

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

SYNTHÈSE ET FONCTIONNALISATION DE DISÉLÉNIURE DE
MOLYBDÈNE

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
MANEL KRAYEM

AOÛT 2019

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de maitrise, Professeur Mohamed Sijaj pour m'avoir accordé sa confiance en m'ayant accepté au sein de son laboratoire. Il a toujours été présent pour moi et m'a guidé et m'a soutenue durant ces années. Ceci m'a permis d'approfondir mes connaissances et d'avoir une vision innovante dans le monde de la recherche.

Je voudrais aussi adresser ma gratitude à Dr Sujittra Poorahong qui a enrichi mes connaissances en chimie notamment en électrochimie.

Merci à mes collègues pour leur soutien et encouragement : Thai, Dr Boutheina Gaddhab, Sharata Dalal, Chergui Sihem et Al-Ahmadi Mohamed.

Un grand merci à mes parents et ma famille pour leur soutien et encouragement.

Enfin je voudrais remercier au personnel technique du département de chimie qui m'ont aidé au cours de mon travail de recherche.

À mon rayon de soleil Chams

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES	ix
RÉSUMÉ	xi
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I.....	2
LES DICHALCOGÉNURES DE MÉTAUX DE TRANSITION.....	2
1.1 Généralités	2
1.2 Propriétés structurale et électrique des TMD	3
1.3 Méthodes de synthèse	6
1.3.1 Synthèse par la voie hydrothermale	7
1.3.2 Synthèse par électrodéposition.....	8
1.4 Modification de la surface par le sel diazonium	10
1.4.1 Fonctionnalisation des TMD.....	12
CHAPITRE II	14
TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION	14
2.1 Microscopie électronique à balayage.....	14
2.2 Spectroscopie dispersive d'énergie à rayon X (EDS).....	16
2.3 FTIR ATR.....	16
2.4 Spectroscopie RAMAN	17
2.5 Diffraction des rayons X (DRX).....	19
2.6 Caractérisation électrochimique des électrodes par voltammétrie cyclique	20
2.6.1 Cas d'un système réversible.....	23

2.6.2 Cas d'un système irréversible et quasi-réversible	25
CHAPITRE III	26
SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MoSe_2	26
3.1 Synthèse de MoSe_2	26
3.1.1 Voie hydrothermale.....	27
3.1.2 Électrodéposition de MoSe_2	28
3.2 Préparation des électrodes modifiées de MoSe_2	29
3.3 Méthodes de caractérisation de MoSe_2	30
3.3.1 Diffraction des rayons X	31
3.3.2 Microscopie électronique à balayage	32
3.3.3 Spectroscopie dispersive d'énergie à rayons X.....	33
3.3.4 Spectroscopie photoélectronique à rayons X	34
3.3.5 Spectroscopie Raman	35
CHAPITRE IV	37
FONCTIONNALISATION DE 2H- MoSe_2	37
4.1 Fonctionnalisation des feuillets de 2H- MoSe_2 par le sel diazonium	37
4.1.1 Voie chimique	38
4.1.2 Méthode électrochimique.....	39
4.2 Étude spectroscopique des feuillets de 2H- MoSe_2	41
4.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	42
4.2.2 Spectroscopie RAMAN	43
4.2.3 Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).....	45
4.3 Étude électrochimique de l'électrode MoSe_2 fonctionnalisée	49
4.3.1 Estimation de la surface fonctionnalisée.....	53
CONCLUSION	55
BIBLIOGRAPHIE	56

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
Figure 1.1 Évolution du nombre d'articles scientifiques publiés entre 2005 et 2016 portant sur les matériaux TMD-2D	3
Figure 1.2 Tableau périodique montrant les composés TMD lamellaires.....	4
Figure 1.3 Représentation des deux coordinations trigonal prismatique et octaédrale pour une monocouche de TMD.....	5
Figure 1.4 Représentation de la dispersion d'énergie pour différentes épaisseurs de TMD (matériau massif, 4, 2 et 1 feuillet) afin de mettre en évidence la transition de la bande interdite.....	6
Figure 1.5 Représentation schématisée de la technique de l'électrodéposition dans une cellule électrolytique	10
Figure 1.6 Voltammogramme cyclique sur une électrode d'or en présence du 4-nitrophényldiazonium (5mM) dans l'ACN + 0.1 M NBuBF ₄ , à une vitesse de balayage de 100 mV s ⁻¹ . 1 et 2 désignent le premier et le deuxième balayage respectivement	12
Figure 2.1 Microscope électronique à balayage de l'école polytechnique de Montréal.....	15
Figure 2.2 La diffusion inélastique en spectroscopie Raman.....	18
Figure 2.3 Représentation du processus de diffraction des rayons X.....	20
Figure 2.4 Allure triangulaire de la courbe de potentiel appliqué en fonction du temps en voltammétrie cyclique.	25
Figure 2.5 Un voltammogramme cyclique typique ayant une électrode de travail de platine dans une solution contenant 6,0 mM K ₃ Fe (CN) ₆ dans 1,0 M KNO ₃	23
Figure 2.6 Voltammogrammes cycliques pour des systèmes irréversible (A) et quasi irréversible (B)	25

Figure 3.1	Schéma de la synthèse hydrothermale des nanoparticules de MoSe_2	28
Figure 3.2	Électrodéposition -0.6 V 20 Mq.....	29
Figure 3.3	Préparation d'une électrode de MoSe_2	30
Figure 3.4	Spectre XRD des nanoparticules de MoSe_2 (a) avant et (b) après recuit 31	
Figure 3.5	Image MEB des nanoparticules MoSe_2	33
Figure 3.6	Images cartographiques élémentaires de Mo et Se	34
Figure 3.7	Spectre EDS des nanofleurs de MoSe_2	35
Figure 3.8	Spectres en haute résolution de $\text{Mo}3d$ et $\text{Se}3d$ du 2H- MoSe_2	35
Figure 4.1	Schéma réactionnel de la fonctionnalisation spontanée de MoSe_2 avec le sel diazonium formé in situ avec R : NO_2	39
Figure 4.2	Voltammogramme cyclique enregistré dans une solution contenant 5 mM de 4-nitrophényldiazonium /0,1 M $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{ACN}$ sur une électrode modifiée MoSe_2	41
Figure 4.3	Voltammogramme cyclique enregistré dans une solution contenant 5 mM de 4-bromophényldiazonium /0,1 M $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{ACN}$ sur une électrode modifiée MoSe_2	42
Figure 4.4	Spectre infrarouge des feuillets MoSe_2 non fonctionnalisés et fonctionnalisés avec le nitrophényle diazonium et le bromophényle diazonium.....	44
Figure 4.5	Spectres RAMAN de MoSe_2 , $\text{MoSe}_2\text{-NO}_2$ et $\text{MoSe}_2\text{-Br}$	46
Figure 4.6	Analyse XPS en survol de MoSe_2 avant et après fonctionnalisation avec le nitrophényle diazonium	48
Figure 4.7	Spectres en haute résolution de $\text{Mo}3d$ et $\text{Se}3d$ de MoSe_2 et $\text{MoSe}_2\text{-NO}_2$ 50	
Figure 4.8	Voltammogrammes cycliques enregistrés avec une électrode de MoSe_2 avant et après sa fonctionnalisation avec le 4-nitrophényldiazonium dans une solution qui contient 5mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ dans 0.1M KCl	52
Figure 4.9	Voltammogrammes cycliques enregistrés avec une électrode de MoSe_2 avant et après sa fonctionnalisation avec le 4-bromophényldiazonium dans une solution qui contient 5mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ dans 0.1M KCl	53

Figure 4.10 Voltamogrammes cycliques enregistrés avec une électrode de MoSe₂ (après électrodéposition) avant et après sa fonctionnalisation avec le 4-bromophényldiazonium dans une solution qui contient 5mM de K₃Fe(CN)₆ dans 0.1M KCl..... 54

Figure 4.11 Voltamogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage (de 20 à 200 mV s⁻¹) 56

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

MoSe ₂	Disélniure de molybdène
TMD	Dichalcogénures de métaux de transition
EDS	Spectroscopie dispersive à rayons X
DRX	Diffraction des rayons X
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
MEB	Microscope électronique à balayage
XPS	Spectrométrie à photoélectrons induits par rayon X
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
mM	Millimole par litre
eV	Électron volt
mV	Millivolt
nm	Nanomètre
s	Seconde
ip	Courant du pic
E _p	Potentiel du pic
V	Volt
Ox	Oxydant

Red	Réducteur
n	nombre d'électrons
Δ	Delta
pH	Potentiel hydrogène
Ag	Argent
AgCl	Chlorure d'argent

RÉSUMÉ

MoSe₂ est un matériau appartenant à la famille des dichalcogénures de métaux de transition (TMD) qui gagne beaucoup d'intérêt pour des applications en électrochimie, en catalyse et en optoélectronique. Il s'agit d'un matériau dont la structure rappelle celle du graphène puisqu'il s'agit d'un empilement de monocouches. Il est constitué d'une couche de métal confiné entre deux couches de chalcogène qui se cristallisent sous deux symétries soit hexagonale ou rhomboédrale et les métaux ont une coordination octaédrale qui correspond à la phase 1T ou trigonale prismatique soit la phase 2H.

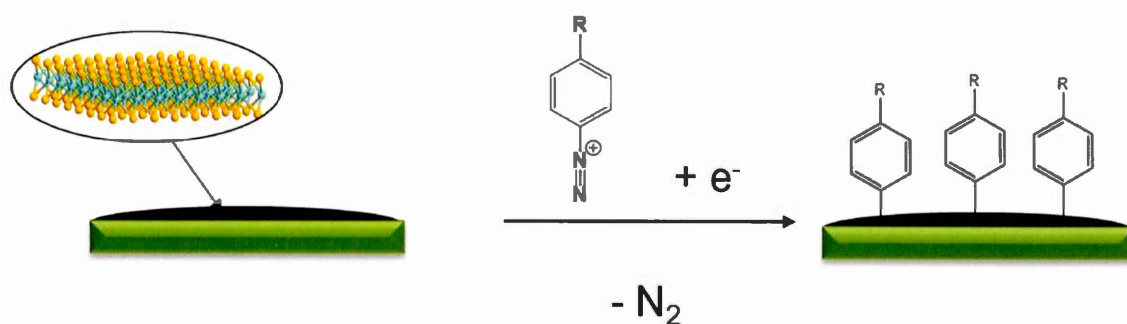
Le MoSe₂ peut être synthétisé selon plusieurs méthodes telles que la voie hydrothermale, l'électrodéposition ou encore le dépôt chimique à phase vapeur (CVD). Dans le cadre du projet de maîtrise, nous avons exploré deux méthodes de synthèse permettant d'obtenir des feuillets empilés. La méthode hydrothermale permet d'avoir des nanofleurs alors que l'électrodéposition sur une électrode de carbone permet d'obtenir un film mince. Ces deux méthodes permettent d'obtenir des électrodes de MoSe₂ qui sont caractérisées par différentes techniques qui permettent d'identifier la composition et la structure des feuillets synthétisés.

L'objectif de ce mémoire est de synthétiser la phase 2H-MoSe₂ et le fonctionnaliser avec le sel diazonium en ayant recours aux voies chimiques et électrochimiques.

Bien que les travaux portant sur la fonctionnalisation des TMD mentionnent qu'il est nécessaire de changer la phase du matériau, soit de convertir la phase stable 2H à la phase métallique 1T en utilisant l'intercalation avec le Lithium ou encore par exfoliation. Le défi était alors de prouver que la fonctionnalisation est possible sur la phase 2H sans traitement chimique ou modification physique du matériau.

La fonctionnalisation des électrodes contenant la phase 2H-MoSe₂ est réalisée en présence de 4-bromobenzenediazonium et 4-nitrobenzenediazonium. La fonctionnalisation chimique in situ a été réalisée à température ambiante et sous air. La formation de liens covalents C-Se a été mise en évidence par la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS) et la spectroscopie Raman. La fonctionnalisation électrochimique consiste à réduire les cations diazonium sur une électrode dont la surface est recouverte de MoSe₂. Le greffage a été confirmé

par la voltammétrie cyclique en se basant sur l'effet inhibiteur des groupements 4-nitrophényle et 4-bromophényle sur la réponse électrochimique. En plus la spectroscopie Raman a permis de voir un déplacement du mode A_{1g} pour les électrodes modifiées.



Mots clés :

TMD, Fonctionnalisation, nanofleurs, réaction hydrothermale, électrodéposition, MoSe₂, voltammétrie cyclique.

INTRODUCTION

Depuis la découverte du graphène en 2004 les recherches se sont multipliées pour étudier les propriétés physiques et chimiques de ce matériau rénovateur ainsi que les matériaux dont la structure ressemble à ce dernier. Les matériaux composés de métaux dichalcogénides ont gagné beaucoup d'intérêt grâce à leurs propriétés uniques et dont la structure ressemble à l'assemblage de nanofeuillets observé dans le graphène. Les TMDC sont des matériaux de la forme MX_2 ; avec M : métal de transition tel que Mo et W, et X est un chalcogène S, Se et Te; en effet il s'agit d'un assemblage de 3 feuillets d'atomes dont le métal est confiné entre deux feuillets d'atomes chalcogènes. Les monocouches de TMDC sont liées entre elles par des liens de faible énergie formant ainsi un cristal pouvant donner lieu à des monocouches par sonication.

Le diséléniure de molybdène ($MoSe_2$) appartient à la famille des TMDC et il s'agit d'un semiconducteur indirect ayant une bande interdite de 1.7 à 1.9 eV. Pour obtenir ce matériau plusieurs méthodes sont utilisées; dépôt chimique en phase vapeur, l'électrodéposition, la pyrolyse par pulvérisation, dépôt physique en phase vapeur et la méthode hydrothermale. Cette dernière est une méthode à faible cout puisque la synthèse peut être réalisée à faibles températures. Cette dernière a été largement utilisée pour la synthèse de toute sorte de nanoparticules, elle permet de moduler leur morphologie en jouant sur plusieurs paramètres tels que le pH, la température ou le temps de réaction.

CHAPITRE I

LES DICHALCOGÉNURES DE MÉTAUX DE TRANSITION

1.1 Généralités

Depuis la découverte du graphène, les matériaux bidimensionnels ont gagné beaucoup d'intérêt dans le monde scientifique et ceci s'accompagne d'une augmentation du nombre d'articles scientifiques publiés annuellement. La figure 1.1 montre l'évolution du nombre de publications annuelles portant sur les matériaux 2D. Ces matériaux incluent les dichalcogénures de métaux de transition ou encore appelés TMD (tels que MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 , WSe_2), h-BN, borophène, silicène, germanène et MXènes. En effet il existe plus de 150 matériaux lamellaires qui peuvent être classés selon leurs compositions chimiques ou leurs configurations structurales en métalliques, semi-métalliques, semiconducteurs, isolants ou superconducteur (Choi et al., 2017).

Cet intérêt porté sur les matériaux lamellaires revient à la découverte du graphène en 2004 par Novoselov et ses collègues. C'est un matériau d'épaisseur atomique composé d'une couche d'atome de carbone (sp^2) possédant des propriétés physiques, optiques et électroniques exceptionnelles et absentes dans le graphite (Zhang, 2015).

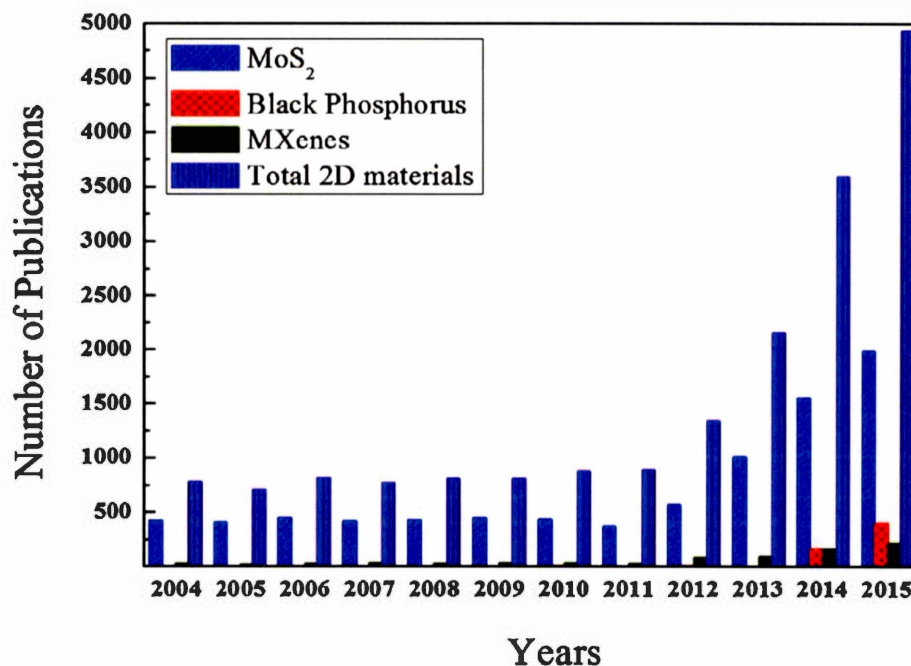


Figure 1.1 Évolution du nombre d'articles scientifiques publiés entre 2005 et 2016 portants sur les matériaux TMD-2D

Après le graphène d'autres matériaux 2D sont à l'étude comme les TMDs qui sont aussi minces, flexibles et transparents que le graphène (Zhang, 2015). Au cours de ces dernières années, la recherche sur les TMD a connu une croissance importante. Les TMD sont des semiconducteurs ayant une bande interdite modulable, en plus, ils sont naturellement abondants (Mak et al., 2010) ce qui permettra leur utilisation dans de nombreux domaines allant de l'optoélectronique à la médecine (Knirsch et al., 2015)

1.2 Propriétés structurale et électrique des TMD

Les TMD ont une structure lamellaire ou chaque feuillet ayant entre 6 à 7 Å d'épaisseur, ils se présentent sous la forme MX₂; où M est un métal de transition du groupe 4 à 10 et X est un atome chalcogène. Chaque feuillet est constitué d'une couche de métal

confinée entre 2 couches d'atomes chalcogène, les liaisons M-X sont covalentes et tous les feuilletés sont liés par des liaisons de faible énergie de type Van der Waals. La figure 1.2 montre les éléments du tableau périodique qui cristallisent en une structure lamellaire, les éléments surlignés partiellement indiquent que certains de ces éléments cristallisent en une structure lamellaire. (Chhowalla et al., 2013).

