

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

TERMINAISONS DE SURFACE DES MXÈNES IN SITU POUR LA SYNTHÈSE D'HYDROGÈNE VERT

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR

MARYAM ALIHOSSEINI

JUIN 2025

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.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 souhaite exprimer ma plus profonde gratitude à mon directeur de thèse, le Professeur Guillaume Goubert, pour son encadrement exceptionnel, son expertise et son soutien constant tout au long de mon parcours de recherche. Faire partie de votre équipe et bénéficier de vos conseils précieux a été un véritable honneur. Votre disponibilité pour les discussions, votre générosité en termes de temps et vos encouragements ont joué un rôle déterminant dans la réalisation de ce travail. Je vous en suis profondément reconnaissante.

Je tiens également à remercier sincèrement le Professeur Joshua Byers ainsi que sa doctorante, Samaneh Salek, pour leurs orientations précieuses, leur expertise et leur collaboration. Leurs contributions ont été essentielles au succès de cette recherche.

Je suis infiniment reconnaissante à mes camarades de groupe, Siwar Mhabrech et Mina Asgharzadeh, pour leur soutien et leur aide tout au long de ce parcours. Un merci particulier à Nanoqam, en particulier à Gwénaël Chamoulaud, ainsi qu'à tous les participants dont les contributions ont rendu cette recherche possible.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à mes parents. Leur enseignement de la persévérance m'a permis d'atteindre mes objectifs, même face aux défis. Malgré la distance qui nous sépare, leur soutien constant a été une source inépuisable de force. À mes sœurs, Atefah et Raha, merci pour votre amour, votre compréhension et votre foi inébranlable en moi. Vous avez été un soutien constant et une source de joie dans ma vie.

Du fond du cœur, je remercie mon mari, Sanan. Votre encouragement a été la clé de ce parcours. Votre soutien sans faille, votre patience et votre capacité à créer un environnement apaisé pour que je puisse me concentrer sur mes études ont été essentiels à ma réussite. Sans vous, cette réalisation n'aurait pas été possible.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous mes amis et à toutes les personnes qui m'ont soutenue et encouragée tout au long de cette période. Votre bienveillance et votre présence ont donné une dimension encore plus profonde à ce voyage.

DÉDICACE

À la mémoire des étudiants Iraniens innocents, victimes du vol PS752, dont les vies ont été tragiquement fauchées, et dont les rêves d'éducation sont restés inachevés.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|-------|
| REMERCIEMENTS..... | ii |
| DÉDICACE | iii |
| LISTE DES FIGURES..... | vii |
| LISTE DES TABLEAUX..... | xi |
| LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES..... | xii |
| LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS..... | xvi |
| RÉSUMÉ..... | xvii |
| ABSTRACT..... | xviii |
| CHAPITRE 1 Introduction..... | 1 |
| 1.1 Réaction d'Évolution de l'Hydrogène..... | 2 |
| 1.1.1 Surpotentiel | 6 |
| 1.1.2 Pente de Tafel..... | 7 |
| 1.1.3 Vitesse de réaction..... | 9 |
| 1.2 Électrocatalyseur | 11 |
| 1.2.1 Types de catalyseurs électrochimiques..... | 11 |
| 1.2.1.1 Électrocatalyseurs à base de métal..... | 11 |
| • Metaux du groupe du platine (PGMs)..... | 11 |
| • Métaux de transition..... | 12 |
| • Les Carbures de métaux de transition..... | 12 |
| 1.2.1.2 Électrocatalyseurs non métalliques | 13 |
| 1.3 MXène | 14 |
| 1.3.1 Matériaux et méthode de synthèse | 15 |
| 1.3.1.1 Méthodes de synthèse à base d'acide fluorhydrique (HF)..... | 17 |
| • Gravure directe à l'acide fluorhydrique (HF) | 18 |
| • Gravure HF In-Situ (Sel de Fluorure) | 18 |
| • Mécanisme de gravure..... | 19 |
| • Terminaisons de surface..... | 20 |
| • Intercalation et délamination..... | 21 |
| 1.3.1.2 Synthèse de MXènes sans fluorine | 23 |
| • Gravure des MXènes avec des Solvants Inorganiques | 25 |
| 1.3.1.3 Synthèse de MXène assistée par méthode physique | 25 |
| 1.3.2 Propriétés du MXène | 27 |
| 1.3.2.1 Propriétés Structurelles..... | 27 |
| 1.3.2.2 Propriétés Électroniques | 28 |
| 1.3.2.3 Propriétés Optiques | 31 |

| | | |
|--|---|----|
| 1.3.2.4 | Propriétés mécaniques..... | 34 |
| 1.3.2.5 | Stabilité oxydative/thermique..... | 35 |
| 1.3.2.6 | Caractéristiques de stockage de l'hydrogène..... | 36 |
| 1.3.3 | Application des MXènes..... | 37 |
| 1.3.4 | MXène comme catalyseur pour la réaction d'évolution de l'hydrogène..... | 40 |
| 1.3.4.1 | Ingénierie des terminaisons | 41 |
| • | Ajustement de l'énergie d'adsorption des intermédiaires de réaction | 41 |
| 1.3.4.2 | Ingénierie atomique..... | 42 |
| 1.3.4.3 | Ajustement de la géométrie du réseau..... | 43 |
| 1.3.4.4 | Introduction de Centres Actifs Supplémentaires..... | 43 |
| 1.3.4.5 | Ingénierie d'interfaces..... | 44 |
| 1.3.4.5.1 | Accélération du transfert de charge | 44 |
| • | Adaptation des environnements électroniques locaux | 45 |
| • | Modifier la chimie des atomes métalliques supportés | 45 |
| 1.3.4.6 | Ingénierie hybride..... | 46 |
| • | Amélioration de la conductivité..... | 46 |
| • | Faciliter le transfert de masse et d'ions | 47 |
| • | Exposer plus de sites actifs | 47 |
| 1.4 | Étude de surface du MXène | 47 |
| CHAPITRE 2 Expérimental | | 53 |
| 2.1 | Techniques de caractérisation..... | 53 |
| 2.1.1 | Diffraction des rayons X (XRD)..... | 53 |
| 2.1.2 | Microscopie à Force Atomique (AFM) | 55 |
| 2.1.3 | Spectroscopie Raman..... | 57 |
| 2.1.4 | La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) | 59 |
| 2.1.5 | Microscopie Électrochimique à Cellule Balayante (SECCM)..... | 63 |
| CHAPITRE 3 <i>In Situ</i> Study of Surface Termination on Ti ₃ C ₂ as a Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction | | 67 |
| 3.1 | Introduction..... | 69 |
| 3.2 | Experimental | 71 |
| 3.2.1 | Chemicals..... | 71 |
| 3.2.2 | Etching step and removing Al atoms from MAX phase..... | 71 |
| 3.2.3 | Soft Delamination Step | 72 |
| 3.2.4 | Characterization of MXene and Instrumental | 72 |
| 3.2.5 | Ex-situ Electrochemical measurement..... | 72 |
| 3.2.6 | <i>In situ</i> Raman spectroelectrochemistry | 73 |
| 3.3 | Results and discussion | 73 |
| 3.4 | Conclusion | 84 |
| CHAPITRE 4 Activity of MXene Single Flakes <i>in situ</i> using SECCM..... | | 86 |
| 4.1 | Introduction..... | 88 |
| 4.2 | Experimental | 91 |
| 4.2.1 | Chemicals..... | 91 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.2.2 | Etching step and removing Al atoms from MAX phase..... | 91 |
| 4.2.3 | Soft Delamination Step | 91 |
| 4.2.4 | Characterization of MXene and Instrumental..... | 92 |
| 4.2.5 | Electrochemical Characterization | 93 |
| 4.3 | Results..... | 93 |
| 4.4 | Discussion/Conclusion | 103 |
| | APPENDICE A Activity of MXene Single Flakes in situ using SECCM | 105 |
| | CONCLUSION | 107 |
| | BIBLIOGRAPHIE..... | 110 |

LISTE DES FIGURES

- Figure 1-1 Le système de stockage d'énergie à hydrogène est représenté par un diagramme schématique. L'eau est électrolysée pour produire de l'hydrogène, qui est ensuite stocké dans un réservoir pendant la phase de charge. Lors de la décharge, l'hydrogène stocké est utilisé pour générer de l'électricité via une pile à combustible (J. Mitali *et al.*, 2022). « produit avec permission » 2
- Figure 1-2 Le diagramme schématique des mécanismes de la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) dans les milieux acides et alcalins (Li *et al.*, 2023). « produit avec permission » 5
- Figure 1-3 (A) Schémas des courbes de polarisation pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) sur différents électrocatalyseurs avec correction iR et indication des surpotentiels. (B) Schémas des courbes de Tafel pour différents électrocatalyseurs avec les pentes de Tafel et les densités de courant d'échange indiquées (Faid et Sunde, 2022). « produit avec permission » 7
- Figure 1-4 Les points de données dans ce diagramme en volcan représentent la densité de courant d'échange mesurée, tracée en fonction de l'énergie libre d'adsorption de l'hydrogène calculée à U = 0 V (Sapountzi *et al.*, 2017). « produit avec permission » 10
- Figure 1-5 (a) Tableau périodique avec des éléments colorés utilisés pour construire des MXènes. (b) Représentation schématique de divers MXènes (M_2XT_x , M_3X_2Tx , $M_4X_3T_x$, and $M_5X_4T_x$) obtenus à partir des phases MAX correspondantes (M_2AX , M_3AX_2 , M_4AX_3 , and M_5AX_4) avec la formule générale $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1-4$), où X est C et/ou N ; T_x est -H, -O, -F et -OH dans les MXènes. (c) Schéma des routes de synthèse les plus récentes pour les MXènes utilisant des acides aqueux (mélange de HCl/HF), des acides non aqueux (NH_4F/HF), et des sels fondus (Eghbali *et al.*, 2024). « produit avec permission » 16
- Figure 1-6 Illustration schématique de la synthèse des MXènes à partir de la phase MAX utilisant (a) la gravure directe à l'aide de HF. (b) Les méthodes de gravure par HF générée in situ. (c) Images SEM de la poudre MAX Ti_3AlC_2 et des poudres MXène $Ti_3C_2T_x$ multicouches ; (d) conditions de gravure et de délamination pour la synthèse des nanosheets MXène $Ti_3C_2T_x$ basée sur des agents gravants à base de HF direct et de HF générée in situ (Matias *et al.*, 2024). « produit avec permission » 17
- Figure 1-7 Schéma montrant la (a) phase MAX Ti_3AlC_2 et son mécanisme de gravure pour les agents de gravure (b) LiF/HCl et (c) HF (Lorencova *et al.*, 2024). « produit avec permission » 20
- Figure 1-8 Illustration schématique des différents facteurs de composition et de structure déterminant les propriétés électroniques et optiques des MXènes (Ali *et al.*, 2022). « produit avec permission » .. 27
- Figure 1-9 Densité d'états totale (DOS) pour $Mo_2TiC_2O_2$ et $Mo_2Ti_2C_3O_2$, montrant l'effet de la structure des MXènes . b) DOS de Ti_3C_2 , $Ti_3C_2O_2$, $Ti_3C_2(OH)_2$ et $Ti_3C_2F_2$, illustrant l'effet de la chimie de surface sur les propriétés électroniques des MXènes (c) Dépendance de la fonction de travail des MXènes par rapport à leur chimie de surface (Liu *et al.*, 2016). « produit avec permission » 30
- Figure 1-10 a) La couleur des solutions colloïdales de différents MXènes et de leurs films autoportants correspondants. b) Photographies numériques de trois systèmes de solutions solides $M_{2-y}M_y C T_x$, illustrant le changement des propriétés optiques et de la couleur des films autoportants de MXènes

| | |
|--|----|
| en raison d'une variation progressive de la stœchiométrie (Maleski <i>et al.</i> , s. d). « produit avec permission »..... | 32 |
| Figure 1-11 a) Les propriétés d'extinction optique UV-vis-NIR des dispersions aqueuses de divers carbures métalliques de transition bidimensionnels. b) Spectres de transmittance UV-vis-NIR de 300 à 2500 nm pour des films minces de MXène.« produit avec permission » | 33 |
| Figure 1-12 a) Courbes de contrainte en traction en fonction de la déformation des films de $Ti_3C_2T_x$ avec différentes épaisseurs produites par filtration assistée par vide et revêtement au couteau (Zhang <i>et al.</i> , 2020). b) Courbes de force-déflexion d'une lamelle bilayer $Ti_3C_2T_x$ sous différentes charges. L'encadré inférieur montre une vue détaillée des mêmes courbes, illustrant le centre de l'origine. L'encadré supérieur montre une image AFM d'une lamelle perforée sans signe de rupture catastrophique (Lipatov <i>et al.</i> , 2018). c) Comparaison des modules de Young effectifs des $Ti_3C_2T_x$ et $Nb_4C_3T_x$ à une seule couche avec d'autres matériaux 2D testés dans des expériences de nanoindentation similaires (Lipatov <i>et al.</i> , 2020). « produit avec permission »..... | 34 |
| Figure 1-13 Recherche sur les utilisations et caractéristiques des MXènes jusqu'à présent. a) La proportion de publications sur les différentes applications des MXènes est affichée par rapport au nombre total de publications sur les MXènes. Cela est ensuite comparé à un graphique similaire de 2018 en b). Le graphique à barres et c) illustre le nombre total de publications sur les MXènes par an. d) montre comment Ti_3C_2 domine le nombre total de publications sur les différents MXènes (Haider Sajid <i>et al.</i> , 2024). « produit avec permission »..... | 39 |
| Figure 2-1 Schéma du système de diffractomètre (Wang et Gu, 2023) »produit avec permission » | 53 |
| Figure 2-2 Schéma des éléments essentiels de l'AFM (Cook et Horrocks, 2017). « produit avec permission » | 56 |
| Figure 2-3 Schéma d'un spectromètre Raman (Regonini, 2008). « produit avec permission»..... | 58 |
| Figure 2-4 Le diagramme des niveaux d'énergie illustre schématiquement l'équation de base de la XPS equation.« produit avec permission »..... | 61 |
| Figure 2-5 Diagramme schématique des composants d'un instrument XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2023). « produit avec permission » | 62 |
| Figure 2-6 (a) Schéma de la configuration de la Microscopie Électrochimique à Cellule Balayante (SECCM). Une électrode quasi-référence contre-électrode est immergée dans chaque canal d'une pipette theta, qui est remplie avec la solution d'intérêt. Des positionneurs piézoélectriques sont utilisés pour la modulation en z de la pipette, son déplacement vers l'échantillon, ainsi que pour le balayage latéral. (b) Images de microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM) montrant une pipette à double canal utilisée comme sonde dans la SECCM, ainsi que des images FE-SEM des empreintes laissées par les contacts de la SECCM sur des films de carbone amorphe, démontrant que la zone de contact est comparable aux dimensions de la sonde (Ebejer <i>et al.</i> , 2013) « produit avec permission »..... | 64 |
| Figure 3-1 a) schematic illustration of $Ti_3C_2T_x$. b) SEM image of synthesized MXene. c) EDS result of the MXene. d) Diffractogram of the Ti_3AlC_2 MAX phase and delaminated single layer Ti_3C_2 . e) Raman | |

| | |
|--|-----|
| spectrum of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ synthesized. f) Linear sweep voltammetry of a delaminated Ti_3C_2 film and glassy carbon..... | 75 |
| Figure 3-2 in-situ single Raman spectra recorded at -100, -300, -500 and -700 mV vs Ag pseudo ref..... | 76 |
| Figure 3-3 current – potential curve recorded while HER. b) position of Ti vibration at different applied potentials. d) position of C vibration in response to applied potential..... | 78 |
| Figure 3-4 a) altering the ratio of -O termination by showing the changing of vibration of C. b) current – potential curve recorded under catalytic HER condition as the results in a were acquired. | 79 |
| Figure 3-5 Raman mapping data recorded by in-situ spectroelectrochemistry to show the intensity of C vibration at different potentials including 0, -200, -400 and -600 mV vs ref. | 81 |
| Figure 3-6 Raman mapping data recorded by in-situ spectroelectrochemistry to show the position of C vibration at different potentials including 0, -200, -400 and -600 mV vs ref. | 84 |
| Figure 4-1 (A) Diffractogram of the Ti_3AlC_2 MAX phase and delaminated single layer Ti_3C_2 showing the expected peak for both materials and the increase in interlayer distance upon delamination. (B) Linear sweep voltammetry of a delaminated Ti_3C_2 film and glassy carbon. The overpotential (at -5 mA/cm ²) is – 690 mV vs Ag/AgCl..... | 93 |
| Figure 4-2 SECCM map of Ti_3C_2 single and multi layer flakes deposited on a HOPG substrate. The map shows the raw current in nA at each spot on the surface at an applied potential of -0.6 V vs Ag/AgCl. (B) AFM image of the substrate at the SECCM experiment position in the red rectangle in A (C) AFM image of the substrate at the SECCM experiment position in the blue square | 95 |
| Figure 4-3 Current LSV curves for pixels (A) (10,4) and (B) (1,2) in the SECCM map of Figure 4-2 | 96 |
| Figure 4-4 The position of flakes is highlighted in an example area containing several flakes, top left part of the area onFigure 4-2. The area outlined in read shows where the single flakes are present and the green dot shows the area that was covered by the pipet during the SECCM measurement..... | 97 |
| Figure 4-5 (A) LSV in SECCM showing the two redox responses, at -0.1 V vs Ag/AgCl for pixel (0,3) and at -0.3 V for pixel (9,4) along with the fit used to measure the charge passed at each SECCM measurement..... | 99 |
| Figure 4-6 The distribution of center potential for all the pixel showing an electrocatalytic response.... | 100 |
| Figure 4-7 Overpotential at -5mA/cm ² using the 2 area measurement methods for all the Ti_3C_2 flakes (A) Using AFM and the pipet diameter to measure the surface area of Ti_3C_2 probed at each point (B) Using the theoretical concentration of Ti atoms per μm^2 to calculate the surface from the experimental redox charge, assuming each Ti contribute 1 electron (theoretical nC/ μm^2 calibration). | 103 |
| Figure 4-8 LSV in SECCM showing the redox response, around -0.1 V vs Ag/AgCl and around -0.3 V for pixel presenting catalytic activity in the SECCM experiment along with the fit used to measure the charge passed at each SECCM measurement. The charge in the orange area is used to calculate the charge in Table 4-1 of the main manuscript. | 106 |

LISTE DES TABLEAUX

Table 3-1 modes for different ratios of O/OH surface terminations *in* $Ti_3C_2(OH_{1-x}O_x)_2$, and comparison to experimental values (Berger *et al.*, 2023)..... 80

Table 4-1 AFM area of all active pixels using both measurement methods by AFM (Figure 4-4) and charge passed (nC) at each pixel presenting showing an electrocatalytic response above the background (0.1 nA). The charge is extracted from the fit shown on Figure 4-5 A and supplementary Figure 4-8.... 98

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

ESSs: système de stockage d'énergie

CES: système de stockage d'énergie chimique

HER: réaction d'évolution de l'hydrogène

OER: réaction d'évolution de l'oxygène

NHE: électrode normale à hydrogène

H_2O : eau

H_2 : hydrogène

H^* : atome d'hydrogène absorbé

e^- : électron

H_3O^+ : proton

OH : hydroxyde

Pt: platine

PGM: métaux du groupe du platine

TMO: oxydes des métaux de transition

TMC: carbures des métaux de transition

TMD: dichalcogénures des métaux de transition

TMP: phosphures des métaux de transition

2D: bidimensionnel

CVD: dépôt chimique en phase vapeur

O: oxygène

F: fluorure

Cl: chlore

Al: aluminium

Si: silicon

Zn: zinc

Pd: palladium

Fe: fer

Co: cobalt

Ni : nickel

Ga: gallium

HF: fluorure d'hydrogène

Mo: molybdène

MILD: délamination de couche minimalement intensive

HR-TEM: microscopie électronique à transmission à haute résolution

TMAOH: hydroxyde de tétraméthylammonium

BP: phosphore noir

Mg: manganèse

Ca: Calcium

UV: ultraviolet

DMSO: diméthylsulfoxyde

CNTs: nanotubes de carbone

MOFs: structures métalliques organiques

Ti: titane

V: vanadium

N: azote

P: phosphore

LDH: hydroxyde double couche

EELS: spectroscopie de perte d'énergie des électrons

WGS: réaction de déplacement de l'eau-gaz

XPS: spectroscopie de photoélectrons X

XRD: diffraction des rayons X

EC: électrochimique conventionnel

SECM: microscopie électrochimique de balayage

SECCM: microscopie de cellule électrochimique de balayage

AFM: microscopie à force atomique

KE: énergie cinétique

BE: énergie de liaison de l'électron

ϕ : fonction de travail du spectromètre

CHA: analyseur hémisphérique concentrique

QRCE: électrode de contre-référence quasi

I_c : courant de conductance ionique

CDC: carbone dérivé des carbures

Vis-NIR: infrarouge proche

TBA⁺: tétrabutylammonium

hBN: nitrure de bore hexagonal

Cr: chrome

Cl⁻: chlorure

SACs: catalyseurs à atomes uniques

LDHs: hydroxyde double couche

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

R_s : résistance interne (ohm Ω)

E_{HER} : potentiel de Nernst (volt)

η : surpotentiel (volt)

j : densité de courant (mA.cm^{-2})

j_0 : densité de courant d'échange (mA.cm^{-2})

b : pente de Tafel (mV/decade)

ΔG : énergie libre de Gibbs (eV)

E : potentiel (volt)

P : pression

T : température ($^{\circ}\text{C}$)

t : temps (s)

RÉSUMÉ

Résumé

Les MXènes, une nouvelle classe de matériaux bidimensionnels composés de carbures, nitrures et carbo-nitrures de métaux de transition, ont récemment suscité un intérêt considérable en tant que candidats prometteurs pour l'électrocatalyse, en particulier dans les réactions d'évolution de l'hydrogène (HER). Leurs propriétés distinctives — telles que les couches métalliques amovibles, une stabilité structurelle robuste, une flexibilité pour le dopage d'hétéroatomes et une excellente conductivité électronique — en font des matériaux idéaux pour les applications liées à l'HER. De plus, la chimie de surface unique et la grande surface spécifique des MXènes renforcent leur adéquation en tant qu'électrocatalyseurs ou supports dans des réactions électrochimiques comme l'HER. Cependant, malgré leur potentiel, les MXènes présentent une surtension élevée, ce qui limite leur efficacité. Pour surmonter ce défi, des modifications structurelles sont nécessaires pour accélérer les étapes de transfert H^+/e^- et améliorer la cinétique globale de la réaction. Ces modifications nécessitent une compréhension approfondie du mécanisme de l'HER.

Une partie de ce travail se concentre sur l'étude des mécanismes de réaction à l'aide de la spectro-électrochimie Raman *in situ*. Les données préliminaires indiquent qu'en milieu acide, l'application d'un potentiel négatif entraîne un décalage du pic Raman A_{1g} , qui correspond au mode vibrationnel principal de Ti_3C_2 . Ces changements pourraient être attribués à des altérations des terminaisons de surface, passant de -F à -OH et/ou -O-.

