuellement une difficulté majeure. En milieu alcalin, les métaux de transition 3d (abondants et peu coûteux) tels que Mn, Ni et Fe sont d'une part des matériaux plutôt actifs vis-à-vis de l'OER et d'autre part thermodynamiquement stables, ce qui en fait des candidats attrayants pour la conception de catalyseurs. Un large éventail de matériaux combinant ces éléments sous diverses formes a été reporté ces dernières années, tels que les (hydr)oxydes [154, 203], chalcogénures [205], phosphures [299], nitrures [207] et borures [209]. Parmi l'ensemble des compositions possibles, les catalyseurs à base de nickel et de fer sont parmi les plus prometteurs [300–303]. Au cours des dernières années, plusieurs stratégies ont été mises en place pour améliorer l'activité vis-à-vis de l'OER des électrocatalyseurs à base de Ni et de Fe, visant à augmenter le nombre de sites actifs en contact avec l'électrolyte [304], à optimiser la composition Ni/Fe ou bien encore à synthétiser des matériaux présentant des défauts structurels pour modifier la structure électronique [305]. L'étonnante activité OER de ces matériaux a été attribuée à différents phénomènes et fait toujours l'objet de débats [306–309].

Afin d'améliorer le degré de dispersion de la phase active et d'éviter l'agrégation dans les conditions de réaction, ces matériaux peuvent être déposés sur différents supports. L'emploi de matériaux conducteurs tels que les supports carbonés a été rapporté [310–314] et il a été démontré que ces matériaux favorisaient un transfert de charge rapide et que la formation d'une hétérointerface [315] permettait de moduler la structure électronique des sites actifs [311, 316].

Néanmoins, la stabilité d'une telle hétérostructure aux potentiels requis pour l'OER reste discutable [317], le potentiel thermodynamique du couple redox CO_2/C étant seulement de 0,21 V vs. ERH.

Les MXènes ont récemment suscité une grande attention en tant que support. De nombreuses études ont été rapportées en utilisant $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [149, 222–225], $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ [183] ou bien V_2CT_x [226] en tant que support pour les phases actives à base de Ni et de Fe. Les groupements terminaux peuvent agir comme des points d'ancrage, permettant ainsi d'obtenir un degré de dispersion élevé des nanocatalyseurs [211, 217]. En outre, tout comme avec les supports carbonés, la densité électronique des atomes de surface peut être modifiée par la formation d'une hétérointerface entre la phase active et le MXène [211].

Dans le cadre de cette étude, Mo_2CT_x sera employé en tant que support de phases actives constituées de nanoparticules à base de Ni et Fe. Cette phase active sera synthétisée par un processus de type polyol assisté par voie solvothermale. Au cours de ce processus, l'impact du support sur la nature chimique de la phase formée sera discuté. Par la suite, l'activité des composites obtenus vis-à-vis de la réaction de dégagement d'oxygène en milieu alcalin sera étudiée et corrélée à leurs propriétés physico-chimiques. Pour le matériau le plus actif, la nature chimique de l'espèce active formée au cours du processus de dégagement d'oxygène sera déterminée par spectroscopie Raman *in situ*.

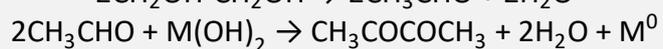
I. Les composites Ni_xFe_y@Mo₂CT_x

a. Voie de synthèse utilisée

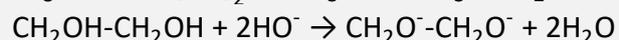
Le procédé polyol est connu depuis plus de 40 ans, comme étant une voie douce pour synthétiser des nanoparticules métalliques en contrôlant leurs processus de nucléation et de croissance par la présence d'un polyol. Différents polyols peuvent être employés (notamment l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le glycérol,...[318]). Pour cette étude, seul l'éthylène glycol a été utilisé. L'éthylène glycol joue tout d'abord le rôle de solvant. Il permet de solubiliser de nombreux sels précurseurs métalliques. De plus, il a un pouvoir réducteur suffisant pour permettre la réduction des sels métalliques et l'obtention de métaux. Cependant, en présence de métaux de transition tels que le nickel et le fer, le milieu doit être basique (ajout de NaOH) pour augmenter son caractère réducteur. Lorsque les sels métalliques sont en solution en présence d'ions hydroxydes, des phases intermédiaires sont formées (hydroxydes). La déshydratation de l'éthylène glycol en acétaldéhyde (cf. Équation.VI. 1) permet par la suite de réduire les composés métalliques (cf. Équation.VI. 2) [319]. Cette réduction qui est qualifiée de douce permet une croissance relativement lente. L'arrêt de la croissance est conditionné par une combinaison de facteurs tels que l'adsorption d'espèces organiques (glycolates en particulier (cf. Équation.VI. 3)) [320, 321] et de la déplétion des espèces à réduire.



Équation.VI. 1



Équation.VI. 2



Équation.VI. 3

La synthèse mise en œuvre dans ce chapitre est fortement inspirée de celle développée par Benchakar *et al.* [211]. Elle consiste à mettre en suspension le support (MXène, Mo₂CT_x) au sein d'une solution d'éthylène glycol dans laquelle ont été dissous les sels précurseurs métalliques (l'acétate de nickel (II) et l'acétylacétonate de fer (III)) et une base (l'hydroxyde de sodium). Cette solution est désaérée par bullage d'azote puis insérée dans un réacteur en Téflon placé dans un corps en acier. Le tout est alors traité par voie solvothermale à la température de 200 °C et avec un taux de remplissage de la bombe de 65% (cf. Chapitre II partie III.f).

Afin de comprendre l'impact de Mo_2CT_x sur la nature chimique des phases obtenues, des matériaux non supportés à base des métaux purs Ni et Fe et d'un mélange Ni-Fe ont d'abord été synthétisés. Ensuite, la synthèse de leurs analogues supportés a été effectuée. Les différents échantillons supportés sont nommés A/B-NiFe@ Mo_2CT_x où A et B sont les pourcentages massiques nominaux en nickel et en fer, respectivement. Le pourcentage massique de Mo_2CT_x est fixé à 50% dans tous les échantillons supportés. De plus, de façon à étudier l'impact du processus de synthèse sur les propriétés du MXène, ce protocole a également été appliqué au MXène seul (échantillon nommé $\text{Mo}_2\text{CT}_x\text{-BH}$). Les échantillons étudiés sont présentés dans le Tableau.VI. 1 ainsi que les pourcentages nominaux en MXène, en nickel et en fer pour chacun d'entre eux.

Tableau.VI. 1 : Récapitulatif des échantillons synthétisés et pourcentages massiques nominaux en Mo_2CT_x , en nickel et en fer.

Nom de l'échantillon	Pourcentage en Mo_2CT_x (%)	Pourcentage en Ni (%)	Pourcentage en Fe (%)
Ni	-	100	-
NiFe	-	50	50
Fe	-	-	100
Ni@ Mo_2CT_x	-	50	-
Fe@ Mo_2CT_x	-	-	50
33/17-NiFe@ Mo_2CT_x	50	33	17
25/25-NiFe@ Mo_2CT_x	-	25	25
17/33-NiFe@ Mo_2CT_x	-	17	33
$\text{Mo}_2\text{CT}_x\text{-BH}$	100	-	-

b. Caractérisation physico-chimique des matériaux

i. Analyse structurale

Pour le matériau Mo_2CT_x (cf. Figure.VI. 1A), l'absence du pic de diffraction situé à $9,9^\circ$ donne une preuve directe de l'exfoliation totale de la phase $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$. Ceci a été confirmé par l'analyse ICP-OES réalisée sur le MXène puisqu'une très faible quantité de gallium a été détectée (0,03 atome de Ga pour 2 atomes de Mo). Pour le MXène Mo_2CT_x , le paramètre de maille c a une valeur de 22,5 Å. Le diffractogramme du MXène Mo_2CT_x traité par voie solvothermale (échantillon $\text{Mo}_2\text{CT}_x\text{-BH}$) est présenté dans la Figure.VI. 1B. Le paramètre de maille c calculé est d'environ 21,2 Å ce qui est proche de celui mesuré sur Mo_2CT_x non traité. Le traitement chimique n'a donc que peu d'influence sur la structure du MXène.

Pour les matériaux composites (cf. Figure.VI. 1C-D), le paramètre de maille de Mo_2CT_x après la synthèse varie entre 21,2 Å et 22,3 Å. Ceci confirme une fois de plus que seuls des changements mineurs de l'espacement interfoliaire et donc de la nature des espèces intercalées se produisent pendant la synthèse. De plus, d'une part, la signature cristallographique du Mo_2CT_x peut être observée pour tous les matériaux composites et d'autre part, aucun pic de diffraction de l'oxyde de molybdène ne peut être identifié sur les diffractogrammes des composites synthétisés. Ceci indique la préservation du MXène par le procédé polyol. Ce dernier aurait en effet pu être oxydé lors de la synthèse, comme c'est le cas dans de nombreuses études reportées dans la littérature lors de la synthèse de ce type de composite [208, 172].

En examinant la Figure.VI. 1E, il apparaît clairement que le diffractogramme de NiFe non supporté n'est qu'une combinaison linéaire des diffractogrammes enregistrés avec les matériaux Ni et Fe non supportés. En effet, l'échantillon nommé NiFe comporte des cristallites présentant la signature cristallographique de Ni cubique à faces centrées (cfc) et de la phase spinelle Fe_3O_4 , en accord avec les fiches JCPDS N° 01-089-7128 et 98-008-2453, respectivement. Il n'y a donc à ce stade à priori pas de formation de phases mixtes comprenant à la fois les éléments Ni et Fe. Pour les composites $\text{Ni@Mo}_2\text{CT}_x$ et $\text{Fe@Mo}_2\text{CT}_x$ (cf. Figure.VI. 1C), les phases formées lors du processus polyol assisté par voie solvothermale sont similaires à celles obtenues pour les matériaux Ni et Fe non supportés, c'est-à-dire la phase Ni cfc et la phase de type spinelle (Fe_3O_4).

Il est intéressant de noter que les diffractogrammes des échantillons supportés 25/25-NiFe@ Mo_2CT_x et 33/17-NiFe@ Mo_2CT_x (cf. Figure.VI. 1D) ne peuvent pas être décrits par une simple combinaison linéaire des diffractogrammes enregistrés avec les matériaux Ni@ Mo_2CT_x et Fe@ Mo_2CT_x , c'est-à-dire qu'ils ne sont pas uniquement constitués des phases Mo_2CT_x , Ni cfc et Fe_3O_4 . En effet, ces diffractogrammes montrent la présence d'une phase qui s'apparente à Ni_3Fe cubique à faces centrées selon la fiche JCPDS N°00-038-0419, phase qui sera ici nommée Ni_xFe_y . En effet, la solubilité de Fe dans Ni permet l'obtention de solutions solides sur une plage de compositions ne se résumant pas simplement à la stœchiométrie Ni_3Fe . La phase Ni_xFe_y est la seule phase identifiable en plus de Mo_2CT_x pour les échantillons 25/25-NiFe@ Mo_2CT_x et 33/17-NiFe@ Mo_2CT_x .

L'échantillon 17/33-NiFe@Mo₂CT_x présente quant à lui la phase Mo₂CT_x, la phase Ni_xFe_y et la signature cristallographique de la phase Fe₃O₄. Pour cet échantillon, la solubilité du fer dans le nickel est dépassée et le fer supplémentaire cristallise dans la maille cubique du Fe₃O₄. Il n'est pas exclu que la phase Fe₃O₄ dans le cas de cet échantillon contienne une certaine fraction de Ni. En tout état de cause, l'analyse par diffraction de rayons X ne permet pas de résoudre ce dernier point. L'examen des phases formées en présence et en l'absence de Mo₂CT_x permet d'affirmer que ce dernier affecte le mécanisme de formation des cristallites et par voie de conséquence la nature chimique du produit synthétisé.

Pour les matériaux non supportés, quelle que soit la phase considérée, les pics de diffraction sont fins, ce qui montre que les cristallites présentent des domaines de cohérence relativement larges. La taille des cristallites a été estimée, en utilisant la formule de Scherrer [322]. Elle est d'environ 34 nm et 17 nm pour les nanocristallites de Fe₃O₄ et de Ni respectivement présentes au sein des échantillons nommés Fe et Ni. Pour tous les composites, les pics de diffraction présentent une largeur à mi-hauteur plus élevée, ce qui implique que les cristallites formées sont plus petites et moins bien cristallisées que pour les matériaux non supportés. La taille des cristallites de Ni (échantillon Ni@Mo₂CT_x) et de Fe₃O₄ (échantillon Fe@Mo₂CT_x) supportées est en effet respectivement de 12 nm et 27 nm. Pour les échantillons 25/25-NiFe@Mo₂CT_x, 33/17-NiFe@Mo₂CT_x et 17/33-NiFe@Mo₂CT_x, la taille des nanocristallites Ni_xFe_y est relativement faible (respectivement de 10 nm, 10 nm et 15 nm). Le processus de nucléation est énergétiquement favorisé par la présence du MXène. Cela permet probablement de multiplier le nombre de sites de nucléation permettant ainsi la formation de cristallites plus petites et favorisant un degré de dispersion élevé pour la phase active Ni_xFe_y. Néanmoins, il est à noter que la taille des cristallites Ni_xFe_y est plus élevée de 30% pour l'échantillon 17/33-NiFe@Mo₂CT_x, ce qui reste difficile à expliquer.

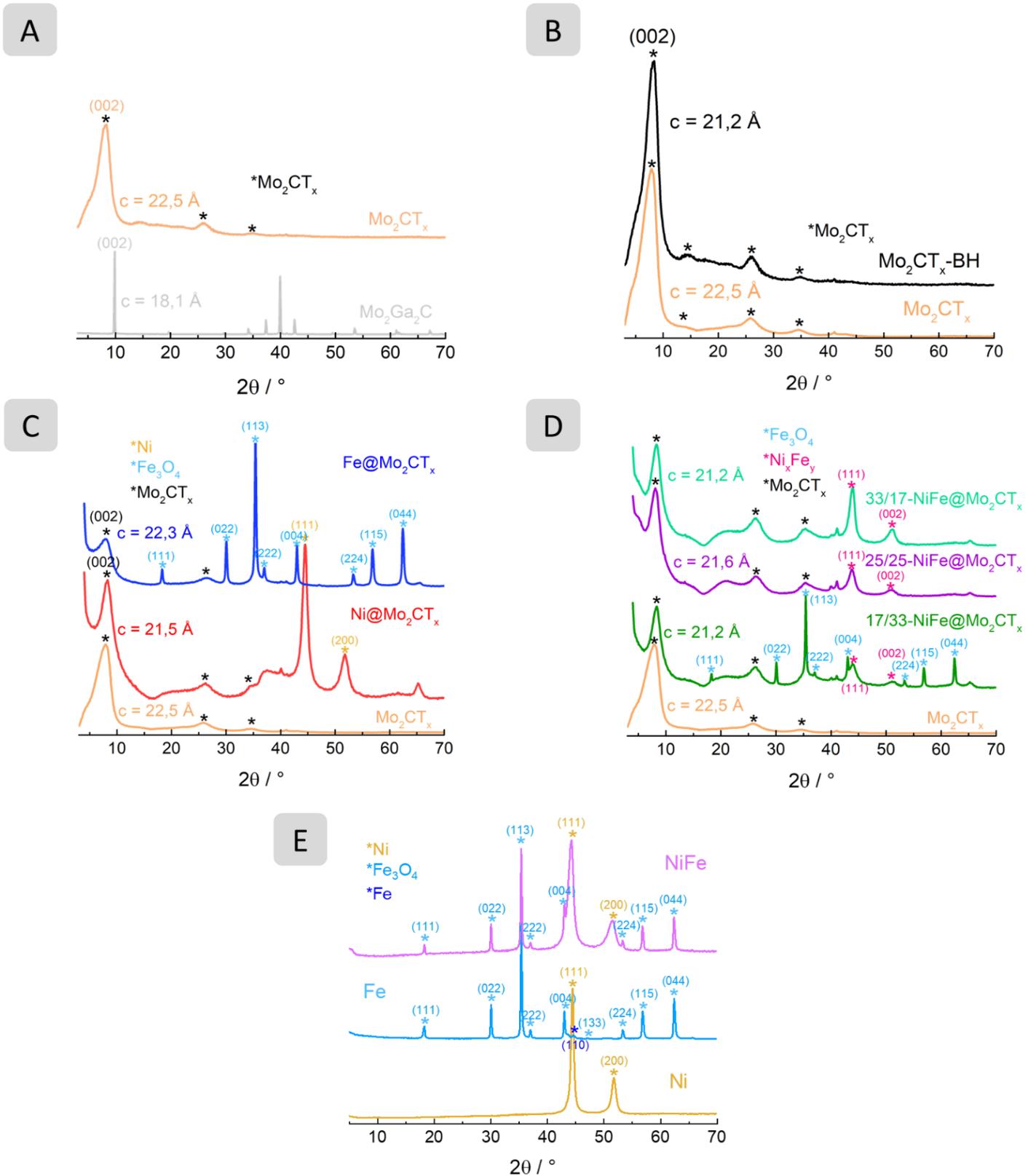


Figure.VI. 1 : Diffractogrammes des différents échantillons Mo_2CT_x et $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ (A), Mo_2CT_x et $\text{Mo}_2\text{CT}_x\text{-BH}$ (B) $\text{Fe@Mo}_2\text{CT}_x$, $\text{Ni@Mo}_2\text{CT}_x$ et Mo_2CT_x (C), 33/17-NiFe@ Mo_2CT_x , 25/25-NiFe@ Mo_2CT_x , 17/33-NiFe@ Mo_2CT_x et Mo_2CT_x (D) et NiFe, Fe et Ni (E).

ii. Morphologie et composition chimique

Les clichés MEB de la phase $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ (phase précurseur de Mo_2CT_x), de Mo_2CT_x et de $25/25\text{-NiFe@Mo}_2\text{CT}_x$ sont présentés sur la Figure.VI. 2. La phase $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ présente une morphologie de type « tuiles » avec une taille de particules variant de 1 à 10 micromètres [10, 72]. Les clichés enregistrés avec l'échantillon Mo_2CT_x montrent des morphologies de type « film » qui sont constitués d'empilements de feuillets possédant une surface relativement lisse. Ceci indique que les feuillets de MXène étaient délamérés en solution avant de se ré-empiler lors de la filtration [72, 323].

Concernant le composite $25/25\text{-NiFe@Mo}_2\text{CT}_x$, le MXène semble être entourée d'une matrice poreuse relativement tortueuse constituée de nanocristallites de Ni_xFe_y agrégées. Les cristallites semblent être interconnectées de manière aléatoire et sont déposées à la fois sur la surface et sur le bord des feuillets. Le recouvrement des feuillets ne semble pas être total.

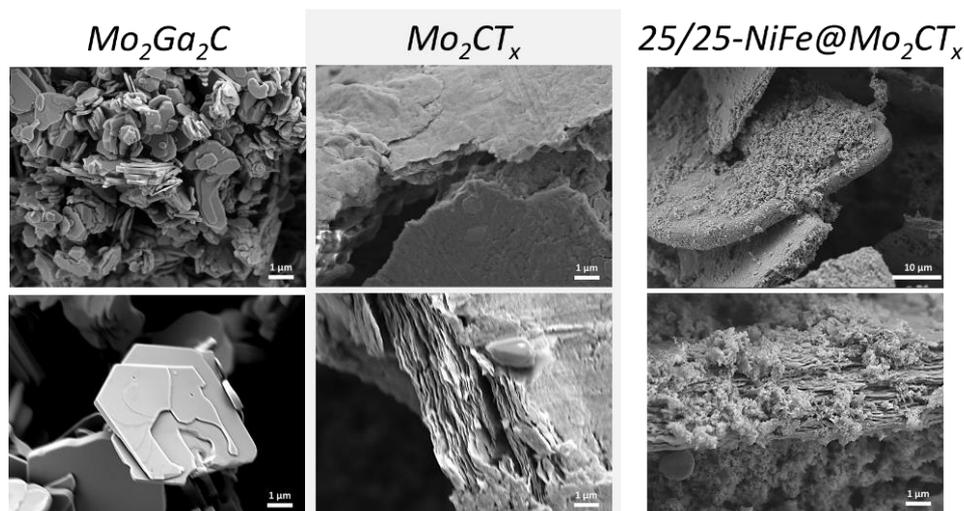
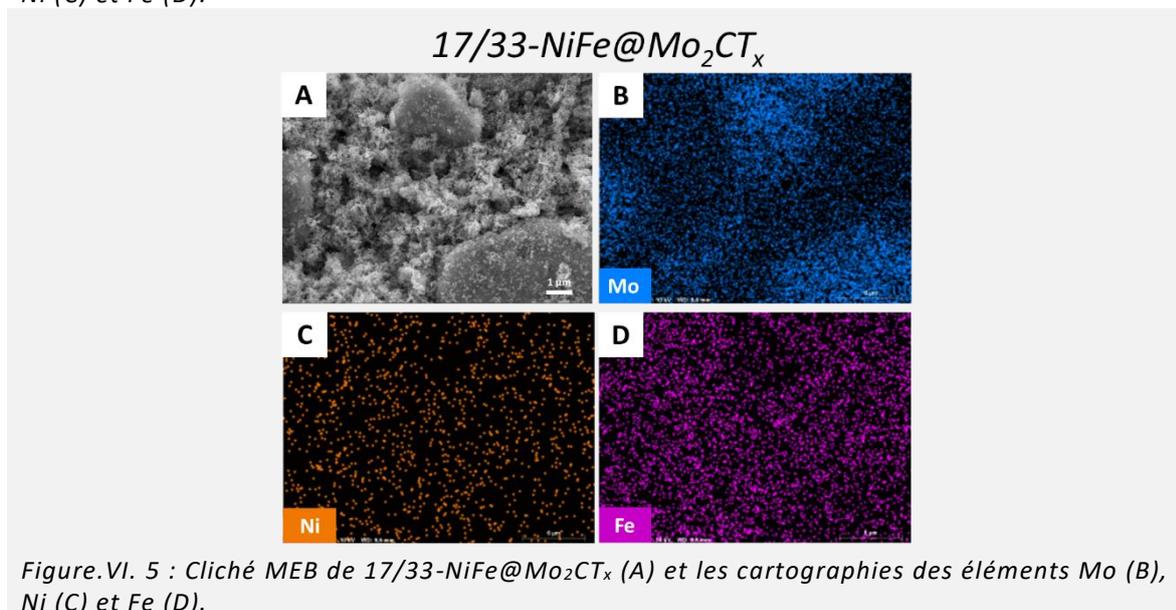
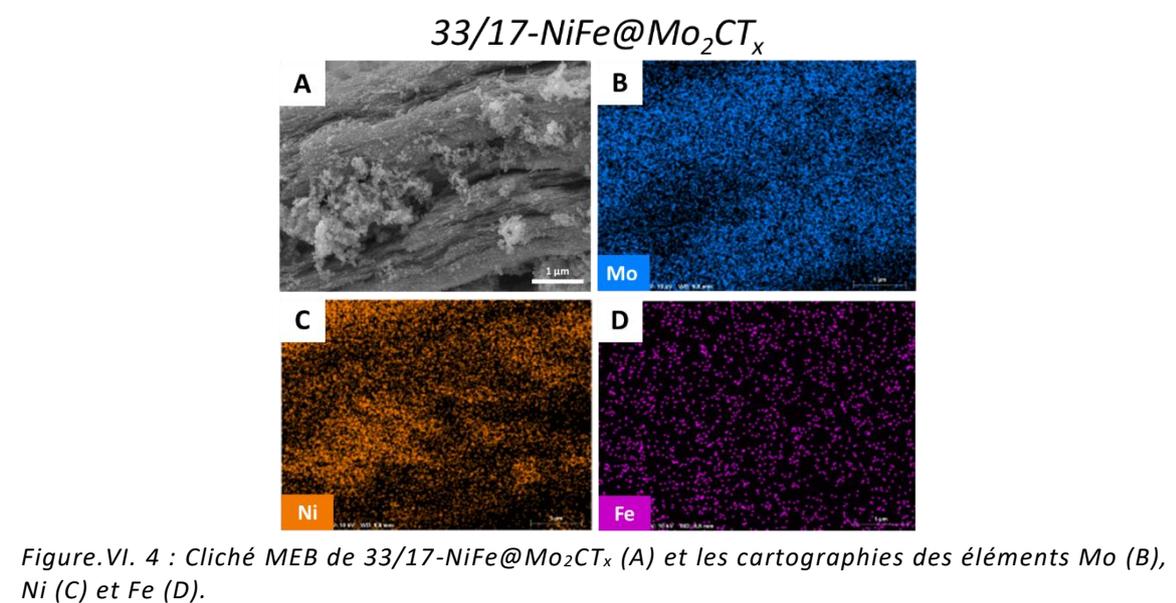
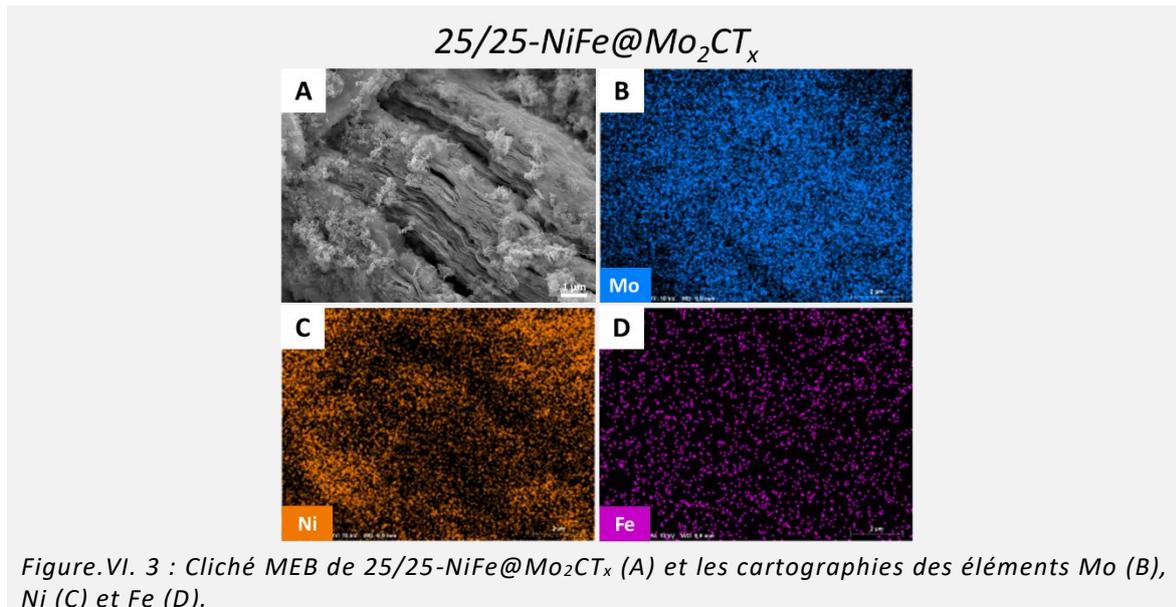


Figure.VI. 2 : Clichés MEB des différents échantillons.

Pour obtenir plus d'informations sur la distribution spatiale des différents éléments, une analyse permettant l'obtention de cartographies élémentaires à grande échelle a été réalisée dans la zone définie par l'image à fort grossissement présentée sur la Figure.VI. 3A. Les régions spectrales associées aux éléments Mo, Ni et Fe ont été spécifiquement analysées. D'après les Figure.VI. 3C-D, une répartition spatiale plus ou moins homogène des éléments Ni et Fe peut être observée et la correspondance des cartographies présentant la distribution spatiale de Mo, Ni et Fe montre que les cristallites sont distribuées sur la surface du MXène. La morphologie et l'homogénéité des matériaux composites présentant d'autres rapports Ni/Fe sont assez similaires (cf. Figure.VI. 4 et Figure.VI. 5).



Afin de déterminer la composition chimique des différents échantillons étudiés, des dosages ICP-OES ont été réalisés. Seuls les éléments Mo, Ni et Fe ont été dosés. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau.VI. 2. Pour obtenir le pourcentage de MXène pour les échantillons supportés, une masse molaire théorique est utilisée en prenant comme formule chimique du MXène $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$. Le pourcentage de MXène est en dessous des 50% visés ce qui est dû à une incertitude importante sur la masse molaire du MXène. En effet, cette formule ne prend pas en compte les molécules organiques ni les molécules d'eau insérées entre les feuillets de MXène. Par exemple, l'échantillon $\text{Mo}_2\text{CT}_x\text{-BH}$ présente un écart de 20% par rapport à ce qui est attendu ce qui confirme cette incertitude sur la masse molaire théorique choisie. De plus, lors de la synthèse de certains échantillons, la teneur en oxygène augmente fortement ce qui implique une autre erreur sur l'exploitation des résultats ICP-OES. Pour les échantillons qui présentent à la fois du nickel et du fer, les pourcentages obtenus ne sont pas égaux à ceux visés. En effet, le pourcentage de nickel est supérieur à celui visé dans les échantillons et inversement pour le pourcentage du fer ce qui indique une perte de fer au cours de la synthèse sûrement lors des différents lavages. Les ratios Ni/Fe en sont donc impactés et ont des valeurs supérieures à celles attendues.

Tableau.VI. 2 : Récapitulatif des résultats du dosage ICP-OES des différents échantillons.

Échantillon	Pourcentage massique (%)				Rapport Ni/Fe attendu	Rapport Ni/Fe obtenu
	Mo	Ni	Fe	$\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$		
Ni	-	91,60	-	-	-	-
NiFe	-	55,40	29,50	-	1,00	1,88
Fe	-	-	78,60	-	-	-
Ni@Mo₂CT_x	21,40	59,20	-	26,53	-	-
Fe@Mo₂CT_x	15,10	-	52,30	18,72	-	-
33/17-NiFe@Mo₂CT_x	29,70	38,00	9,00	36,82	1,99	4,22
25/25-NiFe@Mo₂CT_x	33,80	29,90	10,70	41,90	1,00	2,79
17/33-NiFe@Mo₂CT_x	21,30	20,40	32,30	26,41	0,50	0,63
Mo₂CT_x-BH	63,60	-	-	78,85	-	-

Néanmoins, en traçant l'évolution du pourcentage obtenu en fer en fonction du pourcentage nominal (cf. Figure.VI. 6), une pseudo tendance linéaire est observée. Il est important de noter que pour obtenir plus de points sur cette courbe, deux synthèses supplémentaires ont été effectuées avec un ratio nominal de Fe et de Ni de 50/50 mais une teneur massique en MXène de 80% et 20%. Ces échantillons n'ont pas été étudiés par la suite.

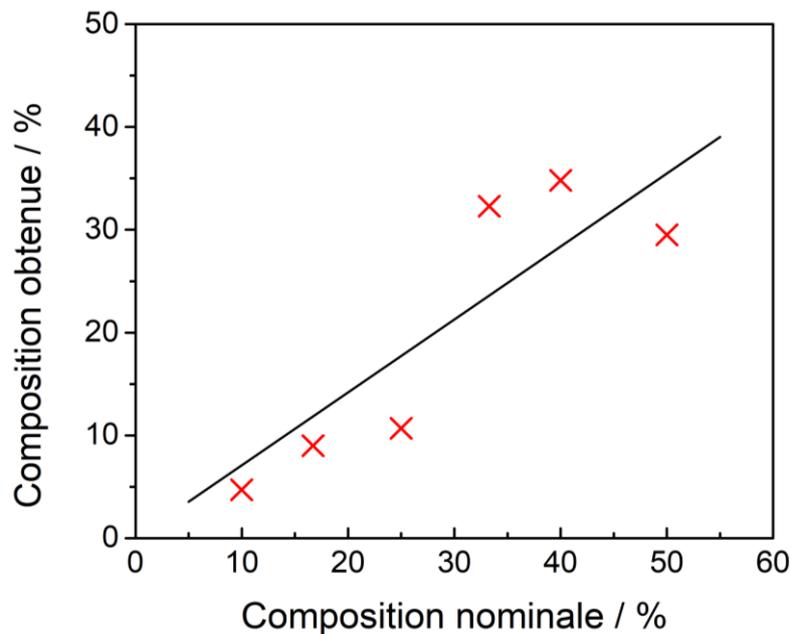


Figure.VI. 6 : Compositions obtenues par ICP-OES en fonction des compositions nominales en fer. Une courbe de tendance a été tracée.

En conclusion bien qu'une perte en fer soit observée au cours de la synthèse des matériaux contenant à la fois Fe et Ni, une prédiction de la quantité de fer obtenue est possible connaissant la quantité de sel de fer introduite au début de la synthèse.

iii. Étude par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été employée afin d'étudier l'évolution de l'état d'oxydation du MXène Mo_2CT_x suite au dépôt de la phase active mais aussi dans le but d'obtenir une information sur l'impact du milieu de synthèse sur la structure du MXène. Cette dernière information peut être extraite de la signature vibrationnelle des différents échantillons. À titre d'exemple et par souci de simplification, seuls les résultats obtenus avec le matériau 25/25-NiFe@ Mo_2CT_x sont présentés. Les spectres Raman enregistrés dans la gamme spectrale de 85 cm^{-1} à 830 cm^{-1} avec les poudres $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$, Mo_2CT_x , $\text{Mo}_2\text{CT}_x\text{-BH}$ et 25/25-NiFe@ Mo_2CT_x sont présentés sur la Figure.VI. 7.

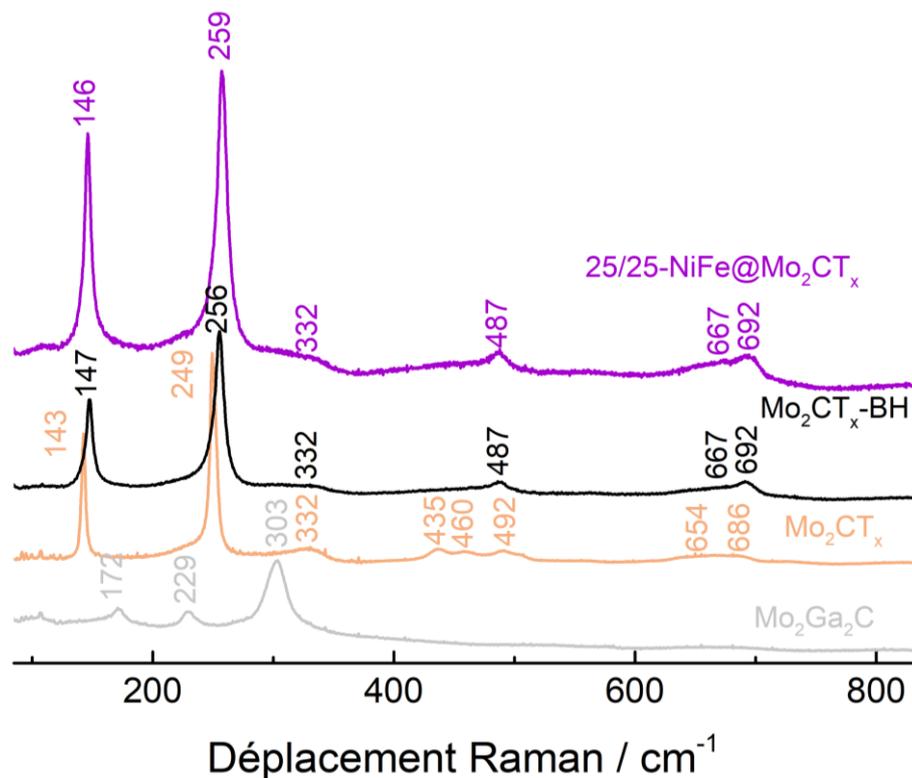


Figure.VI. 7 : Spectres Raman enregistrés avec les différents matériaux.