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

MX_2
M = Transition metal
X = Chalcogen

Figure 1.2 Tableau périodique montrant les composés TMD lamellaires.
(Chhowalla et al., 2013)

Les TMD cristallisent sous deux symétries soit hexagonale ou rhomboédrale et les métaux ont une coordination octaédrale ou trigonale prismatique. Un des deux modes de coordination serait thermodynamiquement favorable selon le nombre d'électrons de l'orbital d du métal de transition. Ces deux coordinations sont représentées dans la figure 1.3, dont le violet représente le métal et le jaune l'atome chalcogène, AbA et AbC représente l'agencement et la lettre en majuscule désigne l'atome chalcogène (Chhowalla et al., 2013)

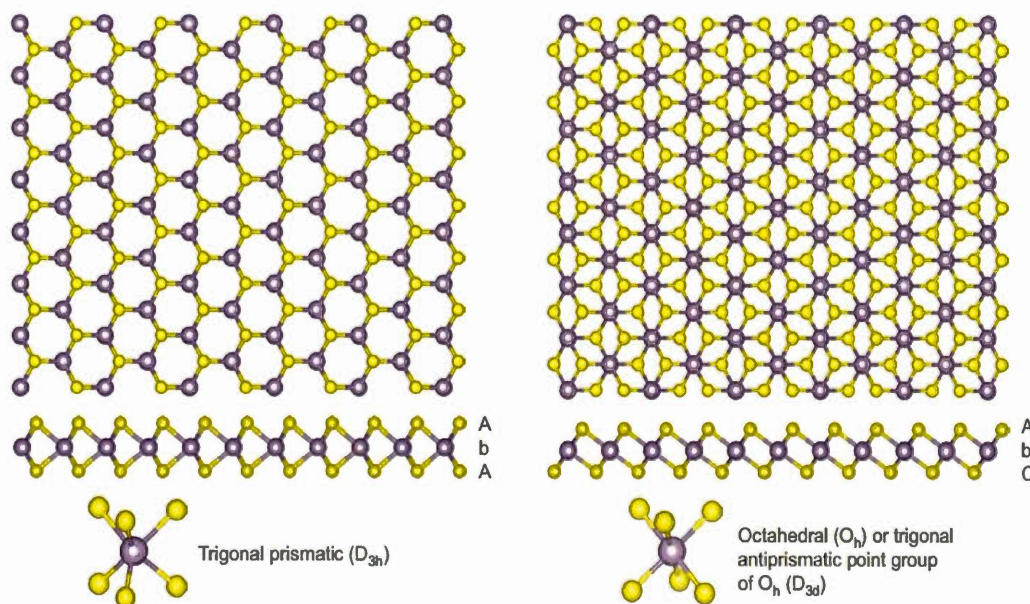


Figure 1.3 Représentation des deux coordinations trigonales prismatique et octaédrale pour une monocouche de TMD. (Chhowalla et al., 2013)

Les TMD possèdent des propriétés électriques qui dépendent du nombre de couches; par exemple, le MoS_2 à l'état massif est un semiconducteur ayant une bande interdite indirecte (Wei et al., 2010), contrairement au MoS_2 2D qui est un semiconducteur à bande interdite directe (Lebègue et Eriksson, 2009). Cette transition de la bande gap s'accompagne avec une variation des propriétés optiques qui se traduit par un décalage vers le bleu (*blue shift*) lors de la transition de la bande interdite indirecte vers la directe. La bande interdite de MoSe_2 à l'état massif est située dans la région infrarouge, en passant au MoSe_2 bidimensionnel la bande interdite se décale vers les régions du proche infrarouge et du visible. (Kumar et Ahluwalia, 2012)

La figure 1.4 montre la relation entre le nombre des feuillets et la transition de la bande interdite est évidente en examinant les bandes de conduction et de valence colorées en rouge et bleue respectivement. (Chhowalla et al., 2013)

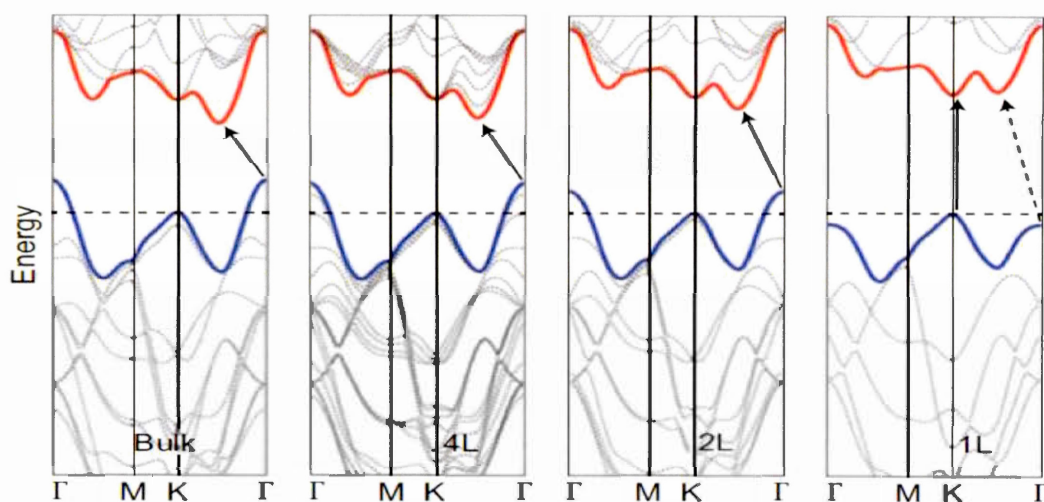


Figure 1.4 Représentation de la dispersion d'énergie pour différentes épaisseurs de TMD (matériau massif, 4, 2 et 1 feuillet) afin de mettre en évidence la transition de la bande interdite. (Chhowalla et al., 2013)

Le métal possède 4 électrons qui remplissent l'orbitale liante tout en sachant que les états d'oxydation du métal M et de l'atome chalcogène sont +4 et -2 respectivement. Les électrons non appariés des atomes chalcogènes occupent les surfaces des feuillets et l'absence de liaisons pendantes rendent les feuillets stables et neutres vis-à-vis des réactions avec les espèces environnantes.

1.3 Méthodes de synthèse

Les nanomatériaux sont produits selon deux techniques de bas en haut '*bottom-up*' et de haut en bas '*top-down*'. La technique *bottom up* consiste à un dépôt par en bas par exemple la dispersion colloïdale. La technique *top down* se réalise à partir d'un matériau massif (bulk) et évolue jusqu'à l'obtention de la structure voulue. Ces deux

techniques sont utilisées pour le développement de structures de très petites tailles. L'exfoliation mécanique est la méthode la plus commune pour l'obtention d'un monofeuillet ou quelques feuillets à partir du matériau massif. Par ailleurs le dépôt chimique en phase vapeur constitue une approche Bottom up et qui consiste à contrôler le nombre de feuillets déposé de TMD (Choi et al., 2017). D'autres techniques permettent de synthétiser les feuillets de TMD telles que l'intercalation du lithium, l'exfoliation liquide par ultrason dans des solvants donnés ou encore l'exfoliation liquide en présence de sels.

Afin de réduire l'impact environnemental et énergétique, il est important de développer une méthode simple, efficace et propre, alors pour se faire la réaction hydrothermale est considérée comme une méthode performante pour la synthèse des nanomatériaux puisqu'elles requièrent des conditions douces, sa manipulation est simple et les produits formés cristallisent bien. (Tang et al., 2016) Une deuxième méthode très intéressante est adoptée qui est l'électrodéposition puisqu'elle est de faible coût et est compatible avec les applications qui requièrent de larges surfaces photoactives. (Dukstiene et al., 2004). Dans le présent travail, les deux méthodes utilisées sont la synthèse par la voie hydrothermale et l'électrodéposition qui vont être détaillées dans les prochains paragraphes.

1.3.1 Synthèse par la voie hydrothermale

La voie hydrothermale est une technique largement utilisée pour la synthèse de différents matériaux tels que les métaux, les semi-conducteurs, les polymères et les céramiques. Le terme fut inventé par les géologues qui décrivent l'action de l'eau à température et pression élevées sur la croûte terrestre conduisant à la formation des

minéraux et pierres. En 1839 le chimiste Robert Bunsen a réussi la synthèse par voie hydrothermale des cristaux de carbonate de Barium et carbonate de strontium à une température supérieure à 200 °C et à une pression supérieure à 100 bars(K. Byrappa, 2001). Et depuis cette réussite les scientifiques ont adopté cette méthode essayant de reproduire les phénomènes naturels de la formation des minerais et de montrer les avantages de cette technique pour la synthèse des nanomatériaux. Le processus se définit comme une réaction hétérogène en présence d'un solvant aqueux sous haute pression et une température permettant la dissolution et la recristallisation des matériaux insolubles dans des conditions atmosphériques(Byrappa et Adschiri, 2007).

En optimisant les conditions réactionnelles de la réaction hydrothermale, des nanostructures dont la forme ressemble à des fleurs ont été obtenues(Fan et al., 2014).

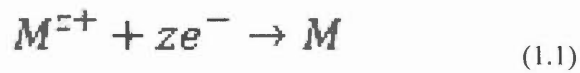
1.3.2 Synthèse par électrodéposition

L'électrodéposition est un processus électrochimique qui consiste à déposer un film métallique sur un substrat donné. C'est une technique très ancienne dont le principe repose sur les travaux de Volta et c'est Brugnatelli qui a déposé en 1803 à l'aide d'une pile voltaïque, de l'or sur une médaille d'argent.(Hunt, 1973) À cette époque, l'électrodéposition a gagné beaucoup d'intérêt et la technique a été rapidement commercialisée.

La formation de la couche mince à la surface de l'électrode se produit dans une cellule électrochimique formée d'une cathode (électrode de travail) et d'une anode (électrode auxiliaire) immergées dans une solution électrolytique comme le montre la figure 1.5. Dans le cas d'une cellule électrolytique, l'électrodéposition requiert le passage d'un courant électrique en connectant les deux électrodes à une source d'alimentation. La

cathode et l'anode sont reliées aux bornes négative et positive respectivement, de sorte que les ions métalliques seront réduits en atome métallique (Al-Bat'hi, 2015).

Le processus implique le transfert de masse ou la migration des ions métalliques vers l'interface de la cathode, puis un transfert des électrons à l'ion métallique réduit se produit comme le montre la réaction (1.1). Ces deux phénomènes conduisent à la formation d'une couche à réseau cristallin à la surface de l'électrode (Hunt, 1934)



M^{z+} est l'ion métallique, z est la charge.

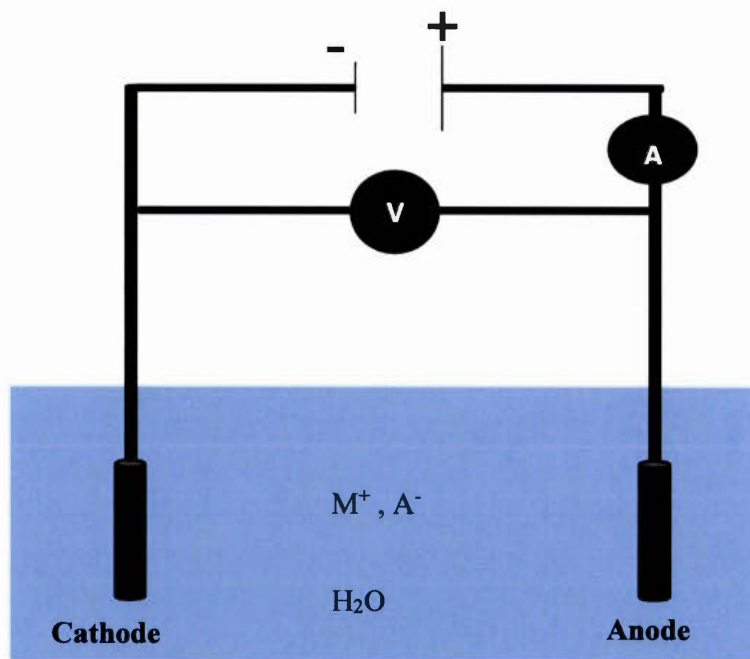


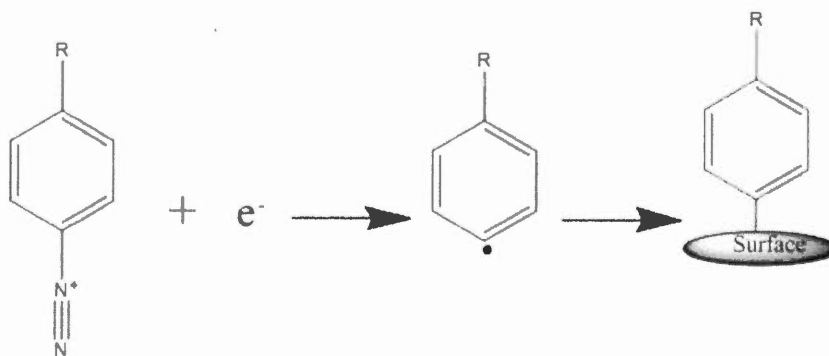
Figure 1.5 Représentation schématique de la technique de l'électrodéposition dans une cellule électrolytique

1.4 Modification de la surface par le sel diazonium

La fonctionnalisation des matériaux est une approche utilisée dans plusieurs domaines pour attacher des fonctionnalités chimiques actives sur un matériau dont les propriétés ne répondent pas tout à fait à l'application préalablement voulue. En d'autres termes c'est une amélioration du matériau pour de futures applications. Différentes études ont été portées sur la fonctionnalisation du carbone dans le domaine de l'électrochimie et la science des matériaux (Delamar et al., 1992).

La fonctionnalisation peut être réalisée soit par greffage spontané ou électrogreffage sur du carbone (Delamar et al., 1992), (Adenier et al., 2001), un métal (Chaussé et al., 2002) ou oxydes de métal (Maldonado et al., 2006) ou encore sur TMD (Knirsch et al., 2015) avec des sels diazonium qui permettent la modification covalente de cette multitude de matériaux. L'électrogreffage se réalise par réduction électrochimique tandis que le greffage spontané ou in situ se fait en immergeant le matériau dans une solution contenant le sel diazonium et peut se faire par la réduction du sel diazonium par le substrat ou simplement l'usage d'un agent réducteur. La fonctionnalisation peut avoir lieu dans un milieu aprotique ou aqueux.

L'électrogreffage est une méthode pratique et peut être utilisé pour greffer des composés organiques à la surface d'une électrode. Les sels d'aryldiazonium sont des composés organiques très utilisés pour fonctionnaliser différents types de surfaces. Ceci est dû à la dédiazonation (réaction ci-dessous) qui consiste en la perte du diazote et la formation d'un radical qui réagit par la suite avec la surface de l'électrode.



C'est une méthode simple, qui implique le transfert d'un électron représenté par une vague de potentiel proche de 0 V vs l'électrode au calomel saturée (SCE).

Comme montré par la figure 1.6, la disparition de la vague de réduction est due à la liaison du radical à la surface du substrat mettant en évidence l'effet bloquant de l'électrode par le film organique (Pinson, 2012a, 2012b).

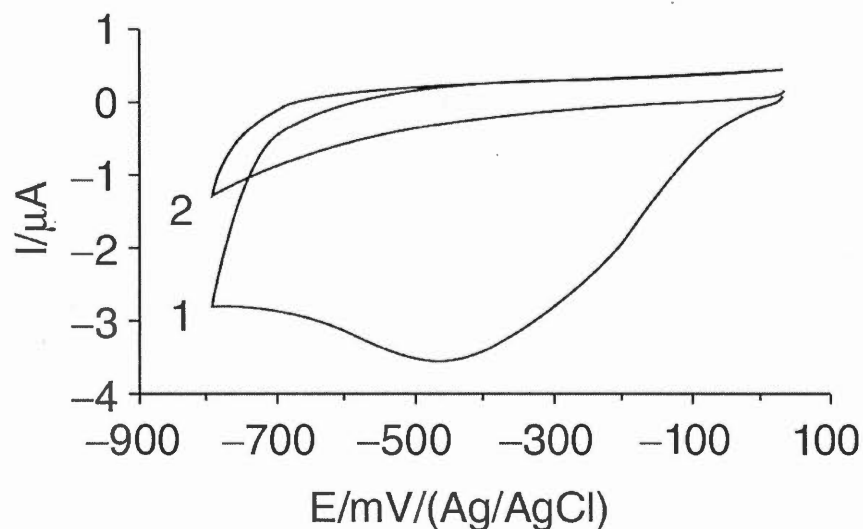


Figure 1.6 Voltammogramme cyclique sur une électrode d'or en présence du 4-nitrophénylediazonium (5mM) dans l'ACN + 0.1 M NBuBF₄, à une vitesse de balayage de 100 mV s⁻¹. 1 et 2 désignent le premier et le deuxième balayage respectivement (Pinson, 2012a)

1.4.1 Fonctionnalisation des TMD

En se basant sur les exemples de fonctionnalisation du graphène (Kuila et al., 2012) ou BN (Sainsbury et al., 2012), il est possible d'attacher des ligands composés de molécules rédox ou photoactives à la surface des nanomatériaux (Georgakilas et al., 2012). Par ailleurs Chhowalla et al ont mis en place une méthode de fonctionnalisation sans création de défauts et qui est constituée de plusieurs étapes : d'abord

l'intercalation du Li entre les feuillets, suivie par une exfoliation chimique et de la suppression des charges négatives sur le MoS_2 avec des halogénures organiques ou autres électrophiles forts (Voiry et al., 2014).

