

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DE L'ÉLECTROCATALYSEUR MOTE2 DES PHASES 2H ET 1T POUR LA
RÉACTION D'ÉVOLUTION DE L'HYDROGÈNE

THÈSE

PRÉSENTÉ(E)

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DOCTORAT EN CHIMIE

PAR

ISSA MALAM MAHAMADOU

JUILLET 2025

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse 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.12-2023). 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 rends grâce à Allah soubhana wataAllah qui m'a permis d'atteindre la fin de mon projet de thèse de doctorat. Tout d'abord mes remerciements vont à professeur Mohamed Siaj qui m'a accepté dans son groupe de recherche et aussi pour son accompagnement tout au long de mes travaux de thèse. Mes remerciements vont aussi à l'endroit des membres du jury qui ont accepté d'évaluer ma thèse. Mes remerciements vont aussi au professeure Dr. Sujittra Poorahong de l'université Walailak en Thailand de m'avoir assister dans mes travaux de thèse. Sans oublier mes remerciements qui vont à mes cher(e)s collègues de laboratoire Siaj. Enfin je remercie les institutions ci-dessous. Merci à vous



DÉDICACE

Je dédie ce travail de doctorat à mes deux parents pour leurs patiences, et particulièrement à tous mes frères et sœurs sans exception qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans l'attente de mon objectif, qui est de venir à bout de ce projet de thèse de doctorat avec succès. Merci à vous.

AVANT-PROPOS

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
DÉDICACE	iii
AVANT-PROPOS.....	iv
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES	x
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS	xii
RÉSUMÉ.....	xiv
ABSTRACT	xv
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 Synthèse hydrothermale de l'électrocatalyseur MoTe ₂ des phases 2H et 1T pour la réaction d'évolution de l'hydrogène.....	15
1.1 Introduction	15
1.2 Objectifs	17
1.3 Methodologie	17
1.4 Resultats et discussion.....	18
1.4.1 Synthese de MoTe ₂	18
1.4.2 Caracterisations des produits	19
1.4.3 Performance électrocatalytique pour HER.....	23
1.4.3.1 Mesure électrochimique	23
1.4.3.2 Interprétations des résultats	24
CHAPITRE 2 Free-standing MoSe ₂ growth on porous Graphite-Like membranes for water splitting.....	29
2.1 Résumé	30
2.2 Absract	31
2.3 Introduction	31
2.4 Experimental details	33
2.5 Results and discussion	34
CHAPITRE 3 One-pot NiTe ₂ @rGO Transition-Metal Dichalcogenides electrocatalyst for hydrogen evolution reaction (HER)	39

3.1	Résumé	40
3.2	Abstract	40
3.3	Introduction	41
3.3.1	Experimental details	42
3.3.2	Synthesis of NiTe_2	42
3.3.3	Synthesis of NiTe_2 with GO	42
3.3.4	Synthesis of $\text{NiTe}_2/\text{rGO-PGM}$	42
3.4	Results and Discussions	44
CHAPITRE 4 Electrocatalyst NiSe_2 doped on graphitic membrane for hydrogen evolution reaction		49
4.1	Résumé	50
4.2	Abstract	50
4.3	Introduction	51
4.4	Experimental section	52
4.4.1	Synthesis of NiSe_2	52
4.4.2	Synthesis of $\text{NiSe}_2/\text{rGO-PGM}$	53
4.5	Results and discussion	54
CONCLUSION		61
ANNEXE A [TITRE DE L'ANNEXE A]		63
ANNEXE B [TITRE DE L'ANNEXE B]		64
ANNEXE C [TITRE DE L'ANNEXE C]		65
ANNEXE D [TITRE DE L'ANNEXE D]		66
APPENDICE A [TITRE DE L'APPENDICE A]		67
APPENDICE B [TITRE DE L'APPENDICE B]		68
APPENDICE C [TITRE DE L'APPENDICE C]		69
APPENDICE D [TITRE DE L'APPENDICE D]		70
RÉFÉRENCES		71
BIBLIOGRAPHIE		84

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Les Structures 2H, 1T et 1T' de MoTe ₂ . Les panneaux supérieurs montrent la géométrie de liaison des atomes métalliques en 3D, les panneaux du milieu montrent les vues de dessus, et les panneaux inférieurs montrent les vues de côté [57].	5
Figure 1.2 Trois phases cristallines 2D du groupe VI des TMD. Chacune est représentée par une cellule rectangulaire de dimension a et b [45].	6
Figure 1.3 les structures cristalline de NiSe, NiSe ₂ (type pyrite), Ni ₃ Se ₂ et Ni ₃ Se ₄ .	13
Figure 1.4 Les structures cristallines du NiTe ₂ et du Ni ₃ Te ₂ .	14
Figure 1.1 Différentes phases 1T; 1T' et 2H du matériau TMD [1].	15
Figure 1.2 Dichalcogénure de métaux de transition.	16
Figure 1.3 Synthèse de MoTe ₂ Autoclave [164].	18
Figure 1.4 Diffraction de rayon-X de MoTe ₂	25
Figure 1.5 Morphologie de SEM de MoTe ₂ sous différentes formes, a) MoTe ₂ ; b) 2H-MoTe ₂ et c) MoTe ₂ recuit à 900 °C.	26
Figure 1.6 Spectres de Raman à 750°C et 900°C de MoTe ₂ .	21
Figure 1.7 XPS de MoTe ₂	22
Figure 1.8 Potentiostat / Galvanostat autolab et cellule à trois électrodes.	23
Figure 1.9 a) Courbe de polarisation de MoTe ₂ à 750°C et 900°C. b) Pente de Tafel de MoTe ₂ à 750°C et 900°C.	24
Figure 1.10 a) le spot Nyquist des différents matériaux; b) Test de stabilité de MoTe ₂ 900 °C ; c) LSV avant et après la stabilité de MoTe ₂ 900 °C.	27
Figure 2.1 a) Preparation of GO@gelatin aerogel	35
Figure 2.2 b) Preparation of MoSe ₂ on rGO-PCM	34
Figure 2.3 The SEM morphology of (A) high porosity PCM prepared by cryogenic process; (B) SEM image of the top view of the MoSe ₂ uniform film grown on top of rGO-PCM; (C) Zoomed area in (B); and (D), (E) TEM image of MoSe ₂ /rGO-PCM.	37
Figure 2.4 (A) XDR patterns and (B) Raman data of graphene oxide, gelatin aerogel (before heat treatment), GO/gelatin aerogel before heat treatment, rGO-PCM formation after heat treatment and after hydrothermal synthesis of MoSe ₂ (MoSe ₂ /rGO-PCM).	37

Figure 2.5 FT-IR of GO; GO/gelatin aerogel; GO/gelatin aerogel (after heat treatment) and graphite.	38
Figure 2.6 Electrochemical measurements of MoSe ₂ /rGO-PCM and bare rGO-PCM. (A) Polarization curves; (B) Tafel plots obtained from the polarization curves in N ₂ -saturated 0.5 M H ₂ SO ₄ ; (C) EIS Nyquist of MoSe ₂ /rGO-PCM and bare rGO-PCM.....	38
Figure 3.1 SEM images of (a) NiTe ₂ , (b) NiTe ₂ @rGO, (c) NiTe ₂ / rGO-PGM, (d) HRTEM images of NiTe ₂ @rGO and (e-g) EDS images of NiTe ₂ @rGO.	43
Figure 3.2 a) Raman Spectroscopy of NiTe ₂ ; NiTe ₂ @rGO and NiTe ₂ / rGO-PGM. b) XDR patterns of NiTe ₂	44
Figure 3.3 XPS Spectra of NiTe ₂ Nanoparticles: a) Ni 2p and b) Te 3d	45
Figure 3.4 (a) Nitrogen adsorption / desorption isotherms and (b) pore size distributions of NiTe ₂ and NiTe ₂ @rGO.	45
Figure 3.5 (a) Polarization curves and (b) corresponding Tafel plots of pt/c, NiTe ₂ and NiTe ₂ @rGO. (c) Nyquist plots of NiTe ₂ and NiTe ₂ @rGO. (d) and (e) Stability test and polarization curves initial and after 16h of NiTe ₂ @rGO.	47
Figure 4.1 SEM images of NiSe ₂ (a-b), (c-d) NiSe ₂ / rGO-PGM, (e) HRTEM image of NiSe ₂ , (f) SAED pattern and (g) EDS elemental mapping.	53
Figure 4.2 a) Raman Spectroscopy of NiSe ₂ and NiSe ₂ / rGO-PGM. b) XDR patterns of NiSe ₂	54
Figure 4.3 XPS Spectra of NiSe ₂ Nanostructures: a) Ni 2p and b) Se 3d	55
Figure 4.4 (a) Nitrogen adsorption/ desorption isotherms and (b) pore size distribution of NiSe ₂	56
Figure 4.5 Polarization curves (a) and (b) corresponding Tafel plots of pt/c, NiSe ₂ and NiSe ₂ / rGO-PGM. (c) Nyquist plots of NiSe ₂ and NiSe ₂ / rGO-PGM. (d) Stability test after 14h30 of NiSe ₂ / rGO-PGM.....	58
Figure 4.6 Voltammograms curves of (a) NiSe ₂ and (b) Linear fitting of capacitive current density of NiSe ₂	59

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Performance Catalytiques de MoTe_2	26
---	----

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

TMD : Dichalcogénure de métaux de transition

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

FET : Transistor à effet de champ

XRD : Diffraction de rayon-X

XPS: Spectrométrie photoélectronique

EDX : Spectroscopie de rayon-X à dispersion d'énergie

TEM : Microscopie électronique à transmission

HRTEM : Microscopie électronique à transmission haute résolution

MEB : Microscopie électronique à balayage

MBE : Épitaxie par faisceaux moléculaire

ALD : Dépôt en couche atomique

DFT : Théorie fonctionnelle de densité

HER : Réaction d'évolution d'hydrogène

ECs : Supercapaciteur électrochimique

FCs : Pile à combustible

LSV : Voltamétrie à balayage linéaire

EIS : Spectroscopie d'impédance

Rct : Résistance interfaciale de transfert de charge

Rs : Résistance de la solution

FT-IR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

PCM : Membrane conductrice en carbone poreux

3D :

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Molybdate de sodum dihydraté

NaBH_4 : Borohydrure de sodum

Te : Poudre de Tellure métallique

GO : Oxyde de graphène

rGO : Oxyde de graphène réduit

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

eV	Electronvolt
°C	Degré Celsuis
mA.cm^{-2}	Milliamper par centimètre carré
mV	Millivolt
g	Gramme
mM	Millimolar
θ	2-Theta
nm	Nanomètre
mm	Millimètre
M	Molaire
cm	Centimètre
μg	Microgramme
mV/s	Millivolt par seconde
KHz	Kilohertz
mHz	Millihertz
Ω	Ohm

Hr	Heure
M	Masse
μm	Micromètre

RÉSUMÉ

Aujourd'hui l'énergie est l'un des enjeux les plus cruciaux pour assurer un développement durable afin de soutenir le bien-être de la population et promouvoir une économie prospère, durable. Historiquement, la production d'énergie a principalement reposé sur les combustibles fossiles, sources non renouvelables qui ont contribué de manière significative à des problèmes environnementaux, de la pollution au réchauffement climatique. Ceci peut entraîner des perturbations saisonnières, ainsi que des phénomènes météorologiques extrêmes et imprévisibles. Face à ces défis croissants, il devient impératif de développer des solutions efficaces et durables pour atténuer ces impacts, en explorant de nouvelles sources d'énergie renouvelable et propre.

Plusieurs solutions ont déjà émergé, comme l'énergie solaire, les biocarburants, l'hydroélectricité, la géothermie et l'énergie éolienne, qui ont permis de réduire l'impact environnemental. Cependant, malgré leurs avantages, ces technologies ne sont pas exemptes de limitations, notamment en raison de faibles émissions résiduelles de polluants et de défis techniques. C'est dans cette quête de solutions énergétiques durables que s'inscrivent mes travaux de recherche, visant à produire de l'hydrogène vert, une forme d'énergie propre et renouvelable. Mes recherches se concentrent sur l'utilisation de matériaux avancés, en particulier les dichalcogénures de métaux de transition (TMD) synthétisés par la méthode hydrothermale afin d'avoir des matériaux pour la production d'hydrogène.

Ce travail est structuré en quatre parties distinctes. La première est consacrée à la synthèse hydrothermale de l'électrocatalyseur MoTe_2 dans les phases 2H et 1T pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). La seconde partie explore la croissance autonome de MoSe_2 sur des membranes poreuses à base de graphite, utilisées pour la séparation de l'eau. La troisième partie porte sur l'utilisation d'un électrocatalyseur $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$, basé sur des dichalcogénures de métaux de transition, pour la réaction d'évolution de l'hydrogène. Enfin, la quatrième et dernière partie traite de l'électrocatalyseur NiSe_2 dopé, déposé sur des membranes graphitiques, également pour la réaction d'évolution de l'hydrogène. Les différents résultats obtenus à comparer à la littérature montrent des résultats probants.

Ces travaux contribuent à l'avancement des technologies liées à l'hydrogène vert, en visant à améliorer l'efficacité et la durabilité de cette source d'énergie prometteuse.

Mots clés : Énergie verte, dichalcogénures, membrane poreuse, hydrothermale, développement durable, electrocatalyseur.

ABSTRACT

Today, energy is one of the most crucial issues in ensuring sustainable development to support the well-being of the population and promote a prosperous, sustainable economy. Historically, energy production has relied mainly on fossil fuels, non-renewable sources that have contributed significantly to environmental problems, from pollution to global warming. This can lead to seasonal disruptions, as well as extreme and unpredictable weather phenomena. Faced with these growing challenges, it is becoming imperative to develop effective, sustainable solutions to mitigate these impacts, by exploring new sources of clean, renewable energy.

A number of solutions have already emerged, such as solar power, biofuels, hydroelectricity, geothermal energy and wind power, which have helped to reduce the environmental impact. However, despite their advantages, these technologies are not without their limitations, notably low residual pollutant emissions and technical challenges. It is in this quest for sustainable energy solutions that my research is focused, with the aim of producing green hydrogen, a clean and renewable form of energy. My research focuses on the use of advanced materials, in particular transition metal dichalcogenides (TMDs) synthesized by the hydrothermal method, to provide materials for hydrogen production.

This work is structured in four distinct parts. The first is devoted to the hydrothermal synthesis of the MoTe_2 electrocatalyst in the 2H and 1T phases for the hydrogen evolution reaction (HER). The second part explores the autonomous growth of MoSe_2 on graphite-based porous membranes, used for water separation. The third part focuses on the use of a $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$ electrocatalyst, based on transition metal dichalcogenides, for the hydrogen evolution reaction. Finally, the fourth and last part deals with the doped NiSe_2 electrocatalyst, deposited on graphitic membranes, also for the hydrogen evolution reaction. The different results obtained compared to the literature shows convincing results.

This work contributes to the advancement of green hydrogen technologies, aiming to improve the efficiency and sustainability of this promising energy source.

Keywords : Green energy, dichalcogenides, porous membrane, hydrothermal, sustainable development, electrocatalyst.

INTRODUCTION

Le changement climatique provoqué par la détérioration de l'environnement, de l'augmentation de la demande d'énergie dérivant de la consommation abusive de combustibles non renouvelables fossiles, et les effets néfastes de la pollution de l'environnement mondial causé par l'émission des gaz toxiques. Ainsi le défi majeur pour les générations futures est le développement des nouvelles sources d'énergies renouvelables, propres et durables en tenant compte de leurs impacts sur l'environnement [2-7]. Ces dernières décennies ont été marquée par les efforts inlassables des chercheurs scientifiques que cela soit dans les domaines industriels ou universitaires qui ont pu développer des voies alternatives technologiques pour aboutir à des sources d'énergie comme l'énergie géothermique, l'éolienne, l'énergie solaire, l'énergie hydroélectrique, les biocarburants et aussi des méthodes de réduction des émissions de CO₂ [8-12]. Étant donné que ces énergies considérées comme renouvelables et durables, plusieurs facteurs tels que le transport et les stockages d'énergies présentent un défi majeur tantôt dans le coût, tantôt dans la mise en application. De ce fait, le stockage et la conversion de l'énergie par la voie électrochimique peuvent être l'un des défis de la sécurité énergétique pour permettre d'atteindre une utilisation à grande échelle de ces ressources énergétiques durables. Parmi les différentes technologies énergétiques futures, la réduction du dioxyde de carbone et la séparation de l'eau par le processus électrochimique ont montré un potentiel efficace avec des propriétés prometteuses afin d'atteindre la demande croissante en énergie. Ainsi les systèmes électrochimiques montrent des réactions de conversion d'énergie électrochimique et différents mécanismes, tels que la réduction électrochimique du dioxyde de carbone (ECR), la réaction de l'oxygène (ORR), la réaction de transformation de l'oxygène (OER) et la réaction de transformation de l'hydrogène (HER) donnant une énergie durable par la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique ou bien en énergie de stockage [13]. En revanche, la réaction de transfert d'électrons est trop lente sur le plan cinétique, cela permet de mettre en évidence le rôle capital des électrocatalyseurs. De ce fait, la recherche et le développement d'électrocatalyseurs ont été la clé cruciale pour mettre en application des systèmes énergétiques durables. Les électrodes à haute performance (anode et cathode) sont généralement influencées par l'interaction électrode-électrolyte, sa morphologie et les propriétés physicochimiques à la surface de l'électrocatalyseur [14, 15]. Donc, certains chercheurs ont pu développer des électrocatalyseurs performant en prenant compte de certaines caractéristiques requises que doivent avoir ces électrocatalyseurs tels qu'une bonne électroconductivité, une surface élevée, une bonne stabilité à long terme, une durabilité, un rendement élevé, une bonne activité et une viabilité économique [16-18].

Dans le présent travail de thèse réparti en quatre grands chapitres, à pour but de fabriquer un électrocatalyseur à base de dichalcogénure de métaux de transition à moindre coût et fiable pour la production d'hydrogène verte par la réaction électrochimique. Cette technique offre un moyen alternatif pour la production d'une énergie propre permettant de réduire les émissions de dioxyde de carbone (CO_2) dans le monde. C'est ainsi que le premier chapitre est consacré à la synthèse du matériau MoTe_2 par la méthode hydrothermale et ensuite effectuer deux différents recuits par le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) l'un à 750°C et l'autre à 900°C , puis les caractériser par différentes méthodes (Raman, XRD, SEM, TEM, BET) et procéder aux analyses de performance électrochimique de deux matériaux pour la production d'hydrogène.

Le second chapitre concerne la synthèse du matériau MoSe_2 dopé sur une membrane graphitique à base de gélatine par la voie hydrothermale, différentes caractérisations ont été effectuées sur le matériau et dont les performances électrochimiques ont montrés des résultats convaincant.

Dans le troisième chapitre, nous avons synthétisé un nouveau matériau constitué à partir de dichalcogénure de nickel pour fabriquer du NiTe_2 , ainsi nous avons développé $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$ par la voie hydrothermale avec différentes caractérisations qui ont été effectuées sur les matériaux et les performances électrochimiques montrent des résultats probants.

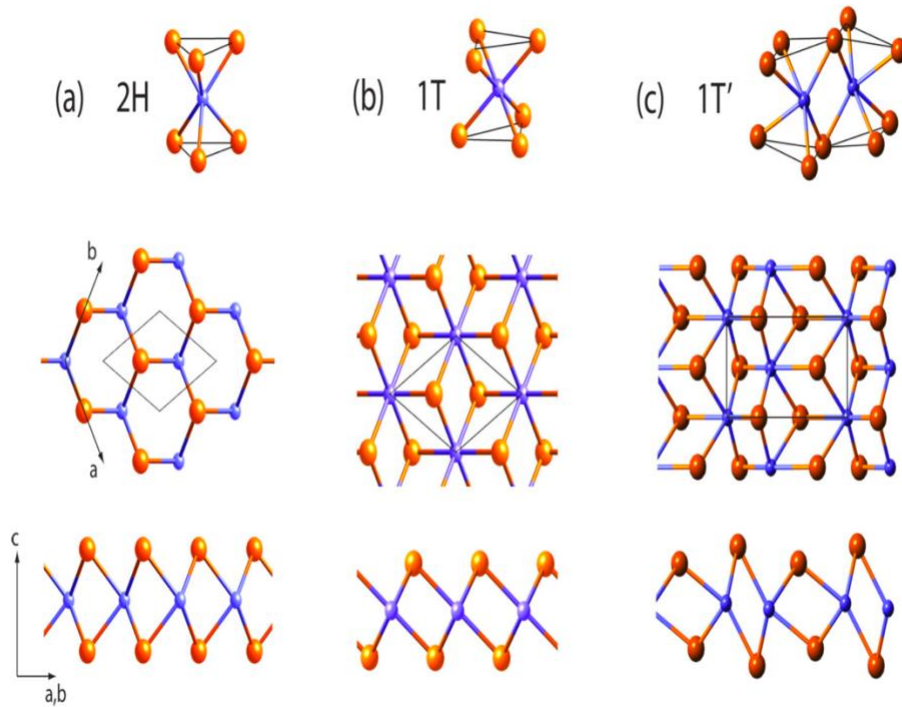
En fin dans le quatrième et dernier chapitre, partant de dichalcogénure de nickel nous avons pu synthétiser un matériau NiSe_2 qui est ensuite dopé sur une membrane graphitique par la voie hydrothermale, et aussi différentes caractérisations ont été effectuées sur les matériaux et les performances électrochimiques sont concluantes.

Le groupe de matériaux en couche bidimensionnelle (2D) avec bande interdite modulable, appelé les dichalcogénures de métaux de transition (TMD), a été considéré pour la nouvelle génération comme des matériaux prometteurs dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique [19-27]. Les TMD ont pour formule chimique MX_2 dans laquelle M désigne les métaux de transition (Mo, W) et X représente les éléments chalcogènes (S, Se, Te). La faible force de Van de Waals qui fait que les couches soient empilées sont dues à la forte liaison de covalente des atomes dans les couches individuelles. Ainsi comme le Graphene, le TMD peut être exfolié mécaniquement à l'aide d'un ruban. Considéré comme nouveau matériau en couche 2D, le MoTe_2 montre de différentes caractéristiques dont le matériau peut posséder une seule couche (monocouche) qui est semi-conductrice avec une bande interdite directe de $1,1\text{ eV}$. Alors

que le film en vrac de MoTe_2 possède une bande interdite indirecte de 1,0 eV [28]. Le MoTe_2 possède une qualité selon ses différentes phases à savoir que la phase 1T est métallique et la phase 2H est semi-conducteur. La différence d'énergie entre les deux phases est moindre [29]. Cela veut dire que le passage d'une phase à une autre phase seulement peut se faire en respectant certaines conditions spécifiques. Les dispositifs à base de MoTe_2 de hautes performances sont dus grâce à leurs importantes hétérostructures et de la croissance contrôlée de ses couches de films MoTe_2 avec des phases 1T' ou 2H. Les méthodes de contrôle de phase pour MoTe_2 sont nombreuses telles que le temps de croissance, la contrainte mécanique, le type de précurseur et l'irradiation de laser [20, 30]. La transition de phase par la méthode de laser de 2H à 1T'a été fait par Suyeon Cho et Coll., par contre le sens inverse n'a pas été faite par la même méthode [30-33]. Par une contrainte de traction uniforme, Seunghyun Song et Coll. ont démontré qu'il pourrait avoir une transition de phase de 2H-1T' MoTe_2 , mais 2H- MoTe_2 peut retrouver sa forme normale après avoir arrêté l'application de la contrainte traction [34-36]. Par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) utilisée en ingénierie de phase pour la synthèse de couche mince de MoTe_2 , selon le choix du précurseur de Mo utilisé, peuvent donner deux différentes phases de MoTe_2 [30, 37, 38]. Selon Jin Cheol Park et Coll. un recuit à faible pression partielle de Te, aussi un temps de croissance prolongé mène à la transformation de 1T- MoTe_2 à 2H- MoTe_2 serait possible [34]. Toutefois, les phases 1T' et 2H étant sur un même substrat, les méthodes citées ci-dessus ne pourraient pas être développées sur une grande surface. Et il est impossible d'avoir directement une hétérostructure de MoTe_2 d'une phase 1T'-2H. Certains de ses TMD du groupe VI ($M=\text{Mo}$ ou W) sont utiles dans les dispositifs électroniques pour une application potentielle qui possèdent un écart (gap) intrinsèque [39]. Dans les nombreux travaux de recherches, les performances des transistors à effet de champ (FET) à base de MoS_2 ont été étudiées [40-42]. Le FET de MoS_2 peut montrer un rapport marche-arrêt élevé ($>10^{10}$), un excellent comportement de canal court et une grande transductance ($4,4 \text{ mS}/\mu\text{m}$) [42]. Par contre, dès fois on a remarqué une insuffisance telle qu'une faible mobilité, un bruit de fond important de n dopage et une résistance de contact élevée [43]. Ainsi, pour une application à faible dissipation d'énergie, il est préférable d'utiliser le MoS_2 , malheureusement toujours contesté pour les applications de haute performance. Des études récentes démontrent que les défis des appareils MoS_2 pourraient être surmontés par les appareils MoTe_2 . À partir de la recherche théorique de l'approximation du potentiel de déformation, la limitation des mobilités à une longue onde à phonons acoustiques pour le 2D MoTe_2 à la température ambiante peut être d'environ $2526 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{S}^{-1}$, alors que celle de MoS_2 est très inférieure est de $340 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{S}^{-1}$ [44]. Selon certains travaux de recherches, la différence d'énergie du MoTe_2 entre les deux phases semi-conducteur (2H) et métallique (1T ou 1T') est petite pour les TMD du groupe VI et par transition des phases cela peut

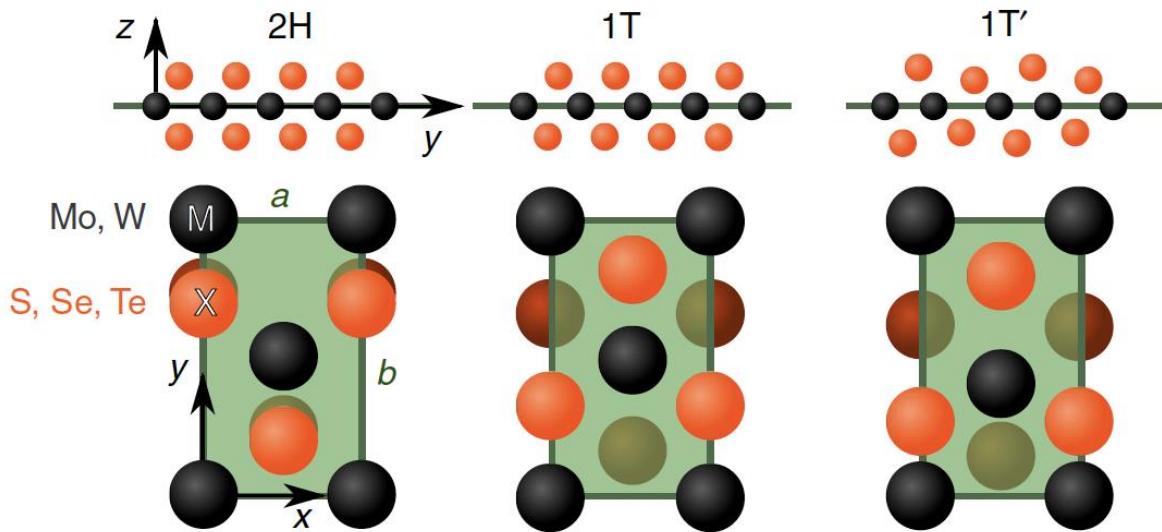
former des contacts stables à homojonction [31, 45]. En considérant que le MoTe_2 peut avoir une structure hétérophile tel qu'une couche de contact tampon pour la fabrication d'un contact ohmique [46]. Ainsi les FET de MoTe_2 intrinsèques peut montrer des caractéristiques de transfert ambipolaire [47] aussi dans un environnement contrôlé en O_2 avec un dopage au benzyl-viologène peut être modulé par un recuit thermique rapide [48]. Finalement, grâce à beaucoup d'effort, on a pu aboutir à la préparation du matériau de haute qualité 2D de MoTe_2 [49, 50]. La fabrication de plusieurs couches ou des monocouches de MoTe_2 ont été faites par la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [26]. Les défauts naturels ou artificiels peuvent influencer les propriétés électroniques, pour les matériaux 2D les rôles des défauts tels que la création des nouveaux états topologiques [1, 51], la production d'émission de photons localisés [52], l'induction du magnétisme [32] ont été démontrés dans plusieurs composés par de nombreux travaux de recherches. Certaines images TEM et STEM révèlent l'existence de plusieurs postes vacants dans le MoTe_2 préparé [53]. Ces lacunes sont censées jouer un rôle très important dans la stabilité des MoTe_2 [32, 54]. De plus, la transition de 1H à 1T' du MoTe_2 au plan 2D a été constaté par une faible concentration de lacunes de Te [34]. Ensuite, certains effets significatifs tels que les propriétés optiques et électroniques sont dus par des lacunes [55, 56]. Cependant, il serait important d'augmenter les études systémiques sur la structure électronique de la monocouche de MoTe_2 dopée à vide et particulièrement sur la monocouche 1T'- MoTe_2 . Les TMD ont leurs polymorphismes qui font partir des aspects les plus importants [1]. En générale, les TMD du groupe VI ont une caractéristique 2H, qui possèdent une géométrie trigonale à liaison prismatique avec des atomes métalliques dont les plans de chalcogénure sont superposés l'un sur l'autre (Fig 1.1a). D'autre part, les TMD du groupe IV et du groupe V ont la forme cristalline avec la phase 1T qui a une coordination octaédrique des atomes métalliques dont les atomes de chalcogénure dans les deux plans opposés sont en forme décalés (Fig 1.1b). Les TMD du groupe VII, ont une géométrie orthorhombique avec une structure stable à la phase 1T, qui peut être considérée comme à la phase 1T' déformée (Fig 1.1c). Finalement la phase 2H est semi-conducteur et celle de 1T ; 1T' sont métalliques. Seul le nombre d'électrons de la couche d peut nous préciser la stabilité de la phase [20]. Karel-Alexander et al. ont reporté que les TMD du groupe VI avaient une structure sous forme cristalline en couche composée de monocouche parmi lesquelles les atomes X ont une coordination trigonale prismatique autour du métal M. Ainsi dans une seule monocouche XMX la séquence d'empilement atomique est sous forme bAb. Et selon la conformité de la littérature antérieure, nous nommerons cela la phase 2H, bien que le préfixe <2> ne convient pas parfaitement dans les monocouches

Figure 1.1 Les structures 2H, 1T et 1T' de MoTe₂. Les panneaux supérieurs montrent la géométrie de liaison des atomes métalliques en 3D, les panneaux du milieu montrent les vues de dessus, et les panneaux inférieurs montrent les vues de côté [57].



parce qu'il se réfère à un mode d'empilement en masse [29]. De plus, les monocouches MX₂ du groupe VI ont une structure 2H considérée généralement comme des semi-conducteurs avec des bandes interdites d'environ 2 eV [58, 59]. Ainsi ces structures 2H ont des bords métalliques qui favorisent les activités electrocatalytiques possibles, raison pour laquelle étant des semi-conducteurs les TMD de structure 2H sont généralement utilisées pour des applications électriques flexibles [60-62]. La figure 1.2 décrit le réseau a et b de la structure 2H dans une cellule unitaire rectangulaire.