Dans une autre partie de cette étude, nous utilisons la SECCM et l'AFM pour évaluer l'activité de flocons individuels de Ti_3C_2 et constatons que les flocons multicouches semblent avoir une activité inférieure. Nous utilisons la méthode SECCM elle-même pour mesurer la surface électrochimiquement active, une méthode plus fiable lors de l'analyse de multicouches.

Ces travaux vont améliorer notre connaissance de la chimie de surface des MXènes en conditions catalytiques, un paramètre critique pour améliorer leur activité et leur stabilité.

Mots clés : MXène, activité catalytique, réaction d'évolution de l'hydrogène (HER), spectro-électrochimie Raman *in situ*, microscopie électrochimique à cellule balayante (SECCM)

ABSTRACT

Abstract

MXenes, a novel class of 2D materials composed of transition metal carbides, nitrides, and carbonitrides, have recently gained significant attention as promising candidates for electrocatalysis, particularly in hydrogen evolution reactions (HER). Their distinctive properties—such as removable metal layers, robust structural stability, flexibility for heteroatom doping, and excellent electronic conductivity—make them ideal materials for HER applications. Furthermore, the unique surface chemistry and large surface area of MXenes enhance their suitability as electrocatalysts or supports in electrochemical reactions like HER. However, despite their potential, MXenes exhibit a high overpotential, which limits their efficiency. To address this challenge, structural modifications are needed to accelerate the H⁺/e⁻ transfer steps and improve overall reaction kinetics. These modifications require a comprehensive understanding of the HER mechanism. One aspect of this work focuses on studying the reaction mechanisms using *in-situ* Raman spectro-electrochemistry. Preliminary data indicate that in acidic media, applying a negative potential lead to a shift in the A_{1g} Raman peak, which corresponds to the main vibrational mode of Ti₃C₂. These changes may be attributed to surface termination alterations from -F to -OH and/or -O- groups.

In another part of this study, we use SECCM and AFM to evaluate the activity of single flakes of Ti₃C₂ and find that multilayer flake appears to have a lower activity. We use the SECCM method itself to measure the electrochemically active surface area, which is more reliable when analysis multilayers.

This work will advance our knowledge of MXene flake surface chemistry under HER-operating conditions, including the applied potential, an important parameter to design more active and stable catalysts.

Keywords: MXene, catalytic activity, Hydrogen Evolution Reaction, *In situ* Raman Spectro-electrochemistry, Scanning Electrochemical Cell Microscopy (SECCM)

CHAPITRE 1

Introduction

Au cours du dernier siècle, la demande mondiale d'énergie a considérablement augmenté, stimulée par un développement rapide et une croissance démographique. Les projections indiquent que la demande d'énergie, qui était de 16 térawatts (TW) en 2010, passera à 23 TW d'ici 2030 et pourrait atteindre 30 TW d'ici 2050. Les données récentes mettent en évidence que les sources d'énergie conventionnelles – charbon, pétrole et gaz naturel – représentaient 79,5 % de la consommation totale d'énergie (*World Energy Outlook 2010 – Analysis*, 2010). En revanche, les sources d'énergie renouvelable, comprenant l'hydroélectricité, l'éolien, la bioénergie et les panneaux photovoltaïques solaires, n'ont contribué qu'à 20,5 % de la consommation mondiale d'énergie en 2016 (Zhu *et al.*, 2020).

Pour faciliter l'intégration des énergies renouvelables dans le mix énergétique et garantir un approvisionnement énergétique fiable, les systèmes de stockage d'énergie (ESS) sont essentiels. Les ESS atténuent les fluctuations de la production d'énergie renouvelable et soutiennent des services critiques du réseau, tels que la régulation de la fréquence, l'équilibrage de la charge, les réserves de contingence et le décalage temporel de l'énergie entre les heures de pointe et les heures creuses. De plus, les technologies ESS sont vitales pour le développement de l'infrastructure des réseaux intelligents en permettant une génération, une transmission et une distribution efficaces de l'énergie renouvelable (Guney et Tepe, 2017). Elles permettent également de surmonter les disparités temporelles et spatiales entre l'offre et la demande d'énergie, améliorant ainsi l'efficacité globale du système. Il convient de noter qu'une seule unité ESS peut fournir plusieurs sorties, telles que la chaleur et l'électricité, contribuant ainsi de manière significative à la transition vers un avenir à faible émission de carbone (Bindra, Hitesh; Revankar, Shripad, 2019). ESS non seulement répondent à l'intermittence de la production d'énergie renouvelable, mais jouent également un rôle clé dans le développement des technologies énergétiques propres, telles que la division électrocatalytique de l'eau pour la production d'hydrogène, ce qui est expliqué ci-dessous.

1.1 Réaction d'Évolution de l'Hydrogène

Les combustibles chimiques sont actuellement les principales sources de production d'énergie et de transport dans le monde. Les combustibles chimiques courants comprennent le charbon, l'essence, le diesel, le gaz naturel, le gaz de pétrole liquéfié (GPL), le propane, le butane, l'éthanol et l'hydrogène. Ces produits chimiques sont d'abord transformés en énergie mécanique, qui est ensuite convertie en énergie électrique pour la production d'électricité (L. Wagner, 2007). Les systèmes de stockage d'énergie chimique

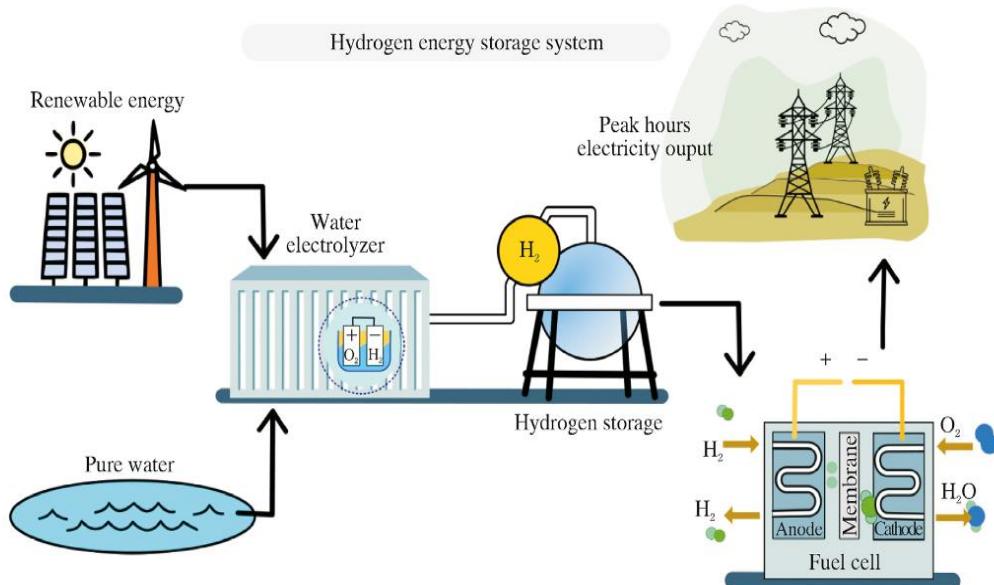
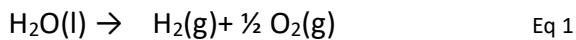


Figure 1-1 Le système de stockage d'énergie à hydrogène est représenté par un diagramme schématique. L'eau est électrolyisée pour produire de l'hydrogène, qui est ensuite stocké dans un réservoir pendant la phase de charge. Lors de la décharge, l'hydrogène stocké est utilisé pour générer de l'électricité via une pile à combustible (J. Mitali *et al.*, 2022). « produit avec permission »

(CES) comprennent principalement l'hydrogène, le gaz naturel synthétique et les systèmes de stockage de carburants solaires. L'hydrogène est considéré comme un vecteur énergétique idéal, car il est propre et constitue un vecteur d'énergie chimique sans carbone ou à émissions nulles. Il peut être produit à partir de l'eau par électrolyse ou directement à partir de la lumière solaire en utilisant la séparation photocatalytique de l'eau (J. Mitali *et al.*, 2022). illustre les trois composants

principaux d'un système énergétique à hydrogène typique. Ces composants comprennent: (i) une unité de génération d'hydrogène, par exemple un électrolyseur qui convertit l'énergie électrique en hydrogène, (ii) un système de stockage de l'hydrogène, (iii) une unité de conversion de l'énergie de l'hydrogène, telle qu'une pile à combustible (FC) ou une pile à combustible régénérative, qui transforme l'énergie chimique stockée dans l'hydrogène en énergie électrique.

L'utilisation de l'énergie électrique dans la division électrocatalytique de l'eau présente une approche prometteuse et durable pour produire de l'hydrogène, un vecteur énergétique propre et renouvelable. Cette méthode consiste à décomposer l'eau (H_2O) en oxygène (O_2) et en hydrogène (H_2) gazeux, à l'aide d'électrocatalyseurs qui réduisent les barrières énergétiques et améliorent l'efficacité globale du processus. Le processus de séparation de l'eau implique deux demi-réactions : la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) à la cathode et la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) à l'anode (Dubouis et Grimaud, 2019). La réaction entière peut être exprimée comme suit :



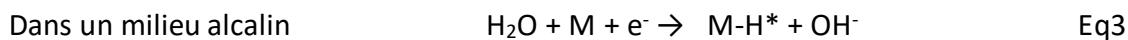
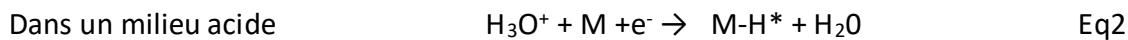
En termes de mécanisme, le processus électrochimique de la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) pour réduire les protons dans des environnements acides ou les molécules d'eau dans des environnements alcalins en molécules d'hydrogène (H_2) à la surface d'une électrode nécessite l'application d'un potentiel externe minimal et implique trois étapes principales possibles. La Figure 1-2 illustre les mécanismes possibles dans les solutions acides et alcalines.

L'étape initiale implique la réaction de Volmer, dans laquelle un proton se combine avec un électron pour produire un atome d'hydrogène adsorbé (H^*) à la surface du matériau de l'électrode (M). Dans les électrolytes acides et alcalins, les sources de protons sont respectivement le cation hydronium (H_3O^+) et la molécule d'eau.

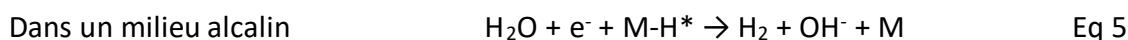
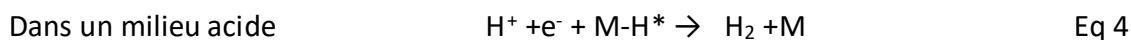
Ensuite, la production de H_2 peut se produire par la réaction de Heyrovsky, la réaction de Tafel ou les deux. Pendant le processus de Heyrovsky, un proton supplémentaire diffuse vers le H^* et

réagit ensuite avec un deuxième électron pour générer du H₂. Dans le processus de Tafel, deux H* voisins se combinent à la surface de l'électrode pour former du H₂ (Zhu *et al.*, 2020).

Adsorption électrochimique de l'hydrogène (réaction de Volmer):



Désorption électrochimique (réaction de Heyrovsky):



Désorption chimique (réaction de Tafel):



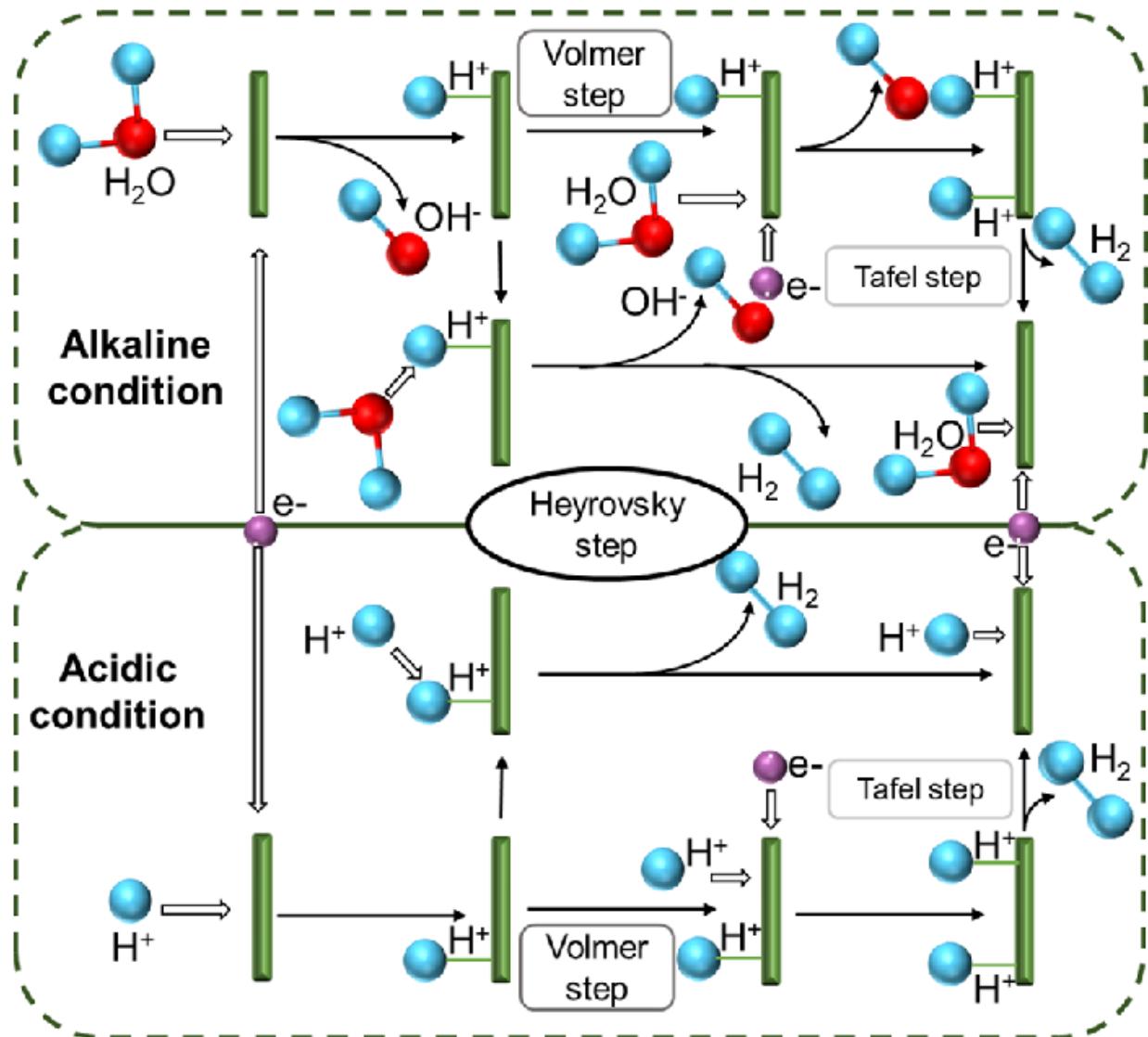


Figure 1-2 Le diagramme schématique des mécanismes de la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) dans les milieux acides et alcalins (Li *et al.*, 2023). « produit avec permission »

L'environnement alcalin est devenu un point central pour la production d'hydrogène via la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) en tant que moyen de fournir un carburant propre pour divers systèmes énergétiques. Cependant, la cinétique de la HER dans les milieux alcalins est entravée par une étape supplémentaire de dissociation de l'eau, introduisant des barrières énergétiques significatives et ralentissant la réaction. Cette limitation entraîne une réduction considérable des performances électrocatalytiques dans des conditions alcalines. En revanche,

les électrocatalyseurs modernes présentent souvent des performances supérieures dans des environnements acides, où l'absence de l'étape de dissociation de l'eau facilite des cinétiques de réaction plus favorables (Liu *et al.*, 2019).

Dans les sections suivantes, les paramètres importants associés à la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) seront discutés et expliqués.

1.1.1 Surpotentiel

Selon l'équation de Nernst,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Red)} \quad \text{Eq 7}$$

le potentiel de Nernst pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER), référencé à l'électrode normale à hydrogène (NHE), est nul dans des conditions standards. Cependant, les processus pratiques de HER nécessitent un potentiel appliqué plus élevé pour surmonter les barrières cinétiques associées à des problèmes tels que l'énergie d'activation élevée et l'efficacité énergétique sous-optimale. La différence entre le potentiel de Nernst (E_{HER}) et le potentiel appliqué nécessaire pour entraîner la HER représente le surpotentiel (η) du catalyseur. Ainsi, le potentiel appliqué (E ou $E_{\text{non corrigé}}$) peut être exprimé comme suit : $E = E_{HER} + \eta$ (Janata, 2011).

De plus, la résistance interne (R_s), résultant des résistances de l'électrocatalyseur, du solvant et des contacts au sein du système électrochimique, introduit une chute de potentiel ohmique. Cette chute nécessite une correction ou une compensation dans les courbes de potentiel-densité de courant ($E-j$). Par conséquent, le potentiel requis pour la HER est décrit par $E = E_{HER} + iR + \eta$, où iR prend en compte la chute de potentiel ohmique due au flux de courant dans le système de mesure. Pour évaluer et comparer les performances des catalyseurs, les valeurs spécifiques de surpotentiel (η) sont souvent mesurées à des densités de courant caractéristiques, telles que 1 (η_1), 10 (η_{10}) et 100 (η_{100}) mA.cm^{-2} . Le surpotentiel à 1 mA.cm^{-2} , souvent appelé "surpotentiel de début", marque le début de la réaction HER (Zou et Zhang, 2015). Le surpotentiel à 10 mA.cm^{-2} est particulièrement significatif, car il correspond à environ 12,3 % d'efficacité d'un dispositif de

séparation de l'eau par solaire, ce qui en fait un paramètre largement utilisé pour comparer les activités des catalyseurs **Error! Reference source not found.** (A). Un plus petit η_{10} indique une activité catalytique plus élevée. Cependant, les comparaisons directes de η_{10} peuvent ne pas refléter de manière fiable l'activité des catalyseurs en raison des différences de chargement du matériau actif sur des électrodes de même aire géométrique. Pour standardiser les évaluations, il est recommandé que les chercheurs chargent une quantité constante de catalyseur (par exemple, 0,1 mg) sur une électrode standard (par exemple, une électrode en carbone vitreux avec une aire de 0,071 cm²). Cette approche garantit des évaluations fiables et reproductibles des performances de l'HER (Zhu *et al.*, 2020).

1.1.2 Pente de Tafel

La pente de Tafel (b) est une propriété intrinsèque d'un catalyseur qui fournit des informations essentielles sur la cinétique de la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). En traçant le surpotentiel (η) en fonction du logarithme de la densité de courant ($\log |j|$), l'équation de Tafel ($\eta = b \cdot \log(j/j_0)$, où j et j_0 représentent respectivement la densité de courant et la densité de courant d'échange (Wang *et al.*, 2017), permet de déterminer la valeur de b à partir de la région linéaire de la courbe de Tafel Figure 1-3 B (Faid et Sunde, 2022).

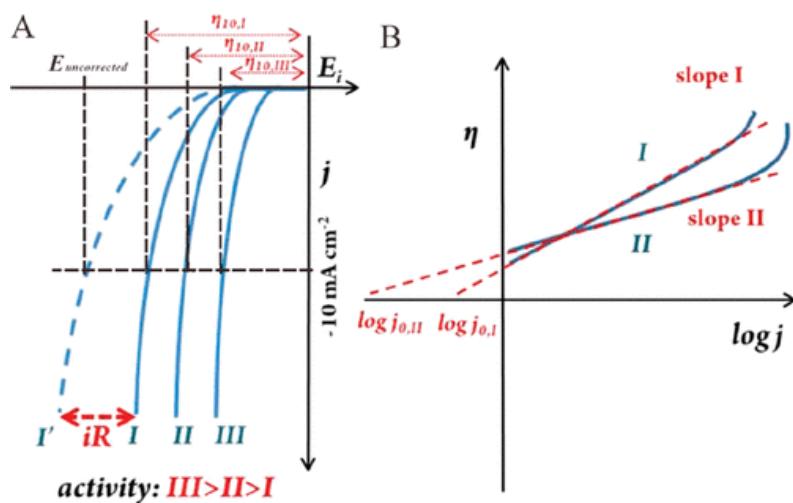


Figure 1-3 (A) Schémas des courbes de polarisation pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) sur différents électrocatalyseurs avec correction iR et indication des surpotentiels. (B) Schémas des courbes de Tafel pour différents électrocatalyseurs avec les pentes de Tafel et les densités de courant d'échange indiquées (Faid et Sunde, 2022). « produit avec permission »

La densité de courant d'échange (j_0) est un paramètre cinétique clé qui reflète l'activité catalytique intrinsèque d'un électrocatalyseur dans des conditions réversibles. Elle représente la densité de courant à une surtension nulle ($\eta=0$), où les vitesses des réactions directe et inverse sont égales. Une pente de Tafel (b) plus faible indique qu'une moindre surtension est nécessaire pour atteindre le même incrément de densité de courant, ce qui traduit une cinétique de transfert d'électrons plus rapide. Pour qu'un électrocatalyseur démontre une haute performance dans la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER), il doit présenter un j_0 élevé, indiquant une forte activité intrinsèque, et un b faible, reflétant une cinétique de transfert de charge efficace (Vrubel *et al.*, 2013).

La pente de Tafel est un paramètre critique pour élucider le mécanisme de la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER), décrivant la différence de potentiel nécessaire pour augmenter ou diminuer la densité de courant par un facteur de 10 (Kazemi *et al.*, 2024). Elle reflète la relation entre le courant généré et le potentiel appliqué à l'électrode, offrant des informations sur l'efficacité du catalyseur. Une pente de Tafel plus faible (exprimée en mV/décennie) indique qu'une moindre surtension est requise pour atteindre une densité de courant élevée, ce qui traduit une cinétique de transfert d'électrons plus efficace. La HER est intrinsèquement caractérisée par une forte surtension, nécessitant une énergie électrique substantielle pour entraîner la réaction. Par conséquent, minimiser la surtension cathodique constitue un défi clé pour rendre ce processus économiquement viable. Une approche efficace pour réduire cette surtension consiste à utiliser des électrocatalyseurs optimisés, tels que le platine (Pt), à la cathode. En milieu acide, la HER présente généralement une surtension plus faible par rapport aux environnements alcalins, ce qui la rend cinétiquement plus favorable. Cependant, les inconvénients des conditions acides incluent le coût élevé des membranes et la nécessité d'électrocatalyseurs stables capables de résister à la nature corrosive de l'environnement acide. Ces facteurs représentent des obstacles à une adoption généralisée de la HER en milieu acide, malgré ses avantages cinétiques (Wang *et al.*, 2020).

1.1.3 Vitesse de réaction

La réaction d'électrolyse de l'eau, qui se produit dans des conditions standard à 25 °C et 1 atm, a un potentiel thermodynamique de 1,23 V. Cette réaction est thermodynamiquement défavorable, caractérisée par une énergie libre de Gibbs positive ($\Delta G > 0$), ce qui indique qu'un apport d'énergie externe est nécessaire pour la faire avancer. En outre, la réaction présente une barrière cinétique significative, nécessitant l'utilisation de catalyseurs pour réduire cette barrière et améliorer la vitesse de réaction. Par conséquent, le potentiel réel requis pour initier la réaction dépasse souvent le potentiel thermodynamique en raison de ces défis cinétiques (Han *et al.*, 2021).