En outre il a été rapporté que suite à l'interaction du Li une réorientation est observée de la phase la plus stable soit de géométrie trigonale prismatique, semiconducteur 2H à une géométrie octaédrale métallique 1T. La réaction de fonctionnalisation se fait par un transfert d'électron entre la phase métallique 1T et le réactif organoiodine pour former un lien covalent C-S ou C-Se conduisant à un changement des propriétés optoélectroniques et autres propriétés des TMD (Chhowalla et al., 2013).

La fonctionnalisation de 2H MoSe_2 est difficile à réaliser contrairement aux réactions faites sur 1T-TMD. Cette difficulté réside dans la difficulté du transfert électronique de 2H- MoSe_2 aux réactifs qui est due au caractère semiconducteur et l'état neutre de la charge (Vishnoi et al., 2017). Ce travail de recherche montre la possibilité de fonctionnaliser chimiquement et électrochimiquement la phase 2H- MoSe_2 avec du sel diazonium.

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Ce chapitre comporte les différentes techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour étudier les nanofeuillets synthétisés et fonctionnalisés. Les propriétés morphologiques sont déterminées par la microscopie électronique à balayage (MEB). Les compositions chimiques sont évaluées par la spectroscopie photoélectronique X (XPS), la spectroscopie dispersive à rayons X (EDS) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR). Finalement les propriétés structurales sont étudiées par la spectroscopie RAMAN et la diffraction des rayons X (DRX).

2.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (figure 2.1) est une technique utilisée pour étudier la morphologie des matériaux en produisant des images de haute résolution.

Le principe de cette technique repose sur un balayage de la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons primaires ralenti par des cascades de chocs inélastiques et élastiques. L'interaction électron matière, est accompagnée par différents phénomènes d'émissions telles que les électrons primaires rétrodiffusés, les photons X, les électrons secondaires et les électrons Auger. Les électrons rétrodiffusés sont diffusés de manière élastique tout en conservant leur énergie cinétique. Lors de l'interaction du faisceau

matière, une partie de l'énergie provenant des électrons primaires est cédée provoquant ainsi l'ionisation de l'atome et l'éjection d'un électron secondaire et sa diffusion est inélastique. Les électrons Auger et les photons X résultent de la relaxation d'un électron occupant une couche allant à une couche inférieure et la désexcitation de l'atome ionisé. Ces émissions sont analysées par différents détecteurs (Skoog et al., 2007)

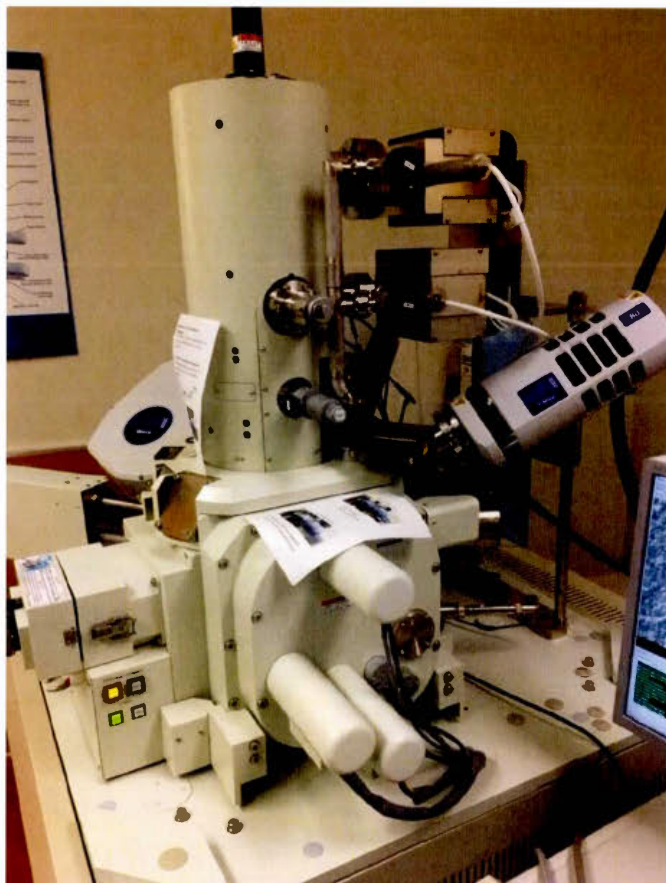


Figure 2.1 Microscope électronique à balayage de l'école polytechnique de Montréal

2.2 Spectroscopie dispersive d'énergie à rayon X (EDS)

L'analyse EDS permet de déterminer la composition d'un échantillon et est généralement installée sur un microscope électronique à balayage et en transmission (Esnouf, 2011)

Le principe consiste à bombarder un échantillon par un flux d'électron qui engendre l'ionisation partielle des atomes et un phénomène d'émission de rayons X dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément analysé.

Le spectre obtenu contient des pics dont l'aire correspond à la quantité de l'élément correspondant.

Moyen d'analyse chimique par enregistrement de photons X individuels émis par l'objet sous l'impact du faisceau primaire d'un microscope. L'énergie $h\nu$ de chacun d'eux est mesurée et correspond à un élément donné en vertu de la loi

$$\Delta E = h\nu \quad (2.1)$$

avec ΔE est la différence d'énergie des niveaux atomiques excités et désexcité de l'atome (Esnouf, 2011)

2.3 FTIR ATR

La spectroscopie infrarouge est un outil puissant d'identification des groupements fonctionnels d'une molécule donnée.

Un spectre infrarouge est obtenu en exposant un échantillon à un rayonnement infrarouge et en enregistrant la variation de l'absorbance en fonction de la fréquence,

le nombre d'onde ou la longueur d'onde.(Atkins, 2010) Pendant des années, le spectre était obtenu en mesurant la transmission par balayage du spectre avec un dispositif dispersant pivotant. Étant donné que la spectroscopie infrarouge est très utilisée, elle a connu beaucoup de progrès; et les techniques FTIR ont remplacé les techniques dispersives. En FTIR un rayonnement allant de 4000 à 400 cm^{-1} est divisé en deux faisceaux, dont l'une des longueurs d'onde mobiles. Un interférogramme est obtenu par la variation d'intensité des deux trajets des longueurs d'onde. Et cet interférogramme est converti en un spectre par transformée de Fourier.(Kiemle et al., 2016)

Une nouvelle technique de réflexion est la spectroscopie IR à réflexion totale atténuée, elle ne nécessite pas de traitement préalable et permet d'obtenir un spectre IR pour des composés ne pouvant pas être analysés par les techniques classiques. En ATR un faisceau traverse un cristal ayant un indice de réfraction élevé, ensuite réfléchi vers l'intérieur au niveau de l'interface avec le milieu adjacent (indice de réfraction inférieur). Les ondes stationnaires perdent une fraction de leur intensité par les groupements fonctionnels de l'échantillon au niveau de l'interface là où se forme l'onde évanescente.(Kiemle et al., 2016)

2.4 Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie RAMAN est une technique non destructive qui utilise la diffusion inélastique de la matière pour produire un spectre vibrationnel des molécules étudiées. Le spectre consiste à mesurer l'intensité du rayonnement diffusé en fonction du déplacement de la fréquence du rayonnement incident. L'intensité donne des informations quantitatives et les positions donnent des informations qualitatives.

Quand le rayonnement entre en contact avec la matière les molécules sont excitées du niveau vibrationnel initial (0) vers un état virtuel supérieur comme le montre la figure 2.2. Puis au moment de la relaxation la molécule revient à l'état initial (1) et émet un photon d'énergie $h(\nu_{\text{ex}} - \nu_{\text{v}})$ avec ν_{v} est la fréquence de la transition vibrationnelle. Ensuite la molécule qui se trouve au niveau 1 peut absorber une partie du rayonnement incident s'excite et relaxe au niveau initial (0), ce processus émet un photon d'énergie $h(\nu_{\text{ex}} + \nu_{\text{v}})$. Dans les deux cas, les énergies diffèrent de l'énergie du rayonnement incident.

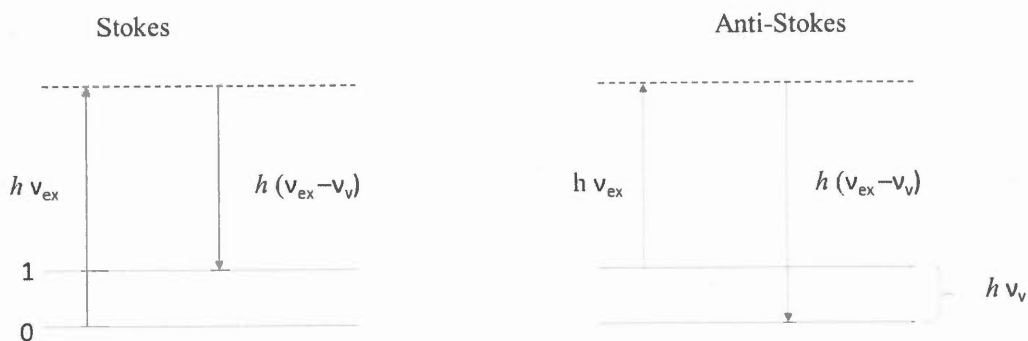


Figure 2.2 La diffusion inélastique en spectroscopie Raman

Le spectre obtenu montre 3 pics : stokes $\nu_{\text{ex}} - \nu_{\text{v}}$, un pic intense qui correspond à ν_{ex} pour le photon diffusé sans changement de fréquence et le troisième est nommé antistokes d'énergie $\nu_{\text{ex}} + \nu_{\text{v}}$. (Skoog et al., 2007)

Un spectrophotomètre RAMAN consiste à une source Laser produisant un rayonnement dirigé vers la cellule contenant l'échantillon, un système d'éclairage de l'échantillon et un spectromètre. Le spectre de la radiation diffusée est mesuré à un angle de 90° à l'aide d'un spectromètre. Un filtre de longueur d'onde sélectionne la région spectrale désirée. Un transducteur convertit le signal Raman en un signal électrique traité par un ordinateur. (Skoog et al., 2007)

2.5 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique qui repose sur l'interaction entre un faisceau de rayon X et la matière qui engendre l'émission d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène appelé diffusion donne naissance à des ondes de faibles amplitudes, qui dans le cas de la diffusion par la matière entraîne des interférences des ondes cohérentes diffusées par chaque atome et il s'agit bien de la diffraction qui dépend de la structure atomique de la matière. (Norbert, 1996)

La méthode qui permet de mesurer l'intensité de rayonnement X diffractée d'une poudre dépend de l'angle de diffraction et se fait en utilisant un instrument appelé diffractomètre. Il s'agit d'un appareil de précision avec 2 axes indépendants de la rotation, ce qui permet de recueillir les données de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle respectant ainsi la loi de Bragg. L'appareil comporte trois compartiments : la source des rayons X, un support d'échantillon et un détecteur. (Waseda et al., 2011)

Grace à la loi de Bragg il est possible de déterminer la direction du faisceau diffracté pour un échantillon en poudre.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.2)$$

Où n est l'ordre de diffraction qui doit être un nombre entier,

D est la distance interréticulaire qui sépare deux plans appartenant à la même famille,

λ est la longueur d'onde du rayonnement diffracté

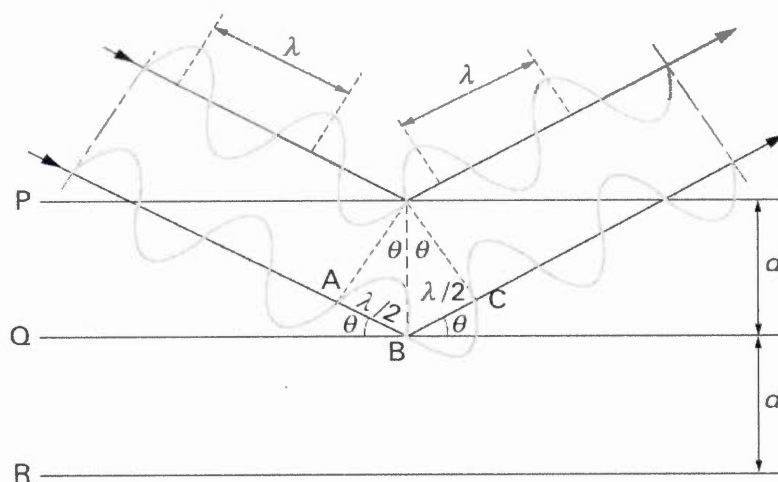


Figure 2.3 Représentation du processus de diffraction des rayons X

2.6 Caractérisation électrochimique des électrodes par voltammétrie cyclique

Une des méthodes électrochimiques les plus utilisées est la voltammétrie; elle permet d'obtenir diverses informations telles que la détermination de la cinétique des réactions, la concentration des réactifs, le coefficient de diffusion ou encore le potentiel standard. C'est une technique répandue dans plusieurs domaines de la chimie par exemple en chimie organique pour étudier le mécanisme de la réaction de biosynthèse, ou pour la génération des radicaux libres ou encore en chimie inorganique pour étudier les effets des ligands sur les potentiels d'oxydoréduction (Mabbott, 1983).

Le principe consiste à faire un balayage linéaire du potentiel de l'électrode de travail qui est immergée dans une solution électrolyte, et d'enregistrer le courant résultant. La figure 2.4 montre l'allure triangulaire du balayage des potentiels appliqués et le nombre de cycles dépend de l'information recherchée. Le potentiel appliqué varie avec une vitesse constante $v = (dE/dt)$ et le courant émis est enregistré durant le balayage des

potentiels à l'aide d'un potentiostat. Le résultat se présente sous la forme d'une courbe de courant en fonction des potentiels appelé voltammogramme cyclique qui dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques (Wang, 2006).

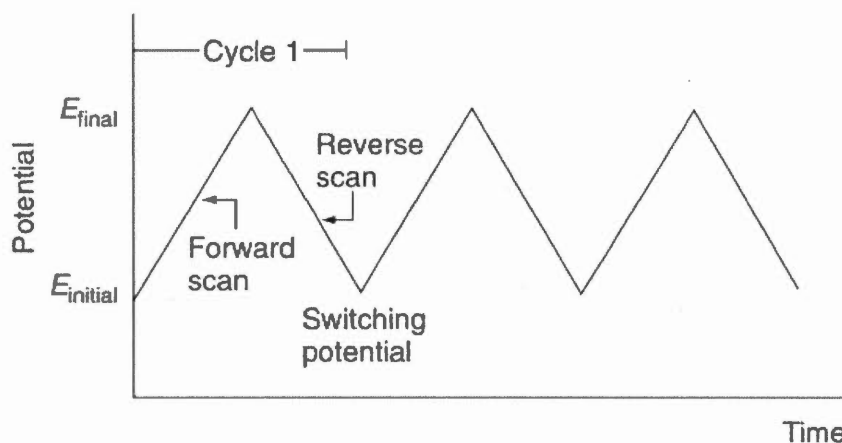
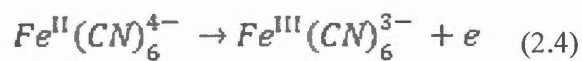


Figure 2.4 Allure triangulaire de la courbe de potentiel appliqué en fonction du temps en voltammétrie cyclique (Wang, 2006)

La figure 2.5 présente un voltammogramme cyclique typique obtenu comme réponse d'un système électrochimique redox durant un seul cycle. L'axe des x représente le potentiel appliqué au système (E), et l'axe des y représente la réponse soit le courant résultant. La flèche montre le sens du balayage et la vitesse est exprimée en mV/s. Dans l'exemple du voltammogramme, un balayage vers les potentiels négatifs (cathodique) est appliqué en premier suivi d'un balayage dans le sens inverse vers des potentiels positifs (anodique). L'électrode de travail est immergée dans une solution contenant l'espèce électroactive $K_3Fe(CN)_6$ dissoute dans l'électrolyte aqueux 1.0 M KNO_3 . Un potentiel initial de 0.80 V est appliqué suivi d'un balayage négatif qui va réduire $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$, lorsque le potentiel est suffisamment négatif la réaction suivante se produit (point b sur le voltammogramme):



Ceci engendre une augmentation rapide du courant (b à d) accompagné par la diminution de la concentration en $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ à la surface de l'électrode. Par la suite le courant diminue puisque les ions $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ ont été réduits. Le balayage de potentiel s'effectue ensuite en sens inverse et la réaction inverse (oxydation) a lieu.



Le courant du pic de l'oxydation est appelé courant anodique (ipa), et le courant du pic de la réduction est appelé courant cathodique (ipc) (Kissinger et Heineman, 1983).

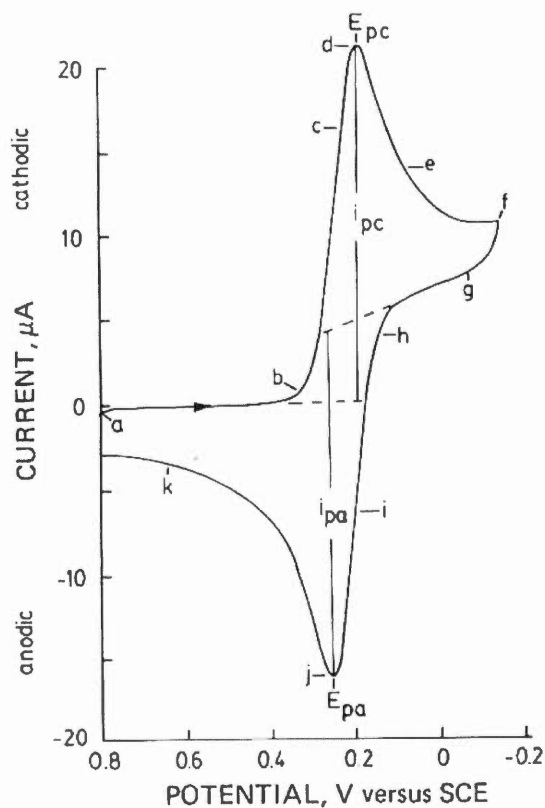


Figure 2.5 Un voltammogramme cyclique typique ayant une électrode de travail de platine dans une solution contenant 6,0 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ dans 1,0 M KNO_3 (Kissinger et Heineman, 1983).

Il existe trois cas de systèmes électrochimiques rencontrés dans la voltammétrie cyclique : système réversible, irréversible et quasi-réversible.