Les spectres Raman de $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ et Mo_2CT_x ne seront pas discutés de nouveau ici puisqu'ils l'ont été dans le Chapitre IV partie II.e. Tout d'abord, une différence entre les signatures vibrationnelles des échantillons Mo_2CT_x et $\text{Mo}_2\text{CT}_x\text{-BH}$ est observée. En effet dans la région spectrale permettant de visualiser les modes de vibration associés aux groupements terminaux (-O et -OH) située entre 400 cm^{-1} et 500 cm^{-1} , après traitement solvothermal en présence d'éthylène glycol, les bandes centrées à 435 cm^{-1} et 460 cm^{-1} semblent fortement atténuées. Cette caractéristique est aussi observée sur le spectre enregistré avec le composite $25/25\text{-NiFe@Mo}_2\text{CT}_x$. Il est dans cette région difficile de discriminer les modes de vibration associés aux groupements -OH de ceux associés aux groupements -O.

Néanmoins, l'observation réalisée montre que le traitement solvothermal appliqué affecte probablement la nature des groupements terminaux liés de façon covalente à la surface de la couche d'atomes de Mo. Par ailleurs, les modes impliquant le mouvement des atomes de Mo apparaissent clairement décalés vers les hautes valeurs de déplacement Raman et élargis, ce qui implique la présence probable d'une contrainte de compression. Cet effet de déformation est évidemment associé à une modification des positions des atomes ainsi que des distances entre eux. Le même effet est observé sur le spectre enregistré avec la poudre $25/25\text{-NiFe@Mo}_2\text{CT}_x$.

Le spectre Raman enregistré avec la poudre 25/25-NiFe@Mo₂CT_x présente des caractéristiques similaires à celles de la poudre Mo₂CT_x-BH, ce qui prouve que dans cette région spectrale, seuls les modes actifs Raman du MXène peuvent être identifiés. Aucun pic qui pourrait être attribué à l'oxyde de molybdène formé lors de l'oxydation du MXène ne peut être observé, montrant clairement que la surface du MXène est préservée de l'oxydation pendant la nucléation et la croissance des cristallites de Ni_xFe_y, en accord avec l'analyse réalisée par diffraction de rayons X.

II. Comportement électrochimique des composites et activité vis-à-vis de l'OER en milieu alcalin

a. Étude de la signature électrochimique des composites par voltammétrie cyclique

Le comportement électrochimique des différents matériaux a été étudié en milieu alcalin (KOH 1 mol.L⁻¹) à l'aide de la voltammétrie cyclique.

Le premier cycle voltammétrique réalisé entre 0,10 et 1,55 V vs. ERH est présenté sur la Figure.VI. 8A. Pour tous les matériaux composites, un pic d'oxydation irréversible est observé. Comme il n'y a pas d'espèce redox dans l'électrolyte, ce phénomène peut être attribué à l'oxydation de la surface catalytique.

La position de ce pic varie entre 0,75 V vs. ERH et 1,00 V vs. ERH et se décale vers les hauts potentiels lorsque la surface de Mo₂CT_x est recouverte par la phase active, impliquant une stabilisation du MXène vis-à-vis de l'oxydation [324][325]. Dans le cas de l'échantillon Fe@Mo₂CT_x, ce décalage est modéré ce qui indique la faible stabilisation du MXène par la phase Fe₃O₄. Cette surface semble bien mieux stabilisée lorsque la phase active comprend l'élément Ni. En effet dans ce cas, le pic d'oxydation irréversible est décalé entre 0,9 V vs. ERH et 1,0 V vs. ERH. Par ailleurs, la coulométrie du pic d'oxydation semble bien plus faible lorsque la phase active est constituée de Ni. Un tel phénomène pourrait être attribué à une diminution de la fraction de la surface de Mo₂CT_x exposée à l'électrolyte.

Il est donc possible que les phases actives comprenant du Ni permettent un meilleur recouvrement de la surface du MXène. Enfin, pour ces échantillons contenant l'élément Ni, l'isolement et l'éloignement des îlots de MXène exposés à l'électrolyte pourrait conduire à l'effet de stabilisation observé.

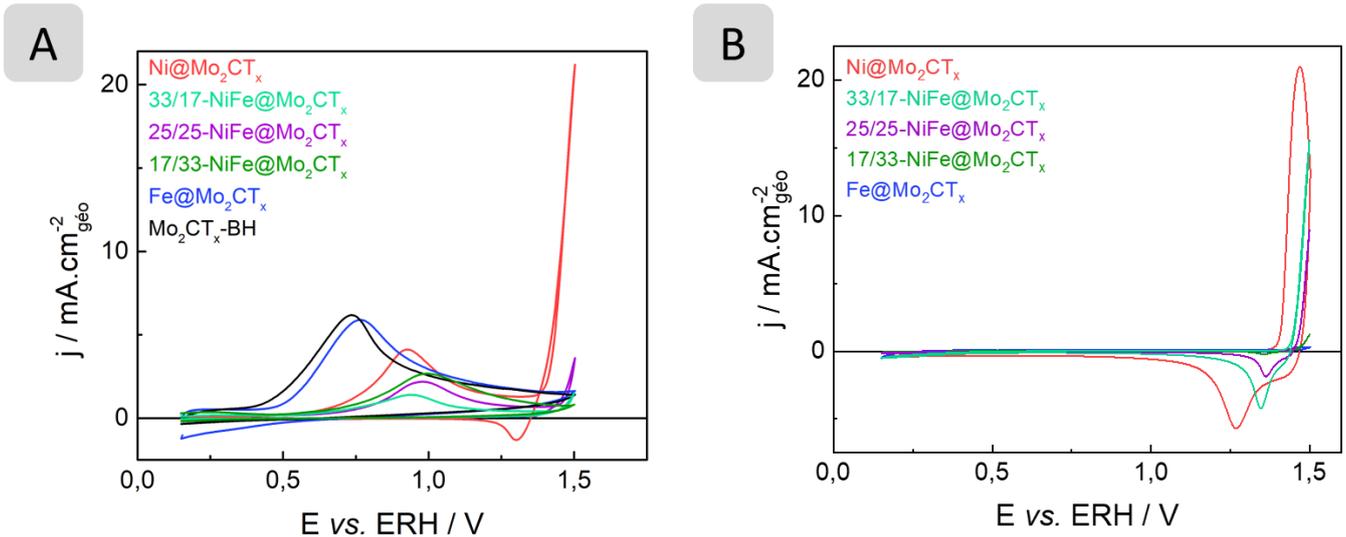


Figure.VI. 8 : Premier cycle voltammétrique enregistré avec les différents échantillons (A) et 100^{ème} cycle (B). Ces analyses sont réalisées dans un milieu KOH 1 mol.L⁻¹ saturé en N₂ et avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de 50 mV.s⁻¹.

Le processus d'oxydation irréversible peut être attribué à l'oxydation de Mo₂CT_x. Par analogie avec le comportement électrochimique de Ti₃C₂T_x récemment rapporté [218, 326], le processus d'oxydation est supposé se dérouler selon l'Équation.VI. 4.



Néanmoins, malgré la faible valeur du potentiel redox du couple redox CO/C (0,52 V vs. ERH, donc inférieure au potentiel du pic d'oxydation), l'oxydation du carbone est plutôt cinétiquement lente. Pour cette raison, la formation de carbone amorphe à la place du monoxyde de carbone ne peut être exclue [219].

La présence du pic d'oxydation irréversible une fois de plus indique que la surface du MXène est préservée de l'oxydation pendant le dépôt de la phase active réalisé grâce à la voie polyol. Pour le composite contenant du Ni, une vague d'oxydation peut être observée à des potentiels supérieurs à 1,40 V vs. ERH. Elle correspond à l'oxydation de Ni²⁺ en Ni³⁺. La réduction de Ni³⁺ en Ni²⁺ se produit lors de la variation négative de potentiel (pic centré à 1,35 V vs. ERH).

Dès le second cycle voltammétrique, le pic d'oxydation irréversible du MXène disparaît indiquant que toute la surface du MXène directement exposée à l'électrolyte a été oxydée au cours du premier cycle. Quel que soit le matériau composite considéré, la signature électrochimique de la phase active n'est stabilisée qu'après plusieurs cycles voltammétriques.

Les voltammogrammes enregistrés au 100^{ème} cycle pour tous les matériaux composites sont présentés dans la Figure.VI. 8B. En accord avec les voltammogrammes reportés avec Fe₃O₄ [327–329], Fe@Mo₂CT_x ne montre aucune activité redox dans la gamme de potentiel considérée. Pour les matériaux composites contenant du Ni, la signature électrochimique du système redox Ni(OH)₂/NiOOH peut être identifiée ; notamment au travers de la présence du pic de réduction localisé entre 1,30 et 1,45 V vs. ERH. Seul le matériau Ni@Mo₂CT_x permet d'identifier à la fois le pic d'oxydation et de réduction (respectivement centrés à 1,46 V vs. ERH et 1,28 V vs. ERH). En effet pour les matériaux composites à base de nickel et de fer, le pic d'oxydation est décalé vers des valeurs de potentiel d'électrode plus élevées et se chevauche avec le courant d'oxydation associé au dégagement d'oxygène, qui lui augmente rapidement. Ce décalage est le signe d'une stabilisation du Ni au degré d'oxydation +II en présence de Fe. Autrement dit, le fer retarde l'oxydation de Ni²⁺ en Ni³⁺. Le pic de réduction quant à lui, est centré à 1,35 V, 1,36 V et 1,35 V vs. ERH respectivement pour les échantillons 17/33-NiFe@Mo₂CT_x, 25/25-NiFe@Mo₂CT_x et 33/17-NiFe@ Mo₂CT_x, c'est-à-dire environ 100 mV plus haut que pour Ni@Mo₂CT_x. Ceci confirme la stabilisation de Ni²⁺ grâce à l'insertion de fer, en accord avec les études déjà rapportées [308]. Cela renforce également le pouvoir oxydant des espèces de nickel formées à des potentiels d'électrode plus élevés (c'est-à-dire à des potentiels de dégagement d'oxygène) et pourrait justifier d'une activité plus élevée vis-à-vis de l'OER. Enfin, la coulométrie du pic de réduction diminue lorsque la quantité de fer dans la composition du catalyseur augmente, ce qui témoigne que le nombre d'atomes de Ni en surface diminue pour les catalyseurs à haute teneur en fer.

b. Activité des composites vis-à-vis de l'OER en milieu alcalin et étude mécanistique

L'activité vis-à-vis de l'OER des différents catalyseurs a été étudiée en enregistrant des courbes de polarisation entre 1,2 V vs. ERH à 1,8 V vs. ERH dans un milieu électrolytique alcalin (KOH 1 mol.L⁻¹). Toutes les courbes de polarisation normalisées par la surface géométrique de l'électrode de travail sont présentées dans la Figure.VI. 9A.

Le MXène Mo₂CT_x est le moins actif de tous les matériaux. En effet, un potentiel d'électrode de 1,74 V vs. ERH est nécessaire pour atteindre une densité de courant de 10 mA.cm⁻²_{géo}. Pour atteindre cette même densité de courant, un potentiel d'électrode abaissé de 70 mV est requis avec l'échantillon Mo₂CT_x-BH. Ce phénomène est probablement associé au changement de chimie de surface discuté lors de l'étude par spectroscopie Raman.

Il est possible d'observer que les composites Ni@Mo₂CT_x et Fe@Mo₂CT_x sont plus actifs que leurs équivalents non supportés. Le potentiel d'électrode requis pour atteindre une densité de courant de 10 mA.cm⁻²_{géo} est en effet respectivement de 1,56 V vs. ERH et de 1,65 V vs. ERH pour Ni@Mo₂CT_x et Fe@Mo₂CT_x alors qu'il est respectivement de 1,58 V vs. ERH et de 1,71 V vs. ERH pour les catalyseurs Ni et Fe. L'effet promoteur du support peut avoir des origines différentes. Comme mentionné précédemment, pour ces différents échantillons, la nature des phases cristallographiques formées est similaire et ne peut être la raison des différences observées. Cependant, la présence du support a montré que la taille moyenne des cristallites est plus faible pour les matériaux composites ce qui permet de supposer que la surface électroactive des matériaux supportés est plus élevée. En se basant sur la taille moyenne et en supposant que les cristallites sont sphériques, une augmentation de surface exposée à l'électrolyte pourrait être observée avec les échantillons supportés. Pour une seule cristallite sphérique, cette dernière serait de 50% et de 37% respectivement pour Ni@Mo₂CT_x (en comparaison de Ni) d'une part et pour Fe@Mo₂CT_x (en comparaison de Fe) d'autre part. Cependant entre les échantillons supportés et non supportés, la masse de phase active déposée sur l'électrode est différente, ce qui exclut de pouvoir simplement raisonner sur ce calcul de surface à partir des courbes normalisées par la surface géométrique de l'électrode.

Pour estimer l'impact de la surface sur le résultat, la surface maximale accessible pour les catalyseurs Ni, Ni@Mo₂CT_x, Fe et Fe@Mo₂CT_x a été calculée en supposant que la forme d'équilibre des cristallites est un cuboctaèdre. Bien évidemment cette valeur sera surestimée. D'une part, les contacts cristallite/cristallite limitent la surface réellement accessible. D'autre part, cette valeur sera probablement encore plus surestimée pour les catalyseurs supportés en raison de la présence des contacts cristallite/support et de la possibilité qu'une fraction de la phase active soit localisée dans les espacements interfoliaires du MXène et potentiellement inaccessible à l'électrolyte. Le calcul a été réalisé à l'aide de l'Équation.VI. 5 en accord avec la référence [330]. Les résultats sont présentés dans le Tableau.VI. 3. Les pourcentages massiques en oxydes sont recalculés d'après les pourcentages massiques en métal en supposant une stœchiométrie idéale pour Fe₃O₄.

$$S = \frac{6 \times (3 + \sqrt{3}) \times m}{5 \times \bar{d} \times \rho}$$

Avec :

- m : masse de phase active (Ni ou Fe₃O₄)
- \bar{d} : taille moyenne des cristallites estimée par diffraction de rayons X
- ρ : masse volumique de la phase active (8,91 g.cm⁻³ pour Ni et 5,17 g.cm⁻³ pour Fe₃O₄)

Équation.VI. 5

Tableau.VI. 3 : Surfaces actives maximales pour les matériaux Ni, Ni@Mo₂CT_x, Fe et Fe@Mo₂CT_x.

Échantillon	Taille moyenne des cristallites (nm)	Pourcentage massique (%)		Surface spécifique maximale accessible (m ² .g ⁻¹)	Surface maximale accessible sur l'électrode de travail (cm ²)
		en métal	en oxyde		
Ni	17	91,6	-	37	23
Ni@Mo ₂ CT _x	12	59,2	-	53	22
Fe	34	78,6	85,4	32	17
Fe@Mo ₂ CT _x	27	52,3	56,5	41	15

D'après les résultats présentés dans le Tableau.VI. 3, il est difficile d'attribuer les écarts de performances observés pour les échantillons Ni, Ni@Mo₂CT_x, Fe et Fe@Mo₂CT_x uniquement à un effet de surface active, les surfaces maximales accessibles étant similaires pour Ni et Ni@Mo₂CT_x d'une part et Fe et Fe@Mo₂CT_x d'autre part. Par ailleurs, même si l'oxydation irréversible de la surface du MXène exposée à l'électrolyte se produit, il est supposé que le contact MXène/phase active est préservé de l'oxydation, favorisant ainsi le transfert de charge et donc l'augmentation d'activité catalytique vis-à-vis de l'OER pour les matériaux supportés.

Ainsi, les différences de performance observée entre Ni et Ni@Mo₂CT_x d'une part et Fe et Fe@Mo₂CT_x d'autre part semblent également liées à une amélioration du processus de transfert de charge entre le MXène et la phase active. Il en est probablement de même pour les matériaux composites comprenant à la fois Ni et Fe (échantillons 25/25-NiFe@Mo₂CT_x, 17/33-NiFe@Mo₂CT_x et 33/17-NiFe@Mo₂CT_x). Dans le cas où la phase active est constituée à la fois de Ni et Fe, comparer la surface maximale accessible déterminée avec les composites et les matériaux non supportés n'apporterait que peu d'information quant à un potentiel effet de surface. En effet, il a été montré que la présence du MXène support permet de modifier la nature chimique de la phase obtenue en fin de synthèse. Ainsi les surfaces comparées ne seraient pas de même nature chimique et il n'y a aucune raison que l'activité par cm² de surface soit la même pour des phases de nature différente.

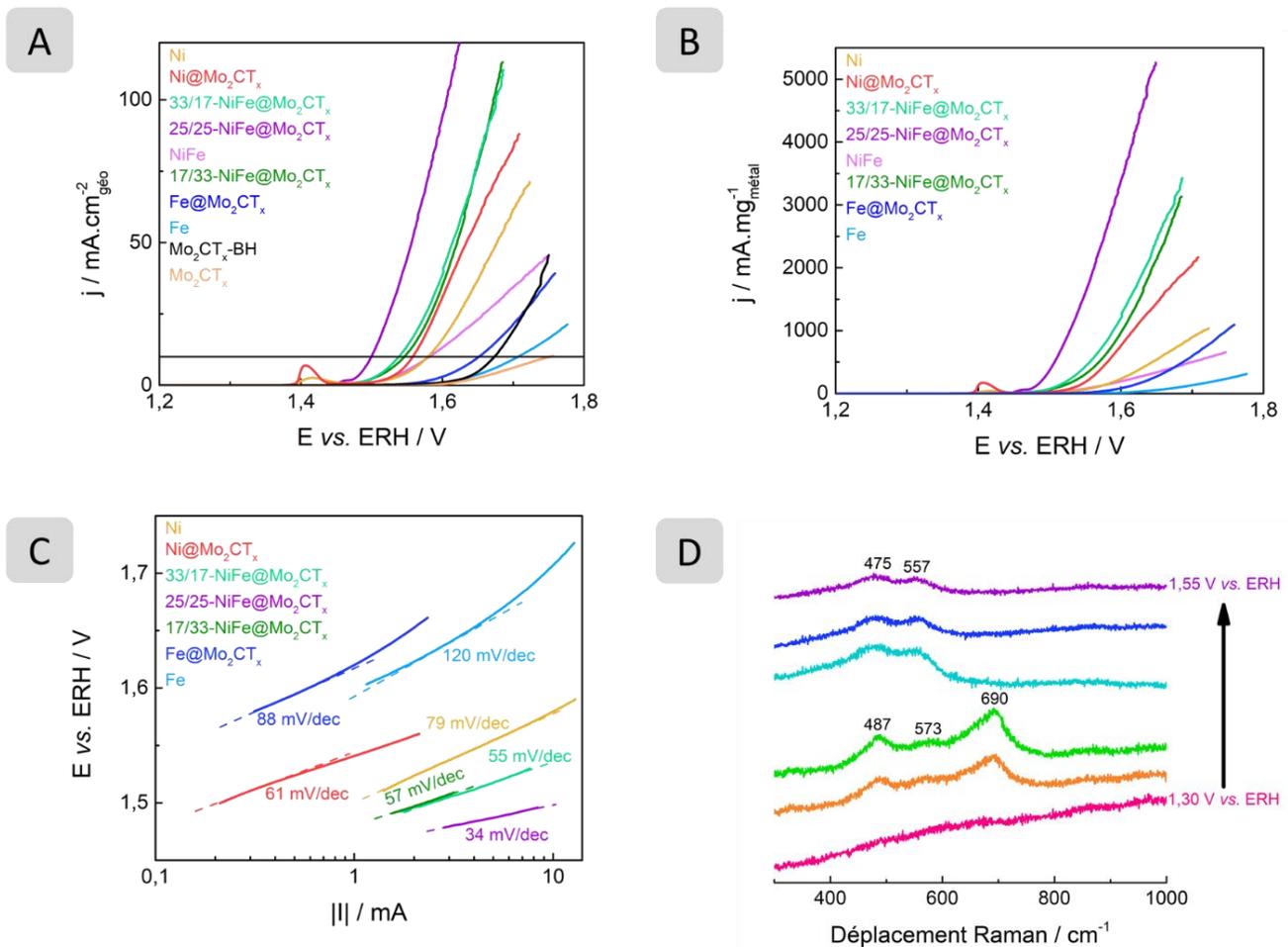


Figure.VI. 9 : Courbes de polarisation enregistrées et corrigées par la chute ohmique avec les différents matériaux normalisés par la surface géométrique (A) et par la masse de métal déposée (B). Ces analyses sont réalisées en milieu KOH 1 mol.L⁻¹ saturé en N₂ et avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de 5 mV.s⁻¹ et une vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant de 1 600 rpm. Pentas de Tafel extraites des courbes de polarisation de la Figure.VI. 9A pour les différents échantillons (C). Spectres Raman in situ de 25/25-NiFe@Mo₂CT_x sous différents potentiels d'électrode variant de 1,30 V vs. ERH à 1,55 V vs. ERH (D).

L'activité électrocatalytique des composites à base de Ni et de Fe est supérieure à celle des catalyseurs Fe@Mo₂CT_x et Ni@Mo₂CT_x et dépend fortement de la teneur en fer, suivant une tendance non linéaire. Le catalyseur le plus efficace est le matériau 25/25-NiFe@Mo₂CT_x contenant 10,7% de Fe et 29,9% de Ni, avec un potentiel d'électrode de seulement 1,50 V vs. ERH pour atteindre une densité de courant de 10 mA.cm⁻²_{géo}. Ce résultat est sûrement le fruit d'un effet de synergie existant entre les centres actifs de Ni et de Fe, en accord avec les études déjà rapportées [300, 301, 308, 331–334]. Ce catalyseur est par ailleurs l'un des matériaux à base de Ni et Fe les plus efficaces rapportés à ce jour, comme le confirme le Tableau.VI. 4 qui compare la performance obtenue ici avec celles reportées dans la littérature. Les matériaux issus de la littérature ont été séparés en deux catégories selon le support catalytique soit carbone vitreux soit un support poreux tels que la mousse de nickel (NF, de l'anglais « nickel foam ») ou la mousse de carbone (CF, de l'anglais « carbon foam »). Le choix de ce support a un impact considérable sur les activités électrochimiques. Tous ces matériaux sont difficilement comparables puisque de nombreux paramètres ne sont pas similaires tels que la charge catalytique, le support catalytique, le milieu électrolytique et les électrodes composant la cellule électrochimique. Néanmoins, le matériau 25/25-NiFe@Mo₂CT_x reste comparable à ceux répertoriés.

Tableau.VI. 4 : Tableau des performances des matériaux à base de nickel et de fer issus de la littérature.

Support	Catalyseur	$E_{@10\text{mA.cm}^{-2}\text{géo}}$ (V vs. ERH)	Pente de Tafel (mV/dec)	Charge catalytique (mg.cm ⁻² _{géo})	Électrolyte	Référence
Carbone vitreux	25/25-NiFe@Mo ₂ CT _x	1,50	34,0	0,35	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	dans ce travail
	FeNi-LDH/Ti ₃ C ₂ T _x	1,53	43,0	0,20	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[149]
	NiFeP/Ti ₃ C ₂ T _x	1,52	35,0	0,25	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[222]
	NiFe ₂ O ₄ /Ti ₃ C ₂ T _x	1,50	73,6	1,25	0,5 mol.L ⁻¹ KOH	[223]
	NiFe/Ti ₃ C ₂ T _x	1,50	-	0,36	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[224]
	H ₂ PO ₂ ⁻ /FeNi-LDH-V ₂ CT _x	1,48	46,5	0,35	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[226]
	Ni _{0,7} Fe _{0,3} PS ₃ @Ti ₃ C ₂	1,51	36,5	0,25	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[187]
	NiFe/Nb ₂ C/rGO	1,47	84,6	0,50	6,0 mol.L ⁻¹ KOH et 0,2 mol.L ⁻¹ Zn(Ac) ₂	[229]
	FeNi-rGO LDH	1,42	39,0	0,25	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[335]
FeNi-GO LDH	1,44	40,0	0,25	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[335]	
Poreux	NiFe-LDH/Ti ₃ C ₂ T _x /NF	1,43	64,2	-	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[225]
	FeNi@Mo ₂ TiC ₂ T _x @NF	1,42	42,8	-	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[183]
	S-NiFe ₂ O ₄ @Ti ₃ C ₂ @NF	1,45	46,8	-	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[227]
	FeNi-Mo ₂ C/CF	1,46	45,3	0,35	1,0 mol.L ⁻¹ KOH	[228]

De façon inattendue, les activités vis-à-vis de l'OER de 75/25-NiFe@Mo₂CT_x (composé uniquement de nanocristallites de Ni₃Fe) et de 17/33-NiFe@Mo₂CT_x (composé d'un mélange de cristallites de Ni₃Fe et de Fe₃O₄ contenant possiblement une certaine fraction de Ni) sont assez similaires, atteignant une densité de courant de 10 mA.cm⁻²_{géo} à 1,53 V vs. ERH et 1,54 V vs. ERH, respectivement.

Les courbes de polarisation ont également été normalisées par la masse de métal déposée (cf. Figure.VI. 9B). Cette normalisation permet de mieux montrer l'activité exceptionnelle de l'échantillon 25/25-NiFe@Mo₂CT_x. En effet, ce matériau présente la plus faible masse de métal déposée et possède la meilleure activité vis-à-vis de l'OER, montrant que le site actif associé est particulièrement efficace.

Pour mieux comprendre l'activité OER de ces composites, la cinétique du processus OER à la surface des différentes phases actives a été étudiée en calculant la valeur de la pente de Tafel à partir de la relation linéaire existant entre la densité de courant à l'état stationnaire et le potentiel d'électrode appliqué. Les pentes de Tafel dans la région des faibles surtensions sont présentées sur la Figure.VI. 9C. Dans le cas des échantillons nommés Ni et Fe, la valeur de la pente de Tafel diminue lorsque le MXène est présent, ce qui signifie que la cinétique de l'étape limitante est améliorée par la présence du support (amélioration probable de la cinétique de transfert de charge). Pour les échantillons Fe et Fe@Mo₂CT_x, les valeurs des pentes de Tafel obtenues montrent que l'étape limitante est la première étape de transfert d'électrons [302]. La plus grande activité des catalyseurs à base de Ni observée dans la Figure.VI. 9C est confirmée par la diminution de la valeur de la pente de Tafel obtenue. Ces pentes sont respectivement de 78 mV/dec et 61 mV/dec avec les échantillons de Ni et de Ni@Mo₂CT_x. Dans ce cas, l'étape limitante est probablement la seconde étape du processus, il s'agit d'une étape chimique (S-OH + HO⁻ → SO⁻ + H₂O ; avec S : site catalytique) [302].

L'utilisation de catalyseurs à base de Ni et de Fe supportés par Mo₂CT_x permet de diminuer considérablement la valeur de la pente de Tafel, montrant ainsi une forte amélioration de l'activité catalytique. Elle est de 57 mV/dec pour l'échantillon 17/33-NiFe@Mo₂CT_x et diminue jusqu'à 34 mV/dec pour l'échantillon 25/25-NiFe@Mo₂CT_x. L'étape cinétiquement limitante devient alors la recombinaison des -O adsorbés à la surface du catalyseur [302, 336].

Pour l'échantillon 25/25-NiFe@Mo₂CT_x, il peut donc être conclu que la structure de la surface et l'arrangement particulier des atomes de Ni et de Fe favorisent la formation de la liaison O₂.

Pour étudier plus en détail la nature de la phase active formée aux potentiels requis pour réaliser la réaction OER, des spectres Raman ont été enregistrés avec l'échantillon 25/25-NiFe@Mo₂CT_x à différents potentiels d'électrode (1,30 V, 1,35 V, 1,40 V, 1,45 V, 1,50 V, 1,55 V vs. ERH) dans la fenêtre spectrale 300 cm⁻¹ à 1000 cm⁻¹. Les résultats sont présentés dans la Figure.VI. 9D.

Aucune caractéristique vibrationnelle évidente ne peut être observée sur le spectre enregistré à 1,30 V vs. ERH, c'est-à-dire à un potentiel supérieur à celui de l'oxydation irréversible du Mo₂CT_x. De manière surprenante, la signature de l'oxyde de molybdène ne peut être identifiée. Ceci pourrait être expliqué par la formation en très faible quantité d'une structure très faiblement cristalline. En appliquant un potentiel d'électrode de 1,35 V vs. ERH, trois bandes Raman apparaissent. Elles sont centrées à environ 487 cm⁻¹, 573 cm⁻¹ et 690 cm⁻¹ et peuvent être attribuées aux modes T_{2g} (480 cm⁻¹ et 570 cm⁻¹) et A_{1g} (690 cm⁻¹) de la phase spinelle [234, 337]. Le spectre enregistré à 1,40 V vs. ERH est presque le même, ce qui suggère qu'il n'y a pas eu de changement structural entre 1,35 V vs. ERH et 1,40 V vs. ERH. Lorsque le potentiel de l'électrode augmente à 1,50 V vs. ERH (c'est-à-dire dans la gamme de potentiel dans laquelle la réaction OER a lieu), deux nouvelles bandes apparaissent alors que la signature vibrationnelle de la structure spinelle disparaît. Elles sont centrées à environ 475 cm⁻¹ et 557 cm⁻¹. Ces bandes peuvent être attribuées aux vibrations M-O de l'oxyhydroxyde de Ni contenant potentiellement une fraction de Fe. Si la structure oxyhydroxyde contenait plus de 50% atomique en Fe, l'insertion de Fe engendrerait un décalage de la position des modes Raman par rapport à ce qui est observé avec Ni seul [333]. Ici la faible teneur en fer dans l'échantillon ne permet pas d'observer ce décalage. Il est donc impossible de se prononcer sur l'éventuelle formation d'un oxyhydroxyde mixte par spectroscopie Raman. C'est pourquoi, la phase formée sera notée de la façon suivante : Ni(Fe)OOH, les parenthèses précisant l'incertitude sur la présence de Fe au sein de la structure. Par ailleurs, il est difficile de distinguer la formation de γ -Ni(Fe)OOH ou de β -Ni(Fe)OOH, les deux polymorphes présentant une paire de bandes à des déplacements Raman très proches [333].

Néanmoins en prenant en compte le rapport d'intensité de ces deux bandes [338], il est possible de supposer la formation de β -Ni(Fe)OOH, témoignant que β -Ni(Fe)OOH est probablement la phase active.

III. Stabilité de l'activité catalytique du composite 25/25-NiFe@Mo₂CT_x vis-à-vis de l'OER en milieu alcalin

Dans chaque milieu électrolytique, le suivi chronopotentiométrique a été effectué en appliquant une densité de courant de $10 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ (cf. Figure.VI. 10).

Pour le milieu KOH à 1 mol.L^{-1} , le test de stabilité a duré 24 h et le potentiel d'électrode mesuré est resté stable aux alentours de $1,53 \text{ V vs. ERH}$. En milieu plus concentré (5 mol.L^{-1}), ce potentiel d'électrode est abaissé à $1,48 \text{ V vs. ERH}$ ce qui indique comme attendu que la performance est améliorée lorsque la concentration du milieu augmente. De plus, ce potentiel d'électrode ne présente aucune variation durant le test de stabilité qui a duré 7 jours. Ce matériau présente donc une grande stabilité vis-à-vis de l'OER en milieu alcalin.

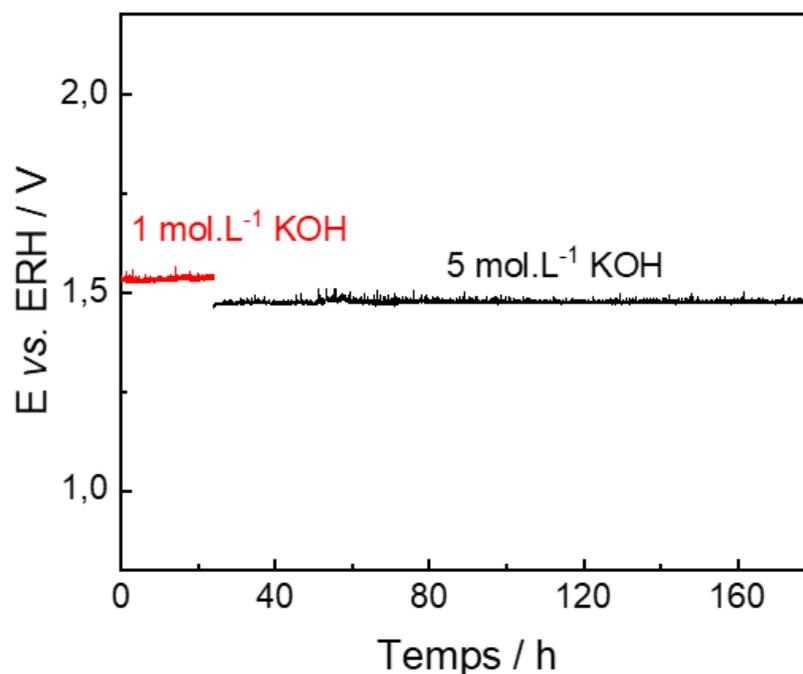


Figure.VI. 10 : Courbes de chronopotentiométrie enregistrées en milieux KOH à 1 mol.L^{-1} (en rouge) et à 5 mol.L^{-1} (en noir) saturés en N_2 à une densité de courant de $10 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$.

Conclusion

L'objectif de cette étude était de développer des composites à base de MXène pour la réaction de dégagement d'oxygène en milieu alcalin. À cette fin, des matériaux composites constitués d'une phase active à base de nickel et/ou de fer supportée sur Mo_2CT_x ont été synthétisés en mettant en œuvre une méthode polyol assistée par voie solvothermale. L'étude réalisée a permis de montrer que :

- L'emploi de la méthode polyol permet de déposer des phases actives sans oxyder le MXène Mo_2CT_x . En effet, aucune des méthodes de caractérisation mises en œuvre n'a démontré la formation d'oxyde de Mo. Ce point est d'intérêt dans le but de promouvoir le transfert de charge entre phase active et support au cours d'un processus électrochimique. Le processus de synthèse est fortement affecté par la présence du support. En effet, ce dernier permet d'une part de minimiser la taille des objets formés et d'autre part de modifier la nature chimique des phases formées. En particulier lorsque des phases actives à base de Ni et Fe sont déposées sur Mo_2CT_x , un alliage bimétallique de type Ni_xFe_y est obtenu ce qui n'est pas le cas lorsque la synthèse est réalisée sans support.
- Les matériaux synthétisés se sont révélés être parmi les plus actifs reportés à ce jour vis-à-vis de l'OER en milieu alcalin. En effet, un potentiel d'électrode aussi faible que 1,50 V vs. ERH a été nécessaire pour atteindre une densité de courant de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$ pour le matériau le plus actif. Cette performance est le fruit d'un effet de synergie entre Ni et Fe au sein d'une phase active, $(\beta\text{-Ni(Fe)OOH})$ qui a été mise en évidence par spectroscopie Raman.
- La stabilité de l'activité catalytique du matériau s'est avérée tout à fait remarquable puisqu'aucune perte d'activité n'a pu être enregistrée durant une semaine de test en milieu $\text{KOH } 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à une densité de courant de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{géo}}$.

Ce travail permet d'envisager de nombreuses perspectives. Il est tout d'abord nécessaire d'effectuer des analyses complémentaires dans le but de mieux comprendre l'activité de la phase Ni_xFe_y . En particulier, des analyses XPS permettant de visualiser la densité électronique sur chaque élément en fonction de la composition du catalyseur pourraient s'avérer fructueuses.