La vitesse de réaction pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) est fortement influencée par l'énergie libre de Gibbs d'adsorption de l'hydrogène (ΔG). Un catalyseur optimal pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) nécessite que ΔG^* soit proche de zéro, garantissant que l'interaction entre la surface du catalyseur et l'intermédiaire hydrogène (H^*) ne soit ni trop faible ni trop forte. Si l'adsorption de l'hydrogène est trop faible, l'étape de Volmer (adsorption du proton et transfert d'électron) devient limitante. Inversement, si l'adsorption est trop forte, la désorption de l'hydrogène moléculaire (les étapes de Heyrovsky ou Tafel) est entravée, ralentissant ainsi la vitesse globale de la réaction. Ainsi, $\Delta G^* \approx 0$ est une condition nécessaire mais insuffisante pour un catalyseur HER efficace. Parsons a établi un diagramme de type "volcan" (comme montré dans la Figure 1-4) pour associer la valeur j_0 avec ΔG^* dérivée de la chimie quantique. Le catalyseur idéal équilibre ces interactions afin d'optimiser la cinétique de réaction et d'atteindre une activité catalytique élevée (Tymoczko *et al.*, 2016).

D'un point de vue chimie physique, la thermodynamique des processus de la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER), en particulier l'adsorption des intermédiaires hydrogène (H^*) et la désorption de l'hydrogène moléculaire (H_2), peut être évaluée en examinant l'énergie libre d'adsorption de l'hydrogène (ΔG^*). La valeur de ΔG^* offre des informations cruciales sur la force de liaison de H^* à la surface du catalyseur, un facteur clé de la performance catalytique dans la HER.

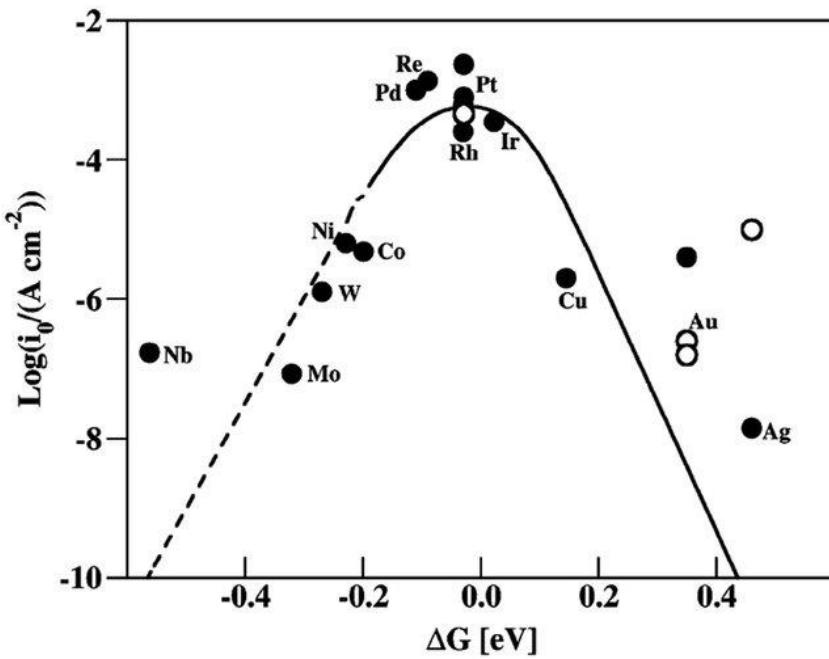


Figure 1-4 Les points de données dans ce diagramme en volcan représentent la densité de courant d'échange mesurée, tracée en fonction de l'énergie libre d'adsorption de l'hydrogène calculée à $U = 0 \text{ V}$ (Sapountzi *et al.*, 2017). « produit avec permission »

Le principe de Sabatier stipule que dans des conditions idéales, ΔG^* devrait être nul, avec la plus haute densité de courant d'échange j_0 pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). Les diagrammes en volcan montrent que la plupart des métaux du groupe du platine et des métaux nobles sont situés au sommet, indiquant une $\Delta G_{\text{H}*}$ optimisée et des densités de courant d'échange élevées. Cela suggère que les catalyseurs à base de métaux nobles et le platine (Pt) présentent une excellente cinétique HER, avec des valeurs de $\Delta G_{\text{H}*}$ proches de zéro.

Les catalyseurs situés à gauche des métaux du groupe du platine adsorbent trop fortement ($\Delta G_{\text{H}*} < 0$), tandis que ceux situés à droite adsorbent trop faiblement ($\Delta G_{\text{H}*} > 0$), ce qui impacte la désorption et l'adsorption des atomes d'hydrogène et influence finalement la cinétique globale de la HER (Wendt *et al.*, 2005).

1.2 Électrocatalyseur

Le processus d'électrolyse de l'eau bénéficie grandement du rôle du catalyseur dans la réduction de la surtension et l'augmentation de l'efficacité. Actuellement, les matériaux les plus efficaces pour les réactions de génération d'hydrogène et d'oxygène sont les catalyseurs à base de métaux nobles, tels que les catalyseurs à base de platine (Pt) pour les réactions de génération d'hydrogène et les catalyseurs à base d'iridium (Ir) et de ruthénium (Ru) pour les réactions de génération d'oxygène (Yuan *et al.*, 2021). Ces métaux possèdent des structures électroniques distinctes qui permettent des réactions d'oxydoréduction rapides. Néanmoins, le coût élevé de ces métaux a limité leur utilisation généralisée dans la production d'hydrogène à grande échelle (Zhang *et al.*, 2022). Pour surmonter cette limitation, les chercheurs ont activement recherché des catalyseurs alternatifs plus abordables, abondants et écologiques. Plusieurs composés et alliages de métaux de transition, tels que le fer, le nickel et le cobalt, ont montré des résultats prometteurs en tant que catalyseurs pour l'électrolyse de l'eau.

1.2.1 Types de catalyseurs électrochimiques

Les catalyseurs électrochimiques peuvent être largement classés en plusieurs types en fonction de leur composition et de leur structure :

1.2.1.1 Électrocatalyseurs à base de métal

- Métaux du groupe du platine (PGMs)

La courbe en volcan (Figure 1-4) illustre que les métaux du groupe du platine (PGMs), y compris le platine (Pt), le palladium (Pd), le ruthénium (Ru), l'iridium (Ir) et le rhodium (Rh), sont situés près du sommet de la courbe et présentent des performances catalytiques exceptionnelles pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) par rapport à d'autres métaux. Ces PGMs affichent l'énergie libre d'adsorption de l'hydrogène la plus favorable, proche de zéro, ce qui en fait d'excellents électrocatalyseurs pour la HER. Situé près du sommet du volcan, le Pt se distingue comme le catalyseur électrochimique le plus efficace pour la HER, affichant une surtension de départ presque "quasi-nulle" et une pente de Tafel faible. Selon le principe de Sabatier, la force modérée de la liaison M-H indique une adsorption et une désorption optimisées de l'hydrogène

à la surface du Pt, contribuant ainsi à son efficacité catalytique élevée en tant que catalyseur HER (Zhu *et al.*, 2020).

- Métaux de transition

L'utilisation de catalyseurs électrochimiques à base de métaux de transition a montré des performances impressionnantes dans la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER), mais leur disponibilité limitée et leurs coûts élevés entravent leur utilisation pratique à grande échelle. Par conséquent, des efforts de recherche considérables ont été dirigés vers la recherche de catalyseurs électrochimiques abordables, abondants sur Terre et efficaces pour la HER. Les composés à base de métaux non précieux sont devenus de plus en plus attrayants en raison de leur abondance terrestre, de leur composition ajustable, de leur diversité, de leur accessibilité et de leur coût abordable, et ont trouvé des applications dans divers domaines. Des avancées expérimentales et théoriques considérables ont été réalisées dans le développement et l'utilisation de catalyseurs à base de composés de métaux de transition pour la HER, afin de remplacer les catalyseurs à base de métaux nobles. Les oxydes de métaux de transition (TMO) (Handoko *et al.*, 2018), les nitrures de métaux de transition (TMN) (Lin *et al.*, 2021), les carbures de métaux de transition (TMC) (Oyama, 1992), les dichalcogénures de métaux de transition (TMD) (Voiry, Damien, 2016) et les phosphures de métaux de transition (TMP) (Peroni, s. d.) ont tous fait des progrès significatifs dans le domaine de la HER électrocatalytique, comme en témoignent de nombreux rapports expérimentaux et théoriques.

- Les Carbures de métaux de transition

Les carbures de métaux de transition (TMC) ont suscité une attention considérable en tant que catalyseurs potentiels pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) ces dernières années en raison de leurs caractéristiques attrayantes, telles que leur coût réduit, leur excellente conductivité électrique, leur stabilité chimique et thermique exceptionnelle, et leur comportement électrochimique similaire à celui des catalyseurs à base de platine. La configuration électronique semblable à celle des métaux nobles confère aux TMC actifs la capacité d'adsorber et d'activer l'hydrogène, ce qui donne des propriétés électrocatalytiques

intrinsèques. Les recherches novatrices menées par Hu et ses collègues en 2012 ont révélé que le MO₂C présente une activité prometteuse pour la HER, ouvrant la voie à la conception et au développement de nanostructures à base de TMC (M = Mo, W, V, Ta, Fe, Co, Ni, etc.), en se concentrant particulièrement sur les TMC du groupe VI, tels que les carbures de molybdène et les carbures de tungstène pour les applications électrochimiques de la HER.

Bien que la plupart des études se soient concentrées sur les carbures de molybdène et de tungstène, d'autres carbures de métaux de transition ont également été étudiés pour leur activité catalytique envers la HER. Récemment, un nouveau groupe, potentiellement important, de carbures et/ou carbonitrides de métaux de transition précoces, connu sous le nom de MXène, a émergé au sein de la constellation des TMC 2D. Dans la suite de nos recherches, nous nous concentrerons sur l'activité catalytique des MXènes.

1.2.1.2 Électrocatalyseurs non métalliques

Les catalyseurs privilégiés pour des performances optimales dans la HER sont généralement fabriqués à partir de métaux nobles ou de métaux de transition. Les électrocatalyseurs qui ne contiennent pas de métaux ont historiquement montré des niveaux d'activité plus faibles jusqu'à ce que l'équipe de Chen mette en avant l'efficacité catalytique élevée du graphène nanoporeux codopé au N et au S (NS-G) (Yoshikazu cong, Weita, Fujita, Takeshi *et al.*, 2015). Différentes formes de carbone ont été utilisées comme supports de catalyseur, voire comme catalyseurs eux-mêmes pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). Le rôle du carbone en tant que support de catalyseur est crucial pour le développement de tout électrocatalyseur potentiel pour la HER, mais la création d'un catalyseur à base de carbone sans métal n'est pas très réalisable. Malgré quelques développements prometteurs dans l'amélioration de l'activité électrocatalytique du carbone, le surpotentiel élevé requis rend difficile la justification du coût relativement faible des électrocatalyseurs à base de carbone. Néanmoins, les recherches dans ce domaine restent actives en raison des avantages évidents des électrocatalyseurs à base de carbone, tels que leur grande stabilité électrochimique et leurs propriétés légères (Eftekhari, 2017 ; Zhu *et al.*, 2020).

1.3 MXène

Depuis la découverte du graphène monocouche en 2004 (Novoselov *et al.*, 2004), un intérêt considérable s'est porté sur les matériaux bidimensionnels (2D) en raison de leurs propriétés uniques par rapport à leurs homologues en vrac. L'isolement du graphène a établi la norme pour tous les matériaux 2D et a ouvert la voie à la découverte de nombreux autres. Actuellement, plusieurs nouveaux matériaux 2D, tels que le nitre de bore hexagonal, les dichalcogénures de métaux de transition, les oxydes de métaux de transition, les argiles, et bien d'autres, ont été découverts.

En 2011, des scientifiques de l'Université Drexel ont découvert un nouveau groupe de matériaux bidimensionnels appelés MXènes. La famille des MXènes se compose de carbures, carbonitrures et nitrures de métaux de transition, avec une formule générale de $M_{n+1}X_nT_x$, où M désigne les métaux de transition (tels que Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, etc.) et X représente le carbone et/ou l'azote, et T fait référence à un groupe de terminaison de surface, incluant O, F, OH et Cl. Le nom "MXène" a été choisi pour mettre en évidence les similitudes entre cette famille de matériaux 2D et le graphène, tout en reconnaissant les carbures et nitrures ternaires parents, connus sous le nom de phases MAX, dont les MXènes sont dérivés (Hultman, Lars, Heon, Min, Niu, Junjie, 2011 ; Maria R. Lukatskaya, Olha Mashtalir, Chang E. Ren, Yohan Dall'Agnese, Patrick Rozier, Pierre Louis Taberna, Michael Naguib, Patrice Simon, Michel W. Barsoum, Yury Gogotsi, 2013). Les phases MAX sont des carbures et nitrures ternaires en couches avec une formule générale $M_{n+1}AX_n$, où A représenté des éléments des groupes 13 et 14 du tableau périodique. La combinaison de différents éléments M et X donne lieu à diverses compositions de MXène. Jusqu'à présent, les chercheurs ont réussi à synthétiser plus de 20 compositions uniques de MXènes, avec des prédictions théoriques suggérant l'existence de plus de 70 compositions possibles. Ce large éventail de compositions permet un réglage approfondi des propriétés et une exploration plus poussée des liens entre le traitement, la structure et les propriétés des matériaux. Cependant, dans cette recherche, nous nous concentrerons sur le carbure de titane.

1.3.1 Matériaux et méthode de synthèse

Les MXènes sont couramment produits en utilisant des techniques d'attaque chimique spécifiques qui impliquent l'élimination des couches atomiques du groupe A de leurs précurseurs empilés de la phase MAX. Jeitschko et al. (Watson *et al.*, 2001) ont été les premiers à signaler la phase TMC, également connue sous le nom de phase MAX, comme un groupe diversifié de carbures et de nitrides ternaires superposés. À ce jour, environ 155 phases MAX ont été identifiées en combinant 14 éléments M et 16 éléments A (Sokol *et al.*, 2019). Plusieurs méthodes, telles que la déposition physique de vapeur (Eklund *et al.*, 2010), la synthèse par combustion (Vershinnikov et Kovalev, 2018), la déposition chimique en phase vapeur (CVD) (Hong *et al.*, 2020), la synthèse auto-propagée à haute température (Kasraee *et al.*, 2024), le frittage (Akhlaghi *et al.*, 2018), fusion par arc (Sobolev *et al.*, 2021), et la pulvérisation, ont été employées pour la synthèse de la phase MAX.

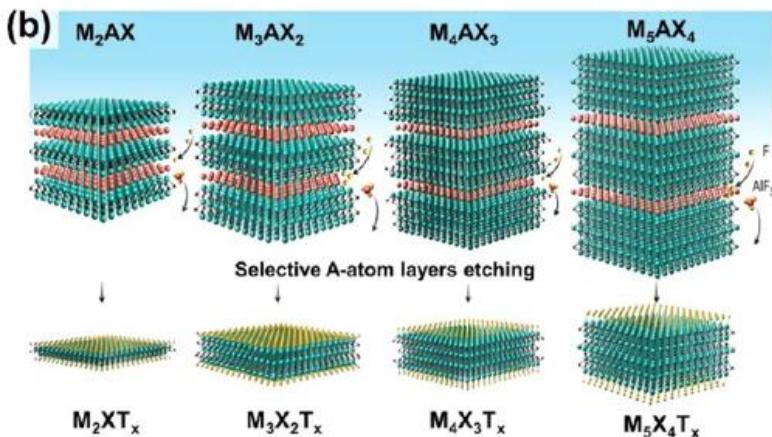
La production de MXènes de haute qualité à partir de leurs phases MAX correspondantes est influencée par divers facteurs, tels que le choix des matériaux de départ appropriés, des agents de gravure, des conditions de synthèse et du processus d'intercalation (Limbu *et al.*, 2020). Différentes méthodes ont été développées au cours des dix dernières années pour l'attaque sélective des précurseurs de la phase MAX, comme indiqué dans la **Error! Reference source not found.** (C) (Eghbali *et al.*, 2024). Diverses compositions chimiques et structures de MXènes ont été synthétisées en utilisant des techniques comprenant la gravure à l'acide fluorhydrique (Hultman, Lars, Heon, Min, Niu, Junjie, 2011), la gravure alcaline (Xie *et al.*, 2014a), la gravure par extraction d'algues (Kamysbayev *et al.*, 2020), la gravure par extraction d'algues (Zada *et al.*, 2020), la gravure électrochimique (Sun *et al.*, 2017), et la photolithographie (Deysher *et al.*, 2020), comme illustré dans la **Error! Reference source not found.** Le choix de la méthode de gravure et des conditions dépend largement de l'élément du groupe A et du métal de transition (M) présents dans le précurseur de la phase MAX. La gravure acide s'est avérée efficace pour les phases MAX contenant des éléments du groupe A tels que l'Al et le Si (Alhabeb *et al.*, 2018), tandis que la gravure par sel fondu est adaptée pour la production de nanofeuilles de MXènes à partir de phases MAX contenant des éléments tels que l'Al, le Si, le Zn et le Ga (Li *et al.*, 2020b). De plus, la réactivité

du métal de transition en contact avec l'élément du groupe A réduit l'énergie requise pour exfolier le précurseur de la phase MAX en nanofeuilles de MXène. À mesure que la réactivité des métaux de transition diminue à travers les périodes du tableau périodique, des conditions de réaction plus sévères sont nécessaires pour attaquer les phases MAX contenant des métaux de transition tels que le Cr, le Mo et le W.

(a)

| | | M in synthesized MXenes | | | | | | | | | | X C, N | | | | | |
|----|----|------------------------------|----------------|---------------|----------------|----------------|-----------|----------------|-----------|------------------|-----------------|------------------------|-----------------|------------------|-----------|-----------|----------|
| | | M only in theoretical MXenes | | | | | | | | | | T Surface terminations | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | He | | |
| Li | Be | 3 IIIB 3B | 4 IVB 4B | 5 VB 5B | 6 VIB 6B | 7 VIB 7B | 8 | 9 VIII 8 | 10 | 13 IIIA 3A | 14 IVA 4A | 15 VA 5A | 16 VIA 6A | 17 VIIA 7A | | | |
| Na | Mg | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Ar |
| K | Ca | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe |
| Rb | Sr | 57-71 Hf | 72 Ta | 73 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn | |
| Cs | Ba | 89-103 Rf | 104 Db | 105 Sg | 106 Bh | 107 Hs | 108 Mt | 109 Ds | 110 Rg | 112 Cn | 113 Nh | 114 Fl | 115 Mc | 116 Lv | 117 Ts | 118 Og | |

(b)



(c)

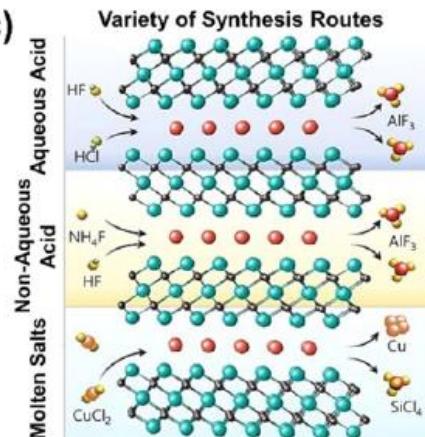


Figure 1-5 (a) Tableau périodique avec des éléments colorés utilisés pour construire des MXènes. (b) Représentation schématique de divers MXènes (M_2XT_x , $M_3X_2T_x$, $M_4X_3T_x$, and $M_5X_4T_x$) obtenus à partir des phases MAX correspondantes (M_2AX , M_3AX_2 , M_4AX_3 , and M_5AX_4) avec la formule générale $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1-4$), où X est C et/ou N ; T_x est $-H$, $-O$, $-F$ et $-OH$ dans les MXènes. (c) Schéma des routes de synthèse les plus récentes pour les MXènes utilisant des acides aqueux (mélange de HCl/HF), des acides non aqueux (NH_4F/HF), et des sels fondus (Eghbali *et al.*, 2024). « produit avec permission »

1.3.1.1 Méthodes de synthèse à base d'acide fluorhydrique (HF)

Les MXènes ont été produits en utilisant soit de l'acide fluorhydrique (HF) appliqué directement,

soit généré in situ, pour éliminer sélectivement les couches A des précurseurs de phases MAX

Figure 1-6. Cette section propose un aperçu des différentes méthodes de synthèse des MXènes à l'aide de HF et examine le mécanisme de gravure, les terminaisons de surface et les processus associés.

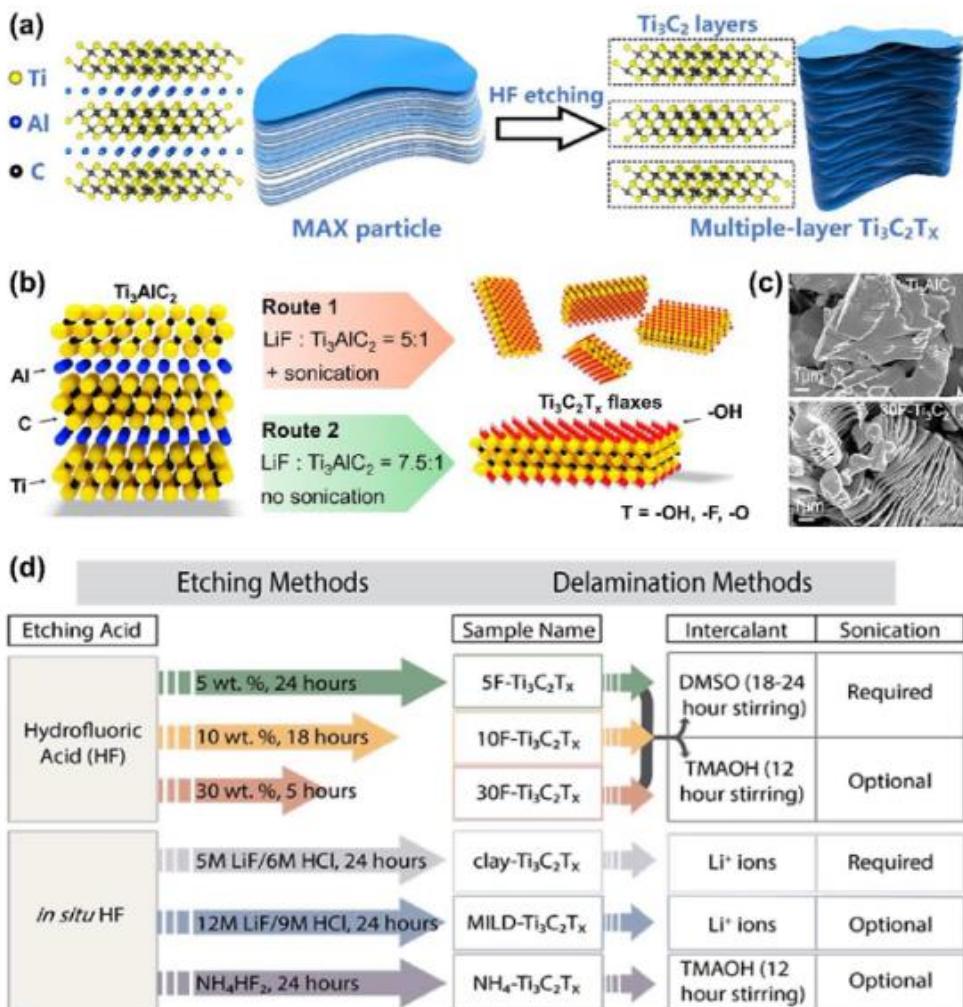


Figure 1-6 Illustration schématique de la synthèse des MXènes à partir de la phase MAX utilisant (a) la gravure directe à l'aide de HF. (b) Les méthodes de gravure par HF généré in situ. (c) Images SEM de la poudre MAX Ti_3AlC_2 et des poudres MXène $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ multicouches ; (d) conditions de gravure et de délamination pour la synthèse des nanosheets MXène $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ basée sur des agents gravants à base de HF direct et de HF généré in situ (Matias et al., 2024). « produit avec permission »

- Gravure directe à l'acide fluorhydrique (HF)

Le processus d'extraction des MXènes 2D à partir de leurs précurseurs MAX phases originaux a commencé en 2011, lorsque les couches d'aluminium (Al) ont été sélectivement éliminées de la phase Ti_3AlC_2 MAX à l'aide d'un agent de gravure HF, aboutissant à la production de $Ti_3C_2T_x$ MXène. Depuis, les agents de gravure à base de HF sont couramment utilisés pour éliminer sélectivement les couches d'Al ou de Si des phases MAX à base d'Al ou de Si ayant des compositions chimiques différentes (Alhabeb *et al.*, 2018). Il est crucial de contrôler soigneusement la concentration d'acide, la température de réaction et la durée de gravure pour chaque phase MAX afin de la convertir avec succès en MXènes, car la force de la liaison M–A varie en fonction du type d'élément M (Murali *et al.*, 2021). En général, les phases MAX avec des valeurs "n" plus grandes ou des éléments M plus lourds nécessitent des processus de gravure plus forts ou plus longs. Cependant, une gravure excessive peut entraîner des défauts qui nuisent à la qualité du MXène (Matthews *et al.*, 2022). De plus, la gravure avec HF transforme la phase MAX en MXènes multicouches en forme d'accordéon, où des forces de van der Waals et des liaisons hydrogène relient les nanofeuilles individuelles. Une étape supplémentaire de délamination est nécessaire pour extraire ces nanofeuilles en 2D. La toxicité extrême du HF représente un danger important pour la sécurité, nécessitant des mesures strictes pour sa manipulation et son élimination (Shuck *et al.*, 2021).