2.6.1 Cas d'un système réversible

Pour un système réversible, le potentiel est relié à la concentration des espèces d'oxydo-réduction par la loi de Nernst :

$$E = E_{ox/red}^{o'} + \frac{0.059}{n} \log \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad (2.5)$$

E est le potentiel de l'électrode, $E^{o'}$ est le potentiel standard du couple d'oxydoréduction, n est le nombre d'électrons échangés et C est la concentration des espèces électroactives.

Le courant du pic pour un système réversible à 25° C est donné par l'équation de Randles-Sevcik :

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} A C D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

Avec n est le nombre des électrons, A est l'aire de l'électrode en cm^2 , C est la concentration en mol/cm^3 , D est le coefficient de diffusion en cm^2/s et v est la vitesse de balayage en V/s. Donc selon l'équation 2.2, le courant est directement proportionnel à la concentration et augmente avec la racine carrée de la vitesse de balayage ce qui prouve que la réaction de l'électrode est contrôlée par le transport de masse. Pour un système réversible i_{pc}/i_{pa} est égale à 1 (Wang, 2006).

La position des pics E_p est reliée au potentiel redox des espèces présentes en solution et le potentiel apparent peut être déterminé par l'équation suivante :

$$E^o = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (2.7)$$

Et la différence des potentiels d'oxydoréduction ΔE_p est donnée par la relation suivante (Wang, 2006) :

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n} V \quad (2.8)$$

2.6.2 Cas d'un système irréversible et quasi-réversible

Un système est dit irréversible quand l'échange d'électrons d'un couple redox avec l'électrode de travail est lent, dans ce cas les équations 2.6, 2.7 et 2.8 ne sont plus applicables. Pour des systèmes irréversibles et quasi-réversibles les pics sont plus fins et espacés comme le montre la figure 2.5.

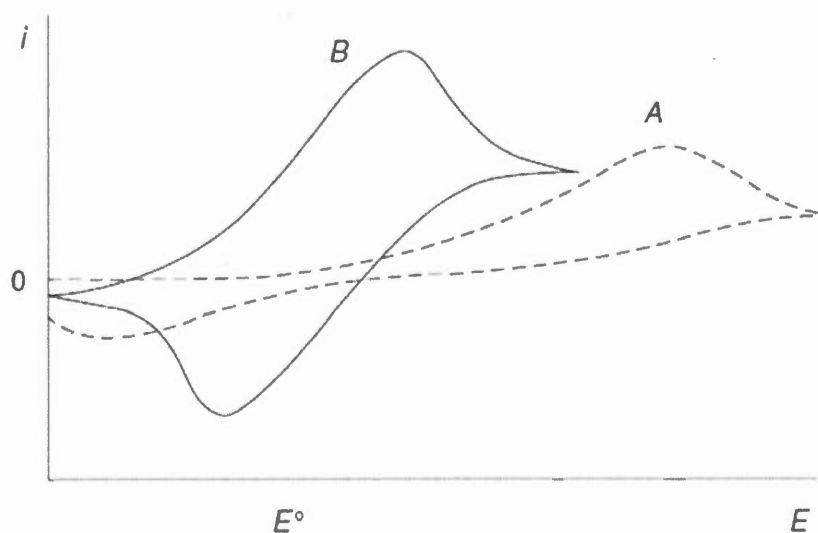


Figure 2.6 Voltammogrammes cycliques pour des systèmes irréversible (A) et quasi irréversible (B)

CHAPITRE III

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MoSe₂

Ce chapitre sera consacré à la présentation des méthodes de synthèse de la phase 2H-MoSe₂ utilisées ainsi que la fabrication des électrodes de MoSe₂. Les voies de synthèse utilisées sont la méthode hydrothermale et l'électrodéposition. Par la suite les feuillets synthétisés sont caractérisés afin d'en confirmer la composition et d'étudier la morphologie. Les techniques utilisées sont la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie dispersive d'énergie à rayons X, la spectroscopie à photoélectrons induits par rayons X et la spectroscopie Raman.

3.1 Synthèse de MoSe₂

Les méthodes de synthèse des feuillets sont difficiles à accomplir à cause de leur faible rendement à grande échelle. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour synthétiser MoS₂ cependant il a été rapporté qu'il est difficile de préparer des TMD contenant du Sélénium à cause de la faible réactivité de Se ([Dai et al., 2017](#)). Les méthodes utilisées pour obtenir MoSe₂ sont l'exfoliation mécanique ([Tongay et al., 2012](#)), le dépôt chimique à phase vapeur (CVD) ([Shaw et al., 2014](#)), la synthèse colloïdale ([Zhou et al., 2014](#)), l'exfoliation chimique (intercalation avec ions Li) ([Li et al., 2014](#)).

Cependant ses méthodes sont laborieuses, ne sont pas reproductibles à grande échelle de plus le processus nécessitent de hautes températures.

Ces raisons expliquent le choix des méthodes de synthèse utilisées dans ce projet de maîtrise qui sont la voie hydrothermale et l'électrodéposition. Les deux méthodes seront détaillées dans les prochaines sections.

3.1.1 Voie hydrothermale

La synthèse des nanofleurs de MoSe_2 est réalisée par la voie hydrothermale qui consiste à faire réagir 0.11 mmole d'ammonium molybdate tétrahydraté $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec 1.6 mmole de trioxyde de sélénium (SeO_3) en présence 16 mL d'éthylène diamine et 7 mL d'eau nanopure. La solution est agitée vigoureusement pendant 1h puis transférée dans un autoclave en téflon pendant 24 à 200°C . La solution est centrifugée à 3000 rpm et lavée à l'acétone, éthanol pur et eau nanopure consécutivement. La poudre de MoSe_2 est récupérée par filtration sous vide puis séchée sous vide à 60°C . Le produit récupéré est analysé par la DRX et le spectre obtenu est comparé au spectre de référence de 2H-MoSe_2 .

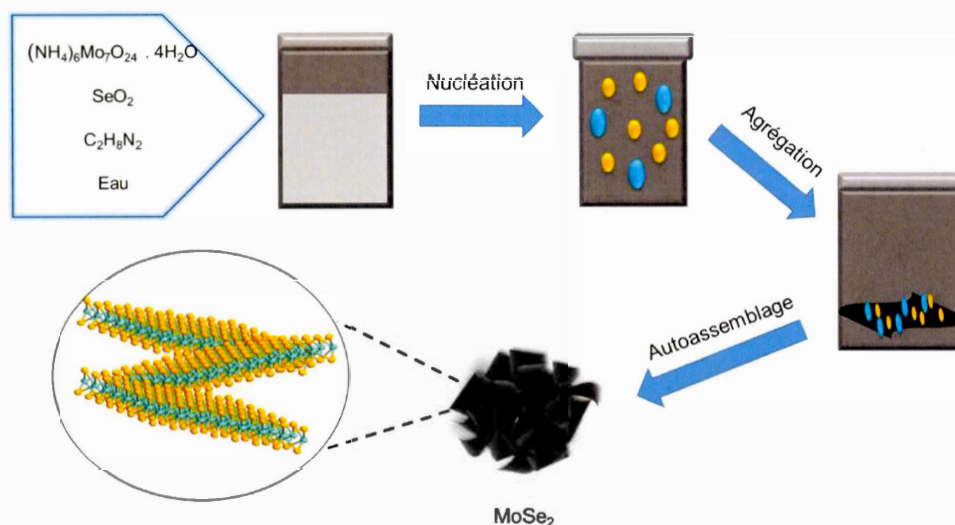
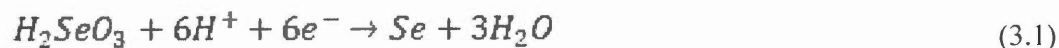


Figure 3.1 Schéma représentatif de la synthèse hydrothermale de MoSe₂

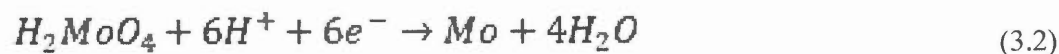
3.1.2 Électrodéposition de MoSe₂

Une deuxième méthode de synthèse de MoSe₂ est utilisée et qui consiste à l'électrodéposition de MoSe₂ à la surface d'une électrode de travail en carbone; ceci a été fait en utilisant les précurseurs de molybdène et sélénium soient du molybdate de sodium (0.04M) et de l'acide sélénieux (0.02M). Les précurseurs sont dissous dans une solution tampon d'acétate de sodium (0.2M) à pH 3.6. La déposition est réalisée par chronoampérométrie en appliquant un potentiel de -0.6V pour 20mC (PooraHong et al., 2017). Cette méthode permet d'avoir un film continu à la surface de l'électrode de carbone sans avoir recours à un agent liant.

Le processus d'électrodéposition commence par la formation d'un film de Se selon la réaction suivante



La présence de H_2SeO_3 dans l'électrolyte déplace le courant cathodique vers des potentiels positifs ce qui facilite la déposition du molybdène. Alors la réaction rédox de la déposition du molybdène est la suivante :



Finalement l'électrodéposition permettra la formation d'un film de $MoSe_2$ à la surface de l'électrode (Poorahong et al., 2017) selon la réaction suivante :

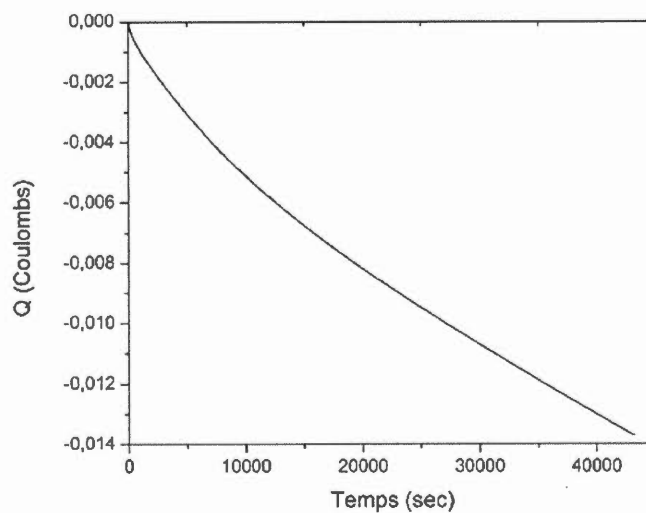


Figure 3.2 Électrodéposition -0.6 V 20 Mq

3.2 Préparation des électrodes modifiées de $MoSe_2$

Cette partie consiste à utiliser un système composé de trois électrodes jetables (EP-PP biodevice technology, Japan) dont l'électrode de travail est faite de carbone (diamètre 2 mm), une électrode auxiliaire en carbone et une électrode de référence Ag/AgCl. L'électrode de travail est modifiée en déposant 2 μL de la suspension de MoSe_2 préparée préalablement comme suit : 60 mg de la poudre de MoSe_2 obtenue par la voie hydrothermale est diluée dans un mélange eau/ éthanol (4:1) avec 150 μL de Nafion; un polymère agissant comme un agent liant et un conducteur ionique. Cette solution est sonicuée pendant une heure et demie. Après déposition sur l'électrode de travail, la solution MoSe_2 est séchée toute la nuit à l'air libre et est utilisée ainsi pour le greffage électrochimique.

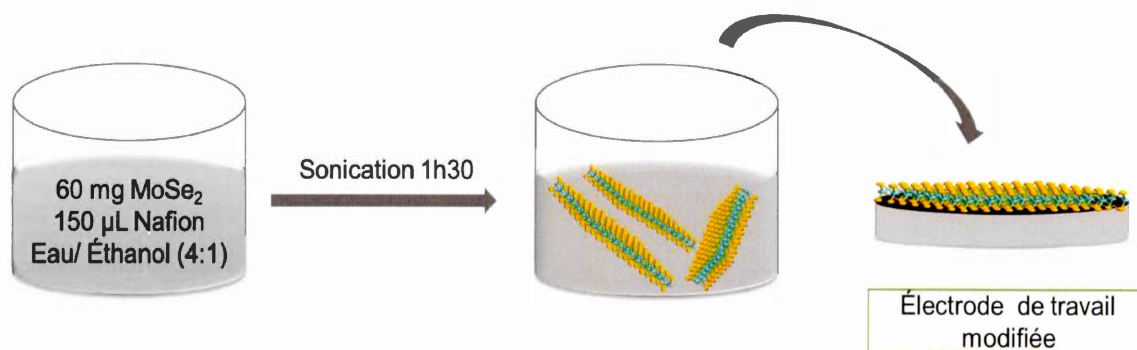


Figure 3.3 Préparation d'une électrode de MoSe_2

3.3 Méthodes de caractérisation de MoSe_2

L'étude morphologique et la confirmation de la composition du matériau sont étudiées par la diffraction des rayons X, par la spectroscopie à photoélectrons induits par rayons X, la microscopie électronique à balayage.

3.3.1 Diffraction des rayons X

Les poudres obtenues et les poudres recuites ont été caractérisées par la technique de diffraction des rayons X. Le diagramme de diffraction obtenue du MoSe₂ après recuit à 300°C pendant 1h montre une augmentation de la cristallinité de la poudre. Et en se référant à la carte du standard PDF (JCPDS 29-0914) de la phase 2H-MoSe₂ les pics de diffractions localisés à 31.4°, 37.9°, et 55.9° correspondent aux plans cristallins 100, 103, et 110 respectivement. Les formes asymétriques et l'élargissement des pics de diffraction sont les caractéristiques des nanofeuillets 2D et démontre que les nanofleurs sont composées de monocouches empilées.

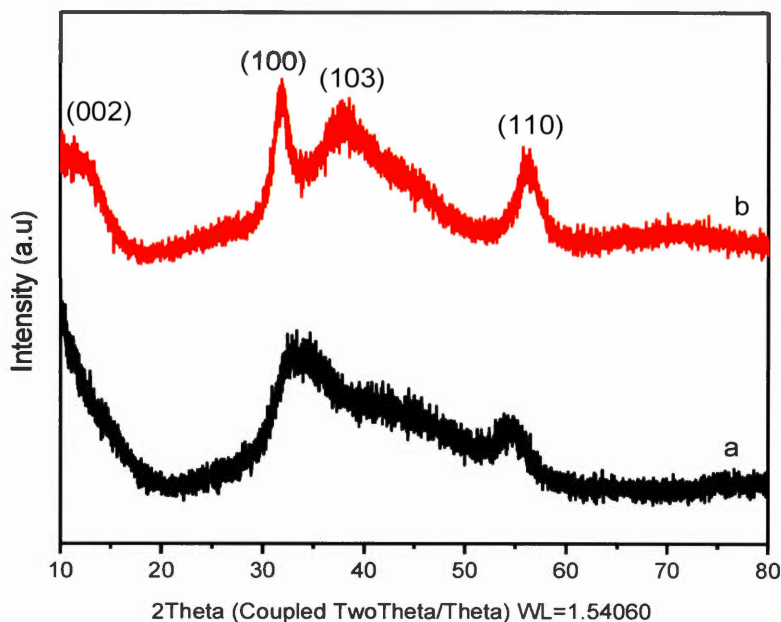


Figure 3.4 Spectre XRD des nanoparticules de MoSe₂ (a) avant et (b) après recuit

3.3.2 Microscopie électronique à balayage

La morphologie des nanofleurs de MoSe_2 a été étudiée à l'aide de la microscopie électronique à balayage. La figure 3.5 montre la morphologie des nanofleurs qui se présente comme des fleurs ou les feuillets sont disposés comme des pétales.

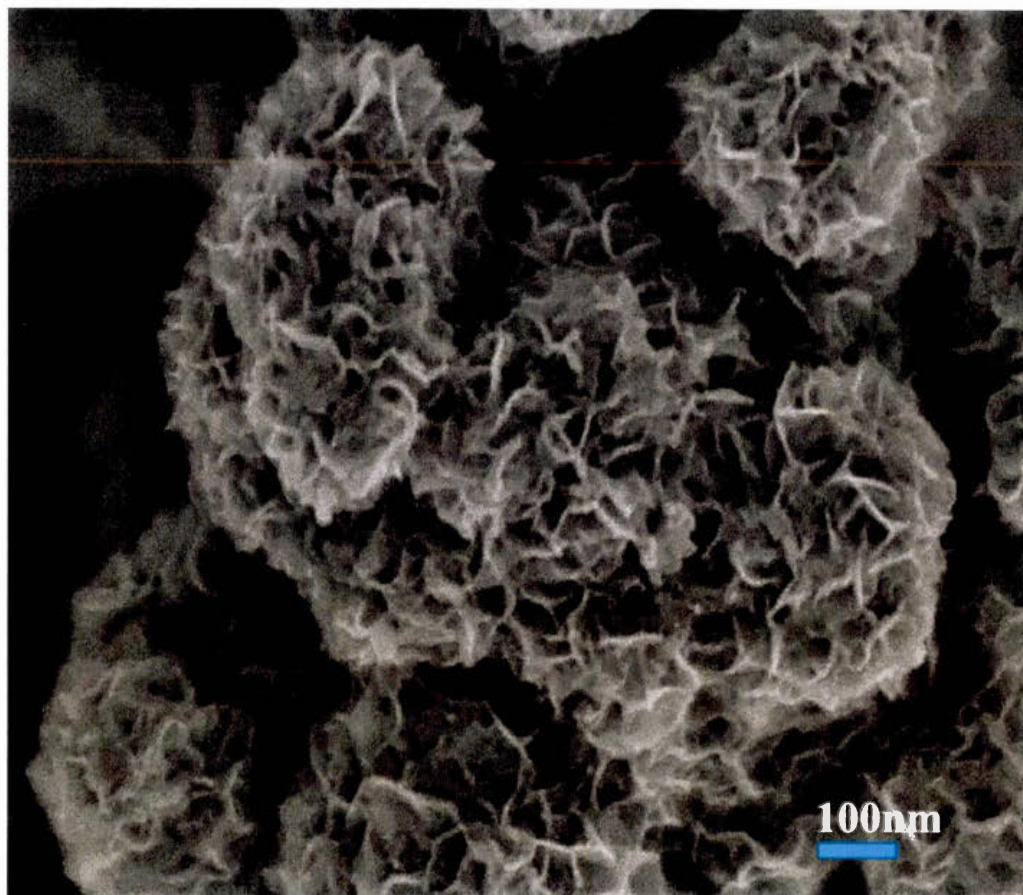


Figure 3.5 Image MEB des nanoparticules MoSe_2

3.3.3 Spectroscopie dispersive d'énergie à rayons X

Le matériau a été analysé par la spectroscopie dispersive à rayons X, et selon les mesures effectuées il a été possible de mettre en évidence la présence des éléments Mo et Se et la dispersion de ses derniers sont présentés dans la figure 3.6.