Par ailleurs, l'analyse post mortem de la morphologie des cristallites constituant la phase active serait utile afin de visualiser l'éventuelle formation d'une structure en feuillets (oxyhydroxyde lamellaire) à la surface des cristallites. Enfin, à plus long terme, la stratégie mise en œuvre dans cette étude permet de poser un cadre intéressant pour le développement de catalyseurs à base de MXène pour la réaction de dégagement d'oxygène. En effet, il démontre très bien que l'oxydation irréversible de la surface aux potentiels requis pour l'OER n'est en rien un frein à l'obtention de performances catalytiques intéressantes.

Conclusions générales et
perspectives

Le contexte économique et écologique mondial est une des problématiques majeures et préoccupantes du 21^{ème} siècle. C'est pour cela que le développement de technologies alternatives basées sur des énergies renouvelables pour convertir et stocker de l'énergie est un point clé pour enrayer la pollution mondiale actuelle. En ce sens, l'hydrogène pourrait servir de vecteur énergétique prometteur. Pour cela, il faut le produire avec une haute pureté en le couplant à des sources d'énergies renouvelables telles que l'énergie solaire ou éolienne, en utilisant un procédé tel que l'électrolyse de l'eau. Les systèmes permettant ce procédé se compose généralement d'une partie anodique et d'une partie cathodique qui contiennent des catalyseurs solides. Le développement de ces systèmes vers une économie vertueuse requiert que ces catalyseurs solides présentent des performances électrochimiques élevées et une excellente stabilité sur plusieurs cycles de fonctionnement tout en minimisant l'utilisation d'éléments critiques tels que les métaux nobles.

Dans le cadre de ce travail, l'objectif a été de développer des catalyseurs à base de MXènes. Ces derniers présentent de nombreux avantages, mis en évidence au cours de ces travaux, pour répondre au cahier des charges des matériaux d'électrodes pour un électrolyseur alcalin. Bien qu'ils présentent une activité catalytique modérée, ils constituent des supports de choix pour des espèces actives en raison de leur conductivité électronique et leur surface spécifique élevées. De plus, les groupements terminaux à leur surface peuvent servir de points d'ancrage pour la formation de composite. Enfin, la variété chimique des MXènes permet de moduler les propriétés de surface et donc, les interactions avec une phase active.

Néanmoins, pour utiliser les MXènes dans ce type d'application, il est dans un premier temps nécessaire de bien appréhender leur synthèse et de les caractériser proprement pour pouvoir lier leurs performances catalytiques (seuls ou dans un composite) avec leurs propriétés physico-chimiques.

La première étude qui a été menée dans le cadre de cette thèse a donc consisté à étudier la nature du milieu exfoliant et des conditions de synthèse sur les propriétés de surface du MXène $Ti_3C_2T_x$.

Pour cela, trois milieux exfoliants ont été étudiés : HF, LiF/HCl et FeF₃/HCl, chacun d'eux dans deux conditions opposées dites « douces » et « dures » en ajustant la concentration, la durée ou encore la température. Cette étude a permis de mettre en évidence que les propriétés de surface peuvent être ajustées selon le milieu exfoliant.

Avec le milieu HF et en jouant sur la concentration, il a été mis en évidence que le nombre de groupements terminaux fluorés en surface des feuillets du MXène peut être ajusté. Cette teneur va avoir un impact sur la capacité à insérer des molécules d'eau entre les feuillets ce qui va permettre de jouer sur la balance hydrophile-hydrophobe, paramètre important dans diverses applications telles que le traitement de l'eau ou la catalyse. Cette concentration en HF joue aussi un rôle sur la distribution des groupements terminaux oxygénés (O/OH), indiquant que le contrôle de ce paramètre est requis s'il est privilégié une spéciation par rapport à l'autre.

Le MXène obtenu par le milieu LiF/HCl est un matériau de type argileux ce qui facilite sa mise en forme (film, encre,...) via la formation de solutions colloïdales stables dans l'eau. Il a été constaté que la composition de surface des MXènes synthétisés dans ce milieu quelles que soient les conditions expérimentales (durée, température) est similaire. Néanmoins, des différences majeures sont observées au niveau des propriétés microstructurales. En effet, en conditions dites « douces », des feuillets larges et sans défaut structural sont obtenus ce qui conduit à des capacités spécifiques élevées. *A contrario*, en conditions dites « dures », les feuillets de MXène obtenus sont plus petits avec de nombreux défauts structuraux ce qui permet d'augmenter l'activité des sites catalytiques favorisant ainsi la réaction de dégagement d'hydrogène. Cette différence met d'ailleurs en évidence que la composition de surface n'est pas le seul paramètre qui influence les propriétés électrocatalytiques des MXènes.

En utilisant le milieu FeF₃/HCl, il a été mis en évidence qu'il favorisait la cinétique d'exfoliation de l'aluminium de la phase MAX Ti₃AlC₂ par rapport à la voie LiF/HCl en raison de la présence du fer qui a un rôle oxydant. D'un point de vue économique, ce milieu est donc avantageux puisque le temps de synthèse ainsi que le coût de revient (fer vs. lithium) sont réduits mais, en revanche, il ne permet pas une délamination spontanée des feuillets comme la voie LiF/HCl.

D'autre part, ce milieu permet de former en une seule étape un composite $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x}@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ où la quantité d'oxyfluorure de titane formé peut être contrôlée selon les conditions de synthèse choisies. Ce type de composite est notamment très étudié pour des applications en photocatalyse. En revanche, il inhibe les performances catalytiques du MXène faisant de la voie FeF_3/HCl une voie à ne pas privilégier pour les applications visées dans le cadre de ces travaux de thèse.

Cette première étude a donc mis en évidence qu'il est nécessaire de bien choisir les conditions de synthèse et la nature du milieu exfoliant en fonction de l'application visée. De plus, les modifications chimiques engendrées par les différents milieux ont permis d'aider à la compréhension des différents signaux expérimentaux des techniques de caractérisation physico-chimiques et électrochimiques utilisées dans le cadre de ces travaux. En effet, des corrélations et des divergences ont pu être établies entre cette étude et celles de la littérature. Les techniques électrochimiques telles que la voltammétrie cyclique et la réaction HER ont mis en évidence leur utilité pour caractériser et sonder les propriétés de surface des MXènes. En revanche, aucun MXène $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ préparés ne présente une activité suffisante vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER).

L'influence de la nature de l'élément chimique, M, de la phase MAX a fait l'objet de la seconde étude. Pour cela, les MXènes Mo_2CT_x , $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$, $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$ et $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ont été synthétisés à partir des phases MAX (ou apparentées) correspondantes. Une étape faisant intervenir du TBAOH dans le protocole de synthèse a été nécessaire d'une part ; pour séparer le MXène de la phase MAX n'ayant pas réagi le cas échéant, et d'autre part, pour faciliter la délamination des feuillets de MXène. Des analyses thermiques ont permis de mettre en évidence la présence des ions TBA^+ et des molécules d'eau entre les feuillets de MXène ce qui explique leur délamination.

Les nombreuses caractérisations (DRX, MEB, EDX, ICP-OES, XPS et Raman) de ces matériaux ont mis en évidence deux points importants, au-delà d'avoir permis de mieux comprendre la chimie de ces matériaux et de corrélérer les données expérimentales entre-elles. Tout d'abord, les structures initiales des octaèdres de carbure de molybdène et/ou de titane des phases MAX initiales sont conservées dans les MXènes après l'exfoliation et la délamination. Pour les MXènes à base de molybdène, il a été démontré que la surface du feuillet est principalement composé d'atomes de molybdène.

L'autre point important est le faible taux de groupements terminaux fluorés adsorbés à la surface des MXènes à base de molybdène ce qui indique une faible affinité entre le fluor et le molybdène.

Par voltammétrie cyclique, il a été montré que les différents matériaux n'étaient pas oxydés en sortie de synthèse, confirmant les résultats des autres techniques (XPS, Raman DRX). Les performances électrocatalytiques sont plus élevées pour les MXènes par rapport aux phases MAX correspondantes probablement dues à une augmentation de la surface active par le passage d'une structure 3D à une structure 2D. D'autre part, les MXènes à base de molybdène sont plus actifs que $Ti_3C_2T_x$ vis-à-vis de l'HER. La meilleure performance vis-à-vis de l'HER est obtenue par le MXène Mo_2CT_x avec un potentiel d'électrode de -0,26 V vs. ERH permettant d'atteindre une densité de courant de $-10 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ ce qui constitue une performance très honorable. Néanmoins, un compromis est à trouver entre une très bonne activité (Mo_2CT_x) et une synthèse plus économique ($Mo_2TiC_2T_x$) vis-à-vis de l'application visée, la synthèse de Mo_2CT_x étant très énergivore (durée, température, rendement faible).

Ces deux premières études, sur les influences des milieux exfoliants et de la nature chimique de l'élément M, peuvent servir de guide pour la communauté des MXènes puisque de nombreuses corrélations sont obtenues entre différentes techniques de caractérisation. Ces études permettront de mieux connaître ces matériaux à la chimie complexe et d'appréhender plus facilement leur caractérisation.

La troisième étude de ce travail a permis de développer des matériaux où la nature de l'hétéroatome X de la phase MAX a été modifiée, ce qui est peu étudié dans la littérature.

Tout d'abord, un carbonitride de MXène Ti_3CNT_x , où la moitié des atomes de carbone est substituée par des atomes d'azote, a été étudié. Bien que ce MXène ait été synthétisé, son état d'oxydation est très important ce qui n'a pas permis d'avoir des activités électrocatalytiques vis-à-vis de l'HER plus performantes que le carbure de MXène $Ti_3C_2T_x$. Des études d'optimisations des paramètres de synthèse seront néanmoins à effectuer pour obtenir un matériau exempt d'impureté et non oxydé. En effet, puisque l'activité de la phase MAX Ti_3AlCN est supérieure à celle de la phase Ti_3AlC_2 vis-à-vis de l'HER, il est raisonnable de penser que le MXène correspondant devrait présenter des performances plus élevées que $Ti_3C_2T_x$.

Ensuite, une phase MAB MoAlB, a été utilisée pour tenter de former le borure de molybdène MBène, MoBT_x. Cependant, la double couche d'atomes d'aluminium est très réfractaire à l'exfoliation ce qui complique l'obtention du MBène pur quel que soit le milieu utilisé (acide ou basique). Il est alors formé préférentiellement des phases intermédiaires telles que Mo₂AlB₂ ou Mo₄Al₃B₄. Néanmoins, la formation de cette dernière phase a permis d'augmenter significativement l'activité électrocatalytique vis-à-vis de l'HER par rapport à MoAlB. Enfin, en effectuant deux exfoliations successives, le MBène MoBT_x semble avoir été synthétisé bien que des caractérisations supplémentaires sont requises pour bien identifier le matériau formé. De plus, bien qu'il semble avoir été obtenu, une optimisation des étapes de lavage est requise pour améliorer sa pureté et son activité électrocatalytique.

Ces premiers travaux sur les MBènes sont encourageants et doivent être poursuivis. En effet, les borures semblent potentiellement plus prometteurs que les carbures correspondants vis-à-vis de l'HER, tout en élargissant la gamme des MXènes pour la catalyse et les nombreuses applications où sont étudiés ces matériaux.

Un composite à base du MXène, Mo₂CT_x, et de sulfure de molybdène MoS₂ a aussi été synthétisé en une étape par une approche de sulfuration faisant intervenir un procédé de croissance topotactique du sulfure sur le MXène. Les diverses caractérisations ont montré la formation du disulfure de molybdène et la conservation du MXène. Ce composite MoS₂@Mo₂CT_x est le plus performant des matériaux étudiés vis-à-vis de l'HER en milieu alcalin dans cette thèse avec un potentiel de -0,19 V vs. ERH à -10 mA.cm⁻²_{géo}, faisant de ce matériau un candidat crédible pour l'application visée. De plus, des perspectives d'amélioration des performances vis-à-vis de l'HER de ce matériau sont possibles telles que le dopage par un métal de transition comme le nickel, qui peut permettre de favoriser l'adsorption des intermédiaires réactionnels, ou l'optimisation de la teneur en soufre. Cette approche simple de synthèse (croissance topotactique) peut aussi être envisagée pour l'élaboration d'autres composites à base de MXène et de phosphore, borure, séléniures,...

La dernière étude consistait à développer un composite à base de MXène avec une phase active composée de nickel et de fer. L'objectif était de montrer que les MXènes peuvent servir de bon support en électrocatalyse pour la réaction de dégagement d'oxygène (OER).

Pour la synthèse du composite, un milieu réducteur (voie polyol) a été choisi pour, à la fois, éviter l'oxydation du MXène et réduire les sels précurseurs métalliques en éléments métalliques. Il est intéressant de noter que l'utilisation du MXène lors de la synthèse permet d'une part, de stabiliser des cristallites plus petites et d'autre part, de former une solution solide Ni_xFe_y à sa surface, en opposition à la même synthèse sans le MXène (cristallites plus grosses, formation d'un mélange Ni et Fe_3O_4).

Grâce aux différentes méthodes de caractérisation (DRX, MEB, spectroscopie Raman, voltammétrie cyclique), il a été prouvé que le MXène est conservé et non oxydé au cours de la synthèse. Cette conservation du MXène permet de maintenir la conductivité électronique et le transfert de charge au cours de la réaction de dégagement d'oxygène. En utilisant la spectroscopie Raman *in situ*, il a été démontré que sous potentiel la phase active se restructure en passant par une phase de type spinelle puis un oxyhydroxyde de nickel et de fer. Cette modification de structure et le maintien de l'interaction électronique entre le support et la phase active permettent d'obtenir des activités électrocatalytiques très intéressantes vis-à-vis de l'OER. En effet, le potentiel d'électrode pour atteindre une densité de courant de $10 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ est de 1,50 V vs. ERH. De plus, ce matériau reste stable pendant plus d'une semaine sous conditions de fonctionnement faisant de ce composite un matériau très compétitif et parmi les meilleurs catalyseurs OER, particulièrement vis-à-vis des composites à base de MXène de la littérature.

Ces diverses études ont permis de mettre en évidence le potentiel des MXènes en tant que support dans le développement de matériaux efficaces et stables pour les réactions électrochimiques mises en jeu dans un électrolyseur alcalin. Un composite MoS_2/Mo_2CT_x et un composite 25/25-NiFe@ Mo_2CT_x , tous deux à base de MXène et synthétisés au cours de ces travaux peuvent d'ores-et-déjà être envisagés pour l'application visée respectivement pour l'HER et l'OER. Compte-tenu de la richesse chimique des MXènes, il est fort à parier que d'autres composites encore plus efficaces seront découverts dans les années à venir. Plusieurs perspectives peuvent donc être envisagées pour améliorer d'une part, la compréhension de la chimie complexe de ces matériaux et d'autre part, pour développer des MXènes et des composites encore plus performants en électrocatalyse.

Beaucoup de techniques de caractérisation ont été développées afin de mieux comprendre les signaux expérimentaux et d'aboutir à des corrélations entre elles. Néanmoins, des calculs théoriques sont à mener notamment sur l'analyse XPS ou Raman afin de mieux attribuer les contributions et d'affiner les quantifications des groupements terminaux. Cela permettrait de mieux caractériser la surface des MXènes.

Dans le Chapitre IV, il a été montré la difficulté à obtenir de grandes quantités du MXène Mo_2CT_x qui est le plus prometteur en tant que catalyseur et support vis-à-vis de l'HER. Il est donc nécessaire d'optimiser les paramètres de synthèse en envisageant l'utilisation d'un autoclave pour produire plus de Mo_2CT_x par voie HF dans des conditions de température et de pression plus élevées. Une autre piste pourrait consister à partir d'une phase MAX à base d'aluminium telles que $(\text{Mo}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{AlC}$ [339], permettant la formation du MXène $\text{Mo}_{1,33}\text{CT}_x$ par exfoliation de l'aluminium mais aussi du scandium. La présence de lacunes dans la couche de molybdène devrait aussi conférer des propriétés catalytiques différentes de Mo_2CT_x qu'il serait intéressant d'explorer.

Comme indiqué précédemment, l'optimisation des conditions de synthèse des carbonitrides de titane et des MBènes à base Mo afin de les obtenir non oxydés et exempts d'impuretés est une piste à explorer. En effet, ces matériaux sont, du moins théoriquement, plus prometteurs que les carbures vis-à-vis de l'HER. Cette étude pourrait par la suite être étendue à d'autres métaux de transition pouvant se trouver dans le MXène (V, W,...).

Ces travaux ont par ailleurs mis aussi en évidence le rôle majeur de l'élément M du MXène. Il serait donc intéressant d'étudier d'autres éléments à la place du molybdène ou du titane tel que le vanadium, le tungstène ou le niobium, les MXènes correspondants ayant déjà été élaborés dans la littérature. Non seulement, cette étude pourrait porter sur le MXène en lui-même mais aussi pour étudier l'influence de la nature de M sur l'interaction vis-à-vis de l'espèce active qui pourrait être déposée sur sa surface. En effet, il est connu que l'interaction phase active/support joue un rôle primordial vis-à-vis de l'électroactivité d'un composite.

Dans le Chapitre VI, il a été développé des phases actives efficaces à base de nickel et de fer supportées sur MXène pour la réaction OER. À partir de cette étude, diverses voies d'amélioration peuvent être mises en place afin d'augmenter les performances électrocatalytiques des matériaux.

Tout d'abord, la nature chimique du MXène en tant que support peut être changée ce qui aura un impact sur la nature chimique de la phase active mais aussi sur les interactions entre la phase active et le support. La méthode polyol peut elle aussi être optimisée afin d'obtenir des structures de phase active différentes. De plus, un autre élément chimique tel que le manganèse peut être ajouté pour former une solution solide avec le nickel et le fer afin de concevoir des catalyseurs bifonctionnels pour l'activation des réactions de dégagement et de réduction d'oxygène.

Références bibliographiques

- [1] Conseil Français de l'Énergie, "Les scénarios mondiaux de l'énergie à l'horizon 2050," p. 38, 2013.
- [2] M. Baudry *et al.*, "Chiffres clés de l'énergie. Édition 2019," pp. 1–80, 2019.
- [3] R. Nehring, "Traversing the mountaintop: World fossil fuel production to 2050," *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 364, no. 1532, pp. 3067–3079, 2009, doi: 10.1098/rstb.2009.0170.
- [4] V. H. Nowotny, "Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 5, no. C, pp. 27–70, 1971, doi: 10.1016/0079-6786(71)90016-1.
- [5] F. MERCIER, "Phases MAX : élaboration, propriétés et applications," *Ref TIP551WEB - "Étude propriétés des métaux,"* vol. 33, no. 0, 2019.
- [6] M. W. Barsoum, "The MN+1AXN phases: A new class of solids," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 28, no. 1–4, pp. 201–281, Jan. 2000, doi: 10.1016/S0079-6786(00)00006-6.
- [7] L. Fu and W. Xia, "MAX Phases as Nanolaminate Materials: Chemical Composition, Microstructure, Synthesis, Properties, and Applications," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 23, no. 4, 2021, doi: 10.1002/adem.202001191.
- [8] B. Anasori, J. Halim, J. Lu, C. A. Voigt, L. Hultman, and M. W. Barsoum, "Mo₂TiAlC₂: A new ordered layered ternary carbide," *Scr. Mater.*, vol. 101, pp. 5–7, 2015, doi: 10.1016/j.scriptamat.2014.12.024.
- [9] M. Sokol, V. Natu, S. Kota, and M. W. Barsoum, "On the Chemical Diversity of the MAX Phases," *Trends Chem.*, vol. 1, no. 2, pp. 210–223, 2019, doi: 10.1016/j.trechm.2019.02.016.
- [10] C. Hu *et al.*, "Mo₂Ga₂C: A new ternary nanolaminated carbide," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 30, pp. 6560–6563, 2015, doi: 10.1039/c5cc00980d.
- [11] F. Halla and W. Thury, "Über Boride von Molybdän und Wolfram," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 249, no. 3, pp. 229–237, Apr. 1942, doi: 10.1002/zaac.19422490301.
- [12] L. T. Alameda, P. Moradifar, Z. P. Metzger, N. Alem, and R. E. Schaak, "Topochemical Deintercalation of Al from MoAlB: Stepwise Etching Pathway, Layered Intergrowth Structures, and Two-Dimensional MBene," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 28, pp. 8833–8840, 2018, doi: 10.1021/jacs.8b04705.
- [13] J. L. Smialek and S. Gray, "Type II Hot Corrosion Screening Tests of a Cr₂AlC MAX Phase Compound," *Oxid. Met.*, vol. 90, no. 5–6, pp. 555–570, 2018, doi: 10.1007/s11085-018-9857-2.
- [14] J. L. Smialek, "Environmental resistance of a Ti₂AlC-type MAX phase in a high pressure burner rig," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 1, pp. 23–34, 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.038.
- [15] J. Travaglini, M. W. Barsoum, V. Jovic, and T. El-Raghy, "The corrosion behaviour of Ti₃SiC₂ in common acids and dilute NaOH," *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 6, pp. 1313–1327, 2003, doi: 10.1016/S0010-938X(02)00227-5.
- [16] M. W. Barsoum, *MAX Phases : Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*. 2013.
- [17] H. Fashandi *et al.*, "Single-step synthesis process of Ti₃SiC₂ ohmic contacts on 4H-SiC by sputter-deposition of Ti," *Scr. Mater.*, vol. 99, pp. 53–56, 2015, doi: 10.1016/j.scriptamat.2014.11.025.
- [18] D. J. Tallman, "On the Potential of MAX phases for Nuclear Applications," no. June, 2015.
- [19] W. H. K. Ng *et al.*, "The Ti₃AlC₂ MAX Phase as an Efficient Catalyst for Oxidative Dehydrogenation of n-Butane," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 57, no. 6, pp. 1485–1490, Feb. 2018, doi: 10.1002/anie.201702196.
- [20] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, "Graphene: The new two-dimensional nanomaterial," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 42, pp. 7752–7777, 2009, doi: 10.1002/anie.200901678.
- [21] H. Terrones, F. López-Urías, and M. Terrones, "Novel hetero-layered materials with tunable direct band gaps by sandwiching different metal disulfides and diselenides," *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1038/srep01549.

- [22] L. Tao *et al.*, "Silicene field-effect transistors operating at room temperature," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 3, pp. 227–231, 2015, doi: 10.1038/nnano.2014.325.
- [23] W. Niu *et al.*, "Enhancing Electron Transfer and Electrocatalytic Activity on Crystalline Carbon-Conjugated g-C₃N₄," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 3, pp. 1926–1931, 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b00026.
- [24] C. Huang *et al.*, "Carbon-doped BN nanosheets for metal-free photoredox catalysis," *Nat. Commun.*, vol. 6, 2015, doi: 10.1038/ncomms8698.
- [25] X. F. Lu, B. Y. Xia, S. Q. Zang, and X. W. Lou, "Metal–Organic Frameworks Based Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 59, no. 12, pp. 4634–4650, 2020, doi: 10.1002/anie.201910309.
- [26] J. Yu, Q. Wang, D. O'Hare, and L. Sun, "Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 19, pp. 5950–5974, 2017, doi: 10.1039/c7cs00318h.
- [27] M. Naguib *et al.*, "Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti₃AlC₂," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 37, pp. 4248–4253, Oct. 2011, doi: 10.1002/adma.201102306.
- [28] T. Li *et al.*, "Fluorine-Free Synthesis of High-Purity Ti₃C₂T_x(T=OH, O) via Alkali Treatment," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 57, no. 21, pp. 6115–6119, 2018, doi: 10.1002/anie.201800887.
- [29] M. Naguib *et al.*, "Synthesis of a new nanocrystalline titanium aluminum fluoride phase by reaction of Ti₂AlC with hydrofluoric acid," *RSC Adv.*, vol. 1, no. 8, pp. 1493–1499, 2011, doi: 10.1039/c1ra00390a.
- [30] M. Li *et al.*, "Element Replacement Approach by Reaction with Lewis Acidic Molten Salts to Synthesize Nanolaminated MAX Phases and MXenes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 11, pp. 4730–4737, 2019, doi: 10.1021/jacs.9b00574.
- [31] V. Kamysbayev *et al.*, "Covalent surface modifications and superconductivity of two-dimensional metal carbide MXenes," *Science (80-.)*, vol. 369, no. 6506, pp. 979–983, Aug. 2020, doi: 10.1126/science.aba8311.
- [32] J. Halim, I. Persson, P. Eklund, P. O. A. Persson, and J. Rosen, "Sodium hydroxide and vacuum annealing modifications of the surface terminations of a Ti₃C₂ (MXene) epitaxial thin film," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 64, pp. 36785–36790, 2018, doi: 10.1039/c8ra07270a.
- [33] B. Anasori, M. R. Lukatskaya, and Y. Gogotsi, *2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage*, vol. 2, no. 2. 2017.
- [34] J. Halim *et al.*, "Transparent Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide Epitaxial Thin Films," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 7, pp. 2374–2381, Apr. 2014, doi: 10.1021/cm500641a.
- [35] M. Ghidui, M. R. Lukatskaya, M. Q. Zhao, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum, "Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance," *Nature*, vol. 516, no. 7529, pp. 78–81, 2015, doi: 10.1038/nature13970.
- [36] X. Wang *et al.*, "A new etching environment (FeF₃/HCl) for the synthesis of two-dimensional titanium carbide MXenes: A route towards selective reactivity: Vs. water," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 41, pp. 22012–22023, 2017, doi: 10.1039/c7ta01082f.
- [37] C. B. Cockreham *et al.*, "Inhibition of AlF₃·3H₂O Impurity Formation in Ti₃C₂T_x MXene Synthesis under a Unique CoF_x/HCl Etching Environment," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 11, pp. 8145–8152, 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b01618.
- [38] S. Yang *et al.*, "Fluoride-Free Synthesis of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) Using A Binary Aqueous System," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 57, no. 47, pp. 15491–15495, 2018, doi: 10.1002/anie.201809662.
- [39] J. Xuan *et al.*, "Organic-Base-Driven Intercalation and Delamination for the Production of Functionalized Titanium Carbide Nanosheets with Superior Photothermal Therapeutic Performance," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 47, pp. 14569–14574, 2016, doi: 10.1002/anie.201606643.
- [40] S. Yang *et al.*, "Fluoride-Free Synthesis of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) Using A Binary Aqueous System," *Angew. Chemie*, vol. 130, no. 47, pp. 15717–15721, 2018, doi: 10.1002/ange.201809662.

- [41] H. Shi *et al.*, "Ambient-Stable Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) Enabled by Iodine Etching," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 60, no. 16, pp. 8689–8693, Apr. 2021, doi: 10.1002/anie.202015627.
- [42] W. Sun *et al.*, "Electrochemical etching of Ti₂AlC to Ti₂CTx (MXene) in low-concentration hydrochloric acid solution," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 41, pp. 21663–21668, 2017, doi: 10.1039/c7ta05574a.
- [43] C. Peng *et al.*, "A hydrothermal etching route to synthesis of 2D MXene (Ti₃C₂, Nb₂C): Enhanced exfoliation and improved adsorption performance," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 15, pp. 18886–18893, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.124.
- [44] P. Urbankowski *et al.*, "Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti₄N₃(MXene)," *Nanoscale*, vol. 8, no. 22, pp. 11385–11391, 2016, doi: 10.1039/c6nr02253g.
- [45] Y. Li *et al.*, "A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte," *Nat. Mater.*, vol. 19, no. 8, pp. 894–899, 2020, doi: 10.1038/s41563-020-0657-0.
- [46] S. Husmann *et al.*, "Ionic liquid-based synthesis of MXene," *Chem. Commun.*, vol. 56, no. 75, pp. 11082–11085, 2020, doi: 10.1039/d0cc03189e.
- [47] C. Xu *et al.*, "Large-area high-quality 2D ultrathin Mo₂C superconducting crystals," *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 11, pp. 1135–1141, 2015, doi: 10.1038/nmat4374.
- [48] J. Mei, G. A. Ayoko, C. Hu, J. M. Bell, and Z. Sun, "Two-dimensional fluorine-free mesoporous Mo₂C MXene via UV-induced selective etching of Mo₂Ga₂C for energy storage," *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 25, p. e00156, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.susmat.2020.e00156.
- [49] J. Mei, G. A. Ayoko, C. Hu, and Z. Sun, "Thermal reduction of sulfur-containing MAX phase for MXene production," *Chem. Eng. J.*, vol. 395, no. April, p. 125111, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125111.
- [50] M. Naguib *et al.*, "Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 37, pp. 4248–4253, 2011, doi: 10.1002/adma.201102306.
- [51] M. Alhabeab *et al.*, "Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide (Ti₃C₂T_x MXene)," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 18, pp. 7633–7644, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02847.
- [52] D. Magné, "Damien MAGNE Synthèse et structure électronique de phases MAX et MXènes," 2016.
- [53] M.-S. Cao, Y.-Z. Cai, P. He, J.-C. Shu, W.-Q. Cao, and J. Yuan, "2D MXenes: Electromagnetic property for microwave absorption and electromagnetic interference shielding," *Chem. Eng. J.*, vol. 359, pp. 1265–1302, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.11.051.
- [54] K. Rajavel, T. Ke, K. Yang, and D. Lin, "Condition optimization for exfoliation of two dimensional titanium carbide (Ti₃C₂T_x)," *Nanotechnology*, vol. 29, no. 9, p. 095605, Mar. 2018, doi: 10.1088/1361-6528/aaa687.
- [55] C. Shi, M. Beidaghi, M. Naguib, O. Mashtalir, Y. Gogotsi, and S. J. L. Billinge, "Structure of nanocrystalline Ti₃C₂ MXene using atomic pair distribution function," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, no. 12, pp. 1–5, 2014, doi: 10.1103/PhysRevLett.112.125501.
- [56] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, "25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 7, pp. 992–1005, Feb. 2014, doi: 10.1002/adma.201304138.
- [57] Z. Sun, S. Li, R. Ahuja, and J. M. Schneider, "Calculated elastic properties of M₂AlC (M = Ti, V, Cr, Nb and Ta)," *Solid State Commun.*, vol. 129, no. 9, pp. 589–592, 2004, doi: 10.1016/j.ssc.2003.12.008.
- [58] M. Naguib *et al.*, "New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for li-ion batteries," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 43, pp. 15966–15969, Oct. 2013, doi: 10.1021/ja405735d.
- [59] M. Naguib *et al.*, "Two-Dimensional Transition Metal Carbides," *ACS Nano*, vol. 6, no. 2, pp. 1322–1331, Feb. 2012, doi: 10.1021/nn204153h.
- [60] J. Zhu *et al.*, "Recent advance in MXenes: A promising 2D material for catalysis, sensor and chemical adsorption," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 352, pp. 306–327, 2017, doi: 10.1016/j.ccr.2017.09.012.

- [61] W. Sun *et al.*, "A new 2D monolayer BiXene, M₂C (M = Mo, Tc, Os)," *Nanoscale*, vol. 8, no. 34, pp. 15753–15762, 2016, doi: 10.1039/c6nr03602c.
- [62] M. J. Ghidui, "Ions in MXene: Characterization and Control of Interlayer Cations and their Effects on Structure and Properties of 2D Transition Metal Carbides," Drexel University, 2018.
- [63] D. M. Moore and R. C. Reynolds Jr, "X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals-Oxford University Press." 1989.
- [64] M. Ghidui, J. Halim, S. Kota, D. Bish, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum, "Ion-Exchange and Cation Solvation Reactions in Ti₃C₂MXene," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 10, pp. 3507–3514, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01275.
- [65] S. Célérier *et al.*, "Hydration of Ti₃C₂MXene: An Interstratification Process with Major Implications on Physical Properties," *Chem. Mater.*, vol. 31, no. 2, pp. 454–461, Jan. 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b03976.
- [66] M. Naguib, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, "Ten Years of Progress in the Synthesis and Development of MXenes," *Adv. Mater.*, vol. 33, no. 39, pp. 1–10, 2021, doi: 10.1002/adma.202103393.
- [67] R. Meshkian, L. Å. Näslund, J. Halim, J. Lu, M. W. Barsoum, and J. Rosen, "Synthesis of two-dimensional molybdenum carbide, Mo₂C, from the gallium based atomic laminate Mo₂Ga₂C," *Scr. Mater.*, vol. 108, pp. 147–150, 2015, doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.07.003.
- [68] J. Zhou *et al.*, "A Two-Dimensional Zirconium Carbide by Selective Etching of Al₃C₃ from Nanolaminated Zr₃Al₃C₅," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 55, no. 16, pp. 5008–5013, Apr. 2016, doi: 10.1002/anie.201510432.
- [69] J. Zhou *et al.*, "Synthesis and Electrochemical Properties of Two-Dimensional Hafnium Carbide," *ACS Nano*, vol. 11, no. 4, pp. 3841–3850, Apr. 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b00030.
- [70] M. Ghidui *et al.*, "Synthesis and characterization of two-dimensional Nb₄C₃ (MXene)," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 67, pp. 9517–9520, 2014, doi: 10.1039/c4cc03366c.
- [71] M. N. Abdelmalak, "MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials and its Application as Electrodes for Li-ion Batteries," 2014.
- [72] J. Halim *et al.*, "Synthesis and Characterization of 2D Molybdenum Carbide (MXene)," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 18, pp. 3118–3127, 2016, doi: 10.1002/adfm.201505328.
- [73] B. Anasori *et al.*, "Two-Dimensional, Ordered, Double Transition Metals Carbides (MXenes)," *ACS Nano*, vol. 9, no. 10, pp. 9507–9516, 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b03591.
- [74] Y. Gogotsi, "Chemical vapour deposition: Transition metal carbides go 2D," *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 11, pp. 1079–1080, 2015, doi: 10.1038/nmat4386.
- [75] J. Zhou *et al.*, "A Two-Dimensional Zirconium Carbide by Selective Etching of Al₃C₃ from Nanolaminated Zr₃Al₃C₅," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 16, pp. 5008–5013, 2016, doi: 10.1002/anie.201510432.
- [76] P. Urbankowski *et al.*, "Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti₄N₃ (MXene)," *Nanoscale*, vol. 8, no. 22, pp. 11385–11391, 2016, doi: 10.1039/c6nr02253g.
- [77] J. Yang *et al.*, "Two-Dimensional Nb-Based M₄C₃ Solid Solutions (MXenes)," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, no. 2, pp. 660–666, Feb. 2016, doi: 10.1111/jace.13922.
- [78] B. Soundiraraju and B. K. George, "Two-Dimensional Titanium Nitride (Ti₂N) MXene: Synthesis, Characterization, and Potential Application as Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate," *ACS Nano*, vol. 11, no. 9, pp. 8892–8900, 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b03129.
- [79] P. Urbankowski *et al.*, "2D molybdenum and vanadium nitrides synthesized by ammoniation of 2D transition metal carbides (MXenes)," *Nanoscale*, vol. 9, no. 45, pp. 17722–17730, 2017, doi: 10.1039/c7nr06721f.
- [80] X. Xiao *et al.*, "Salt-Templated Synthesis of 2D Metallic MoN and Other Nitrides," *ACS Nano*, vol. 11, no. 2, pp. 2180–2186, 2017, doi: 10.1021/acsnano.6b08534.