- Gravure HF In-Situ (Sel de Fluorure)

En 2014, Ghidiu et ses collègues ont utilisé une combinaison de LiF et HCl pour produire du HF in-situ afin de créer le MXène $Ti_3C_2T_x$ en éliminant les couches d'Al du MAX phase Ti_3AlC_2 . De plus, le remplacement du LiF par différents sels de fluorure (KF, NaF, CsF, CaF₂ et fluorure de tétrabutylammonium) ou la substitution de HCl par H₂SO₄ a également permis la formation de MXènes. Cette technique a remplacé l'utilisation du HF concentré par une approche plus douce utilisant HCl pour la synthèse des MXènes (Ghidiu *et al.*, 2014). Le rapport idéal LiF/HCl supprime la nécessité d'une étape supplémentaire d'intercalation et de délamination, essentielle dans le processus de gravure directe au HF pour produire des nanofeuilles de MXène délamинés. L'utilisation d'un mélange de LiF 12M et HCl 9M par la méthode MILD (Minimally Intensive Layer

Delamination) a permis la délamination des flocons de MXène par simple agitation manuelle. En outre, d'autres sels de fluorure, tels que NH_4HF_2 et NH_4F , ont également été utilisés pour générer du HF in-situ, facilitant la gravure de la phase MAX en MXènes (Wang *et al.*, 2016b).

- Mécanisme de gravure

Le processus de gravure de la phase MAX Ti_3AlC_2 utilisant trois différents agents de gravure (NH_4HF_2 , HF ou LiF/HCl) a été observé à l'échelle atomique grâce à la microscopie électronique de transmission à haute résolution (HR-TEM). Le processus de gravure se déroule successivement, comme le montre la Figure 1-7 (Kim *et al.*, 2021). Initialement, les atomes d'Al les plus externes et les défauts de surface (vides et fissures) sont gravés avec les trois agents de gravure, et le front de gravure progresse perpendiculairement aux plans de base. HF et NH_4F permettent la fragmentation des particules polycristallines de la phase MAX en cristaux simples le long des frontières de grains, ce qui expose les bords extérieurs et initie la gravure. En revanche, LiF/HCl ne conduit pas à la fragmentation des particules polycristallines de la phase MAX le long des frontières de grains. Par conséquent, la méthode de gravure directe au HF offre une surface plus accessible et entraîne une gravure plus rapide et plus efficace de la phase MAX en MXène par rapport à la méthode LiF/HCl. Cependant, l'absence d'intercalation des ions Li dans le processus de gravure directe au HF ne favorise pas la délamination spontanée des particules de MXène en nanofeuilles monocouches.

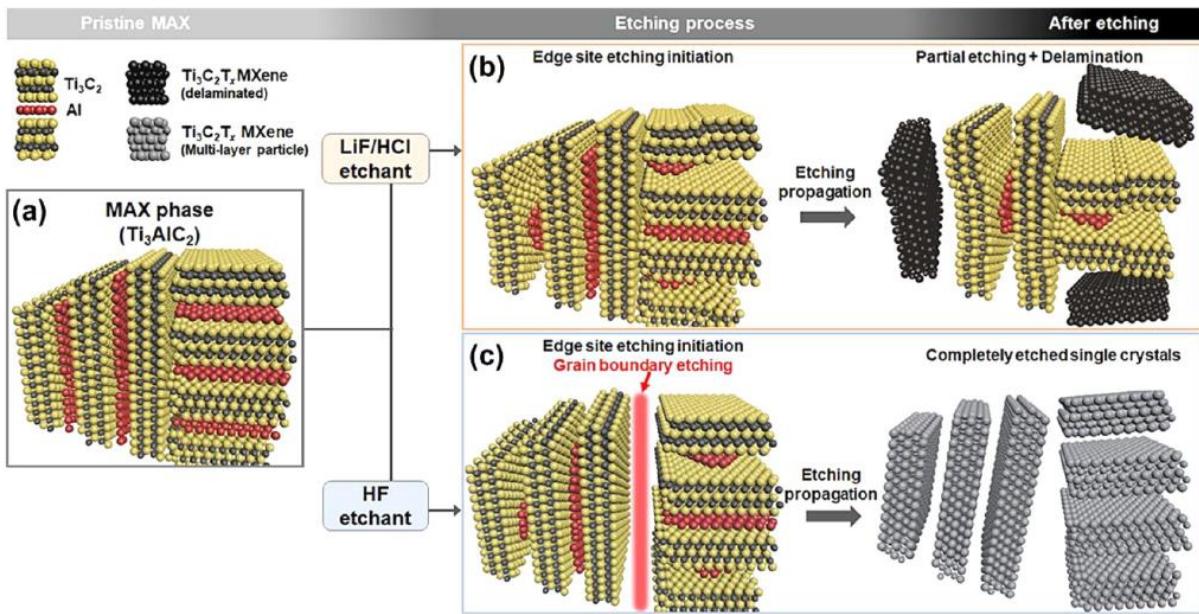


Figure 1-7 Schéma montrant la (a) phase MAX Ti_3AlC_2 et son mécanisme de gravure pour les agents de gravure (b) LiF/HCl et (c) HF (Lorencova *et al.*, 2024). « produit avec permission »

- Terminaisons de surface

Le choix des agents de gravure et la méthode utilisée pour le lavage/délamination lors de la synthèse des MXènes déterminent les types de terminaisons de surface des MXènes et leurs compositions. Dans les solutions aqueuses de fluorure, le retrait sélectif de la couche d'Al permet de remplacer les liaisons M–Al par des liaisons M–O, M–OH et M–F. De plus, la composition de ces terminaisons est influencée par la concentration de HF utilisée dans le procédé de gravure; une concentration plus faible de HF donne un ratio plus élevé de -O/-F, tandis qu'une concentration plus élevée favorise davantage -F par rapport à -O (Lai *et al.*, 2015). Par exemple, la gravure de la phase MAX Ti_3AlC_2 avec 10% de HF ou LiF/HCl produit des MXènes $Ti_3C_2T_x$ avec principalement -O sur -F, tandis qu'une gravure avec 50% de HF donne davantage -F que -O. Ces terminaisons de surface ont un impact significatif sur les propriétés chimiques et électriques des MXènes, et les processus de post-traitement peuvent modifier la composition des groupes fonctionnels pour obtenir des MXènes avec des terminaisons spécifiques. La section suivante expliquera comment les conditions et méthodes de gravure peuvent être ajustées pour obtenir des groupes fonctionnels de surface spécifiques sur les MXènes (Lai *et al.*, 2015).

- Intercalation et délamination

Les MXènes multicouches, produits directement par gravure, sont utiles dans des applications telles que l'adsorption et quelques autres, mais il est nécessaire de les séparer en feuilles 2D individuelles pour un éventail plus large d'applications (Lim *et al.*, 2022). Différentes interactions lient les nanofeuilles adjacentes au sein de ces MXènes multicouches. Cependant, ces interactions n'entraînent pas l'infiltration spontanée de molécules organiques ou de cations en raison de la charge négative à la surface (Mashtalir *et al.*, 2015). Les agents d'intercalation élargissent l'espace entre les nanofeuilles, affaiblissant les interactions entre les couches et facilitant leur séparation en nanofeuilles individuelles. Ainsi, l'efficacité du processus de délamination dépend considérablement du procédé d'intercalation.

De nombreuses techniques d'intercalation ont été documentées, incluant des composés organiques polaires tels que l'hydrazine, l'urée, l'isopropylamine ou le diméthylsulfoxyde (DMSO) (Qian *et al.*, 2018), ainsi que des composés de base organiques encombrants comme l'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH), l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH), l'hydroxyde de choline, ou le n-butylamine, ainsi que des cations métalliques (Hantanasirisakul *et al.*, 2019). Le processus d'intercalation de ces composés ou cations dans les MXènes multicouches, suivi de l'agitation ou de l'ultrasonication dans l'eau, donne une solution colloïdale de MXènes à une ou quelques couches. Néanmoins, l'intercalation spontanée des ions métalliques pendant le processus de gravure s'avère plus efficace pour élargir l'espacement intercalé des feuilles de MXène par rapport à l'intercalation post-synthèse des ions métalliques. Cela est dû au fait que les molécules d'eau emprisonnées entre les couches de MXène après le retrait de la couche Al par gravure à l'HF entraînent une intercalation efficace des cations et entraînent une distribution inégale des cations (Shuai *et al.*, 2023).

L'utilisation d'une combinaison appropriée de sel de fluorure et d'acide dans la synthèse par gravure à HF in-situ facilite la délamination et donne des feuilles de MXène avec moins de défauts grâce à l'insertion spontanée d'ions métalliques, éliminant ainsi la nécessité d'étapes supplémentaires d'intercalation ou de délamination (Matthews *et al.*, 2022). L'ampleur de l'expansion intercalée varie en fonction du cation métallique et de son état d'hydratation, les

rayons hydratés plus grands entraînant une augmentation de l'espacement d (Li *et al.*, 2020a). Néanmoins, certains intercalants persistent à la surface des nanofeuilles après délamination, même après un lavage approfondi. La présence de ces intercalants entre les couches de MXène peut avoir un impact significatif sur la stabilité du matériau, sa structure électronique, ses propriétés électriques/mécaniques et sa chimie de surface (Al-Temimy *et al.*, 2020). L'élimination de ces intercalants par recuit ou échange de cations dans une solution acide peut améliorer de manière significative la conductivité électrique des films de MXène.

L'exfoliation des matériaux 2D stratifiés tels que le nitre de bore hexagonal(hBN), le phosphore noir (BP), le g-C₃N₄, le MoSe₂, le WS₂, le MoS₂ et les MXènes nécessite des techniques stables. Plusieurs méthodes, notamment la sonication, l'intercalation d'ions, l'exfoliation électrochimique et l'échange d'ions, ont été explorées pour séparer les nanofeuilles des matériaux massifs (Wu *et al.*, 2018). Cependant, les fortes interactions entre les nanofeuilles voisines de MXène entraînent une exfoliation médiocre, ce qui limite le rendement des nanofeuilles de MXène en monocouche. Le rendement réduit des nanofeuilles de Ti₃C₂T_x MXène 2D est principalement dû à la faible efficacité d'insertion des composés intercalants. Les interactions entre les couches (T_x–T_x, Ti–Ti et Ti–Al) entravent la diffusion libre des intercalants dans les intercalaires du MXène multicouche (Tang *et al.*, 2012). Le processus de gravure entraîne la formation spontanée de liaisons Ti–Ti en raison de la dissociation des atomes d'Al de la phase MAX, générant de la chaleur localisée. De plus, l'Al résiduel issu d'une gravure incomplète forme des liaisons Ti–Al, tandis que l'interaction entre les groupes terminaux de surface (T_x–T_x) sur les nanofeuilles adjacentes est relativement faible. Par conséquent, malgré la sonication et le brassage prolongé, la séparation des multicouches de MXène reste difficile, limitant le rendement et créant des obstacles à la pénétration des agents intercalants entre les couches de MXène. Pour relever ces défis, Yang *et al.* (Han *et al.*, 2019). Ont développé une méthode d'intercalation assistée par hydrothermie (HAI), obtenant un rendement record de 74 % en modifiant le processus de délamination et en chauffant à 140 °C pendant 24 heures. La température élevée permet aux intercalants de gagner suffisamment d'énergie pour rompre les fortes liaisons Ti–Al et Ti–Ti entre les nanofeuilles MXène multicouches. La méthode HAI améliore la diffusion de TMAOH, favorisant ainsi le processus de délamination. De plus, l'Al (OH)₄⁻, formé à partir de la réaction entre le TMAOH et l'Al, adhère

aux couches de Ti du MXène, augmentant ainsi l'espacement intercalaires. L'acide ascorbique a été utilisé dans ce processus comme agent protecteur pour prévenir l'oxydation des feuilles de MXène 2D à des températures élevées. Par conséquent, la température accrue, la protection par l'acide ascorbique et l'amélioration de l'intercalation des agents de délamination sont les principaux facteurs contribuant à un rendement plus élevé dans la méthode HAI. Dans une étude distincte, Feng et al. ont obtenu un rendement supérieur à 90 % de MXènes monocouches et bicouches en utilisant une méthode de gravure sans fluorure dans une solution aqueuse binaire, faisant ainsi progresser les techniques de production de MXènes à rendement élevé (Yang *et al.*, 2018).

1.3.1.2 Synthèse de MXènes sans fluorine

La synthèse de MXènes sans HF a suscité beaucoup d'attention dans la recherche en raison du désir d'éliminer l'utilisation de l'acide fluorhydrique (HF), qui présente des risques importants pour la santé humaine et l'environnement. Les espèces alcalines ont été étudiées comme alternatives potentielles pour produire le MXène $Ti_3C_2T_x$ ($T_x = -OH$ et $-O$) en éliminant sélectivement la couche d'Aluminium (Al) du précurseur Ti_3AlC_2 MAX, en raison de leur forte affinité pour se lier à l'aluminium (Al) (Hoyer, 1983). Cependant, dans certains cas, le traitement alcalin peut entraîner la formation de composés d'oxyde plutôt que des structures de MXènes prévues.

Dans le processus de gravure, l'aluminium extrait de la phase MAX forme des couches d'oxyde comme $Al(OH)_3$ et $AlO(OH)$ à la surface, ce qui empêche une gravure supplémentaire. Par conséquent, un contrôle précis des conditions de synthèse est essentiel pour produire des MXènes par traitement alcalin. Li *et al.* Ont réalisé la synthèse de MXènes multilayers $Ti_3C_2T_x$ ($T_x = -OH$ et $-O$) à 92 % en poids en éliminant sélectivement les atomes d'Aluminium de la phase Ti_3AlC_2 MAX par une réaction hydrothermale utilisant 27,5 M de NaOH à 270 °C sous une atmosphère d'argon. Il a été observé que la concentration de NaOH et la température de réaction étaient cruciales pour prévenir la formation de phases d'impuretés $Na_2Ti_3O_7/Na_2Ti_5O_{11}$ et de produits insolubles $Al(OH)_3/AlO(OH)$, qui pourraient autrement réduire le rendement des MXènes.

(Li *et al.*, 2018a). De plus, l'intercalation de TMAOH suivie d'ultrasonication peut aider à délaminer ces nanosheets multilayers en nanofeuilles de quelques couches (Li *et al.*, 2018a).

L'utilisation de la technique de gravure à la soude caustique (NaOH) est plus sûre et conduit à des MXènes de haute pureté, mais la nécessité de températures élevées et de pression hydrothermale soulève des préoccupations en matière de sécurité. En alternative, des bases organiques comme le TMAOH ou le TBAOH sont utilisées pour éliminer les couches d'aluminium de la phase Ti_3AlC_2 MAX. Pendant ce processus, le précurseur Ti_3AlC_2 est immergé dans TMAOH ou traité avec TBAOH par ultrasons. La réaction entre le TMAOH ou le TBAOH et l'Al produit des ions $Al(OH)_4^-$ et des ions TMA^+ ou TBA^+ , respectivement. Les ions $Al(OH)_4^-$ se lient aux atomes de Ti de la surface du MXène en raison de leur charge négative, tandis que les grands ions TMA^+ ou TBA^+ pénètrent dans la galerie intercalée et maintiennent les nanofeuilles ensemble par des forces électrostatiques. Un secouage doux ou une sonication par pointe peut alors donner des nanofeuilles Ti_3C_2 monocouche ou bilayer fonctionnalisés avec des ions $Al(OH)_4^-$. Ces terminaisons de surface uniques confèrent au Ti_3C_2 MXène des propriétés différentes de celles obtenues par gravure assistée à l'HF ou au NaOH (Pang *et al.*, 2019).

Le processus de gravure électrochimique est une approche alternative qui permet la synthèse de MXènes sans fluor. Cependant, la composition de l'électrolyte est cruciale pour graver la phase MAX en couches et extraire sélectivement les MXènes. Par exemple, lorsque la gravure anodique des phases Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC et Ti_3SiC_2 MAX a été réalisée en utilisant des solutions aqueuses de NaCl, HCl et HF comme électrolytes, les atomes de Ti et Al/Si ont été éliminés, ce qui a entraîné la production de carbone amorphe. En revanche, en utilisant un électrolyte d'acide chlorhydrique 2 M, l'Al a été éliminé avec succès de la phase Ti_2AlC , produisant ainsi le MXène Ti_2CT_x après une réaction de cinq jours. Cependant, l'efficacité de ce processus de gravure a été entravée par la formation de couches de carbone dérivées du carbure (CDC). Yang et al. Ont réussi à isoler le $Ti_3C_2T_x$ MXène de la phase Ti_3AlC_2 MAX en utilisant un électrolyte aqueux contenant 0,2 M de TMAOH et 0,1 M de NH_4Cl , démontrant ainsi la capacité d'éviter la formation de CDC grâce à l'effet d'intercalation. Plus récemment, S. Pang et al. ont développé une technique de gravure

électrochimique assistée thermiquement pour générer des Ti_2CT_x , Cr_2CT_x et V_2CT_x MXènes à partir des phases Ti_2AlC , Cr_2AlC et V_2AlC MAX, respectivement (Pang *et al.*, 2019).

- Gravure des MXènes avec des Solvants Inorganiques

Le développement de méthodes de synthèse sans eau est crucial pour la recherche sur les MXènes pour plusieurs raisons : (1) l'utilisation de l'eau dans la synthèse peut diminuer la qualité des nanofeuilles, car les MXènes sont plus sensibles à l'oxydation en présence d'eau ; (2) la synthèse à base d'eau limite l'utilisation des MXènes dans des réactions et applications sensibles à l'eau ; (3) le contrôle du type et de la composition des terminaisons de surface est crucial pour déterminer les propriétés et les applications des MXènes (Xu, 2014). La phase Ti_3AlC_2 MAX a été efficacement transformée en $Ti_3C_2T_x$ MXène dans divers solvants organiques, tels que le carbonate de propylène, le DMSO, la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), la N, N-diméthylformamide (DMF), l'acétonitrile (ACN) et le dioxane, en utilisant le NH_4HF_2 comme agent de gravure. Récemment, Shi *et al.* ont démontré l'élimination des couches d'Al de la phase Ti_3AlC_2 MAX à 100 °C en utilisant de l' I_2 dissous dans de l'ACN anhydre. L'efficacité de l'élimination de l'Al dépendait de la température, car la réaction entre l' I_2 et l'Al est thermodynamiquement favorisée, avec une augmentation de l'élimination de l'Al à mesure que la température de la réaction augmente. Cependant, les particules d' AlI_3 , formées comme sous-produits pendant la gravure, ont été trouvées piégées entre les couches du MXène multilayer en forme d'accordéon, et elles étaient difficiles à éliminer, même après plusieurs lavages avec de l'ACN. Pour éliminer complètement ces particules d' AlI_3 et séparer les feuilles multicouches de MXène en nanofeuilles monomoléculaires, une solution de HCl à 0,1 M est nécessaire. Bien que cette méthode produise des MXènes avec un taux élevé de 71 %, elle entraîne également le remplacement des liaisons Ti-I plus faibles par des groupes -O et -OH pendant le lavage et le processus de séparation avec HCl. De plus, la méthode nécessite un temps de gravure prolongé de quatre jours (Shi *et al.*, 2021).

1.3.1.3 Synthèse de MXène assistée par méthode physique

Les méthodes mentionnées ci-dessus ont été efficaces pour la synthèse de MXène, mais la demande pour des applications interdisciplinaires a conduit au développement de nouvelles

techniques et à l'optimisation de paramètres tels que l'épaisseur et la taille des feuilles. Xue et al. ont présenté une synthèse de Ti_3C_2 MXène sans fluor par broyage à billes chimique combiné, aboutissant à une structure poreuse hiérarchique avec une surface spécifique huit fois plus élevée ($38,93\text{ m}^2/\text{g}$) que celle des Ti_3C_2 MXènes traités traditionnellement au HF ($4,87\text{ m}^2/\text{g}$). Cette méthode simple de broyage à billes, utilisant de l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) et un solvant de LiCl avec de la poudre de Ti_3AlC_2 , offre une approche plus respectueuse de l'environnement que les autres méthodes de gravure. Les méthodes de préparation de MXène plus sûres incluent la pulvérisation et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Chen et al. ont produit un MXène à base de scandium (Sc_2CO_x) en utilisant la pulvérisation magnétron, avec des paramètres de réaction impliquant des substrats en silicium et en saphir, une pression de base de $6 \times 10^{-4}\text{ mTorr}$ et des vitesses de dépôt de 30 et 60 nm/h pour le carbone et le scandium, respectivement, sous un flux d'argon à température ambiante (Chen *et al.*, 2020). Xu et al. ont fabriqué des carbures métalliques 2D ultrafins en utilisant CVD, en utilisant des substrats bicouches Cu/Mo pour la synthèse couche par couche de cristaux superconducteurs ultrafins de Mo_2C MXène (environ $100\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur) à partir de méthane (Geng *et al.*, 2017). De même, en utilisant un substrat de graphène, l'épaisseur du Mo_2C MXène a augmenté à une échelle centimétrique, avec une haute qualité observée après avoir utilisé un catalyseur à base d'alliage Mo–Cu. Des nanofeuilles de MoO_2 ont également été utilisées comme gabarit et source de Mo pour produire des nanofeuilles ultrafins de Mo_2C . Récemment, Mei et al. ont proposé que des couches de soufre dans une phase MAX Ti_2SC puissent être éliminées sélectivement à une température optimale de $800\text{ }^\circ\text{C}$ sous un flux gazeux d'argon/hydrogène (95/5, v/v), suivies de l'ultrasonication des poudres résultantes dans de l'acétone, produisant des MXènes Ti_2C 2D terminés par des groupes fonctionnels –O et –OH (Mei *et al.*, 2020). Malgré les nombreuses méthodes de synthèse rapportées pour les phases MAX et les MXène, il existe toujours un besoin de techniques simples, écologiques et économiquement viables pour la production commerciale à grande échelle.