Figure 1.2 Trois phases cristallines 2D du groupe VI des TMD. Chacune est représentée par une cellule rectangulaire de dimension a et b [45].



Dans une structure de phase 2H si on change l'une des couches X (comme bAb-bAg), le cristal se transforme sous forme métallique lorsqu'au niveau de l'atome M on trouve des atomes X qui possèdent une coordination octaédrique qui conduirait à l'obtention d'une phase 1T constituée des éléments du groupe IV et V des TMD. D'après certains calculs de mode vibrationnel atomique faits dans une cellule rectangulaire unitaire de 1T des TMD du groupe VI, on a remarqué que la structure 1T à une symétrie hautement instable, cela déduit à une structure métallique avec une coordination octaédrique de type M-X. Par contre dans la cellule primitive dont la symétrie est inférieure, cela mène à une structure 1T déformé ou 1T' [63-65]. Le remplissage de la couche de l'orbital d peut déterminer la phase de matériau MoS_2 qu'il soit un métal (1T) ou bien un semi-conducteur (2H) possédant des propriétés chimiques et physiques différentes [66, 67]. D'après certains travaux de recherches, le plan de bord et le plan basal (0001) du MoS_2 métallique 1T montre qu'il est actif sur le plan catalytique tout en se basant sur les données théoriques, la méthode d'ingénierie de phase permettre d'obtenir le 2D de 1T- MoS_2 avec une bonne activité HER [68-70]. Cependant, le contrôle et la conception efficaces de la phase demeurent problématiques dans l'obtention des structures stables catalytique. Généralement, les 1T métastables changent de phase en 2H rapidement pendant la réaction catalytique, ce qui empêche leurs utilisations comme catalyseurs pour des applications pratiques efficaces [1]. Il a été rapporté que Rao et al. a pu faire une comparaison entre 2H- MoTe_2 et 1T'- MoTe_2 des activités électrocatalytique qui a permis de déduire que le 1T'- MoTe_2 peut-être

considéré comme un meilleur électrocatalyseur [71]. Qiet et al. a été synthétisé par la méthode d'exfoliation liquide des nanofeuillets de 1T'-MoTe₂ après des tests de performance, le matériau montre des activités électrocatalytique supérieures pour le HER [72]. Donglin Lu et al. a synthétisé des nanostructures de MoTe₂ sur un tissu de carbone par la voie de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), cela a permis d'avoir un contact électrique entre le collecteur de courant et les catalyseurs en améliorant la structure en réseau 3D des sites actifs du tissu de carbone. Ainsi le matériau préparé montre une bonne stabilité et une activité électrocatalytique, cela permet une utilisation pratique des matériaux TMD et de ces composés pour l'électrocatalyse de la réaction de l'évolution d'hydrogène (HER) [73]. Les dichalcogénures de métaux de transition (TMD) font partir des membres de matériaux 2D les plus couramment utilisés comparés à certains matériaux à cause de leurs propriétés catalytiques hors norme, comme une stabilité, une sélectivité rentable, une bonne activité, la possibilité de modifier leurs sites catalytiques actifs et aussi un rapport surface/volume extrêmement élevé [74]. Le MoTe₂ présente deux catégories de structures stables à la température ambiante qui sont, la phase hexagonale (2H) semi-conductrice et la phase monoclinique (1T) métallique [75]. L'énergie de formation permettant de passer de la phase 2H à 1T est d'environ (0,03 eV) pour le matériau MoTe₂ [31]. D'après certains chercheurs, parmi les chalcogènes cités précédemment, le tellure (Te) présente une bonne conductivité électronique par rapport à certains éléments du tableau périodique, raison pour laquelle le MoTe₂ est généralement utilisé dans des dispositifs comme les capteurs de (photo) gaz, (opto) électronique, et dans les cellules de photoélectrochimiques [76]. Le MoTe₂ possède un espacement entre les couches d'environ 0,7 nm plus grand que celui MoSe₂, du MoS₂ et du graphène ce qui pousse les chercheurs à utiliser le matériau MoTe₂ dans divers champs d'applications à savoir les supercondensateurs et les systèmes de stockage d'énergie tels que les batteries alcalines ioniques (Li et Na) [64, 77, 78]. En outre, le matériau MoTe₂ montre des perspectives motivants grâce à ses excellentes propriétés de transport, sa faible énergie libre de Gibbs pour l'adsorption, c'est la raison pour laquelle le MoTe₂ est utile dans le domaine d'application électrocatalytique, plus précisément pour la réaction d'évolution d'hydrogène (HER) [79, 80]. En outre il a été rapporté que plusieurs méthodes sont utilisées pour la fabrication de MoTe₂ nanostructure comme l'exfoliation mécanique et liquide [69, 72, 81, 82], la synthèse par micro-ondes [83], l'électrodéposition [65, 84, 85], la technique du flux [86], la pulvérisation cathodique [87], la réaction des éléments individuels sous traitement thermique [88, 89], la méthode d'épitaxie par faisceaux moléculaires (MBE) [90], la tellurisation de films de Mo ou bien d'oxyde de Mo [49, 64, 91] et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [1, 26, 31, 34, 36, 42, 44, 50, 51, 54, 92-96]. Les lacunes en Te observées jouent sur la performance électrocatalytique, ce qui a été démontré dans le récent travail, ainsi que le matériau MoTe₂ avec un ratio

stœchiométrique (Mo:Te de 1:2) montre une excellente performance que le matériau MoTe_2 sous-stœchiométrique, cela prouve que l'adsorption d'hydrogène se fait sur le site de tellure [97]. Toutes les méthodes ci-dessus évoquées ont permis de synthétiser le matériau MoTe_2 , toutes fois ces méthodes ont montré leurs limites. Ainsi les inconvénients de la méthode d'exfoliation liquide et mécanique sont dus à la petite taille des flocons, mais aussi la difficulté d'avoir une dimension uniforme. Il est rare d'avoir des nanofeuillets monocouches uniformes en utilisant certains surfactants puis la longue durée dans le cas de la méthode chimique humide. Quant à l'électrodéposition et la méthode de pulvérisation cathodique, leur inconvénient réside dans la non-conformité sur une grande surface de la taille d'épaisseur uniforme du matériau. Des solutions alternatives comme la gravure ou l'irradiation énergétique permettent d'accroître les bordures des sites actifs de MoTe_2 qui sont limitées avec l'oxydation de MoTe_2 . Par contre, les méthodes de dépôt en phase gazeuse comme le CVD montrent un intérêt majeur de croissance du matériau sur une grande surface, malheureusement leurs inconvénients sont dus à une épaisseur limitée et un manque d'homogénéité du matériau déposé et cela peut s'améliorer avec l'aide de la méthode d'épitaxie par faisceaux moléculaires (MBE). La synthèse de MoTe_2 par la méthode de dépôt en couche atomique (ALD) est une nouvelle méthode en phase vapeur qui permet d'avoir une épaisseur précise et la conformité du matériau. Cependant cette méthode ALD n'est pas la meilleure en termes de conformité de dépôt du matériau sur une grande surface. Étant donné que les TMD considérés comme des matériaux 2D, sont ces dernières années synthétisés par la méthode de ALD pour un nombre d'applications [59, 98]. Raul et al. ont synthétisé le MoTe_2 par la méthode ALD sur des couches TNT sous forme des nanofeuillets pour évaluer les propriétés photo et électrocatalytique pour les applications HER aussi pour la dégradation des colorants organiques [99]. La division électrochimique de l'eau est nécessaire pour la production de l'hydrogène, un vecteur d'énergie propre. Le défi majeur sur le fractionnement de l'eau est de trouver le catalyseur adéquat afin de faciliter l'évolution du H_2 , plus précisément la réaction d'évolution d'hydrogène (HER) [100]. De nos jours le platine (Pt) est l'un des matériaux qui sont utilisés comme un électrocatalyseur standard pour la réaction de HER, malheureusement l'utilisation d'un tel matériau (Pt) est limitée du fait de sa rareté et de son coût très élevé [101]. Yiqing et al. ont étudié l'activité de la réaction d'évolution d'hydrogène (HER) à partir des calculs de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) en tenant compte de limite de phase du matériau le MoTe_2 . Ainsi pour avoir une idée sur la stabilité structurale, ils ont proposé la phase $2\text{H}/1\text{T}'$. Donc ils ont trouvé différents sites d'adsorption telle que les sites Te ; Mo et des creux pour des configurations stables. Selon les calculs cela prouve des sites d'activités d'adsorption sur la phase MoTe_2 tandis que dans les creux des sites sont plus favorables pour l'activité de HER semblable à celle du Pt. À partir du modèle de Fermi-abondance (DF) on peut déterminer l'adsorption d'hydrogène à

partir des sites de Te, par contre en fonction de la densité d'état et de l'analyse de la distribution dans les sites de Mo et creux sont possible. L'activité de HER serait possible selon les structures électroniques et la géométrie locale d'adsorption d'hydrogène à la limite de phase du matériau [102]. Hagyeong et al. ont reporté les différents ditellurides métalliques à base des matériaux transition comme V, Mo et W. Par l'une des méthodes précédemment citées ci-dessus, ils ont pu synthétiser des monocristaux de TMTe_2 à savoir WTe_2 , MoTe_2 et VTe_2 aussi ont effectué différentes caractérisations comme la diffraction des rayons X, la microscopie optique et les mesures électrochimiques. À partir des résultats obtenus de la diffraction (XRD) différentes structures ont été observées orthorhombique, monoclinique et monoclinique pour les matériaux WTe_2 , MoTe_2 et VTe_2 respectivement. L'observation faite par la microscopie optique des différents ditellurides métalliques TMTe_2 montre une surface propre qui présente des sites actifs importants pour l'activité électrocatalytique dans leurs plans basaux. Les tests électrochimiques de ses trois matériaux TMTe_2 métalliques ont permis de prouver que le VTe_2 présente une bonne activité électrocatalytique (HER) dont la pente de Tafel et le potentiel de surcharge sont plus faibles, cela a permis de déduire que le matériau VTe_2 peut être un matériau prometteur pour la réaction d'évolution d'hydrogène [103]. P. karfa et al. ont synthétisé des phospho-chalcogénures de métaux de transition du groupe IV, dont le but d'avoir d'excellentes performances HER par la méthode hydrothermale afin d'obtenir des nanocomposés à base MoTe_2 . Pour cette nouvelle synthèse phospho-chalcogénures de métaux de transition, des éléments tels que le titane (Ti), le hafnium (Hf) et le zirconium (Zr) ont été utilisés pour la synthèse des nanocomposés $\text{TiP}_2\text{S}_6@\text{MoTe}_2$, $\text{HfP}_2\text{S}_6@\text{MoTe}_2$ et $\text{ZrP}_2\text{S}_6@\text{MoTe}_2$. Les morphologies entre ces nanocomposées peuvent contribuer à l'activité de HER. Ainsi le $\text{TiP}_2\text{S}_6@\text{MoTe}_2$ a une structure sous forme d'amande comme une autocouche, cela a permis d'avoir la réaction de HER sur l'échelle de pH de 0 à 14. Donc 0,5 M H_2SO_4 le matériau montre une bonne activité HER avec une faible pente de Tafel (53 mV/dec), un surpotentiel d'amorçage de 91 mV et une forte densité de courant de 157 mA/cm². Tandis que les autres matériaux $\text{HfP}_2\text{S}_6@\text{MoTe}_2$ et $\text{ZrP}_2\text{S}_6@\text{MoTe}_2$ n'ont pas une morphologie bien définie, ensuite ne sont pas de bons électrocatalyseur pour la réaction d'évolution d'hydrogène [104]. Seok et al. ont fabriqué un catalyseur hybride à base de Pt avec le MoTe_2 pour donner Pt/MoTe_2 . Le matériau MoTe_2 a une structure métallique déformée, qui a été recouverte d'atomes de Pt en faisant une activation électrochimique par le processus de réduction ultérieur. Le catalyseur hybride Pt/MoTe_2 montre une bonne activité HER possédant une densité de courant faible de 1,0 mA/cm² et une pente de Tafel de 22 mV/dec plus petits que celle de Pt. Donc ces résultats sont les meilleurs parmi beaucoup d'électrocatalyseurs à base de dichalcogénure de métaux de transition (TMD) [105]. Bea et al. ont fabriqué un matériau appelé mitrofanovite (Pt_3Te_4) comme des nanocristaux sur le MoTe_2 par la technique de dépôt

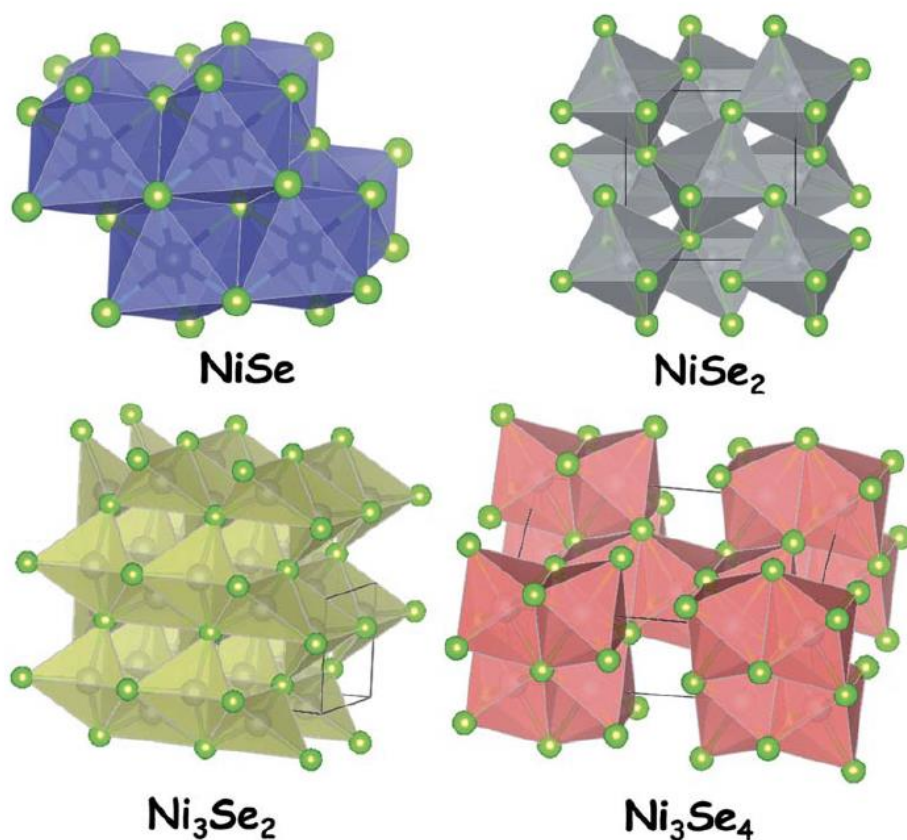
électrochimique. D'après les analyses comme la XDR et XPS effectuées des nanocristaux de Pt_3Te_4 montrent que les matériaux ont une structure orthorhombique constituée de deux monocouches de PtTe et de PtTe_2 . Ainsi les analyses électrochimiques montrent que le matériau Pt_3Te_4 a une bonne activité HER avec une grande densité de courant jusqu'à 7000 mA/cm^2 . La courbe de polarisation montre que le matériau a un surpotentiel de $39,6 \text{ mV}$ et les calculs de la pente de Tafel sont de $32,7 \text{ mV/dec}$ [106]. De plus MoSe_2 est parmi les dichalcogénures de métaux de transition (TMD) utilisés dans de nombreux domaines d'applications tels que le stockage d'énergie ; les catalyseurs ; les photoélectroniques ; les biomédicales et les capteurs biologiques. Le MoSe_2 présente les mêmes caractéristiques que le MoS_2 aussi grandement utilisé dans diverses applications par les chercheurs. La seule différence c'est au niveau de conductivité électrique, le MoSe_2 a une conductivité électrique plus grande que celle de MoS et cela serait dû au sélénium Se de naturellement métallique ($1 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ pour le sélénium contre $5 \times 10^{-28} \text{ S m}^{-1}$ pour le soufre) [107, 108]. La conductivité électrique d'un matériau est plus importante dans les applications électrochimiques ainsi que la conductivité ionique. Le MoSe_2 a été utilisé dans des cellules solaires photoélectrochimique (PEC) pour faire des mesures électrochimiques, le matériau MoSe_2 montre des performances exceptionnelles que les autres matériaux TMD [109, 110]. La structure des TMD précédemment évoquée, le cas de MoSe_2 présente une structure semblable à celle de graphite avec un réseau bidimensionnel et grâce à l'interaction de Van der Waals, ses couches individuelles sont empilées les unes sur les autres. Dépendamment du domaine d'application, le MoSe_2 doit subir certaines modifications par l'ingénierie, des déformations des défauts pour répondre aux normes d'utilisation. Présentant les mêmes similitudes que le MoS_2 , le MoSe_2 peut avoir des phases comme 2H trigonal prismatique ou 1T octaédrique. Thermodynamiquement, la phase métallique de MoSe_2 est plus stable que celle de MoS_2 et WSe_2 a été rapporté par Pumera et al [111]. Ci-dessous une liste montrant les différentes synthèses de MoSe_2 puis leurs différentes morphologies [107].

Reference	Method	Mo precursor	Se precursor	Reagents	Temperature (°C)	Morphology
[112]	CVD	MoO ₃	Se		750	Single-layer
[113]	CVD	MoO ₃	Se		750	Crystalline monolayer
[114]	CVD	MoO ₃	Se		800	Highly crystalline
[115]	CVD	MoO ₃	Se		820	Large-area, highly crystalline
[116]	CVD	MoO ₃	Se		350	MoSe ₂ yolk-shell microspheres
[117]	CVD	MoS ₂ :C	Se		900	Mo(Se _{0.85} S _{0.15}) ₂ hierarchical nanotubes
[118]	MOCVD	MoO ₃	Se		750	Single crystal
[119]	PECVD	MoCl ₅	Se		950	Perpendicularly oriented MoSe ₂ /graphene nanosheets
[120]	Microwave-induced-plasma	Mo	Se			Crystalline plates
[121]	Pyrolysis	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	Se	N ₂ H ₄	200	Nanoplates
[122]	Spray pyrolysis	(NH ₄) ₂ MoO ₄	H ₂ Se		700	Fullerene-like MoSe nanoparticles-embedded CNT balls
[123]	Colloidal	MoCl ₅	SeO ₂	1-Octylamine	200	Nanospheres
[124]	Chemical	(NH ₄) ₂ MoO ₄	Se	N ₂ H ₄	60	Hexagonal nanosized thin film
[125]	Chemical	MoCl ₅	Se		120	Nanosheets
[126]	Chemical/electrochemical	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	Na ₂ Se			Macroporous film
[127]	Hydrothermal	MoO ₃	Se	N ₂ H ₄ + NH ₄ F	220	Nanosheets on carbon fiber cloth
[128]	Hydrothermal	Na ₂ MoO ₄	Se	NaBH ₄		1T@2H-MoSe ₂ nanosheets
[129]	Hydrothermal	Na ₂ MoO ₄	Se/C	N ₂ H ₄	200	Coaxial-cable MoSe ₂ /C
[130]	Hydrothermal	Na ₂ MoO ₄	Se	N ₂ H ₄	180	MoSe ₂ – acetylene black supported on Ni foam
[131]	Hydrothermal	Na ₂ MoO ₄	Se	N ₂ H ₄	180	CNT@MoSe ₂
[132]	Hydrothermal	Na ₂ MoO ₄	Se	N ₂ H ₄	180	Flower-like nanostructures
[133]	Hydrothermal	Na ₂ MoO ₄	Se	N ₂ H ₄	180	Nanosheets on Ni-foam

[134]	Hydrothermal	Na_2MoO_4	Se	N_2H_4	180	MoSe ₂ /graphene
[135]	Hydrothermal	Na_2MoO_4	Se	N_2H_4	180	SnO ₂ @MoSe ₂ nanostructure
[136]	Hydrothermal	Na_2MoO_4	Se	N_2H_4	200	MoSe ₂ @C/TiO ₂ heterostructures
[137]	Hydrothermal	Na_2MoO_4	Se	N_2H_4	200	3D MoSe ₂ / graphene foam
[138]	Hydrothermal	Na_2MoO_4	Se	N_2H_4	200	MoSe ₂ @hollow carbon nanofibers
[139]	Hydrothermal	Na_2MoO_4	Se	N_2H_4	200	Nanosheets anchored on multi-walled carbon nanotubes
[140]	Hydrothermal	Na_2MoO_4	Se	N_2H_4	220	Sheet-like MoSe ₂ /C composite
[141]	Hydrothermal	Na_2MoO_4	Se	N_2H_4	220	Nanorods
[142]	Hydrothermal	Na_2MoO_4	Se	N_2H_4 + ionic liquid	240	Few-layered MoSe ₂ /graphene
[143]	Hydrothermal	Na_2MoO_4	Se	N_2H_4	200	3D hierarchical flower-like microspheres
[144]	Hydrothermal	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	Se		180	Nanosheets grown on carbon cloth
[145]	Hydrothermal	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	Se		180	3D MoSe ₂ nanoflowers
[146]	Hydrothermal	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	SeO ₂	Ethanediamine	200	MoSe ₂ /CoSe ₂ composite
[147]	Hydrothermal	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	Se	N_2H_4 + CTAB	200	MoSe ₂ /LrGO heterostructures
[148]	Hydrothermal	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	NCSCH ₂ COONa		210	Hierarchical microspheres
[149]	Hydrothermal	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	Se		240	KIT-6 mesoporous
[150]	Hydrothermal	$\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}$	Na_2SeO_3	Diethylene triamine	250	Fullerene-structured MoSe ₂ hollow spheres anchored on high nitrogen-doped graphene

À part les dichalcogénures de métaux de transition, nous avons aussi développé des électrocatalyseurs à base de dichalcogénure de nickel dans un but précis de la production électrochimique d'hydrogène en milieu acide. Les chalcogénures de nickel composés de sulfures, sélénures et de tellures dont la formule est NiS_2 ; NiSe_2 et NiTe_2 . Parmi ces matériaux nous avons utilisé NiSe_2 et NiTe_2 pour notre projet de recherche toujours dans l'optique de produire l'hydrogène par le fractionnement électrochimique de l'eau. Pour ces électrocatalyseurs à base de chalcogénures de nickel, il est très important de connaître les propriétés physiques et chimiques de ces matériaux. Les sélénures de nickel considéré comme l'un des chalcogénures de nickel qui sont largement étudiés pour la séparation électrocatalytique de l'eau. Il n'a pas de stœchiométrie c'est pour cela qu'on peut les trouver sous 4 formes différentes. Ainsi la figure 1.3 montre les structures cristallines de NiSe , NiSe_2 (type pyrite), Ni_3Se_2 et Ni_3Se_4 .

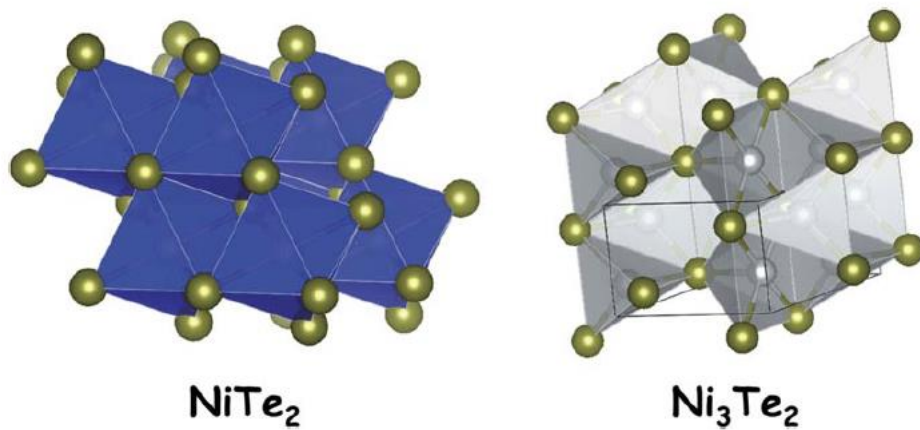
Figure 1.3 les structures cristallines de NiSe , NiSe_2 (type pyrite), Ni_3Se_2 et Ni_3Se_4 [151].



Contrairement les tellures de nickel sont moins étudiés dans le domaine de la séparation électrocatalytique de l'eau par rapport aux autres chalcogénures de nickel. Les tellures de nickel

présentent des avantages plus que les autres chalcogénures de nickel, car ils possèdent un anion relativement plus métallique dans leur structure cristalline, favorisant une conductivité électronique supplémentaire au matériau en vrac. Les tellurures de nickel de nature non stœchiométrique peuvent se montrer sous trois différentes formes à savoir NiTe, NiTe₂ et Ni₃Te₂. Ci-dessous nous avons la figure 1.4 montrant les structures cristallines du NiTe₂ et du Ni₃Te₂.

Figure 1.4 Les structures cristallines du NiTe₂ et du Ni₃Te₂ [151].



CHAPITRE 1

Synthèse hydrothermale de l'électrocatalyseur MoTe_2 des phases 2H et 1T pour la réaction d'évolution de l'hydrogène

L'utilisation de la méthode électrochimique pour la production d'hydrogène est un vecteur essentiel pour l'obtention de l'énergie verte. Les dichalcogénures de métaux de transition (TMD) considérés comme des catalyseurs promoteurs pour la réaction de dégagement d'hydrogène (HER). Le MoTe_2 fait partie de la famille des dichalcogénures de métaux de transition (TMD). Dans ce travail nous mettons en évidence deux structures différentes issues de recuit à $750\text{ }^\circ\text{C}$ et à $900\text{ }^\circ\text{C}$ dans le matériau MoTe_2 . Nous avons effectué différentes caractérisations de deux matériaux. Ainsi les tests de performance électrochimiques pour les deux électrocatalyseurs nous montrent des résultats probants. L'onset potentiel de 2H- MoTe_2 et de MoTe_2 recuit à $900\text{ }^\circ\text{C}$ par rapport à la densité du courant est respectivement 346 mV et 279 mV . À une densité du courant à $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ les potentiels de 2H- MoTe_2 et de MoTe_2 recuit à $900\text{ }^\circ\text{C}$ sont respectivement de 561 mV et de 368 mV . Toute fois les plus mesurés sont effectuées selon une électrode réversible à hydrogène (RHE).

1.1 Introduction

Les dichalcogénures de métaux de transition (TMD) sont des matériaux qui peuvent être utilisés dans plusieurs domaines d'applications telles que le dégagement de l'hydrogène (comme électrocatalyses) ; des

Figure 1.1 Différentes phases 1T ; 1T' et 2H du matériau TMD [1].

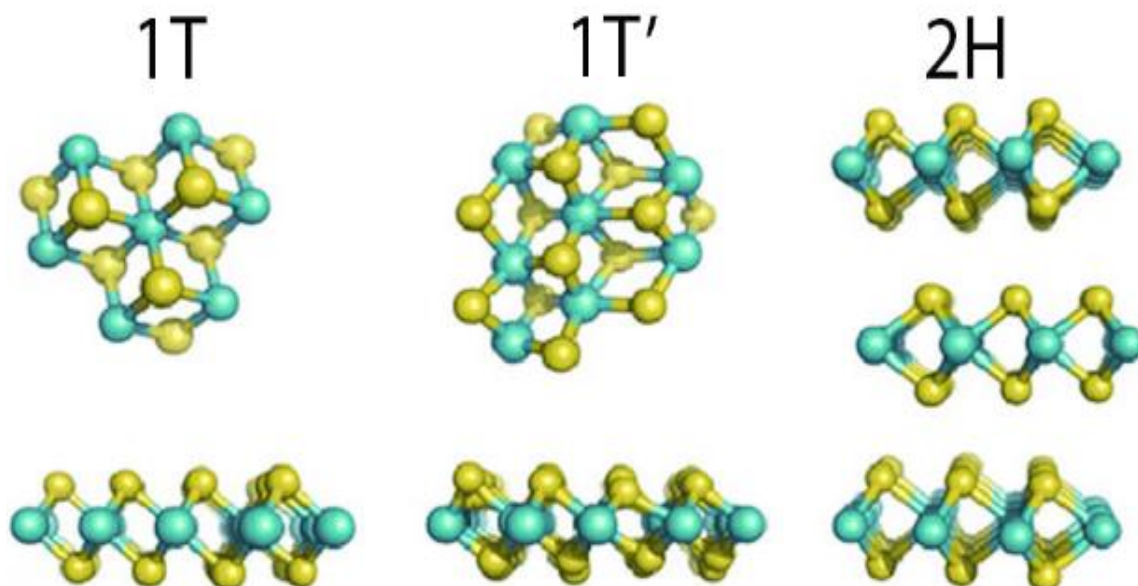


Figure 1.2 Dichalcogénure de métaux de transition.

$$MX_2$$

M = Transition Metal

X = Chalcogen

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

dispositifs en optoélectronique et en microélectronique [152, 153]. Le TMD peut adopter différentes phases le 2H, le 1T et le 1T' (voir figure 1.1). Le TMD a une phase 2H est un semi-conducteur (2H) largement étudié, la phase 1T a un comportement métallique et la phase déformée 1T' est un TMD semi-métallique. Les différentes phases du $MoTe_2$ suscitent une source d'intérêt pour plusieurs champs d'applications. En plus, le $MoTe_2$ a une bande de conduction élevée que le MoS_2 , le $MoSe_2$ et le WSe_2 [154] ce qui pourrait lui conférer une activité de dégagement de l'hydrogène élevé. La préparation de $MoTe_2$ par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [36, 155] et la tellurisation de MoO_2 [34] donnent généralement une structure atomique avec une phase 2 H. Plusieurs méthodes d'exfoliation avaient été utilisées pour l'obtention des monocouches des TMD ayant une structure 1T [69, 156]. En revanche, certaines méthodes d'exfoliation avaient donné la phase 2 H [157, 158]. Le passage de 2H à 1T de $MoTe_2$ a été réalisé par une application difficile, néanmoins cela a été possible grâce à un contrôle de l'homogénéité du matériau à partir de l'échantillon [35]. Les TMD sont très utilisés dans le domaine de la photochimie en raison de leur faible interaction (de type Van der Waals) entre leurs couches atomiques [159]. Certaines propriétés spécifiques comme la stabilité mécanique ; une abondance d'atomes de surfaces à faible coordination et une grande surface spécifique leur donnent un potentiel comme catalyseurs [160, 161]. En tant que membre actif de la famille des TMD le molybdène ditellure ($MoTe_2$) a une structure en couche alternativement empilée (Te-Mo-Te) [162]. À température ambiante le 2H- $MoTe_2$ bidimensionnelle (2D)

montre une grande mobilité électronique théorique ($> 200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et une petite bande interdite directe de 0,9-1,1 eV [82, 91]. Cette dernière indique que le 2H-MoTe₂ en forme 2D est favorable à l'absorption de la lumière visible et du proche infrarouge qui couvre environ 95% du spectre de la lumière solaire [163].