- [81] I. Persson *et al.*, "Tailoring Structure, Composition, and Energy Storage Properties of MXenes from Selective Etching of In-Plane, Chemically Ordered MAX Phases," *Small*, vol. 14, no. 17, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1002/smll.201703676.
- [82] R. Meshkian, Q. Tao, M. Dahlqvist, J. Lu, L. Hultman, and J. Rosen, "Theoretical stability and materials synthesis of a chemically ordered MAX phase, Mo₂ScAlC₂, and its two-dimensional derivate Mo₂ScC₂ MXene," *Acta Mater.*, vol. 125, pp. 476–480, 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2016.12.008.
- [83] H. Li *et al.*, "Capacitance improvements of V₄C₃T_x by NH₃ annealing," *J. Alloys Compd.*, vol. 784, pp. 923–930, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.01.111.
- [84] R. Meshkian *et al.*, "W-Based Atomic Laminates and Their 2D Derivative W_{1.33}C MXene with Vacancy Ordering," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 21, p. 1706409, May 2018, doi: 10.1002/adma.201706409.
- [85] J. Halim *et al.*, "Synthesis of two-dimensional Nb_{1.33}C (mxene) with randomly distributed vacancies by etching of the quaternary solid solution (Nb₂/3Sc₁/3)2AlC max phase," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 1, no. 6, pp. 2455–2460, 2018, doi: 10.1021/acsnam.8b00332.
- [86] H. Zhang, H. Xiang, F. zhi Dai, Z. Zhang, and Y. Zhou, "First demonstration of possible two-dimensional MBene CrB derived from MAB phase Cr₂AIB₂," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 11, pp. 2022–2026, 2018, doi: 10.1016/j.jmst.2018.02.024.
- [87] J. Thörnberg *et al.*, "Synthesis of (V₂/3Sc₁/3)2AlC i-MAX phase and V₂-xC MXene scrolls," *Nanoscale*, vol. 11, no. 31, pp. 14720–14726, 2019, doi: 10.1039/c9nr02354b.
- [88] Nicholas Trainor, "Survey of Etching Techniques to Produce Cr₂C MXene from Cr₂AlC," Drexel, 2019.
- [89] G. Deysheer *et al.*, "Synthesis of Mo₄VAlC₄ MAX Phase and Two-Dimensional Mo₄VC₄ MXene with Five Atomic Layers of Transition Metals," *ACS Nano*, vol. 14, no. 1, pp. 204–217, 2020, doi: 10.1021/acsnano.9b07708.
- [90] S. Yazdanparast, S. Soltanmohammad, A. Fash-White, G. J. Tucker, and G. L. Brennecke, "Synthesis and Surface Chemistry of 2D TiVC Solid-Solution MXenes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 17, pp. 20129–20137, 2020, doi: 10.1021/acсами.0c03181.
- [91] L. Wang, M. Han, C. E. Shuck, X. Wang, and Y. Gogotsi, "Adjustable electrochemical properties of solid-solution MXenes," *Nano Energy*, vol. 88, no. July, p. 106308, 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106308.
- [92] D. Pinto *et al.*, "Synthesis and electrochemical properties of 2D molybdenum vanadium carbides-solid solution MXenes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 18, pp. 8957–8968, 2020, doi: 10.1039/d0ta01798a.
- [93] K. Liang *et al.*, "Synthesis of new two-dimensional titanium carbonitride Ti₂CO₅N_{0.5}T_x MXene and its performance as an electrode," *InfoMat*, vol. 3, no. 12, pp. 1422–1430, Dec. 2021, doi: 10.1002/inf2.12269.
- [94] M. T. P. Rigby *et al.*, "Synthesis of new M-layer solid-solution 312 MAX phases (Ta_{1-x}Ti_x)₃AlC₂ (x = 0.4, 0.62, 0.75, 0.91 or 0.95), and their corresponding MXenes," *RSC Adv.*, vol. 11, no. 5, pp. 3110–3114, 2021, doi: 10.1039/d0ra09761f.
- [95] R. Syamsai *et al.*, "Double transition metal MXene (Ti_xTa_{4-x}C₃) 2D materials as anodes for Li-ion batteries," *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–13, 2021, doi: 10.1038/s41598-020-79991-8.
- [96] S. K. Nemani *et al.*, "High-Entropy 2D Carbide MXenes: TiVNbMoC₃ and TiVCrMoC₃," *ACS Nano*, vol. 15, no. 8, pp. 12815–12825, 2021, doi: 10.1021/acsnano.1c02775.
- [97] M. Malaki, A. Maleki, and R. S. Varma, "MXenes and ultrasonication," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 18, pp. 10843–10857, 2019, doi: 10.1039/c9ta01850f.
- [98] F. Li *et al.*, "Printable and Stretchable Temperature-Strain Dual-Sensing Nanocomposite with High Sensitivity and Perfect Stimulus Discriminability," *Nano Lett.*, vol. 20, no. 8, pp. 6176–6184, 2020, doi: 10.1021/acs.nanolett.0c02519.
- [99] M. Naguib, R. R. Unocic, B. L. Armstrong, and J. Nanda, "Large-scale delamination of multi-layers transition metal carbides and carbonitrides 'mXenes,'" *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 20, pp. 9353–9358, 2015, doi: 10.1039/c5dt01247c.
- [100] F. Han *et al.*, "Boosting the Yield of MXene 2D Sheets via a Facile Hydrothermal-Assisted Intercalation," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 8, pp. 8443–8452, 2019, doi: 10.1021/acсами.8b22339.

- [101] O. Mashtalir *et al.*, "Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides," *Nat. Commun.*, vol. 4, 2013, doi: 10.1038/ncomms2664.
- [102] S. J. May *et al.*, "Control of MXenes' electronic properties through termination and intercalation," *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, 2019, doi: 10.1038/s41467-018-08169-8.
- [103] M. Naguib *et al.*, "One-step synthesis of nanocrystalline transition metal oxides on thin sheets of disordered graphitic carbon by oxidation of MXenes," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 56, pp. 7420–7423, 2014, doi: 10.1039/c4cc01646g.
- [104] K. Wang, Y. Zhou, W. Xu, D. Huang, Z. Wang, and M. Hong, "Fabrication and thermal stability of two-dimensional carbide Ti₃C₂ nanosheets," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 7, pp. 8419–8424, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.02.059.
- [105] S. Huang and V. N. Mochalin, "Hydrolysis of 2D Transition-Metal Carbides (MXenes) in Colloidal Solutions," *Inorg. Chem.*, vol. 58, no. 3, pp. 1958–1966, 2019, doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b02890.
- [106] G. R. Berdiyrov, "Effect of surface functionalization on the electronic transport properties of Ti₃C₂ MXene," *Epl*, vol. 111, no. 6, 2015, doi: 10.1209/0295-5075/111/67002.
- [107] X. Zhao *et al.*, "Antioxidants Unlock Shelf-Stable Ti₃C₂T_x (MXene) Nanosheet Dispersions," *Matter*, vol. 1, no. 2, pp. 513–526, 2019, doi: 10.1016/j.matt.2019.05.020.
- [108] V. Nату, J. L. Hart, M. Sokol, H. Chiang, M. L. Taheri, and M. W. Barsoum, "Edge Capping of 2D-MXene Sheets with Polyanionic Salts To Mitigate Oxidation in Aqueous Colloidal Suspensions," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 58, no. 36, pp. 12655–12660, Sep. 2019, doi: 10.1002/anie.201906138.
- [109] C. J. Zhang *et al.*, "Oxidation Stability of Colloidal Two-Dimensional Titanium Carbides (MXenes)," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 11, pp. 4848–4856, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00745.
- [110] Y. Chae *et al.*, "An investigation into the factors governing the oxidation of two-dimensional Ti₃C₂ MXene," *Nanoscale*, vol. 11, no. 17, pp. 8387–8393, 2019, doi: 10.1039/c9nr00084d.
- [111] T. Habib *et al.*, "Oxidation stability of Ti₃C₂T_x MXene nanosheets in solvents and composite films," *npj 2D Mater. Appl.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–6, 2019, doi: 10.1038/s41699-019-0089-3.
- [112] Y. Gogotsi and B. Anasori, "The Rise of MXenes," *ACS Nano*, vol. 13, no. 8, pp. 8491–8494, 2019, doi: 10.1021/acsnano.9b06394.
- [113] X. Zha *et al.*, "Role of the surface effect on the structural, electronic and mechanical properties of the carbide MXenes," vol. 111, no. July, pp. 21–23, 2015, doi: 10.1209/0295-5075/111/26007.
- [114] B. Anasori *et al.*, "Control of electronic properties of 2D carbides (MXenes) by manipulating their transition metal layers," *Nanoscale Horizons*, vol. 1, no. 3, pp. 227–234, 2016, doi: 10.1039/c5nh00125k.
- [115] L. Li, "Lattice dynamics and electronic structures of Ti₃C₂O₂ and Mo₂TiC₂O₂ (MXenes): The effect of Mo substitution," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 124, pp. 8–14, 2016, doi: 10.1016/j.commatsci.2016.07.008.
- [116] H. Lashgari, M. R. Abolhassani, A. Boochani, S. M. Elahi, and J. Khodadadi, "Electronic and optical properties of 2D graphene-like compounds titanium carbides and nitrides: DFT calculations," *Solid State Commun.*, vol. 195, pp. 61–69, 2014, doi: 10.1016/j.ssc.2014.06.008.
- [117] C. Ling, L. Shi, Y. Ouyang, and J. Wang, "Searching for Highly Active Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction Based on O-Terminated MXenes through a Simple Descriptor," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 24, pp. 9026–9032, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b03972.
- [118] Q. Tang, Z. Zhou, and P. Shen, "Are MXenes Promising Anode Materials for Li Ion Batteries? Computational Studies on Electronic Properties and Li Storage Capability of Ti₃C₂ and Ti₃C₂X₂ (X = F, OH) Monolayer," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 40, pp. 16909–16916, Oct. 2012, doi: 10.1021/ja308463r.
- [119] J. Hu, B. Xu, C. Ouyang, Y. Zhang, and S. A. Yang, "Investigations on Nb₂C monolayer as promising anode material for Li or non-Li ion batteries from first-principles calculations," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 33, pp. 27467–27474, 2016, doi: 10.1039/c5ra25028e.

- [120] Y. Xie *et al.*, "Role of surface structure on li-ion energy storage capacity of two-dimensional transition-metal carbides," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 17, pp. 6385–6394, Apr. 2014, doi: 10.1021/ja501520b.
- [121] F. Shahzad *et al.*, "Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes)," *Science (80-.)*, vol. 353, no. 6304, pp. 1137–1140, 2016, doi: 10.1126/science.aag2421.
- [122] P. He *et al.*, "MXene films: Toward high-performance electromagnetic interference shielding and supercapacitor electrode," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 157, no. March, p. 106935, 2022, doi: 10.1016/j.compositesa.2022.106935.
- [123] Z. Ma *et al.*, "Tunable band structures of heterostructured bilayers with transition-metal dichalcogenide and mxene monolayer," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 10, pp. 5593–5599, 2014, doi: 10.1021/jp500861n.
- [124] J. Xu, J. Shim, J. H. Park, and S. Lee, "MXene Electrode for the Integration of WSe2 and MoS2 Field Effect Transistors," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 29, pp. 5328–5334, 2016, doi: 10.1002/adfm.201600771.
- [125] X. Li, Y. Dai, Y. Ma, Q. Liu, and B. Huang, "Intriguing electronic properties of two-dimensional MoS2/TM2CO2 (TM = Ti, Zr, or Hf) hetero-bilayers: Type-II semiconductors with tunable band gaps," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 13, 2015, doi: 10.1088/0957-4484/26/13/135703.
- [126] A. M. Jastrzębska *et al.*, "In vitro studies on cytotoxicity of delaminated Ti3C2 MXene," *J. Hazard. Mater.*, vol. 339, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.06.004.
- [127] M. A. Unal *et al.*, "2D MXenes with antiviral and immunomodulatory properties: a pilot study against SARS-CoV-2," *Nano Today*, vol. 38, p. 101136, 2021, doi: 10.1016/j.nantod.2021.101136.
- [128] L. Wang *et al.*, "Loading Actinides in Multilayered Structures for Nuclear Waste Treatment: The First Case Study of Uranium Capture with Vanadium Carbide MXene," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 25, pp. 16396–16403, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b02989.
- [129] M. ul Hassan, S. Lee, M. T. Mehran, F. Shahzad, S. M. Husnain, and H. J. Ryu, "Post-decontamination treatment of MXene after adsorbing Cs from contaminated water with the enhanced thermal stability to form a stable radioactive waste matrix," *J. Nucl. Mater.*, vol. 543, p. 152566, 2021, doi: 10.1016/j.jnucmat.2020.152566.
- [130] K. Li, T. Xiong, J. Liao, Y. Lei, Y. Zhang, and W. Zhu, "Design of MXene/graphene oxide nanocomposites with micro-wrinkle structure for efficient separating of uranium(VI) from wastewater," *Chem. Eng. J.*, vol. 433, no. November 2021, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.134449.
- [131] H. Liu, C. Duan, C. Yang, W. Shen, F. Wang, and Z. Zhu, "A novel nitrite biosensor based on the direct electrochemistry of hemoglobin immobilized on MXene-Ti3C2," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 218, pp. 60–66, 2015, doi: 10.1016/j.snb.2015.04.090.
- [132] F. Wang, C. H. Yang, M. Duan, Y. Tang, and J. F. Zhu, "TiO2 nanoparticle modified organ-like Ti3C2 MXene nanocomposite encapsulating hemoglobin for a mediator-free biosensor with excellent performances," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 74, pp. 1022–1028, 2015, doi: 10.1016/j.bios.2015.08.004.
- [133] K. Rizwan, A. Rahdar, M. Bilal, and H. M. N. Iqbal, "MXene-based electrochemical and biosensing platforms to detect toxic elements and pesticides pollutants from environmental matrices," *Chemosphere*, vol. 291, no. P1, p. 132820, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132820.
- [134] K. Meidani, Z. Cao, and A. Barati Farimani, "Titanium Carbide MXene for Water Desalination: A Molecular Dynamics Study," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 4, no. 6, pp. 6145–6151, 2021, doi: 10.1021/acsanm.1c00944.
- [135] M. Berkani, A. Smaali, F. Almomani, and Y. Vasseghian, "Recent advances in MXene-based nanomaterials for desalination at water interfaces," *Environ. Res.*, vol. 203, no. July 2021, p. 111845, 2022, doi: 10.1016/j.envres.2021.111845.
- [136] X. Zhang, J. Lei, D. Wu, X. Zhao, Y. Jing, and Z. Zhou, "A Ti-anchored Ti2CO2 monolayer (MXene) as a single-atom catalyst for CO oxidation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 13, pp. 4871–4876, 2016, doi: 10.1039/c6ta00554c.

- [137] B. Cai, J. Zhou, D. Li, and Z. Ao, "New insights into the single-atom-decorated Zr₂CO₂ (MXene) as an efficient catalyst for CO oxidation in incomplete combustion gas," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 575, no. November 2021, p. 151777, 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151777.
- [138] O. Mashtalir, K. M. Cook, V. N. Mochalin, M. Crowe, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, "Dye adsorption and decomposition on two-dimensional titanium carbide in aqueous media," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 35, pp. 14334–14338, 2014, doi: 10.1039/c4ta02638a.
- [139] Q. Luo, B. Chai, M. Xu, and Q. Cai, "Preparation and photocatalytic activity of TiO₂-loaded Ti₃C₂ with small interlayer spacing," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 124, no. 7, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1007/s00339-018-1909-6.
- [140] P. Kuang, Z. Ni, J. Yu, and J. Low, "New progress on MXenes-based nanocomposite photocatalysts," *Mater. Reports Energy*, vol. 2, no. 1, p. 100081, 2022, doi: 10.1016/j.matre.2022.100081.
- [141] J. Yan *et al.*, "Flexible MXene/Graphene Films for Ultrafast Supercapacitors with Outstanding Volumetric Capacitance," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 30, pp. 1–10, 2017, doi: 10.1002/adfm.201701264.
- [142] Y. Wen *et al.*, "Nitrogen-doped Ti₃C₂T_x MXene electrodes for high-performance supercapacitors," *Nano Energy*, vol. 38, pp. 368–376, 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.06.009.
- [143] M. K. Aslam, T. S. AlGarni, M. S. Javed, S. S. A. Shah, S. Hussain, and M. Xu, "2D MXene Materials for Sodium Ion Batteries: A review on Energy Storage," *J. Energy Storage*, vol. 37, no. January, p. 102478, 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102478.
- [144] C. Song *et al.*, "Oxidized Nb₂C MXene as catalysts for lithium-sulfur batteries: Mitigating the shuttle phenomenon by facilitating catalytic conversion of lithium polysulfides," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 119, pp. 45–52, 2022, doi: 10.1016/j.jmst.2021.10.025.
- [145] A. N. Enyashin and A. L. Ivanovskii, "Two-dimensional titanium carbonitrides and their hydroxylated derivatives: Structural, electronic properties and stability of MXenes Ti₃C₂-xN_x(OH)₂ from DFTB calculations," *J. Solid State Chem.*, vol. 207, no. 11, pp. 42–48, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.jssc.2013.09.010.
- [146] J. Zhu *et al.*, "Two-Dimensional Titanium Carbonitride Mxene for High-Performance Sodium Ion Batteries," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 1, no. 12, pp. 6854–6863, 2018, doi: 10.1021/acsanm.8b01330.
- [147] Y. Wang *et al.*, "Pt decorated Ti₃C₂ MXene for enhanced methanol oxidation reaction," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 2, pp. 2411–2417, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.160.
- [148] M. Tahir, A. A. Khan, S. Tasleem, R. Mansoor, and W. K. Fan, "Titanium Carbide (Ti₃C₂) MXene as a Promising Co-catalyst for Photocatalytic CO₂ Conversion to Energy-E fficient Fuels : A Review," 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c00958.
- [149] M. Yu, S. Zhou, Z. Wang, J. Zhao, and J. Qiu, "Boosting electrocatalytic oxygen evolution by synergistically coupling layered double hydroxide with MXene," *Nano Energy*, vol. 44, no. December 2017, pp. 181–190, 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.12.003.
- [150] C. Hao *et al.*, "Interface-coupling of CoFe-LDH on MXene as high-performance oxygen evolution catalyst," *Mater. Today Energy*, vol. 12, pp. 453–462, 2019, doi: 10.1016/j.mtener.2019.04.009.
- [151] P. Millet and S. Grigoriev, "Water Electrolysis Technologies," *Renew. Hydrog. Technol. Prod. Purification, Storage, Appl. Saf.*, pp. 19–41, 2013, doi: 10.1016/B978-0-444-56352-1.00002-7.
- [152] A. Godula-Jopek, *Hydrogen Production*. 2015.
- [153] M. David, C. Ocampo-Martínez, and R. Sánchez-Peña, "Advances in alkaline water electrolyzers: A review," *J. Energy Storage*, vol. 23, no. March 2019, pp. 392–403, 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.03.001.
- [154] Z. Cai, X. Bu, P. Wang, J. C. Ho, J. Yang, and X. Wang, "Recent advances in layered double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 10, pp. 5069–5089, 2019, doi: 10.1039/c8ta11273h.
- [155] J. Tafel, "Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 50U, no. 1, pp. 641–712, 2017, doi: 10.1515/zpch-1905-5043.

- [156] A. Oshchepkov, "Investigation of the hydrogen electrode reactions on Ni electrocatalysts in alkaline medium," 2019.
- [157] J. Durst, A. Siebel, C. Simon, F. Hasché, J. Herranz, and H. A. Gasteiger, "New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 7, pp. 2255–2260, 2014, doi: 10.1039/c4ee00440j.
- [158] D. Strmcnik *et al.*, "Improving the hydrogen oxidation reaction rate by promotion of hydroxyl adsorption," *Nat. Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 300–306, 2013, doi: 10.1038/nchem.1574.
- [159] D. Strmcnik, P. P. Lopes, B. Genorio, V. R. Stamenkovic, and N. M. Markovic, "Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials," *Nano Energy*, vol. 29, pp. 29–36, 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.04.017.
- [160] J. Peng, X. Chen, W.-J. Ong, X. Zhao, and N. Li, "Surface and Heterointerface Engineering of 2D MXenes and Their Nanocomposites: Insights into Electro- and Photocatalysis," *Chem*, vol. 5, no. 1, pp. 18–50, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.chempr.2018.08.037.
- [161] L. Zhang, K. Doyle-Davis, and X. Sun, "Pt-Based electrocatalysts with high atom utilization efficiency: From nanostructures to single atoms," *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 2, pp. 492–517, 2019, doi: 10.1039/c8ee02939c.
- [162] Z. W. Seh *et al.*, "Two-Dimensional Molybdenum Carbide (MXene) as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution," *ACS Energy Lett.*, vol. 1, no. 3, pp. 589–594, 2016, doi: 10.1021/acseenergylett.6b00247.
- [163] A. D. Handoko, S. N. Steinmann, and Z. W. Seh, "Theory-guided materials design: Two-dimensional MXenes in electro- and photocatalysis," *Nanoscale Horizons*, vol. 4, no. 4, pp. 809–827, 2019, doi: 10.1039/C9NH00100J.
- [164] Y. Yan, B. Xia, Z. Xu, and X. Wang, "Recent development of molybdenum sulfides as advanced electrocatalysts for hydrogen evolution reaction," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 6, pp. 1693–1705, 2014, doi: 10.1021/cs500070x.
- [165] N. K. Chaudhari, H. Jin, B. Kim, D. San Baek, S. H. Joo, and K. Lee, "MXene: An emerging two-dimensional material for future energy conversion and storage applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 47, pp. 24564–24579, 2017, doi: 10.1039/c7ta09094c.
- [166] A. D. Handoko *et al.*, "Tuning the Basal Plane Functionalization of Two-Dimensional Metal Carbides (MXenes) To Control Hydrogen Evolution Activity," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 180, p. acsaem.7b00054, 2017, doi: 10.1021/acsaem.7b00054.
- [167] M. Pandey and K. S. Thygesen, "Two-Dimensional MXenes as Catalysts for Electrochemical Hydrogen Evolution: A Computational Screening Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 25, pp. 13593–13598, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b05270.
- [168] S. Intikhab *et al.*, "Stoichiometry and surface structure dependence of hydrogen evolution reaction activity and stability of Mo x C MXenes," *J. Catal.*, vol. 371, pp. 325–332, 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.01.037.
- [169] B. Huang, N. Zhou, X. Chen, W. J. Ong, and N. Li, "Insights into the Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction Mechanism on Two-Dimensional Transition-Metal Carbonitrides (MXene)," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 24, no. 69, pp. 18479–18486, 2018, doi: 10.1002/chem.201804686.
- [170] K. Liang *et al.*, "Two-dimensional titanium carbonitride MXene as a highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction," *Mater. Reports Energy*, vol. 2, no. 1, p. 100075, 2022, doi: 10.1016/j.matre.2021.100075.
- [171] L. T. Alameda, C. F. Holder, J. L. Fenton, and R. E. Schaak, "Partial Etching of Al from MoAlB Single Crystals to Expose Catalytically Active Basal Planes for the Hydrogen Evolution Reaction," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 21, pp. 8953–8957, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02511.
- [172] M. Yu, Z. Wang, J. Liu, F. Sun, P. Yang, and J. Qiu, "A hierarchically porous and hydrophilic 3D nickel–iron/MXene electrode for accelerating oxygen and hydrogen evolution at high current densities," *Nano Energy*, vol. 63, no. January, p. 103880, 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.103880.
- [173] M. Benchakar *et al.*, "On a Two-Dimensional MoS₂/Mo₂CT_x Hydrogen Evolution Catalyst Obtained by the Topotactic Sulfurization of Mo₂CT_xMXene," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 12, p. 124507, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abad6e.

- [174] V. Ramalingam *et al.*, "Heteroatom-Mediated Interactions between Ruthenium Single Atoms and an MXene Support for Efficient Hydrogen Evolution," *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 48, p. 1903841, Nov. 2019, doi: 10.1002/adma.201903841.
- [175] J. Zhang *et al.*, "Single platinum atoms immobilized on an MXene as an efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction," *Nat. Catal.*, vol. 1, no. 12, pp. 985–992, 2018, doi: 10.1038/s41929-018-0195-1.
- [176] M. H. Tran *et al.*, "Adding a New Member to the MXene Family: Synthesis, Structure, and Electrocatalytic Activity for the Hydrogen Evolution Reaction of V4C3Tx," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 8, pp. 3908–3914, 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00652.
- [177] J. J. Huang *et al.*, "A facile method to produce MoSe2/MXene hybrid nanoflowers with enhanced electrocatalytic activity for hydrogen evolution," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 856, p. 113727, 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113727.
- [178] N. H. Attanayake *et al.*, "Vertically aligned MoS2 on Ti3C2 (MXene) as an improved HER catalyst," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 35, pp. 16882–16889, 2018, doi: 10.1039/c8ta05033c.
- [179] K. R. G. Lim *et al.*, "2H-MoS2 on Mo2CTxMXene nanohybrid for efficient and durable electrocatalytic hydrogen evolution," *ACS Nano*, vol. 14, no. 11, pp. 16140–16155, 2020, doi: 10.1021/acsnano.0c08671.
- [180] Y. Jiang *et al.*, "Coupling PtNi Ultrathin Nanowires with MXenes for Boosting Electrocatalytic Hydrogen Evolution in Both Acidic and Alkaline Solutions," *Small*, vol. 15, no. 12, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1002/smll.201805474.
- [181] L. Yan, B. Zhang, S. Wu, and J. Yu, "A general approach to the synthesis of transition metal phosphide nanoarrays on MXene nanosheets for pH-universal hydrogen evolution and alkaline overall water splitting," *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 28, pp. 14234–14242, 2020, doi: 10.1039/d0ta05189f.
- [182] J. Liu *et al.*, "Hierarchical 'nanoroll' like MoS2/Ti3C2Tx hybrid with high electrocatalytic hydrogen evolution activity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 241, no. August 2018, pp. 89–94, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.08.083.
- [183] J. Wang *et al.*, "FeNi nanoparticles on Mo2TiC2Tx MXene@nickel foam as robust electrocatalysts for overall water splitting," *Nano Res.*, vol. 14, no. 10, pp. 3474–3481, 2021, doi: 10.1007/s12274-021-3660-0.
- [184] L. Tie *et al.*, "Self-Supported Nonprecious MXene/Ni3S2 Electrocatalysts for Efficient Hydrogen Generation in Alkaline Media," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 9, pp. 6931–6938, 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b01529.
- [185] N. Li *et al.*, "1T/2H MoSe2-on-MXene heterostructure as bifunctional electrocatalyst for efficient overall water splitting," *Electrochim. Acta*, vol. 326, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.134976.
- [186] J. Liang *et al.*, "Heterostructure engineering of Co-doped MoS2 coupled with Mo2CT: X MXene for enhanced hydrogen evolution in alkaline media," *Nanoscale*, vol. 11, no. 22, pp. 10992–11000, 2019, doi: 10.1039/c9nr02085c.
- [187] C.-F. Du *et al.*, "Self-Assemble and In Situ Formation of Ni1-xFexPS3 Nanomosaic-Decorated MXene Hybrids for Overall Water Splitting," *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 26, p. 1801127, Sep. 2018, doi: 10.1002/aenm.201801127.
- [188] C. F. Du *et al.*, "Synergy of Nb Doping and Surface Alloy Enhanced on Water-Alkali Electrocatalytic Hydrogen Generation Performance in Ti-Based MXene," *Adv. Sci.*, vol. 6, no. 11, pp. 1–7, 2019, doi: 10.1002/adv.201900116.
- [189] P. Kuang, M. He, B. Zhu, J. Yu, K. Fan, and M. Jaroniec, "0D/2D NiS2/V-MXene composite for electrocatalytic H2 evolution," *J. Catal.*, vol. 375, pp. 8–20, 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.05.019.
- [190] S. Giménez and J. Bisquert, *Photoelectrochemical solar fuel production: From basic principles to advanced devices*. 2016.
- [191] J. K. Nørskov *et al.*, "Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 46, pp. 17886–17892, 2004, doi: 10.1021/jp047349j.
- [192] V. Viswanathan, H. A. Hansen, J. Rossmeisl, and J. K. Nørskov, "Universality in oxygen reduction electrocatalysis on metal surfaces," *ACS Catal.*, vol. 2, no. 8, pp. 1654–1660, 2012, doi: 10.1021/cs300227s.
- [193] J. Rossmeisl, Z. W. Qu, H. Zhu, G. J. Kroes, and J. K. Nørskov, "Electrolysis of water on oxide surfaces," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 607, no. 1–2, pp. 83–89, 2007, doi: 10.1016/j.jelechem.2006.11.008.

- [194] I. C. Man *et al.*, "Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces," *ChemCatChem*, vol. 3, no. 7, pp. 1159–1165, 2011, doi: 10.1002/cctc.201000397.
- [195] M. T. M. Koper, "Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 660, no. 2, pp. 254–260, 2011, doi: 10.1016/j.jelechem.2010.10.004.
- [196] A. Habrioux, C. Morais, T. W. Napporn, and B. Kokoh, "Recent trends in hydrogen and oxygen electrocatalysis for anion exchange membrane technologies," *Curr. Opin. Electrochem.*, no. February, 2020, doi: 10.1016/j.coelec.2020.01.018.
- [197] H. Jin *et al.*, "Emerging Two-Dimensional Nanomaterials for Electrocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 13, pp. 6337–6408, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00689.
- [198] B. Guo, R. Ma, Z. Li, J. Luo, M. Yang, and J. Wang, "Dual-doping of ruthenium and nickel into Co₃O₄ for improving the oxygen evolution activity," *Mater. Chem. Front.*, vol. 4, no. 5, pp. 1390–1396, 2020, doi: 10.1039/d0qm00079e.
- [199] S. Song *et al.*, "Outstanding oxygen evolution reaction performance of nickel iron selenide/stainless steel mat for water electrolysis," *Mater. Today Phys.*, vol. 13, 2020, doi: 10.1016/j.mtphys.2020.100216.
- [200] Y. Duan *et al.*, "Scaled-Up Synthesis of Amorphous NiFeMo Oxides and Their Rapid Surface Reconstruction for Superior Oxygen Evolution Catalysis," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 58, no. 44, pp. 15772–15777, Oct. 2019, doi: 10.1002/anie.201909939.
- [201] Y. Lu, D. Fan, Z. Chen, W. Xiao, C. Cao, and X. Yang, "Anchoring Co₃O₄ nanoparticles on MXene for efficient electrocatalytic oxygen evolution," *Sci. Bull.*, vol. 65, no. 6, pp. 460–466, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.scib.2019.12.020.
- [202] C. Wang *et al.*, "MXene-supported Co₃O₄ quantum dots for superior lithium storage and oxygen evolution activities," *Chem. Commun.*, vol. 55, no. 9, pp. 1237–1240, 2019, doi: 10.1039/c8cc09699f.
- [203] L. Zhang, Q. Fan, K. Li, S. Zhang, and X. Ma, "First-row transition metal oxide oxygen evolution electrocatalysts: regulation strategies and mechanistic understandings," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 4, no. 11, pp. 5417–5432, 2020, doi: 10.1039/d0se01087a.
- [204] K. Zhao, X. Ma, S. Lin, Z. Xu, and L. Li, "Ambient Growth of Hierarchical FeOOH/MXene as Enhanced Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction," *ChemistrySelect*, vol. 5, no. 6, pp. 1890–1895, 2020, doi: 10.1002/slct.201904506.
- [205] W. Li, D. Xiong, X. Gao, and L. Liu, "The oxygen evolution reaction enabled by transition metal phosphide and chalcogenide pre-catalysts with dynamic changes," *Chem. Commun.*, vol. 55, no. 60, pp. 8744–8763, 2019, doi: 10.1039/c9cc02845e.
- [206] Y. Zhang *et al.*, "Enhancing bifunctionality of CoN nanowires by Mn doping for long-lasting Zn-air batteries," *Sci. China Chem.*, vol. 63, no. 7, pp. 890–896, 2020, doi: 10.1007/s11426-020-9739-2.
- [207] A. K. Tareen, G. S. Priyanga, K. Khan, E. Pervaiz, T. Thomas, and M. Yang, "Nickel-Based Transition Metal Nitride Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction," *ChemSusChem*, vol. 12, no. 17, pp. 3941–3954, 2019, doi: 10.1002/cssc.201900553.
- [208] J. Liu *et al.*, "Hierarchical Cobalt Borate/MXenes Hybrid with Extraordinary Electrocatalytic Performance in Oxygen Evolution Reaction," *ChemSusChem*, vol. 11, no. 21, pp. 3758–3765, 2018, doi: 10.1002/cssc.201802098.
- [209] J. Masa *et al.*, "Ultrathin High Surface Area Nickel Boride (Ni₃B) Nanosheets as Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution," *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 17, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1002/aenm.201700381.
- [210] N. Hao *et al.*, "In situ hybridization of an MXene/TiO₂/NiFeCo-layered double hydroxide composite for electrochemical and photoelectrochemical oxygen evolution," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 37, pp. 20576–20584, 2018, doi: 10.1039/c8ra02349b.
- [211] M. Benchakar *et al.*, "MXene Supported Cobalt Layered Double Hydroxide Nanocrystals: Facile Synthesis Route for a Synergistic Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 23, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1002/admi.201901328.
- [212] L. Zhao *et al.*, "Interdiffusion Reaction-Assisted Hybridization of Two-Dimensional Metal-Organic Frameworks and Ti₃C₂T_xNanosheets for Electrocatalytic Oxygen Evolution," *ACS Nano*, vol. 11, no. 6, pp. 5800–5807, 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b01409.

- [213] H. Zou, B. He, P. Kuang, J. Yu, and K. Fan, "Metal–Organic Framework-Derived Nickel–Cobalt Sulfide on Ultrathin MXene Nanosheets for Electrocatalytic Oxygen Evolution," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 26, pp. 22311–22319, Jul. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b06272.
- [214] T. Y. Ma, J. L. Cao, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, "Interacting carbon nitride and titanium carbide nanosheets for high-performance oxygen evolution," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 3, pp. 1138–1142, 2016, doi: 10.1002/anie.201509758.
- [215] H. T. Das, T. E. Balaji, S. Dutta, N. Das, and T. Maiyalagan, "Recent advances in MXene as electrocatalysts for sustainable energy generation: A review on surface engineering and compositing of MXene," *Int. J. Energy Res.*, no. December 2021, pp. 1–32, 2022, doi: 10.1002/er.7847.
- [216] V. M. Hong Ng *et al.*, "Recent progress in layered transition metal carbides and/or nitrides (MXenes) and their composites: synthesis and applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 7, pp. 3039–3068, 2017, doi: 10.1039/c6ta06772g.
- [217] X. Xie, S. Chen, W. Ding, Y. Nie, and Z. Wei, "An extraordinarily stable catalyst: Pt NPs supported on two-dimensional Ti₃C₂X₂ (X = OH, F) nanosheets for oxygen reduction reaction," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 86, pp. 10112–10114, 2013, doi: 10.1039/c3cc44428g.
- [218] P. Nayak, M. Yang, Z. Wang, X. Li, R. Miao, and R. G. Compton, "Single-entity Ti₃C₂T_x MXene electro-oxidation," *Appl. Mater. Today*, vol. 26, p. 101335, 2022, doi: 10.1016/j.apmt.2021.101335.
- [219] J. Tang *et al.*, "Tuning the Electrochemical Performance of Titanium Carbide MXene by Controllable In Situ Anodic Oxidation," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 58, no. 49, pp. 17849–17855, 2019, doi: 10.1002/anie.201911604.
- [220] Y. Tang, C. Yang, Y. Tian, Y. Luo, X. Yin, and W. Que, "The effect of in situ nitrogen doping on the oxygen evolution reaction of MXenes," *Nanoscale Adv.*, vol. 2, no. 3, pp. 1187–1194, 2020, doi: 10.1039/C9NA00706G.
- [221] Y. Wen *et al.*, "MXene boosted CoNi-ZIF-67 as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 5, pp. 2909–2916, 2019, doi: 10.3390/nano9050775.
- [222] J. Chen *et al.*, "Vertically-interlaced NiFeP/MXene electrocatalyst with tunable electronic structure for high-efficiency oxygen evolution reaction," *Sci. Bull.*, vol. 66, no. 11, pp. 1063–1072, 2021, doi: 10.1016/j.scib.2021.02.033.
- [223] P. V. Shinde, P. Mane, B. Chakraborty, and C. Sekhar Rout, "Spinel NiFe₂O₄ nanoparticles decorated 2D Ti₃C₂ MXene sheets for efficient water splitting: Experiments and theories," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 602, pp. 232–241, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2021.06.007.
- [224] Y. Wang *et al.*, "Environmentally-Friendly Exfoliate and Active Site Self-Assembly: Thin 2D/2D Heterostructure Amorphous Nickel–Iron Alloy on 2D Materials for Efficient Oxygen Evolution Reaction," *Small*, vol. 15, no. 16, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1002/smll.201805435.
- [225] Z. Li, X. Wang, J. Ren, and H. Wang, "NiFe LDH/Ti₃C₂T_x/nickel foam as a binder-free electrode with enhanced oxygen evolution reaction performance," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 6, pp. 3886–3892, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.048.
- [226] Y. Chen *et al.*, "V₂C MXene synergistically coupling FeNi LDH nanosheets for boosting oxygen evolution reaction," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 297, no. March, p. 120474, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120474.
- [227] Y. Tang, C. Yang, Y. Yang, X. Yin, W. Que, and J. Zhu, "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.pdf," *Electrochim. Acta*, vol. 296, pp. 762–770, 2019, doi: S0013468618325568.
- [228] F. Peng *et al.*, "In-situ synthesis of microflower composed of N-doped carbon films and Mo₂C coupled with Ni or FeNi alloy for water splitting," *Chem. Eng. J.*, vol. 427, no. May 2021, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.131712.
- [229] H. Lei *et al.*, "3D Porous Nb₂C MXene/reduced graphene oxide aerogel coupled with NiFe alloy nanoparticles for wearable Zn-air batteries," *Mater. Chem. Front.*, vol. 5, no. 19, pp. 7315–7322, 2021, doi: 10.1039/d1qm00885d.
- [230] M. Benchakar *et al.*, "One MAX phase, different MXenes: A guideline to understand the crucial role of etching conditions on Ti₃C₂T_x surface chemistry," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 530, no. May, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147209.