1.3.2 Propriétés du MXène

Le MXène est connu pour ses propriétés de résistance, de flexibilité et de conductivité élevée. En particulier, la nature hydrophile associée à des conductivités thermiques améliorées distingue les MXènes des autres matériaux 2D, ainsi que du graphène (Cai *et al.*, 2023). Enfin, les caractéristiques associées et les performances d'expulsion peuvent être ajustées via i) la composition, ii) la fonctionnalité de surface et iii) les corrélations de la morphologie/structure géométrique comme montré dans la Figure 1-8.

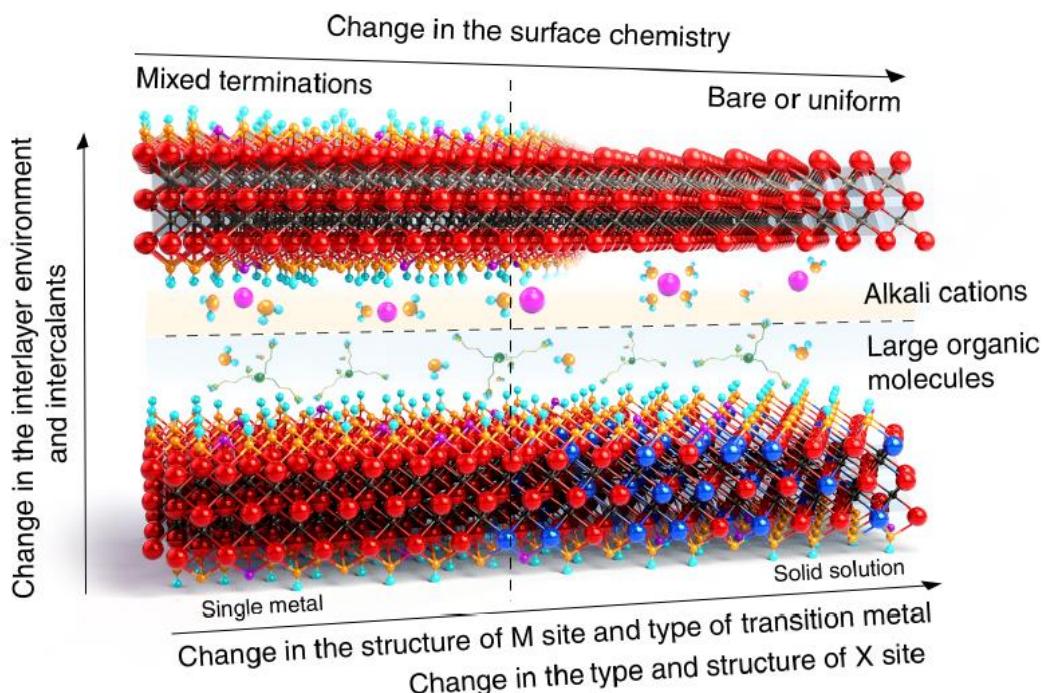


Figure 1-8 Illustration schématique des différents facteurs de composition et de structure déterminant les propriétés électroniques et optiques des MXènes (Ali *et al.*, 2022). « produit avec permission »

1.3.2.1 Propriétés Structurelles

Lors du rinçage et/ou du stockage dans l'eau, les terminaisons de surface des MXènes sont remplacées par des groupes OH. Xie et al. ont démontré que les groupes OH peuvent être convertis en terminaisons O par des traitements à haute température et/ou des processus d'adsorption de métaux. Les MXènes à terminaison O peuvent se dégrader en MXènes nus lorsqu'ils sont en contact avec des métaux tels que Mg, Ca ou Al. Une grande partie de la

compréhension de la structure des MXènes repose sur des modélisations (Xie *et al.*, 2014b). Les premières prédictions suggéraient que les groupes de surface occupaient principalement les sites creux entre trois atomes de carbone voisins. Cependant, des études ultérieures ont révélé que l'agencement et l'orientation des groupes de surface sont plus complexes qu'on ne le pensait initialement, avec des configurations spécifiques dépendant à la fois du type de groupe de surface et des matériaux constitutifs du MXène. En général, les MXènes sont modélisés avec des terminaisons uniformes telles que F, OH et O après exfoliation à partir de la phase MAX, les espèces à terminaison O et/ou OH étant considérées comme les plus stables, tandis que les espèces à terminaison F sont jugées moins现实的. Les futures modélisations devront prendre en compte la coexistence et l'adsorption aléatoire de différents groupes de surface pour représenter avec précision la structure complexe des MXènes. De plus, les interactions intercalaires, telles que les forces de van der Waals et les liaisons hydrogène, devraient (Wang *et al.*, 2015).

1.3.2.2 Propriétés Électroniques

Deux propriétés clés des MXènes, particulièrement intéressantes, sont leurs caractéristiques électroniques et électriques. Ces propriétés peuvent être ajustées en modifiant leurs groupes fonctionnels, leur composition matérielle ou en formant des solutions solides. Les conductivités électriques des films de MXènes pressés sont comparables à celles des couches multiples de graphène et surpassent celles des nanotubes de carbone et de l'oxyde de graphène réduit. Cependant, la résistivité augmente avec le nombre de couches et la présence de molécules fonctionnelles, ce qui conduit à des conductivités simulées souvent supérieures aux résultats expérimentaux (Gao *et al.*, 2016)

Plusieurs facteurs influencent les conductivités électriques des MXènes, notamment : i) les fonctionnalités de surface, ii) les concentrations de défauts, iii) l'espacement interplanaire (d-spacing) entre les particules de MXène, iv) le rendement de la délamination et v) les dimensions latérales résultant du processus de gravure. Pour les MXènes $Ti_3C_2T_x$, les valeurs de conductivité varient de 850 à 9870 S/cm (Wang *et al.*, 2016a). En général, une consommation réduite de HF et des temps de gravure plus courts produisent des MXènes avec moins de défauts, des dimensions

latérales plus importantes et une conductivité électrique plus élevée (Boota *et al.*, 2016). De plus, l'humidité environnementale peut affecter les propriétés électriques des MXènes, ce qui en fait des candidats prometteurs pour des applications de détection (Seo *et al.*, 2016). Les propriétés électriques peuvent être encore améliorées par des modifications de surface utilisant des traitements alcalins et des processus thermiques, entraînant une augmentation de la conductivité de deux ordres de grandeur. Cette amélioration est obtenue par l'ajout ou le retrait de fonctionnalités de surface et d'ions ou de molécules intercalés (Perathoner, 2010).

Généralement, le comportement de transport des électrons dans la plupart des MXènes ressemble à celui des métaux, avec une résistivité diminuant linéairement avec la température ($dR/dT > 0$). Cependant, la modification du type de métal de transition et de la structure du site M dans les MXènes peut entraîner une dépendance négative de la résistivité à la température ($dR/dT < 0$), aboutissant à un comportement semblable à celui d'un semi-conducteur (Hart *et al.*, 2019). Parmi les MXènes présentant un comportement de type semi-conducteur figurent Mo_2CT_x , Nb_2CT_x et V_2CT_x .

Bien que $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ présente typiquement une conductivité métallique, $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$, un o-MXène où les couches extérieures de titane dans $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ sont remplacées par du molybdène, affiche des propriétés similaires à celles des semi-conducteurs. La Figure 1-9 illustre comment la modification de la structure du site M peut changer la densité d'états (DOS) dans les MXènes. L'ajustement du site M dans les o-MXènes, en variant les métaux de transition des couches extérieures (M''), peut conduire à des MXènes aux propriétés magnétiques intéressantes, principalement antiferromagnétiques. Le ferromagnétisme a été prédit pour des o-MXènes contenant du manganèse (Mn) dans la couche centrale et des nitrides de Mn. Une transition magnétique vitreuse a été observée dans $\text{Cr}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ à des températures autour de 30 à 35 K. Les prédictions théoriques continuent d'apporter des informations sur les structures et compositions potentielles. Par exemple, dans certains o-MXènes simulés, les couches centrales de M'' ne sont pas polarisées par spin, tandis que les couches M' à la surface, soumises à des champs de force cristallins octaédriques, subissent un éclatement de bande dans leurs orbitales 3d, ce qui produit un

moment magnétique net définissant l'ordre magnétique de l'o-MXène (Anasori *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2016).

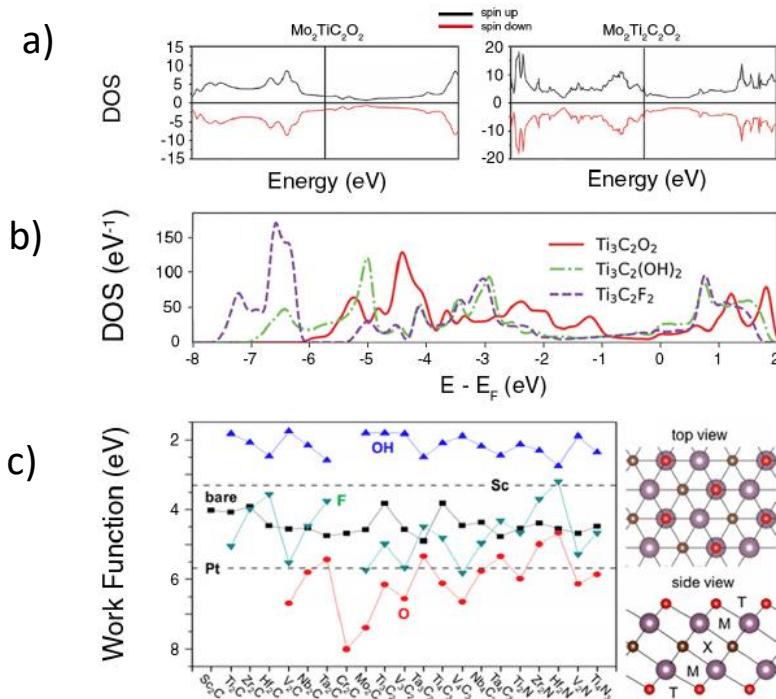


Figure 1-9 Densité d'états totale (DOS) pour $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ et $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{O}_2$, montrant l'effet de la structure des MXènes . b) DOS de Ti_3C_2 , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$, $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ et $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$, illustrant l'effet de la chimie de surface sur les propriétés électroniques des MXènes (c) Dépendance de la fonction de travail des MXènes par rapport à leur chimie de surface (Liu *et al.*, 2016). « produit avec permission »

Tous les MXènes sans terminaisons de surface sont prédis pour se comporter comme des conducteurs métalliques, où les électrons libres des métaux de transition servent de porteurs de charge. Cependant, la présence de terminaisons de surface peut modifier la densité d'états (DOS) et déplacer le niveau de Fermi, permettant ainsi une tunabilité électronique, contrairement aux métaux conventionnels (Figure 1-9). Dans certains MXènes, autres que $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, cela peut entraîner l'ouverture d'un gap d'énergie et une transition d'un comportement métallique à un comportement semi-conducteur, accompagnée de variations significatives de leurs fonctions de

travail (Figure 1-9). Par exemple, une supraconductivité a été observée dans Nb_2CT_x (où $\text{T}_x = \text{Se}$, S ou NH), tandis que le Nb_2C multicouche non terminé ou terminé par O n'a pas montré de transition supraconductrice (Noor *et al.*, 2023). De plus, les terminaisons de surface influencent les propriétés de transport thermique et thermoélectriques des MXènes. Les intercalants, souvent utilisés pour la délamination, impactent également les propriétés électroniques des multicouches et des films. L'intercalation de grands cations organiques, tels que le tétrabutylammonium (TBA^+), entre les flocons de MXène augmente l'espacement interlamellaire, ce qui entrave le saut électronique entre les flocons et réduit la conductivité des films résultants. En revanche, l'intercalation de cations alcalins maintient une distance interlamellaire plus petite, préservant ainsi la haute conductivité des MXènes. L'élimination de l'eau et du TBA^+ des MXènes $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ et Ti_3CNT_x a montré un passage de leur comportement de type semi-conducteur (avec un dR/dT négatif) à métallique. Par ailleurs, les propriétés physiques et la stabilité chimique des MXènes sont influencées par des facteurs tels que la taille des flocons, la stoechiométrie, la chimie de surface et les défauts ponctuels (principalement des lacunes dans les sous-réseaux M et C, provenant du précurseur ou introduites lors de l'attaque chimique) (Maleski *et al.*, 2018). Les flocons de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ plus grands et avec moins de défauts présentent un transport électronique intraflocon et une stabilité chimique améliorée, avec une conductivité atteignant jusqu'à 20 000 S cm^{-1} (Protvai et Rashid, 2024).

1.3.2.3 Propriétés Optiques

L'absorption du spectre de lumière visible/UV est cruciale pour des applications dans les dispositifs photovoltaïques, la photocatalyse, l'électronique transparente et les électrodes optiquement conductrices. Cette propriété permet aux MXènes de jouer un rôle essentiel dans l'amélioration des performances de ces technologies en optimisant l'absorption de la lumière, en augmentant l'efficacité et en offrant de nouvelles fonctionnalités dans les dispositifs basés sur les interactions lumière-matière. Les MXènes présentent à la fois des modes plasmoniques de surface longitudinaux et transversaux dans la plage visible et proche infrarouge (vis-NIR). Les plasmons transversaux ne sont pas affectés par les dimensions latérales des flocons (Hantanasirisakul et Gogotsi, 2018). De plus, les MXènes montrent une forte absorption dans

l'ultraviolet (UV), attribuée aux transitions interbandes. Leurs propriétés optiques dépendent du type et de la structure des sites M et X, ainsi que de la stœchiométrie des terminaisons de surface. Différents MXènes présentent des pics plasmoniques à travers le spectre vis-NIR et affichent des couleurs plasmoniques distinctes, tant en transmission (comme dans des solutions colloïdales ou des films minces) qu'en réflexion (dans des films multicouches à l'état solide), comme illustré à la Figure 1-10.

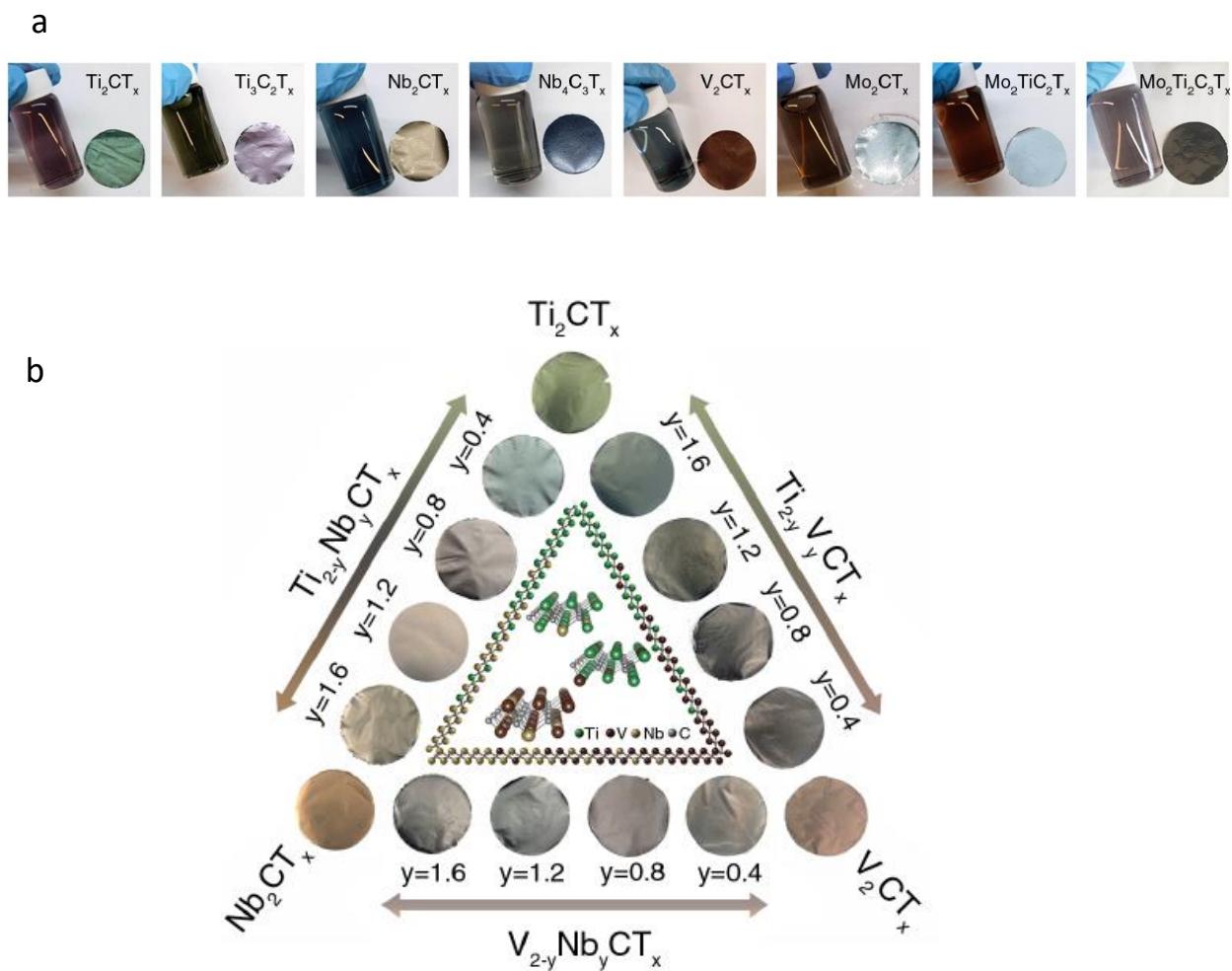


Figure 1-10 a) La couleur des solutions colloïdales de différents MXènes et de leurs films autoportants correspondants. b) Photographies numériques de trois systèmes de solutions solides $M_{2-y}M_y C T_x$, illustrant le changement des propriétés optiques et de la couleur des films autoportants de MXènes en raison d'une variation progressive de la stœchiométrie (Maleski *et al.*, s. d). « produit avec permission »

En général, la réduction de la valeur de n des MXènes entraîne un déplacement des pics d'excitation dominants dans leurs spectres optiques vers des énergies plus élevées (Maleski *et al.*, s. d.). Par exemple, le $Ti_3C_2T_x$ apparaît vert émeraude en transmission et violet en réflexion, avec un pic d'absorbance notable à 1,6 eV (longueur d'onde ~770 nm). En revanche, le V_2CT_x apparaît bleu-vert en transmission et brun-doré en réflexion, sans pic d'absorption significatif dans le spectre UV-vis-NIR, comme illustré dans la Figure 1-11.

Les films minces de $Ti_3C_2T_x$ présentent une excellente figure de mérite pour le rapport entre la conductivité électrique en courant direct et la conductivité optique, atteignant 15, ce qui dépasse celle du graphène et des nanotubes de carbone (Zhang *et al.*, 2017). Cela est attribué à la faible résistance de la feuille et à la haute transparence optique (~87%). Le V_2CT_x a montré une figure de mérite encore plus élevée. Dans les MXènes en solution solide, les variations du ratio M'M'' conduisent à des couleurs plasmoniques différentes, comme montré pour diverses compositions dans les systèmes $(Ti, Nb)_2CT_x$ et $(Ti, V)_2CT_x$ dans la Figure 1-11. Les films minces de $Ti_3C_2T_x$

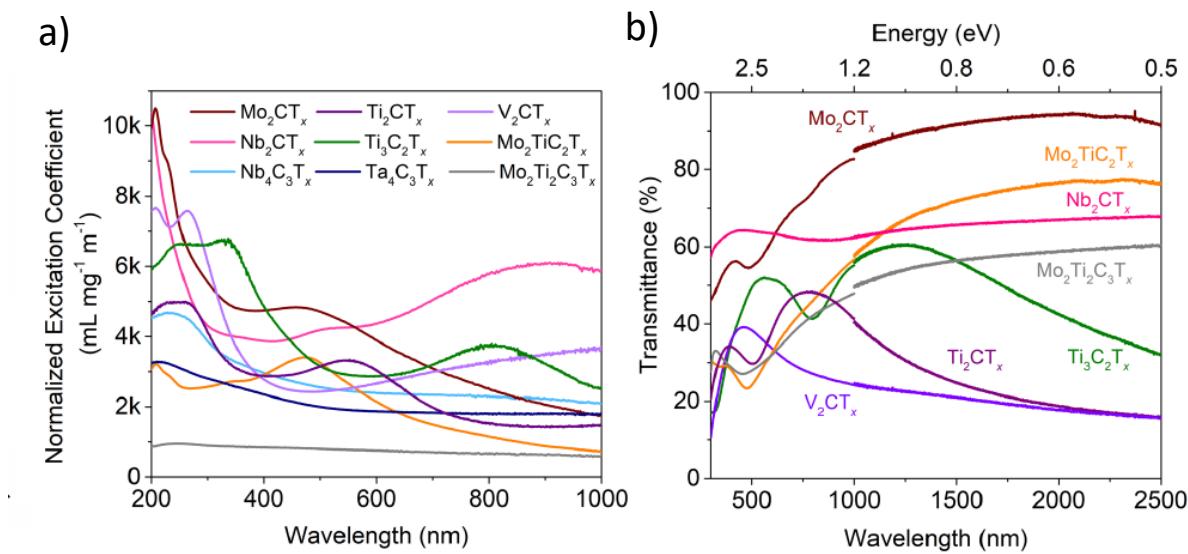


Figure 1-11 a) Les propriétés d'extinction optique UV-vis-NIR des dispersions aqueuses de divers carbures métalliques de transition bidimensionnels. b) Spectres de transmittance UV-vis-NIR de 300 à 2500 nm pour des films minces de MXène.« produit avec permission »

présentent également un comportement optique non linéaire, avec une diminution de la transmittance à des intensités lumineuses plus élevées, expliquée par l'augmentation de

l'adsorption à l'état fondamental induite par le plasmon, entraînant une adsorption saturable à une longueur d'onde de 1064 nm Figure 1-11.