1.2 Objectifs

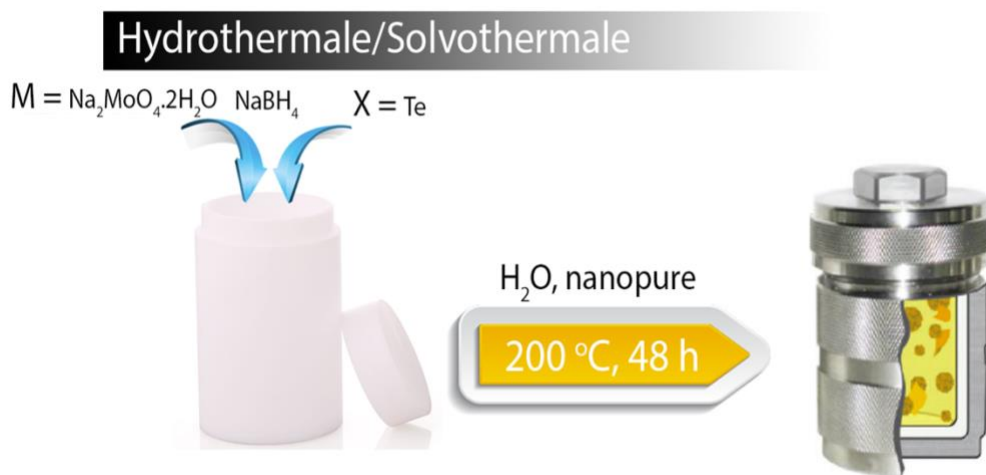
Compte tenu de ses performances avérées, on a choisi pour ce travail de recherche la synthèse de 2H et 1T-MoTe₂. Considéré comme un nouveau matériau en couche bidirectionnelles (2D), le MoTe₂ à beaucoup de caractéristiques extraordinaires. Le 2H-MoTe₂ quant à lui possède une seule couche, représentant un semi-conducteur avec une bande interdite directe de 1,1 eV. Comme un film de plusieurs couches de 2H-MoTe₂ peut posséder une bande interdite indirecte de 1,0 eV [28]. Donc le MoTe₂ possède une bonne qualité selon ses différentes phases, puis la différence d'énergies est moindre [164]. Le but de cette synthèse est d'obtenir une électrode à base de MoTe₂ pour l'électrocatalyse de l'eau en vue de faire le dégagement de l'hydrogène (HER). Cela est rendu possible dans un premier temps par un processus simple d'hydrothermal suivi par recuit à 750 °C en présence d'argon et l'hydrogène pour obtenir le 2H-MoTe₂, par la suite pour passer la phase 2H-1T nous avons procédé à un deuxième recuit à 900 °C dans les mêmes conditions que le précédent recuit afin d'obtenir un matériau MoTe₂ avec une phase 1T. Les produits résultants ont été caractérisés par plusieurs techniques à savoir la diffraction de rayon-X (XRD), la spectroscopie Raman, la spectroscopie de rayon-X à dispersion d'énergie (EDX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie photoélectronique X (XPS) et des analyses électrochimiques comme la voltammétrie à balayage linéaire (LSV), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la voltammétrie cyclique (CV) afin de savoir la conductivité et la stabilité électrocatalytique du matériau.

1.3 Methodologie

La synthèse chimique humide des nanomatériaux incluant les TMD peut être réalisée via la méthode hydrothermale, la méthode solvothermale et la méthode colloïdale. Les réactions chimiques dans la synthèse hydrothermale sont effectuées dans une solution aqueuse au-dessus du point d'ébullition de l'eau, tandis que le milieu réactionnel de la synthèse solvothermale est une solution non aqueuse, généralement un solvant organique à point d'ébullition élevé. Les deux méthodes de synthèse hydrothermale et solvothermale, sont très similaires les unes des autres par rapport aux précurseurs et impliquent des réactions chimiques qui sont effectuées dans un récipient à haute pression scellé, appelé

communément un autoclave (Fig 1.3). Dans la méthode Hydro/Solvothermale, les précurseurs de métal de transition (M) et de chalcogène (X) sont d'abord dissous dans un solvant approprié, généralement à l'aide d'agitation ou de sonication vigoureuse, puis la solution est transférée sur un autoclave en acier inoxydable doublé de téflon et pour laisser réagir sous une température d'environ 200 °C pendant plusieurs heures (Fig 1.3). Comme il a été mentionné ci-dessus, la synthèse solvothermale est généralement effectuée dans des solvants organiques à point d'ébullition élevé, tels que le DMF, la pyridine et l'octylamine. La chimie humide par l'autoclave permet l'obtention de plusieurs sortes des nanomatériaux sous forme de nanofeuilles, des microboîtes, des hétérostructures planaires, des coquilles sans noyau et des nanocomposés.

Figure 1.3 Synthèse de MoTe₂ Autoclave [165].



1.4 Résultats et discussion

1.4.1 Synthèse de MoTe₂

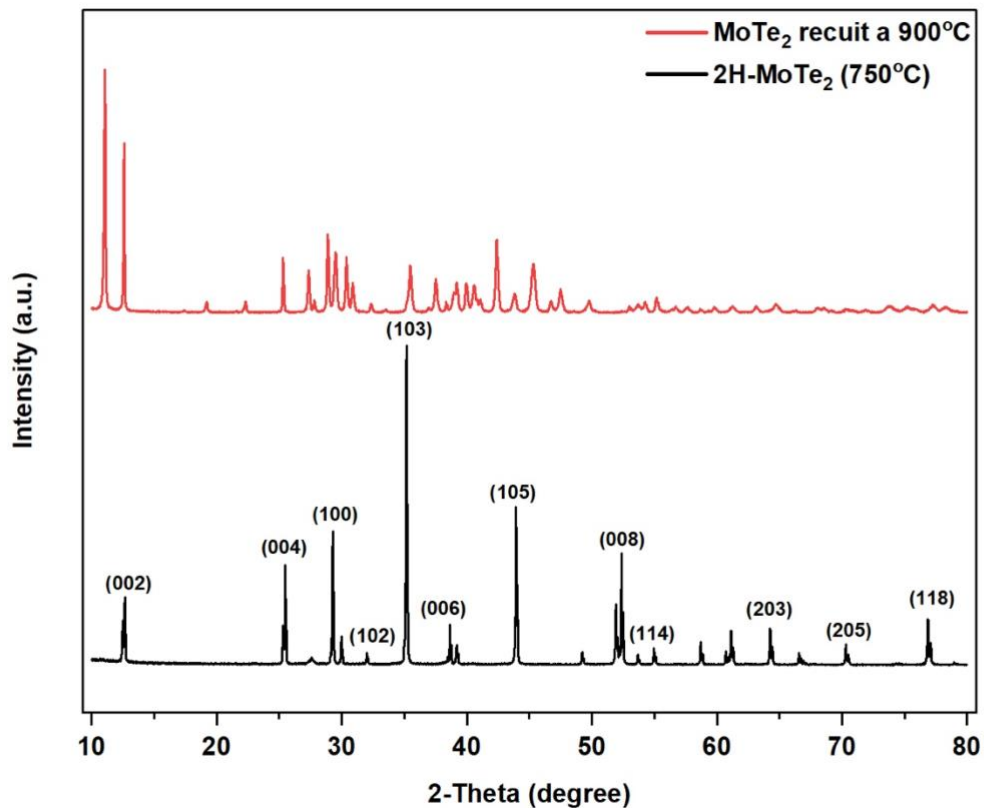
On a réalisé la synthèse de 2H-MoTe₂ en mélangeant dans 80 ml d'eau nano-pure à la température ambiante 1,4517 g (6 mM) de sodium du molybdate dihydraté ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 1,5312 g (12 mM) de poudre de tellure métallique (Te) et 0,34 g (9 mM) de borohydrure de sodium (NaBH_4). Après agitation pendant 30 minutes, le mélange a ensuite subi une sonication d'au moins 1 heure, suivi d'un transfert vers l'autoclave. Le tout ensuite porté dans un four à 200 °C pendant 48 heures. Les différents produits collectés ont été lavés avec un excès d'eau nano-pure et d'éthanol puis séchés pendant une nuit à 80 °C. La poudre noire obtenue est analysée par XRD et Raman. Dans le cas d'un excès de tellure, nous faisons un recuit à 750 °C dans une fournaise tubulaire en présence du dihydrogène et d'argon avec un débit sccm:

2/20 pendant 2 heures. Le produit obtenu est enfin prêt pour aller vers les autres étapes qui sont la caractérisation et la réalisation des tests d'électrocatalyse de l'eau.

1.4.2 Caractérisations des produits

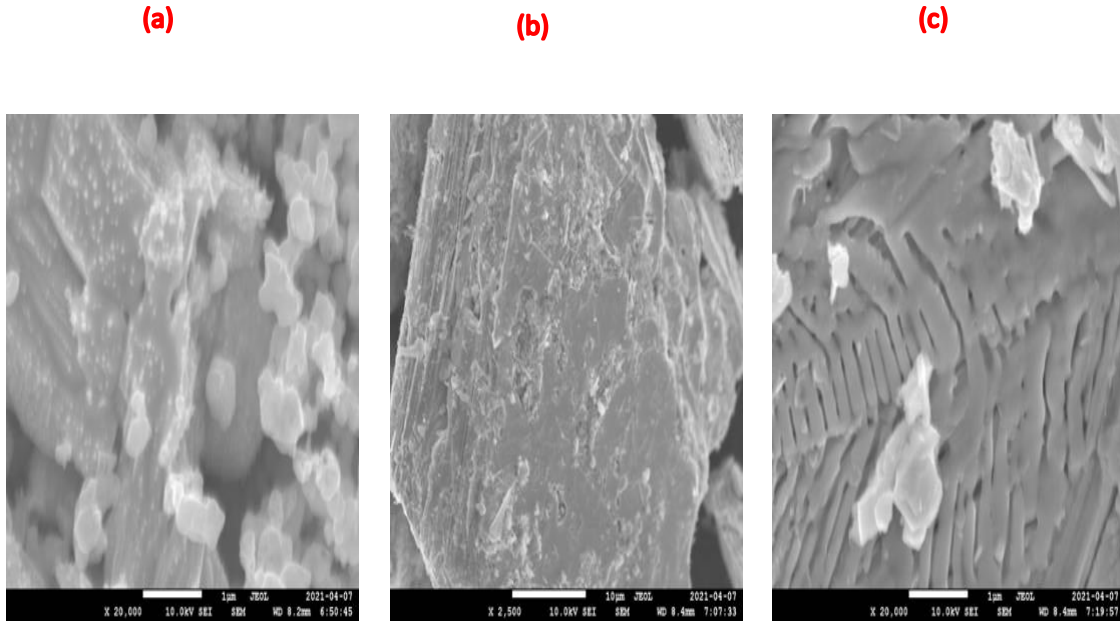
La caractérisation du matériau a été effectuée par la diffraction à rayon-X (XRD) en utilisant un diffractomètre (BRUKER D8 Advance) avec Cu-K α à la température ambiante dont le but est de déterminer la structure cristallographique et la pureté des phases du matériau. Pour le microscope électronique à balayage (MEB), une partie des analyses est effectuée au laboratoire CM2 à la polytechnique. Les spectres Raman des films ont été fait avec Renishaw inVia par le Microscope Raman avec un laser à 532 nm comme longueur d'onde.

Figure 1.4 Diffraction de rayon-X de MoTe₂



Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées dans un système à trois électrodes (une électrode

Figure 1.5 Morphologie de SEM de MoTe_2 sous différentes formes, a) MoTe_2 ; b) 2H-MoTe_2 et c) MoTe_2 recuit à 900°C .



de travail (carbone vitreux 3 mm), une contre-électrode (le graphite) et une électrode de référence (chlorure d'argent 3M Ag/AgCl). Les analyses électrochimiques ont été effectuées à température de la pièce par l'appareil Autolab PGSTAT302F (Metrohm Instrument, États-Unis) avec le logiciel NOVA. Une caractérisation par XRD de la poudre synthétisée montre l'obtention d'une phase 2 H (voir la Fig 1.4). Le spectre du matériau 2H-MoTe_2 en noir montre des pics de diffractions 2 θ $12,65^\circ$; $25,47^\circ$; $29,28^\circ$; $29,99^\circ$; $32,02^\circ$; $35,16^\circ$; $38,62^\circ$; $39,20^\circ$; $43,92^\circ$; $49,20^\circ$; $51,93^\circ$; $52,33^\circ$; $53,68^\circ$; $54,94^\circ$; $58,71^\circ$; $60,74^\circ$ correspondent à (002); (004); (100); (101); (102); (103); (006); (104); (105); (106); (110); (008); (112); (107); (114); (200) au plan du réseau de 2H-MoTe_2 respectivement qui est en accord avec les données standard (JCPDS No. 73-1650) [166] révélant ainsi la cristallinité et la phase du matériau synthétisé. Quant au spectre en rouge obtenu suite à un recuit du matériau à 900°C puisque l'objectif est d'obtenir la phase 1T-MoTe_2 . Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage (MEB) de MoTe_2 sous différentes formes sont illustrées dans la figure 1.5. Ainsi la figure 1.5 (a) montre que la morphologie de la poudre obtenue est sous forme de nanofeuillets. Par contre, la figure 1.5(b) indique une morphologie différente sous forme des couches empilées très compactes les unes sur les autres, cela s'explique par la cristallinité de matériau. La figure 1.5(c), elle montre une morphologie sous forme de couches empilées

compactes, mais avec une structure un peu ouverte avec plus de bordures. Ces bordures peuvent être des sites actifs pour l'activité électrocatalytique pour la réaction de dégagement de l'hydrogène HER. Les résultats obtenus de la spectroscopie Raman à la figure 1.6 avec une excitation de laser de 532 nm, montrent qu'il y a la présence des pics à $\sim 109 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 128 \text{ cm}^{-1}$ et à $\sim 238 \text{ cm}^{-1}$ qui correspondent à deux modes vibrationnelles A_g^2 , A_g^3 et E_{2g}^1 respectivement de la phase 2H-MoTe₂ [167], et après le recuit à 900 °C le spectre Raman montre la présence des pics à $\sim 109 \text{ cm}^{-1}$; 128 cm^{-1} ; 162 cm^{-1} et 259 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes de vibrations A_g^2 ; A_g^3 ; A_g^4 et A_g^5 de la phase 1T-MoTe₂ [168]. D'après les résultats obtenus par la spectroscopie Raman, on pourrait conclure que le passage de la phase 2H à la phase 1T de MoTe₂ avec recuit à 900 °C a été effectuée avec succès.

Figure 1.6 Spectres de Raman à 750 °C et 900 °C de MoTe₂.

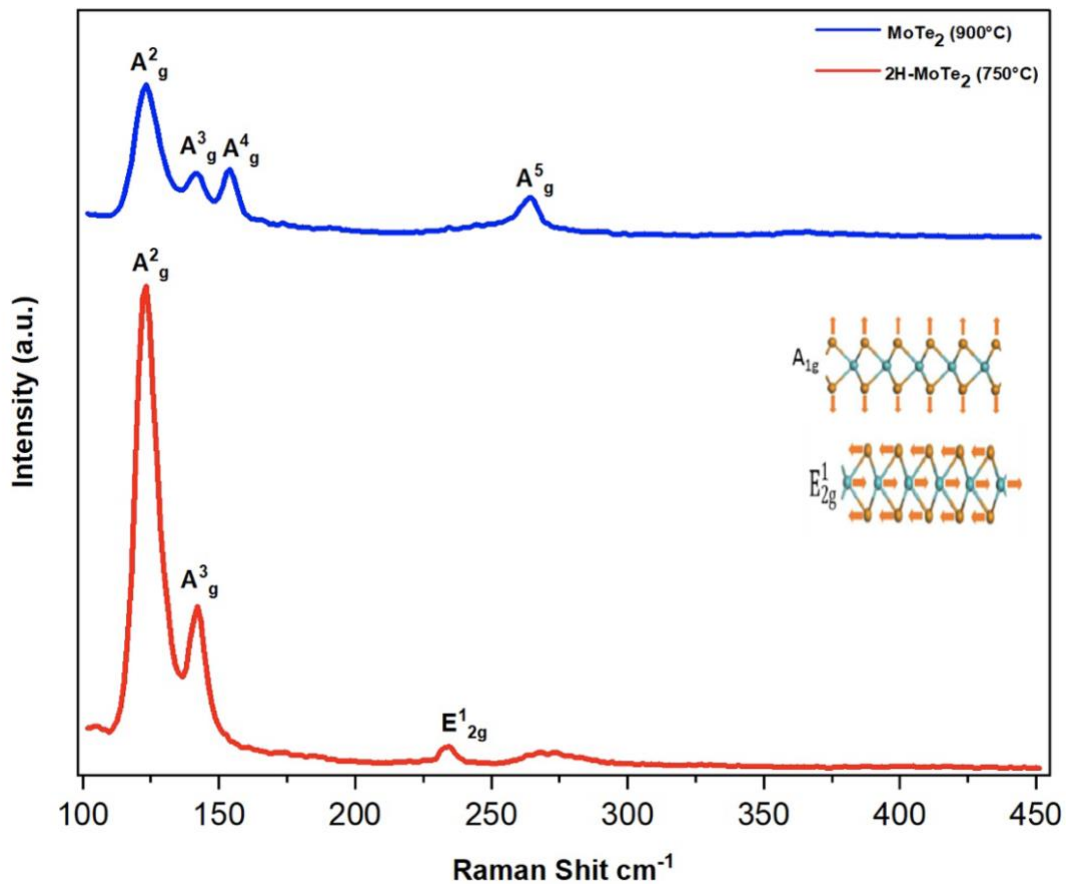
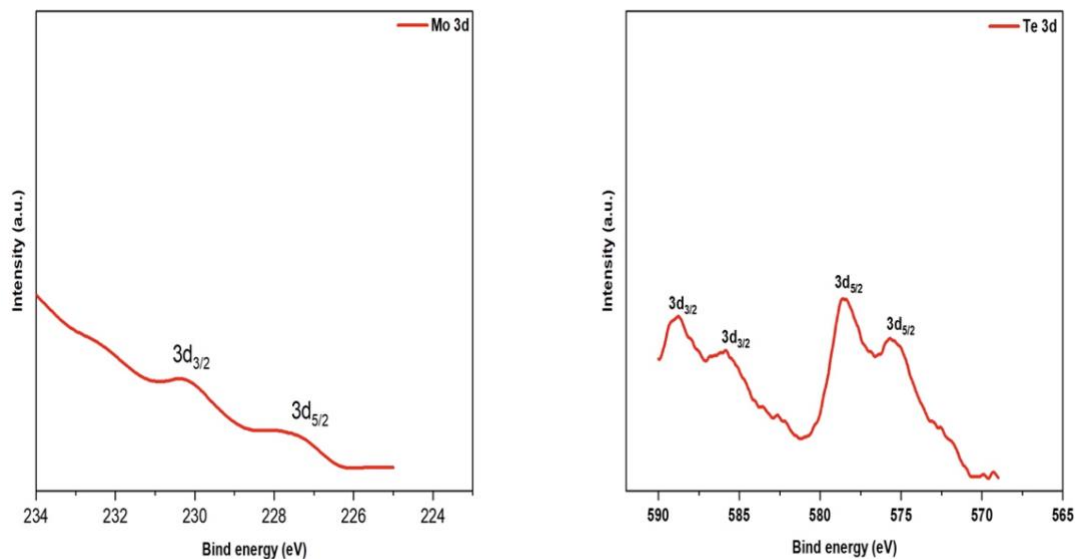


Figure 1.7 XPS de MoTe₂

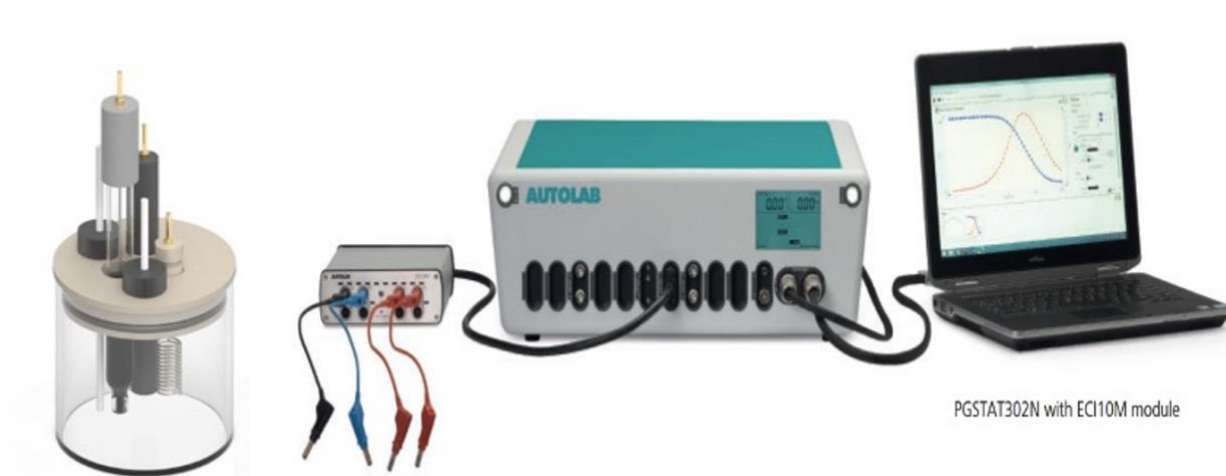


La figure 1.7 montre le spectre de survol XPS issu du composé MoTe₂. Le spectre de survol indique clairement la présence des éléments Mo, Te, C et O dans le produit obtenu. La faible quantité d'oxygène observé est due à l'oxygène absorbé de l'air durant la manipulation et le transport des échantillons. Le pic C1s situé à 284,6 eV résulte principalement de la patte conductrice à base de carbone utilisée pour fixer notre composé. Les spectres XPS Mo 3d présentent les énergies de liaison à 232,1 eV et 228 eV appartiennent respectivement à Mo 3d_{3/2} et 3d_{5/2}, ce qui confirme l'état chimique élémentaire du Mo est principalement l'état d'oxydation Mo⁴⁺ dans la phase hexagonale 2H de MoTe₂. Ensuite, les 4 pics situés à 575 ; 578.5 ; 586.5 et 589 eV sont pour 3d_{5/2} ; 3d_{5/2} ; 3d_{3/2} et 3d_{3/2} respectivement.

1.4.3 Performance électrocatalytique pour HER

1.4.3.1 Mesure électrochimique

Figure 1.8 Potentiostat/Galvanostat autolab et cellule à trois électrodes.



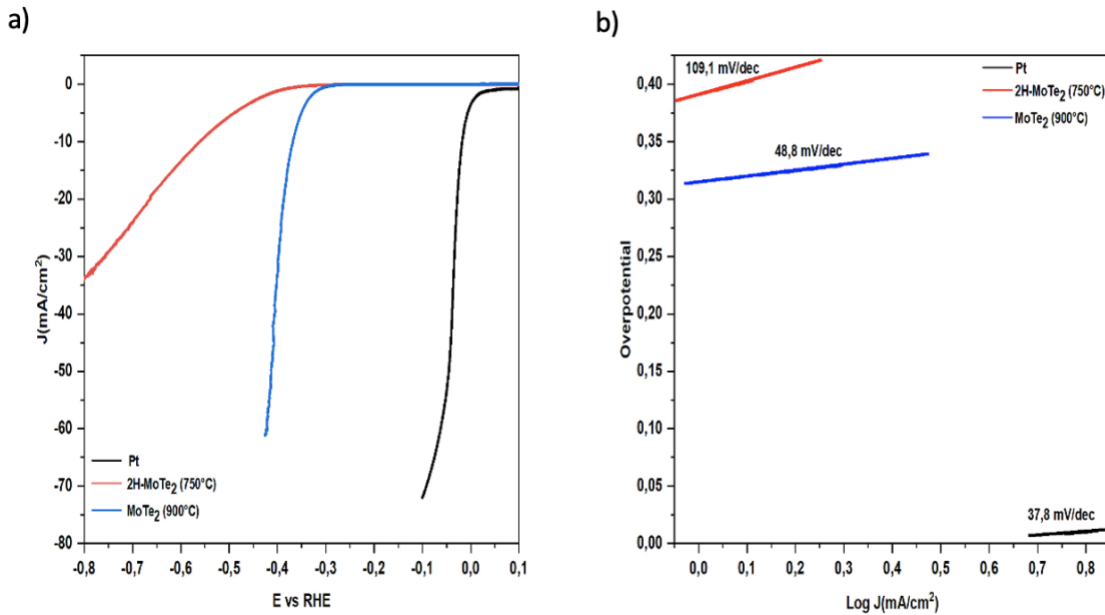
Les tests électrochimiques ont été réalisés à l'aide Potentiostat/Galvanostat de marque autolab PGSTAT302F (Metrohm Instrument, États-Unis) qui est connecté à une cellule à trois électrodes. La cellule contient une électrode de travail (carbone vitreux 3,0 mm), une électrode de référence (Ag /AgCl) et une électrode auxiliaire (graphite). Cette configuration de cellule électrochimique a été utilisée pour toutes les mesures présentées dans ce rapport. Avant de commencer les mesures, nous avons préparé un mélange de 11,9 mg de catalyseur, 80 μL de Nafion (Sigma Aldrich, 5% en poids) et 0,5 mL de solution eau-éthanol avec un ratio 3:1 qui a été mis dans un bain ultrasonique pendant 1h pour avoir une solution homogène. Ensuite 15 μL de la suspension contenant 307,7 μg d'électrocatalyseur a été déposé sur la surface de l'électrode de travail pour être séché à la température de la pièce.

La voltamétrie à balayage linéaire (LSV) a été fait dans 0,5 M H_2SO_4 de la solution avec une vitesse de balayage de 5 mV.s^{-1} sous azote saturé. Les potentiels appliqués ont été calibrés par rapport à une électrode d'hydrogène réversible (RHE). Le potentiel appliqué pour effectuer le balayage de LSV est de (-0,9 à 0,1 V) pour la HER. Les performances des catalyseurs sont relevées en effectuant des mesures de voltamétrie cycliques (CV) avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est quant à elle effectuée à une fréquence de 100 KHz à 100 mHz avec un surpotentiel de 570 mV.

1.4.3.2 Interprétations des résultats

Les activités électrocatalytiques de MoTe_2 ont été étudiées grâce au carbone vitreux comme électrode de travail, en faisant des tests cycliques de voltamétrie (CV) et des tests de voltamétrie à balayage linéaire (LSV) avec l'électrolyte (0,5 M H_2SO_4) saturé de N_2 à la température de la pièce. Il faut signaler que ces tests ont été réalisés en utilisant une cellule à trois électrodes

Figure 1.9 a) Courbe de polarisation de MoTe_2 à 750 °C et 900 °C. b) Pente de Tafel de MoTe_2 à 750 °C et 900 °C.