- [231] J. Grimblot, *Analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques avec problèmes résolus*. 1995.
- [232] M. H. Engelhard, D. R. Baer, A. Herrera-Gomez, and P. M. A. Sherwood, "Introductory guide to backgrounds in XPS spectra and their impact on determining peak intensities," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, no. 6, p. 063203, 2020, doi: 10.1116/6.0000359.
- [233] M. Repoux, "Comparison of background removal methods for XPS," *Surf. Interface Anal.*, vol. 18, no. 7, pp. 567–570, 1992, doi: 10.1002/sia.740180719.
- [234] F. Tang, T. Liu, W. Jiang, and L. Gan, "Windowless thin layer electrochemical Raman spectroscopy of Ni-Fe oxide electrocatalysts during oxygen evolution reaction," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 871, p. 114282, 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114282.
- [235] F. Kong *et al.*, "Effect of Ti₃AlC₂ precursor on the electrochemical properties of the resulting MXene Ti₃C₂ for Li-ion batteries," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 10, pp. 11591–11596, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.03.223.
- [236] C. E. Shuck *et al.*, "Effect of Ti₃AlC₂ MAX Phase on Structure and Properties of Resultant Ti₃C₂T_x MXene," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, no. 6, pp. 3368–3376, 2019, doi: 10.1021/acsanm.9b00286.
- [237] L. Verger, V. Natu, M. Ghidui, and M. W. Barsoum, "Effect of Cationic Exchange on the Hydration and Swelling Behavior of Ti₃C₂T_z MXenes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 32, pp. 20044–20050, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b04546.
- [238] J. B. Goodenough and K. Park, "The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 4, pp. 1167–1176, Jan. 2013, doi: 10.1021/ja3091438.
- [239] J. Halim *et al.*, "X-ray photoelectron spectroscopy of select multi-layered transition metal carbides (MXenes)," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 362, pp. 406–417, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.11.089.
- [240] I. Persson *et al.*, "On the organization and thermal behavior of functional groups on Ti₃C₂ MXene surfaces in vacuum," *2D Mater.*, vol. 5, no. 1, p. 015002, Oct. 2017, doi: 10.1088/2053-1583/aa89cd.
- [241] T. Schultz *et al.*, "Surface Termination Dependent Work Function and Electronic Properties of Ti₃C₂T_x MXene," *Chem. Mater.*, vol. 31, no. 17, pp. 6590–6597, 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b00414.
- [242] J. Ma *et al.*, "Lithium Intercalation in Anatase Titanium Vacancies and the Role of Local Anionic Environment," *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 9, pp. 3078–3089, 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b00925.
- [243] T. Sultana, G. L. Georgiev, G. Auner, G. Newaz, H. J. Herfurth, and R. Patwa, "XPS analysis of laser transmission micro-joint between poly (vinylidene fluoride) and titanium," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5 PART 2, pp. 2569–2573, 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.07.149.
- [244] V. Natu, M. Sokol, L. Verger, and M. W. Barsoum, "Effect of Edge Charges on Stability and Aggregation of Ti₃C₂T_z MXene Colloidal Suspensions," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 48, pp. 27745–27753, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b08860.
- [245] M. A. Hope *et al.*, "NMR reveals the surface functionalisation of Ti₃C₂ MXene," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 7, pp. 5099–5102, 2016, doi: 10.1039/c6cp00330c.
- [246] T. Hu, J. Wang, H. Zhang, Z. Li, M. Hu, and X. Wang, "Vibrational properties of Ti₃C₂ and Ti₃C₂T₂ (T = O, F, OH) monosheets by first-principles calculations: A comparative study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 15, pp. 9997–10003, 2015, doi: 10.1039/c4cp05666c.
- [247] L. Zhang *et al.*, "In Situ High-Pressure X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy Study of Ti₃C₂T_x MXene," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, no. 1, p. 343, Dec. 2018, doi: 10.1186/s11671-018-2746-4.
- [248] D. B. Lioi *et al.*, "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.*, vol. 2, no. 10, pp. 6087–6091, 2019, doi: 10.1021/acsanm.9b01194.
- [249] M. Alhabeab *et al.*, "Selective Etching of Silicon from Ti₃SiC₂ (MAX) To Obtain 2D Titanium Carbide (MXene)," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 57, no. 19, pp. 5444–5448, 2018, doi: 10.1002/anie.201802232.

- [250] M. R. Lukatskaya, S. M. Bak, X. Yu, X. Q. Yang, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, "Probing the Mechanism of High Capacitance in 2D Titanium Carbide Using in Situ X-Ray Absorption Spectroscopy," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 15, pp. 2–5, 2015, doi: 10.1002/aenm.201500589.
- [251] C. Peng, X. Yang, Y. Li, H. Yu, H. Wang, and F. Peng, "Hybrids of Two-Dimensional Ti₃C₂ and TiO₂ Exposing {001} Facets toward Enhanced Photocatalytic Activity," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 9, pp. 6051–6060, 2016, doi: 10.1021/acsami.5b11973.
- [252] C. (John) Zhang *et al.*, "Layered Orthorhombic Nb₂O₅@Nb₄C₃T_x and TiO₂@Ti₃C₂T_x Hierarchical Composites for High Performance Li-ion Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 23, pp. 4143–4151, 2016, doi: 10.1002/adfm.201600682.
- [253] B. Ahmed, D. H. Anjum, M. N. Hedhili, Y. Gogotsi, and H. N. Alshareef, "H₂O₂ assisted room temperature oxidation of Ti₂C MXene for Li-ion battery anodes," *Nanoscale*, vol. 8, no. 14, pp. 7580–7587, 2016, doi: 10.1039/c6nr00002a.
- [254] J. Zhu, Y. Tang, C. Yang, F. Wang, and M. Cao, "Composites of TiO₂ Nanoparticles Deposited on Ti₃C₂ MXene Nanosheets with Enhanced Electrochemical Performance," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 5, pp. A785–A791, 2016, doi: 10.1149/2.0981605jes.
- [255] P. Nayak, Q. Jiang, R. Mohanraman, D. Anjum, M. N. Hedhili, and H. N. Alshareef, "Inherent electrochemistry and charge transfer properties of few-layered two-dimensional Ti₃C₂T_x MXene," *Nanoscale*, 2018, doi: 10.1039/C8NR01883A.
- [256] Y. Y. Peng *et al.*, "All-MXene (2D titanium carbide) solid-state microsupercapacitors for on-chip energy storage," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 9, pp. 2847–2854, 2016, doi: 10.1039/c6ee01717g.
- [257] X. H. Zha *et al.*, "Intrinsic Structural, Electrical, Thermal, and Mechanical Properties of the Promising Conductor Mo₂C MXene," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 28, pp. 15082–15088, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b04192.
- [258] H. Kim, B. Anasori, Y. Gogotsi, and H. N. Alshareef, "Thermoelectric Properties of Two-Dimensional Molybdenum-Based MXenes," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 15, pp. 6472–6479, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02056.
- [259] A. V. V. K. C. Anirudh V. N. Kempaiah, "Max Phase Materials- Review of an exciting class of ternary carbides and nitrides," *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.*, vol. 4, no. 8, pp. 626–630, 2014.
- [260] M. A. Hadi and M. S. Ali, "New ordered MAX phase Mo₂TiAlC₂: Elastic and electronic properties from first-principles," *Chinese Phys. B*, vol. 25, no. 10, 2016, doi: 10.1088/1674-1056/25/10/107103.
- [261] B. Anasori *et al.*, "Experimental and theoretical characterization of ordered MAX phases Mo₂TiAlC₂ and Mo₂Ti₂AlC₃," *J. Appl. Phys.*, vol. 118, no. 9, 2015, doi: 10.1063/1.4929640.
- [262] D. Vryhof, "Synthesis and Characterization of Mo₂GaC, Mo₂GaN and Mo₂AlC MAX Phases," *Drexel Univ.*, p. 36, 2013.
- [263] M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, M. Estili, and Y. Sakka, "The effect of the interlayer element on the exfoliation of layered Mo₂AC (A = Al, Si, P, Ga, Ge, As or In) MAX phases into two-dimensional Mo₂C nanosheets," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15, no. 1, 2014, doi: 10.1088/1468-6996/15/1/014208.
- [264] M. A. Hadi, "New ternary nanolaminated carbide Mo₂Ga₂C: A first-principles comparison with the MAX phase counterpart Mo₂GaC," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 117, pp. 422–427, 2016, doi: 10.1016/j.commatsci.2016.02.018.
- [265] X. Qi *et al.*, "Density-functional-theory predictions of mechanical behaviour and thermal properties as well as experimental hardness of the Ga-bilayer Mo₂Ga₂C," *J. Adv. Ceram.*, vol. 11, no. 2, pp. 273–282, 2022, doi: 10.1007/s40145-021-0531-9.
- [266] J. Halim, K. M. Cook, P. Eklund, J. Rosen, and M. W. Barsoum, "XPS of cold pressed multilayered and freestanding delaminated 2D thin films of Mo₂TiC₂T_z and Mo₂Ti₂C₃T_z (MXenes)," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 494, no. May, pp. 1138–1147, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.07.049.
- [267] O. Chaix-Pluchery *et al.*, "First-order Raman scattering in three-layered Mo-based ternaries: MoAlB, Mo₂Ga₂C and Mo₂GaC," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 48, no. 5, pp. 631–638, 2017, doi: 10.1002/jrs.5087.
- [268] N. J. Lane, M. Naguib, V. Presser, G. Hug, L. Hultman, and M. W. Barsoum, "First-order Raman scattering of the MAX phases Ta₄AlC₃, Nb₄AlC₃, Ti₄AlN₃, and Ta₂AlC," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 43, no. 7, pp. 954–958, 2012, doi: 10.1002/jrs.3101.

- [269] V. Presser, M. Naguib, L. Chaput, A. Togo, G. Hug, and M. W. Barsoum, "First-order Raman scattering of the MAX phases: Ti 2AlN, Ti 2AlC 0.5N 0.5, Ti 2AlC, (Ti 0.5V 0.5) 2AlC, V 2AlC, Ti 3AlC 2, and Ti 3GeC 2," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 43, no. 1, pp. 168–172, 2012, doi: 10.1002/jrs.3036.
- [270] L. Wang *et al.*, "Synthesis and electrochemical performance of Ti3C2Tx with hydrothermal process," *Electron. Mater. Lett.*, vol. 12, no. 5, pp. 702–710, 2016, doi: 10.1007/s13391-016-6088-z.
- [271] C. Chen *et al.*, "MoS 2 -on-MXene Heterostructures as Highly Reversible Anode Materials for Lithium-Ion Batteries," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 57, no. 7, pp. 1846–1850, 2018, doi: 10.1002/anie.201710616.
- [272] B. Akgenç, "New predicted two-dimensional MXenes and their structural, electronic and lattice dynamical properties," *Solid State Commun.*, vol. 303–304, no. May, p. 113739, 2019, doi: 10.1016/j.ssc.2019.113739.
- [273] Y. Jiao, Y. Zheng, K. Davey, and S. Z. Qiao, "Activity origin and catalyst design principles for electrocatalytic hydrogen evolution on heteroatom-doped graphene," *Nat. Energy*, vol. 1, no. 10, 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.130.
- [274] H. Jin *et al.*, "Heteroatom-doped transition metal electrocatalysts for hydrogen evolution reaction," *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 4, pp. 805–810, 2019, doi: 10.1021/acseenergylett.9b00348.
- [275] N. Chen *et al.*, "From high-yield Ti3AlCN ceramics to high-quality Ti3CNTx MXenes through eliminating Al segregation," *Chinese Chem. Lett.*, vol. 31, no. 4, pp. 1044–1048, 2020, doi: 10.1016/j.ccl.2019.10.004.
- [276] W. Jeitschko, "Die Kristallstruktur von MoAlB," *Monatshefte für Chemie*, vol. 97, no. 5, pp. 1472–1476, 1966, doi: 10.1007/BF00902599.
- [277] S. Kota *et al.*, "Synthesis and characterization of an alumina forming nanolaminated boride: MoAlB," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–11, 2016, doi: 10.1038/srep26475.
- [278] J. Haemers, R. Gusmão, and Z. Sofer, "Synthesis Protocols of the Most Common Layered Carbide and Nitride MAX Phases," *Small Methods*, vol. 4, no. 3, pp. 1–32, 2020, doi: 10.1002/smt.201900780.
- [279] X. Qin, P. Zhang, S. Wang, Y. Du, Y. Zhang, and Z. Sun, "The influence of N content on structure, phase stability, elastic and electronic properties in Ti3AlC2-xNx (x = 0–2)," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 254, no. 7, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1002/pssb.201700009.
- [280] F. Du *et al.*, "Environmental Friendly Scalable Production of Colloidal 2D Titanium Carbonitride MXene with Minimized Nanosheets Restacking for Excellent Cycle Life Lithium-Ion Batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 235, pp. 690–699, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.03.153.
- [281] M. Khazaei *et al.*, "Novel MAB phases and insights into their exfoliation into 2D MB," *Nanoscale*, vol. 11, no. 23, pp. 11305–11314, 2019, doi: 10.1039/c9nr01267b.
- [282] H. Zhang, F. Z. Dai, H. Xiang, X. Wang, Z. Zhang, and Y. Zhou, "Phase pure and well crystalline Cr2AlB2: A key precursor for two-dimensional CrB," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 8, pp. 1593–1600, 2019, doi: 10.1016/j.jmst.2019.03.031.
- [283] J. Zhou, J. Palisaitis, J. Halim, M. Dahlqvist, Q. Tao, and I. Persson, "Boridene: Two-dimensional Mo4/3 B2-x with ordered metal vacancies obtained by chemical exfoliation," vol. 2, no. August, pp. 801–805, 2021, doi: 10.1126/science.abf6239.
- [284] R. Khaledialidusti *et al.*, "Exploring structural, electronic, and mechanical properties of 2D hexagonal MBenes," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 33, no. 15, p. 155503, Apr. 2021, doi: 10.1088/1361-648X/abbb0e.
- [285] Z. Guo, J. Zhou, and Z. Sun, "New two-dimensional transition metal borides for Li ion batteries and electrocatalysis," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 45, pp. 23530–23535, 2017, doi: 10.1039/c7ta08665b.
- [286] K. Kim, C. Chen, D. Nishio-Hamane, M. Okubo, and A. Yamada, "Topochemical synthesis of phase-pure Mo2AlB2 through staging mechanism," *Chem. Commun.*, vol. 55, no. 63, pp. 9295–9298, 2019, doi: 10.1039/c9cc03855h.
- [287] M. Seredych *et al.*, "High-Temperature Behavior and Surface Chemistry of Carbide MXenes Studied by Thermal Analysis," *Chem. Mater.*, vol. 31, no. 9, pp. 3324–3332, 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b00397.

- [288] B. Hinnemann *et al.*, "Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 15, pp. 5308–5309, 2005, doi: 10.1021/ja0504690.
- [289] J. Bonde, P. G. Moses, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, and I. Chorkendorff, "Hydrogen evolution on nano-particulate transition metal sulfides," *Faraday Discuss.*, vol. 140, pp. 219–231, 2009, doi: 10.1039/B803857K.
- [290] T. F. Jaramillo, K. P. Jørgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Horch, and I. Chorkendorff, "Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts," *Science (80-.)*, vol. 317, no. 5834, pp. 100–102, 2007, doi: 10.1126/science.1141483.
- [291] W. Li *et al.*, "Hydrogen evolution reaction mechanism on 2H-MoS₂ electrocatalyst," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 498, no. August, p. 143869, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.143869.
- [292] X. Gao *et al.*, "Mo isolated single atoms on S, N-codoped carbon as efficient catalyst for hydrogen evolution reaction: A theoretical evaluation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 473, no. September 2018, pp. 770–776, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.12.206.
- [293] Z. Kang *et al.*, "Recent progress of MXenes and MXene-based nanomaterials for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction," *J. Mater. Chem. A*, vol. 9, no. 10, pp. 6089–6108, 2021, doi: 10.1039/d0ta11735h.
- [294] X. Zhang and Y. Liang, "Nickel Hydr(oxy)oxide Nanoparticles on Metallic MoS₂ Nanosheets: A Synergistic Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction," *Adv. Sci.*, vol. 5, no. 2, p. 1700644, Feb. 2018, doi: 10.1002/advs.201700644.
- [295] S. Anantharaj, S. R. Ede, K. Sakthikumar, K. Karthick, S. Mishra, and S. Kundu, "Recent Trends and Perspectives in Electrochemical Water Splitting with an Emphasis on Sulfide, Selenide, and Phosphide Catalysts of Fe, Co, and Ni: A Review," *ACS Catal.*, vol. 6, no. 12, pp. 8069–8097, 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b02479.
- [296] H. N. Nong *et al.*, "A unique oxygen ligand environment facilitates water oxidation in hole-doped IrNiOx core-shell electrocatalysts," *Nat. Catal.*, vol. 1, no. 11, pp. 841–851, 2018, doi: 10.1038/s41929-018-0153-y.
- [297] J. Song *et al.*, "A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, no. 7, pp. 2196–2214, 2020, doi: 10.1039/c9cs00607a.
- [298] R. Zhang *et al.*, "Solid-acid-mediated electronic structure regulation of electrocatalysts and scaling relation breaking of oxygen evolution reaction," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 277, no. June, p. 119237, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119237.
- [299] J. Xu *et al.*, "Trends in activity for the oxygen evolution reaction on transition metal (M = Fe, Co, Ni) phosphide pre-catalysts," *Chem. Sci.*, vol. 9, no. 14, pp. 3470–3476, 2018, doi: 10.1039/c7sc05033j.
- [300] F. Song *et al.*, "An Unconventional Iron Nickel Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction," *ACS Cent. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 558–568, 2019, doi: 10.1021/acscentsci.9b00053.
- [301] G. Zhang *et al.*, "Iron-facilitated surface reconstruction to in-situ generate nickel-iron oxyhydroxide on self-supported FeNi alloy fiber paper for efficient oxygen evolution reaction," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 286, no. August 2020, p. 119902, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.119902.
- [302] N. T. Suen, S. F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y. J. Xu, and H. M. Chen, "Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 2, pp. 337–365, 2017, doi: 10.1039/c6cs00328a.
- [303] M. Gong and H. Dai, "A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts," *Nano Res.*, vol. 8, no. 1, pp. 23–39, 2015, doi: 10.1007/s12274-014-0591-z.
- [304] F. Song and X. Hu, "Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis," *Nat. Commun.*, vol. 5, 2014, doi: 10.1038/ncomms5477.
- [305] L. Trotochaud, S. L. Young, J. K. Ranney, and S. W. Boettcher, "Nickel-Iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: The role of intentional and incidental iron incorporation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 18, pp. 6744–6753, 2014, doi: 10.1021/ja502379c.

- [306] H. Xiao, H. Shin, and W. A. Goddard, "Synergy between Fe and Ni in the optimal performance of (Ni,Fe)OOH catalysts for the oxygen evolution reaction," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 115, no. 23, pp. 5872–5877, 2018, doi: 10.1073/pnas.1722034115.
- [307] F. Bao *et al.*, "Host, Suppressor, and Promoter - The Roles of Ni and Fe on Oxygen Evolution Reaction Activity and Stability of NiFe Alloy Thin Films in Alkaline Media," *ACS Catal.*, vol. 11, pp. 10537–10552, 2021, doi: 10.1021/acscatal.1c01190.
- [308] S. Lee, K. Banjac, M. Lingenfelder, and X. Hu, "Oxygen Isotope Labeling Experiments Reveal Different Reaction Sites for the Oxygen Evolution Reaction on Nickel and Nickel Iron Oxides," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 58, no. 30, pp. 10401–10405, 2019, doi: 10.1002/anie.201903200.
- [309] I. Spanos, J. Masa, A. Zeradjanin, and R. Schlögl, "The Effect of Iron Impurities on Transition Metal Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Environment: Activity Mediators or Active Sites?," *Catal. Letters*, vol. 151, no. 7, pp. 1843–1856, 2021, doi: 10.1007/s10562-020-03478-4.
- [310] Y. Feng, X. Y. Yu, and U. Paik, "N-doped graphene layers encapsulated NiFe alloy nanoparticles derived from MOFs with superior electrochemical performance for oxygen evolution reaction," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. September, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1038/srep34004.
- [311] S. Liu *et al.*, "Promoting Electrocatalytic Oxygen Evolution of Ultrasmall NiFe (Hydr)oxide Nanoparticles by Graphene-Support Effects," *ChemSusChem*, vol. 14, no. 24, pp. 5508–5516, 2021, doi: 10.1002/cssc.202101913.
- [312] Y. Yun Li *et al.*, "MOF derived Ni-Fe based alloy carbon materials for efficient bifunctional electrocatalysts applied in Zn-air battery," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 572, no. July 2021, p. 151286, 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151286.
- [313] W. Ma *et al.*, "A superlattice of alternately stacked Ni-Fe hydroxide nanosheets and graphene for efficient splitting of water," *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 1977–1984, 2015, doi: 10.1021/nn5069836.
- [314] H. F. Wang, C. Tang, and Q. Zhang, "Towards superior oxygen evolution through graphene barriers between metal substrates and hydroxide catalysts," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 31, pp. 16183–16189, 2015, doi: 10.1039/c5ta03422a.
- [315] M. Shi *et al.*, "Graphdiyne/graphene heterostructure supported NiFe layered double hydroxides for oxygen evolution reaction," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 637, no. November 2021, p. 128217, 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.128217.
- [316] Z. Gong *et al.*, "Constructing a Graphene-Encapsulated Amorphous/Crystalline Heterophase NiFe Alloy by Microwave Thermal Shock for Boosting the Oxygen Evolution Reaction," *ACS Catal.*, vol. 11, no. 19, pp. 12284–12292, 2021, doi: 10.1021/acscatal.1c03333.
- [317] I. S. Filimonenkov, C. Bouillet, G. Kéranguéven, P. A. Simonov, G. A. Tsirlina, and E. R. Savinova, "Carbon materials as additives to the OER catalysts: RRDE study of carbon corrosion at high anodic potentials," *Electrochim. Acta*, vol. 321, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.134657.
- [318] D. Larcher and R. Patrice, "Preparation of metallic powders and alloys in polyol media: A thermodynamic approach," *J. Solid State Chem.*, vol. 154, no. 2, pp. 405–411, 2000, doi: 10.1006/jssc.2000.8802.
- [319] F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, and M. Figlarz, "Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles," *Solid State Ionics*, vol. 32–33, no. PART 1, pp. 198–205, 1989, doi: 10.1016/0167-2738(89)90222-1.
- [320] R. Nagarajan and C. C. Wang, "Theory of surfactant aggregation in water/ethylene glycol mixed solvents," *Langmuir*, vol. 16, no. 12, pp. 5242–5251, 2000, doi: 10.1021/la9910780.
- [321] M. Zehani, "Optimisation du procédé polyol pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc : mise à l'échelle du procédé et applications photovoltaïques," 2016.
- [322] A. L. Patterson, "The scherrer formula for X-ray particle size determination," *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 10, pp. 978–982, 1939, doi: 10.1103/PhysRev.56.978.
- [323] D. A. Kuznetsov *et al.*, "Single Site Cobalt Substitution in 2D Molybdenum Carbide (MXene) Enhances Catalytic Activity in the Hydrogen Evolution Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 44, pp. 17809–17816, 2019, doi: 10.1021/jacs.9b08897.

- [324] P. A. Rasheed, R. P. Pandey, K. A. Jabbar, J. Ponraj, and K. A. Mahmoud, "Sensitive electrochemical detection of l-cysteine based on a highly stable Pd@Ti₃C₂T_x(MXene) nanocomposite modified glassy carbon electrode," *Anal. Methods*, vol. 11, no. 30, pp. 3851–3856, 2019, doi: 10.1039/c9ay00912d.
- [325] L. Lorencova *et al.*, "Highly stable Ti₃C₂T_x (MXene)/Pt nanoparticles-modified glassy carbon electrode for H₂O₂ and small molecules sensing applications," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 263, pp. 360–368, 2018, doi: 10.1016/j.snb.2018.02.124.
- [326] L. Lorencova *et al.*, "Electrochemical performance of Ti₃C₂T_x MXene in aqueous media: towards ultrasensitive H₂O₂ sensing," *Electrochim. Acta*, vol. 235, pp. 471–479, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.03.073.
- [327] Y. Qiu, L. Xin, and W. Li, "Electrocatalytic oxygen evolution over supported small amorphous ni-fe nanoparticles in alkaline electrolyte," *Langmuir*, vol. 30, no. 26, pp. 7893–7901, 2014, doi: 10.1021/la501246e.
- [328] R. Kostecki and F. McLarnon, "Electrochemical and In Situ Raman Spectroscopic Characterization of Nickel Hydroxide Electrodes: I. Pure Nickel Hydroxide," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 2, pp. 485–493, 1997, doi: 10.1149/1.1837437.
- [329] M. E. G. Lyons and M. P. Brandon, "The oxygen evolution reaction on passive oxide covered transition metal electrodes in alkaline solution part ii - cobalt," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 3, no. 12, pp. 1425–1462, 2008.
- [330] F. Maillard, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, and U. Stimming, "Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility," *Faraday Discuss.*, vol. 125, pp. 357–377, 2004, doi: 10.1039/b303911k.
- [331] M. Yu, E. Budiyanto, and H. Tüysüz, "Principles of Water Electrolysis and Recent Progress in Cobalt-, Nickel-, and Iron-Based Oxides for the Oxygen Evolution Reaction," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 61, no. 1, 2022, doi: 10.1002/anie.202103824.
- [332] M. Görlin *et al.*, "Oxygen evolution reaction dynamics, faradaic charge efficiency, and the active metal redox states of Ni-Fe oxide water splitting electrocatalysts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 17, pp. 5603–5614, 2016, doi: 10.1021/jacs.6b00332.
- [333] M. W. Louie and A. T. Bell, "An investigation of thin-film Ni-Fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of oxygen," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 33, pp. 12329–12337, 2013, doi: 10.1021/ja405351s.
- [334] S. Lee, L. Bai, and X. Hu, "Deciphering Iron-Dependent Activity in Oxygen Evolution Catalyzed by Nickel-Iron Layered Double Hydroxide," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 59, no. 21, pp. 8072–8077, 2020, doi: 10.1002/anie.201915803.
- [335] X. Long *et al.*, "A Strongly Coupled Graphene and FeNi Double Hydroxide Hybrid as an Excellent Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction," *Angew. Chemie*, vol. 126, no. 29, pp. 7714–7718, 2014, doi: 10.1002/ange.201402822.
- [336] A. T. Marshall and L. Vaisson-Béthune, "Avoid the quasi-equilibrium assumption when evaluating the electrocatalytic oxygen evolution reaction mechanism by Tafel slope analysis," *Electrochem. commun.*, vol. 61, pp. 23–26, 2015, doi: 10.1016/j.elecom.2015.09.019.
- [337] A. Ahlawat and V. G. Sathe, "Raman study of NiFe₂O₄ nanoparticles, bulk and films: Effect of laser power," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 42, no. 5, pp. 1087–1094, 2011, doi: 10.1002/jrs.2791.
- [338] B. S. Yeo and A. T. Bell, "In situ raman study of nickel oxide and gold-supported nickel oxide catalysts for the electrochemical evolution of oxygen," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 15, pp. 8394–8400, 2012, doi: 10.1021/jp3007415.
- [339] Q. Tao *et al.*, "Two-dimensional Mo_{1.33}C MXene with divacancy ordering prepared from parent 3D laminate with in-plane chemical ordering," *Nat. Commun.*, vol. 8, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1038/ncomms14949.

Annexes

Annexes du Chapitre III :

*Influence du milieu exfoliant sur
la chimie de surface du MXène
 $Ti_3C_2T_x$*

I. DRX de la phase MAX

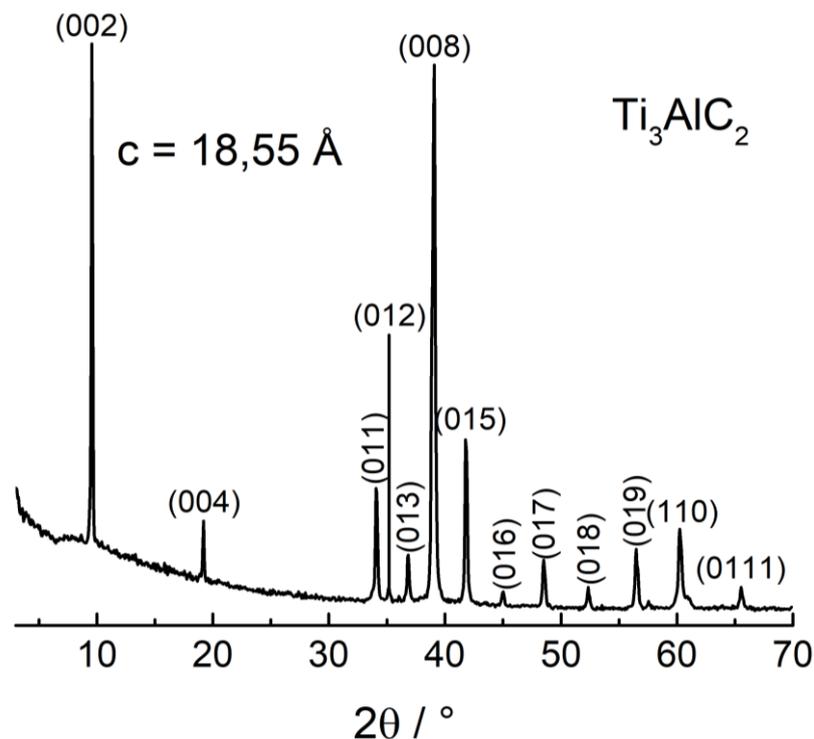


Figure.AIII. 1 : Diffractogramme de la phase MAX Ti_3AlC_2 .

II. DRX des MXènes

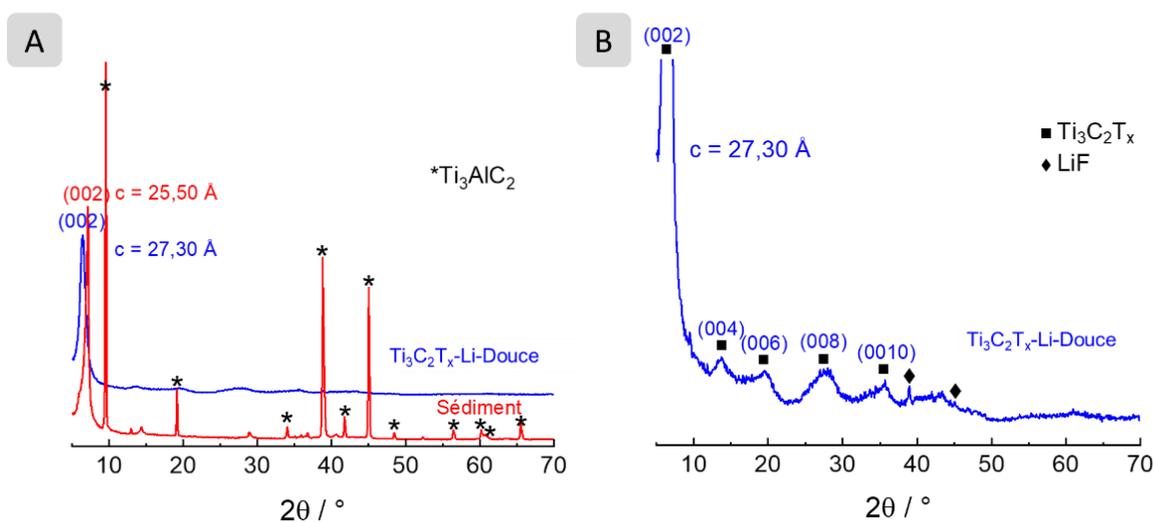


Figure.AIII. 2 : Diffractogrammes du sédiment obtenu après l'étape de séparation (étape 3' de la Figure.II. 1 dans le chapitre expérimental partie II) et du MXène (A). Agrandissement du diffractogramme dans la région entre 5 ° et 70 ° de ce même MXène (B).