1.3.2.4 Propriétés mécaniques

En raison de la présence de liaisons fortes M–C, les propriétés mécaniques des MXènes sont particulièrement remarquables. Des simulations suggèrent que les paramètres élastiques des MXènes sont deux fois plus élevés que ceux des phases MAX et d'autres matériaux bidimensionnels tels que le CdS_2 . Bien que les propriétés élastiques des MXènes soient de 2 à 3 fois inférieures à celles du graphène, leur modulaire de flexion élevé ($\sim 1050 \text{ GPa}$) les rend des candidats idéaux pour être utilisés comme matériaux de renforcement dans les composites. Les MXènes montrent une interaction supérieure avec les matrices polymères par rapport au graphène, principalement en raison de leurs fonctionnalités de surface. De plus, les disques fins

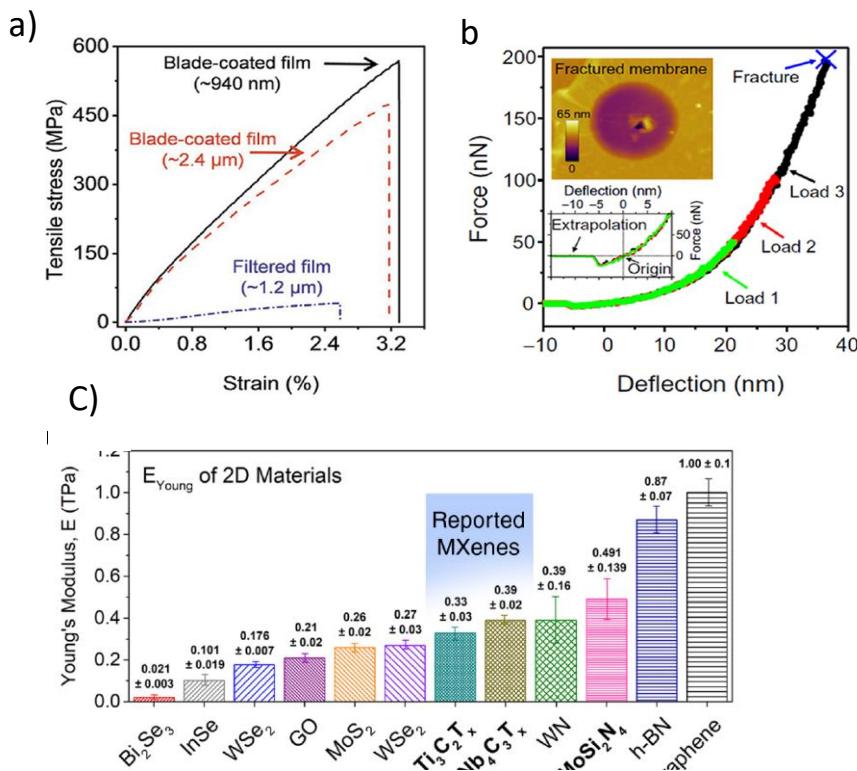


Figure 1-12 a) Courbes de contrainte en traction en fonction de la déformation des films de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ avec différentes épaisseurs produites par filtration assistée par vide et revêtement au couteau (Zhang et al., 2020). b) Courbes de force-déflexion d'une lamelle bilayer $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ sous différentes charges. L'encadré inférieur montre une vue détaillée des mêmes courbes, illustrant le centre de l'origine. L'encadré supérieur montre une image AFM d'une lamelle perforée sans signe de rupture catastrophique (Lipatov et al., 2018). c) Comparaison des modules de Young effectifs des $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ et $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ à une seule couche avec d'autres matériaux 2D testés dans des expériences de nanoindentation similaires (Lipatov et al., 2020). « produit avec permission »

de MXène à base de titane ont également démontré des caractéristiques hydrophiles, ce qui renforce encore leur utilité dans les applications de composites.

Dans les premières études, on prédisait que les MXènes possédaient un module d'élasticité élevé, similaire à celui des carbures massifs. Cependant, l'exploration expérimentale des propriétés mécaniques des MXènes n'a commencé que récemment. Les films de MXène $Ti_3C_2T_x$ (épaisseur d'environ 940 nm), préparés par une technique de revêtement au couteau, ont montré une résistance à la traction d'environ 560 MPa (Figure 1-12 a), surpassant celle du papier aluminium (Zhang *et al.*, s. d.). À ce jour, des tests mécaniques fondamentaux n'ont été réalisés que sur des lamelles monocouches de $Ti_3C_2T_x$ et $Nb_4C_3T_x$, à l'aide de nanoindentation par microscopie à force atomique (AFM) (Lipatov *et al.*, 2018). Le module de Young (E) de la monocouche $Ti_3C_2T_x$ a atteint 0,33 TPa. La Figure 1-12 b présente la courbe de force-déflexion pendant une expérience de nanoindentation AFM sur une lamelle bilayer $Ti_3C_2T_x$. Même après rupture, les membranes $Ti_3C_2T_x$ n'ont pas échoué de manière catastrophique, l'extrémité de la sonde AFM ne faisant qu'y perforent un trou (Figure 1-12 b), démontrant leur grande ténacité à la fracture. De plus, le module de Young de la monocouche $Nb_4C_3T_x$ a été mesuré à environ 0,39 TPa (Lipatov *et al.*, 2018), bien que ce soit encore inférieur à la valeur prédictive théorique en raison des défauts ponctuels et des terminaisons de surface. La résistance à la rupture de $Nb_4C_3T_x$ a atteint $26 \pm 1,6$ GPa. La Figure 1-12 c) compare les valeurs rapportées du module de Young de divers matériaux 2D (Lipatov *et al.*, 2018), y compris le $MoSi_2N_4$ nouvellement découvert, cultivé en phase vapeur (Hong *et al.*, 2020). Les prédictions suggèrent que les MXènes à base de nitride pourraient avoir un module de Young en plan plus élevé que les MXènes à base de carbure (Zhang *et al.*, 2018b).

1.3.2.5 Stabilité oxydative/thermique

Un paramètre clé qui doit être soigneusement surveillé lors de la synthèse des MXènes est leur stabilité, notamment en présence d'eau et d'oxygène. Selon la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant des approximations de liaison rapprochée, des études antérieures ont indiqué que les composants hydroxylés des glucides, associés à des distributions inégales de C/N, présentent une grande stabilité et sont thermodynamiquement favorables (Yang *et al.*, 2015). Cependant, dans des scénarios pratiques, les MXènes purs se décomposent par oxydation

lorsqu'ils sont exposés à l'oxygène, en particulier dans l'eau à des températures élevées ou sous irradiation UV dans l'air. Par exemple, le MXène $Ti_3C_2T_x$ dans une solution aqueuse subit une dégradation lorsqu'il est exposé à l'air ambiant, où la nucléation de l'oxygène provoque la rupture de la structure en couches, entraînant sa transformation en oxyde de titane sur des feuilles de carbone. Cette oxydation est visuellement évidente, car la couleur de la solution passe du noir/verdâtre au blanc-bleu, signalant la formation d'oxyde de titane (Hultman, Lars, Heon, Min, Niu, Junjie, 2011). Des études ont montré que l'anatase TiO_2 se forme à environ 500 K et se transforme en rutile TiO_2 à des températures plus élevées. Cependant, les MXènes restent stables jusqu'à 1300°C dans un environnement argon.

Plusieurs stratégies de stabilisation ont été employées, telles que le nano-plaquage de carbone et le broyage mécanique énergivore dans du diméthylsulfoxyde (DMSO), qui aident à préserver la morphologie et les propriétés originales des MXènes dans des conditions d'oxydation. De plus, le stockage des MXènes dans de l'eau dégazée, sans oxygène, ou dans de l'air sec peut considérablement améliorer leur stabilité (Zhang *et al.*, 2021b). La réduction du taux d'oxydation des solutions colloïdales de MXènes est également possible en les maintenant dans un environnement sombre (Hultman, Lars, Heon, Min, Niu, Junjie, 2011).

1.3.2.6 Caractéristiques de stockage de l'hydrogène

Les matériaux de stockage d'hydrogène ayant de grandes capacités de stockage et des caractéristiques d'adsorption et de désorption notables, qui fonctionnent dans des conditions atmosphériques, représentent un défi essentiel pour les chimistes et les ingénieurs en matériaux (Yu *et al.*, 2015). Les systèmes actuels de stockage de l'hydrogène, tels que les cadres organiques covalents, les cadres organométalliques (MOFs), les nanotubes de carbone (CNTs), le graphène et les fullerènes, stockent l'hydrogène à des températures cryogéniques en utilisant de l'azote liquide, en raison des forces de van der Waals faibles qui lient les molécules d'hydrogène. En revanche, la désorption de l'hydrogène dans les hydrures métalliques nécessite des températures élevées en raison des mécanismes d'adsorption chimique impliqués. Des recherches récentes mettent en évidence le potentiel des MXènes dans l'amélioration du stockage de l'hydrogène. Les liens d'hydrogène dans les MXènes peuvent se former par physisorption et chimisorption. Leur

aptitude au stockage de l'hydrogène découle de leur capacité à stocker de l'hydrogène de manière réversible sous conditions atmosphériques par des interactions de type Kubas, où l'énergie de liaison se situe entre la physisorption et la chimisorption (Tunesi *et al.*, 2021). Des calculs de principes premiers basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été suggérés comme des méthodes fiables pour prédire les propriétés physiques et chimiques des MXènes, étant donné que certaines données expérimentales manquent encore. Par exemple, Osti *et al.* (2017) ont démontré que les MXènes $Ti_3C_2T_x$ synthétisés avec 50% d'HF pouvaient piéger des molécules d'hydrogène, avec environ 0,3 % d'hydrogène en poids adsorbé dans le matériau synthétisé. Les molécules d'hydrogène étaient piégées dans les pores créés par le traitement à l'HF (Rafiq *et al.*, 2019).

Les mécanismes possibles de stockage de l'hydrogène dans les MXènes incluent (i) la disponibilité des atomes d'hydrogène à la surface en raison de la structure cristalline bidimensionnelle, permettant une diffusion facile à l'intérieur et un piégeage entre les couches de MXène ; (ii) le piégeage de l'hydrogène dans les vides créés par des changements structurels induits par des défauts ; et (iii) l'occupation de cavités poreuses ou l'adsorption de l'hydrogène dans de plus petites ouvertures de la structure (Huang *et al.*, 2019). Le stockage de l'hydrogène peut être amélioré en créant des vacances de carbone, ce qui réduit la barrière énergétique pour la pénétration de l'hydrogène de la surface vers le volume du matériau. Ces résultats soulignent le rôle prometteur que les MXènes peuvent jouer dans les applications de stockage de l'hydrogène, offrant un vaste potentiel pour de futures modifications visant à atteindre des performances de stockage supérieures.

1.3.3 Application des MXènes

La distribution des applications dans les publications liées aux MXènes a évolué de la fin de 2018 à aujourd'hui, parallèlement à l'augmentation du nombre de compositions de MXènes (comparer la Figure 1-13 a et b). Une recherche sur les MXènes en tant que sujet de recherche a révélé plus de 12 000 publications jusqu'en octobre 2022 (Figure 1-13) dont plus de 10 000 incluant les

MXènes dans leurs résumés. Dans une analyse précédente des publications sur les MXènes jusqu'à la fin de 2018, il n'y en avait qu'environ 1 300 (Gogotsi et Anasori, 2019). Comparer ces chiffres sur moins de quatre ans démontre une augmentation exponentielle des publications (Figure 1-13 c). Les MXènes se sont étendus à de nouveaux domaines de recherche, tels que la biomedicine, la mécanique et les applications électroniques/électromagnétiques. En 2019, près de la moitié (47 %) de toutes les publications sur les MXènes étaient consacrées aux applications de stockage d'énergie et catalytiques (Figure 1-13 b), tandis que ces sujets représentent désormais environ 30 % de la recherche totale sur les MXènes (Figure 1-13 a). Ce changement n'indique pas un ralentissement de la recherche sur l'énergie ou le catalyseur, car les publications dans ces domaines ont augmenté plus de huit fois. Le déclin relatif en pourcentage est dû à l'expansion rapide de nouveaux domaines de recherche dans les études sur les MXènes.

Les propriétés des MXènes, dérivés des carbures, nitrures ou carbonitrides de métaux de transition, révèlent des propriétés métalliques et des structures électroniques bénéfiques, les positionnant comme des candidats prometteurs pour l'électrocatalyse. Leurs groupes fonctionnels de surface abondants améliorent le transfert de masse à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte pendant les réactions électrocatalytiques. De plus, les MXènes ont été étudiés comme substrats en photocatalyse, permettant l'intégration de semi-conducteurs de taille nanométrique et améliorant le transport des porteurs de charge photo-induits. Leur conductivité électrique exceptionnelle permet également un transport plus rapide des électrons à travers l'électrode. En outre, les MXènes montrent un grand potentiel en catalyse thermique en raison de leur conductivité thermique exceptionnelle. En plus de ces propriétés catalytiques, leur grande résistance mécanique et leur flexibilité les rendent attrayants pour la production de catalyseurs autonomes à grande échelle industrielle, mettant en évidence un potentiel pratique considérable (Zhu *et al.*, 2021).

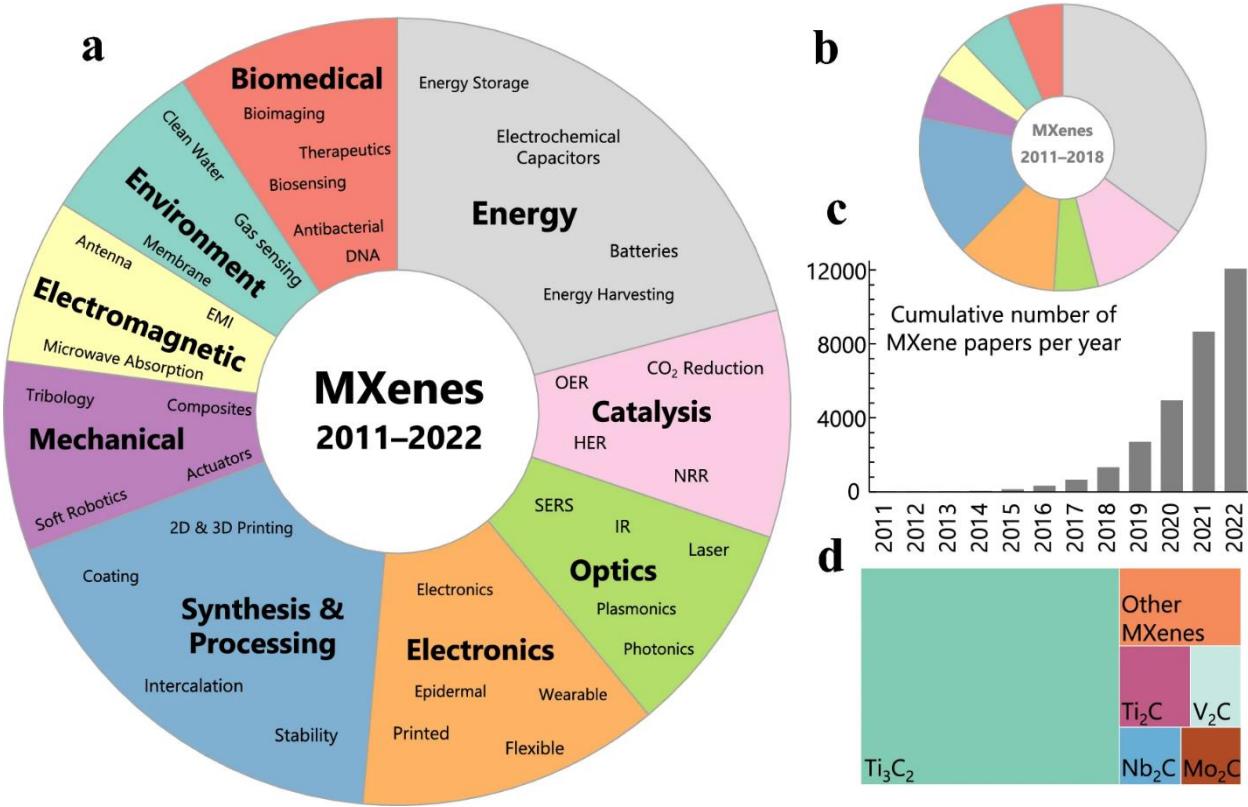


Figure 1-13 Recherche sur les utilisations et caractéristiques des MXènes jusqu'à présent. a) La proportion de publications sur les différentes applications des MXènes est affichée par rapport au nombre total de publications sur les MXènes. Cela est ensuite comparé à un graphique similaire de 2018 en b). Le graphique à barres et c) illustre le nombre total de publications sur les MXènes par an. d) montre comment Ti₃C₂ domine le nombre total de publications sur les différents MXènes (Haider Sajid *et al.*, 2024). « produit avec permission »

L'accent dans la plupart des publications sur les MXènes reste mis sur Ti₃C₂T_x, représentant environ 70 % de tous les articles publiés, ce qui marque une augmentation par rapport à 2018. Cette attention accrue portée à Ti₃C₂T_x s'explique par plusieurs raisons, notamment des protocoles de synthèse et de traitement bien établis qui permettent d'obtenir des flocons de grande taille et de haute qualité avec la conductivité électrique la plus élevée à ce jour, ainsi que la disponibilité facile de son précurseur. Le titane, le carbone et l'aluminium sont largement disponibles et peu coûteux, ce qui fait de Ti₃C₂T_x un matériau rentable sans limitations significatives dans l'approvisionnement en matières premières. Cependant, il est important de porter une attention accrue à la synthèse des MXènes et aux effets des précurseurs. Avec la demande croissante de MXènes, davantage de compositions de MAX et de MXènes deviennent accessibles commercialement. Toutefois, étant donné qu'il n'existe pas de normes établies pour

la qualité des MAX ou des MXènes, certains produits commercialement disponibles peuvent ne pas répondre aux spécifications requises pour la recherche ou la fabrication. Une plus grande collaboration entre l'industrie et le milieu académique, potentiellement soutenue par l'Association MXène, où Graphene and 2D Materials est une publication officielle, est essentielle pour identifier des phases MAX et des MXènes de haute qualité adaptée à la fois à la recherche et aux applications commerciales.

1.3.4 MXène comme catalyseur pour la réaction d'évolution de l'hydrogène

Le Pt et le R/C sont couramment utilisés pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) en raison de leurs excellentes cinétiques et stabilité. Néanmoins, leur coût élevé et leur disponibilité limitée présentent des défis importants pour une utilisation commerciale. En conséquence, la recherche s'est concentrée sur la création d'électrocatalyseurs plus rentables à partir de métaux non précieux ou de matériaux à base de carbone, tels que les phosphures, nitrures, sulfures, oxydes de métaux de transition, et même des catalyseurs sans métal. Malgré ces avancées, les catalyseurs à base de métaux non précieux rencontrent encore des problèmes tels qu'une conductivité électronique inadéquate et une faible stabilité. Dans ce contexte, les MXènes présentent des caractéristiques prometteuses, notamment (a) une conductivité métallique exceptionnelle (jusqu'à $10\ 000\ S\ cm^{-1}$), ce qui améliore le transfert des porteurs de charge pendant la HER et maintient une densité électronique élevée autour des sites actifs ; (b) une intégrité structurelle en raison de leur architecture en couches ; (c) une hydrophilicité inhérente, facilitant une bonne interaction avec les molécules d'eau ; et (d) une grande surface spécifique qui peut accueillir des nanoparticules métalliques et maximiser la surface exposée pour les réactions (Parra-Puerto *et al.*, 2019).

Bien que les MXènes aient montré un grand potentiel en tant que catalyseurs efficaces dans diverses réactions, ils ne répondent toujours pas aux normes de performance établies par les catalyseurs en métaux précieux. De plus, d'un point de vue mécanique, la compréhension des propriétés catalytiques intrinsèques des MXènes reste limitée. Des recherches montrent que les performances catalytiques des MXènes sont fortement influencées par des facteurs tels que les défauts de surface, les groupes de terminaison et les configurations électroniques. Par

conséquent, une recherche approfondie et continue se concentre sur la modification des propriétés structurelles des MXènes pour améliorer leur efficacité catalytique.

1.3.4.1 Ingénierie des terminaisons

La chimie de surface des MXènes est fortement influencée par leurs groupes de terminaisons. Des recherches récentes menées par le groupe de Talapin ont démontré que les MXènes avec diverses terminaisons de surface (telles que O, NH, S, Cl, Se, Br et Te) présentent des propriétés structurelles et électroniques modulables (Kamysbayev *et al.*, 2020). Ces variations des groupes de terminaisons jouent un rôle essentiel dans le comportement catalytique des MXènes. Des études initiales menées par Yury et ses collègues ont montré que l'activité de la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) des MXènes est principalement déterminée par ces groupes de surface (Seh *et al.*, 2016). Les résultats ont indiqué que les MXènes nus adsorbent l'H* de manière trop forte, ce qui empêche la libération de H₂ et entraîne une efficacité catalytique plus faible par rapport aux MXènes avec des terminaisons fonctionnelles. Ces découvertes soulignent l'importance d'optimiser les groupes de terminaisons pour améliorer les performances catalytiques des MXènes.

- Ajustement de l'énergie d'adsorption des intermédiaires de réaction

Dans une étude menée en 2017, Aleksandra et ses collègues ont exploré l'impact de la présence de terminaisons F sur les performances de la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) des MXènes. Leurs résultats ont révélé qu'une concentration plus élevée de terminaisons F augmentait le surpotentiel nécessaire pour atteindre une densité de courant de 10 mA/cm² (Ling Meng, ab Li-Kai Yan, *b Francesc Viñes *a and Francesc Illas a, s. d.). Pour contrer cet effet, ils ont produit du Mo₂CT_x avec moins de terminaisons F en le soumettant à un traitement à la soude caustique (KOH), remplaçant ainsi les terminaisons F par des groupes O ou OH. Cet ajustement a réduit le surpotentiel nécessaire pour atteindre 10 mA/cm² dans des conditions acides à seulement 189 mV. Des études computationnelles utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont confirmé que des niveaux élevés de terminaisons F entravent l'activité HER des Ti₃C₂T_x (Handoko *et al.*, 2018). Une recherche ultérieure de Su et ses collègues a converti les terminaisons

OH sur $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ en terminaisons O par un traitement alcalin suivi d'une calcination à 450°C dans une atmosphère inerte (Jiang *et al.*, 2019). Les nanofeuilles de Ti_3C_2 terminés par O ont montré des cinétiques HER améliorées, affichant une pente de Tafel plus faible de 60,7 mV/dec par rapport à 88,5 mV/dec pour les nanofeuilles de Ti_3C_2 terminés par OH. Ces résultats illustrent que la modification des groupes de terminaison des MXènes peut augmenter efficacement l'activité catalytique de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.

L'ajout de terminaisons d'azote (N) et de phosphore (P) peut améliorer les performances des MXènes pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). An *et al.* ont utilisé NaNH_2 comme source d'azote pour introduire du N dans Ti_2CT_x via un processus de chauffage. Ils ont observé que l'échantillon présentant le degré de nitruration le plus élevé atteignait une surtension de 215 mV à 10 mA/cm² grâce à un transfert d'électrons rapide vers la surface riche en azote. Ils ont également noté que la substitution de N sur la surface de N- Ti_2CT_x conduisait à une énergie libre de Gibbs plus favorable pour l'hydrogène atomique adsorbé (Qu *et al.*, 2018).