La fig 1.9(a) ci-dessus illustre les courbes de polarisation de la densité de courant (J) par rapport au potentiel des catalyseurs 2H-MoTe₂, MoTe₂ (recuit à 900 °C) et Pt. Toutes les mesures sont effectuées par rapport à une électrode réversible à hydrogène (RHE), ceci nous donne une estimation du surpotentiel (voir tableau 1) de chaque électrocatalyseur pour une densité de courant de -10 mA/cm². L'activité de la HER des électrocatalyseurs est évaluée par l'étude des pentes Tafel. Les tracés de Tafel (figure 1.9(b)) sont dérivés de la courbe de polarisation. La partie linéaire du graphique de Tafel est intégrée à l'équation de Tafel:

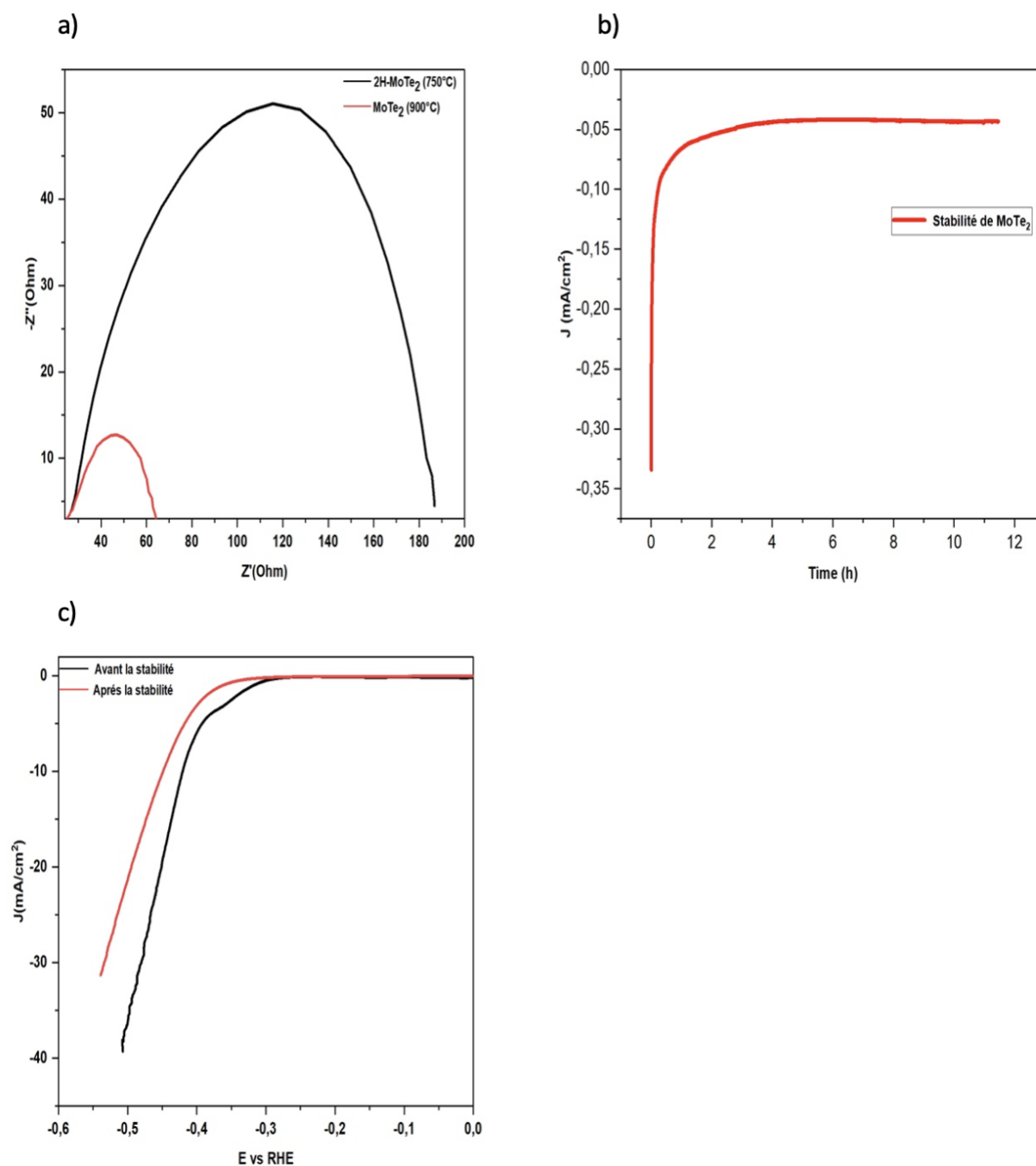
$$\eta = b \log j + a$$

Où η est le surpotentiel, j la densité de courant et b la pente de Tafel. La pente de Tafel montre l'étape déterminante de la vitesse dans tout le processus HER. Cela veut dire avoir une petite pente de Tafel est meilleure parce qu'il y aura plus de production d'hydrogène en appliquant une surtension croissante. Avec une pente de Tafel de 48,8 mV, l'électrode de MoTe₂ suit un mécanisme de réaction Volmer-Heyrovsky ($H_{ads} + H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2$) ou un mécanisme de Volmer-Tafel ($H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2$). Dans le procédé HER de MoTe₂, H⁺ a tout d'abord été adsorbé à la surface de l'électrode, suivi de la migration des espèces H*_{ads} instables adsorbées et diffusent vers une énergie potentielle plus stable, ensuite la génération d'hydrogène par désorption électrochimique. En outre, la migration des espèces H*_{ads} adsorbées est l'étape limitante du processus HER global, ce qui donne une pente de Tafel de 48,8 mV pour le MoTe₂ recuit à 900 °C. En plus, l'électrode MoTe₂ suit le processus de Volmer-Heyrovsky ou le processus Volmer-Tafel, avec la réaction Volmer ce qui est l'étape de détermination de vitesse. Tandis que l'électrode de Pt actif suit le processus réactionnel Volmer-Tafel et la recombinaison chimique de H_{ads} est l'étape déterminante de la vitesse. La spectroscopie d'impédance (figures 1.10(a)) a montré que les films de MoTe₂ contribuaient de manière significative à la résistance en série, en plus des résistances du substrat et de la solution. Par conséquent, cela peut contribuer aux tendances observées dans la fréquence de rotation. Le degré élevé de résistance du MoTe₂ en vrac n'est pas surprenant, étant donné que le MoTe₂ possède des propriétés de transport de charge semi-conductrices et anisotropes. Cependant, la résistance au transfert de charge du 2H-MoTe₂ est beaucoup plus faible. Le matériau présente une résistance au transfert de charge d'environ 40 Ω (MoTe₂ recuit à 900 °C), 160 Ω (2H-MoTe₂). Ces résultats suggèrent que la conductivité du MoTe₂ est beaucoup plus élevée que celle du 2H-MoTe₂. Dans ce sens nous avons un processus de transfert d'électrons beaucoup plus rapide lors de la réaction électrochimique. En plus de l'activité catalytique, la stabilité à long terme du catalyseur est également des critères importants à prendre en compte pour les applications pratiques. Nous avons testé la stabilité du MoTe₂ recuit à 900 °C électrocatalyseur à un surpotentiels de 600 mV pendant 12h à 0,5 M H₂SO₄.

Tableau 1 Performance catalytique de MoTe₂.

Catalyseurs	Onset potential(E vs RHE)	η (mV) at J=10 mA/cm ²	Pente de Tafel (mV/dec)	BET (m ² /g)
Pt	0	10	37,8	-
2H-MoTe ₂	318	560	109,1	-
MoTe ₂ à 900 °C	283	368	48,8	-

Figure 1.10 a) le spot Nyquist des différents matériaux ; b) Test de stabilité de MoTe₂ 900 °C ; c) LSV avant et après la stabilité de MoTe₂ 900 °C.



Comme le montre la figure 1.10(b), l'électrode de MoTe₂ recuite à 900 °C présente une stabilité à long terme avec une perte d'environ 30% pendant 12h de mesures d'électrolyse continues. La figure 1.10(c) montre quant à elle une grande différence des courbes de polarisation HER pour les tests de stabilité avant

et après, indiquant que le matériau n'est pas totalement stable pour l'activité de HER dans un électrolyte d'acide fort.

CHAPITRE 2

Free-standing MoSe₂ growth on porous Graphite-Like membranes for water splitting

Materials Today: Proceedings Volume 72, Part 7, 2023, Pages 3934-3939

Issa Malam Mahamadou ^a, Sujittra Poorahong ^b, Rachid Salghi ^c, Rachid Touzani ^d, Mohamed Sijaj ^a

^aDepartment of Chemistry, Université du Québec à Montréal, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada

^bFunctional Materials and Nanotechnology Center of Excellence, Walailak University, Thasala, Nakhon Si Thammarat 80160, Thailand

^cApplied Chemistry and Environment Laboratory (LCAE), Faculty of Sciences, Mohammed Premier University, Oujda, Morocco

^dApplied Chemistry and Environment Laboratory (LCAE), Faculty of Sciences, Mohammed Premier University, Oujda, Morocco

Ce chapitre a été publié dans l'article suivant ref :
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785322069577>

Contribution des auteurs

ISSA MALAM MAHAMADOU

L'auteur principal a effectué toutes les manipulations expérimentales incluant la synthèse de produit ainsi que les caractérisations, la recherche bibliographique et les traitements des résultats. Aussi, il a écrit la première version du manuscrit et a contribué à la version finale du manuscrit.

SUJITTRA POORAHONG

Le co-auteur a participé à l'interprétation des résultats et la rédaction du manuscrit.

RACHID SALGHI

Le co-auteur a participé à l'interprétation des résultats et la rédaction du manuscrit.

RACHID TOUZANI

Le co-auteur a participé à l'interprétation des résultats et la rédaction du manuscrit.

MOHAMED SIAJ

L'auteur de correspondance a effectué la supervision des travaux et il a participé à l'interprétation des résultats, à l'écriture ainsi qu'à la révision finale du manuscrit.

Materials Today: Proceedings, publiée (2023).

2.1 Résumé

L'hydrogène propre produit à partir de l'eau par la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) est important pour le développement durable, la réduction de la pollution et la garantie qu'il y aura toujours assez d'énergie. L'exploration de catalyseurs électrochimiques sans Pt à haute efficacité pour la réaction de dégagement de l'hydrogène est considérée comme un grand défi pour le développement des systèmes de conversion énergétique durables et exempts de dioxyde de carbone. Pour cela, les électrodes électrocatalytiques fabriquées à partir des matériaux autoportants sans liant ont été largement utilisées dans la production d'hydrogène. Dans le cas présent, les cryogels de gélatine et d'oxyde de graphène sont cryogénisés puis carbonisés pour créer une membrane de carbone conductrice macroporeuse unique et interconnectée. La membrane conductrice est utilisée comme substrat pour la croissance verticale de nanofeuillets de MoSe_2 à l'aide d'un simple processus solvothermique. Les performances électrochimiques des matériaux hétérogènes sans liant autoportant à base de MoSe_2 ont été successivement évaluées pour l'HER. L'excellente génération électrochimique d'hydrogène a présenté un faible potentiel d'amorçage de -0,15 V par rapport à l'électrode à hydrogène réversible et une pente de Tafel de 51 mV/décade. En outre, une stabilité remarquable a été observée, avec une absence de décroissance du courant pendant plus de 20 000 secondes de test. La nanostructure orientée perpendiculairement de l'électrocatalyseur sur un modèle macroporeux à base de carbone a favorisé des sites actifs plus exposés, accompagnés d'un

électrolyte facilement diffusable dans lequel les bords actifs exposés des nanostructures de MoSe₂ représentent une question clé pour réaliser pleinement les excellentes propriétés électrochimiques.

2.2 Abstract

Clean hydrogen made from water-splitting through the hydrogen evolution reaction (HER) is important for sustainability and reducing pollution. Exploration of high-efficiency Pt-free electrochemical catalysts for HER is considered a great challenge for the development of sustainable and carbon dioxide-free energy conversion systems. For that, electrocatalytic electrodes made of self-standing binder-free materials have been extensively employed in hydrogen production. Herein, the gelatin and graphene oxide cryogels were cryogeleted and then carbonized to create a unique interconnecting macroporous conducting carbon membrane. The conducting membrane is employed as a substrate for growing MoSe₂ nanosheets vertically using a simple solvothermal process. The electrochemical performance of the self-standing MoSe₂ based heterogeneous binder-free materials were successively evaluated for HER. The excellent electrochemical hydrogen generation exhibited a low onset potential of -0.15 V vs the reversible hydrogen electrode and a Tafel slope of 51 mV/decade. In addition, remarkable stability with no current decay for over 20,000 s of testing was observed. The perpendicularly oriented nanostructure of the electrocatalyst on a highly carbon-porous electrode favored more exposed active sites. Such, an open 3D structure leads to an easily diffused electrolyte in which the exposed active edges of MoSe₂ nanostructures are a key issue to fully realizing the excellent electrochemical properties.

Keywords: Graphene, gelatin, macroporous membrane, electrocatalytic, water-splitting, solvothermal.

2.3 Introduction

Nowadays in this world one of the most promising alternative energy sources of traditional fossil fuels in form hydrogen, since this technology renewable is clean and safe [80, 100, 169]. Hydrogen production via water electrolysis is clean from sources to the product [157, 170]. An electrocatalyst is an essential factor for this process. Hydrogen evolution reaction (HER) should be reduced by catalysts in the energy barrier [171-175]. The relationship between HER exchange current density and free energy of hydrogen adsorption ΔG_H which is named the volcano plot is described by density functional theory (DFT) calculations [176]. An adsorption force exists between catalyst and hydrogen if $\Delta G_H < 0$, but $\Delta G_H > 0$ that

showed the catalyst has more difficulty to adsorb hydrogen. The volcano plot, catalysts whose ΔG_H closed to zero achieve higher her exchange current density [63]. So far, platinum is still the most efficient hydrogen evolution reaction (HER) electrocatalyst due to its proper hydrogen binding energy [101]. However, costliness; instability and scarify will hinder its actual utilization. For resolved this problem there exists two major routes. First way is to improve Pt utilization [177-180]. Second way is to replace Pt by alternative materials costless like transition metal/ compounds [181, 182], molecular catalysts [183, 184] and carbon-based of materials [185]. The most used strategy to improve HER performance is to increase the surface density of the active sites on catalysts [186]. Two-dimensional (2D) transition metal dichalcogenides (TMDs) with formula of MX_2 ($M = Mo/W$; $X = S/Se/Te$) has a variety of surprising properties [93], which enable them to be used in the fields of catalysis [92, 187], electronics/photonics [188], optoelectronics [189], energy storage [190], sensing [191]. In particular, the defect engineering [53, 192], phase control, and coupling with other components [193, 194] have been used to improve their HER activity. Recently, Poorahong et al. reported molybdenum selenide nanosheets on three-dimensional microporous reduced graphene oxide/graphite-like membrane ($MoSe_2/rGO-PGM$), was applied as an electrocatalyst for water-splitting HER. The excellent electrochemical hydrogen generation exhibited a low onset potential of -0.15 V and a Tafel slope of 51 mV per decade [195]. $MoTe_2$ possesses two stable structures at room temperature, namely semi-conducting hexagonal (2H) and metallic monoclinic (1T') phases, the latter presenting a distorted octahedral coordination around each Mo atom [75]. As to optical properties, bulk $MoTe_2$ owns a semiconducting nature with an indirect band gap value of about 1 eV (comparable to Si), while in the monolayer case the direct band gap value is 1.1 eV, which is smaller than that of MoS_2 (1.8 eV) and $MoSe_2$ (1.88 eV) [28, 196]. The small formation energy (~ 0.03 eV) required for the phase transformation between the 2H and the 1T' structures gives outstanding phase transition abilities to $MoTe_2$ [29]. The electronic conductivity of Te is superior as compared to S and Se, and a field-effect mobility as high as $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ has been reported at room temperature [197]. Those properties have promoted the application of $MoTe_2$ in (opto-)electronic devices (photo)gas sensors and photoelectrochemical cells [49, 198]. In parallel, great prospects are deposited in energy storage applications such as, alkaline-ionic (Li and Na) batteries and supercapacitors, based on layered $MoTe_2$ with an interlayer spacing of ~ 0.7 nm, larger than that one of graphene (0.335 nm), MoS_2 (0.615 nm) and $MoSe_2$ (0.646 nm) [84, 199]. In this work, a porous conductive carbon membrane was developed based on the cryogel technique base gelatin and graphene oxide mixture in which different $MoSe_2$ electrocatalysts were grown. The gelatin mixed with graphene oxide leads to cryogels with highly interconnected super-macroporous three-dimensional (3D) carbon materials. The added GO was used to increase the

conductivity and to stabilize the 3D graphitized cryogel structure. After carbonization, amorphous carbon became a graphite-like structured membrane with interconnected macropores and integrated conductive networks. These membranes were further used as a framework to support the MoSe₂ catalysts grown by a hydrothermal method [104, 200, 201]. The as-prepared materials membranes@MoSe₂ were directly used as an electrocatalyst for HER, and no polymer binders or conducting additives were required. The high conductivity of the interconnected macroporous graphite-like membranes minimized the catalyst aggregation and promoted open-edge active sites of layered MoSe₂ nanosheets. The results were excellent HER performance, a low onset potential, and high stability with an exceptional Tafel slope.

2.4 Experimental details

Porous carbon conducting membrane preparation (PCM) is made using a modified approach from previous research [202]. To begin, a 15 percent w/v gelatin was dissolved in DI water to make the graphene oxide (GO)@gelatin cryogel hybrid membrane. The gelatin solution was then given 1.3 mg/mL of GO. For 1 hour, the mixture was sonicated to obtain a stable aqueous solution. The solution was precooled to 4 °C for 5 minutes before adding the crosslinking agent glutaraldehyde; 10% (v/v). The solutions were then poured into a 5.0 x 3.5 x 0.8 cm template and placed in a cryostat for 24 hours at 40 degrees Celsius. The GO@gelatin cryogel hybrid membrane was then freeze-dried at -88 °C for more than 24 hours to retain the membrane's macroporous structure (EYELA FDU-2100 Freeze Dryer, Tokyo Rikakikai Co., Ltd., Japan) Fig 2.1a. Finally, the hybrid GO@gelatin aerogel membrane was carbonized and grow MoSe₂ on the membrane Fig 2.2b. The MoSe₂/rGO-PCM was synthesized by the solvothermal method [195].

Figure 2.1 a) Preparation of GO@gelatin aerogel

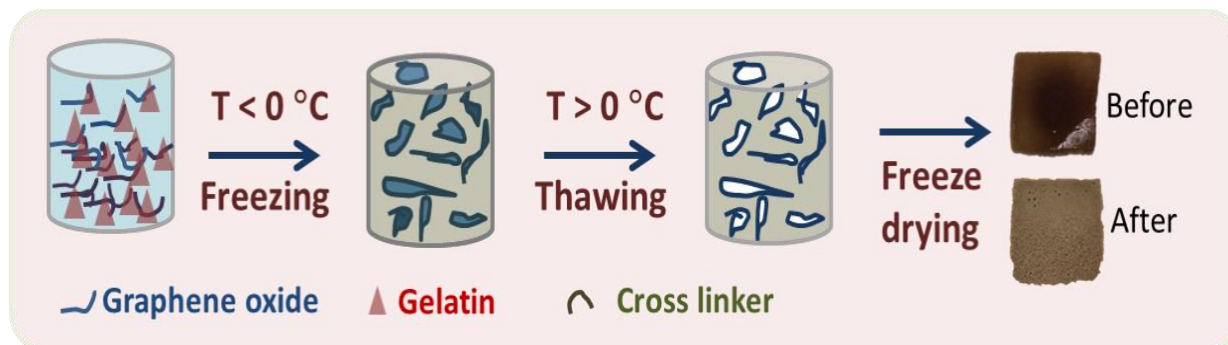
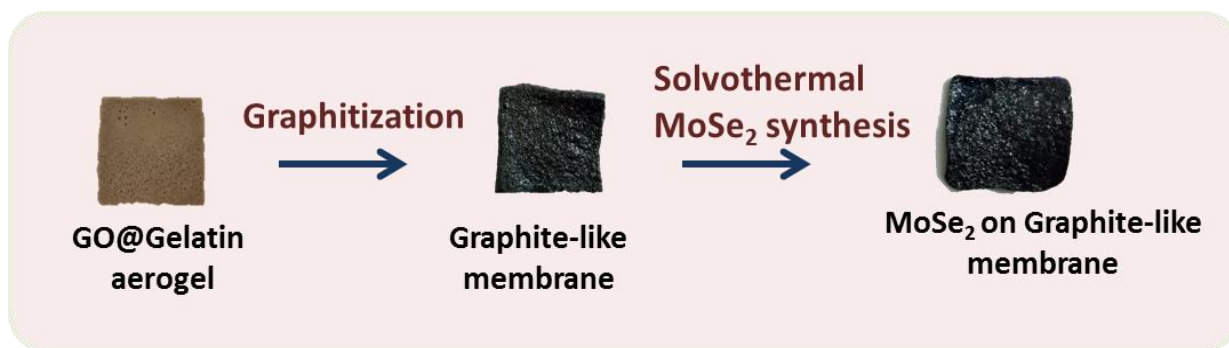


Figure 2.2 b) Preparation of MoSe₂ on rGO-PCM



2.5 Results and discussion

The rGO-PCM was used as a substrate to grow MoSe₂ via a solvothermal process. The morphology and structural characteristics of the resulting materials were studied using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Fig. 2.3(A) shows bare PCM, revealing an interconnected 3D porous carbon structure with continuous macropores. Such frameworks are attractive structures to be used as electrodes since they have rich porosity and multi-dimensional electron transport pathways. Fig. 2.3(B) shows the top view of the MoSe₂/rGO-PCM membrane after the growth of MoSe₂ on rGO-PCM. These results show that the graphite-like membrane could be a framework for uniform MoSe₂ growth. Fig. 2.3(C) and (D) show MoSe₂ nanosheet TEM images, in which sheet-like lamellar and interlayer structures, attributed to the (002) lattice plane of the hexagonal MoSe₂. The sheet thickness is about 3–6 nm, which can be counted as 5–10 sandwiched Se-Mo-Se layers. The vertically aligned MoSe₂ layers increase the exposed active edges, consequently inducing an enhancement of the electrocatalytic behavior of the material. The chemical transitions in the fabrication steps were further observed by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy (Fig. 2.4(A), (B)). The gelatin aerogel XRD spectrum before heat treatment (red line) shows a broad diffraction peak at 23.92, confirming the amorphous phase of the aerogel. The XRD pattern of the GO/gelatin aerogel before heat treatment (green line). A low-intensity peak observed at the line shows a broad peak at 24 similar to that of the gelatin sample corresponds to the expanded interlayer distance of GO calculated at 7.6 Å. The increased interplanar distance is due to the intercalation of carbonyl, hydroxyl, or carboxyl groups on the graphitic layers [203] and is similar to the XRD of the GO sample (black line). In contrast to the XRD pattern of the GO/gelatin cryogel sample, shifted peaks (26 and 43) were found toward the higher angle after heat treatment (brown line). The peak at 26 is close to the signature of the diffraction peak of graphite powder (26.7), and it confirms successful sample reduction. However, the recurring broad XRD peak indicates a complete thermal rGO-PCM (full

graphitization process). The crystal structures of the prepared MoSe₂/rGO-PCM were characterized by XRD, as shown in Fig. 2.4(A) (blue line). The broad peak at 25 is attributed to the carbon constituents. The peaks located at 12.3, 31.91, 37.87, and 55.87 are attributed to the (002), (100), (103), and (110) planes, respectively, confirming the 2H-MoSe₂ phase formation with library data (JCPDS 29–0914). All diffraction peaks are attributed to MoSe₂ powder [204]. The graphitization step to obtain the porous membrane was confirmed by Raman spectroscopy (see Fig. 2.4(B)). The Raman spectra for the exfoliated GO (black line) showed an enlarged G band at 1579 cm⁻¹, linked to structural tension. In addition, the observed high-intensity D band indicated the size of the sp² domain (in-plane) occurring from the oxidation and ultrasonic exfoliation processes [205, 206]. However, the Raman results obtained from gelatin aerogel show a broad spectrum without clearly resolved G and D peaks. By adding GO to the gelatin aerogel (GO/gelatin aerogel), D and G bands become visible even before the heat treatment (green line). However, the intensity of these peaks is still low and broadened due to the high content of amorphous carbon in the gelatin-based membrane. After carbonization (brown line), sharp and intense D and G bands were obtained. This confirmed the transformation of the amorphous carbon system into an ordered graphite-like structure [207]. After MoSe₂ solvothermal synthesis (blue line), the Raman spectra of MoSe₂/rGO-PCM, in addition to the graphite-like signature (G and D bands), exhibited two main resonance peaks at 238 cm⁻¹ attributed to the out-of plane A_{1g} and 283 cm⁻¹ which ascribes to the in-plane E_{12g} modes of 2H-MoSe₂. Fig. 2.5 shows a comparison between the transmittance spectra of GO, GO/gelatin aerogel, GO/gelatin aerogel (after heat treatment), and graphite obtained by Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy. All spectra are normalized and shifted downward for easy viewing. The spectrum of graphene oxide displayed ν(OH) from the carboxyl moiety at ~1395 cm⁻¹ and ν(OH) at ~3356 cm⁻¹ attributed to the carboxylic acid moiety. The vibration located at ~3440 cm⁻¹ attributed to the water ν(OH)-stretching band, ~1059 cm⁻¹ belongs to ν(C-O) (epoxy or alkoxy), ~1745 cm⁻¹ attributed to ν(C=O) from carboxylic acid and carbonyl moieties, and ~1624 cm⁻¹ could be assigned to the ν(C-C) band from sp² domains. The FT-IR confirms the reduction (oxygen removal) of the GO to reduced GO (rGO) and rGO/gelatin aerogel reduced porous carbon obtained after CVD treatment. Integration and assembly of atomically thin two-dimensional reduced graphene sheets and gelatin aerogel into three-dimensional (3D) macroscopic structures is essential for practical applications of reduced graphene (a graphite-like porous structure) in the fields of composites, energy, environment, and biomedicine. However, several approaches have been developed for the synthesis of 3D graphene structures with a unique network structure, ultrahigh porosity, a large specific surface area, excellent electrical/thermal conductivity, and outstanding mechanical flexibility. These significant advantages of the 3D graphene network structures (rGO/gelatin aerogel reduced porous carbon) suggest

great extended functionalities and potential applications of graphene. Such rGO/gelatin aerogel-reduced porous carbon obtained after CVD treatment shows a nice structure compared to the 3D graphene macroscopic structures obtained from chemical exfoliation and chemical vapor deposition [208]. Due to the perfect match between the porous features (large surface areas, high pore volumes, modulated pore structures) and transition metal advantages (unique d electron configurations, low-cost nature, synergistic effect of multi-metal atoms, excellent stability), there is a significant advance for the energy systems of electrochemical supercapacitors (ECs), batteries, water splitting, and fuel cells (FCs) [209]. Our developed 3D graphite-based membrane exhibits a new strategy to easily build robust 3D macroscopic graphite/reduced graphene structures to be used as a substrate for vertical, two-dimensional transition metal dichalcogenides (TMD) growth under solvothermal conditions. The electrochemical performance toward the water splitting process of MoSe_2 on rGO-PCM as standing-free electrocatalyst was evaluated under the same conditions. Fig. 2.6A shows the LSVs in an Ar-saturated 0.5 M H_2SO_4 for HER. The graphite membrane showed a negligible catalytic activity on HER. However, the $\text{MoSe}_2/\text{rGO-PCM}$ electrode provided high cathodic current and low overpotential compared to the rGO-PCM electrode. Therefore, this enhancement is attributed to the presence of GO during the cryogelation process. A 3D porous framework with good formability and structural stability was obtained by using rGO-PCM as a 3D carbon-based substrate, leading to increased active sites combined with optimized conductivity. Indeed, a high current density is closely related to an outstanding hydrogen evolution behavior. The polarization curves in the form of the Tafel plot and the fitting curves are shown in Fig. 2.6B. The Tafel slope was used to indicate the rate-determining step in the HER process, which is directly related to the intrinsic property of the used electrocatalyst [210]. Compared to the Pt electrode for HER with a Tafel slope around 38 mV/decade, $\text{MoSe}_2/\text{rGO-PCM}$ exhibits a Tafel slope with 55 mV/decade. The Tafel slope of 55 mV/decade indicate that the HER rate determining step is based on the Volmer-Heyrovsky reaction which included the Volmer step (discharge reaction) of the lower surface coverage of physisorbed hydrogen [209]. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was then conducted to compare the electron-transfer kinetics of various electrodes. The Nyquist plots obtained from $\text{MoSe}_2/\text{rGO-PCM}$ and rGO-PCM at 200 mV applied potential are shown in Fig. 2.6 C. Both electrodes exhibited the semicircle characteristic of the Nyquist plot, which is mainly associated with the charge-transfer resistance (R_{ct}) of H^+ reduction at the electrode's surface. The rGO-PCM showed lower R_{ct} than $\text{MoSe}_2/\text{rGO-PCM}$, suggesting that $\text{MoSe}_2/\text{rGO-PCM}$ has better charge transfer. This result confirms that the $\text{MoSe}_2/\text{rGO-PCM}$ owes better HER kinetics due to the presence of the MoSe_2 support. Compared to Chua et al. published work based on WS_2 on 3D porous metallic $\text{Ni}_5\text{P}_4\text{-Ni}_2\text{P}$ foam induced through a thermal process in a CVD furnace.

This work provides a versatile platform for fabricating the 3D porous hybridized electrocatalysts for modulating the intrinsic catalytic activity of various transition metal dichalcogenides (TMD) on nickel phosphide [211].

Figure 2.3 The SEM morphology of (A) high porosity PCM prepared by cryogenic process; (B) SEM image of the top view of the MoSe₂ uniform film grown on top of rGO-PCM; (C) Zoomed area in (C); and (D), TEM image of MoSe₂/rGO-PCM.

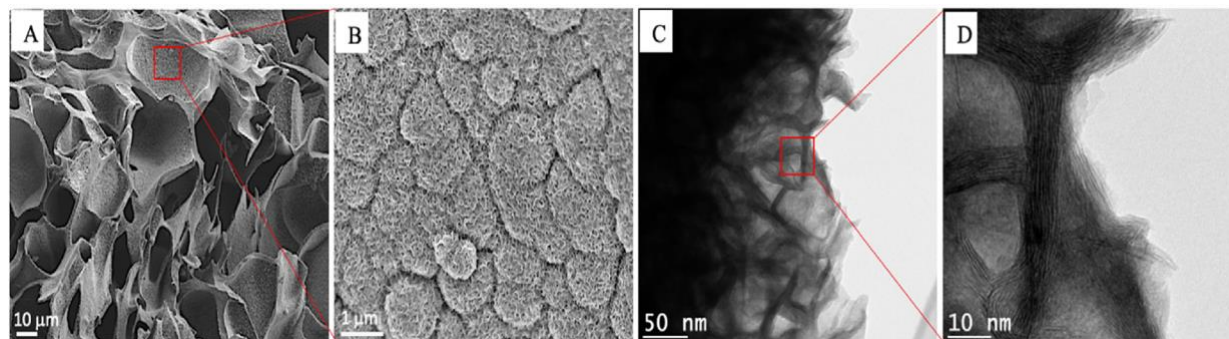


Figure 2.4 (A) XRD patterns and (B) Raman data of graphene oxide, gelatin aerogel (before heat treatment), GO/gelatin aerogel before heat treatment, rGO-PCM formation after heat treatment and after hydrothermal synthesis of MoSe₂ (MoSe₂/rGO-PCM).

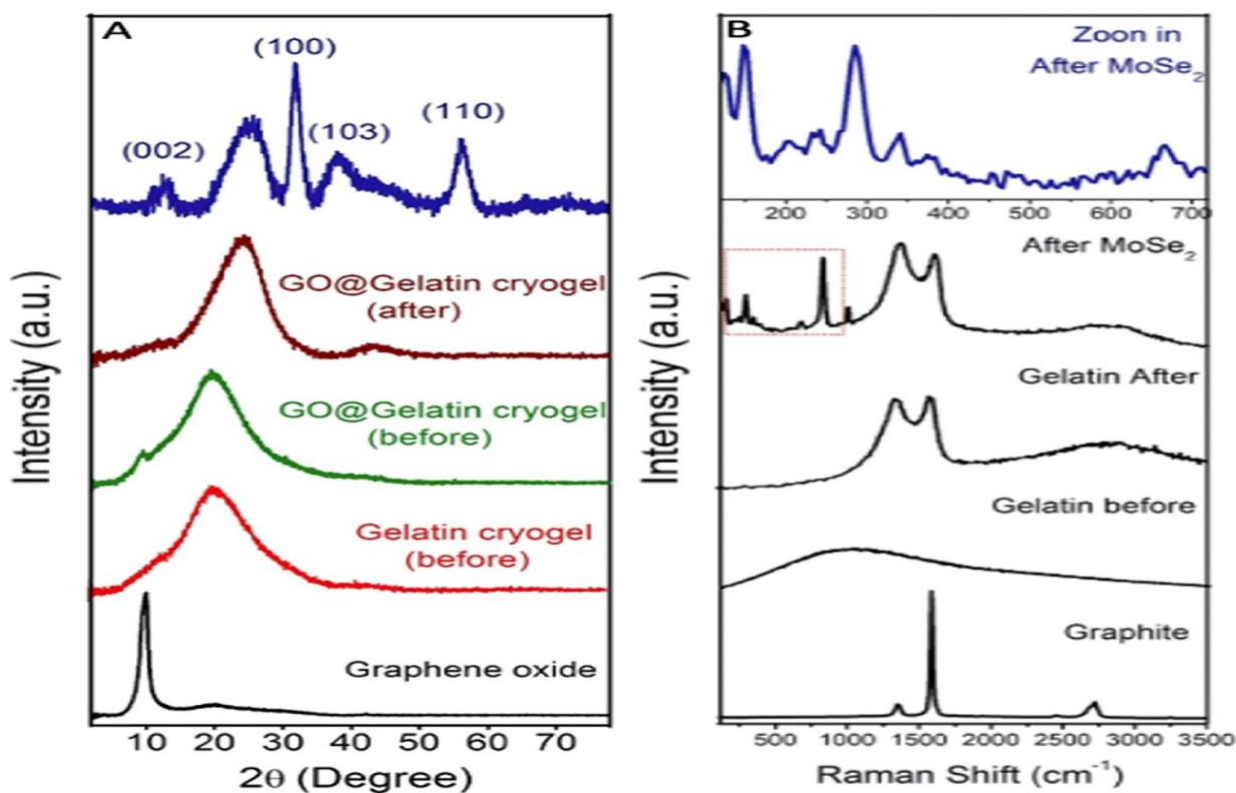


Figure 2.5 FT-IR of GO; GO/gelatin aerogel; GO/gelatin aerogel (after heat treatment) and graphite.