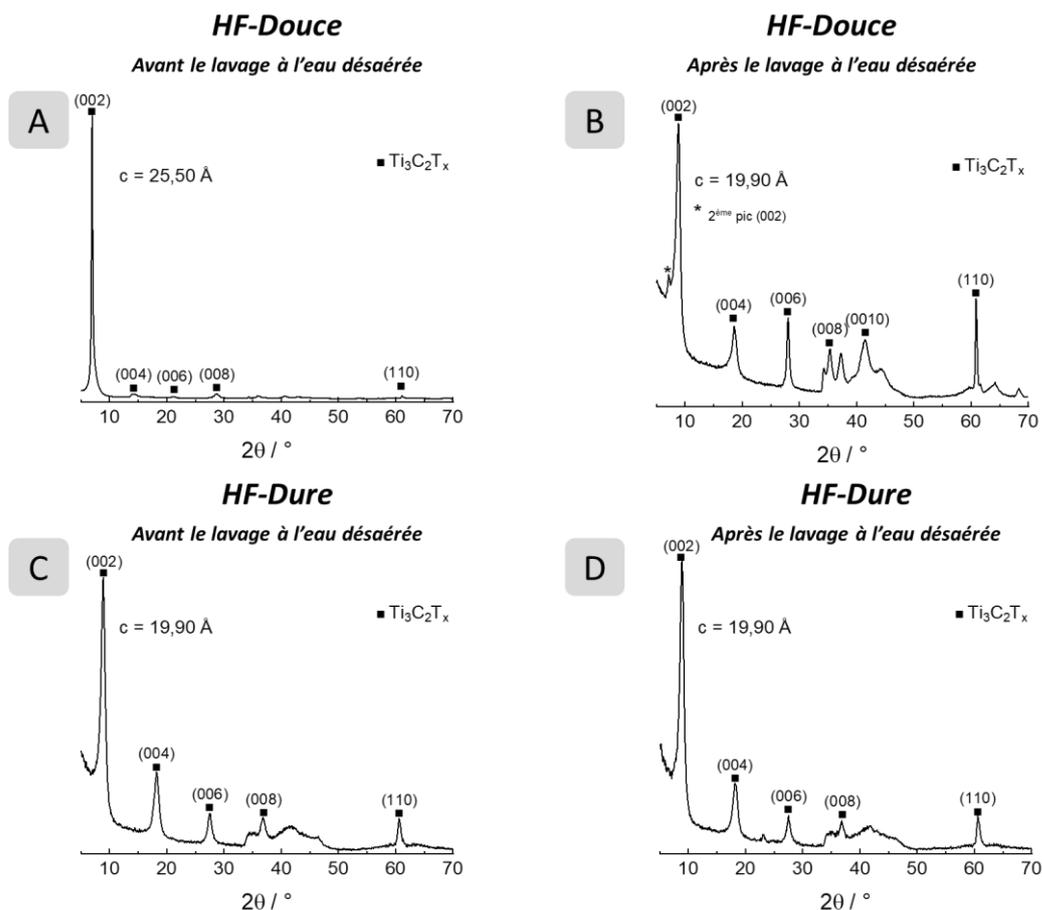


Figure.A.III. 3 : Diffractogrammes avant et après le lavage à l'eau désaérée des échantillons $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce (A et B) et $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure (C et D).

III. Analyses XPS des MXènes

a. Fonction de la ligne de base : Tougaard

i. Pourcentage atomique global

Tableau.A.III. 1 : Tableau des pourcentages atomiques globaux des MXènes obtenus par la fonction de type Tougaard.

% atomique global	Ti	C	O	F	Cl
$Ti_3C_2T_x$-HF-Douce	37,2	32,9	17,6	12,4	-
$Ti_3C_2T_x$-HF-Dure	33,4	32,7	13,1	20,8	-
$Ti_3C_2T_x$-Li-Douce	37,7	28,3	17,8	13,2	3,0
$Ti_3C_2T_x$-Li-Dure	37,2	27,1	18,8	13,4	3,5
$Ti_3C_2T_x$-Fe-Douce	14,2	53,1	22,2	8,6	1,8
$Ti_3C_2T_x$-Fe-Dure	6,9	65,7	17,5	8,2	1,6

ii. $Ti_3C_2T_x$ -HF-DouceTableau.AIII. 2 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Tougaard pour $Ti_3C_2T_x$ -HF-Douce. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti $2p_{3/2}$ ($2p_{1/2}$)	455,0 (460,9)	0,8 (1,2)	0,21	Ti-C	GL(30)T(1.2)
	456,0 (461,6)	1,6 (2,0)	0,32	Ti ²⁺	GL(30)
	457,3 (462,7)	2,4 (2,4)	0,37	Ti ³⁺	GL(30)
	459,5 (464,5)	1,6 (1,8)	0,09	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
C 1s	281,9	0,6	0,71	C-Ti-T _x	LF(1,1.7,80,80)
	284,2	1,9	0,14	C-C	GL(30)
	285,8	3,2	0,15	CH _x	GL(30)
O 1s	529,8	0,9	0,46	C-Ti-O _x	GL(30)
	530,7	1,2	0,22	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
	532,0	1,8	0,22	C-Ti-(OH) _x	GL(30)
	533,6	2,0	0,09	H ₂ O	GL(30)
F 1s	685,0	1,3	0,90	C-Ti-F _x	GL(30)
	686,7	1,4	0,10	M-F _x	GL(30)

iii. $Ti_3C_2T_x$ -HF-DureTableau.AIII. 3 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Tougaard pour $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti $2p_{3/2}$ ($2p_{1/2}$)	454,9 (460,7)	0,8 (1,1)	0,28	Ti-C	GL(30)T(1.2)
	455,8 (461,5)	1,5 (1,8)	0,29	Ti ²⁺	GL(30)
	457,2 (462,5)	2,0 (2,5)	0,33	Ti ³⁺	GL(30)
	459,3 (464,3)	1,6 (1,8)	0,10	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
C 1s	281,9	0,6	0,64	C-Ti-T _x	LF(1,1.7,80,80)
	284,1	1,7	0,27	C-C	GL(30)
	285,6	2,5	0,09	CH _x	GL(30)
O 1s	529,7	0,9	0,33	C-Ti-O _x	GL(30)
	530,8	1,2	0,14	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
	532,0	1,4	0,32	C-Ti-(OH) _x	GL(30)
	533,4	1,1	0,07	H ₂ O	GL(30)
	534,5	2,4	0,14	H ₂ O et/ou OR	GL(30)
F 1s	685,0	1,6	0,85	C-Ti-F _x	GL(30)
	686,9	1,8	0,15	M-F _x	GL(30)

iv. $Ti_3C_2T_x$ -Li-DouceTableau.AIII. 4 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Tougaard pour $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti $2p_{3/2}$ ($2p_{1/2}$)	455,0 (460,8)	0,8 (1,1)	0,24	Ti-C	GL(30)T(1.2)
	455,9 (461,4)	1,5 (1,9)	0,29	Ti ²⁺	GL(30)
	457,3 (462,8)	2,0 (2,0)	0,32	Ti ³⁺	GL(30)
	459,3 (464,7)	1,6 (1,8)	0,15	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
C 1s	282,0	0,6	0,77	C-Ti-T _x	LF(1,1.7,80,80)
	284,0	1,9	0,17	C-C	GL(30)
	285,5	1,6	0,06	CH _x	GL(30)
O 1s	529,9	0,9	0,43	C-Ti-O _x	GL(30)
	530,8	1,2	0,27	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
	532,0	1,8	0,21	C-Ti-(OH) _x	GL(30)
	533,6	1,9	0,09	H ₂ O	GL(30)
F 1s	685,1	1,1	0,76	C-Ti-F _x	GL(30)
	686,4	1,7	0,24	M-F _x	GL(30)

v. $Ti_3C_2T_x$ -Li-DureTableau.AIII. 5 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Tougaard pour $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti $2p_{3/2}$ ($2p_{1/2}$)	455,0 (460,8)	0,8 (1,1)	0,25	Ti-C	GL(30)T(1.2)
	456,0 (461,5)	1,8 (2,2)	0,35	Ti ²⁺	GL(30)
	457,3 (462,8)	2,4 (2,0)	0,29	Ti ³⁺	GL(30)
	459,3 (464,8)	1,6 (1,8)	0,12	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
C 1s	281,8	0,6	0,74	C-Ti-T _x	LF(1,1.7,80,80)
	284,0	2,8	0,26	C-C	GL(30)
O 1s	529,7	0,9	0,44	C-Ti-O _x	GL(30)
	530,7	1,2	0,29	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
	532,0	1,8	0,20	C-Ti-(OH) _x	GL(30)
	533,8	2,0	0,08	H ₂ O	GL(30)
F 1s	685,0	1,3	0,74	C-Ti-F _x	GL(30)
	686,4	1,2	0,09	M-F _x	GL(30)
	688,3	2,0	0,18	CF _{2+x}	GL(30)

vi. $Ti_3C_2T_x$ -Fe-DouceTableau.AIII. 6 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Tougaard pour $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Douce. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

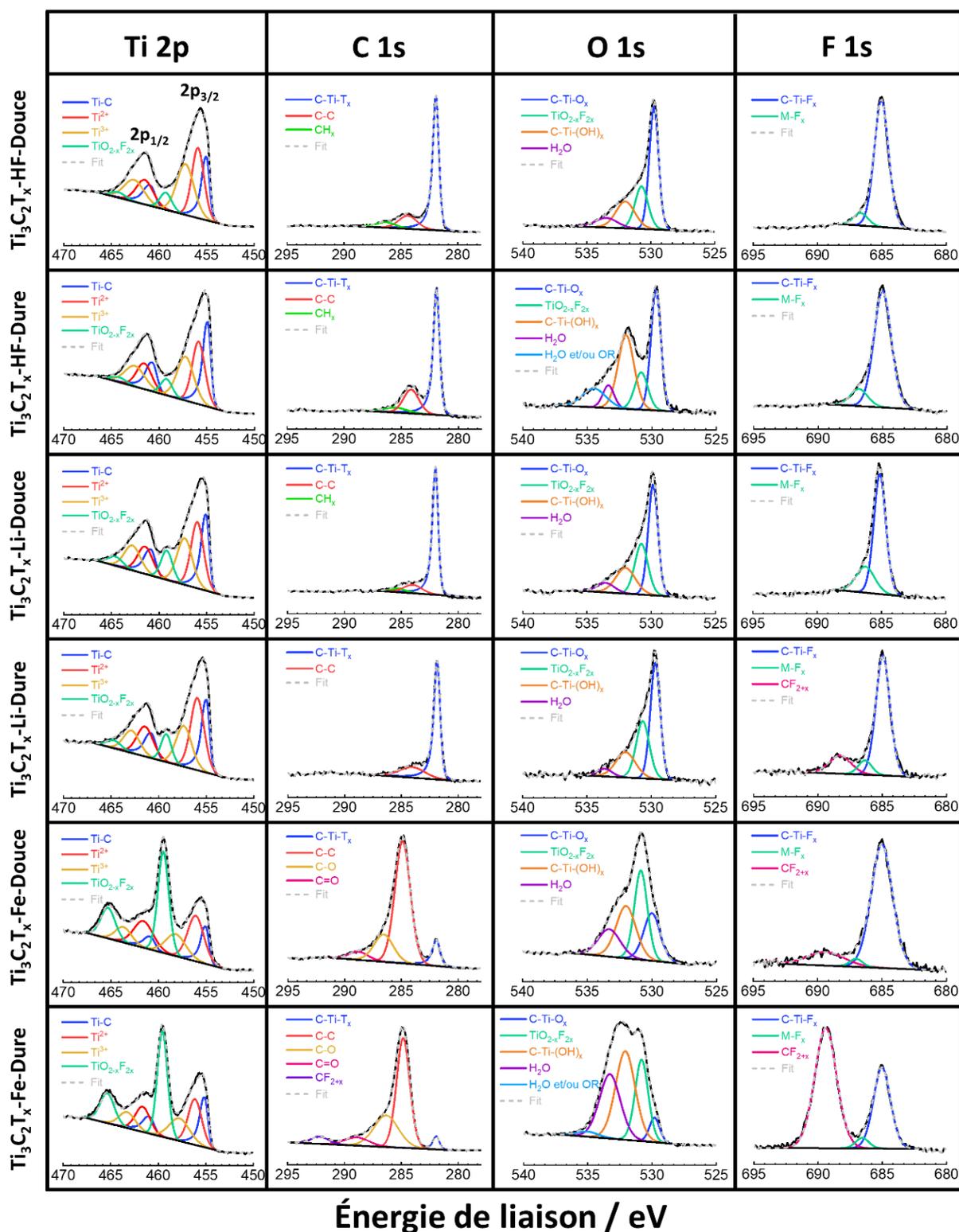
Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti $2p_{3/2}$ ($2p_{1/2}$)	455,0 (460,8)	0,8 (1,1)	0,13	Ti-C	GL(30)T(1.2)
	456,1 (461,6)	1,8 (2,1)	0,26	Ti ²⁺	GL(30)
	457,9 (463,4)	2,5 (2,0)	0,22	Ti ³⁺	GL(30)
	459,5 (465,3)	1,4 (1,8)	0,39	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
C 1s	281,9	0,9	0,11	C-Ti-T _x	LF(1,1.7,80,80)
	284,9	1,7	0,78	C-C	GL(30)
	286,4	1,4	0,03	C-O	GL(30)
	287,4	2,2	0,04	C=O	GL(30)
	289,4	1,7	0,04	CF _{2+x}	GL(30)
O 1s	529,9	1,5	0,20	C-Ti-O _x	GL(30)
	530,8	1,2	0,33	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
	532,0	1,8	0,30	C-Ti-(OH) _x	GL(30)
	533,4	2,0	0,17	H ₂ O	GL(30)
F 1s	685,0	2,0	0,76	C-Ti-F _x	GL(30)
	687,0	1,1	0,02	M-F _x	GL(30)
	689,3	4,3	0,21	CF _{2+x}	GL(30)

vii. $Ti_3C_2T_x$ -Fe-DureTableau.AIII. 7 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Tougaard pour $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti $2p_{3/2}$ ($2p_{1/2}$)	455,1 (460,9)	0,8 (1,1)	0,17	Ti-C	GL(30)T(1.2)
	456,0 (461,5)	1,3 (1,3)	0,16	Ti ²⁺	GL(30)
	457,4 (462,9)	2,5 (2,0)	0,28	Ti ³⁺	GL(30)
	459,6 (465,4)	1,4 (1,8)	0,40	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
C 1s	281,9	0,6	0,04	C-Ti-T _x	LF(1,1.7,80,80)
	284,9	1,4	0,53	C-C	GL(30)
	286,3	2,6	0,30	C-O	GL(30)
	289,0	2,6	0,08	C=O	GL(30)
	292,2	2,0	0,05	CF _{2+x}	GL(30)
O 1s	529,8	1,1	0,07	C-Ti-O _x	GL(30)
	530,8	1,2	0,23	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
	532,1	1,8	0,37	C-Ti-(OH) _x	GL(30)
	533,3	2,0	0,30	H ₂ O	GL(30)
	535,3	2,0	0,03	H ₂ O et/ou OR	GL(30)
F 1s	685,0	1,6	0,33	C-Ti-F _x	GL(30)
	686,6	1,2	0,03	M-F _x	GL(30)
	689,4	2,0	0,63	CF _{2+x}	GL(30)

b. Fonction de la ligne de base : Linéaire

i. Représentations spectrales des régions Ti 2p, C 1s, O 1s et F 1s



Énergie de liaison / eV

Figure.A.III. 4 : Spectres XPS des régions Ti 2p, C 1s, O 1s et F 1s des différents MXènes avec la fonction de type Linéaire.

ii. Pourcentage atomique global

Tableau.AIII. 8 : Tableau des pourcentages atomiques globaux des MXènes obtenus par la fonction de type Linéaire.

% atomique global	Ti	C	O	F	Cl
Ti₃C₂T_x-HF-Douce	35,3	33,2	18,4	13,0	-
Ti₃C₂T_x-HF-Dure	31,7	32,8	13,6	21,8	-
Ti₃C₂T_x-Li-Douce	36,5	27,7	18,6	13,9	3,4
Ti₃C₂T_x-Li-Dure	35,2	27,9	19,0	14,1	3,9
Ti₃C₂T_x-Fe-Douce	13,1	53,6	22,6	8,7	2,0
Ti₃C₂T_x-Fe-Dure	6,2	66,0	17,5	8,6	1,7

iii. Ti₃C₂T_x-HF-Douce

Tableau.AIII. 9 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Linéaire pour Ti₃C₂T_x-HF-Douce. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti 2p_{3/2} (2p_{1/2})	455,0 (460,9)	0,8 (1,2)	0,23	Ti-C	GL(30)T(1.2)
	455,9 (461,5)	1,5 (2,1)	0,34	Ti ²⁺	GL(30)
	457,2 (462,6)	2,1 (2,5)	0,35	Ti ³⁺	GL(30)
	459,3 (464,3)	1,4 (1,8)	0,08	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
C 1s	281,9	0,6	0,74	C-Ti-T _x	LF(1,1.7,80,80)
	284,4	1,9	0,18	C-C	GL(30)
	286,3	2,0	0,08	CH _x	GL(30)
O 1s	529,8	0,9	0,47	C-Ti-O _x	GL(30)
	530,7	1,2	0,23	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
	532,0	1,8	0,21	C-Ti-(OH) _x	GL(30)
	533,5	2,0	0,09	H ₂ O	GL(30)
F 1s	685,0	1,3	0,91	C-Ti-F _x	GL(30)
	686,6	1,3	0,09	M-F _x	GL(30)

iv. $Ti_3C_2T_x$ -HF-DureTableau.AIII. 10 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Linéaire pour $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti 2p_{3/2} (2p_{1/2})	454,9 (460,7)	0,8 (1,1)	0,31	Ti-C	GL(30)T(1.2)
	455,9 (461,6)	1,6 (1,9)	0,32	Ti ²⁺	GL(30)
	457,2 (462,5)	2,1 (2,5)	0,31	Ti ³⁺	GL(30)
	459,2 (464,2)	1,4 (1,8)	0,07	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
C 1s	281,9	0,6	0,66	C-Ti-T _x	LF(1,1.7,80,80)
	284,1	1,6	0,26	C-C	GL(30)
	285,5	2,4	0,08	CH _x	GL(30)
O 1s	529,7	0,9	0,34	C-Ti-O _x	GL(30)
	530,8	1,2	0,14	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
	532,0	1,4	0,33	C-Ti-(OH) _x	GL(30)
	533,4	1,0	0,07	H ₂ O	GL(30)
F 1s	534,5	2,2	0,12	H ₂ O et/ou OR	GL(30)
	685,0	1,6	0,87	C-Ti-F _x	GL(30)
	686,8	1,6	0,13	M-F _x	GL(30)

v. $Ti_3C_2T_x$ -Li-DouceTableau.AIII. 11 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Linéaire pour $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti 2p_{3/2} (2p_{1/2})	455,1 (460,9)	0,8 (1,1)	0,27	Ti-C	GL(30)T(1.2)
	456,0 (461,5)	1,6 (1,9)	0,32	Ti ²⁺	GL(30)
	457,3 (462,8)	1,9 (2,0)	0,29	Ti ³⁺	GL(30)
	459,2 (464,6)	1,4 (1,8)	0,12	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
C 1s	282,0	0,6	0,81	C-Ti-T _x	LF(1,1.7,80,80)
	284,0	1,9	0,14	C-C	GL(30)
	285,3	1,6	0,05	CH _x	GL(30)
O 1s	529,9	0,9	0,45	C-Ti-O _x	GL(30)
	530,8	1,2	0,28	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
	532,0	1,8	0,21	C-Ti-(OH) _x	GL(30)
	533,6	1,6	0,07	H ₂ O	GL(30)
F 1s	685,1	1,1	0,75	C-Ti-F _x	GL(30)
	686,3	1,7	0,25	M-F _x	GL(30)

vi. $Ti_3C_2T_x$ -Li-DureTableau.AIII. 12 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Linéaire pour $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti $2p_{3/2}$ ($2p_{1/2}$)	455,0 (460,8)	0,8 (1,1)	0,26	Ti-C	GL(30)T(1.2)
	455,9 (461,4)	1,7 (2,0)	0,38	Ti ²⁺	GL(30)
	457,4 (462,9)	1,9 (2,0)	0,26	Ti ³⁺	GL(30)
	459,2 (464,7)	1,3 (1,8)	0,10	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
C 1s	281,8	0,6	0,77	C-Ti-T _x	LF(1,1.7,80,80)
	284,1	2,7	0,23	C-C	GL(30)
O 1s	529,7	0,9	0,46	C-Ti-O _x	GL(30)
	530,7	1,2	0,30	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
	532,0	1,8	0,20	C-Ti-(OH) _x	GL(30)
	533,6	1,3	0,04	H ₂ O	GL(30)
F 1s	685,0	1,3	0,74	C-Ti-F _x	GL(30)
	686,3	1,2	0,09	M-F _x	GL(30)
	688,3	2,0	0,17	CF _{2+x}	GL(30)

vii. $Ti_3C_2T_x$ -Fe-DouceTableau.AIII. 13 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Linéaire pour $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Douce. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti $2p_{3/2}$ ($2p_{1/2}$)	455,0 (460,8)	0,8 (1,1)	0,13	Ti-C	GL(30)T(1.2)
	456,1 (461,6)	2,0 (2,4)	0,31	Ti ²⁺	GL(30)
	458,2 (463,7)	2,5 (2,0)	0,17	Ti ³⁺	GL(30)
	459,5 (465,3)	1,3 (1,8)	0,38	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
C 1s	281,9	0,8	0,10	C-Ti-T _x	LF(1,1.7,80,80)
	284,9	1,6	0,77	C-C	GL(30)
	286,6	2,0	0,06	C-O	GL(30)
	288,8	2,0	0,06	C=O	GL(30)
O 1s	530,0	1,5	0,22	C-Ti-O _x	GL(30)
	530,9	1,2	0,32	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
	532,0	1,8	0,29	C-Ti-(OH) _x	GL(30)
	533,3	2,0	0,17	H ₂ O	GL(30)
F 1s	685,0	2,0	0,81	C-Ti-F _x	GL(30)
	687,0	1,2	0,03	M-F _x	GL(30)
	689,4	3,4	0,15	CF _{2+x}	GL(30)

viii. $Ti_3C_2T_x$ -Fe-DureTableau.AIII. 14 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Linéaire pour $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti 2p_{3/2} (2p_{1/2})	455,1 (460,9)	0,8 (1,1)	0,18	Ti-C	GL(30)T(1.2)
	456,2 (461,7)	1,7 (1,8)	0,26	Ti ²⁺	GL(30)
	457,8 (463,3)	2,5 (2,0)	0,19	Ti ³⁺	GL(30)
	459,6 (465,4)	1,2 (1,8)	0,38	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
C 1s	281,9	0,6	0,04	C-Ti-T _x	LF(1,1.7,80,80)
	284,9	1,4	0,55	C-C	GL(30)
	286,3	2,5	0,29	C-O	GL(30)
	288,9	2,5	0,08	C=O	GL(30)
	292,2	1,9	0,05	CF _{2+x}	GL(30)
O 1s	529,8	0,9	0,06	C-Ti-O _x	GL(30)
	530,8	1,2	0,24	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
	532,1	1,8	0,39	C-Ti-(OH) _x	GL(30)
	533,3	1,9	0,30	H ₂ O	GL(30)
	535,0	2,0	0,02	H ₂ O et/ou OR	GL(30)
F 1s	685,0	1,6	0,33	C-Ti-F _x	GL(30)
	686,6	1,2	0,03	M-F _x	GL(30)
	689,4	2,0	0,63	CF _{2+x}	GL(30)

c. Fonction de la ligne de base : Shirley

i. Représentations spectrales des régions Ti 2p, C 1s, O 1s et F 1s

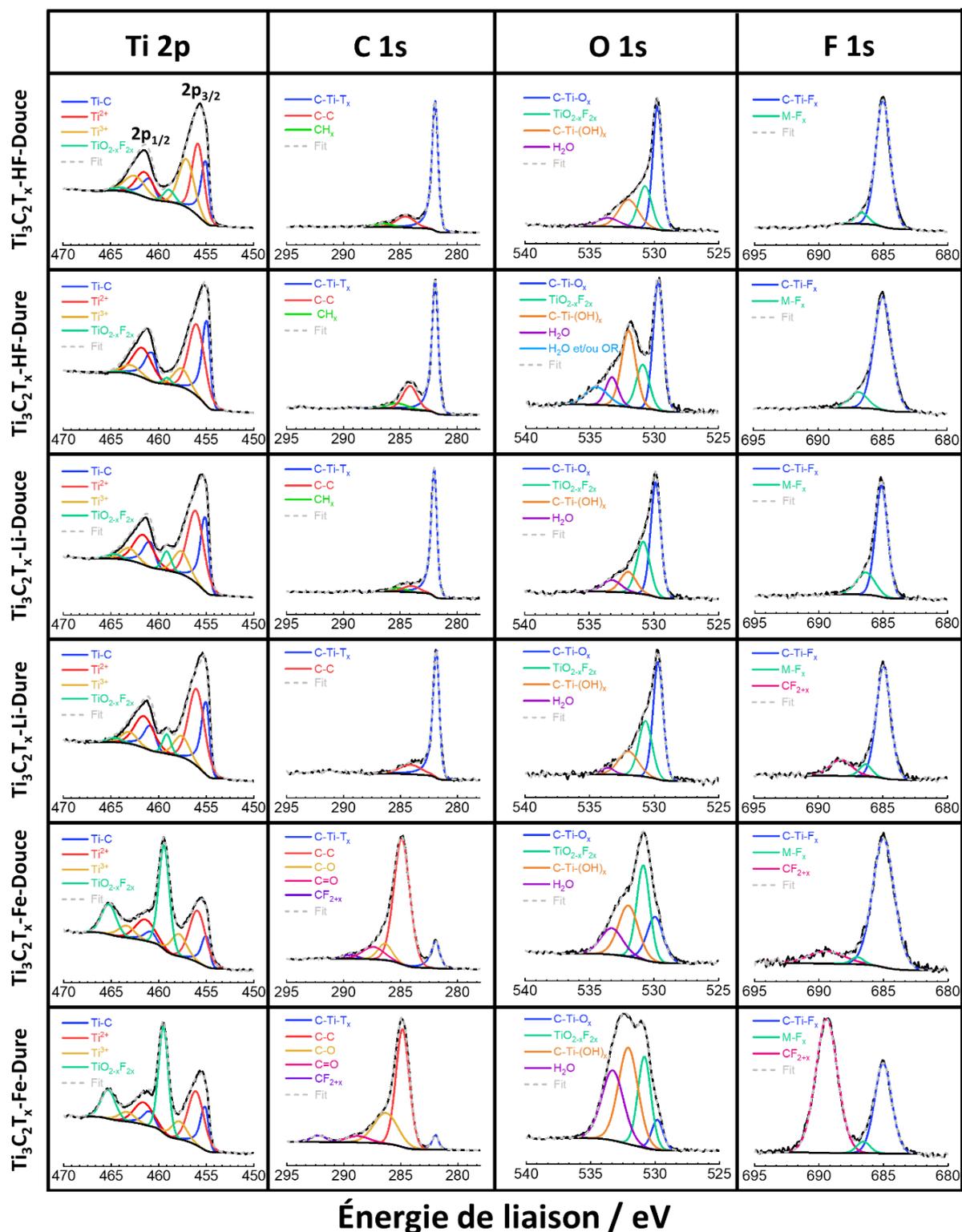


Figure.AIII. 5 : Spectres XPS des régions Ti 2p, C 1s, O 1s et F 1s des différents MXènes avec la fonction de type Shirley.

ii. Pourcentage atomique global

Tableau.AIII. 15 : Tableau des pourcentages atomiques globaux des MXènes obtenus par la fonction de type Shirley.

% atomique global	Ti	C	O	F	Cl
Ti₃C₂T_x-HF-Douce	32,6	33,7	19,9	13,8	-
Ti₃C₂T_x-HF-Dure	28,3	34,2	14,2	23,4	-
Ti₃C₂T_x-Li-Douce	33,1	29,1	19,2	15,1	3,5
Ti₃C₂T_x-Li-Dure	32,5	28,5	20,1	14,9	4,1
Ti₃C₂T_x-Fe-Douce	12,3	53,9	23,1	8,7	2,0
Ti₃C₂T_x-Fe-Dure	6,0	65,2	18,1	9,0	1,8

iii. Ti₃C₂T_x-HF-Douce

Tableau.AIII. 16 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Shirley pour Ti₃C₂T_x-HF-Douce. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti 2p_{3/2} (2p_{1/2})	455,0 (460,9)	0,8 (1,2)	0,24	Ti-C	GL(30)T(1.2)
	455,8 (461,4)	1,5 (2,1)	0,38	Ti ²⁺	GL(30)
	457,0 (462,4)	1,9 (2,6)	0,33	Ti ³⁺	GL(30)
	458,9 (463,9)	1,4 (1,8)	0,05	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
C 1s	281,9	0,6	0,79	C-Ti-T _x	LF(1,1.7,80,80)
	284,5	1,9	0,17	C-C	GL(30)
	286,4	1,7	0,04	CH _x	GL(30)
O 1s	529,8	0,9	0,47	C-Ti-O _x	GL(30)
	530,7	1,2	0,23	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
	532,0	1,8	0,22	C-Ti-(OH) _x	GL(30)
	533,6	2,0	0,08	H ₂ O	GL(30)
F 1s	685,0	1,3	0,93	C-Ti-F _x	GL(30)
	686,7	1,2	0,07	M-F _x	GL(30)

iv. $Ti_3C_2T_x$ -HF-DureTableau.AIII. 17 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Shirley pour $Ti_3C_2T_x$ -HF-Dure. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti 2p_{3/2} (2p_{1/2})	454,9 (460,7)	0,8 (1,1)	0,34	Ti-C	GL(30)T(1.2)
	456,0 (461,7)	2,0 (2,4)	0,51	Ti ²⁺	GL(30)
	457,6 (462,9)	1,9 (2,3)	0,13	Ti ³⁺	GL(30)
	459,1 (463,9)	1,0 (1,8)	0,02	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
C 1s	281,9	0,6	0,69	C-Ti-T _x	LF(1,1.7,80,80)
	284,1	1,5	0,23	C-C	GL(30)
	285,3	2,2	0,07	CH _x	GL(30)
O 1s	529,7	0,9	0,35	C-Ti-O _x	GL(30)
	530,9	1,2	0,15	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
	532,0	1,3	0,29	C-Ti-(OH) _x	GL(30)
	533,3	1,1	0,09	H ₂ O	GL(30)
F 1s	534,5	2,1	0,11	H ₂ O et/ou OR	GL(30)
	685,0	1,6	0,87	C-Ti-F _x	GL(30)
	686,9	1,7	0,13	M-F _x	GL(30)

v. $Ti_3C_2T_x$ -Li-DouceTableau.AIII. 18 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Shirley pour $Ti_3C_2T_x$ -Li-Douce. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti 2p_{3/2} (2p_{1/2})	455,1 (460,9)	0,8 (1,1)	0,29	Ti-C	GL(30)T(1.2)
	456,1 (461,6)	2,0 (2,4)	0,49	Ti ²⁺	GL(30)
	457,6 (463,1)	1,9 (2,0)	0,16	Ti ³⁺	GL(30)
	459,2 (464,7)	1,1 (1,8)	0,07	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
C 1s	282,0	0,6	0,85	C-Ti-T _x	LF(1,1.7,80,80)
	284,0	1,7	0,10	C-C	GL(30)
	285,1	1,5	0,05	CH _x	GL(30)
O 1s	529,9	0,9	0,48	C-Ti-O _x	GL(30)
	530,8	1,2	0,29	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
	532,0	1,4	0,14	C-Ti-(OH) _x	GL(30)
	533,3	1,7	0,09	H ₂ O	GL(30)
F 1s	685,1	1,1	0,77	C-Ti-F _x	GL(30)
	686,4	1,7	0,23	M-F _x	GL(30)

vi. $Ti_3C_2T_x$ -Li-DureTableau.AIII. 19 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Shirley pour $Ti_3C_2T_x$ -Li-Dure. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti $2p_{3/2}$ ($2p_{1/2}$)	455,0 (460,8)	0,8 (1,1)	0,28	Ti-C	GL(30)T(1.2)
	456,0 (461,5)	2,0 (2,4)	0,52	Ti ²⁺	GL(30)
	457,6 (463,1)	1,9 (1,9)	0,14	Ti ³⁺	GL(30)
	459,2 (464,7)	1,0 (1,8)	0,06	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
C 1s	281,8	0,6	0,82	C-Ti-T _x	LF(1,1.7,80,80)
	284,1	2,3	0,18	C-C	GL(30)
O 1s	529,7	0,9	0,48	C-Ti-O _x	GL(30)
	530,7	1,2	0,30	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
	532,0	1,8	0,19	C-Ti-(OH) _x	GL(30)
	533,6	1,1	0,03	H ₂ O	GL(30)
F 1s	684,9	1,3	0,76	C-Ti-F _x	GL(30)
	686,3	1,1	0,07	M-F _x	GL(30)
	688,2	2,0	0,17	CF _{2+x}	GL(30)

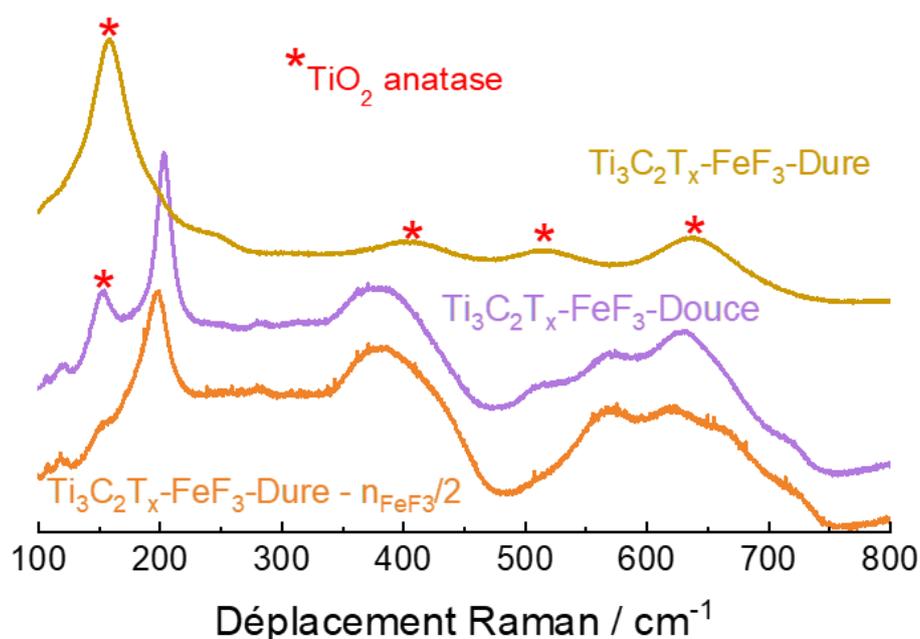
vii. $Ti_3C_2T_x$ -Fe-DouceTableau.AIII. 20 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Shirley pour $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Douce. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti $2p_{3/2}$ ($2p_{1/2}$)	455,0 (460,8)	0,8 (1,1)	0,11	Ti-C	GL(30)T(1.2)
	455,9 (461,4)	2,0 (2,4)	0,33	Ti ²⁺	GL(30)
	457,9 (463,4)	1,9 (2,0)	0,14	Ti ³⁺	GL(30)
	459,5 (465,3)	1,3 (1,8)	0,41	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
C 1s	281,9	0,8	0,12	C-Ti-T _x	LF(1,1.7,80,80)
	284,9	1,6	0,80	C-C	GL(30)
	286,4	1,4	0,03	C-O	GL(30)
	287,4	2,2	0,03	C=O	GL(30)
	289,4	1,4	0,02	CF _{2+x}	GL(30)
O 1s	529,9	1,5	0,21	C-Ti-O _x	GL(30)
	530,8	1,2	0,35	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
	532,0	1,8	0,28	C-Ti-(OH) _x	GL(30)
	533,3	2,0	0,16	H ₂ O	GL(30)
F 1s	685,0	2,0	0,84	C-Ti-F _x	GL(30)
	687,0	1,1	0,03	M-F _x	GL(30)
	689,4	3,3	0,13	CF _{2+x}	GL(30)

viii. $Ti_3C_2T_x$ -Fe-DureTableau.AIII. 21 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Shirley pour $Ti_3C_2T_x$ -Fe-Dure. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti $2p_{3/2}$ ($2p_{1/2}$)	455,1 (460,9)	0,8 (1,1)	0,16	Ti-C	GL(30)T(1.2)
	456,1 (461,6)	2,0 (2,4)	0,34	Ti ²⁺	GL(30)
	457,9 (463,4)	1,9 (2,0)	0,12	Ti ³⁺	GL(30)
	459,5 (465,3)	1,2 (1,8)	0,38	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
C 1s	281,9	0,6	0,04	C-Ti-T _x	LF(1,1.7,80,80)
	284,8	1,4	0,59	C-C	GL(30)
	286,3	2,5	0,27	C-O	GL(30)
	288,8	2,5	0,06	C=O	GL(30)
	292,2	1,6	0,04	CF _{2+x}	GL(30)
O 1s	529,8	1,1	0,07	C-Ti-O _x	GL(30)
	530,8	1,2	0,24	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(30)
	532,1	1,8	0,38	C-Ti-(OH) _x	GL(30)
	533,3	2,0	0,31	H ₂ O	GL(30)
F 1s	685,0	1,6	0,33	C-Ti-F _x	GL(30)
	686,6	1,2	0,03	M-F _x	GL(30)
	689,4	2,0	0,63	CF _{2+x}	GL(30)

IV. Analyse par spectroscopie Raman

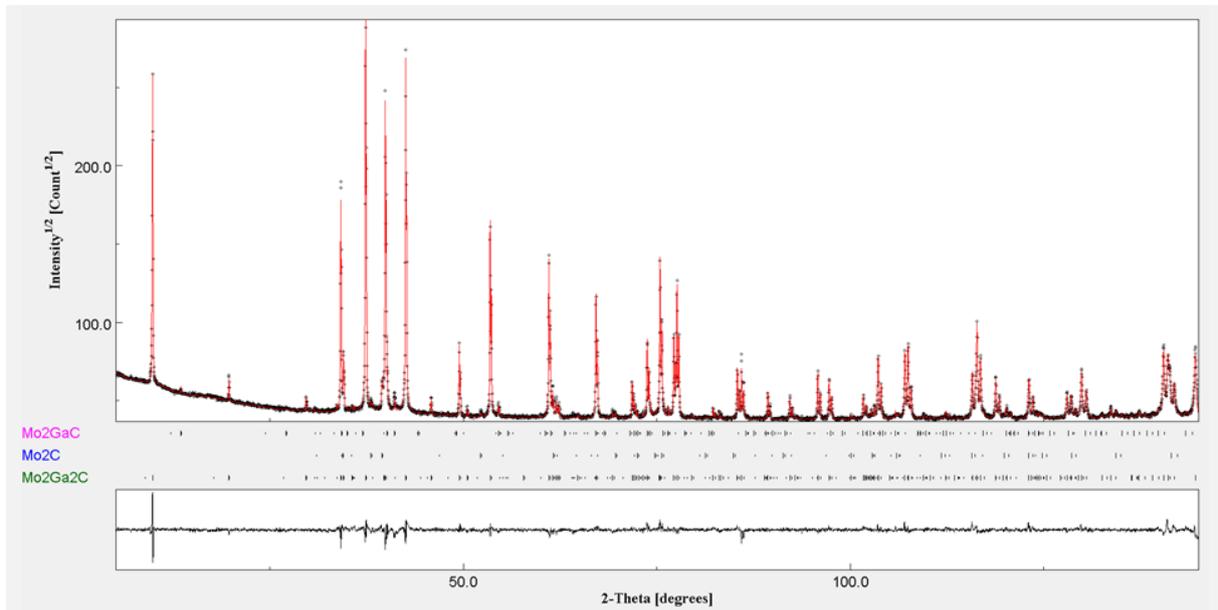
Figure.AIII. 6 : Spectres Raman des MXènes synthétisés par voie FeF_3/HCl selon les conditions de synthèse utilisées.