Les groupes fonctionnels de surface ne servent pas seulement de sites actifs, mais ont également un impact sur la structure électronique des atomes métalliques voisins dans les MXènes, influençant ainsi leurs performances catalytiques. Bien que les terminaisons F sur le plan basal des MXènes ne soient pas optimales pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER), elles peuvent réduire l'adsorption de l'hydrogène atomique sur les sites voisins de Pd dans Pd/Nb₂C, ce qui conduit à une ΔG_{H^*} plus favorable pour HER. Par conséquent, l'introduction stratégique de différents groupes de terminaison peut améliorer les performances catalytiques des sites métalliques voisins dans les MXènes (Zhang *et al.*, 2021c).

1.3.4.2 Ingénierie atomique

La manipulation atomique est une méthode précise utilisée pour modifier les matériaux, soit en créant des catalyseurs à atomes uniques, soit en intégrant des hétéroatomes dans les structures cristallines afin d'obtenir des propriétés spécifiques. Cette technique est largement employée pour améliorer les performances catalytiques des MXènes. La modification des MXènes au niveau atomique repose généralement sur deux approches. La première méthode se concentre sur

l'altération de la structure cristalline par l'introduction d'atomes supplémentaires dans le réseau cristallin des MXènes, ce qui peut améliorer leurs performances catalytiques, notamment pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). La deuxième méthode consiste à incorporer des atomes individuels hautement actifs sur la surface des MXènes pour renforcer encore leur efficacité catalytique.

1.3.4.3 Ajustement de la géométrie du réseau

Les propriétés catalytiques des MXènes sont fortement influencées par leur structure géométrique. La structure du réseau affecte l'énergie d'adsorption des intermédiaires de réaction. Par exemple, le phosphore peut remplacer les atomes de vanadium dans le MXène V_2CT_x , améliorant ainsi l'activité de la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). Cette substitution, optimisée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), aboutit à une énergie libre d'adsorption de l'hydrogène (ΔG_{H^*}) plus favorable, de -0,02 eV. En conséquence, le surpotentiel pour la HER est réduit à 163 mV à 10 mA/cm², et la cinétique est améliorée grâce à une pente de Tafel plus faible de 74 mV/dec (Yoon *et al.*, 2019).

1.3.4.4 Introduction de Centres Actifs Supplémentaires

Pendant le processus de gravure, les lacunes dans les MXènes servent de sites idéaux pour ancrer des catalyseurs à atomes uniques (SACs). Les catalyseurs à atomes uniques se composent de sites métalliques isolés sur le support, fixés par des liaisons de coordination stables, ce qui leur confère généralement une activité catalytique et une sélectivité élevées (Bai et Guan, 2023). Wang et al. ont réussi à capturer des atomes uniques de Pt par électrodépôt sur des lacunes de Mo dans le $Mo_2TiC_2T_x$. Ce catalyseur démontre une activité élevée pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) avec une faible surtension de 30 mV. Comparé aux MXènes nus, le $Mo_2TiC_2O_2$ -PtSA montre des états occupés accrus près du niveau de Fermi, entraînant une activité catalytique améliorée et une conductivité supérieure. Les propriétés électroniques près du niveau de Fermi sont renforcées par les atomes uniques de Pt, ce qui permet une adsorption plus favorable des ions H⁺ par rapport aux catalyseurs commerciaux à base de Pt. De plus, la forte liaison entre les atomes de Pt et le $Mo_2TiC_2T_x$ contribue à la stabilité exceptionnelle du catalyseur (Zhang *et al.*,

2018a). Différentes lacunes de métaux de transition sur divers MXènes peuvent piéger une variété d'atomes métalliques. En 2019, le même groupe de recherche a utilisé un processus de stabilisation par auto-réduction pour ancrer des atomes uniques, tels que Pt, Ru, Ir, Rh et Pd, sur des lacunes de Ti dans le $Ti_{3-x}C_2T_y$. La forte réductibilité du $Ti_{3-x}C_2T_y$ et les défauts de lacunes de Ti facilitent la réduction des ions métalliques nobles sans réducteurs supplémentaires. Parmi ces SACs, le Pt/ $Ti_{3-x}C_2T_y$ montre une conversion de formamides proche de 100 %, surpassant de plus de sept fois les catalyseurs commerciaux de nanoparticules de Pt/C. Les calculs DFT révèlent que le Pt/ $Ti_{3-x}C_2T_y$ possède une énergie d'adsorption des réactifs et une barrière de réaction plus faibles pour l'hydrosilylation du CO₂, comparativement aux nanoparticules de Pt (Zhao *et al.*, 2019a).

1.3.4.5 Ingénierie d'interfaces

L'ingénierie d'interfaces, contrairement à la création de matériaux composites, consiste à effectuer des modifications complexes nécessitant de fortes interactions entre deux phases à l'échelle nanométrique. Cette approche permet de créer des catalyseurs hautement actifs en exploitant les avantages de différentes phases. La flexibilité des MXènes, combinée à leur vaste plan basal exposé, permet de les associer à d'autres matériaux nanométriques pour former des structures d'interfaces, offrant ainsi de nombreux sites actifs. De plus, l'excellente conductivité électrique des MXènes améliore le transfert de charges au sein des composites. En outre, les modifications de la structure électronique à l'interface entraînent souvent des états électroniques favorables, ce qui peut accélérer la cinétique des réactions (Tang *et al.*, 2022).

1.3.4.5.1 Accélération du transfert de charge

À la jonction entre les matériaux semi-conducteurs et les MXènes, une barrière de Schottky peut se former, entraînant la séparation des porteurs de charge photogénérés. Des chercheurs ont étudié les structures d'interfaces entre TiO₂ et Ti₃C₂ dans des réactions photocatalytiques. Wang et ses collègues ont démontré que le TiO₂ peut être synthétisé *in situ* à la surface du Ti₃C₂ grâce à un simple procédé hydrothermal. Cette configuration permet une séparation efficace des paires

électron-trou, aboutissant à un taux de dégradation photocatalytique de 98 % en 30 minutes, dépassant largement le TiO₂ pur, qui n'atteint que 42 % (Gao *et al.*, 2015)

- Adaptation des environnements électroniques locaux

Les MXènes peuvent influencer la structure électronique d'autres phases. Qiu et al. ont créé une jonction interfaciale en utilisant des nanoplaques FeNi-LDF sur Ti₃C₂ MXène et ont observé que les ions Ni et Fe dans FeNi-LDH/Ti₃C₂-MXène sont plus positivement chargés que ceux des plaques FeNi-LDF nues, en raison d'un couplage électronique fort entre FeNi-LDH et Ti₃C₂-MXène. Ce couplage améliore la liaison des intermédiaires O, entraînant une meilleure performance pour la réaction d'oxydation de l'eau (OER) et une pente de Tafel plus faible de 43 mV/dec, contre 62 mV/dec pour le FeNi-LDH pur. L'interaction interfaciale forte entre le MXène et l'hydroxyde double couche (LDH) facilite également un transfert de charge rapide. Hu et al. ont confirmé que l'intégration de CoFe-LDH avec MXène crée une structure électronique favorable, entraînant une activité améliorée pour l'OER grâce à des interactions interfaciales robustes (Hao *et al.*, 2019). De plus, la modification de la surface avec des alliages Ni/Co peut réduire l'affinité M-H, améliorant ainsi l'activité de la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER). Une gamme d'alliages Ni/Co fixés sur des nanohybrides de Ti₃C₂T_x dopés au Nb (appelés NiCo@NTM) ont été synthétisés avec succès, montrant une activité exceptionnelle pour la HER dans des solutions alcalines, avec un surpotentiel de seulement 43,4 mV à 10 mA/cm². De plus, les calculs DFT suggèrent que le remplacement du Ti par Ni ou Co peut offrir une structure plus favorable, mettant en évidence l'effet synergique entre le dopage Nb et l'alliage de surface Ti₃C₂T_x (Wang *et al.*, 2019).

- Modifier la chimie des atomes métalliques supportés

L'interaction entre un métal et son support pour former des structures bimétalliques, connue sous le nom d'interaction réactive métal-support (RMSI), est difficile à réaliser en utilisant des méthodes de synthèse traditionnelles. Wu et al. Ont montré que les nanoparticules de métal noble et les MXènes peuvent subir une RMSI pour modifier efficacement les sites actifs catalytiques. Plus précisément, l'interaction entre le platine et le MXène Nb₂CT_x se produit à une température modérée (350°C) dans une atmosphère d'hydrogène après réduction. Cette

interaction a été confirmée par des images de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) prises à partir de divers points de la surface des particules. L'impact de la RMSI a été évalué en étudiant la cinétique de la réaction de déplacement de gaz de l'eau (WGS). Les résultats ont indiqué que Pt/Nb₂CT_x présentait un ordre de réaction apparent plus élevé pour le CO et un ordre plus bas pour H₂O par rapport à Pt/Al₂O₃, suggérant une activité WGS accrue dans le catalyseur Pt/Nb₂CT_x. La RMSI est un phénomène courant dans les systèmes platine-MXène, tels que Pt/Ti₃C₂T_x, ce qui indique que les interfaces bimétalliques pourraient être bénéfiques pour développer des catalyseurs avec une activité et une sélectivité élevées (Li *et al.*, 2018b)

1.3.4.6 Ingénierie hybride

La combinaison des MXènes avec d'autres catalyseurs montre un potentiel pour améliorer leurs performances catalytiques. En raison de leur grande surface spécifique et de leurs impressionnantes propriétés mécaniques, les MXènes sont particulièrement adaptés pour supporter d'autres matériaux nanostructurés. Cela permet non seulement d'éviter l'agrégation de ces matériaux nanostructurés, mais aussi d'intégrer de manière complémentaire les excellentes propriétés provenant de différentes phases.

- Amélioration de la conductivité

Dans leur étude, Yu et al (Min *et al.*, 2019). Ont utilisé l'hydrolyse hydrothermale pour créer des nanoparticules de TiOF₂ à la surface de Ti₃C₂T_x. Ces nanoparticules améliorent la stabilité thermodynamique du catalyseur TiOF₂@Ti₃C₂T_x en se fixant fermement aux terminaisons contenant de l'oxygène sur le plan basal de Ti₃C₂T_x. Bien que certaines des terminaisons contenant de l'oxygène, qui servent de sites actifs pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER), soient obstruées par les nanoparticules de TiOF₂, ces dernières montrent tout de même une activité HER supérieure par rapport au Ti₃C₂T_x non modifié. En conséquence, ce composite présente une durabilité catalytique impressionnante de 1000 cycles dans un électrolyte acide, avec un faible potentiel de départ de 103 mV et une faible pente de Tafel de 56,2 mV/dec.

- Faciliter le transfert de masse et d'ions

Dans l'étude réalisée par un groupe de scientifiques, ils ont utilisé une méthode assistée par réaction d'interdiffusion pour créer un matériau hybride combinant du cobalt 1,4-benzène dicarboxylate (CoBDC) en 2D et $Ti_3C_2T_x$. Ils ont constaté que la présence des nanofeuilles de $Ti_3C_2T_x$ améliorait l'accessibilité de l'électrolyte aux sites actifs dans le CoBDC, facilitant ainsi le transport rapide de la masse et des ions. Le matériau hybride $Ti_3C_2T_x$ -CoBDC obtenu a montré une activité accrue pour la réaction d'évolution de l'oxygène (OER), atteignant une densité de courant de 10 mA/cm² à un potentiel de 1,64 V vs. RHE et une faible pente de Tafel de 48,2 mV/dec dans une solution de 0,1 M KOH, surpassant la performance des catalyseurs traditionnels à base d'IrO₂. De plus, ils ont noté que l'électrode modifiée $Ti_3C_2T_x$ -CoBDC présentait des cinétiques de transfert de charge nettement améliorées par rapport à l'électrode de CoBDC seule (Wu *et al.*, 2018).

- Exposer plus de sites actifs

La haute activité catalytique des sites de bordure de MoS₂ en 2D pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) a été documentée. Un MoS₂ aligné verticalement et étendu entre les couches a été cultivé sur des nanofeuilles de Ti₃C₂ à l'aide d'une méthode assistée par micro-ondes pour produire un catalyseur HER efficace. La chaleur produite par l'interaction des micro-ondes avec les charges dans le MXène favorise la nucléation du MoS₂. Le MXène offre non seulement une grande surface pour la croissance des nanofeuilles de MoS₂ alignés verticalement, mais il empêche également leur agrégation. Cette structure hybride distinctive augmente le nombre de sites actifs dans le MoS₂-Ti₃C₂, ce qui est essentiel pour ses bonnes performances HER. De plus, la faible résistance au transfert de charge entre le MXène et le MoS₂ amplifie encore l'activité HER du système hybride MoS₂-Ti₃C₂, entraînant un faible potentiel de seuil de 95 mV vs. RHE et une faible pente de Tafel de 40 mV/dec (Attanayake *et al.*, 2018).

1.4 Étude de surface du MXène

L'activité catalytique et les propriétés de $Ti_3C_2T_x$ dépendent fortement de la structure, de la taille des paillettes et des groupes de terminaisons de surface. Par conséquent, l'étude et l'analyse des couches, des types et des quantités d'éléments dans les terminaisons de surface sont cruciales

pour prédire les caractéristiques et les applications potentielles du matériau (Peera *et al.*, 2022). Différentes techniques peuvent être utilisées pour étudier le nombre de couches et visualiser la structure à l'aide de SEM et de AFM. De plus, la diffraction des rayons X (XRD) peut aider à trouver le réseau C et ainsi l'espacement d , c'est-à-dire l'espacement intercalé entre les couches et l'espacement intercalé complet, respectivement. Bien que la diffraction des rayons X (XRD) soit utile dans le domaine de la cristallographie, qui est couramment utilisée pour les films et les poudres de MXène, elle ne s'applique pas aux paillettes déposées ou aux dispersions de paillettes uniques (Matthews *et al.*, 2022). Une autre technique qui peut être utilisée est la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). La XPS est une technique largement utilisée dans la recherche sur les MXènes, offrant des capacités exceptionnelles pour l'analyse de la chimie de surface (Halim *et al.*, 2016). Elle a été largement utilisée pour caractériser la composition et les groupes de surface des MXènes, étudier diverses stratégies de modification de surface (Lu *et al.*, 2019), surveiller les processus d'intercalation (Halim *et al.*, 2019), et étudier la stabilité thermique du matériau (Halim *et al.*, 2018) et ses terminaisons. Ces applications soulignent la polyvalence de la XPS pour comprendre les propriétés complexes de surface des MXènes, qui sont cruciales pour leurs performances et leurs fonctionnalités dans diverses applications. Dans l'analyse des MXènes via la XPS, les régions d'intérêt principales comprennent les régions métalliques, les pics O 1s et C 1s, qui fournissent des informations vitales sur la structure du cœur du matériau et sa chimie de surface. En fonction de la méthode de synthèse, d'autres régions telles que F 1s et Cl 2p peuvent apparaître, reflétant les terminaisons de surface introduites lors des processus de gravure ou de traitement postérieur. Ces régions spectrales sont essentielles pour comprendre la composition élémentaire, les environnements de liaison et les modifications des groupes fonctionnels qui influencent les propriétés et les applications des MXènes (Shekhirev *et al.*, 2020). Bien que la XPS fournit des informations précieuses sur la structure et la chimie de surface des MXènes, sa praticité est limitée par la nécessité de conditions de haute-vacuité. Cette contrainte limite son application à des environnements où de telles conditions peuvent être maintenues (Sarycheva et Gogotsi, 2020a).

Contrairement à la XPS, la spectroscopie Raman offre la possibilité d'étudier les phonons (vibrations du réseau) dans la structure du MXène. Les spectroscopies de vibration, y compris la

Raman et l'infrarouge, sont essentielles pour déterminer les empreintes moléculaires et ont été largement utilisées pour analyser la structure des matériaux 2D. Le groupe spatial du matériau définit quelles vibrations sont actives en Raman ou en infrarouge. Dans les MXènes, la structure est un $P6_3/mmc$ distordu, une distorsion causée par les groupes de surface, ce qui élargit les bandes de vibration. Cet élargissement affecte la position et les caractéristiques des bandes, offrant des informations sur les liaisons et les interactions de surface. Le spectre Raman des MXènes peut être divisé en différentes régions, chacune correspondant à différents modes de vibration. La première région, associée aux pics résonants et plasmoniques, se produit lorsqu'un laser de 785 nm est utilisé. La région suivante comprend les modes E_g et A_{1g} , qui correspondent aux vibrations dans le plan et hors du plan des atomes de titane, du carbone et des groupes de surface, respectivement. La région $230\text{--}470\text{ cm}^{-1}$ représente les vibrations des groupes de surface attachés aux atomes de titane, offrant la possibilité d'examiner la chimie de surface du matériau et les changements lors des réactions électrochimiques. La région $580\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ correspond principalement aux vibrations du carbone et est couramment utilisée pour identifier les groupes de surface dans les études électrochimique (Hu *et al.*, 2015). Le comportement électrochimique et la chimie de surface des MXènes $Ti_3C_2T_x$ ont été largement étudiés, avec de nombreux articles utilisant la spectroelectrochimie Raman *in situ* pour obtenir des informations précieuses sur leur performance dans diverses applications.

Lioi et al. Ont démontré que la méthode de synthèse influence fortement le spectre Raman des films de MXène $Ti_3C_2T_x$. Cette observation suggère que la spectroscopie Raman pourrait servir d'outil précieux pour évaluer la qualité des MXènes en fonction de leurs conditions de synthèse. En examinant comment les caractéristiques spectrales Raman varient selon les méthodes, les chercheurs peuvent déduire des différences structurelles et compositionnelles susceptibles d'affecter les performances du matériau dans ses applications. De plus, l'étude a mentionné qu'un spectre Raman a été collecté avec succès à partir d'un film de MXène de 6 nm d'épaisseur. Cependant, l'absence de spectres rapportés pour les MXènes à monocouche a été notée, mettant en évidence un vide dans la recherche. Ce vide souligne la nécessité d'explorer davantage comment les propriétés uniques des MXènes monocouches pourraient se manifester dans leurs spectres de vibration et comment ces informations pourraient être exploitées à la fois pour des

études fondamentales et des applications pratiques (Lioi *et al.*, 2019). De plus, une étude menée par Hu *et al.* a utilisé ces calculs pour l'attribution des pics et le suivi des changements lors des tests électrochimiques *in situ*. Ils ont utilisé des méthodes computationnelles à haut débit, et les chercheurs ont identifié des structures stables à l'état fondamental pour les MXènes comme Ti_2CT_x , $Ti_3C_2T_x$, Nb_2CT_x et $Nb_4C_3T_x$, avec des terminaisons de surface comprenant O, F et OH. L'étude souligne que ces terminaisons présentent des motifs de mélange spatial qui influencent les propriétés des MXènes. La spectroscopie de vibration, en particulier la spectroscopie Raman *in-situ*, a été utilisée pour confirmer ces résultats computationnels, reliant les caractéristiques vibratoires à des configurations de surface spécifiques (Hu *et al.*, 2018b). Dans une autre étude menée par Minmin Hu, ils ont étudié la corrélation entre la terminaison de surface et les caractéristiques électrochimiques des MXènes par spectroscopie Raman *in-situ* et ont révélé des variations significatives de la capacitance en fonction des conditions de synthèse et d'intercalation. Par exemple, il a été observé qu'une électrode de $Ti_3C_2T_x$ préparée avec de l'acide fluorhydrique (HF) à 6M avait une capacitance beaucoup plus élevée par rapport à une préparée avec de l'HF à 15M. Cette amélioration des performances a été attribuée à deux facteurs principaux : une présence accrue de groupes fonctionnels -O à la surface de l'électrode à 6M et une plus grande intercalation des molécules H₂O dans ses couches intercalaires. Cette dernière fournit des voies supplémentaires pour que les ions hydrogène accèdent aux sites actifs, augmentant ainsi considérablement la capacitance gravimétrique. Cette découverte répond aux incohérences de longue date concernant les capacitances gravimétriques rapportées pour les MXènes $Ti_3C_2T_x$ tout en offrant des stratégies pratiques pour l'optimisation. En particulier, ajuster les conditions de gravure pour favoriser des méthodes de synthèse plus douces ou incorporer des stratégies pour élargir l'espacement interfoliaire (par exemple, en augmentant l'intercalation de l'eau) pourrait améliorer à la fois la capacitance et la stabilité en cyclage. Ces résultats contribuent au développement de systèmes de stockage d'énergie à base de MXène haute performance, faisant progresser leurs applications pratiques dans les supercondensateurs (Hu *et al.*, 2018a).

La spectroscopie Raman s'est révélée être un outil précieux pour analyser l'évolution structurale et la chimie de surface des matériaux bidimensionnels (2D). Sa haute sensibilité aux variations du nombre de couches, de la densité de défauts, de la contrainte et des niveaux de dopage en fait

un outil particulièrement adapté pour sonder les propriétés intrinsèques de ces matériaux. Malgré ces avantages, les techniques de caractérisation électrochimiques (EC) conventionnelles rencontrent d'importantes limitations, notamment pour résoudre les contributions des hétérogénéités de surface dans les électrodes (Ferrari et Basko, 2013).

Pour relever ces défis, une approche alternative consiste à fabriquer des dispositifs sur puce en utilisant des flocons individuels de matériaux 2D. Cette technique permet des mesures électrochimiques localisées en exposant sélectivement des régions spécifiques du matériau 2D par lithographie. De telles investigations spatialement résolues ont permis d'obtenir des aperçus plus approfondis de l'activité électrochimique et de l'identification des sites actifs. Cependant, la mise en œuvre actuelle des dispositifs sur puce est limitée par des dimensions à l'échelle du micromètre, qui sont insuffisantes pour dévoiler des caractéristiques (sub) nanoscalaires telles que les défauts atomiques et les bords de marche. De plus, le faible rendement de cette technique pose un problème, car seule une petite fraction du matériau peut être analysée dans chaque expérience (Yang *et al.*, 2020). La microscopie électrochimique à balayage (SECM) est une technique analytique sophistiquée conçue pour cartographier l'activité électrochimique (EC) d'un substrat avec une grande précision spatiale. Initialement introduite par Engstrom, la SECM utilisait des ultramicroélectrodes pour analyser les distributions de concentration dans la couche de diffusion des surfaces des électrodes macroscopiques (Engstrom *et al.*, 1986). Bard a ensuite développé cette méthodologie, lui donnant officiellement le nom de SECM (Bard *et al.*, 1989). Cette méthode consiste à déplacer une ultramicroélectrode sur un échantillon pour produire une carte de l'activité électrochimique, reflétant à la fois la topographie de surface et ses propriétés électrochimiques.