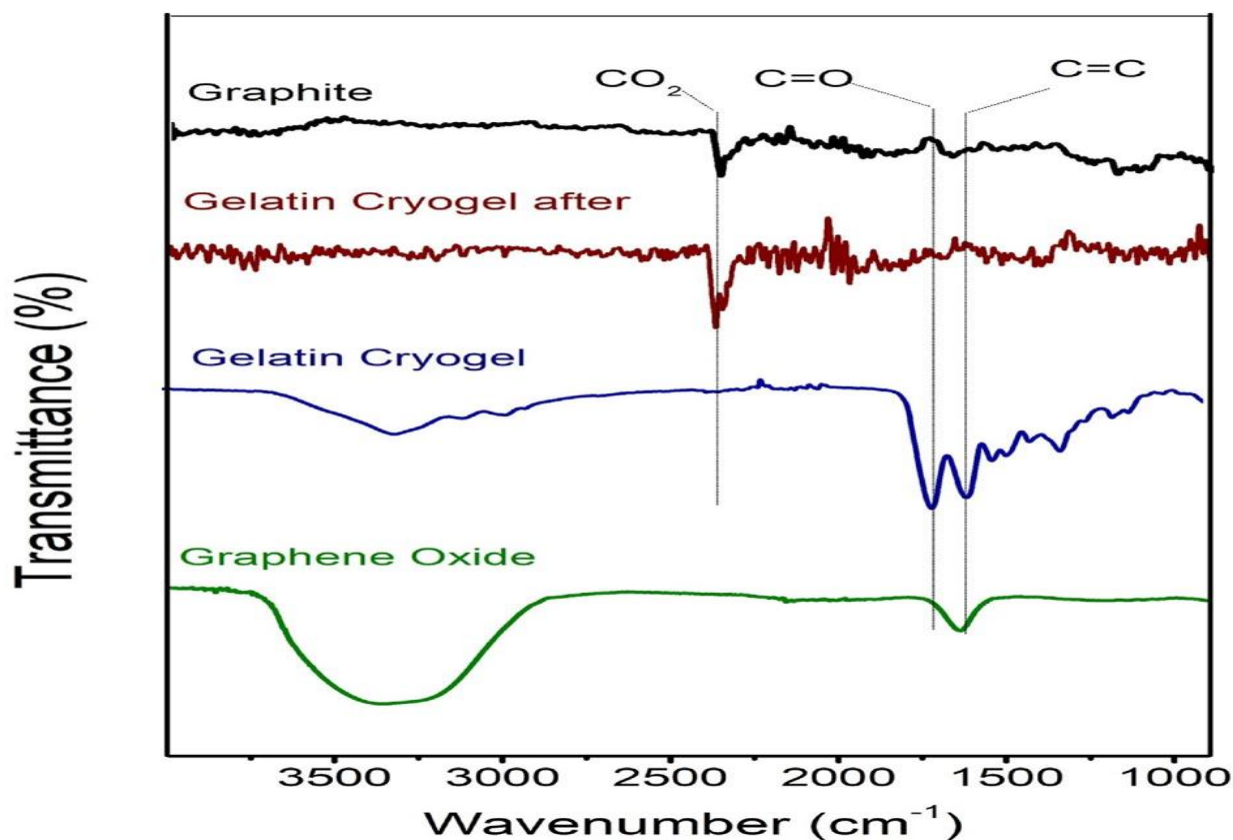
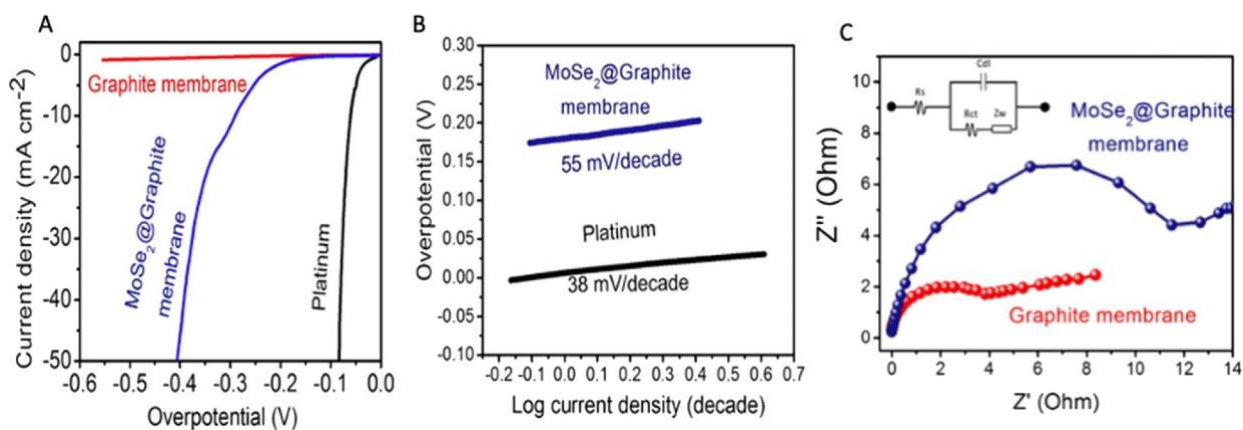


Figure 2.6 Electrochemical measurements of $\text{MoSe}_2/\text{rGO-PCM}$ and bare rGO-PCM . (A) Polarization curves; (B) Tafel plots obtained from the polarization curves in N_2 -saturated 0.5 M H_2SO_4 ; (C) EIS Nyquist of $\text{MoSe}_2/\text{rGO-PCM}$ and bare rGO-PCM .



CHAPITRE 3

One-pot NiTe₂@rGO Transition-Metal Dichalcogenides electrocatalyst for hydrogen evolution reaction (HER)

Issa Malam Mahamadou ^a, Sujittra Poorahong ^b and Mohamed Siaj ^a

^aDepartment of Chemistry, Université du Québec à Montréal, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada

^bFunctional Materials and Nanotechnology Center of Excellence, Walailak University, Thasala, Nakhon Si, Thammarat 80160, Thailand

Contribution des auteurs

ISSA MALAM MAHAMADOU

L'auteur principal a effectué toutes les manipulations expérimentales incluant la synthèse de produit ainsi que les caractérisations, la recherche bibliographique et les traitements des résultats. Aussi, elle a écrit la première version du manuscrit et a contribué à la version finale du manuscrit.

SUJITTRA POORAHONG

Le co-auteur a effectué des analyses et a participé à l'interprétation des résultats et la rédaction du manuscrit.

MOHAMED SIAJ

L'auteur de correspondance a effectué la supervision des travaux et il a participé à l'interprétation des résultats, à l'écriture ainsi qu'à la révision finale du manuscrit.

ACS Applied Nano Materials Journal, en soumission (2024).

3.1 Résumé

La réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) est une technique permettant de produire de l'hydrogène afin d'atténuer les problèmes énergétiques, c'est pourquoi nous avons mis l'accent sur NiTe₂@rGO. Le tellure étant considéré comme un chalcogène, son association avec un métal de transition peut former un électrocatalyseur pour la réaction de dégagement d'hydrogène. Le matériau NiTe₂@rGO est synthétisé à l'aide de la technique hydrothermale. Deux matériaux, NiTe₂ et NiTe₂@rGO, sont testés dans un environnement acide, NiTe₂@GO montrant des performances acceptables pour la réaction de dégagement d'hydrogène. NiTe₂@rGO a un surpotentiel de 325 mV par rapport à RHE, avec une pente de Tafel de 44,7 mV.dec⁻¹, qui est considérée comme proche de celle du platine (Pt) (33,6 mV.dec⁻¹). De plus, le matériau montre une bonne stabilité après avoir été testé pendant 16h. Cette activité de NiTe₂@rGO est due à l'interconnexion avec le rGO et présente une conductivité acceptable. NiTe₂@rGO pourrait être un électrocatalyseur parfait pour remplacer le Pt dans la réaction de dégagement d'hydrogène.

3.2 Abstract

The hydrogen evolution reaction (HER) is a technique used to produce hydrogen in order to mitigate energy challenges. This is why we focused on NiTe₂@rGO. Tellurium, being classified as a chalcogen, can combine with a transition metal to form an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. The NiTe₂@rGO material is synthesized using the hydrothermal method. Two materials, NiTe₂ and NiTe₂@rGO, are tested in an acidic environment, with NiTe₂@rGO showing acceptable performance for the hydrogen evolution reaction. NiTe₂@rGO has an overpotential of 325 mV compared to RHE, with a Tafel slope of 44.7 mV.dec⁻¹, which is considered close to that of platinum (Pt) (33.6 mV.dec⁻¹). Additionally, the material shows good stability after being tested for 16 hours. The activity of NiTe₂@rGO is attributed to its interconnection with rGO, which provides acceptable conductivity. NiTe₂@rGO could be a promising electrocatalyst to replace Pt in the hydrogen evolution reaction.

Keywords: Nickel, chalcogen, hydrogen, electrocatalyst, hydrothermal, environment.

3.3 Introduction

The depletion of fossil fuel reserves and environmental pollution are major concerns that have inspired research into clean and renewable energy sources. Hydrogen could be an optimal alternative to fossil fuels because it does not emit carbon and has a high energy density [212, 213]. Ongoing work is mainly aimed at improving the energy conversion efficiency and decreasing the overpotential of various active materials in hydrogen evolution reactions (HER) [176]. However, the high cost and scarcity of noble metals, such as platinum and the most active electrode materials, limit growth in this area and therefore prompt the search for some low cost and readily available alternatives [101, 214, 215]. Several category materials on earth, including layered pyrite-phase metal dichalcogenides (FeS_2 , CoS_2 , NiS_2 , FeSe_2 , CoSe_2 , NiSe_2 , FeTe_2 , CoTe_2 , NiTe_2) [85, 216-221], metal phosphides (NiP_2 and CoP_2) [222-224] and transition-metal dichalcogenides (MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2 and MoTe_2 , WTe_2) [95, 225, 226] are demonstrated to be promising substitutes for HERs. Recently some works have elucidated the important role of the non-metal ligand atoms like Te, Se, and S etc. Jin's group reported that the HERs activity of pyrite-phase CoS_2 could be significantly influenced by different electron-donor ligands [222]. The replacement of part of the sulfur atoms in CoS_2 by phosphorus atoms showed significant HER performance of CoSP in pyrite phase. This doping technique significantly reduced the free energy of hydrogen adsorption for the active Co sites, resulting in better HER performance. Pumera's group was first reported that focused the research on layered platinum dichalcogenides (PtTe_2 , PtSe_2 and PtS_2) [227]. The increase in the size of the chalcogenide atoms leads to the decrease in the enthalpies of hydrogen adsorption, this is due to a weaker bond between the hydrogen atoms and the chalcogenide atoms. According to the principle of Sabatier, the PtSe_2 material which has a ΔG close to zero is more favorable to HER. On the other hand, platinum dichalcogenides increase in conductivity when their components change from S to Se then Te. Therefore, the HER activity of platinum dichalcogenides adheres an order of $\text{PtTe}_2 > \text{PtSe}_2 > \text{PtS}_2$. Some similar work based on layered MX_2 ($\text{M}=\text{Mo}$ and W , $\text{X}=\text{Te}$, Se and S) has shown that the 1T'-phase MoS_2 as the most efficient catalyst according to first principle calculations [228, 229].

Due to their abundances, decent efficiency, and low cost, nickel compounds are considered favorable HER catalysts [230-233]. The performance of nickel selenides and nickel sulfides has recently been extensively studied. In contrast, the HER performance of nickel tellurium has been rarely reported [234]. Recent studies had revealed the HER performance of CoTe_2 in different substrates [235, 236]. In the column from sulfur to tellurium, the declination of the electronegativity is correlated with the improvement of the

metallic properties of the metallic dichalcogenides. Compared to pyrite-phase NiS_2 , which has a band gap of 0.4 eV, pyrite-phase NiSe_2 performs better in HER [237].

In this study, we demonstrated three different materials based on NiTe_2 : NiTe_2 powder; NiTe_2 with graphene oxide and $\text{NiTe}_2/\text{rGO-PGM}$ all these materials were used as an electrocatalyst for HER.

3.3.1 Experimental details

3.3.2 Synthesis of NiTe_2

The NiTe_2 synthesis was carried out firstly, 1,45 g of nickel sulfate hexahydrate ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) was added in 35 mL of nano-pure water and stirred for 5 min (denoted as solution “A”). 1,53 g of tellurium metal powder (Te) was dissolved in 45 mL of nano-pure water and was added 0,34 g of sodium borohydride (NaBH_4) (denoted as solution “B”) at room temperature. The solution “A” and solution “B” were then mixed and ultrasonicated three times, followed by a transfer of mixture to the Teflon-lined stainless-steel autoclave and hydrothermal process at 200 °C for 48 h. The collected products were washed with excess of DI water and then dried overnight at 80 °C.

3.3.3 Synthesis of NiTe_2 with GO

There the NiTe_2 synthesis was carried out like the first part and we add a few quantities of graphene oxide (GO) before a transfer to the Teflon-lined stainless-steel autoclave.

3.3.4 Synthesis of $\text{NiTe}_2/\text{rGO-PGM}$

The $\text{NiTe}_2/\text{rGO-PGM}$ was synthesized by the hydrothermal method and adapted from previous work [195].

Figure 3.1 SEM images of (a) NiTe_2 , (b) $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$, (c) $\text{NiTe}_2 / \text{rGO-PGM}$, (d) HRTEM images of $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$ and (e-g) EDS images of $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$.

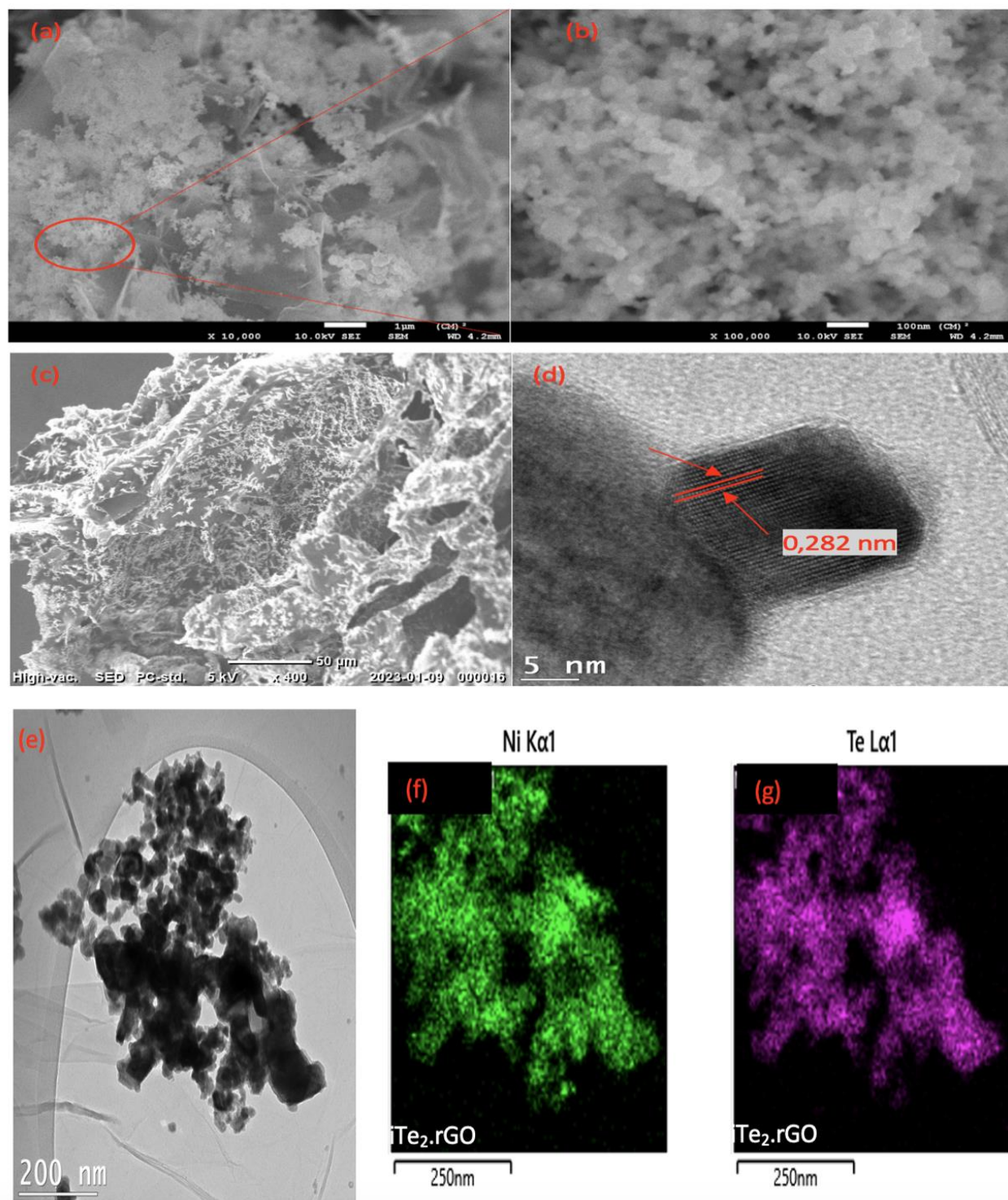
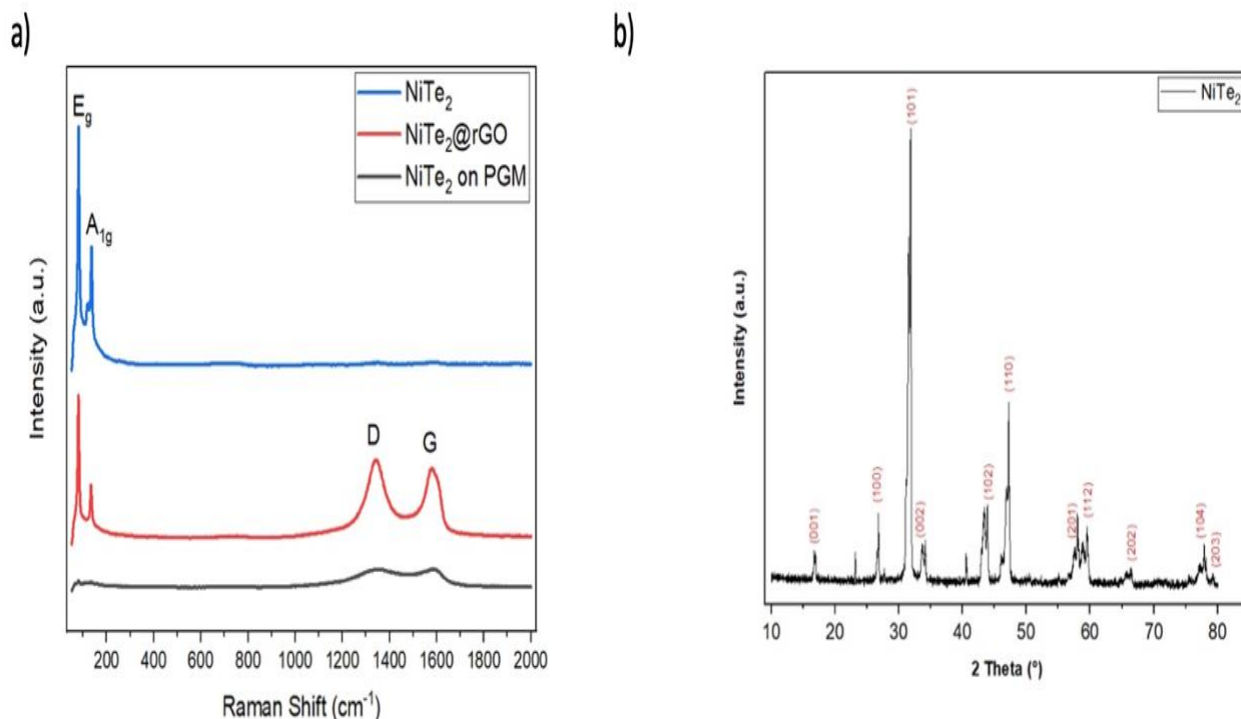


Figure 3.2 a) Raman Spectroscopy of NiTe_2 ; $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$ and $\text{NiTe}_2/\text{rGO-PGM}$. b) XDR patterns of NiTe_2



3.4 Results and Discussions

NiTe_2 , $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$ were fabricated by hydrothermal treatment and NiTe_2 on PGM was prepared by a two-step hydrothermal process. Fig. 3.1 shows the microstructure analysis and morphology of different materials of NiTe_2 (SEM, TEM). As shown in Fig. 3.1(a) the NiTe_2 is held hostage by the graphene oxide like a stacked transparent mat on which the NiTe_2 material is spread. Then in Fig. 3.1(b) shows an enlargement of NiTe_2 material at the scale of 100 nm, we note that the NiTe_2 material seems like nanoparticles and in Fig. 3.1(c) shows that the NiTe_2 material is doped onto a reduced graphene oxide membrane based on gelatin. The high-resolution TEM (HRTEM) image (Fig. 3.1(d)) shows the crystalline of the NiTe_2 nanoparticles with lattice spacing around 0,282 nm, which is corresponding to the (101) plane of NiTe_2 . As shown corresponding energy dispersive spectroscopy (EDS) (Fig. 3.1e-g) the images mapping shows the distribution uniform of Te and Ni elements throughout the nanoparticles. The Raman spectroscopy and XRD were carrying out the different Raman peaks and the crystal structure of NiTe_2 nanoparticles. Which are shown Fig. 3.2(a) in the Raman spectra of NiTe_2 , $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$ and $\text{NiTe}_2/\text{rGO-PGM}$. These peaks 83 cm^{-1} and 140 cm^{-1} which can be assigned to E_g and A_{1g} modes of NiTe_2 respectively and the band D and G confirm the GO on the material. As shown in Fig. 3.2(b) the XRD pattern of the sample NiTe_2 nanoparticles.

All the diffraction peaks almost match well with the hexagonal NiTe_2 structure, and these shows high crystallinity of NiTe_2 . The diffraction peaks at 16.88° , 26.78° , 31.76° , 33.8° , 43.82° , 47.24° , 57.98° , 59.24° , 66.26° , 71.72° and 77.72° correspond to (001), (100), (101), (002), (102), (110), (201), (112), (202), (004), and (104) respectively (JCPDS NO 008-0004).

Figure 3.4 XPS Spectra of NiTe_2 Nanoparticles: a) Ni 2p and b) Te 3d

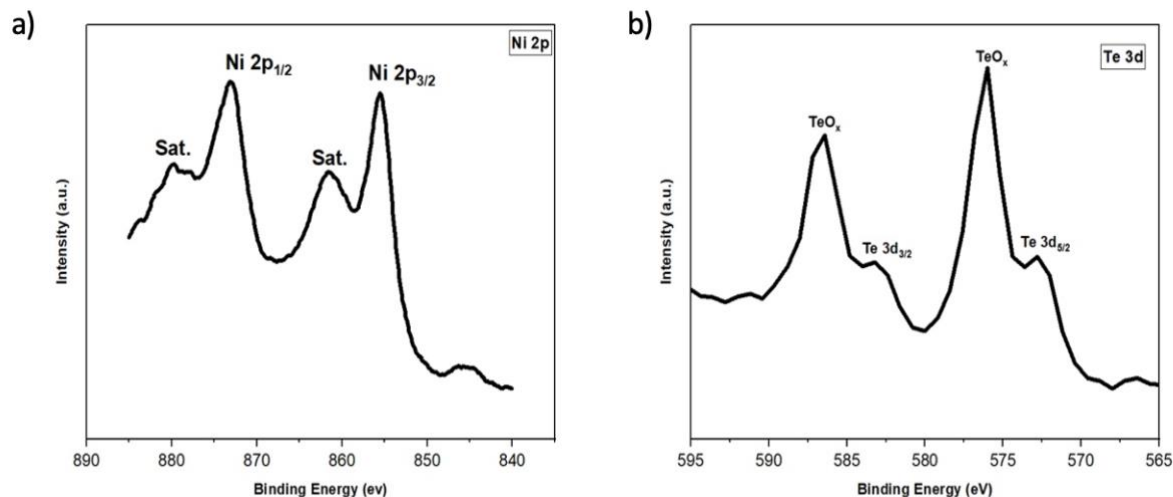
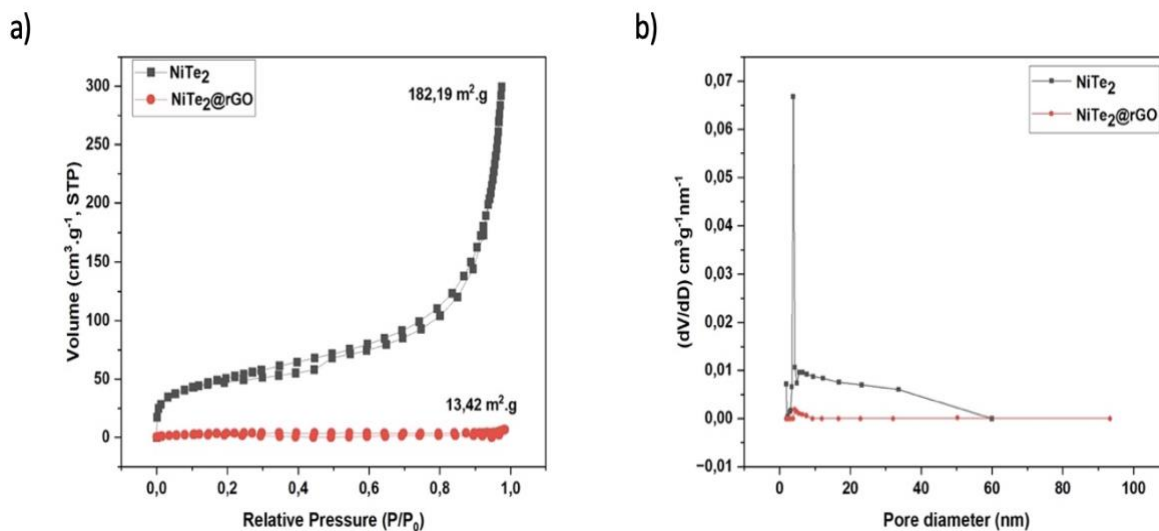


Figure 3.3 (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms and (b) pore size distributions of NiTe_2 and $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$.

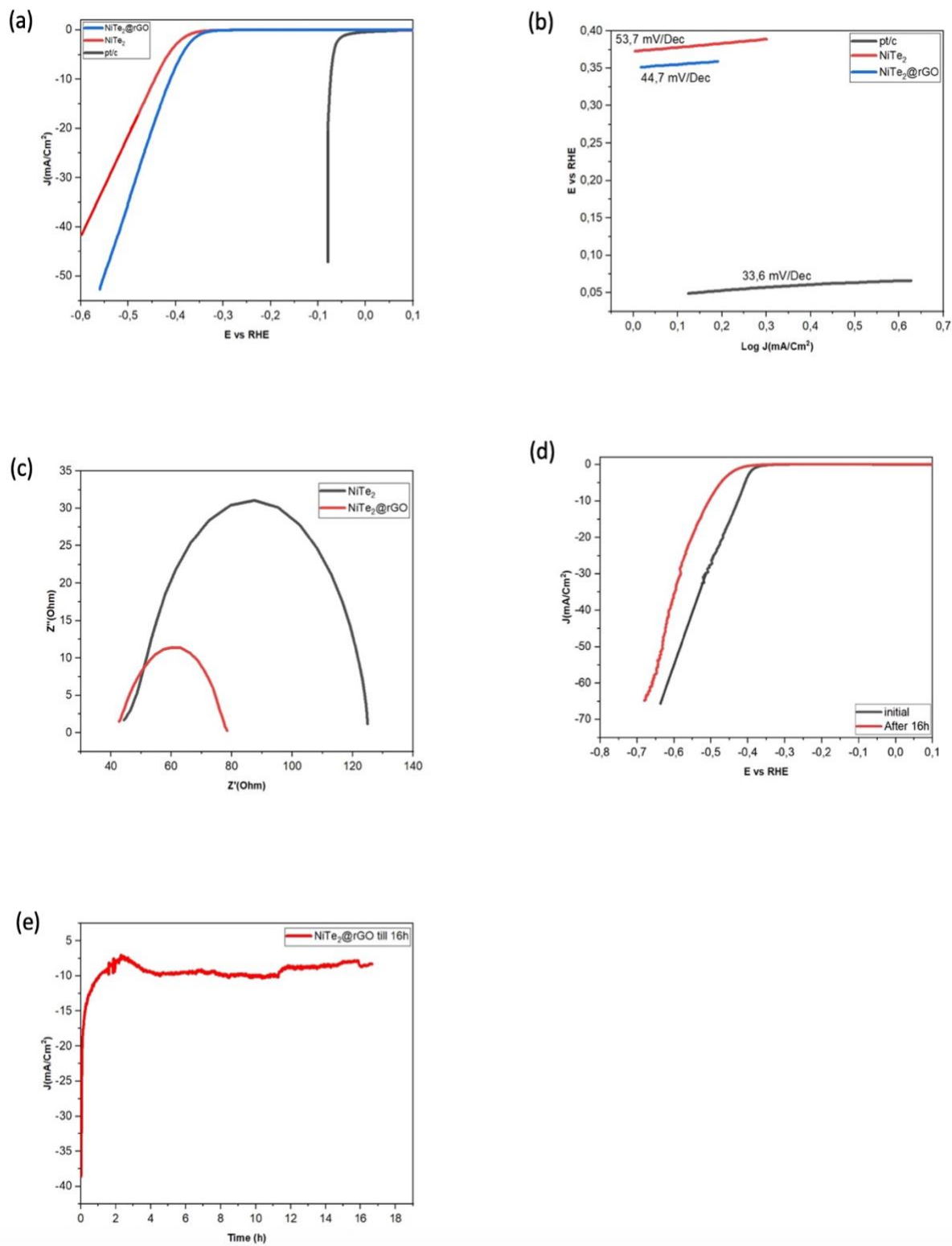


NiTe_2 nanoparticles chemical states were investigated by X-ray photoelectron Spectroscopy (XPS) experiments. In Figure 3.3(a), the Ni 2p spectrum shows two shakeup satellites and two spin-orbit doublets. The peaks appeared at 855.1 and 873.1 eV correspond to Ni^{2+} in NiTe_2 nanoparticles [238]. While the peak at 846.5 eV can be attributed to the inevitable surface oxidation of NiTe_2 nanoparticles [238]. Moreover, the peaks at about 861.1 and 879.75 eV are designated to the corresponding shakeup satellites [238]. As shown in Figure 3.3(b), the peaks at 572.9 and 583.3 eV correspond to $\text{Te } 3d_{5/2}$ and $\text{Te } 3d_{3/2}$ in

NiTe₂ nanoparticles, respectively, and the two strong peaks at 576.4 and 586.8 eV are assigned to the surface oxidation species of Te [238].