Annexes du Chapitre IV :

*Influence de l'élément M
(M = Mo et/ou Ti) du MXène
 $M_{n+1}X_nT_x$ sur sa chimie et ses
propriétés de surface*

I. Affinements de structure des phases MAX

Mo₂Ga₂C



Qualité de l'affinement

$\chi = 2,43$
RWp = 4,97%

Paramètre de maille

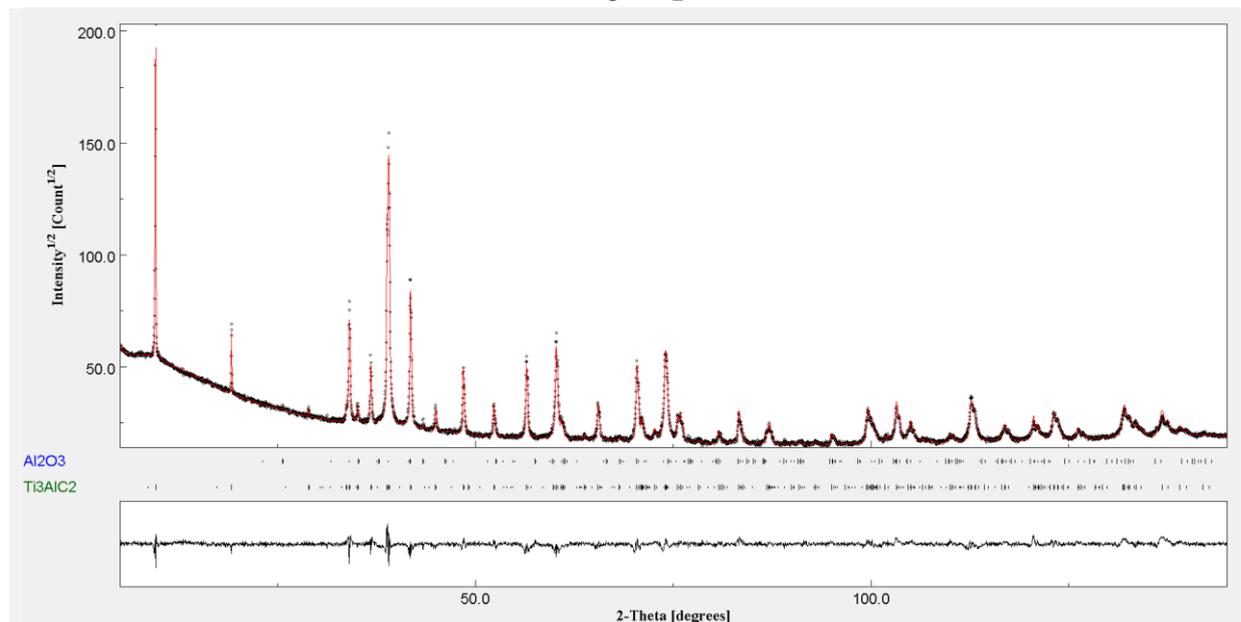
a = b = 3,035681(7) Å
c = 18,08851(6) Å

Pourcentage massique des phases

Mo₂Ga₂C : 97,3(2)%
Mo₂GaC : 2,1(1)%
Mo₂C : 0,6(1)%

Figure.AIV. 1 : Affinement de structure en utilisant l'algorithme de Rietveld pour la phase Mo₂Ga₂C.

Ti₃AlC₂



Qualité de l'affinement

$$\chi = 1,89$$

$$RWp = 6,64\%$$

Paramètre de maille

$$a = b = 3,07285(3) \text{ \AA}$$

$$c = 18,5524(3) \text{ \AA}$$

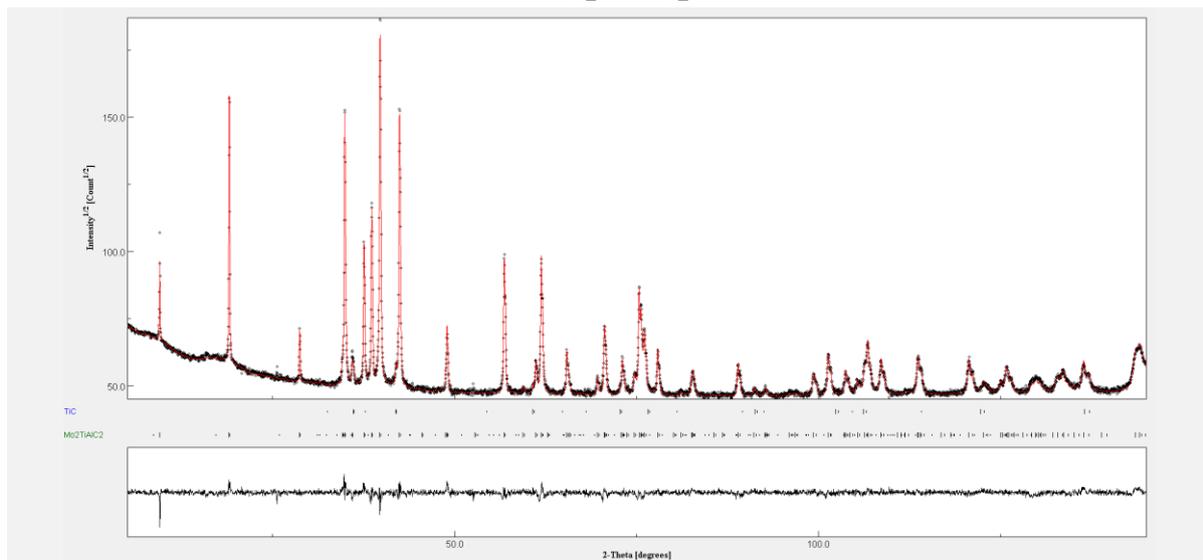
Pourcentage massique des phases

$$Ti_3AlC_2 : 98,8(2)\%$$

$$Al_2O_3 : 1,2(2)\%$$

Figure.AIV. 2 : Affinement de structure en utilisant l'algorithme de Rietveld pour la phase Ti₃AlC₂.

Mo₂TiAlC₂



Qualité de l'affinement

$\chi = 1,69$
RWp = 3,13%

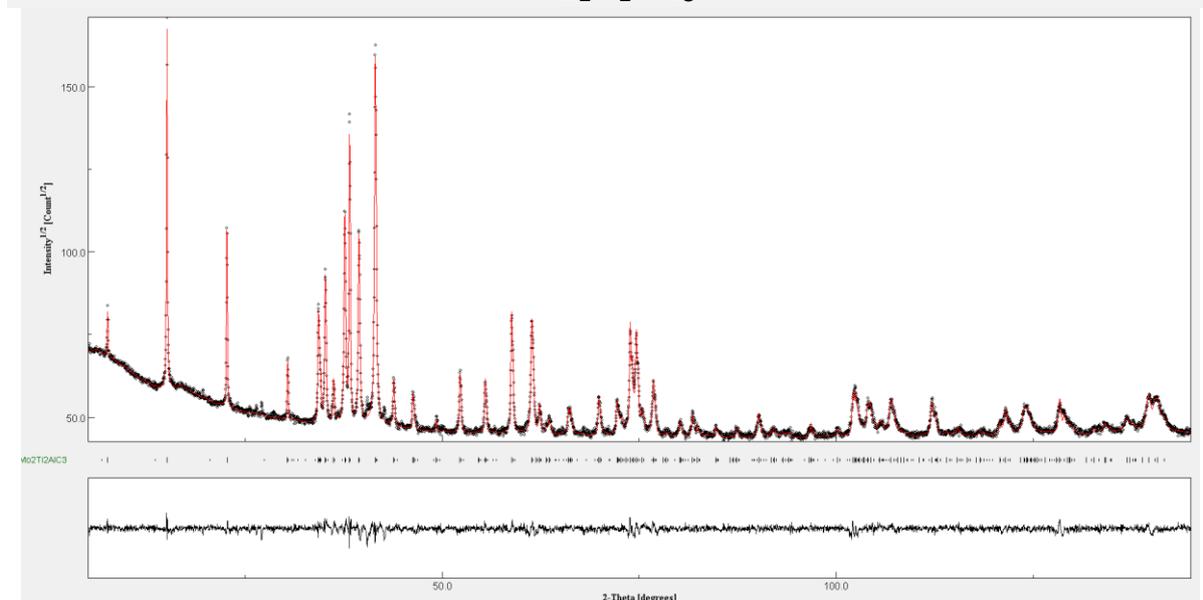
Paramètre de maille

$a = b = 2,99677(2) \text{ \AA}$
 $c = 18,6571(2) \text{ \AA}$

Pourcentage massique des phases

Mo₂TiAlC₂ : 97,9(1)%
TiC : 2,1(1)%

Mo₂Ti₂AlC₃



Qualité de l'affinement

$\chi = 1,6$
RWp = 3,09%

Paramètre de maille

$a = b = 3,02067(3) \text{ \AA}$
 $c = 23,5461(2) \text{ \AA}$

Pourcentage massique des phases

Mo₂Ti₂AlC₃ : 99,8(1)%
TiC : 0,2(1)%

Figure.AIV. 3 : Affinements de structure en utilisant l'algorithme de Rietveld pour les solutions solides Mo₂TiAlC₂ et Mo₂Ti₂AlC₃.

II. Les MXènes

a. Calcul de l'épaisseur e du feuillet de MXène

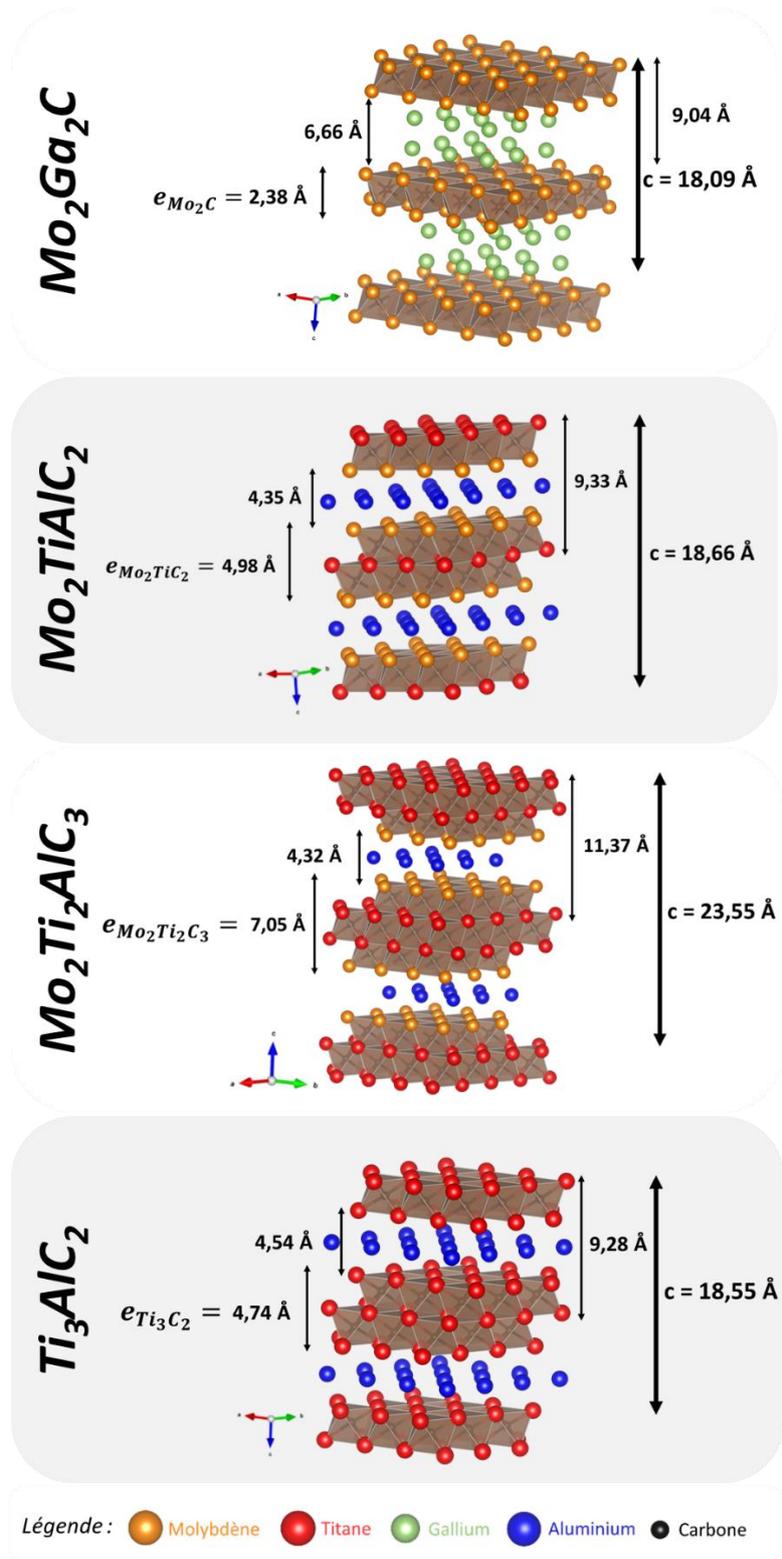


Figure.AIV. 4 : Modèles théoriques des structures des phases MAX permettant de calculer l'épaisseur e des feuillets $M_{n+1}X_n$.

b. DRX et clichés MEB pour les MXènes délamérés et non délamérés

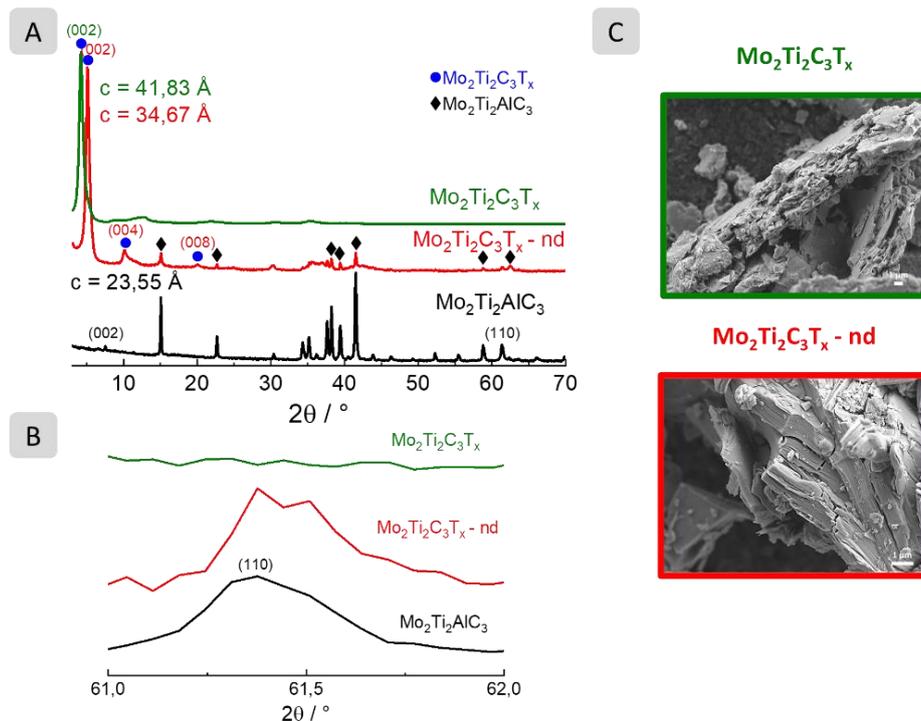


Figure.A.IV. 5 : Diffractogrammes des MXènes $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$ (A) délaméré (en vert) et non délaméré (en rouge). Agrandissement des diffractogrammes dans la région du pic (110) entre 61° et 62° (B). Clichés MEB (C).

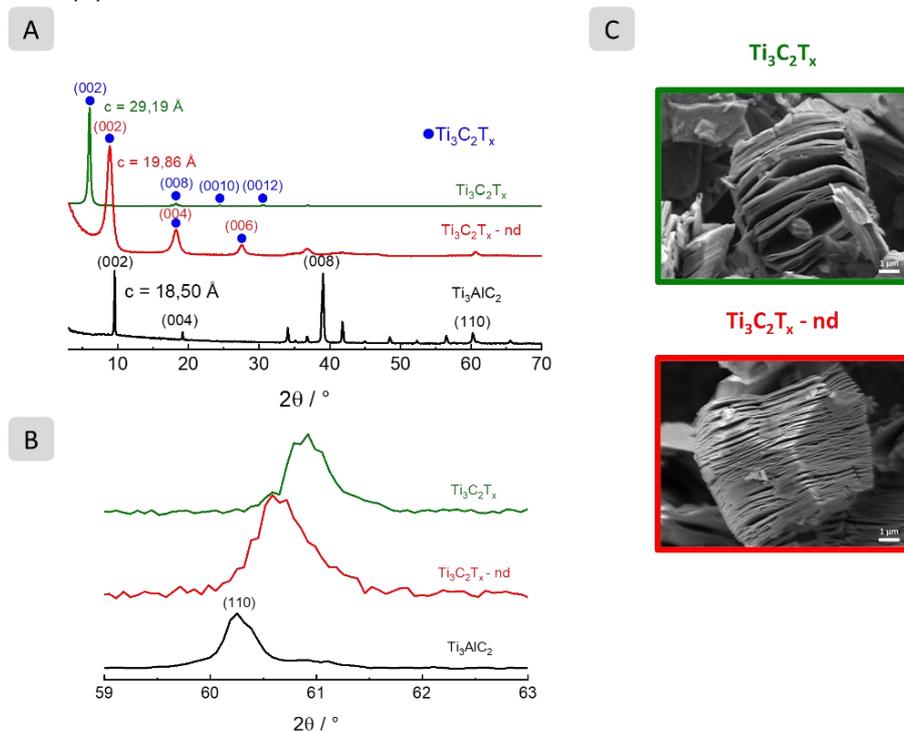


Figure.A.IV. 6 : Diffractogrammes des MXènes $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (A) délaméré (en vert) et non délaméré (en rouge). Agrandissement des diffractogrammes dans la région du pic (110) entre 59° et 63° (B). Clichés MEB (C).

c. ATG-SM

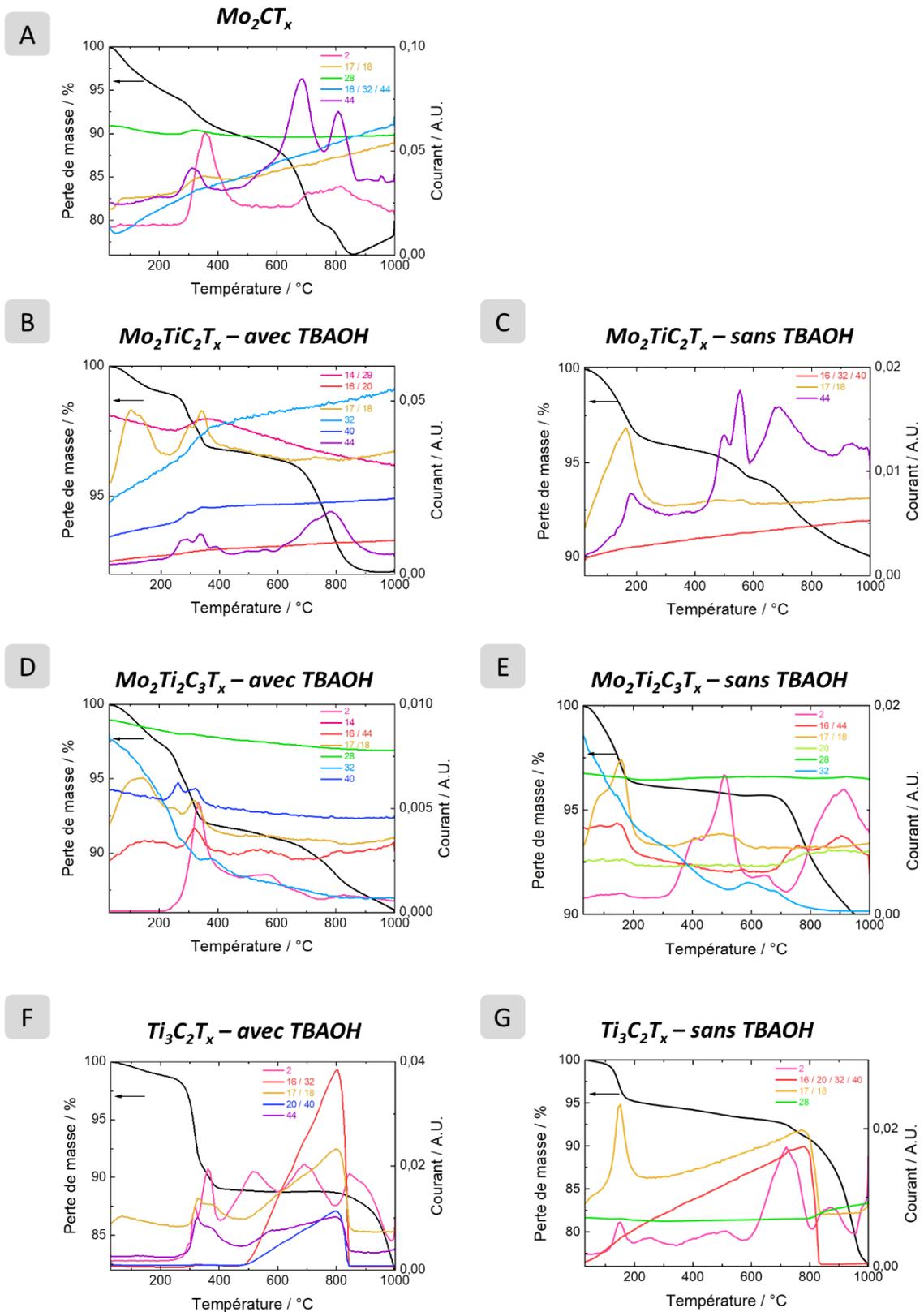


Figure.AIV. 7 : ATG-SM des MXènes Mo_2CT_x (A), $Mo_2TiC_2T_x$ (B) et $Mo_2TiC_2T_x$ - nd (C), $Mo_2Ti_2C_3T_x$ (D) et $Mo_2Ti_2C_3T_x$ - nd (E), $Ti_3C_2T_x$ (F) et $Ti_3C_2T_x$ - nd (G) sous N_2 .

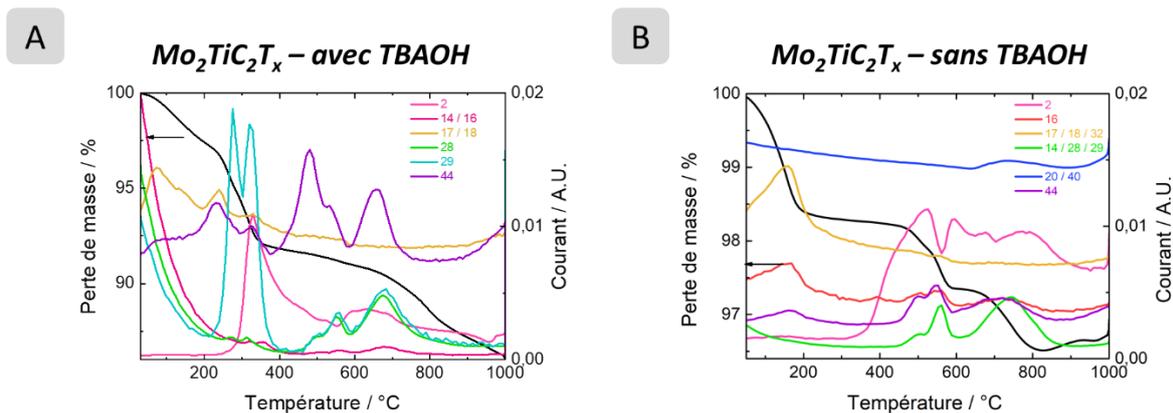


Figure.AIV. 8 : ATG-SM des MXènes $Mo_2TiC_2T_x$ (A) et $Mo_2TiC_2T_x - nd$ (B) sous Ar.

m/z considéré	Fragment associé
2	H_2^+
14	N^+ / CH_2^+
16	O^+ / NH_2^+
17	$\cdot OH$
18	H_2O^+
20	HF^+
28	$N_2^+ / CO^+ / CH_2=CH_2^+ / CH=NH^+$
29	$CH_3CH_2^+ / CHO^+$
32	O_2^+
40	$Ar^+ / CH_3C\equiv C^+ / CH_2C=N^+$
44	$CO_2^+ / N_2O^+ / NHCH_2CH_3^+ / (CH_3)_2N^+$

Récapitulatif des m/z considérés avec le fragment associé.

MXène	Gaz vecteur	Perte H_2O (%)
Mo_2CT_x	N ₂	1,37
$Mo_2TiC_2T_x$		1,30
$Mo_2Ti_2C_3T_x$		0,37
$Ti_3C_2T_x$		0,72
$Mo_2TiC_2T_x - nd$	Ar	2,10
$Mo_2Ti_2C_3T_x - nd$		2,16
$Ti_3C_2T_x - nd$		3,62
$Mo_2TiC_2T_x$	Ar	0,42
$Mo_2TiC_2T_x - nd$		1,78

Récapitulatif des pourcentages de perte d'eau dans les différents MXènes.

d. Analyses XPS des MXènes

i. Pourcentage atomique global

Tableau.AIV. 1 : Tableau des pourcentages atomiques globaux obtenus des MXènes par la fonction de type Shirley.

% atomique global	Mo	Ti	C	O	F
Mo_2CT_x	24,1	-	48,9	25,6	1,4
$Mo_2TiC_2T_x$	15,0	8,0	48,9	23,7	2,4
$Mo_2Ti_2C_3T_x$	14,3	11,9	52,2	18,5	3,1
$Ti_3C_2T_x$	-	23,3	46,9	13,5	16,3

ii. Mo_2CT_x

Tableau.AIV. 2 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Shirley pour Mo_2CT_x . Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Mo 3d_{5/2} (3d_{3/2})	229,2 (232,3)	0,9 (1,0)	0,80	C-Mo-T _x	LA(1.5,5,100)
	232,2 (235,2)	2,5 (2,5)	0,20	MoO _x	GL(50)
C 1s	283,1	0,8	0,20	Mo-C-Mo	LA(1.5,5,100)
	284,4	1,6	0,44	C-C	GL(50)
	285,9	1,8	0,33	CH _x	GL(50)
	288,4	2,2	0,04	C-O	GL(50)
O 1s	530,0	1,3	0,90	C-Mo-O _x / MoO _x	LA(1.5,5,100)
	532,1	1,1	0,05	C-Mo-(OH) _x	GL(50)
	533,2	1,7	0,05	H ₂ O	GL(50)
F 1s	685,3	1,4	1,00	C-Mo-F _x	LA(1.5,5,100)

iii. $Ti_3C_2T_x$

Tableau.AIV. 3 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Shirley pour $Ti_3C_2T_x$. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Ti 2p_{3/2} (2p_{1/2})	455,0 (460,2)	1,1 (2,0)	0,32	C-Ti-C	LA(1.5,5,100)
	455,8 (461,3)	1,4 (1,5)	0,32	C-Ti ²⁺ -T _x	LA(1.5,5,100)
	456,8 (462,5)	2,2 (2,2)	0,32	C-Ti ³⁺ -T _x	LA(1.5,5,100)
	459,5 (465,7)	1,0 (1,9)	0,03	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(50)
C 1s	281,8	0,7	0,35	Ti-C-Ti	LA(1.5,5,100)
	284,7	1,1	0,14	C-C	GL(50)
	285,7	2,3	0,51	CH _x	GL(50)
O 1s	529,8	1,1	0,47	C-Ti-O _x	LA(1.5,5,100)
	530,6	1,1	0,09	TiO _{2-x} F _{2x}	GL(50)
	531,0	1,0	0,18	C-Ti-(OH) _x	LA(1.5,5,100)
	531,9	1,3	0,09	OR	GL(50)
	533,2	1,6	0,16	H ₂ O	GL(50)
F 1s	685,0	1,6	1,00	C-Ti-F _x	LA(1.5,5,100)

iv. $Mo_2TiC_2T_x$

Tableau.AIV. 4 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Shirley pour $Mo_2TiC_2T_x$. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Mo $3d_{5/2}$ ($3d_{3/2}$)	229,4 (232,6)	0,9 (1,0)	0,80	C-Mo- T_x	LA(1.5,5,100)
	232,1 (235,6)	1,5 (2,2)	0,20	MoO _x	GL(50)
Ti $2p_{3/2}$ ($2p_{1/2}$)	455,5 (461,1)	1,3 (1,5)	0,82	C-Ti-C	LA(1.5,5,100)
	456,6 (462,1)	1,5 (1,1)	0,10	C-Ti ²⁺ - T_x	LA(1.5,5,100)
	458,6 (463,6)	1,7 (2,0)	0,09	TiO ₂	GL(50)
C 1s	282,9	1,0	0,28	Mo-C-Ti	LA(1.5,5,100)
	284,6	1,4	0,22	C-C	GL(50)
	286,3	2,2	0,40	CH _x	GL(50)
	288,2	1,7	0,07	C-O	GL(50)
	290,5	1,5	0,03	COO	GL(50)
O 1s	530,0	1,3	0,70	C-Mo-O _x / Mo/Ti oxydes	LA(1.5,5,100)
	531,9	1,1	0,04	C-Mo-(OH) _x	LA(1.5,5,100)
	534,1	3,2	0,26	H ₂ O	GL(50)
F 1s	684,8	1,5	1,00	C-Mo-F _x	LA(1.5,5,100)

v. $Mo_2Ti_2C_3T_x$

Tableau.AIV. 5 : Tableau des contributions des pics XPS avec la fonction de type Shirley pour $Mo_2Ti_2C_3T_x$. Les contributions utilisées pour la quantification sont reportées en rouge.

Région	Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Fraction	Attribué à	Fonction
Mo $3d_{5/2}$ ($3d_{3/2}$)	229,1 (232,3)	1,0 (1,1)	0,83	C-Mo- T_x	LA(1.5,5,100)
	231,5 (235,0)	1,5 (2,5)	0,17	MoO _x	GL(50)
Ti $2p_{3/2}$ ($2p_{1/2}$)	455,1 (460,9)	1,2 (1,4)	0,77	C-Ti-C	LA(1.5,5,100)
	456,6 (462,2)	1,2 (1,2)	0,12	C-Ti ²⁺ - T_x	LA(1.5,5,100)
	458,6 (463,5)	1,8 (1,6)	0,12	TiO ₂	GL(50)
C 1s	282,0	0,9	0,12	Ti-C-Ti	LA(1.5,5,100)
	282,6	0,9	0,25	Mo-C-Ti	LA(1.5,5,100)
	284,7	1,6	0,35	C-C	GL(50)
	286,0	1,6	0,25	CH _x	GL(50)
	288,0	2,2	0,04	C-O	GL(50)
O 1s	529,8	1,3	0,79	C-Mo-O _x / Mo/Ti oxydes	LA(1.5,5,100)
	531,6	1,6	0,16	C-Mo-(OH) _x	LA(1.5,5,100)
	533,4	2,1	0,06	H ₂ O	GL(50)
F 1s	684,3	1,0	0,80	C-Mo-F _x	LA(1.5,5,100)

e. Spectroscopie Raman

Lors de l'exploitation des spectres, différents modes de vibrations sont observés. Ces derniers sont représentés sur la Figure.AIV. 9. Il y a trois représentations selon la phase MAX étudiée. Les modes de vibrations sont aux nombres de trois E_{1g} , E_{2g} et A_{1g} . Les modes de vibrations E_g correspondent à des déplacements atomiques de manière parallèles et anti-parallèles au plan basal. Pour le mode de vibration A_g , les déplacements des atomes se fait de manière longitudinale selon l'axe c.