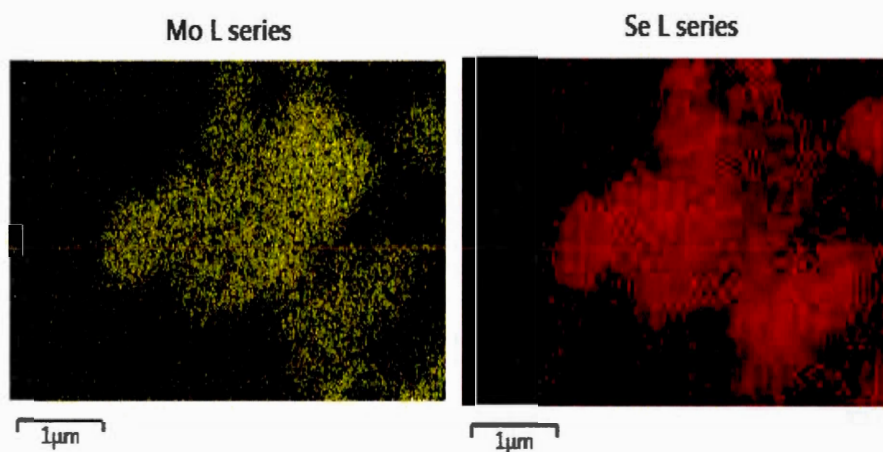


Figure 3.6 Images cartographiques élémentaires de Mo et Se

L'intensité des signaux des éléments présentés par le spectre EDS de la figure 3.7 correspond aux structures du molybdène et du sélénium étudiées par MEB. L'étude cartographique confirme l'existence de chaque élément avec une bonne distribution. La présence du carbone sur le spectre EDS provient probablement du réactif non réagit ou d'impuretés lors du transfert de la poudre sur le support du microscope électronique à balayage.

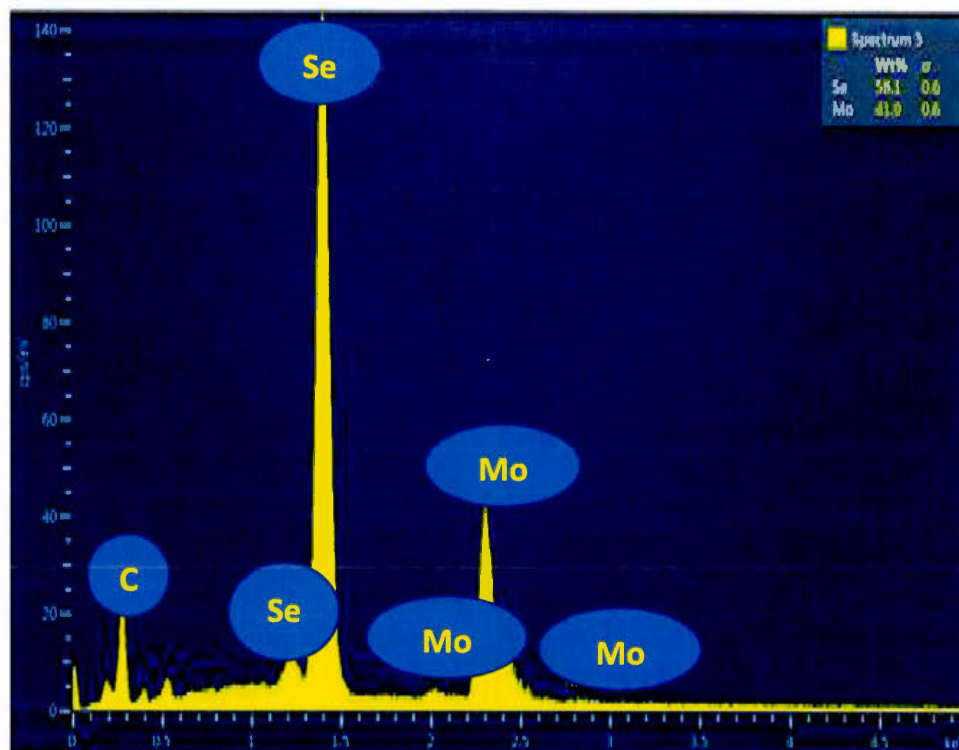


Figure 3.7 Spectre EDS des nanofleurs de MoSe₂

3.3.4 Spectroscopie photoélectronique à rayons X

Les nanofeuillets MoSe₂ ont été analysés par la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) afin d'en déterminer la composition élémentaire.

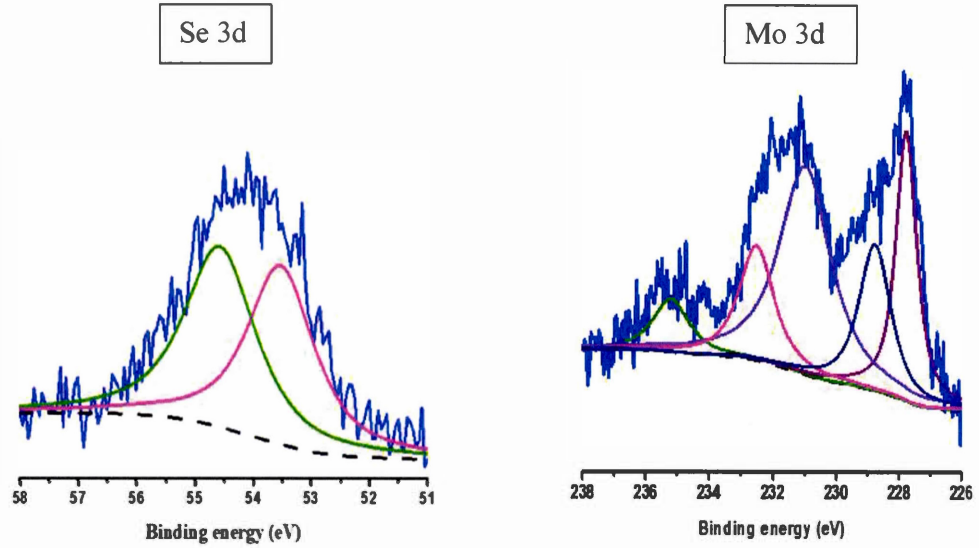


Figure 3.8 Spectres en haute résolution de Mo3d et Se3d du 2H-MoSe₂

Le spectre en haute résolution (figure 3.8) de Mo 3d montre des pics aux énergies de liaison 227.8 eV et 230.9 eV correspondants aux 3d_{5/2} et 3d_{3/2} confirmant la présence de Mo +IV dans la phase 2H de MoSe₂. Les pics se trouvant à 229 eV et 232 eV sont attribués aux 3d_{5/2} et 3d_{3/2} de la phase 1 T de MoSe₂ et l'épaule observé à environ 235.2 eV est assigné au Mo hexavalent (3d_{3/2}) (Ambrosi *et al.*, 2015)

3.3.5 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un outil puissant pour la caractérisation des nanomatériaux à faibles dimensions incluant celle de MoSe₂ (Ding *et al.*, 2011). La phase 2H-MoSe₂ appartient au groupe ponctuel D_{6h}⁴ et possède 12 modes de vibrations au centre de la zone de Brillouin exprimé par la relation suivante :

$$\tau = A_{1g} + 2A_{2u} + B_{1u} + 2B_{2g} + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u} \quad (3.4)$$

CHAPITRE IV

FONCTIONNALISATION DE 2H-MoSe₂

Ce chapitre comporte les méthodes de fonctionnalisation par le sel diazonium utilisées. La fonctionnalisation de 2H-MoSe₂ a été réalisée par la voie in situ et par la voltammétrie cyclique. Afin de confirmer la réussite du greffage, différentes techniques de caractérisation morphologique, atomique et électrochimique ont été utilisées telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie Raman, la spectroscopie photoélectronique à rayons X et finalement par la voltammétrie cyclique en étudiant l'effet inhibant de la couche organique greffée à la surface de l'électrode.

4.1 Fonctionnalisation des feuillets de 2H-MoSe₂ par le sel diazonium

Les réactions spontanées des sels diazoniums ont été largement utilisées sur plusieurs substrats comme le carbone, les métaux et le silicium (Pinson et Podvorica, 2005).

Les sels diazoniums sont synthétisés dans un milieu acide en présence d'une amine et NaNO₂, ou dans un milieu aprotique en présence de t-butyl nitrite (Pinson, 2012a). Ce sont des composés relativement instables et sont souvent synthétisés à des basses températures. Cependant les sels diazoniums aromatiques peuvent être stables en milieu acide ce qui les rend utiles dans la fonctionnalisation de surface.

La réaction qui engendre la formation des liens covalents à la surface d'un matériau est appelée la chimisorption. La formation de fines couches à la surface obtenue peut être mise en évidence à travers différentes techniques telles que IR, XPS et l'électrochimie.

Dans ce présent projet de recherche, deux voies de fonctionnalisation ont été utilisées, soit la voie chimique et la voie électrochimique.

4.1.1 Voie chimique

Il s'agit d'une fonctionnalisation spontanée du cation à la surface de MoSe_2 en présence du sel diazonium synthétisé dans la solution, le schéma réactionnel est présenté dans la figure 4.1. La formation du sel *in situ* permet de remédier à l'instabilité des sels diazonium et leurs détériorations.

Afin de réaliser la fonctionnalisation, une suspension est obtenue après traitement par ultrasons de la solution contenant du MoSe_2 dans de l'eau. Puis le nitroaniline, NaNO_2 et de l'Acide chloridrique concentré sont ajoutés à la solution qui agitée pendant 72 heures. La poudre est filtrée sous vide et lavée avec l'acétonitrile, l'éthanol et l'eau.

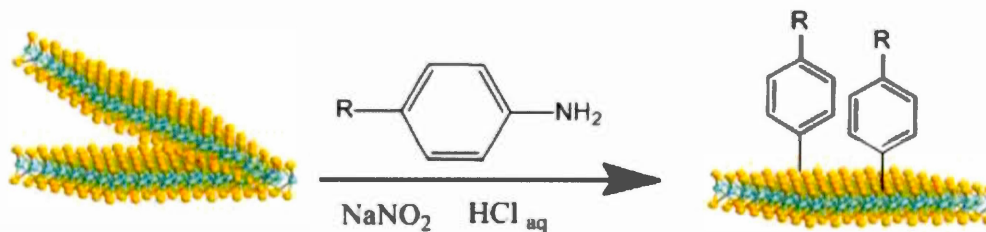


Figure 4.1 Schéma réactionnel de la fonctionnalisation spontanée de MoSe_2 avec le sel diazonium formé *in situ* avec $\text{R} : \text{NO}_2$

Afin de confirmer la présence de la couche organique à la surface des feuillets de MoSe_2 , deux méthodes de caractérisation ont été utilisées soit la spectroscopie infrarouge (ATR) et la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).

4.1.2 Méthode électrochimique

La fonctionnalisation covalente de MoSe_2 a été réalisée par réduction du sel diazonium substitué en para dans une solution contenant 5mM du sel diazonium /0,1 M $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{ACN}$, qu'on fait barboter 10 minutes avec de l'azote. Les électrodes sont nettoyées par voltammétrie cyclique dans une solution tampon saline phosphate (PBS pH 7,4).

Le voltammogramme présenté dans la figure 4.2 représente les deux balayages successifs enregistrés sur une électrode modifiée de MoSe_2 immergée dans une solution contenant 5 mM de 4-nitophénylediazonium /0,1 M $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{ACN}$. La figure 4.3 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés dans une solution contenant 5 mM de 4-bromophénylediazonium /0,1 M $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{ACN}$ sur une électrode modifiée MoSe_2

Le premier balayage commence à 0.6V vs Ag/AgCl et est réalisé vers des potentiels cathodiques. Au premier balayage un pic large est observé à un potentiel de -0.1 V vs Ag/AgCl et qui correspond à la réduction des cations 4-nitrobenzene diazonium et la formation des radicaux aryles correspondants. Au balayage de retour aucun pic d'oxydation n'est observé. Au deuxième balayage aucun pic n'est enregistré ce qui signifie que la surface de l'électrode a été bloquée par les produits formés durant le premier cycle ce qui bloque le transfert électronique entre la solution et l'électrode.

Le potentiel de réduction varie selon l'effet de stabilisation du substituant du diazonium et la surface de l'électrode. Ces observations concordent avec les travaux effectués sur la déposition des sels diazonium à la surface de différents matériaux.

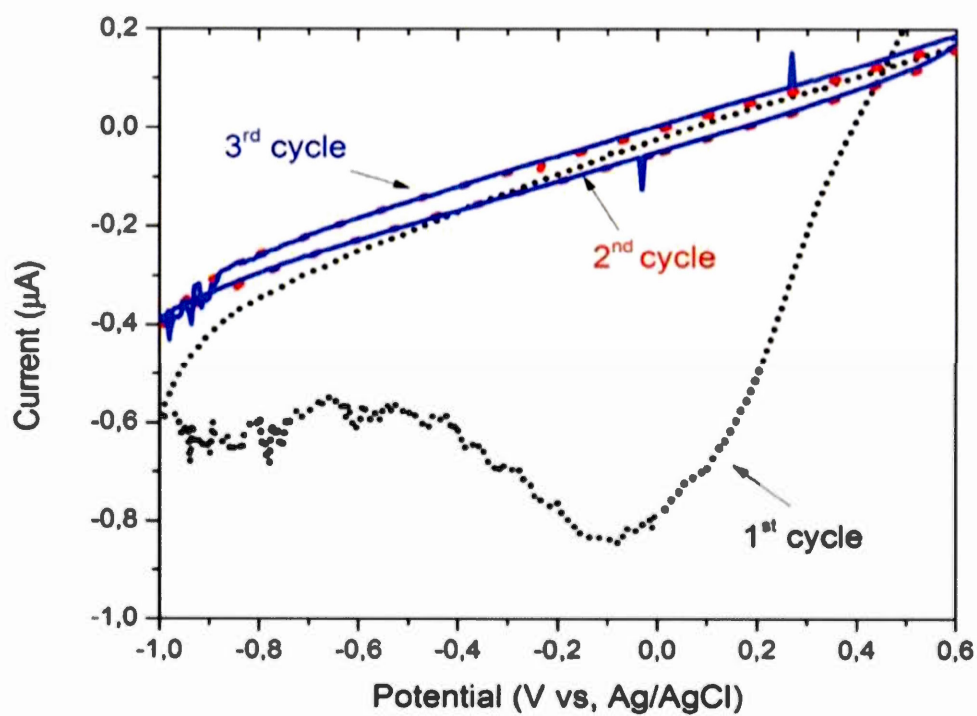


Figure 4.2 Voltammogramme cyclique enregistré dans une solution contenant 5 mM de 4-nitrophénylediazonium / 0,1 M NBu₄BF₄/ACN sur une électrode modifiée MoSe₂

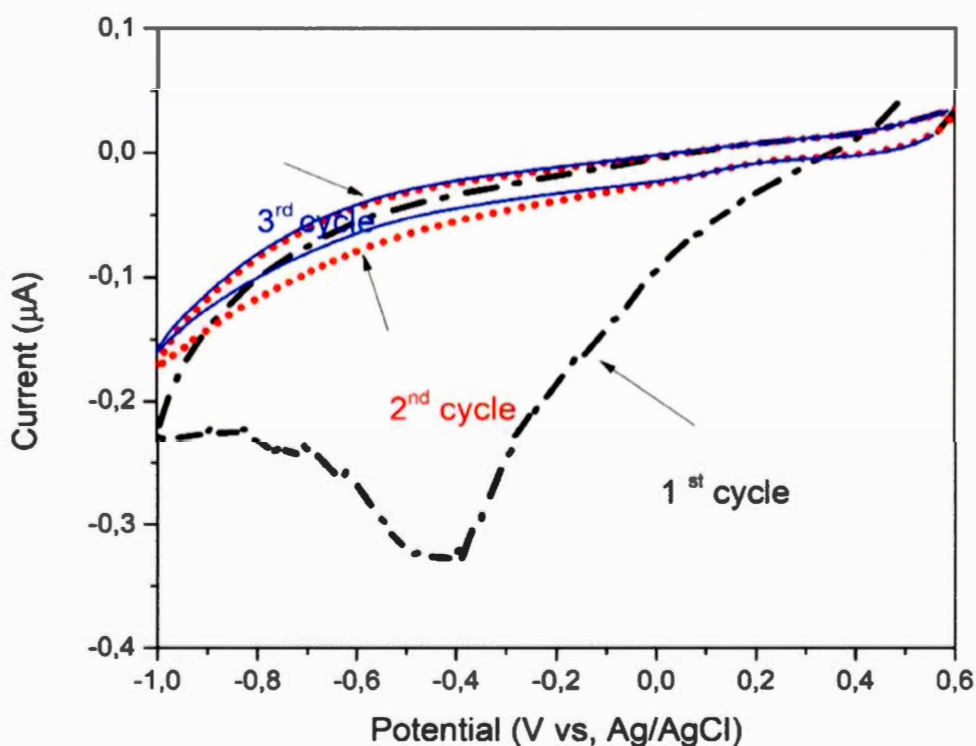


Figure 4.3 Voltammogramme cyclique enregistré dans une solution contenant 5 mM de 4-bromophénylediazonium / 0,1 M NBu₄BF₄/ACN sur une électrode modifiée MoSe₂

4.2 Étude spectroscopique des feuillets de 2H-MoSe₂

La surface modifiée est étudiée par les techniques spectroscopiques afin de confirmer la présence des diazoniums greffés à la surface grâce aux signaux caractéristiques des groupements fonctionnels. Les techniques utilisées sont la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier ou encore la spectroscopie Raman et la spectroscopie photoélectronique à rayons X.