In order to get an idea of the specific surface area and pore size distribution of the samples, nitrogen adsorption-desorption isotherm measurements were carried out. Fig. 3.4(a) shows that the specific surface area of NiTe₂@rGO is 13.42 m²g⁻¹ lower than that of NiTe₂ 182.19 m²g⁻¹, this large difference is due to the reduction of graphene oxide with NiTe₂, which can enhance catalytic activity by providing many more active sites. The pore size distributions of NiTe₂ and NiTe₂@rGO are shown in Fig. 3.4(b) NiTe₂ have mesopore size of around 10.16 nm, while NiTe₂@rGO have mesopore about 3.12 nm. The richer porous nanostructures of NiTe₂@rGO can really facilitate electrolyte access for rapid charge transfer kinetics.

Figure 3.5 (a) Polarization curves and (b) corresponding Tafel plots of pt/c, NiTe₂ and NiTe₂@rGO. (c) Nyquist plots of NiTe₂ and NiTe₂@rGO. (d) and (e) Stability test and polarization curves initial and after 16 h of NiTe₂@rGO.



The electrochemical activity of NiTe_2 and $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$ was investigated by a three-electrode electrochemical cell in 0.5 M H_2SO_4 . In Fig. 3.5(a) shows the polarization curves of Pt/C , $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$, and NiTe_2 . It is observed that $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$ shows a low onset overpotential of 325 mV vs. RHE and a low overpotential of 411 mV vs. RHE at $-10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, which surpasses the activity of NiTe_2 . The Tafel slope is generally used to determine the HER efficiency of catalysts. The smaller the Tafel slope, the more efficient the electrocatalytic reaction. There is a mechanism in the HER process, so the Tafel slopes of NiTe_2 , $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$ and Pt/C are obtained from the Tafel diagram based on the Tafel equation ($y = m \log(j) + n$, where J is the current density and m is the Tafel slope) [239]. Fig. 3.5(b) shows that the Tafel slope of $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$ is lower than that NiTe_2 , at $44.7 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ and $53.7 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ respectively. From the results obtained, we can deduce that the electrocatalytic HER reaction of $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$ is superior to that NiTe_2 . In particular, the Tafel slope of $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$ ($44.7 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$) is likely to be close to that Pt/C ($33.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$), indicating higher intrinsic HER activity. According to the previous report, $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$ follows the Volmer-Heyrovsky reaction mechanism for the hydrogen evolution reaction (HER). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), a method used to study HER kinetics at the electrode surface. As shown in Figure 3.5(c), Nyquist plots of NiTe_2 and $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$, where R_{ct} represents the interfacial charge transfer resistance and R_s corresponds to the solution resistance [240]. From the results obtained, the R_{ct} value of $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$ is much lower than that NiTe_2 , which is 38Ω and 88Ω respectively. This proves that rapid interfacial charge transfer occurs in the HER process. This difference in rapid charge transfer is due to the unique interconnection of the nanostructure and also the high conductivity of $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$. The stability of the working electrode is one of the key factors important for demonstrating the long-term performance of the active catalyst. To have an acceptable HER reaction, an acid-based electrolyte (0.5 M H_2SO_4) is generally used for water electrolysis, so that the electrolyte can supply abundant H^+ ions to the catalyst surface to be adsorbed for hydrogen production. Thus, the acid stability of the HER catalyst is also an important factor to consider for its long-term durability. The stability of the catalyst was therefore tested after 16 hours of operation in a 0.5 M H_2SO_4 acid solution, the LSV curve was not identical to the initial curve, indicating abundant degradation of catalysts, as shown in Fig. 3.5(d). The long-term electrochemical stability of the catalyst was also examined at constant overpotential for over 16 hours, as shown in Fig. 3.5(e). After the start of the experiment, some attenuation was observed for the first few minutes, then the graph shows negligible variation in current density at constant applied potential. The current density stabilizes at $-10.31 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ after attenuation and after 16 hours, the current density value increases to $-8.61 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, indicating a very negligible variation.

CHAPITRE 4

Electrocatalyst NiSe₂ doped on graphitic membrane for hydrogen evolution reaction

Issa Malam Mahamadou ^a, Sujittra Poorahong ^b and Mohamed Sijaj ^a

^aDepartment of Chemistry, Université du Québec à Montréal, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada

^bFunctional Materials and Nanotechnology Center of Excellence, Walailak University, Thasala, Nakhon Si, Thammarat 80160, Thailand

Contribution des auteurs

ISSA MALAM MAHAMADOU

L'auteur principal a effectué toutes les manipulations expérimentales incluant la synthèse de produit ainsi que les caractérisations, la recherche bibliographique et les traitements des résultats. Aussi, elle a écrit la première version du manuscrit et a contribué à la version finale du manuscrit.

SUJITTRA POORAHONG

Le co-auteur a effectué des analyses et a participé à l'interprétation des résultats et la rédaction du manuscrit.

MOHAMED SIAJ

L'auteur de correspondance a effectué la supervision des travaux et il a participé à l'interprétation des résultats, à l'écriture ainsi qu'à la révision finale du manuscrit.

ACS Applied Nano Materials Journal, en soumission (2024).

4.1 Résumé

La séparation de l'eau par la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) permet de produire de l'hydrogène propre, un vecteur d'énergie verte qui a suscité un grand intérêt ces dernières années. Le coût élevé des électrocatalyseurs efficaces pour produire de l'hydrogène, tel que le platine et d'autres métaux nobles, fait qu'il est crucial de trouver des moyens de créer des électrocatalyseurs basés sur des métaux non nobles peu coûteux, tels que les dichalcogénures de métaux de transition, afin d'obtenir une réaction de dégagement de l'hydrogène efficace et stable. Dans cette optique, nous avons synthétisé un électrocatalyseur NiSe₂/rGO-PGM afin de démontrer ses performances catalytiques pour l'HER. L'électrocatalyseur a montré des performances exceptionnelles, avec une pente de Tafel très faible de 39,6 mV/dec, une faible densité de courant et un faible surpotentiel. L'électrode NiSe₂/rGO-PGM montre également une bonne stabilité avec une densité de courant d'environ 33 mA/cm². Cela suggère que l'électrode NiSe₂/rGO-PGM est un candidat prometteur pour remplacer les électrocatalyseurs à base de métaux nobles pour les HER.

4.2 Abstract

Water splitting through the hydrogen evolution reaction (HER) enables the production of clean hydrogen, a green energy carrier that has garnered significant attention in recent years. The high cost of efficient electrocatalysts for hydrogen production, such as platinum and other noble metals, makes it crucial to explore alternative low-cost, non-noble metal-based electrocatalysts, such as transition metal dichalcogenides, to achieve efficient and stable hydrogen evolution. In this context, we synthesized a NiSe₂/rGO-PGM electrocatalyst to demonstrate its catalytic performance for HER. The electrocatalyst exhibited outstanding performance, with a very low Tafel slope of 39.6 mV/dec, low current density, and low overpotential. The NiSe₂/rGO-PGM electrode also showed good stability, maintaining a current density of around 33 mA/cm². This suggests that the NiSe₂/rGO-PGM electrode is a promising candidate to replace noble metal-based electrocatalysts for HER.

Keywords: Clean, energy, non-noble metals, efficient, hydrothermal, electrocatalysts.

4.3 Introduction

Considered a promising vector for replacing fossil fuels to meet the energy demands of the future, the use of hydrogen could mitigate the growing greenhouse effects due to its ecological characteristics, its capacity for renewal and its high energy density [241, 242]. Several methods have been used to produce hydrogen, but electrochemical water splitting is an efficient and attractive way of producing sustainable hydrogen without pollution or greenhouse gas emissions [11, 12, 181]. However, the hydrogen evolution reaction (HER), which is a bottom-up reaction making electrocatalysts efficient and robust to minimize the overpotential to result in hydrogen formation at the electrocatalyst surface with high cathodic current density [243-245]. Nowadays, noble metals such as platinum (Pt) offers the best performance in terms of electrocatalysts for the HER, but unfortunately the scarcity and high cost of this noble metal prevent them from being used on a large scale for the industrial production of dihydrogen (H_2) [246, 247]. Consequently, finding alternative solutions to replace Pt through the development of low-cost, earth-abundant electrocatalysts has become a topical issue for most researchers [3, 248, 249]. With the recent emergence of transition metal dichalcogenides in the form of pyrite ($NiSe_2$), they are considered to be the best HER electrocatalysts in terms of their stability and high activity in both acidic and alkaline media, as well as their reasonable price [250-252]. Kong et al. synthesized film-forming $NiSe_2$ nanoparticles on glassy carbon by a thermal selenization method, and the result obtained in 0.5 M H_2SO_4 an overpotential of 170 mV with the current density at $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [253]. Zhou et al. prepared a film of $NiSe_2$ nanoparticles by direct selenization of a Ni foam, and the overpotential was remarkably reduced with a current density at $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [233]. In addition, Tang et al. synthesized $NiSe_2$ nanowalls by the hydrothermal method on a piece of carbon cloth (CC) could show good HER activity [220]. Liang et al. fabricated $NiSe_2$ nanoparticles by hydrothermal and the overpotential obtained with a high current density at $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ was 170 mV and a Tafel slope was $31.1\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ [254]. Zhou et al. synthesized a hybrid catalyst with porous $NiSe_2$ /Ni foam in 3D. The porous structure of $NiSe_2$ and the electrical conductivity of $NiSe_2$ on the Ni foam led to a high overpotential of 143 mV at $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ with a Tafel slope was $49.0\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ [233]. Yu et al. by the solvothermal method using DMF synthesized $NiSe_2$ nanocrystals in a single step. Abundant active sites were obtaining and contact between nanocrystals due to their unique hierarchical coral-like architecture resulted in superior HER performance with a small Tafel slope was $29.4\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ [255]. In addition, Wang et al. using the thermal selenization method, synthesized $NiSe_2$ nanosheets with excess Se using carbon fiber paper, leading to improved electrocatalytic performance [256]. Pu Z et al. fabricated $NiSe_2$ /Ti with

low overpotential and low current density showing that the material has improved electrocatalytic performance and has a Tafel slope at 82 mV.dec^{-1} [85]. On the other hand, the synthesis of NiSe_2 nanoparticles by Kwak et al. resulted in a Tafel slope at 44 mV.dec^{-1} [257]. In addition, several studies have been carried out to increase the conductivity of catalytic materials using more conductive substrates such as multiwall carbon nanotubes [131] or reduced graphene (rGO) [145, 258]. In this work, we highlight two different materials as efficient HER electrocatalysts: NiSe_2 ; $\text{NiSe}_2/\text{rGO-PGM}$. A porous structure with high electrical conductivity and low cost, such as Ni-foam, shows great potential as a current collector and support for NiSe_2 catalysts. Moreover, this hybrid structure shows good stability in acidic media, which is important for any promising HER electrocatalyst. On the other hand, mixing gelatin with graphene oxide makes it possible to obtain cryogels with highly interconnected macroporous three-dimensional (3D) carbon materials. The use of graphene oxide improves the conductivity and stability of the cryogel's 3D graphitized structure. Once carbonized, the result is a structured graphite membrane with integrated conductive networks and interconnected macropores.

4.4 Experimental section

4.4.1 Synthesis of NiSe_2

The synthesis of NiSe_2 was carried out as follows: 1.32 g nickel sulfate hexahydrate ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 1.24 g selenium metal powder (Se) and 0.2 g sodium borohydride (NaBH_4) were added to 80 ml DI water at room temperature. The resulting mixture was stirred for 10 minutes, then transferred to a Teflon-coated stainless-steel autoclave and subjected to a hydrothermal process at 180°C for 23 h. The collected products were washed with excess DI water and ethanol, then dried overnight at 60°C .

4.4.2 Synthesis of NiSe₂/rGO-PGM

The NiSe₂/rGO-PGM was synthesized by the hydrothermal method and adapted from previous work [195].

Figure 4.1 SEM images of NiSe₂ (a-b), (c-d) NiSe₂/rGO-PGM, (e) HRTEM image of NiSe₂, (f) SAED pattern and (g) EDS elemental mapping.

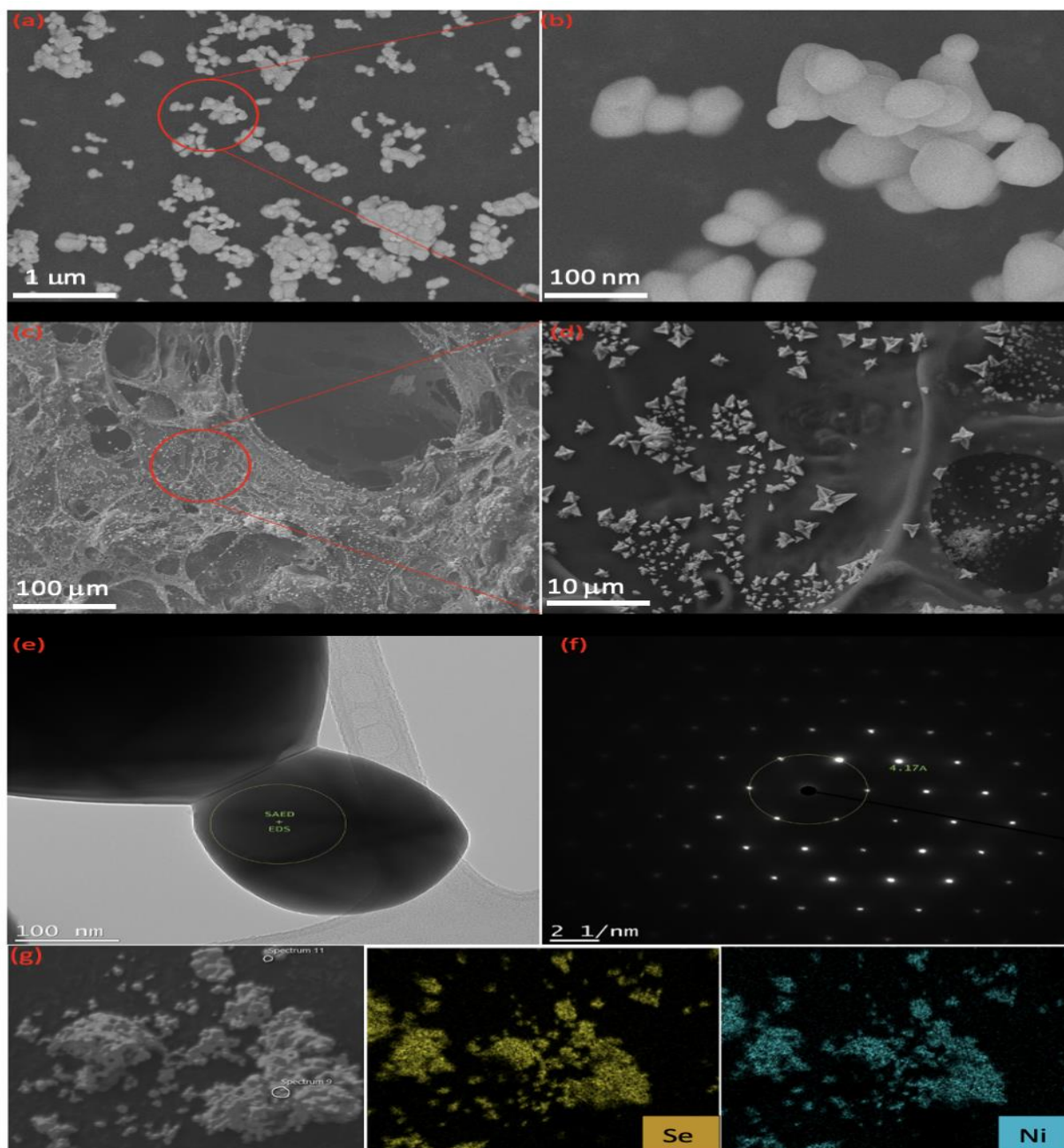
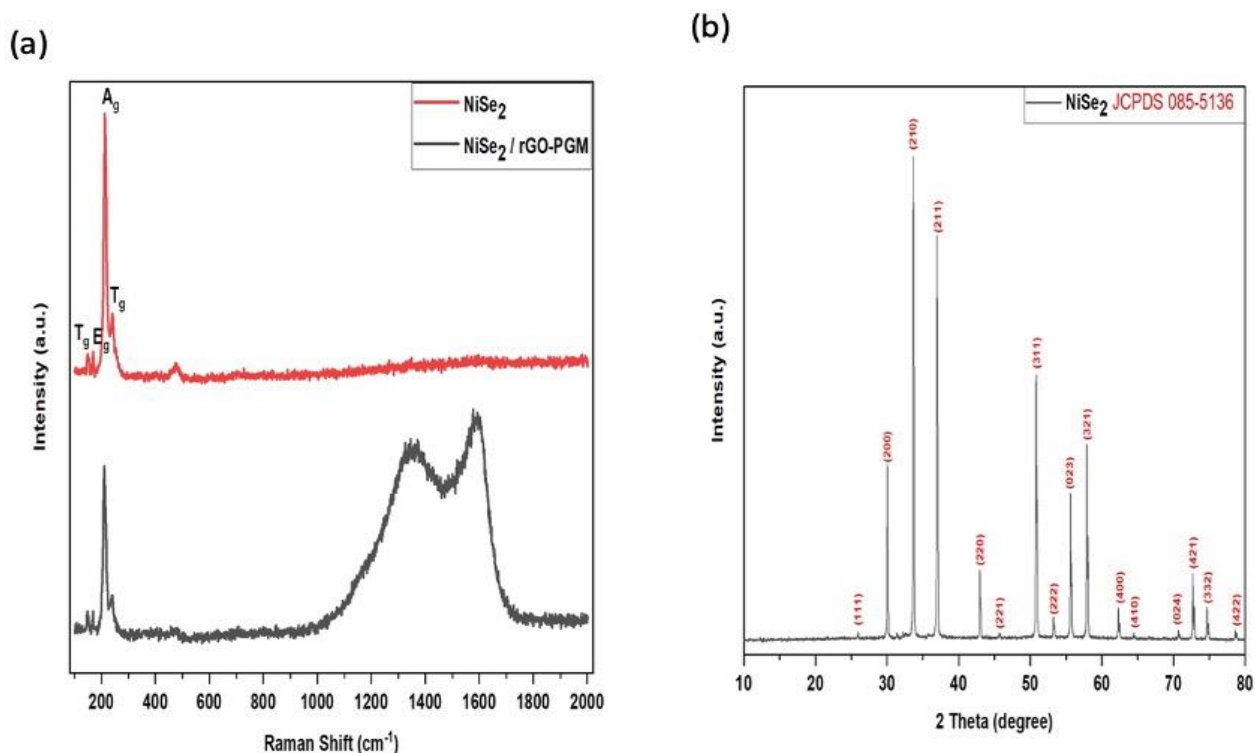


Figure 4.2 a) Raman Spectroscopy of NiSe₂ and NiSe₂/rGO-PGM. b) XDR patterns of NiSe₂.

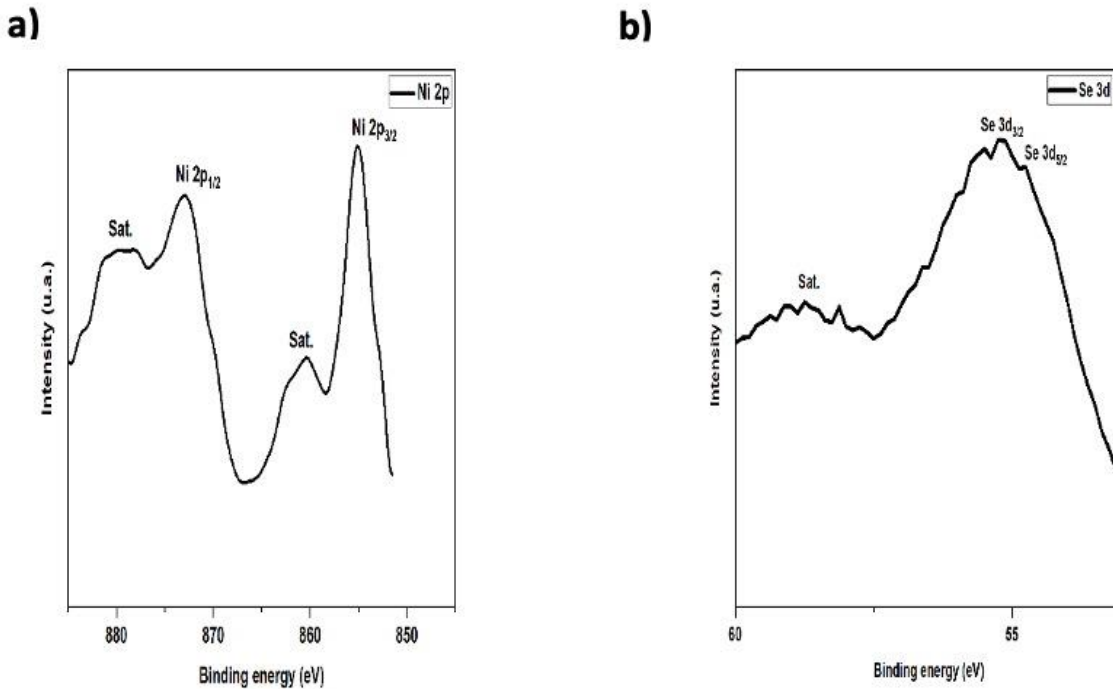


4.5 Results and discussion

NiSe₂ was synthesized by a facile hydrothermal route and NiSe₂/rGO-PGM were prepared by also a two-step hydrothermal process. The morphology shows that the NiSe₂ material is spread scattered over the surface of the reduced gelatin-based graphene oxide membrane at 100 μm scale then Fig. 4.1(d) shows an enlargement of Fig. 4.1(c) at 10 μm scale, in which the NiSe₂ material is open like a flower on the membrane surface. High-resolution TEM (HRTEM) of NiSe₂ coupled to SAED in Fig. 4.1(e-d) shows that the nanostructured shape of the NiSe₂ material and the lattice bands exhibit an interplanar crystal spacing with a diameter of 4.17 Å and a radius of 0.208 nm corresponding to the (220) plane of NiSe₂. To prove the uniform distribution of NiSe₂ nanostructures, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) integrated with TEM elemental mapping was performed, as shown in Fig. 4.1(g). The data clearly show that the elemental mapping patterns of Ni and Se overlap well, indicating the uniform distribution of NiSe₂ nanostructures. Thus, the Raman spectra of NiSe₂ and NiSe₂/rGO-PGM were acquired in the 100-2000 cm⁻¹ range by excitation with 532 nm laser. As shown in Fig. 4.2(a), the two superimposed Raman spectra of the NiSe₂ and NiSe₂/rGO-PGM samples, with two peaks at 1349 and 1576 cm⁻¹ corresponding to the D and G bands respectively, indicate the existence of reduced graphene oxide on the material. The first NiSe₂ Raman spectrum shows four peaks at 150.1, 169, 212.7 and 239.2 cm⁻¹ corresponding to T_g, E_g, A_g and T_g.

modes respectively. Some researchers have reported that the two highest peaks (A_g and T_g) correspond to the stretching modes of Se-Se bonds, and the lowest peaks (T_g and E_g) correspond to the vibrational modes of Se-Se bonds [254, 255]. X-ray diffraction (XRD) was used to study the material composition and crystal structure. As shown in Fig. 4.2(b) the XRD pattern of the sample $NiSe_2$ nanostructure, indicating that pure pyrite-like phases of $NiSe_2$ with a cubic structure were produced during the selenization treatment of $NiSe_2$ at 500 °C. Peaks at 25.88 °, 29.97 °, 33.61 °, 36.91 °, 42.91 °, 45.65 °, 50.79 °, 53.22° and 55.58° can be attributed to the (111), (200), (210), (211), (220), (221), (311), (222) and (023) crystal surfaces of cubic $NiSe_2$ pyrite, respectively (JCPDS NO 085-5136).

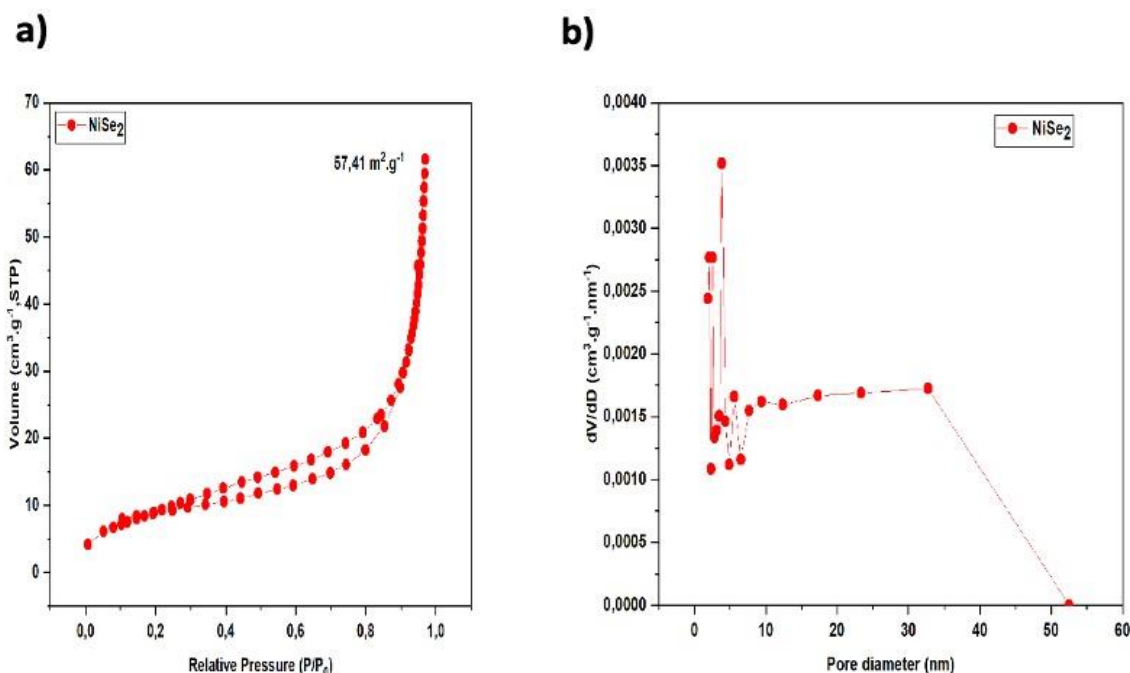
Figure 4.3 XPS Spectra of $NiSe_2$ Nanostructures: a) Ni 2p and b) Se 3d .



After the other successful analyses, XPS analysis is a surface-sensitive spectroscopic method, confirmed the elements present in the sample. In addition, certain elements such as C, O could be detected due to carbon contamination and oxidation of the sample surface. Fig. 4.3(a) shows a shift in the different bond energies of Ni $2p_{3/2}$ and Ni $2p_{1/2}$ are located at 853.3 eV and 870.8 eV, respectively [233], In Fig. 4.3(b) while those of Se $3d_{5/2}$ and Se $3d_{3/2}$ are located at 55.7 eV and 54.6 eV, respectively proving -2 oxidation state of Se [259]. As a result of the pore size distribution and the evaluation of the specific surface area of the samples, nitrogen adsorption-desorption isotherms were performed. Fig. 4.4(a) shows the specific

surface area of NiSe_2 reaches up to $57.41 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ compared with the literature [254] proving that the material has many active sites that will promote catalytic activity. In Fig. 4.4(b) shows the distribution corresponding to the sample size according to the literature. The NiSe_2 material is a compound of several mesopore sizes (2, 3, 4, 6 and 9 nm). So NiSe_2 material can be considered as porous nanostructures that will facilitate fast access to electrolytes and also allow short charge transfer kinetics.

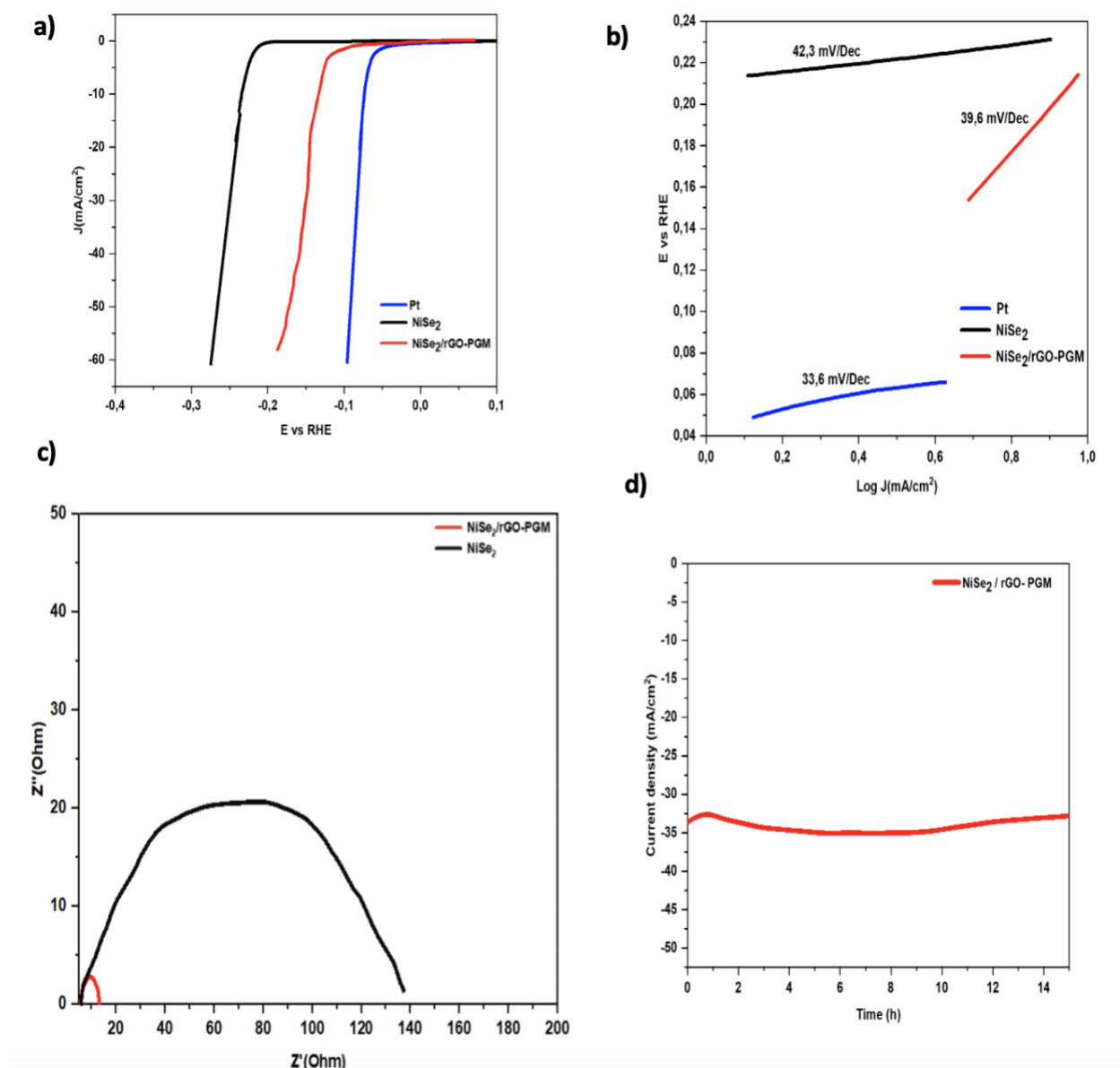
Figure 4.4 (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms and (b) pore size distribution of NiSe_2 .