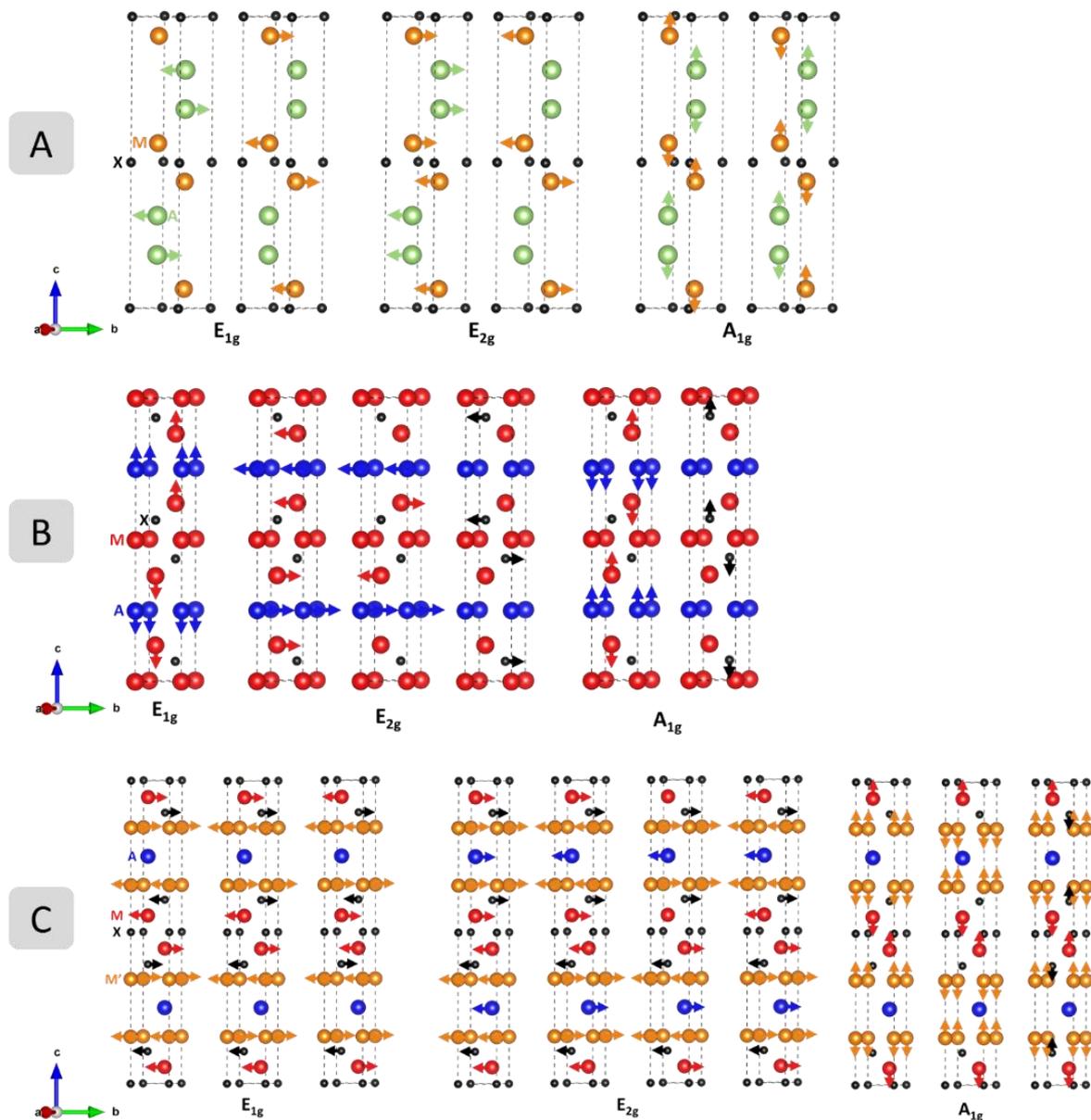


Figure.AIV. 9 : Représentations des modes de vibration des phases MAX. La phase Mo_2Ga_2C (A) inspirée de la référence [267]. Les phases (312) (B) et (413) (C) adaptées respectivement des références [269] et [268].

f. Optimisation des mesures électrochimiques

i. Épaisseur du film catalytique

Les performances catalytiques d'un matériau sont obtenues selon la nature du matériau. Mais ces dernières peuvent être optimisées par différents paramètres en électrocatalyse. Un des paramètres est l'épaisseur du film catalytique. Il faut une certaine épaisseur pour que le transport électrolytique soit le plus optimal pour le matériau considéré. Pour optimiser ce paramètre, une composition d'encre typiquement utilisée pour les graphènes a été choisie. Elle se compose de 5 mg de catalyseur, 750 μL d'isopropanol, 250 μL d'eau ultra pure et 60 μL de Nafion[®]. Les matériaux étudiés sont $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$, $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$ et Mo_2CT_x . Différents dépôts ont été réalisés en augmentant à chaque fois la quantité d'encre sur l'embout en carbone vitreux de l'électrode de travail. Les performances électrocatalytiques de ces matériaux vis-à-vis de l'HER permettront de déterminer l'épaisseur du film catalytique optimale. La Figure.AIV. 10 montre les voltammogrammes et les courbes de polarisation de la réaction HER des différents MXènes en fonction de la quantité d'encre catalytique. Tous les voltammogrammes ont un comportement capacitif quel que soit l'épaisseur du film catalytique. Cependant, pour le MXène Mo_2CT_x , l'augmentation de la quantité d'encre catalytique change son comportement capacitif en un comportement résistif (voltammogramme de plus en plus incliné). Cela indique que l'épaisseur du film sur l'embout est importante et crée une résistance en limitant les échanges entre les sites actifs et l'électrolyte. Les courbes de polarisation, pour les MXènes non mixtes, ont des activités électrochimiques optimales pour une quantité d'encre catalytique de 7 μL . Pour les MXènes mixtes, toutes les épaisseurs de film catalytique ont des performances relativement proches sauf pour l'épaisseur du film catalytique la plus élevée. Ces différentes performances sont répertoriées dans le Tableau.AIV. 6. Pour conclure, le meilleur compromis est un volume d'encre déposé de 7 μL , afin de comparer les différents MXènes avec une épaisseur de film catalytique équivalente.

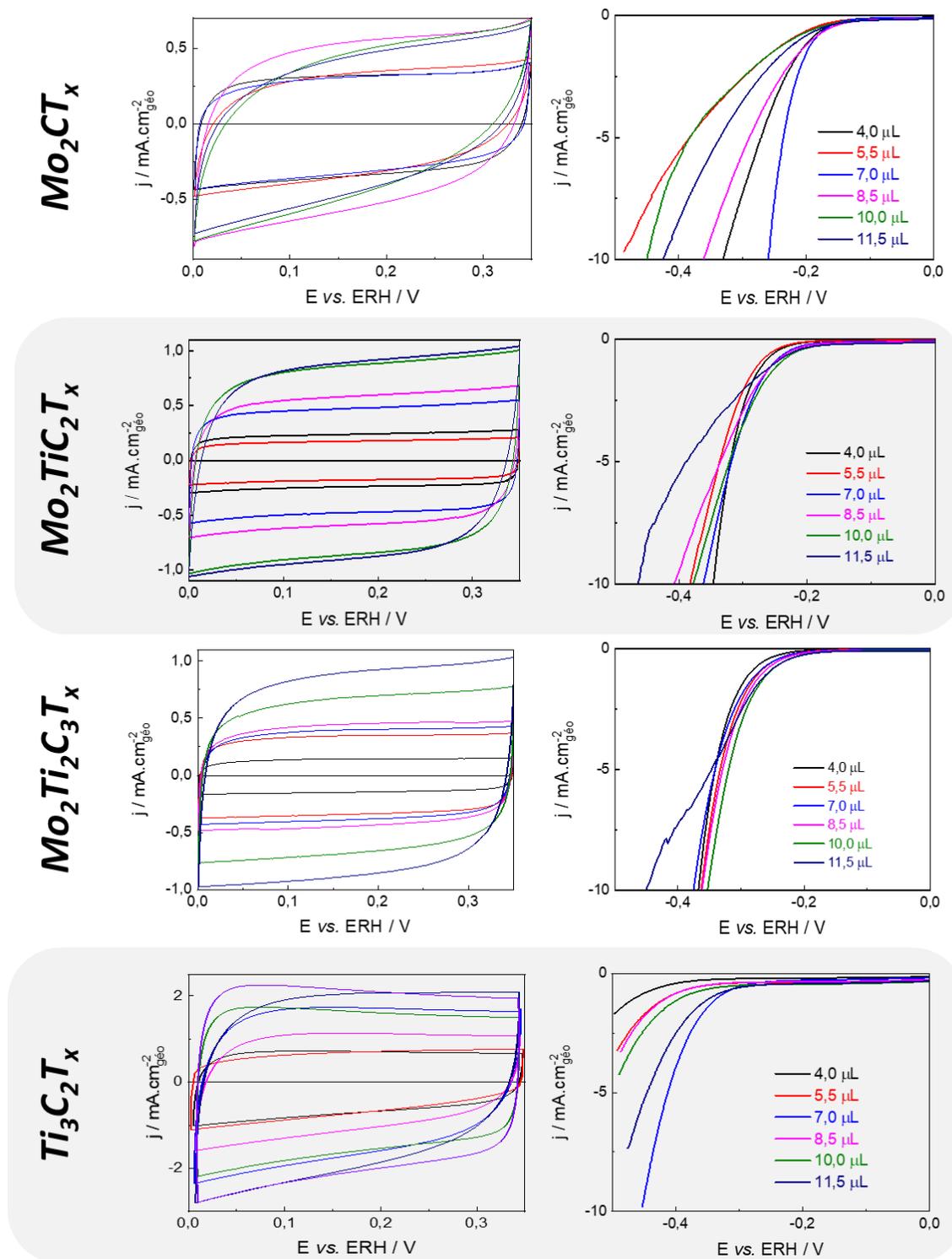


Figure.A.IV. 10 : Voltammogrammes enregistrés en zone capacitive avec les différents MXènes (à gauche). Ces analyses sont réalisées dans un milieu KOH 1 mol.L⁻¹ saturé en N₂ avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de 50 mV.s⁻¹. Courbes de polarisation enregistrées et corrigées par la chute ohmique avec les différents MXènes (à droite). Ces analyses sont réalisées en milieu KOH 1 mol.L⁻¹ saturé en N₂ et avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de 5 mV.s⁻¹ et une vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant de 1 600 rpm à différentes épaisseurs de film catalytique (noir : 4,0 µL; rouge : 5,5 µL; bleu : 7,0 µL; magenta : 8,5 µL; vert : 10,0 µL; bleu foncé : 11,5 µL).

Tableau.AIV. 6 : Récapitulatif des performances électrochimiques à différentes densités de courant selon la quantité d'encre déposée sur l'embout et la nature du MXène.

Quantité d'encre déposée (μL)	$Ti_3C_2T_x$		$Mo_2TiC_2T_x$		$Mo_2Ti_2C_3T_x$		Mo_2CT_x	
	$E_{\text{onset@-0,60mA.cm-2géo vs. ERH (V)}}$	$E_{\text{@-10mA.cm-2géo vs. ERH (V)}}$	$E_{\text{onset@-0,25mA.cm-2géo vs. ERH (V)}}$	$E_{\text{@-10mA.cm-2géo vs. ERH (V)}}$	$E_{\text{onset@-0,25mA.cm-2géo vs. ERH (V)}}$	$E_{\text{@-10mA.cm-2géo vs. ERH (V)}}$	$E_{\text{onset@-0,25mA.cm-2géo vs. ERH (V)}}$	$E_{\text{@-10mA.cm-2géo vs. ERH (V)}}$
4,0	-0,43	-	-0,24	-0,37	-0,23	-0,35	-0,15	-0,33
5,5	-0,37	-	-0,22	-0,36	-0,23	-0,38	-0,16	-
7,0	-0,30	-0,45	-0,22	-0,37	-0,21	-0,36	-0,15	-0,26
8,5	-0,37	-	-0,21	-0,36	-0,20	-0,41	-0,13	-0,36
10,0	-0,34	-	-0,20	-0,35	-0,18	-0,38	-0,14	-0,45
11,5	-0,30	-	-0,20	-0,45	-0,18	-0,46	-0,13	-0,42

ii. Taux de charge

Précédemment, il a été démontré que le volume d'encre catalytique déposé permet d'optimiser les performances électrocatalytiques. D'autres paramètres entrent en jeu et sont facilement optimisables comme la charge catalytique des matériaux. Pour cela, il faut faire varier le taux de charge sur le support conducteur. Cela passe par la réalisation de différentes encres catalytiques en augmentant uniquement la masse de catalyseur tout en gardant la même composition d'encre (750 μL d'isopropanol, 250 μL d'eau ultra pure et 60 μL de Nafion®) et la même épaisseur de film catalytique (7 μL). Cette expérience a été réalisée sur les quatre matériaux à base de titane et de molybdène, précédemment étudiés pour l'épaisseur du film catalytique. Le taux de charge varie de 0,15 mg.cm^{-2} à 1,00 mg.cm^{-2} .

La Figure.AIV. 11 montre les courbes de polarisation de la réaction HER des différents MXènes à différents taux de charge. Il est remarqué que les taux de charge élevés ont les meilleures performances à $-10 \text{ mA.cm}^{-2}_{\text{géo}}$ pour les MXènes à base de molybdène. Les différences observées peuvent être dues à l'irrégularité du dépôt mais aussi à l'arrangement des feuillets du MXène sur l'embout lors du séchage du dépôt. Toutes ces performances sont répertoriées dans le Tableau.AIV. 7. En conclusion, afin de comparer les MXènes à un taux de charge équivalent, le meilleur compromis est un taux de charge à $0,55 \text{ mg.cm}^{-2}$.

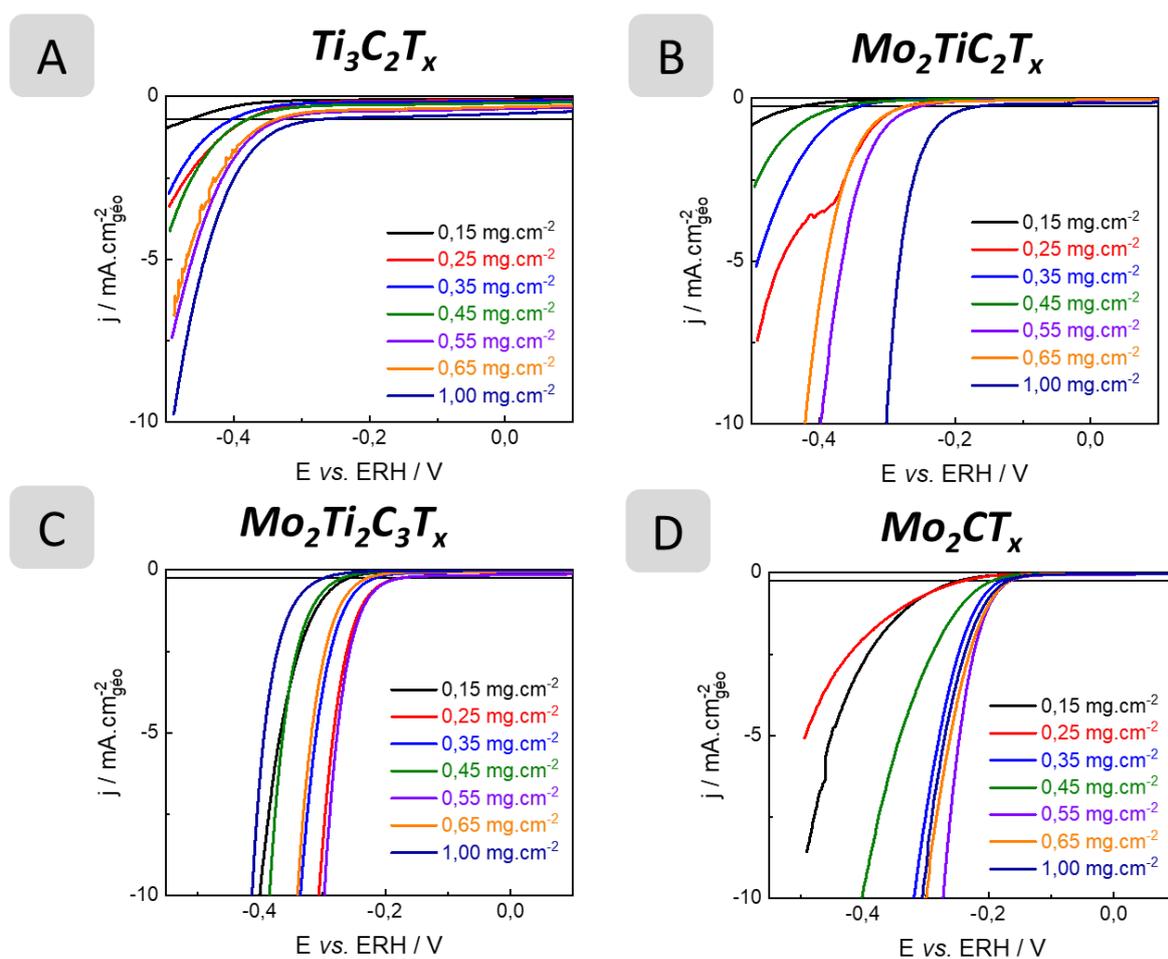


Figure.AIV. 11 : Courbes de polarisation enregistrées et corrigées par la chute ohmique avec les différents MXènes. Ces analyses sont réalisées en milieu KOH 1 mol.L^{-1} saturé en N_2 et avec une vitesse de variation linéaire de potentiel de 5 mV.s^{-1} et une vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant de 1600 rpm à différents taux de charge (noir : $0,15 \text{ mg.cm}^{-2}$; rouge : $0,25 \text{ mg.cm}^{-2}$; bleu : $0,35 \text{ mg.cm}^{-2}$; vert : $0,45 \text{ mg.cm}^{-2}$; violet : $0,55 \text{ mg.cm}^{-2}$; orange : $0,65 \text{ mg.cm}^{-2}$; bleu foncé : $1,00 \text{ mg.cm}^{-2}$).

Tableau.AIV. 7 : Récapitulatif des performances électrochimiques à différentes densités de courant selon la masse surfacique déposée et la nature du MXène.

Masse surfacique déposée (mg.cm ⁻²)	Ti₃C₂T_x		Mo₂TiC₂T_x		Mo₂Ti₂C₃T_x		Mo₂CT_x	
	E_{onset@-0,70mA.cm-2géo vs. ERH (V)}	E@-10mA.cm-2géo vs. ERH (V)	E_{onset@-0,25mA.cm-2géo vs. ERH (V)}	E@-10mA.cm-2géo vs. ERH (V)	E_{onset@-0,25mA.cm-2géo vs. ERH (V)}	E@-10mA.cm-2géo vs. ERH (V)	E_{onset@-0,25mA.cm-2géo vs. ERH (V)}	E@-10mA.cm-2géo vs. ERH (V)
0,15	-0,46	-	-0,43	-	-0,26	-0,40	-0,25	-
0,25	-0,38	-	-0,27	-	-0,18	-0,31	-0,24	-
0,35	-0,40	-	-0,34	-	-0,22	-0,33	-0,18	-0,32
0,45	-0,38	-	-0,37	-	-0,27	-0,38	-0,19	-0,40
0,55	-0,34	-	-0,25	-0,40	-0,17	-0,30	-0,16	-0,27
0,65	-0,33	-	-0,27	-0,42	-0,23	-0,34	-0,17	-0,30
1,00	-0,27	-	-0,17	-0,30	-0,30	-0,41	-0,17	-0,31

Annexes du Chapitre V :

*Influence de l'élément X du
MXène sur ses propriétés
électrocatalytiques vis-à-vis de
l'HER*

I. MXène contenant de l'azote (Ti_3CNT_x)

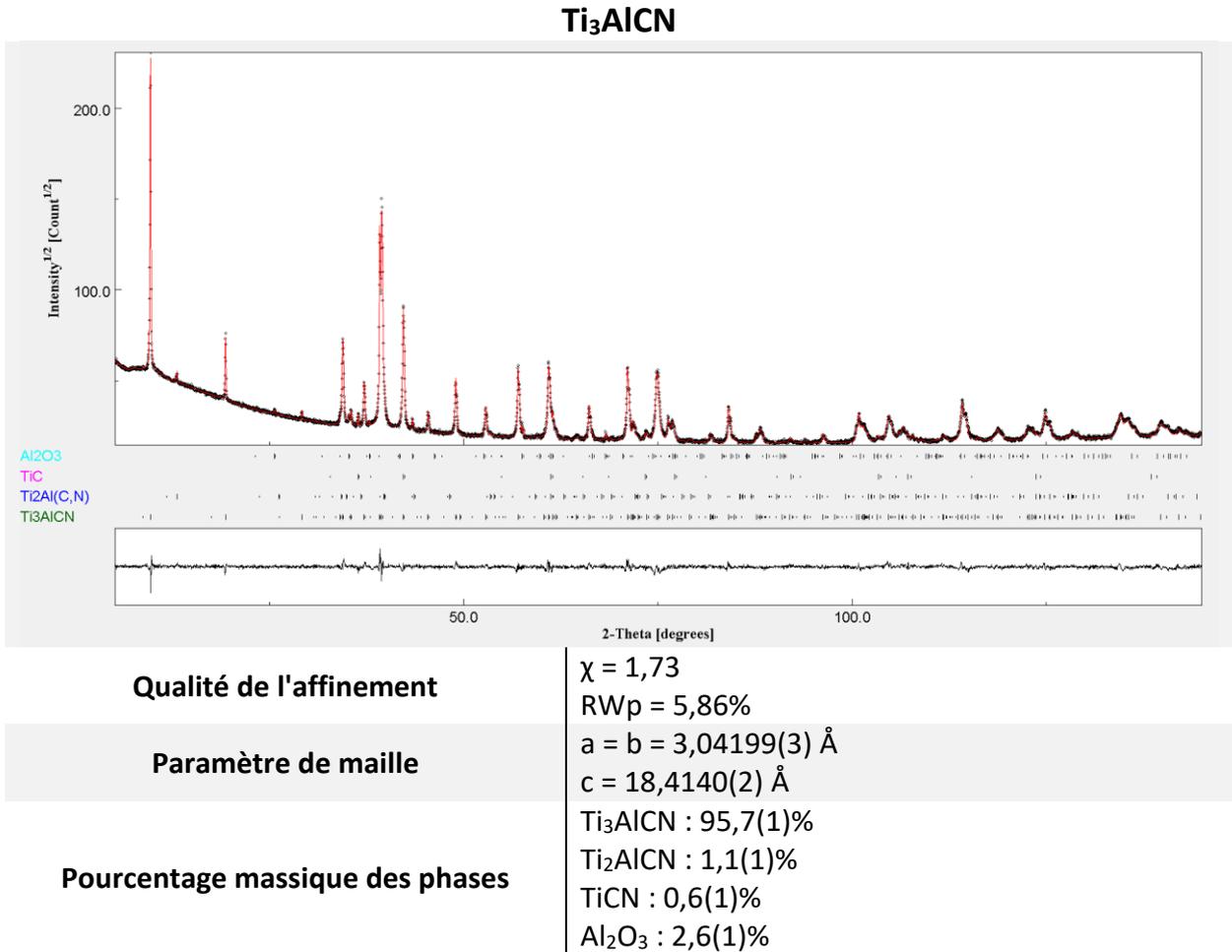


Figure.AV. 1 : Affinement de structure en utilisant l'algorithme de Rietveld pour la phase Ti_3AlCN .

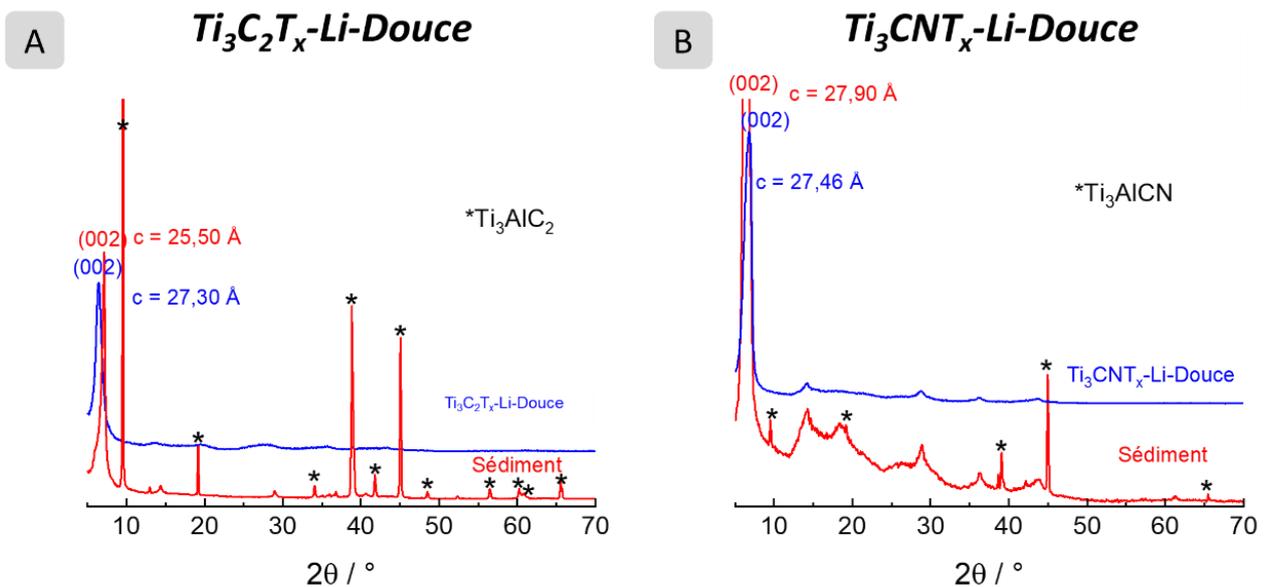


Figure.AV. 2 : Diffractogrammes du sédiment obtenu après l'étape de séparation (étape 3' de la Figure.II. 1 dans le chapitre expérimental partie II) et du MXène $Ti_3C_2T_x-Li-Douce$ (A) et $Ti_3CNT_x-Li-Douce$ (B).

II. MXène contenant du bore (MoBT_x)

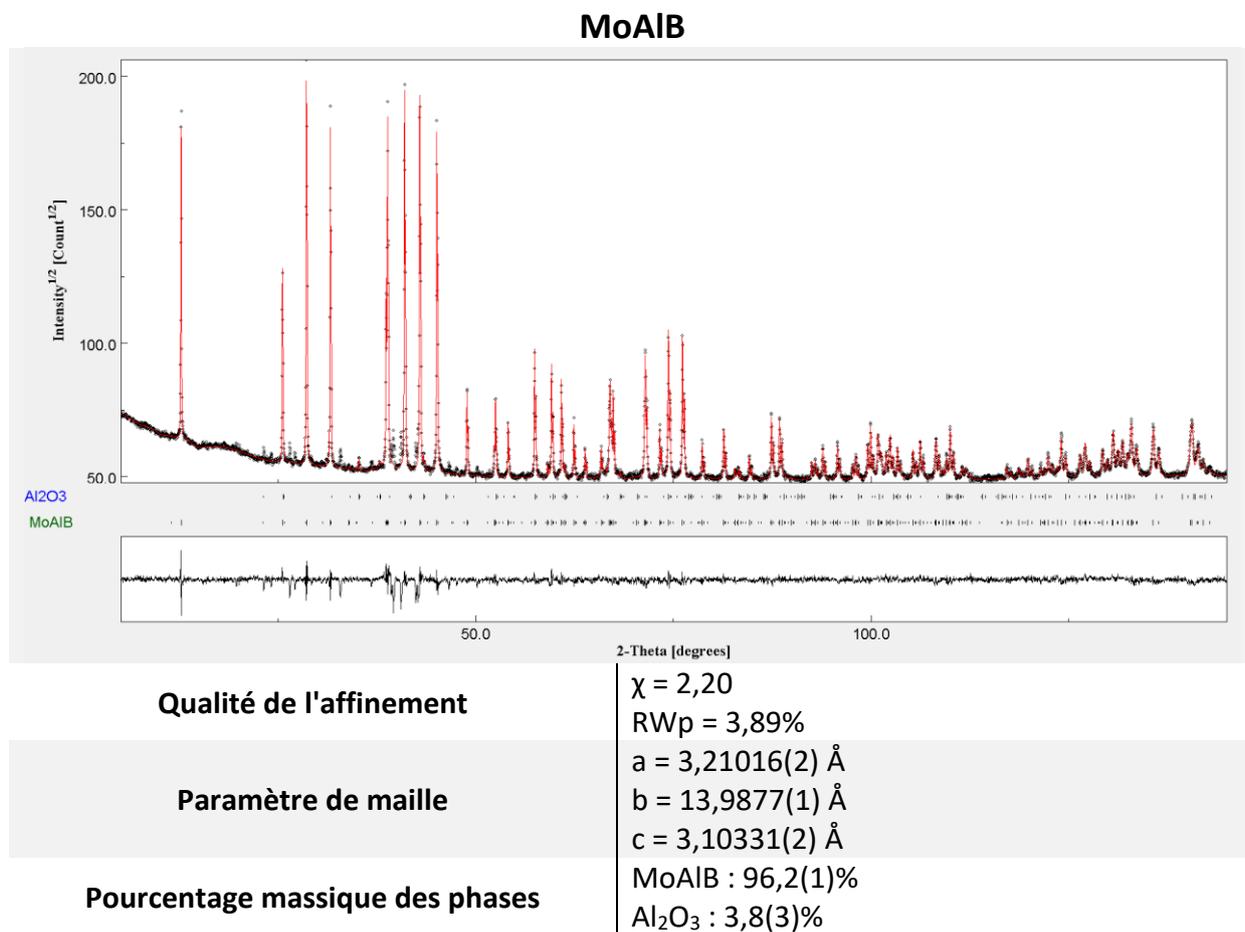


Figure.AV. 3 : Affinement de structure en utilisant l'algorithme de Rietveld pour la phase MoAlB.

Résumé : L'hydrogène est un vecteur énergétique envisagé pour remplacer les sources énergétiques issues des ressources fossiles. Il est prévu de l'utiliser à grande échelle dans des piles à combustible H₂/O₂. Néanmoins, il est nécessaire de le produire à un très haut degré de pureté et dans des conditions respectueuses de l'environnement. Le moyen le plus efficace pour obtenir de l'hydrogène « vert » est d'utiliser l'électrolyse de l'eau, processus nécessitant l'élaboration d'électrodes peu coûteuses, actives et stables. En particulier, il est nécessaire de trouver de nouveaux catalyseurs efficaces sans métaux nobles, coûteux et/ou rares. La nanostructuration des matériaux est une voie de plus en plus explorée pour répondre à ces critères. En particulier, les matériaux bidimensionnels présentant des conductivités électroniques élevées constituent une famille de nanomatériaux très prometteurs. En effet, ils présentent généralement des surfaces spécifiques très élevées et des propriétés électroniques et/ou catalytiques différentes de celles de leurs analogues massifs. Parmi ceux-ci, les MXènes, des carbonitrides de métaux de transition, découverts en 2011, sont une classe de matériaux 2D en pleine expansion en raison de leurs caractéristiques intrinsèques (versatilité chimique, conductivité électronique très élevée, hydrophilie) qui leur confèrent des propriétés très variées pour de nombreuses applications, et pour l'électrocatalyse en particulier.

Au cours de cette thèse, des MXènes de formule M_{n+1}X_nT_x ont été synthétisés à partir de leur analogue tridimensionnel M_{n+1}AX_n (ou M est du titane et/ou du molybdène, A est de l'aluminium et X est du carbone et/ou de l'azote), appelé phase MAX, et à partir de Mo₂Ga₂C par exfoliation de l'aluminium ou du gallium par attaque acide. Dans un premier temps, une attention particulière a été portée sur l'influence de la composition du milieu exfoliant afin de contrôler à la fois la nature de T (groupements terminaux à la surface des MXènes issus de l'étape d'exfoliation), la nature des espèces interfoliaires insérées, la structure, la macrostructure, l'état d'oxydation de surface et l'état de délamination. L'influence de l'élément M dans le MXène sur ses propriétés électrocatalytiques a ensuite été étudiée via la préparation de MXènes mixtes à base de Ti et Mo. Une autre étude a porté sur l'influence de l'élément X dans le MXène, en remplaçant totalement ou partiellement le carbone par de l'azote, du soufre ou du bore, l'objectif étant de modifier l'environnement électronique du métal M et donc ses propriétés d'adsorption/désorption des intermédiaires réactionnels lors de l'acte catalytique. Enfin, les caractéristiques des MXènes ont été mises à profit pour élaborer des composites dans lesquels le MXène joue le rôle de support d'espèces actives à base de Ni et Fe ou de co-catalyseur pour les réactions de dégagement d'oxygène (OER) et d'hydrogène (HER), réactions mises en jeu dans un électrolyseur. À chaque étape, les nouveaux matériaux obtenus ont été caractérisés par de nombreuses techniques (DRX, XPS, microscopie, spectroscopie Raman,...) et évalués en électrocatalyse. Ce travail a ainsi permis de proposer deux composites à base de MXène : MoS₂@Mo₂CT_x et Ni_xFe_y@Mo₂CT_x, très actifs et stables en milieu électrolytique alcalin pour l'HER (cathode) et l'OER (anode) respectivement, en vue de leur utilisation dans un électrolyseur alcalin. Compte-tenu de la richesse de la chimie de surface des MXènes, ce travail offre de nombreuses perspectives pour obtenir des électrodes toujours plus efficaces, et au-delà, pour les autres applications envisagées avec les MXènes.

Mots-clés : Matériaux 2D, MXène, composite, électrocatalyse, réaction de dégagement du dihydrogène, réaction de dégagement du dioxygène, électrolyse de l'eau.

Abstract : Hydrogen is an energetic vector pointed out to replace fossil fuels. It is being considered for large-scale application in H₂/O₂ fuel cells. However, it is necessary to produce it at a very high degree of purity and under environmentally friendly conditions. The most efficient way to produce pure "green" hydrogen is water electrolysis, which implies the development of low-cost, active and stable electrodes. In particular, it is required to develop new efficient catalysts that are free from expensive and/or rare noble metals. Nanostructuring of materials is an approach that is increasingly explored to satisfy the above-mentioned criteria. In particular, 2D materials with high electronic conductivity are very promising as they generally present very high specific surface areas and electronic and/or catalytic properties different from their bulk counterparts. Among this material class, transition metal carbonitrides called MXenes and discovered in 2011, have been attracting a growing interest because of their intrinsic characteristics (chemical versatility, very high conductivity, hydrophilicity), which provide them suitable properties for a wide range of applications.

In this thesis, MXenes of formula M_{n+1}X_nT_x were either synthesized from the corresponding MAX phase M_{n+1}AX_n (where M is titanium and/or molybdenum, A is aluminum and X is carbon and/or nitrogen), or from Mo₂Ga₂C by exfoliation of aluminum or gallium by acid etching. Firstly, particular attention was paid to the influence of the composition of the exfoliation medium in order to control both the nature of T (terminal groups on the surface of MXenes resulting from the exfoliation process), the nature of the species intercalated between sheets, the structure, the macrostructure, the surface oxidation degree and the state of delamination. The influence of M element in MXene on its electrocatalytic properties was studied by preparing Ti/Mo mixed MXenes. Another study focused on the influence of the X element, by partially or totally substituting carbon for nitrogen, sulfur or boron, the objective being to change the electronic environment of the metal M and therefore the adsorption energy of reaction intermediates involved during the catalytic process. Moreover, MXenes have been used to elaborate composites in which the MXene phase was either the support for Ni and Fe-based active species or the co-catalyst during the oxygen (OER) and hydrogen (HER) evolution reactions, which take place during water electrolysis. At each stage, the new materials obtained were deeply characterized by several techniques (XRD, XPS, scanning and transmission electron microscopies, Raman spectroscopy,...). This work has made it possible to propose two MXene-based composites: MoS₂@Mo₂CT_x and Ni_xFe_y@Mo₂CT_x, very active and stable in alkaline electrolytic medium for the HER (cathode) and the OER (anode) respectively, in view of their application in an alkaline electrolyzer. Given the chemical richness of the MXenes surface, this study offers many perspectives for obtaining more efficient electrodes, and beyond, for the other applications envisioned with MXenes.

Keywords: 2D Materials, MXene, composite, electrocatalysis, hydrogen reduction reaction, oxygen evolution reaction, water electrolysis.