4.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La figure 4.4 montre le spectre FT-IR de MoSe₂ non fonctionnalisé et celui fonctionnalisé avec le nitrophényle diazonium et le bromophényle diazonium. Les bandes à 1638 et 1342 cm⁻¹ sont attribuées aux étirements asymétrique et symétrique des groupements nitro (NO₂) respectivement et la bande à 1600 cm⁻¹ est dû aux étirements du groupement benzène. Le MoSe₂-Br présente une bande à 790 cm⁻¹ attribué à la liaison C-Br et à 1600 cm⁻¹ la présence de bandes correspondant aux étirements du groupement benzène prouve la présence des liaisons C-C aromatiques attachées aux feuillets de MoSe₂.

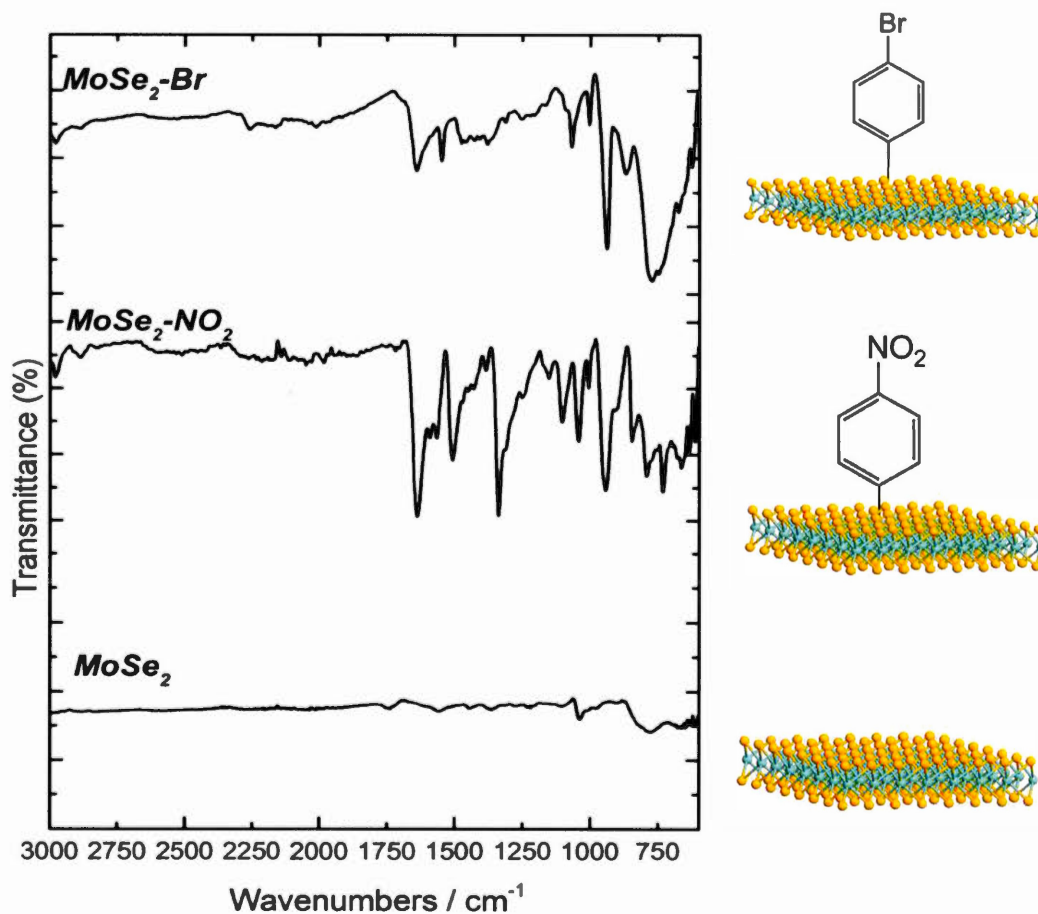


Figure 4.4 Spectre infrarouge des feuillets MoSe_2 non fonctionnalisés et fonctionnalisés avec le nitrophényle diazonium et le bromophényle diazonium

4.2.2 Spectroscopie RAMAN

La figure 4.5 montre les spectres RAMAN des feuillets de MoSe_2 non fonctionnalisé et celui fonctionnalisé avec le nitrophényle diazonium ($\text{MoSe}_2\text{-NO}_2$) et le bromophényle diazonium ($\text{MoSe}_2\text{-Br}$). Le spectre Raman montre, selon le mode de coordination du métal, trois modes pour la coordination trigonale prismatique (2H- MoSe_2) et 2 modes pour l'octaédrique (1T- MoSe_2). (Parilla et al., 2004) Le spectre de

MoSe₂ montre les 3 pics à 336.7, 282.3 et 241.7 cm⁻¹ qui correspondent aux modes B_{1g}, E_{1g} et A_{1g}. (Tonndorf et al., 2013)

Les liaisons entre les feuillets de type Van der Waals affaiblie les vibrations atomiques et la constante de force devient plus petite quand le nombre de feuillets diminue. C'est pour cette raison le déplacement n'est pas significatif puisque les forces de Van der Waals dominent le changement de vibration atomique.

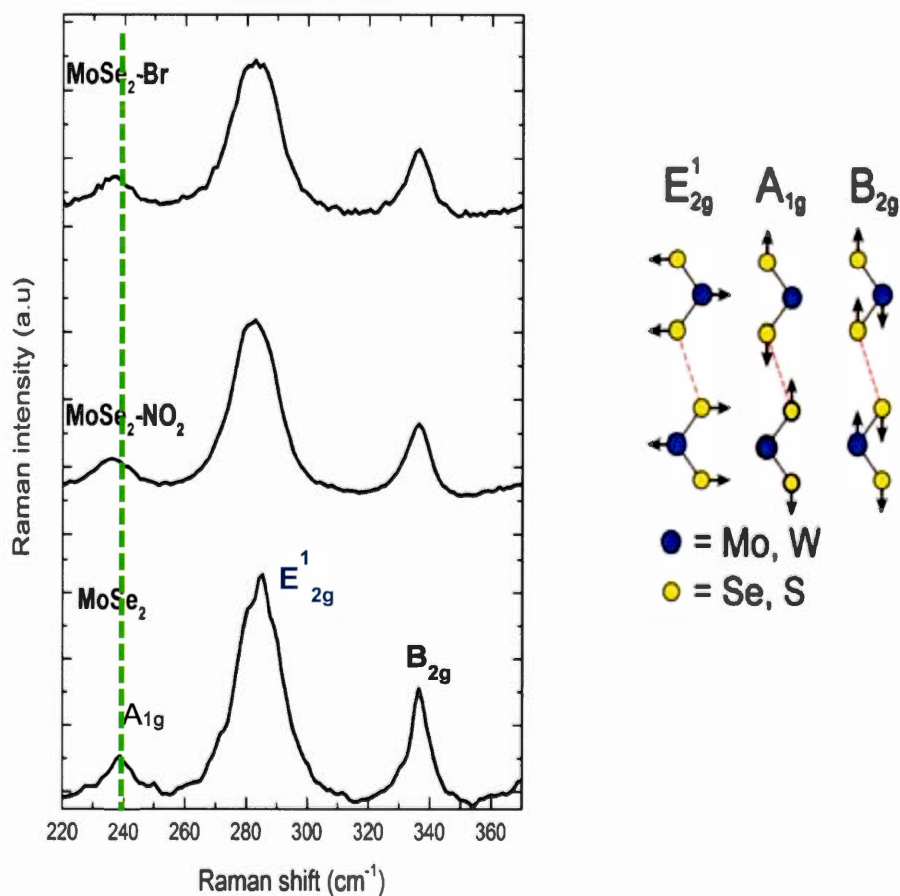


Figure 4.5 Spectres RAMAN de MoSe₂, MoSe₂-NO₂ et MoSe₂-Br

4.2.3 Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

L'analyse élémentaire de la surface a été réalisée avec le spectromètre XPS PHI 5600 (physical Electronics, Eden Prairie, MN). Les analyses sont réalisées à basse pression inférieure à 8×10^{-9} Torr.

Les spectres en survol sont obtenus en utilisant une source de rayons X générés par une anode d'aluminium (raie $k\alpha$ à 1486.6 eV). Pour le spectre en survol, la gamme d'énergie de liaison est située entre 1400 eV et 0 eV pendant 10 minutes. Tandis que pour les spectres en haute résolution (résolution de 0.05 eV) une anode de magnésium est utilisée comme source de rayon X. La gamme d'énergie de liaison est plus restreinte pour l'analyse en haute résolution. La déconvolution est effectuée à l'aide XPSPEAK 4.1.

Le spectre XPS en survol réalisé sur les nanoparticules de MoSe_2 et $\text{MoSe}_2\text{-NO}_2$, montre des signaux provenant des éléments Mo, Se, C, N et O (figure 4.6). Afin d'analyser la composition et les liaisons des éléments, les pics en haute résolution de Mo 3d et Se 3d sont étudiés et les résultats sont présentés à la figure 4.7.

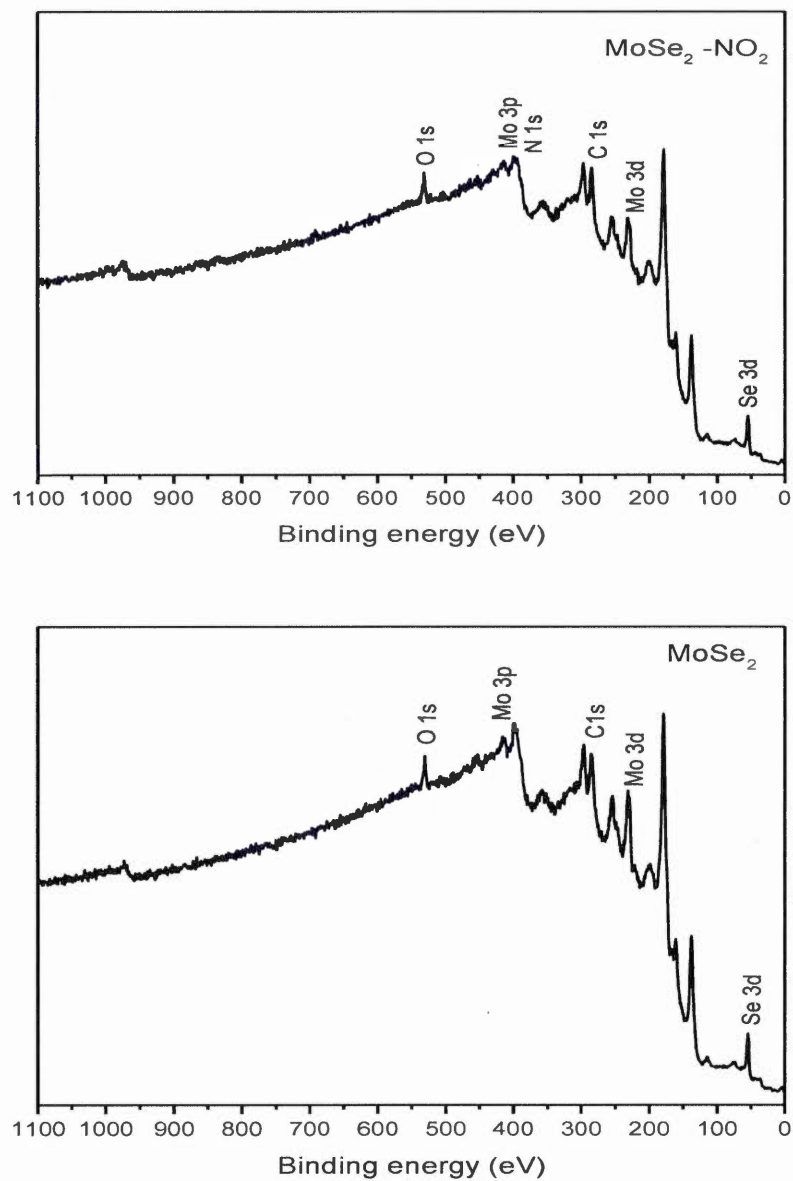


Figure 4.6 Analyse XPS en survol de MoSe_2 avant et après fonctionnalisation avec le nitrophényle diazonium

Après la fonctionnalisation aucun changement n'est observé concernant le molybdène ce qui indique qu'aucune liaison covalente n'est formée sur cet élément. Ceci est dû au fait que la couche composée de molybdène est confinée entre les deux couches de sélénium. Après la déconvolution des spectres de Se 3d il y a 2 pics à 54.6 eV et 53.5 eV attribués aux 3d 5/2 et 3d3/2 de Se^{2-} . Cependant pour le $\text{MoSe}_2\text{-NO}_2$ il y a l'apparition d'un épaulement à une énergie de liaison plus grande vers 55.45 eV et qui pourrait indiquer que la liaison est faite au niveau du sélénium et non le molybdène.

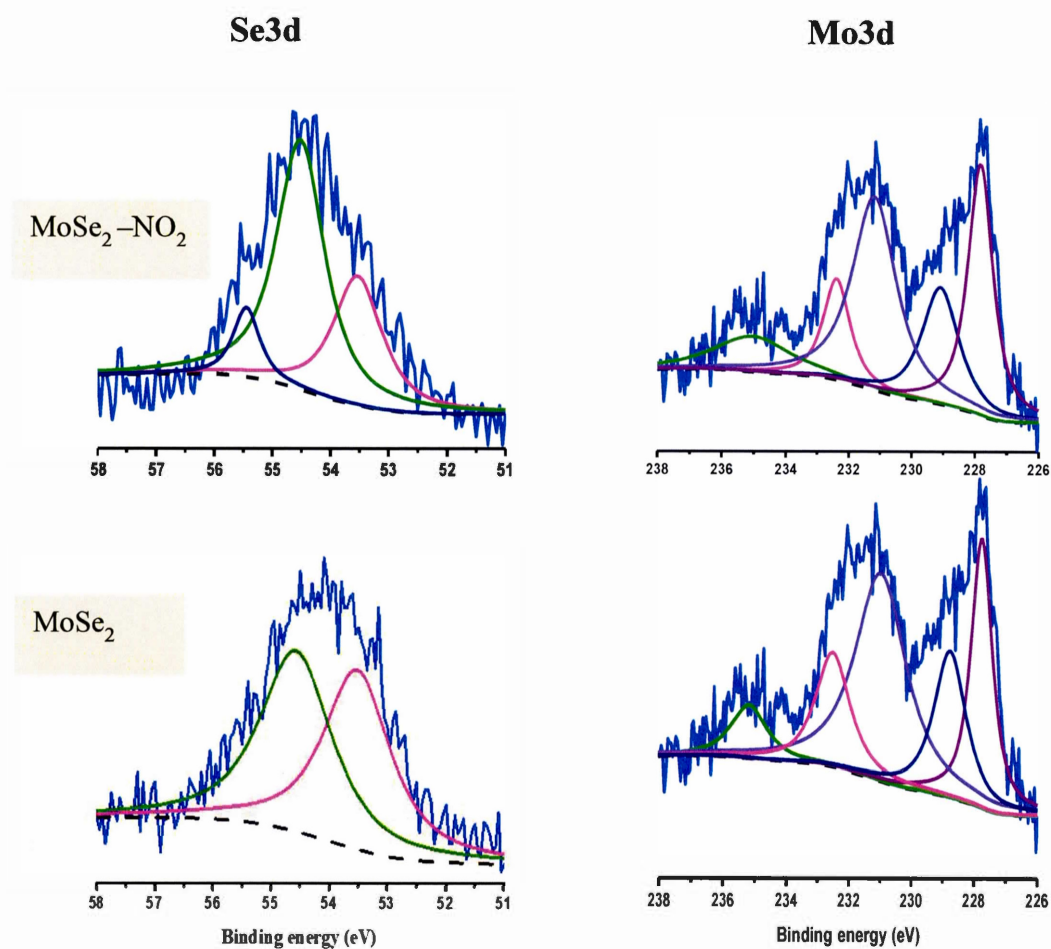


Figure 4.7 Spectres en haute résolution de Mo3d et Se3d de MoSe₂ et MoSe₂-NO₂

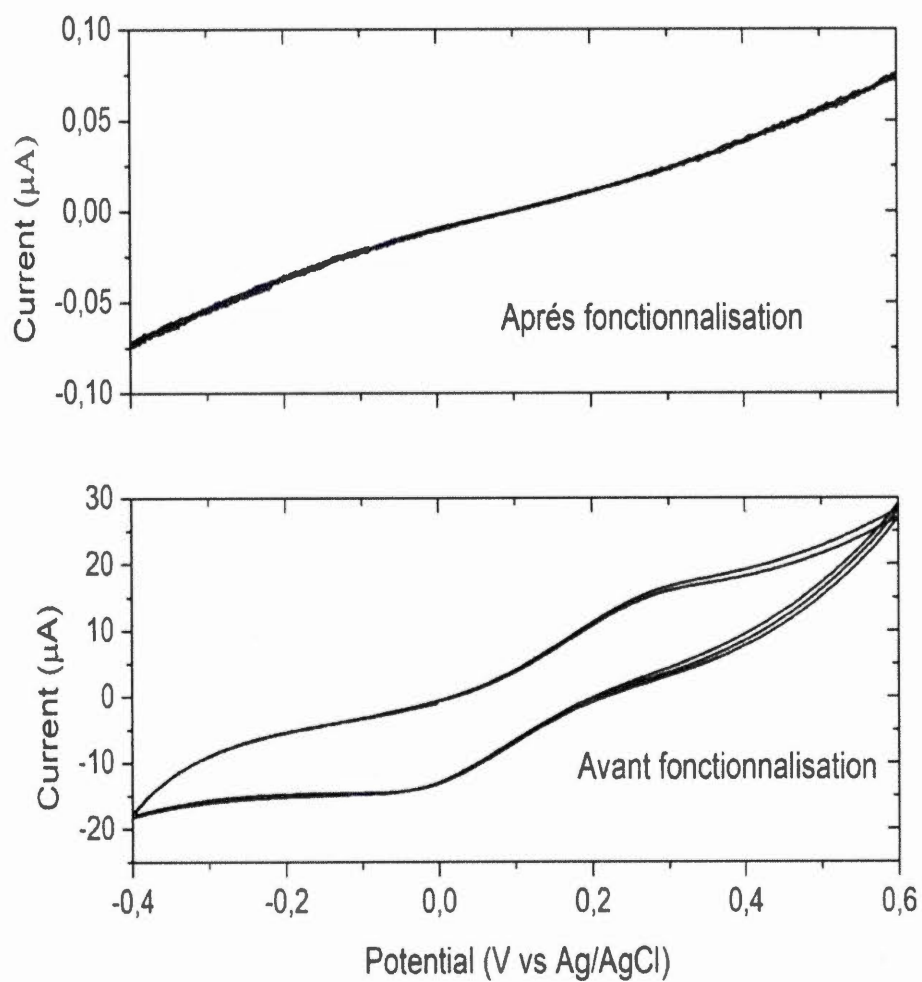


Figure 4.8 Voltamogrammes cycliques enregistrés avec une électrode de MoSe_2 avant et après sa fonctionnalisation avec le 4-nitrophényldiazonium dans une solution qui contient 5mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ dans 0.1M KCl.