An effective catalyst for HER must exhibit high cathodic current density at low potential and stability in the electrolyte. To investigate the HER performance of NiSe_2 and $\text{NiSe}_2/\text{rGO-PGM}$ nanostructures, electrochemical measurements were carried out in a 0.5 M N_2 -saturated H_2SO_4 electrolyte at room temperature, using a standard three-electrode electrochemical cell. In Fig. 4.5(a) shows the polarization curves (LSV) of the different materials to investigate the catalytic performance of NiSe_2 , $\text{NiSe}_2/\text{rGO-PGM}$ and Pt/c for comparison. In Fig. 4.5(b), we can see that the Pt catalyst shows outstanding HER performance. Also, the $\text{NiSe}_2/\text{rGO-PGM}$ electrode shows outstanding HER performance with a cathode current density of $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ at a low potential of around 120 mV closer to that of the standard Pt/c reference and the NiSe_2 electrode at $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ show an overpotential of 230 mV. According to the literature, a small Tafel slope is considered to deduce a better catalyst for the hydrogen evolution reaction (HER), because it shows

energy efficiency with a small overpotential. From the polarization curve, we were able to deduce the Tafel slopes of the different electrodes, so the slopes of Pt/c, NiSe₂/rGO-PGM and NiSe₂ are 33.6 mV/dec, 39.6 mV/dec and 42.3 mV/dec respectively. According to the literature, there are two popular mechanisms of hydrogen evolution reaction, two distinct reactions, including the adsorption reaction of a hydrated proton and the desorption reaction of a hydrogen molecule. Firstly, via a reduction reaction process, a hydrated proton combines with the electron on the surface of the catalyst-modified electrode in an acid electrolyte to form MH_{ads} (Volmer step): $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- + \text{M} \rightarrow \text{MH}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$. The next step is the bonding of this MH_{ads} with a hydrated proton involving electron transfer directly to generate hydrogen and water, called the Heyrovsky step: $\text{MH}_{\text{ads}} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ or followed by the combination of two hydrated protons adsorbed to the electrode surface called the Tafel step: $2\text{MH}_{\text{ads}} \rightarrow 2\text{M} + \text{H}_2$ [21]. The literature continues to state that, in order to determine the most appropriate step in the HER process, either the first or the second step must be taken into account. Tafel slopes of 30 mV/dec, 40 mV/dec and 120 mV/dec respectively deduce the different mechanisms: Volmer-Tafel mechanism, Volmer-Heyrovsky mechanism and Volmer mechanism, for the hydrogen evolution reaction [260]. In the present work, two types of HER mechanism are deduced. For the NiSe₂/rGO-PGM electrode, a Volmer-Tafel mechanism occurs, and for the NiSe₂ electrode, the Volmer-Heyrovsky mechanism follows.

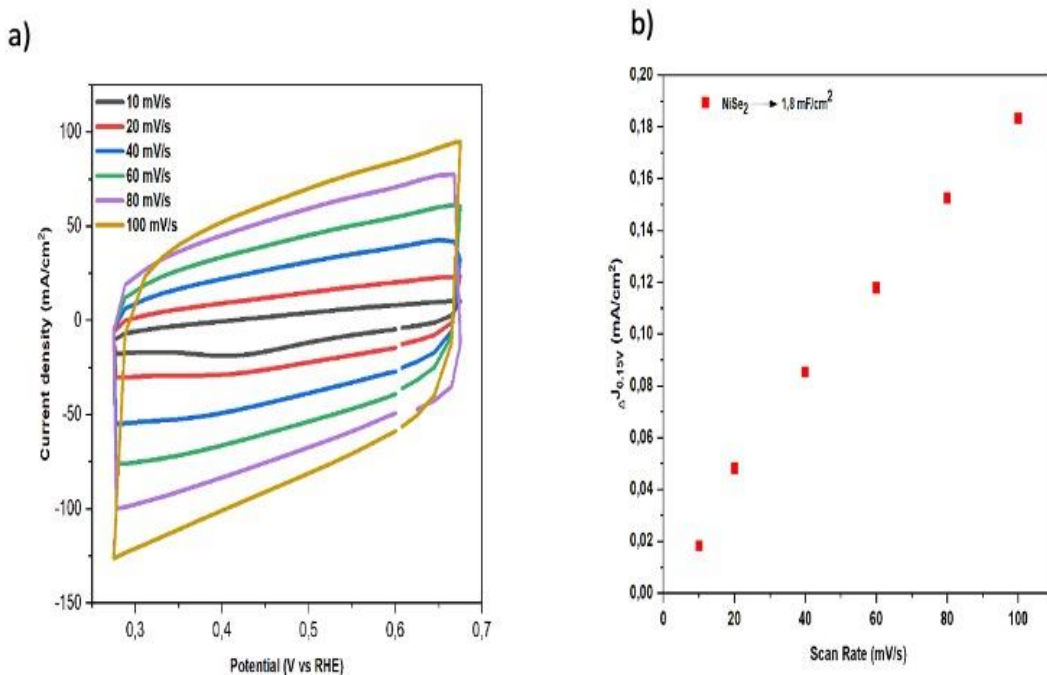
Figure 4.5 Polarization curves (a) and (b) corresponding Tafel plots of Pt/c, NiSe₂ and NiSe₂/rGO-PGM. (c) Nyquist plots of NiSe₂ and NiSe₂/rGO-PGM. (d) Stability test after 14h30 of NiSe₂/rGO-PGM.



In addition, to determine the kinetics of the electrode in the HER process, we carried out electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements in the 100 KHz to 100 mHz range. In Fig. 4.5(c) shows Nyquist plots of NiSe₂ and NiSe₂/rGO-PGM. The Nyquist plots show the charge transfer resistance (R_{ct}) of NiSe₂/rGO-PGM and NiSe₂ to be approximately 13.5 Ω and 138.5 Ω respectively. It can then be deduced that the lower charge transfer resistance (R_{ct}) value confirms that the NiSe₂/rGO-PGM electrode has superior kinetics than NiSe₂ with regard to the hydrogen evolution reaction (HER). In Fig. 4.5(d) we performed a stability measurement in acidic medium. Constant catalysis was performed to generate H₂

under a fixed potential of 200 mV (vs. RHE) for 14h30 in 0.5 M H₂SO₄. As shown in Fig. 4.5(d) at the potential of 200 mV (vs. RHE), the current density versus time curve for NiSe₂/rGO-PGM remains stable at 33 mA/cm², and almost unchanged over the long term, demonstrating that the NiSe₂/rGO-PGM catalyst can operate for long periods in acidic media. Unfortunately, a connection error made it impossible to take linear sweep voltammetry (LSV) measurement before and after the NiSe₂/rGO-PGM electrode stability measurement. To determine the double-layer capacitance (C_{dl}), a cyclic voltammetry technique was used, which proves the effective electrochemical surface area. Cyclic voltammetry (CV) was obtained in the ranges 0.275 to 0.675 V (vs. RHE) under different scan rates (10-100 mV/s). Figure 4.6(a) shows the cyclic voltammogram of NiSe₂. Then, the differences in current density ($\Delta j = j_{anodique} - j_{cathodique}$) at potential (0.475 V vs. RHE) are plotted as a function of CV scan rates, with the electrochemical capacitance of the double layer (C_{dl}) equal to half the linear slope. Figure 4.6(b) shows the C_{dl} value to be around 1.8 mF/cm² for NiSe₂. Although we didn't measure the electrochemical capacity of the NiSe₂/rGO-PGM double layer (C_{dl}) due to a poor connection, from all the evidence we know that the capacity of NiSe₂/rGO-PGM would be higher than that of NiSe₂, proving that NiSe₂/rGO-PGM would have a larger active surface and many more active sites for HER.

Figure 4.6 Voltammograms curves of (a) NiSe₂ and (b) Linear fitting of capacitive current density of NiSe₂.



CONCLUSION

Dans cette partie la conclusion est faite selon les quatre chapitres ci-dessus, donc pour le chapitre 1, la méthode hydrothermale nous avons permis de synthétiser le MoTe_2 avec un excès de tellure suivi d'un recuit à $750\text{ }^\circ\text{C}$ pour avoir la phase 2H- MoTe_2 . Le passage de la phase 2H-1T a pu être réalisé grâce à un second recuit à $900\text{ }^\circ\text{C}$ afin d'obtenir un matériau qui possède la phase 1T'- MoTe_2 . De plus les analyses réalisées de la spectroscopie Raman ; de la diffraction des rayons-X (XRD) et les autres analyses précédemment réalisées montrent clairement une différence entre les deux phases non seulement de point de vue de la morphologie, mais aussi de point de vue de l'activité électrocatalytique. Dans le chapitre 2 un nouvel électrocatalyseur macroporeux 3D composé de nanofeuillets de MoSe_2 et d'électrodes poreuses de type graphite ($\text{MoSe}_2/\text{rGO-PCM}$) a été préparé avec succès par un processus en deux étapes dans lequel un aérogel de gélatine et une membrane poreuse de type graphite à base d'oxyde de graphène ont d'abord été préparés. Le rGO-PCM est un cadre macroporeux 3D peu coûteux qui peut être utilisé pour la croissance dirigée de nanofeuillets de MoSe_2 sur la surface par la voie solvothermique. Les nanofeuillets sont fermement attachés avec des interactions intimes entre le catalyseur et le substrat conducteur. Il en résulte les avantages synergiques d'une surface élevée, d'une conductivité élevée du rGO-PCM et d'un bon alignement de la structure en couches unique produisant des bords actifs ouverts. Une procédure de synthèse facile et évolutive pour la membrane de type graphite à structure 3D peu coûteuse et efficace pour soutenir l'électrocatalyseur HER stable peut être facilement étendue pour produire d'autres membranes de type carbone à structure 3D pour soutenir différents dichalcogénures métalliques pour l'HER. Ces structures 3D sans liant remplaceront probablement les métaux nobles, tels que le Pt, pour la production d'hydrogène en tant que vecteur d'énergie verte propre. Aussi dans le chapitre 3, on a synthétisé $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$ par la technique hydrothermique. Étant comme un électrocatalyseur avec un surpotentiel d'initiation de 325 mV par rapport au RHE et un surpotentiel de 411 mV par rapport au RHE à $-10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ainsi, la pente de Tafel de $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$ est proche, ce qui indique une activité HER parfaite. De plus, ils présentent également une stabilité à long terme jusqu'à 16 heures de temps dans un milieu acide. Par rapport au NiTe_2 , l'activité HER exceptionnelle du $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$ est attribuée à sa nanostructure d'interconnexion unique dotée d'une bonne conductivité. L'interconnexion des nanostructures peut améliorer le transfert de charge entre les nanocristaux conducteurs de $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$. De plus, les nanocristaux de $\text{NiTe}_2@\text{rGO}$ peuvent présenter des bords riches afin d'avoir beaucoup plus de sites actifs pour HER. La synthèse de ce matériau permet de mettre en évidence les tellurures métalliques en tant qu'électrocatalyseurs sans Pt pour remplacer les

électrocatalyseurs à base de Pt pour l'évolution de l'hydrogène. Enfin le chapitre 4 on a synthétisé les électrocatalyseurs $\text{NiSe}_2/\text{rGO-PGM}$ et NiSe_2 par la voie hydrothermale facile suivant un processus de recuit pour réduire l'excès d'impuretés de l'électrocatalyseur. Les résultats montrent que les électrocatalyseurs offrent une bonne performance HER , avec des pentes de Tafel de 39,6 mV/dec et 42,3 mV/dec respectivement. L'électrode $\text{NiSe}_2/\text{rGO-PGM}$ présente une bonne stabilité à long terme en milieu acide ainsi qu'une bonne conductivité, ce qui permet un transport efficace des charges pendant le processus HER. Ces électrocatalyseurs peuvent être des alternatives prometteuses pour la production d'hydrogène vert.

ANNEXE A
[TITRE DE L'ANNEXE A]

ANNEXE B
[TITRE DE L'ANNEXE B]

ANNEXE C
[TITRE DE L'ANNEXE C]

ANNEXE D
[TITRE DE L'ANNEXE D]

APPENDICE A
[TITRE DE L'APPENDICE A]

APPENDICE B
[TITRE DE L'APPENDICE B]

APPENDICE C
[TITRE DE L'APPENDICE C]

APPENDICE D
[TITRE DE L'APPENDICE D]

RÉFÉRENCES

1. Voiry, D., A. Mohite, and M. Chhowalla, *Phase engineering of transition metal dichalcogenides*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(9): p. 2702-2712.
2. Chu, S. and A. Majumdar, *Opportunities and challenges for a sustainable energy future*. nature, 2012. **488**(7411): p. 294-303.
3. Hinnemann, B., et al., *Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(15): p. 5308-5309.
4. Lewis, N.S. and D.G. Nocera, *Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006. **103**(43): p. 15729-15735.
5. Stern, P.C., B.K. Sovacool, and T. Dietz, *Towards a science of climate and energy choices*. Nature Climate Change, 2016. **6**(6): p. 547-555.
6. Turner, J.A., *A realizable renewable energy future*. Science, 1999. **285**(5428): p. 687-689.
7. Walter, M.G., et al., *Solar water splitting cells*. Chemical reviews, 2010. **110**(11): p. 6446-6473.
8. Balat, M. and H. Balat, *Biogas as a renewable energy source—a review*. Energy Sources, Part A, 2009. **31**(14): p. 1280-1293.
9. Borghei, M., et al., *Advanced biomass - derived electrocatalysts for the oxygen reduction reaction*. Advanced Materials, 2018. **30**(24): p. 1703691.
10. Chu, S., Y. Cui, and N. Liu, *The path towards sustainable energy*. Nature materials, 2017. **16**(1): p. 16-22.
11. Cook, T.R., et al., *Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds*. Chemical reviews, 2010. **110**(11): p. 6474-6502.
12. Grätzel, M., *Photoelectrochemical cells*. nature, 2001. **414**(6861): p. 338-344.
13. Roger, I., M.A. Shipman, and M.D. Symes, *Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting*. Nature Reviews Chemistry, 2017. **1**(1): p. 1-13.
14. McAteer, D., et al., *Liquid exfoliated Co (OH) 2 nanosheets as low - cost, yet high - performance, catalysts for the oxygen evolution reaction*. Advanced Energy Materials, 2018. **8**(15): p. 1702965.
15. Shang, H., et al., *N-doped graphdiyne for high-performance electrochemical electrodes*. Nano Energy, 2018. **44**: p. 144-154.
16. Jayaseelan, S.S., et al., *Mesoporous 3D NiCo₂O₄/MWCNT nanocomposite aerogels prepared by a supercritical CO₂ drying method for high performance hybrid supercapacitor electrodes*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018. **538**: p. 451-459.
17. Li, X., et al., *High - performance polypyrrole/graphene/SnCl₂ modified polyester textile electrodes and yarn electrodes for wearable energy storage*. Advanced Functional Materials, 2018. **28**(22): p. 1800064.
18. Zhang, R., et al., *Nitrogen/oxygen co-doped monolithic carbon electrodes derived from melamine foam for high-performance supercapacitors*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(36): p. 17730-17739.
19. Cheng, S., et al., *Large area, phase-controlled growth of few-layer, two-dimensional MoTe₂ and lateral 1T' - 2H heterostructures by chemical vapor deposition*. CrystEngComm, 2017. **19**(7): p. 1045-1051.
20. Chhowalla, M., et al., *The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets*. Nature chemistry, 2013. **5**(4): p. 263-275.
21. Chia, X., et al., *Electrochemistry of nanostructured layered transition-metal dichalcogenides*. Chemical reviews, 2015. **115**(21): p. 11941-11966.

22. Huang, X., Z. Zeng, and H. Zhang, *Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(5): p. 1934-1946.
23. Loh, K.P., et al., *Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications*. Nature chemistry, 2010. **2**(12): p. 1015-1024.
24. Reale, F., K. Sharda, and C. Mattevi, *From bulk crystals to atomically thin layers of group VI-transition metal dichalcogenides vapour phase synthesis*. Applied Materials Today, 2016. **3**: p. 11-22.
25. Xu, M., et al., *Graphene-like two-dimensional materials*. Chemical reviews, 2013. **113**(5): p. 3766-3798.
26. Yu, J., et al., *Synthesis of high quality two-dimensional materials via chemical vapor deposition*. Chemical science, 2015. **6**(12): p. 6705-6716.
27. Zhang, D., et al., *A double support layer for facile clean transfer of two-dimensional materials for high-performance electronic and optoelectronic devices*. ACS nano, 2019. **13**(5): p. 5513-5522.
28. Ruppert, C., B. Aslan, and T.F. Heinz, *Optical properties and band gap of single-and few-layer MoTe₂ crystals*. Nano letters, 2014. **14**(11): p. 6231-6236.
29. Duerloo, K.-A.N., Y. Li, and E.J. Reed, *Structural phase transitions in two-dimensional Mo-and W-dichalcogenide monolayers*. Nature communications, 2014. **5**(1): p. 4214.
30. Cho, S., et al., *Phase patterning for ohmic homojunction contact in MoTe₂*. Science, 2015. **349**(6248): p. 625-628.
31. Huang, H., et al., *Controlling phase transition for single-layer MTe₂ (M= Mo and W): modulation of the potential barrier under strain*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. **18**(5): p. 4086-4094.
32. Kan, M., et al., *Structures and phase transition of a MoS₂ monolayer*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(3): p. 1515-1522.
33. Li, Y., et al., *Dynamic stability of the single-layer transition metal dichalcogenides*. Computational materials science, 2014. **92**: p. 206-212.
34. Park, J.C., et al., *Phase-engineered synthesis of centimeter-scale 1T' -and 2H-molybdenum ditelluride thin films*. ACS nano, 2015. **9**(6): p. 6548-6554.
35. Song, S., et al., *Room temperature semiconductor-metal transition of MoTe₂ thin films engineered by strain*. Nano letters, 2016. **16**(1): p. 188-193.
36. Zhou, L., et al., *Large-area synthesis of high-quality uniform few-layer MoTe₂*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(37): p. 11892-11895.
37. Brown, B.E., *The crystal structures of WTe₂ and high-temperature MoTe₂*. Acta Crystallographica, 1966. **20**(2): p. 268-274.
38. Keum, D.H., et al., *Bandgap opening in few-layered monoclinic MoTe₂*. Nature Physics, 2015. **11**(6): p. 482-486.
39. Kumar, A. and P. Ahluwalia, *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*. The European Physical Journal B, 2012. **85**: p. 1-7.
40. Das, S., et al., *High performance multilayer MoS₂ transistors with scandium contacts*. Nano letters, 2013. **13**(1): p. 100-105.
41. Kappera, R., et al., *Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS₂ transistors*. Nature materials, 2014. **13**(12): p. 1128-1134.
42. Yoon, Y., K. Ganapathi, and S. Salahuddin, *How good can monolayer MoS₂ transistors be?* Nano letters, 2011. **11**(9): p. 3768-3773.
43. Rai, A., et al., *Progress in contact, doping and mobility engineering of MoS₂: an atomically thin 2D semiconductor*. Crystals, 2018. **8**(8): p. 316.

44. Zhang, W., et al., *Two-dimensional semiconductors with possible high room temperature mobility*. Nano Research, 2014. **7**: p. 1731-1737.
45. Duerloo, K.-A.N., Y. Li, and E.J. Reed, *Structural phase transitions in two-dimensional Mo-and W-dichalcogenide monolayers*. Nature communications, 2014. **5**(1): p. 1-9.
46. Xiao, Y., et al., *Phase engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides*. Science China Materials, 2019. **62**(6): p. 759-775.
47. Lin, Y.F., et al., *Ambipolar MoTe₂ transistors and their applications in logic circuits*. Advanced Materials, 2014. **26**(20): p. 3263-3269.
48. Qu, D., et al., *Carrier - type modulation and mobility improvement of thin MoTe₂*. Advanced Materials, 2017. **29**(39): p. 1606433.
49. Hussain, S., et al., *Large area growth of MoTe₂ films as high performance counter electrodes for dye-sensitized solar cells*. Scientific reports, 2018. **8**(1): p. 1-8.
50. Zhou, L., et al., *Synthesis of high - quality large - area homogenous 1T' MoTe₂ from chemical vapor deposition*. Advanced materials, 2016. **28**(43): p. 9526-9531.
51. Wang, Y., et al., *Topology conversion of 1T MoS₂ to S-doped 2H-MoTe₂ nanosheets with Te vacancies for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution*. Science China Materials, 2021. **64**(9): p. 2202-2211.
52. Chakraborty, C., et al., *Voltage-controlled quantum light from an atomically thin semiconductor*. Nature nanotechnology, 2015. **10**(6): p. 507-511.
53. Ye, G., et al., *Defects engineered monolayer MoS₂ for improved hydrogen evolution reaction*. Nano letters, 2016. **16**(2): p. 1097-1103.
54. Zhu, H., et al., *Defects and surface structural stability of MoTe₂ under vacuum annealing*. Acs Nano, 2017. **11**(11): p. 11005-11014.
55. Cho, S., et al., *Te vacancy-driven superconductivity in orthorhombic molybdenum ditelluride*. 2D Materials, 2017. **4**(2): p. 021030.
56. Ruppert, C., O.B. Aslan, and T.F. Heinz, *Optical properties and band gap of single-and few-layer MoTe₂ crystals*. Nano letters, 2014. **14**(11): p. 6231-6236.
57. Kolobov, A., P. Fons, and J. Tominaga, *Electronic excitation-induced semiconductor-to-metal transition in monolayer MoTe₂*. Physical Review B, 2016. **94**(9): p. 094114.
58. Kuc, A., N. Zibouche, and T. Heine, *Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂*. Physical review B, 2011. **83**(24): p. 245213.
59. Mak, K.F., et al., *Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor*. Physical review letters, 2010. **105**(13): p. 136805.
60. Jaramillo, T.F., et al., *Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts*. science, 2007. **317**(5834): p. 100-102.
61. Sup Choi, M., et al., *Controlled charge trapping by molybdenum disulphide and graphene in ultrathin heterostructured memory devices*. Nature communications, 2013. **4**(1): p. 1624.
62. Wang, Q.H., et al., *Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides*. Nature nanotechnology, 2012. **7**(11): p. 699-712.
63. He, Y., et al., *Topologically nontrivial 1T'-MoTe₂ as highly efficient hydrogen evolution electrocatalyst*. Journal of Physics: Materials, 2020. **4**(1): p. 014001.
64. Liu, M., et al., *Synthesis of few-layer 1T' -MoTe₂ ultrathin nanosheets for high-performance pseudocapacitors*. Journal of materials chemistry A, 2017. **5**(3): p. 1035-1042.
65. Mc Manus, J.B., et al., *Growth of 1T' MoTe₂ by thermally assisted conversion of electrodeposited tellurium films*. ACS Applied Energy Materials, 2018. **2**(1): p. 521-530.
66. Huang, Q., et al., *The mechanistic insights into the 2H - 1T phase transition of MoS₂ upon alkali metal intercalation: from the study of dynamic sodiation processes of MoS₂ nanosheets*. Advanced Materials Interfaces, 2017. **4**(15): p. 1700171.

67. Jayabal, S., et al., *Metallic 1T-MoS₂ nanosheets and their composite materials: Preparation, properties and emerging applications*. Materials today energy, 2018. **10**: p. 264-279.
68. Jayabal, S., et al., *Understanding the high-electrocatalytic performance of two-dimensional MoS₂ nanosheets and their composite materials*. Journal of materials chemistry A, 2017. **5**(47): p. 24540-24563.
69. Lukowski, M.A., et al., *Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(28): p. 10274-10277.
70. Yu, Y., et al., *High phase-purity 1T'-MoS₂-and 1T'-MoSe₂-layered crystals*. Nature chemistry, 2018. **10**(6): p. 638-643.
71. Rajamathi, C.R., et al., *Weyl semimetals as hydrogen evolution catalysts*. Advanced Materials, 2017. **29**(19): p. 1606202.
72. Qiao, H., et al., *Liquid-exfoliated molybdenum telluride nanosheets with superior electrocatalytic hydrogen evolution performances*. Ceramics International, 2018. **44**(17): p. 21205-21209.
73. Lu, D., et al., *Direct vapor deposition growth of 1T'-MoTe₂ on carbon cloth for electrocatalytic hydrogen evolution*. ACS Applied Energy Materials, 2019. **3**(4): p. 3212-3219.
74. Shim, G.W., et al., *Tuning the catalytic functionality of transition metal dichalcogenides grown by chemical vapour deposition*. Journal of materials chemistry A, 2017. **5**(29): p. 14950-14968.
75. Huang, J.-H., et al., *Polymorphism control of layered MoTe₂ through two-dimensional solid-phase crystallization*. Scientific reports, 2019. **9**(1): p. 8810.
76. Anand, T.J.S. and N.H. Mazlan, *Electro synthesized MoTe₂ thin films and their semiconductor studies towards photoelectrochemical cell*. Advanced Materials Research, 2014. **845**: p. 392-397.
77. Ma, N., et al., *Novel 2D layered molybdenum ditelluride encapsulated in few - layer graphene as high - performance anode for lithium - ion batteries*. Small, 2018. **14**(14): p. 1703680.
78. Panda, M.R., et al., *High performance lithium - ion batteries using layered 2H - MoTe₂ as anode*. Small, 2020. **16**(38): p. 2002669.
79. Luxa, J., et al., *Layered Transition-Metal Ditellurides in Electrocatalytic Applications • Contrasting Properties*. ACS Catalysis, 2017. **7**(9): p. 5706-5716.
80. Zhuang, P., et al., *Revisiting the role of active sites for hydrogen evolution reaction through precise defect adjusting*. Advanced Functional Materials, 2019. **29**(33): p. 1901290.
81. Aftab, S., et al., *Carrier polarity modulation of molybdenum ditelluride (MoTe₂) for phototransistor and switching photodiode applications*. Nanoscale, 2020. **12**(29): p. 15687-15696.
82. Lezama, I.G., et al., *Surface transport and band gap structure of exfoliated 2H-MoTe₂ crystals*. 2D Materials, 2014. **1**(2): p. 021002.
83. Sarwar, S., et al., *Towards thermoneutral hydrogen evolution reaction using noble metal free molybdenum ditelluride/graphene nanocomposites*. Journal of Colloid and Interface Science, 2021. **581**: p. 847-859.
84. Kim, E.-K., et al., *Epitaxial electrodeposition of single crystal MoTe₂ nanorods and Li⁺ storage feasibility*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020. **878**: p. 114672.
85. Pu, Z., et al., *Efficient electrochemical water splitting catalyzed by electrodeposited nickel diselenide nanoparticles based film*. ACS applied materials & interfaces, 2016. **8**(7): p. 4718-4723.
86. Seok, J., et al., *Active hydrogen evolution through lattice distortion in metallic MoTe₂*. 2D Materials, 2017. **4**(2): p. 025061.
87. Huang, J.-H., et al., *Polymorphism control of layered MoTe₂ through two-dimensional solid-phase crystallization*. Scientific reports, 2019. **9**(1): p. 1-8.
88. McGlynn, J.C., et al., *Molybdenum ditelluride rendered into an efficient and stable electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction by polymorphic control*. Energy Technology, 2018. **6**(2): p. 345-350.

89. McGlynn, J.C., et al., *The rapid electrochemical activation of MoTe₂ for the hydrogen evolution reaction*. Nature communications, 2019. **10**(1): p. 4916.
90. Roy, A., et al., *Structural and electrical properties of MoTe₂ and MoSe₂ grown by molecular beam epitaxy*. ACS applied materials & interfaces, 2016. **8**(11): p. 7396-7402.
91. Liu, X., et al., *Highly active, durable ultrathin MoTe₂ layers for the electroreduction of CO₂ to CH₄*. Small, 2018. **14**(16): p. 1704049.
92. Luxa, J., et al., *Layered Transition-Metal Ditellurides in Electrocatalytic Applications • Contrasting Properties*. ACS Catalysis, 2017. **7**(9): p. 5706-5716.
93. Manzeli, S., et al., *2D transition metal dichalcogenides*. Nature Reviews Materials, 2017. **2**(8): p. 1-15.
94. Tan, C., et al., *Preparation of high - percentage 1T - phase transition metal dichalcogenide nanodots for electrochemical hydrogen evolution*. Advanced Materials, 2018. **30**(9): p. 1705509.
95. Yin, Y., et al., *Contributions of phase, sulfur vacancies, and edges to the hydrogen evolution reaction catalytic activity of porous molybdenum disulfide nanosheets*. Journal of the American Chemical Society, 2016. **138**(25): p. 7965-7972.
96. Zhou, J., et al., *Large - area and high - quality 2D transition metal telluride*. Advanced Materials, 2017. **29**(3): p. 1603471.
97. McGlynn, J.C., M. Friskey, and A.Y. Ganin, *Parameter optimisation for electrochemically activated MoTe₂*. Sustainable Energy & Fuels, 2020. **4**(9): p. 4473-4477.
98. Mattinen, M., M. Leskelä, and M. Ritala, *Atomic layer deposition of 2D metal dichalcogenides for electronics, catalysis, energy storage, and beyond*. Advanced Materials Interfaces, 2021. **8**(6): p. 2001677.
99. Zazpe, R., et al., *2D MoTe₂ nanosheets by atomic layer deposition: Excellent photo-electrocatalytic properties*. Applied Materials Today, 2021. **23**: p. 101017.
100. Dresselhaus, M.S. and I. Thomas, *Alternative energy technologies*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 332-337.
101. Gordon, R.B., M. Bertram, and T.E. Graedel, *Metal stocks and sustainability*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006. **103**(5): p. 1209-1214.
102. Chen, Y., et al., *Basal plane activation in monolayer MoTe₂ for the hydrogen evolution reaction via phase boundaries*. Journal of Materials Chemistry A, 2020. **8**(37): p. 19522-19532.
103. Kwon, H., et al., *Basal-plane catalytic activity of layered metallic transition metal ditellurides for the hydrogen evolution reaction*. Applied Sciences, 2020. **10**(9): p. 3087.
104. Karfa, P., K.C. Majhi, and R. Madhuri, *Group IV transition metal based phospho-chalcogenides@ MoTe₂ for electrochemical hydrogen evolution reaction over wide range of pH*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(45): p. 24628-24641.
105. Seok, J., et al., *Hybrid catalyst with monoclinic MoTe₂ and platinum for efficient hydrogen evolution*. APL Materials, 2019. **7**(7).
106. Bae, D., et al., *Mitrofanovite, layered platinum telluride, for active hydrogen evolution*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020. **13**(2): p. 2437-2446.
107. Eftekhari, A., *Molybdenum diselenide (MoSe₂) for energy storage, catalysis, and optoelectronics*. Applied Materials Today, 2017. **8**: p. 1-17.
108. Wazir, M.B., et al., *Review on 2D molybdenum diselenide (MoSe₂) and its hybrids for green hydrogen (H₂) generation applications*. ACS omega, 2022. **7**(20): p. 16856-16865.
109. Pathak, V., et al., *Improved photoconversion from MoSe₂ based PEC solar cells*. Solar energy materials and solar cells, 2002. **73**(2): p. 117-123.
110. Razzini, G., *Photocatalytic behaviour of n-MoSe₂/single crystals in contact with the I^{+/sup}-, I²/sub 2/redox couple in solar photoelectrochemical cells*. J. Power Sources;(Switzerland), 1982. **7**(3).