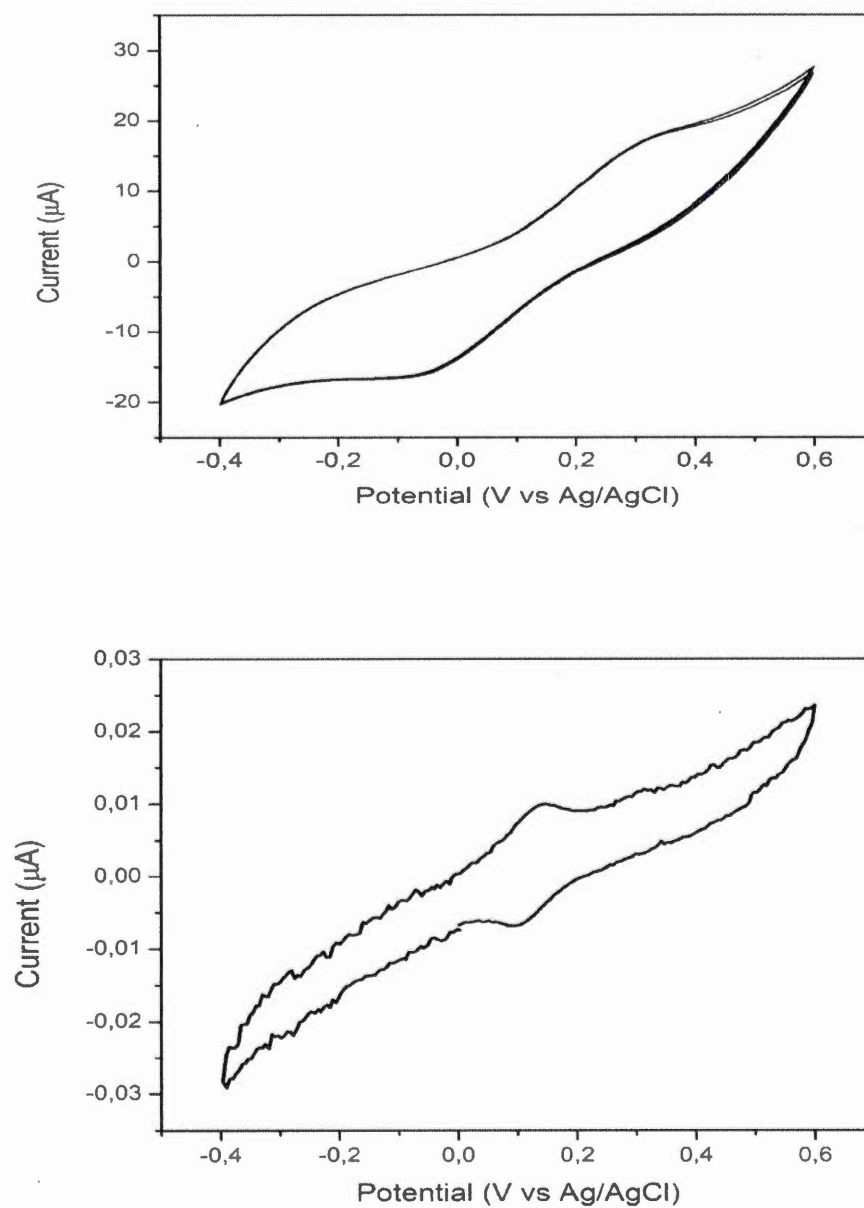


Figure 4.9 Voltammogrammes cycliques enregistrés avec une électrode de MoSe_2 avant et après sa fonctionnalisation avec le 4-bromophényldiazonium dans une solution qui contient 5mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ dans 0.1M KCl.

La figure 4.10 montre les voltammogrammes obtenues sur l'électrode de MoSe_2 résultant de l'électrodéposition. Avant la fonctionnalisation le voltammogramme possède une allure qui ressemble à un voltammogramme typique de l'oxydoréduction du couple Ferro/ferricyanure, ceci peut laisser croire que la couche déposée est très fine ce qui permet l'échange des électrons entre l'électrolyte et l'électrode. Après la fonctionnalisation avec le bromodiazonium les vagues ne disparaissent pas complètement, mais leurs intensités diminuent remarquablement. Il y a aussi une diminution de la distance entre les potentiels d'oxydation et de réduction ce qui laisse croire que la cinétique de la réaction a augmenté.

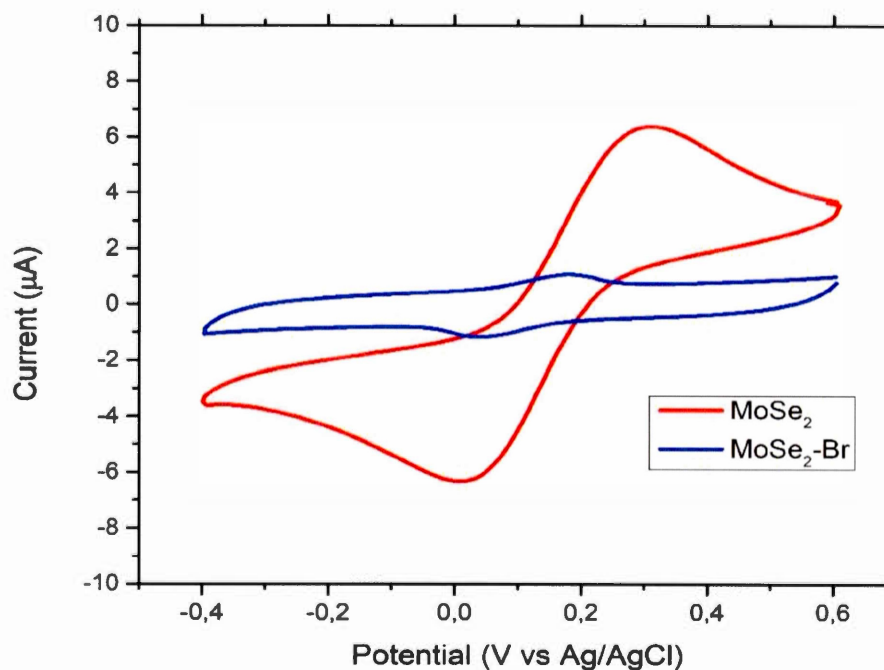


Figure 4.10 Voltammogrammes cycliques enregistrés avec une électrode de MoSe_2 (après électrodéposition) avant et après sa fonctionnalisation avec le 4-bromophényldiazonium dans une solution qui contient 5mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ dans 0.1M KCl

4.3.1 Estimation de la surface fonctionnalisée

Puisque la hauteur du pic i_p est proportionnelle à la concentration C selon l'équation de Randles-Sevcik, il est possible de déterminer l'air actif de l'électrode et ceci en enregistrant des voltamogrammes dans une solution qui contient 5mM de $K_3Fe(CN)_6$. L'équation est donnée par la relation suivante :

$$i_p = k \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot \sqrt{Dv} \cdot C \quad (4.2)$$

Avec k est une constante et équivaut à $2.69 \times 10^5 \text{ C mol}^{-1} \text{ V}^{-1/2}$, n est le nombre d'électrons qui apparait dans la demi-réaction d'oxydoréduction et qui est égale à 1 dans le cas du couple ferri-ferrocyanure, A est l'aire de l'électrode en cm^2 , D est le coefficient de diffusion de l'analyte donné en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et v est la vitesse de balayage utilisée en V s^{-1} .

Les voltamogrammes présentés dans la figure 4.11 ont été enregistrés dans une solution contenant $K_3Fe(CN)_6$ à différentes vitesses de balayage allant de 20 à 200 mV/s et en traçant les droites de l'intensité du courant cathodique (i_{pc}) en fonction de la vitesse de balayage il a été possible d'estimer l'air actif de l'électrode avant et après la fonctionnalisation soit de $18.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$ à $6.61 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$.

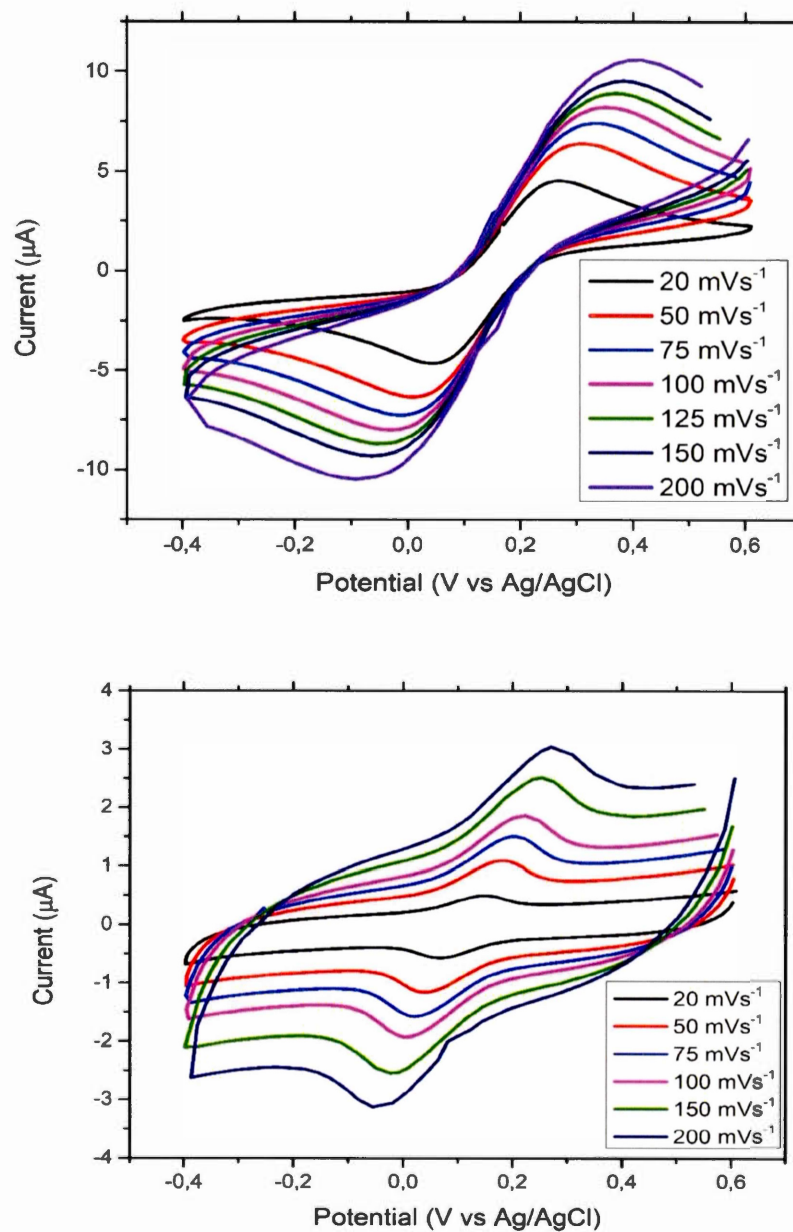


Figure 4.11 Voltamogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage (de 20 à 200 mV s^{-1})

CONCLUSION

La Synthèse de 2H-MoSe₂ par la voie hydrothermale et par l'électrodéposition a été réalisée avec succès. Les propriétés morphologiques sont déterminées par la microscopie électronique à balayage (MEB) Les compositions chimiques sont évaluées par la spectroscopie photoélectronique X (XPS), la spectroscopie dispersive à rayons X (EDS) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR). Finalement les propriétés structurales sont étudiées par la spectroscopie RAMAN et la diffraction des rayons X (DRX).

La fonctionnalisation de 2H-MoSe₂ a été réalisée par la voie in situ et par la voltammétrie cyclique. Afin de confirmer la réussite du greffage, différentes techniques de caractérisation morphologique, atomique et électrochimique ont été utilisées telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour montrer la présence des groupements fonctionnels majeurs pour les 2 produits. La spectroscopie Raman montre un déplacement du pic A1g (241 cm⁻¹), la spectroscopie photoélectronique à rayons X confirme la présence de N dans MoSe₂ et le déplacement de l'énergie de liaison pour Se montre que la fonctionnalisation a eu lieu sur Se. Et finalement par la voltammétrie cyclique qui a permis de réduire le sel diazonium afin de le greffer à la surface de l'électrode, l'effet inhibiteur du diazonium greffé a été étudié en présence du couple redox ferro/ferricyanure en étudiant l'effet inhibant de la couche organique greffée à la surface de l'électrode.

La réussite du greffage du sel diazonium à la surface de l'électrode contenant la phase 2H-MoSe₂ permet d'utiliser la même méthode pour fonctionnaliser MoSe₂ pour la fabrication de biocapteurs.

BIBLIOGRAPHIE

- Adenier, A., Bernard, M.-C., Chehimi, M. M., Cabet-Deliry, E., Desbat, B., Fagebaume, O., . . . Podvorica, F. (2001, 2001/05/01). Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *Journal of the American Chemical Society*, 123(19), 4541-4549. doi: 10.1021/ja003276f
- Al-Bat'hi, S. A. M. (2015). Electrodeposition of Nanostructure Materials. Dans *Electroplating of Nanostructures*.
- Atkins, P. W. (2010). *Shriver & Atkins' inorganic chemistry*. Oxford; New York : Oxford University Press.
- Byrappa, K. et Adschiri, T. (2007, 2007/06/01/). Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53(2), 117-166. doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001
- Chaussé, A., Chehimi, M. M., Karsi, N., Pinson, J., Podvorica, F. et Vautrin-Ul, C. (2002, 2002/01/01). The Electrochemical Reduction of Diazonium Salts on Iron Electrodes. The Formation of Covalently Bonded Organic Layers and Their Effect on Corrosion. *Chemistry of Materials*, 14(1), 392-400. doi: 10.1021/cm011212d
- Chhowalla, M., Shin, H. S., Eda, G., Li, L.-J., Loh, K. P. et Zhang, H. (2013, 03/20/online). The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, 5, 263. doi: 10.1038/nchem.1589
- Choi, W., Choudhary, N., Han, G. H., Park, J., Akinwande, D. et Lee, Y. H. (2017, 2017/04/01/). Recent development of two-dimensional transition metal

dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, 20(3), 116-130. doi: 10.1016/j.mattod.2016.10.002

Dai, C., Zhou, Z., Tian, C., Li, Y., Yang, C., Gao, X. et Tian, X. (2017, 2017/01/26). Large-Scale Synthesis of Graphene-Like MoSe₂ Nanosheets for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(3), 1974-1981. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b11423

Delamar, M., Hitmi, R., Pinson, J. et Saveant, J. M. (1992, 1992/07/01). Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts. *Journal of the American Chemical Society*, 114(14), 5883-5884. doi: 10.1021/ja00040a074

Ding, Y., Wang, Y., Ni, J., Shi, L., Shi, S. et Tang, W. (2011, 2011/05/15/). First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX₂ (M=Mo, Nb, W, Ta; X=S, Se, Te) monolayers. *Physica B: Condensed Matter*, 406(11), 2254-2260. doi: 10.1016/j.physb.2011.03.044

Dukstiene, N., Kazancev, K., Prosycevas, I. et Guobiene, A. (2004). *Electrodeposition of Mo-Se thin films from a sulfamatic electrolyte* (vol. 8). doi: 10.1007/s10008-003-0457-x

Esnouf, C. (2011). *Caractérisation microstructurale des matériaux: analyse par les rayonnements X et électronique* Presses polytechniques et universitaires romandes.

Fan, C., Wei, Z., Yang, S. et Li, J. (2014). Synthesis of MoSe₂ flower-like nanostructures and their photo-responsive properties. *RSC Advances*, 4(2), 775-778. doi: 10.1039/C3RA42564A

Georgakilas, V., Otyepka, M., Bourlinos, A. B., Chandra, V., Kim, N., Kemp, K. C., . . . Kim, K. S. (2012, 2012/11/14). Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chemical Reviews*, 112(11), 6156-6214. doi: 10.1021/cr3000412

- Hunt, L. B. (1934, January 1, 1934). The Mechanism of Electrodeposition. *Transactions of The Electrochemical Society*, 65(1), 413-427. doi: 10.1149/1.3498053
- Hunt, L. B. (1973, March 01). The early history of gold plating. *Gold Bulletin*, 6(1), 16-27. doi: 10.1007/bf03215178
- K. Byrappa, M. Y., William Andrew (2001). Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing.
- Kiemle, D. J., Silverstein, R. M., Webster, F. X. et Lafond, V. (2016). *Identification spectrométrique de composés organiques - 3ème édition* De Boeck supérieur.
- Kim, K., Lee, J.-U., Nam, D. et Cheong, H. (2016, 2016/08/23). Davydov Splitting and Excitonic Resonance Effects in Raman Spectra of Few-Layer MoSe₂. *ACS Nano*, 10(8), 8113-8120. doi: 10.1021/acsnano.6b04471
- Kissinger, P. T. et Heineman, W. R. (1983, 1983/09/01). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 702. doi: 10.1021/ed060p702
- Knirsch, K. C., Berner, N. C., Nerl, H. C., Cucinotta, C. S., Gholamvand, Z., McEvoy, N., . . . Backes, C. (2015, 2015/06/23). Basal-Plane Functionalization of Chemically Exfoliated Molybdenum Disulfide by Diazonium Salts. *ACS Nano*, 9(6), 6018-6030. doi: 10.1021/acsnano.5b00965
- Kuila, T., Bose, S., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H. et Lee, J. H. (2012, 2012/09/01/). Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, 57(7), 1061-1105. doi: 10.1016/j.pmatsci.2012.03.002
- Kumar, A. et Ahluwalia, P. (2012). Ahluwalia, P.K.: *Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se, Te) from ab initio theory: new direct band gap semiconductors. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se, Te) from ab initio theory: new direct band gap semiconductors. Eur. Phys. J. B 85, 186 (vol. 85). doi: 10.1140/epjb/e2012-30070-x*

Lebègue, S. et Eriksson, O. (2009, 03/11/). Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory. *Physical Review B*, 79(11), 115409. doi: 10.1103/PhysRevB.79.115409

Li, Y., Chernikov, A., Zhang, X., Rigosi, A., Hill, H. M., van der Zande, A. M., . . . Heinz, T. F. (2014, 11/17/). Measurement of the optical dielectric function of monolayer transition-metal dichalcogenides: *physical Review B*, 90(20), 205422. doi: 10.1103/PhysRevB.90.205422

Mabbott, G. A. (1983, 1983/09/01). An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 697. doi: 10.1021/ed060p697

Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. et Heinz, T. F. (2010, 09/24/). Atomically Thin \$(\text{Li et al.})\}_{\text{(Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications (December 2001) by Allen J. Bard)}}\$: A New Direct-Gap Semiconductor. *Physical Review Letters*, 105(13), 136805. doi: 10.1103/PhysRevLett.105.136805

Maldonado, S., Smith, T. J., Williams, R. D., Morin, S., Barton, E. et Stevenson, K. J. (2006, 2006/03/01). Surface Modification of Indium Tin Oxide via Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Cations. *Langmuir*, 22(6), 2884-2891. doi: 10.1021/la052696l

Nam, D., Lee, J.-U. et Cheong, H. (2015, 11/25/online). Excitation energy dependent Raman spectrum of MoSe₂. *Scientific Reports*, 5, 17113. doi: 10.1038/srep17113

Norbert, B. (1996). Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. *Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation, base documentaire : TIB386DUO*(ref. article : p1080).

Parilla, P. A., Dillon, A. C., Parkinson, B. A., Jones, K. M., Alleman, J., Riker, G., . . . Heben, M. J. (2004, 2004/05/01). Formation of Nanooctahedra in Molybdenum Disulfide and Molybdenum Diselenide Using Pulsed Laser Vaporization. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(20), 6197-6207. doi: 10.1021/jp036202+

- Pinson, J. (2012a). Attachment of Organic Layers to Materials Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. Dans M. M. Chehimi (dir.), *Aryl Diazonium Salts* (p. 1-9).
- Pinson, J. (2012b). *Attachment of Organic Layers to Materials Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. In Aryl Diazonium Salts.* doi: 10.1002/9783527650446.ch1
- Pinson, J. et Podvorica, F. (2005). Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts. *Chemical Society Reviews*, 34(5), 429-439. doi: 10.1039/B406228K
- Poorahong, S., Izquierdo, R. et Siaj, M. (2017). An efficient porous molybdenum diselenide catalyst for electrochemical hydrogen generation. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(39), 20993-21001. doi: 10.1039/C7TA05826H
- Sainsbury, T., Satti, A., May, P., O'Neill, A., Nicolosi, V., Gun'ko, Y. K. et Coleman, J. N. (2012). Covalently Functionalized Hexagonal Boron Nitride Nanosheets by Nitrene Addition. *Chemistry – A European Journal*, 18(35), 10808-10812. doi: 10.1002/chem.201201734
- Shaw, J. C., Zhou, H., Chen, Y., Weiss, N. O., Liu, Y., Huang, Y. et Duan, X. (2014, April 01). Chemical vapor deposition growth of monolayer MoSe₂ nanosheets. *Nano Research*, 7(4), 511-517. doi: 10.1007/s12274-014-0417-z
- Skoog, D. A., Holler, F. J. et Crouch, S. R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis* Thomson Brooks/Cole.
- Tang, H., Huang, H., Wang, X., Wu, K., Tang, G. et Li, C. (2016). *Hydrothermal Synthesis of 3D Hierarchical Flower-like MoSe₂ microspheres and their adsorption performances for methyl orange* (vol. 379). doi: 10.1016/j.apsusc.2016.04.086
- Tongay, S., Zhou, J., Ataca, C., Lo, K., Matthews, T. S., Li, J., . . . Wu, J. (2012, Nov 14). Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2D

semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂. *Nano Lett*, 12(11), 5576-5580. doi: 10.1021/nl302584w

Tonndorf, P., Schmidt, R., Böttger, P., Zhang, X., Börner, J., Liebig, A., . . . Bratschitsch, R. (2013, 2013/02/25). Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂. *Optics Express*, 21(4), 4908-4916. doi: 10.1364/OE.21.004908

Vishnoi, P., Sampath, A., Waghmare, U. V. et Rao, C. N. R. (2017). Covalent Functionalization of Nanosheets of MoS₂ and MoSe₂ by Substituted Benzenes and Other Organic Molecules. *Chemistry – A European Journal*, 23(4), 886-895. doi: 10.1002/chem.201604176

Voiry, D., Goswami, A., Kappera, R., Silva, C. d. C. C. e., Kaplan, D., Fujita, T., . . . Chhowalla, M. (2014, 11/10/online). Covalent functionalization of monolayered transition metal dichalcogenides by phase engineering. *Nature Chemistry*, 7, 45. doi: 10.1038/nchem.2108

Wang, J. (2006). Analytical Electrochemistry. Dans *Analytical Electrochemistry* (chap. Study of Electrode Reactions and Interfacial Properties, p. 29-66).

Waseda, Y., Matsubara, E. et Shinoda, K. (2011). *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems* Springer.

Wei, L., Jun-fang, C., Qinyu, H. et Teng, W. (2010, 2010/05/15/). Electronic and elastic properties of MoS₂. *Physica B: Condensed Matter*, 405(10), 2498-2502. doi: 10.1016/j.physb.2010.03.022

Zhang, H. (2015, 2015/10/27). Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *ACS Nano*, 9(10), 9451-9469. doi: 10.1021/acsnano.5b05040

Zhou, X., Jiang, J., Ding, T., Zhang, J., Pan, B., Zuo, J. et Yang, Q. (2014). Fast colloidal synthesis of scalable Mo-rich hierarchical ultrathin MoSe₂-x nanosheets for high-performance hydrogen evolution. *Nanoscale*, 6(19), 11046-11051. doi: 10.1039/C4NR02716G

- Adenier, A., Bernard, M.-C., Chehimi, M. M., Cabet-Deliry, E., Desbat, B., Fagebaume, O., . . . Podvorica, F. (2001, 2001/05/01). Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *Journal of the American Chemical Society*, 123(19), 4541-4549. doi: 10.1021/ja003276f
- Al-Bat'hi, S. A. M. (2015). Electrodeposition of Nanostructure Materials. Dans *Electroplating of Nanostructures*.
- Ambrosi, A., Sofer, Z. et Pumera, M. (2015). 2H $\rightarrow$ 1T phase transition and hydrogen evolution activity of MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ strongly depends on the MX₂ composition. *Chemical Communications*, 51(40), 8450-8453. doi: 10.1039/C5CC00803D
- Atkins, P. W. (2010). *Shriver & Atkins' inorganic chemistry*. Oxford; New York : Oxford University Press.
- Byrappa, K. et Adschiri, T. (2007, 2007/06/01/). Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53(2), 117-166. doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001
- Chaussé, A., Chehimi, M. M., Karsi, N., Pinson, J., Podvorica, F. et Vautrin-UI, C. (2002, 2002/01/01). The Electrochemical Reduction of Diazonium Salts on Iron Electrodes. The Formation of Covalently Bonded Organic Layers and Their Effect on Corrosion. *Chemistry of Materials*, 14(1), 392-400. doi: 10.1021/cm011212d
- Chhowalla, M., Shin, H. S., Eda, G., Li, L.-J., Loh, K. P. et Zhang, H. (2013, 03/20/online). The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, 5, 263. doi: 10.1038/nchem.1589
- Choi, W., Choudhary, N., Han, G. H., Park, J., Akinwande, D. et Lee, Y. H. (2017, 2017/04/01/). Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, 20(3), 116-130. doi: 10.1016/j.mattod.2016.10.002

- Dai, C., Zhou, Z., Tian, C., Li, Y., Yang, C., Gao, X. et Tian, X. (2017, 2017/01/26). Large-Scale Synthesis of Graphene-Like MoSe₂ Nanosheets for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(3), 1974-1981. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b11423
- Delamar, M., Hitmi, R., Pinson, J. et Saveant, J. M. (1992, 1992/07/01). Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts. *Journal of the American Chemical Society*, 114(14), 5883-5884. doi: 10.1021/ja00040a074
- Ding, Y., Wang, Y., Ni, J., Shi, L., Shi, S. et Tang, W. (2011, 2011/05/15/). First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX₂ (M=Mo, Nb, W, Ta; X=S, Se, Te) monolayers. *Physica B: Condensed Matter*, 406(11), 2254-2260. doi: 10.1016/j.physb.2011.03.044
- Dukstiene, N., Kazancev, K., Prosycevas, I. et Guobiene, A. (2004). *Electrodeposition of Mo-Se thin films from a sulfamatic electrolyte* (vol. 8). doi: 10.1007/s10008-003-0457-x
- Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications (December 2001) by Allen J. Bard, L. R. F.
- Esnouf, C. (2011). *Caractérisation microstructurale des matériaux: analyse par les rayonnements X et électronique* Presses polytechniques et universitaires romandes.
- Fan, C., Wei, Z., Yang, S. et Li, J. (2014). Synthesis of MoSe₂ flower-like nanostructures and their photo-responsive properties. *RSC Advances*, 4(2), 775-778. doi: 10.1039/C3RA42564A
- Georgakilas, V., Otyepka, M., Bourlinos, A. B., Chandra, V., Kim, N., Kemp, K. C., . . . Kim, K. S. (2012, 2012/11/14). Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chemical Reviews*, 112(11), 6156-6214. doi: 10.1021/cr3000412

- Hunt, L. B. (1934, January 1, 1934). The Mechanism of Electrodeposition. *Transactions of The Electrochemical Society*, 65(1), 413-427. doi: 10.1149/1.3498053
- Hunt, L. B. (1973, March 01). The early history of gold plating. *Gold Bulletin*, 6(1), 16-27. doi: 10.1007/bf03215178
- K. Byrappa, M. Y., William Andrew (2001). Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing.
- Kiemle, D. J., Silverstein, R. M., Webster, F. X. et Lafond, V. (2016). *Identification spectrométrique de composés organiques - 3ème édition* De Boeck supérieur.
- Kim, K., Lee, J.-U., Nam, D. et Cheong, H. (2016, 2016/08/23). Davydov Splitting and Excitonic Resonance Effects in Raman Spectra of Few-Layer MoSe₂. *ACS Nano*, 10(8), 8113-8120. doi: 10.1021/acsnano.6b04471
- Kissinger, P. T. et Heineman, W. R. (1983, 1983/09/01). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 702. doi: 10.1021/ed060p702
- Knirsch, K. C., Berner, N. C., Nerl, H. C., Cucinotta, C. S., Gholamvand, Z., McEvoy, N., . . . Backes, C. (2015, 2015/06/23). Basal-Plane Functionalization of Chemically Exfoliated Molybdenum Disulfide by Diazonium Salts. *ACS Nano*, 9(6), 6018-6030. doi: 10.1021/acsnano.5b00965
- Kuila, T., Bose, S., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H. et Lee, J. H. (2012, 2012/09/01/). Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, 57(7), 1061-1105. doi: 10.1016/j.pmatsci.2012.03.002
- Kumar, A. et Ahluwalia, P. (2012). Ahluwalia, P.K.: Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se, Te) from ab initio theory: new direct band gap semiconductors. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se, Te) from ab initio theory: new direct band gap semiconductors. *Eur. Phys. J. B* 85, 186 (vol. 85). doi: 10.1140/epjb/e2012-30070-x

- Lebègue, S. et Eriksson, O. (2009, 03/11/). Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory. *Physical Review B*, 79(11), 115409. doi: 10.1103/PhysRevB.79.115409
- Li, Y., Chernikov, A., Zhang, X., Rigosi, A., Hill, H. M., van der Zande, A. M., . . . Heinz, T. F. (2014, 11/17/). Measurement of the optical dielectric function of monolayer transition-metal dichalcogenides: MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , and WSe_2 . *Physical Review B*, 90(20), 205422. doi: 10.1103/PhysRevB.90.205422
- Mabbott, G. A. (1983, 1983/09/01). An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 697. doi: 10.1021/ed060p697
- Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. et Heinz, T. F. (2010, 09/24/). Atomically Thin MoS_2 : A New Direct-Gap Semiconductor. *Physical Review Letters*, 105(13), 136805. doi: 10.1103/PhysRevLett.105.136805
- Maldonado, S., Smith, T. J., Williams, R. D., Morin, S., Barton, E. et Stevenson, K. J. (2006, 2006/03/01). Surface Modification of Indium Tin Oxide via Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Cations. *Langmuir*, 22(6), 2884-2891. doi: 10.1021/la052696l
- Nam, D., Lee, J.-U. et Cheong, H. (2015, 11/25/online). Excitation energy dependent Raman spectrum of MoSe_2 . *Scientific Reports*, 5, 17113. doi: 10.1038/srep17113
- Norbert, B. (1996). Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. *Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation, base documentaire : TIB386DUO*(ref. article : p1080).
- Parilla, P. A., Dillon, A. C., Parkinson, B. A., Jones, K. M., Alleman, J., Riker, G., . . . Heben, M. J. (2004, 2004/05/01). Formation of Nanooctahedra in Molybdenum Disulfide and Molybdenum Diselenide Using Pulsed Laser Vaporization. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(20), 6197-6207. doi: 10.1021/jp036202+

- Pinson, J. (2012a). Attachment of Organic Layers to Materials Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. Dans M. M. Chehimi (dir.), *Aryl Diazonium Salts* (p. 1-9).
- Pinson, J. (2012b). *Attachment of Organic Layers to Materials Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. In Aryl Diazonium Salts.* doi: doi:10.1002/9783527650446.ch1
- Pinson, J. et Podvorica, F. (2005). Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts. *Chemical Society Reviews*, 34(5), 429-439. doi: 10.1039/B406228K
- Poorahong, S., Izquierdo, R. et Siaj, M. (2017). An efficient porous molybdenum diselenide catalyst for electrochemical hydrogen generation. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(39), 20993-21001. doi: 10.1039/C7TA05826H
- Sainsbury, T., Satti, A., May, P., O'Neill, A., Nicolosi, V., Gun'ko, Y. K. et Coleman, J. N. (2012). Covalently Functionalized Hexagonal Boron Nitride Nanosheets by Nitrene Addition. *Chemistry – A European Journal*, 18(35), 10808-10812. doi: doi:10.1002/chem.201201734
- Shaw, J. C., Zhou, H., Chen, Y., Weiss, N. O., Liu, Y., Huang, Y. et Duan, X. (2014, April 01). Chemical vapor deposition growth of monolayer MoSe₂ nanosheets. *Nano Research*, 7(4), 511-517. doi: 10.1007/s12274-014-0417-z
- Skoog, D. A., Holler, F. J. et Crouch, S. R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis* Thomson Brooks/Cole.
- Tang, H., Huang, H., Wang, X., Wu, K., Tang, G. et Li, C. (2016). *Hydrothermal Synthesis of 3D Hierarchical Flower-like MoSe₂ microspheres and their adsorption performances for methyl orange* (vol. 379). doi: 10.1016/j.apsusc.2016.04.086
- Tongay, S., Zhou, J., Ataca, C., Lo, K., Matthews, T. S., Li, J., . . . Wu, J. (2012, Nov 14). Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2D

semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂. *Nano Lett*, 12(11), 5576-5580. doi: 10.1021/nl302584w

Tonndorf, P., Schmidt, R., Böttger, P., Zhang, X., Börner, J., Liebig, A., . . . Bratschitsch, R. (2013, 2013/02/25). Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂. *Optics Express*, 21(4), 4908-4916. doi: 10.1364/OE.21.004908

Vishnoi, P., Sampath, A., Waghmare, U. V. et Rao, C. N. R. (2017). Covalent Functionalization of Nanosheets of MoS₂ and MoSe₂ by Substituted Benzenes and Other Organic Molecules. *Chemistry – A European Journal*, 23(4), 886-895. doi: 10.1002/chem.201604176

Voiry, D., Goswami, A., Kappera, R., Silva, C. d. C. C. e., Kaplan, D., Fujita, T., . . . Chhowalla, M. (2014, 11/10/online). Covalent functionalization of monolayered transition metal dichalcogenides by phase engineering. *Nature Chemistry*, 7, 45. doi: 10.1038/nchem.2108

Wang, J. (2006). Analytical Electrochemistry. Dans *Analytical Electrochemistry* (chap. Study of Electrode Reactions and Interfacial Properties, p. 29-66).

Waseda, Y., Matsubara, E. et Shinoda, K. (2011). *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems* Springer.

Wei, L., Jun-fang, C., Qinyu, H. et Teng, W. (2010, 2010/05/15/). Electronic and elastic properties of MoS₂. *Physica B: Condensed Matter*, 405(10), 2498-2502. doi: 10.1016/j.physb.2010.03.022

Zhang, H. (2015, 2015/10/27). Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *ACS Nano*, 9(10), 9451-9469. doi: 10.1021/acsnano.5b05040

Zhou, X., Jiang, J., Ding, T., Zhang, J., Pan, B., Zuo, J. et Yang, Q. (2014). Fast colloidal synthesis of scalable Mo-rich hierarchical ultrathin MoSe₂-x nanosheets for high-performance hydrogen evolution. *Nanoscale*, 6(19), 11046-11051. doi: 10.1039/C4NR02716G