111. Ambrosi, A., Z. Sofer, and M. Pumera, *2H → 1T phase transition and hydrogen evolution activity of MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ strongly depends on the MX₂ composition*. Chemical Communications, 2015. **51**(40): p. 8450-8453.
112. Pawbake, A.S., et al., *Large area chemical vapor deposition of monolayer transition metal dichalcogenides and their temperature dependent Raman spectroscopy studies*. Nanoscale, 2016. **8**(5): p. 3008-3018.
113. Wang, X., et al., *Chemical vapor deposition growth of crystalline monolayer MoSe₂*. ACS nano, 2014. **8**(5): p. 5125-5131.
114. Jung, C., et al., *Highly crystalline CVD-grown multilayer MoSe₂ thin film transistor for fast photodetector*. Scientific reports, 2015. **5**(1): p. 15313.
115. Xia, J., et al., *CVD synthesis of large-area, highly crystalline MoSe₂ atomic layers on diverse substrates and application to photodetectors*. Nanoscale, 2014. **6**(15): p. 8949-8955.
116. Ko, Y.N., et al., *Hierarchical MoSe₂ yolk-shell microspheres with superior Na-ion storage properties*. Nanoscale, 2014. **6**(18): p. 10511-10515.
117. Shi, Z.T., et al., *In situ carbon - doped Mo (SeO. 85SO. 15) ₂ hierarchical nanotubes as stable Anodes for high - performance sodium - ion batteries*. Small, 2015. **11**(42): p. 5667-5674.
118. Gong, Y., et al., *Synthesis of millimeter - scale transition metal dichalcogenides single crystals*. Advanced Functional Materials, 2016. **26**(12): p. 2009-2015.
119. Mao, S., et al., *Perpendicularly Oriented MoSe₂/Graphene Nanosheets as Advanced Electrocatalysts for Hydrogen Evolution*. Small, 2015. **11**(4): p. 414-419.
120. Chaturvedi, A., et al., *Rapid synthesis of transition metal dichalcogenide few-layer thin crystals by the microwave-induced-plasma assisted method*. Journal of Crystal Growth, 2016. **450**: p. 140-147.
121. Wang, H., et al., *Sodium storage and transport properties in pyrolysis synthesized MoSe₂ nanoplates for high performance sodium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2015. **283**: p. 187-194.
122. Choi, S.H. and Y.C. Kang, *Fullerene-like MoSe₂ nanoparticles-embedded CNT balls with excellent structural stability for highly reversible sodium-ion storage*. Nanoscale, 2016. **8**(7): p. 4209-4216.
123. Wang, H., et al., *High quality MoSe₂ nanospheres with superior electrochemical properties for sodium batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2016. **163**(8): p. A1627.
124. Sathe, D. and P. Chate, *Hexagonal nanosized molybdenum diselenide thin film deposited at 333 K by chemical method*. Solid State Sciences, 2015. **48**: p. 19-22.
125. Xu, C., et al., *Ultrathin S-doped MoSe₂ nanosheets for efficient hydrogen evolution*. 2014.
126. Saadi, F.H., et al., *Operando synthesis of macroporous molybdenum diselenide films for electrocatalysis of the hydrogen-evolution reaction*. Acs Catalysis, 2014. **4**(9): p. 2866-2873.
127. Qu, B., et al., *Ultrathin MoSe₂ nanosheets decorated on carbon fiber cloth as binder-free and high-performance electrocatalyst for hydrogen evolution*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015. **7**(26): p. 14170-14175.
128. Zhang, J., et al., *Enhanced catalytic activities of metal-phase-assisted 1T@ 2H-MoSe₂ nanosheets for hydrogen evolution*. Electrochimica Acta, 2016. **217**: p. 181-186.
129. Yang, X., Z. Zhang, and X. Shi, *Rational design of coaxial-cable MoSe₂/C: towards high performance electrode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **686**: p. 413-420.
130. Liu, X., et al., *Net-like molybdenum selenide-acetylene black supported on Ni foam for high-performance supercapacitor electrodes and hydrogen evolution reaction*. Chemical Engineering Journal, 2016. **302**: p. 437-445.
131. Huang, Y., et al., *A CNT@ MoSe₂ hybrid catalyst for efficient and stable hydrogen evolution*. Nanoscale, 2015. **7**(44): p. 18595-18602.

132. Fan, C., et al., *Synthesis of MoSe₂ flower-like nanostructures and their photo-responsive properties*. RSC Advances, 2014. **4**(2): p. 775-778.
133. Huang, K.-J., J.-Z. Zhang, and Y. Fan, *Preparation of layered MoSe₂ nanosheets on Ni-foam substrate with enhanced supercapacitor performance*. Materials Letters, 2015. **152**: p. 244-247.
134. Huang, K.-J., J.-Z. Zhang, and J.-L. Cai, *Preparation of porous layered molybdenum selenide-graphene composites on Ni foam for high-performance supercapacitor and electrochemical sensing*. Electrochimica Acta, 2015. **180**: p. 770-777.
135. Huang, Y., et al., *Perpendicularly oriented few-layer MoSe₂ on SnO₂ nanotubes for efficient hydrogen evolution reaction*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(31): p. 16263-16271.
136. Wu, H., et al., *Rational design and preparation of few-layered MoSe₂ nanosheet@ C/TiO₂ nanobelt heterostructures with superior lithium storage performance*. RSC advances, 2016. **6**(28): p. 23161-23168.
137. Yao, J., et al., *3D nanostructured molybdenum diselenide/graphene foam as anodes for long-cycle life lithium-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2015. **176**: p. 103-111.
138. Lai, Y., et al., *Two-dimensional graphene-like MoSe₂ nanosheets anchored on hollow carbon nanofibers as a cathode catalyst for rechargeable Li-O₂ batteries*. Rsc Advances, 2016. **6**(24): p. 19843-19847.
139. Zhang, Z., et al., *Ultrathin molybdenum diselenide nanosheets anchored on multi-walled carbon nanotubes as anode composites for high performance sodium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2015. **296**: p. 2-9.
140. Liu, Y., M. Zhu, and D. Chen, *Sheet-like MoSe₂/C composites with enhanced Li-ion storage properties*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(22): p. 11857-11862.
141. Yan, Y., B. Sun, and D. Ma, *Resistive switching memory characteristics of single MoSe₂ nanorods*. Chemical Physics Letters, 2015. **638**: p. 103-107.
142. Ma, L., et al., *Ultrathin few-layered molybdenum selenide/graphene hybrid with superior electrochemical Li-storage performance*. Journal of Power Sources, 2015. **285**: p. 274-280.
143. Tang, H., et al., *Hydrothermal synthesis of 3D hierarchical flower-like MoSe₂ microspheres and their adsorption performances for methyl orange*. Applied Surface Science, 2016. **379**: p. 296-303.
144. Zhang, Y., et al., *MoSe₂ nanosheets grown on carbon cloth with superior electrochemical performance as flexible electrode for sodium ion batteries*. Rsc Advances, 2016. **6**(2): p. 1440-1444.
145. Liu, Z., et al., *Colloidally synthesized MoSe₂/graphene hybrid nanostructures as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(39): p. 19706-19710.
146. Mu, C., et al., *One-pot synthesis of nanosheet-assembled hierarchical MoSe₂/CoSe₂ microcages for the enhanced performance of electrocatalytic hydrogen evolution*. RSC advances, 2016. **6**(1): p. 23-30.
147. Wu, Y., et al., *CTAB-assisted synthesis of novel ultrathin MoSe₂ nanosheets perpendicular to graphene for the adsorption and photodegradation of organic dyes under visible light*. Nanoscale, 2016. **8**(1): p. 440-450.
148. Dai, C., et al., *Novel MoSe₂ hierarchical microspheres for applications in visible-light-driven advanced oxidation processes*. Nanoscale, 2015. **7**(47): p. 19970-19976.
149. Lee, Y.Y., et al., *Mesoporous transition metal dichalcogenide ME₂ (M= Mo, W; E= S, Se) with 2-D layered crystallinity as anode materials for lithium ion batteries*. RSC advances, 2016. **6**(17): p. 14253-14260.
150. Bi, E., et al., *Fullerene-structured MoSe₂ hollow spheres anchored on highly nitrogen-doped graphene as a conductive catalyst for photovoltaic applications*. Scientific reports, 2015. **5**(1): p. 13214.

151. Anantharaj, S., S. Kundu, and S. Noda, *Progress in nickel chalcogenide electrocatalyzed hydrogen evolution reaction*. Journal of Materials Chemistry A, 2020. **8**(8): p. 4174-4192.
152. Firmiano, E.G., et al., *Graphene oxide as a highly selective substrate to synthesize a layered MoS₂ hybrid electrocatalyst*. Chemical communications, 2012. **48**(62): p. 7687-7689.
153. Huang, J., S. Somu, and A. Busnaina, *A molybdenum disulfide/carbon nanotube heterogeneous complementary inverter*. Nanotechnology, 2012. **23**(33): p. 335203.
154. Kang, J., et al., *Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(1): p. 012111.
155. Pradhan, N.R., et al., *Field-effect transistors based on few-layered α -MoTe₂*. ACS nano, 2014. **8**(6): p. 5911-5920.
156. Yang, J., et al., *Self-templated growth of vertically aligned 2H-1 T MoS₂ for efficient electrocatalytic hydrogen evolution*. ACS applied materials & interfaces, 2016. **8**(46): p. 31702-31708.
157. Chen, B., et al., *Environmental changes in MoTe₂ excitonic dynamics by defects-activated molecular interaction*. Acs Nano, 2015. **9**(5): p. 5326-5332.
158. Larentis, S., et al., *Reconfigurable complementary monolayer MoTe₂ field-effect transistors for integrated circuits*. ACS nano, 2017. **11**(5): p. 4832-4839.
159. Wang, X., et al., *Graphene-like WSe₂ nanosheets for efficient and stable hydrogen evolution*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **691**: p. 698-704.
160. Sultana, S., S. Mansingh, and K. Parida, *Phosphide protected FeS₂ anchored oxygen defect oriented CeO₂ NS based ternary hybrid for electrocatalytic and photocatalytic N₂ reduction to NH₃*. Journal of Materials Chemistry A, 2019. **7**(15): p. 9145-9153.
161. Xing, P., et al., *Novel ternary MoS₂/C-ZnO composite with efficient performance in photocatalytic NH₃ synthesis under simulated sunlight*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. **6**(11): p. 14866-14879.
162. Jiang, J., et al., *Signature of type-II Weyl semimetal phase in MoTe₂*. Nature communications, 2017. **8**(1): p. 1-6.
163. Li, G., et al., *CsxWO₃ nanorods: Realization of full-spectrum-responsive photocatalytic activities from UV, visible to near-infrared region*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **183**: p. 142-148.
164. Mannebach, E.M., et al., *Ultrafast electronic and structural response of monolayer MoS₂ under intense photoexcitation conditions*. ACS nano, 2014. **8**(10): p. 10734-10742.
165. Samadi, M., et al., *Group 6 transition metal dichalcogenide nanomaterials: synthesis, applications and future perspectives*. Nanoscale Horizons, 2018. **3**(2): p. 90-204.
166. Qiu, L., et al., *Synthesis of α -MoTe₂ nanorods via annealing te-seeded amorphous MoTe₂ particles*. Inorganic chemistry, 2004. **43**(19): p. 6061-6066.
167. Kan, M., et al., *Phase stability and Raman vibration of the molybdenum ditelluride (MoTe₂) monolayer*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(22): p. 14866-14871.
168. Lu, D., et al., *Robust transport of charge carriers in in-plane 1T' -2H MoTe₂ homojunctions with ohmic contact*. Nano Research, 2021. **14**: p. 1311-1318.
169. Crabtree, G., M. Dresselhaus, and M. Buchanan, *Storing Hydrogen*. Phys. Today, 2004. **57**: p. 39-45.
170. Lu, D., et al., *Robust transport of charge carriers in in-plane 1T' -2H MoTe₂ homojunctions with ohmic contact*. Nano Research, 2021. **14**(5): p. 1311-1318.
171. Liu, K., et al., *Nitrogen-doping induced oxygen divacancies in freestanding molybdenum trioxide single-layers boosting electrocatalytic hydrogen evolution*. Nano Energy, 2016. **30**: p. 810-817.
172. Liu, Y., et al., *Heterogeneous spin states in ultrathin nanosheets induce subtle lattice distortion to trigger efficient hydrogen evolution*. Journal of the American Chemical Society, 2016. **138**(15): p. 5087-5092.

173. Liu, Y., et al., *Regulating the charge and spin ordering of two-dimensional ultrathin solids for electrocatalytic water splitting*. Chem, 2018. **4**(6): p. 1263-1283.
174. Xiong, B., L. Chen, and J. Shi, *Anion-containing noble-metal-free bifunctional electrocatalysts for overall water splitting*. ACS Catalysis, 2018. **8**(4): p. 3688-3707.
175. Yan, K., et al., *The influence of elastic strain on catalytic activity in the hydrogen evolution reaction*. Angewandte Chemie International Edition, 2016. **55**(21): p. 6175-6181.
176. Greeley, J., et al., *Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution*. Nature materials, 2006. **5**(11): p. 909-913.
177. Cheng, N., et al., *Platinum single-atom and cluster catalysis of the hydrogen evolution reaction*. Nature communications, 2016. **7**(1): p. 1-9.
178. Holladay, J.D., et al., *An overview of hydrogen production technologies*. Catalysis today, 2009. **139**(4): p. 244-260.
179. Li, X., et al., *Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: current state and prospects*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(31): p. 11973-12000.
180. Stiegel, G.J. and M. Ramezan, *Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future*. International journal of coal geology, 2006. **65**(3-4): p. 173-190.
181. Wang, P., et al., *Precise tuning in platinum-nickel/nickel sulfide interface nanowires for synergistic hydrogen evolution catalysis*. Nature communications, 2017. **8**(1): p. 1-9.
182. Zhang, C., et al., *Sub-1.1 nm ultrathin porous CoP nanosheets with dominant reactive {200} facets: a high mass activity and efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction*. Chemical science, 2017. **8**(4): p. 2769-2775.
183. Karunadasa, H.I., et al., *A molecular MoS₂ edge site mimic for catalytic hydrogen generation*. Science, 2012. **335**(6069): p. 698-702.
184. Tran, P.D., et al., *Coordination polymer structure and revisited hydrogen evolution catalytic mechanism for amorphous molybdenum sulfide*. Nature materials, 2016. **15**(6): p. 640-646.
185. Zhao, S., et al., *Carbon - based metal - free catalysts for key reactions involved in energy conversion and storage*. Advanced Materials, 2019. **31**(9): p. 1801526.
186. Shahraei, A., et al., *Exploring active sites in multi - heteroatom - doped co - based catalysts for hydrogen evolution reactions*. Chemistry—A European Journal, 2018. **24**(48): p. 12480-12484.
187. Sokolikova, M.S., et al., *Direct solution-phase synthesis of 1T'WSe₂ nanosheets*. Nature communications, 2019. **10**(1): p. 1-8.
188. Zhang, Z., et al., *Robust epitaxial growth of two-dimensional heterostructures, multiheterostructures, and superlattices*. Science, 2017. **357**(6353): p. 788-792.
189. Bi, K., et al., *High-performance lateral MoS₂-MoO₃ heterojunction phototransistor enabled by in-situ chemical-oxidation*. Science China Materials, 2020. **63**(6): p. 1076-1084.
190. Chen, L., et al., *Edge-enriched MoS₂@ C/rGO film as self-standing anodes for high-capacity and long-life lithium-ion batteries*. Science China Materials, 2021. **64**(1): p. 96-104.
191. Li, B.L., et al., *Low - dimensional transition metal dichalcogenide nanostructures based sensors*. Advanced Functional Materials, 2016. **26**(39): p. 7034-7056.
192. Li, H., et al., *Activating and optimizing MoS₂ basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies*. Nature materials, 2016. **15**(1): p. 48-53.
193. Li, J., et al., *High-performance hydrogen evolution at a MoSe₂-Mo₂C seamless heterojunction enabled by efficient charge transfer*. Journal of Materials Chemistry A, 2020. **8**(14): p. 6692-6698.
194. Wang, Q., et al., *Design of active nickel single-atom decorated MoS₂ as a pH-universal catalyst for hydrogen evolution reaction*. Nano Energy, 2018. **53**: p. 458-467.
195. Poorahong, S., et al., *Nanoporous Graphite-like Membranes Decorated with MoSe₂ Nanosheets for Hydrogen Evolution*. ACS Applied Nano Materials, 2022. **5**(2): p. 2769-2778.

196. Gusakova, J., et al., *Electronic properties of bulk and monolayer TMDs: theoretical study within DFT framework (GVJ - 2e method)*. physica status solidi (a), 2017. **214**(12): p. 1700218.
197. Keum, D.H., et al., *Bandgap opening in few-layered monoclinic MoTe₂*. Nature Physics, 2015. **11**(6): p. 482-486.
198. Lin, Y.F., et al., *Origin of noise in layered MoTe₂ transistors and its possible use for environmental sensors*. Advanced Materials, 2015. **27**(42): p. 6612-6619.
199. Karade, S.S. and B.R. Sankapal, *Materials mutualism through EDLC-behaved MWCNTs with pseudocapacitive MoTe₂ nanopebbles: enhanced supercapacitive performance*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. **6**(11): p. 15072-15082.
200. Bhat, K.S. and H. Nagaraja, *Performance evaluation of molybdenum dichalcogenide (MoX₂; X= S, Se, Te) nanostructures for hydrogen evolution reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(33): p. 17878-17886.
201. Tang, H., et al., *MoSe₂ nanosheets and their graphene hybrids: synthesis, characterization and hydrogen evolution reaction studies*. Journal of materials chemistry a, 2014. **2**(2): p. 360-364.
202. Poorahong, S., et al., *Free standing bimetallic nickel cobalt selenide nanosheets as three-dimensional electrocatalyst for water splitting*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021. **897**: p. 115568.
203. Guo, H.-L., et al., *A green approach to the synthesis of graphene nanosheets*. ACS nano, 2009. **3**(9): p. 2653-2659.
204. Tran, X.T., S. Poorahong, and M. Siaj, *One-pot hydrothermal synthesis and selective etching method of a porous MoSe₂ sand rose-like structure for electrocatalytic hydrogen evolution reaction*. RSC advances, 2017. **7**(82): p. 52345-52351.
205. Basko, D., S. Piskanec, and A. Ferrari, *Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene*. Physical Review B, 2009. **80**(16): p. 165413.
206. Casiraghi, C., et al., *Raman fingerprint of charged impurities in graphene*. Applied physics letters, 2007. **91**(23): p. 233108.
207. Schwan, J., et al., *Raman spectroscopy on amorphous carbon films*. Journal of Applied Physics, 1996. **80**(1): p. 440-447.
208. Li, Y., et al., *MoS₂ nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(19): p. 7296-7299.
209. Kong, D., et al., *Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers*. Nano letters, 2013. **13**(3): p. 1341-1347.
210. Xu, C., et al., *Ultrathin S-doped MoSe₂ nanosheets for efficient hydrogen evolution*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(16): p. 5597-5601.
211. Yu, S.H., et al., *Highly stable tungsten disulfide supported on a self-standing nickel phosphide foam as a hybrid electrocatalyst for efficient electrolytic hydrogen evolution*. Nano Energy, 2019. **55**: p. 193-202.
212. Ang, H., et al., *3D hierarchical porous Mo₂C for efficient hydrogen evolution*. Small, 2016. **12**(21): p. 2859-2865.
213. Yan, W. and S.K. Hoekman, *Production of CO₂ - free hydrogen from methane dissociation: A review*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2014. **33**(1): p. 213-219.
214. Wang, M., L. Chen, and L. Sun, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 6763;(e) VS Thoi, Y. Sun, JR Long and CJ Chang. Chem. Soc. Rev, 2013. **42**: p. 2388.
215. Zeng, M. and Y. Li, *Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(29): p. 14942-14962.
216. Faber, M.S., et al., *Earth-abundant metal pyrites (FeS₂, CoS₂, NiS₂, and their alloys) for highly efficient hydrogen evolution and polysulfide reduction electrocatalysis*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(37): p. 21347-21356.

217. Kong, D., et al., *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 3553–3558; b) M. Chhowalla, HS Shin, G. Eda, L. J. Li, KP Loh, H. Zhang, *Nat. Chem*, 2013. 5: p. 263-275.
218. Liu, T., A.M. Asiri, and X. Sun, *Electrodeposited Co-doped NiSe₂ nanoparticles film: a good electrocatalyst for efficient water splitting*. *Nanoscale*, 2016. 8(7): p. 3911-3915.
219. Tang, C., et al., *NiS₂ nanosheets array grown on carbon cloth as an efficient 3D hydrogen evolution cathode*. *Electrochimica Acta*, 2015. 153: p. 508-514.
220. Tang, C., et al., *Highly efficient electrochemical hydrogen evolution based on nickel diselenide nanowall film*. *Nanotechnology*, 2016. 27(20): p. 20LT02.
221. Wu, X., et al., *Synthesis of supported vertical NiS₂ nanosheets for hydrogen evolution reaction in acidic and alkaline solution*. *RSC Advances*, 2015. 5(42): p. 32976-32982.
222. Cabán-Acevedo, M., et al., *Efficient hydrogen evolution catalysis using ternary pyrite-type cobalt phosphosulphide*. *Nature materials*, 2015. 14(12): p. 1245-1251.
223. Pan, Y., et al., *Cobalt phosphide-based electrocatalysts: synthesis and phase catalytic activity comparison for hydrogen evolution*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016. 4(13): p. 4745-4754.
224. Wang, X., et al., *Bifunctional nickel phosphide nanocatalysts supported on carbon fiber paper for highly efficient and stable overall water splitting*. *Advanced Functional Materials*, 2016. 26(23): p. 4067-4077.
225. Lukowski, M.A., et al., *Highly active hydrogen evolution catalysis from metallic WS₂ nanosheets*. *Energy & Environmental Science*, 2014. 7(8): p. 2608-2613.
226. Voiry, D., et al., *Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS₂ nanosheets for hydrogen evolution*. *Nature materials*, 2013. 12(9): p. 850-855.
227. Chia, X., et al., *Layered platinum dichalcogenides (PtS₂, PtSe₂, and PtTe₂) electrocatalysis: monotonic dependence on the chalcogen size*. *Advanced Functional Materials*, 2016. 26(24): p. 4306-4318.
228. Putungan, D.B., S.-H. Lin, and J.-L. Kuo, *A first-principles examination of conducting monolayer 1T' -MX₂ (M= Mo, W; X= S, Se, Te): promising catalysts for hydrogen evolution reaction and its enhancement by strain*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015. 17(33): p. 21702-21708.
229. Sung, H.-J., D.-H. Choe, and K.J. Chang, *Tuning Dirac points by strain in MoX₂ nanoribbons (X= S, Se, Te) with a 1T' structure*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016. 18(24): p. 16361-16366.
230. Ledendecker, M., et al., *The synthesis of nanostructured Ni₅P₄ films and their use as a non - noble bifunctional electrocatalyst for full water splitting*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015. 54(42): p. 12361-12365.
231. Pan, Y., et al., *Nanostructured nickel sulfides: phase evolution, characterization and electrocatalytic properties for the hydrogen evolution reaction*. *RSC advances*, 2015. 5(127): p. 104740-104749.
232. Xiao, P., W. Chen, and X. Wang, *A review of phosphide - based materials for electrocatalytic hydrogen evolution*. *Advanced Energy Materials*, 2015. 5(24): p. 1500985.
233. Zhou, H., et al., *One-step synthesis of self-supported porous NiSe₂/Ni hybrid foam: an efficient 3D electrode for hydrogen evolution reaction*. *Nano Energy*, 2016. 20: p. 29-36.
234. Huq, A.S. and A.J. Rosenberg, *Electrochemical Behavior of Nickel Compounds: I. The Hydrogen Evolution Reaction on, and Their Constituent Elements*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1964. 111(3): p. 270.
235. Lu, T.-H., et al., *The CoTe₂ nanostructure: An efficient and robust catalyst for hydrogen evolution*. *Chemical Communications*, 2015. 51(95): p. 17012-17015.
236. Wang, K., et al., *Morphology-controllable synthesis of cobalt telluride branched nanostructures on carbon fiber paper as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction*. *ACS applied materials & interfaces*, 2016. 8(5): p. 2910-2916.

237. Chate, P. and D. Sathe, *Structural, electrical and thermoelectrical analysis of nickel sulphide thin films*. Applied Physics A, 2016. **122**(6): p. 1-5.
238. Wang, Z. and L. Zhang, *Nickel ditelluride nanosheet arrays: a highly efficient electrocatalyst for the oxygen evolution reaction*. ChemElectroChem, 2018. **5**(8): p. 1153-1158.
239. Wang, X., et al., *CoSe₂ nanoparticles embedded MOF-derived Co-NC nanoflake arrays as efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **258**: p. 117996.
240. Wang, X., et al., *Hierarchically porous W - doped CoP nanoflake arrays as highly efficient and stable electrocatalyst for PH - universal hydrogen evolution*. Small, 2019. **15**(37): p. 1902613.
241. Bockris, J.O.M., *Hydrogen*. Materials, 2011. **4**(12): p. 2073-2091.
242. Wu, R., et al., *Metallic WO₂-carbon mesoporous nanowires as highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(22): p. 6983-6986.
243. Liu, D., et al., *NiCo₂S₄ nanowires array as an efficient bifunctional electrocatalyst for full water splitting with superior activity*. Nanoscale, 2015. **7**(37): p. 15122-15126.
244. Liu, G., et al., *Heteroatom - Modulated Switching of Photocatalytic Hydrogen and Oxygen Evolution Preferences of Anatase TiO₂ Microspheres*. Advanced functional materials, 2012. **22**(15): p. 3233-3238.
245. Phuruangrat, A., et al., *Electrochemical hydrogen evolution over MoO₃ nanowires produced by microwave-assisted hydrothermal reaction*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(9): p. 1740-1743.
246. Trasatti, S., *Electrocatalysis of hydrogen evolution: progress in cathode activation*. Advances in electrochemical science and engineering, 1992. **2**: p. 1-85.
247. Wang, C., et al., *1.82 wt.% Pt/N, P co-doped carbon overwhelms 20 wt.% Pt/C as a high-efficiency electrocatalyst for hydrogen evolution reaction*. Nano Research, 2017. **10**: p. 238-246.
248. Merki, D. and X. Hu, *Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(10): p. 3878-3888.
249. Tang, W., et al., *Self - powered water splitting using flowing kinetic energy*. Advanced Materials, 2015. **27**(2): p. 272-276.
250. Brown, D., et al., *Low overvoltage electrocatalysts for hydrogen evolving electrodes*. International Journal of Hydrogen Energy, 1982. **7**(5): p. 405-410.
251. Gupta, U. and C. Rao, *Hydrogen generation by water splitting using MoS₂ and other transition metal dichalcogenides*. Nano Energy, 2017. **41**: p. 49-65.
252. Zhou, K., et al., *Self-assembled CoSe₂ nanocrystals embedded into carbon nanowires as highly efficient catalyst for hydrogen evolution reaction*. Electrochimica Acta, 2017. **231**: p. 626-631.
253. Liang, J., et al., *Metal diselenide nanoparticles as highly active and stable electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction*. Nanoscale, 2015. **7**(36): p. 14813-14816.
254. Song, D., et al., *NiSe₂ nanoparticles embedded in carbon nanowires as highly efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction*. Electrochimica Acta, 2017. **254**: p. 230-237.
255. Yu, B., et al., *Self-assembled coral-like hierarchical architecture constructed by NiSe₂ nanocrystals with comparable hydrogen-evolution performance of precious platinum catalyst*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017. **9**(8): p. 7154-7159.
256. Wang, F., et al., *Selenium - enriched nickel selenide nanosheets as a robust electrocatalyst for hydrogen generation*. Angewandte Chemie International Edition, 2016. **55**(24): p. 6919-6924.
257. Kwak, I.H., et al., *CoSe₂ and NiSe₂ nanocrystals as superior bifunctional catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting*. ACS applied materials & interfaces, 2016. **8**(8): p. 5327-5334.

- 258. Huang, Y., et al., *Elastic carbon aerogels reconstructed from electrospun nanofibers and graphene as three-dimensional networked matrix for efficient energy storage/conversion*. Scientific reports, 2016. **6**(1): p. 31541.
- 259. Boscher, N.D., C.J. Carmalt, and I.P. Parkin, *Atmospheric pressure chemical vapor deposition of WSe₂ thin films on glass—highly hydrophobic sticky surfaces*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(1): p. 122-127.
- 260. Liao, L., et al., *A nanoporous molybdenum carbide nanowire as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(1): p. 387-392.

BIBLIOGRAPHIE

Nanoporous Graphite-like Membranes Decorated with MoSe₂ Nanosheets for Hydrogen Evolution. ACS Applied Nano Materials, 2022. 5(2): p. 2769-2778. (publié)

Free standing MoSe₂ growth on porous Graphite-Like membranes for water splitting. **Materials Today: Proceedings**, publiée (2023).

One-pot NiTe₂@rGO Transition-Metal Dichalcogenides electrocatalyst for hydrogen evolution reaction (HER). *ACS Applied Nano Materials Journal*, en soumission (2024).

Electrocatalyst NiSe₂ doped on graphitic membrane for hydrogen evolution reaction. *ACS Applied Nano Materials Journal*, en soumission (2024).