Un avancement de la SECM, connu sous le nom de Scanning Electrochemical Cell Microscopy (SECCM), a été proposé par Unwin en 2010 (Ebejer *et al.*, 2013). Dans la SECCM, une nanopipette contenant un électrolyte forme une cellule liquide localisée lorsqu'elle entre en contact avec l'échantillon, permettant ainsi des mesures électrochimiques très ciblées. La SECM et la SECCM sont toutes deux particulièrement efficaces pour la caractérisation électrochimique localisée et spatialement résolue, avec une résolution déterminée par la taille des sondes. Grâce à des

avancées significatives dans la miniaturisation, ces sondes atteignent désormais des résolutions de 10 nm ou moins. De plus, la taille nanométrique des sondes permet des réponses en régime permanent dans les nanogaps ou les nanocellules. En intégrant des théories bien établies et des simulations par éléments finis, la SECM et la SECCM offrent des cadres robustes pour l'analyse quantitative des données électrochimiques (Xu *et al.*, 2023). La réduction de la taille des sondes à l'échelle nanométrique permet d'obtenir des réponses en régime permanent dans les espaces confinés des nanogaps ou des nanocellules. Cette miniaturisation améliore la résolution et la précision des techniques comme la Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) et la Scanning Electrochemical Cell Microscopy (SECCM) (Amemiya, 2021). De plus, la combinaison de cadres théoriques bien établis et de modélisation par éléments finis avancée soutient l'analyse quantitative des données électrochimiques dans diverses conditions opérationnelles. Ces capacités ont considérablement élargi le potentiel de la SECM et de la SECCM pour étudier les phénomènes électrochimiques localisés et l'activité catalytique aux interfaces à l'échelle nanométrique (Polcari *et al.*, 2016). Comparées à de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux couramment utilisées, la SECM et la SECCM sont particulièrement adaptées pour fournir des aperçus directs sur le comportement électrochimique des échantillons à l'échelle nanométrique. Ces méthodes de sonde électrochimique à balayage sont devenues des plateformes de plus en plus précieuses pour examiner les processus de transfert de charge interfacial dans les électrodes de matériaux bidimensionnels (2D). Elles offrent une compréhension détaillée de la manière dont les hétérogénéités structurales (telles que les bords de marche, les terrasses et les variations de superposition) et les modifications externes (comme les défauts, les substrats et la contrainte) influencent la dynamique du transfert d'électrons et les performances électrocatalytiques. Ces techniques spatialement résolues permettent aux chercheurs d'observer l'impact de ces facteurs sur les propriétés électrochimiques localisées (Jaouen *et al.*, 2017).

CHAPITRE 2
Expérimental

2.1 Techniques de caractérisation

2.1.1 Diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X est devenue une méthode largement utilisée pour analyser les structures cristallines et les arrangements atomiques. Cette technique repose sur l'interférence constructive entre les rayons X monochromatiques et un matériau cristallin. Les rayons X sont produits dans un tube à rayons cathodiques, filtrés pour obtenir un rayonnement monochromatique, puis focalisés à l'aide d'une collimation avant d'être dirigés vers l'échantillon.

Figure 2-1.

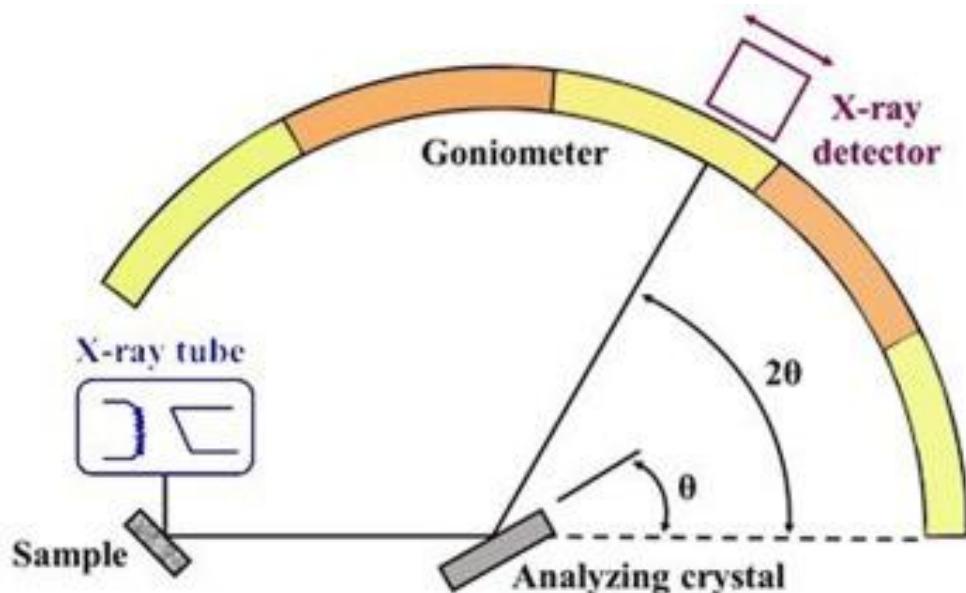


Figure 2-1 Schéma du système de diffractomètre (Wang et Gu, 2023) »produit avec permission »

Lorsque des rayons X incidents interagissent avec un échantillon, une interférence constructive se produit, ce qui donne un rayon diffracté, à condition que la loi de Bragg soit satisfaite :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq 8}$$

Ici, n représente un entier, λ est la longueur d'onde des rayons X, d désigne l'espacement interplanaire responsable de la diffraction, et θ est l'angle de diffraction. La loi de Bragg établit une relation entre la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique, l'angle de diffraction et l'espacement des réseaux dans un matériau cristallin. Les rayons X diffractés sont ensuite détectés, analysés et quantifiés. En faisant pivoter l'échantillon à travers une gamme d'angles 2θ , toutes les directions de diffraction des réseaux possibles peuvent être capturées, tenant compte de l'orientation aléatoire des matériaux en poudre. Les pics de diffraction sont ensuite convertis en espacements d , qui sont uniques à chaque composé. L'identification est généralement effectuée en comparant ces espacements d aux motifs de référence standard. Un diffractomètre à rayons X se compose de trois composants principaux : un tube à rayons X, un support d'échantillon et un détecteur de rayons X. Les rayons X sont produits à l'intérieur d'un tube à rayons cathodiques en chauffant un filament pour libérer des électrons, qui sont ensuite accélérés vers un matériau cible à l'aide d'une tension appliquée. Lorsque ces électrons à haute énergie entrent en collision avec la cible, ils délogent des électrons de la couche interne, ce qui entraîne la génération de spectres caractéristiques de rayons X. Ces spectres comprennent généralement plusieurs composants, K_α et K_β étant les plus importants (Bunaciu *et al.*, 2015).

Le composant K_α des rayons X se compose de $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$, avec $K_{\alpha 1}$ ayant une longueur d'onde légèrement plus courte et une intensité deux fois plus grande que $K_{\alpha 2}$. Les longueurs d'onde précises sont déterminées par le matériau cible, comme le Cu, Fe, Mo ou Cr. Des filtres sont utilisés à l'aide de feuilles ou de monochromateurs à cristaux pour obtenir des rayons X monochromatiques pour la diffraction. Les longueurs d'onde de $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ sont suffisamment proches que l'on utilise souvent une moyenne pondérée. Le cuivre est le matériau cible le plus couramment utilisé pour la diffraction à monocristaux, produisant un rayonnement $CuK\alpha$ avec une longueur d'onde de 1,5418 Å (Cardell *et al.*, 2009).

Ces rayons X sont dirigés vers l'échantillon. À mesure que l'échantillon et le détecteur tournent, le détecteur mesure l'intensité des rayons X réfléchis. L'interférence constructive, telle que définie par la loi de Bragg, donne lieu à des pics d'intensité, qui sont enregistrés et traités en un

taux de comptage. Le résultat est affiché sur un appareil tel qu'un moniteur d'ordinateur ou une imprimante (Benmore *et al.*, 2010).

Dans un diffractomètre à rayons X, l'échantillon tourne dans le trajet du faisceau de rayons X collimatés sous un angle θ , tandis que le détecteur de rayons X, monté sur un bras, se déplace à un angle 2θ pour capter les rayons diffractés. L'appareil responsable de l'ajustement de ces angles et de la rotation de l'échantillon est appelé un goniomètre.

2.1.2 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique d'imagerie polyvalente et puissante capable de visualiser une large gamme de surfaces, y compris les polymères, les céramiques, les composites, le verre et les échantillons biologiques (Ray, 2013). La microscopie à force atomique (AFM) est couramment utilisée dans les laboratoires de science des surfaces pour obtenir une imagerie à résolution atomique, avec une précision de (10^{-10}) mètres, soit un dixième de nanomètre. L'AFM se compose d'une pointe aiguisée, généralement de 10 à 20 nm de diamètre, montée sur un cantilever flexible. Lorsque la pointe, attachée à l'extrémité d'un cantilever à ressort, est rapprochée de l'échantillon dans la plage de séparation interatomique, des forces interatomiques se développent entre les atomes de la pointe et ceux de la surface. À mesure que la pointe scanne la surface, les forces interatomiques provoquent l'oscillation du cantilever en réponse aux contours de la surface. En mesurant la déflection du cantilever, les caractéristiques topographiques de la surface peuvent être cartographiées avec précision. Une configuration de base de l'AFM, comme illustré dans la Figure 2-2, mesure la force atomique entre l'échantillon et la pointe à l'aide d'un laser et d'un détecteur pour surveiller le mouvement du cantilever. Le support d'échantillon ajuste la position de l'échantillon dans la direction Z à l'aide d'un tube piézoélectrique pour maintenir une force d'interaction constante. En enregistrant le mouvement du cantilever dans la direction Z par rapport aux positions X et Y de l'échantillon, une image tridimensionnelle de la surface peut être construite. Avec des matériaux d'une rigidité spécifique, cette configuration peut produire des images de surface avec une résolution atomique. Les avancées de la technologie laser permettent désormais de détecter des déflections extrêmement

petites du cantilever, permettant ainsi des mesures précises à l'échelle atomique (Jagtap et Ambre, 2006).

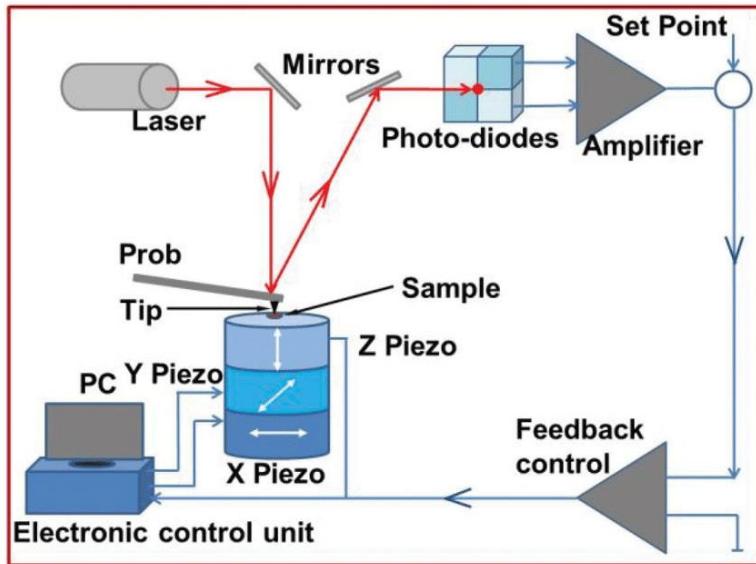


Figure 2-2 Schéma des éléments essentiels de l'AFM (Cook et Horrocks, 2017). « produit avec permission »

L'AFM fonctionne selon deux modes principaux : le mode contact et le mode tapping. En mode contact, la pointe de l'AFM reste en contact constant avec la surface pendant le balayage, assurant une interaction continue entre la pointe et l'échantillon. Le mode tapping est idéal pour l'imagerie d'échantillons mous, car il applique des forces plus faibles que le mode contact tout en maintenant une résolution similaire. Dans ce mode, le cantilever oscille près de sa fréquence de résonance, avec une amplitude d'oscillation de 20 à 200 nm, bien plus grande que celle du mode non-contact. La pointe entre brièvement en contact avec la surface à chaque cycle d'oscillation.

L'interaction entre la pointe et l'échantillon influence l'amplitude, la fréquence de résonance et l'angle de phase du cantilever oscillant. L'amplitude est réglée de manière à permettre à la pointe de traverser et de sortir de la couche de contamination de surface, garantissant une imagerie

claire. En mode contact, la sonde est traînée sur la surface tout en maintenant une courbure constante du cantilever. Cette courbure correspond à un déplacement de la pointe de la sonde, noté z_t , par rapport à la position non défléchie du cantilever. La force normale appliquée est donnée ($p = k \cdot z_t$), où k est la constante de ressort du cantilever. Lorsque la topographie de l'échantillon change, le scanner en Z ajuste la position relative de la pointe ou de l'échantillon pour maintenir une déflection constante, le mouvement du scanner en Z correspondant directement aux caractéristiques de la surface. Ce mécanisme de rétroaction permet de cartographier la topographie de l'échantillon pendant le balayage (Nalwa, 2001).

2.1.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique analytique extrêmement efficace qui examine le décalage de fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon. Cette diffusion se produit lorsque des photons issus d'une source lumineuse incidente, généralement un laser, interagissent avec les molécules de l'échantillon. Suite à cette interaction, les photons diffusés peuvent soit perdre, soit gagner de l'énergie. Lorsque le photon diffusé a une fréquence inférieure à celle du photon incident, on parle de diffusion Raman de Stokes. Cela se produit lorsque la molécule吸orbe de l'énergie du photon et passe à un état d'énergie vibratoire supérieur. À l'inverse, si le photon diffusé a une fréquence plus élevée, on parle de diffusion Raman anti-Stokes. Dans ce cas, la molécule transfère de l'énergie au photon, ce qui nécessite que la liaison soit dans un état vibratoire excité avant l'interaction. Le principe fondamental de la spectroscopie Raman consiste à mesurer le décalage énergétique entre les photons incidents et diffusés. Ce décalage correspond aux modes vibrationnels des molécules de l'échantillon et est directement influencé par la composition chimique des molécules responsables de la diffusion (Kudelski, 2008).

Un aspect fondamental de la diffusion Raman est la règle de sélection, qui stipule que les vibrations moléculaires seront actives en Raman si elles provoquent un changement de la polarisabilité de la molécule. La polarisabilité fait référence à la facilité avec laquelle le nuage électronique d'une molécule est déformé par un champ électrique externe, tel que le champ électromagnétique de la lumière. Si les vibrations moléculaires entraînent un changement de la polarisabilité, la diffusion Raman peut se produire. L'intensité de la diffusion Raman dépend de

l'ampleur du changement de la polarisabilité moléculaire pendant la vibration ; des changements plus importants entraînent des signaux plus intenses. La spectroscopie Raman offre une empreinte spectrale unique pour différentes molécules, chaque composé produisant un spectre distinct basé sur ses vibrations moléculaires. Cela la rend inestimable pour l'identification de substances inconnues par analyse qualitative ou pour déterminer la composition de mélanges contenant plusieurs composants. Sa capacité à fournir des informations moléculaires détaillées sans détruire l'échantillon a fait de la spectroscopie Raman une technique incontournable en science des matériaux, en chimie, en biologie et en études environnementales (Kudelski, 2009).

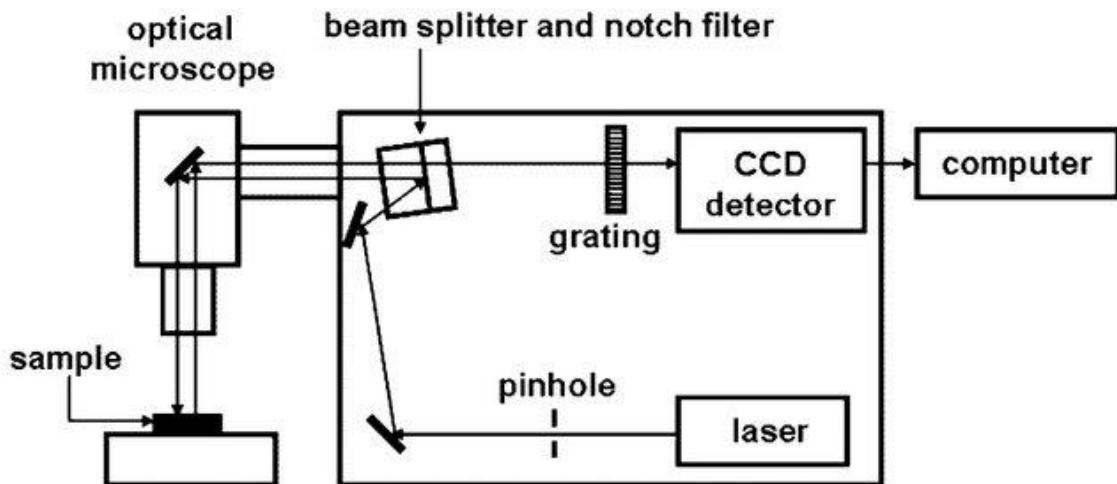


Figure 2-3 Schéma d'un spectromètre Raman (Regonini, 2008). « produit avec permission»

Un spectromètre Raman est un instrument conçu pour mesurer la diffusion Raman et se compose de quatre composants principaux : une source lumineuse, un monochromateur, un porte-échantillon et un détecteur. Les deux principaux types de spectroscopie Raman sont la spectroscopie Raman dispersive et la spectroscopie Raman à transformée de Fourier, qui

diffèrent par le choix des sources laser et les techniques de détection utilisées pour capturer la diffusion Raman. Chaque méthode offre des avantages uniques, et la sélection de la technique la plus appropriée dépend des caractéristiques spécifiques et des exigences de l'échantillon à analyser. Divers types de lasers peuvent servir de sources d'excitation en spectroscopie Raman, notamment les lasers à ions krypton avec des longueurs d'onde de 530,9 nm et 647,1 nm, les lasers hélium-néon à 632,8 nm, les lasers Nd:YAG fonctionnant à 1064 nm et 532 nm, les lasers à ions argon à 488,0 nm et 514,5 nm, et les lasers à diode à 630 nm et 780 nm. Parmi ceux-ci, les lasers opérant dans le spectre proche infrarouge, comme le laser Nd:YAG à 1064 nm, sont particulièrement avantageux car ils produisent des niveaux plus faibles d'interférences de fluorescence par rapport aux lasers fonctionnant dans les longueurs d'onde visibles. La fluorescence, si elle est présente, peut éclipser les signaux Raman faibles, donc minimiser cet effet améliore considérablement la précision et la sensibilité des mesures Raman (Zhang *et al.*, 2011).

2.1.4 La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique analytique sensible à la surface, où des rayons X bombardent la surface d'un matériau, provoquant l'émission d'électrons dont l'énergie cinétique est ensuite mesurée. La puissance de cette méthode réside dans deux de ses caractéristiques principales : sa haute sensibilité de surface et sa capacité à fournir des informations détaillées sur l'état chimique des éléments présents dans l'échantillon. La XPS est polyvalente, capable de détecter tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium, et a été appliquée à l'étude d'une large gamme de matériaux, notamment les plastiques, les textiles, les sols et les semi-conducteurs. Étant donné que tous les matériaux ont des surfaces qui interagissent avec leur environnement, l'étude de ces surfaces est cruciale. Les propriétés de surface telles que la mouillabilité, l'adhérence, la résistance à la corrosion, le transfert de charge et l'activité catalytique sont toutes influencées par les caractéristiques de surface et la contamination, ce qui fait de la XPS un outil inestimable pour comprendre ces interactions (Matthew, 2004).

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une application directe de l'effet photoélectrique, un principe décrit par Einstein en 1905, pour lequel il a reçu le prix Nobel de physique en 1921. L'effet photoélectrique implique l'émission d'électrons, ou photoélectrons, à partir d'atomes lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement électromagnétique. Selon la théorie d'Einstein, les électrons sont émis d'un matériau uniquement si l'énergie des photons incidents dépasse l'énergie de liaison des électrons au sein de ce matériau. Il est important de noter que cette énergie est proportionnelle à la fréquence du rayonnement (exprimée par $h\nu$), plutôt qu'à son intensité ou à la durée d'exposition à la source électromagnétique. En XPS, l'énergie cinétique des électrons émis fournit des informations cruciales sur les énergies de liaison des électrons dans le matériau. Étant donné que chaque atome possède plusieurs orbitales à différents niveaux d'énergie, les électrons émis affichent une gamme d'énergies de liaison et d'énergies cinétiques. Cette distribution est capturée dans un spectre XPS, ce qui permet aux chercheurs d'identifier la structure électronique et l'état chimique des éléments dans un matériau. Cette relation est exprimée mathématiquement par l'équation (Woodruff et Delchar, 1994):

$$h\nu = BE + KE + \phi \quad \text{Eq 9}$$

Ici, KE représente l'énergie cinétique de l'électron émis, $h\nu$ est l'énergie du photon incident, BE est l'énergie de liaison de l'électron, et ϕ est la fonction de travail du spectromètre, qui tient compte de l'énergie nécessaire pour extraire l'électron du matériau jusqu'au niveau du vide. Cette équation constitue la base fondamentale de la XPS, permettant l'analyse précise des matériaux au niveau atomique (Stevie et Donley, 2020), comme illustré à la Figure 2-4 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2023).

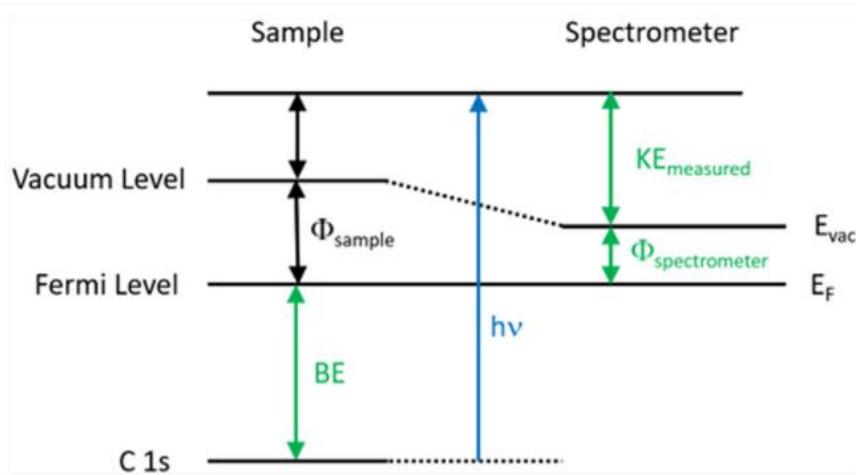


Figure 2-4 Le diagramme des niveaux d'énergie illustre schématiquement l'équation de base de la XPS equation.« produit avec permission »

Les instruments de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) sont composés de plusieurs composants essentiels qui travaillent ensemble pour analyser les surfaces des matériaux en détectant les énergies des photoélectrons émis, le schéma de la structure est présenté à la Figure 2-5. L'une des caractéristiques essentielles d'un instrument XPS est son système de vide ultra-elevé, qui fonctionne à des pressions généralement inférieures à (10^{-9}) Torr. Ce vide est nécessaire car les photoélectrons ont une énergie relativement faible et des parcours moyens courts, ce qui les rend sensibles à l'adsorption ou à la diffusion par les molécules de gaz dans l'atmosphère. Le vide garantit que ces électrons peuvent voyager sans interruption de l'échantillon au détecteur. La source de rayons X est un autre composant vital, utilisant généralement des rayons X K α d'aluminium ou K α de magnésium pour exciter l'échantillon. Ces rayons X ont des énergies fixes et sont focalisés sur la surface du matériau. Un monochromateur est utilisé pour filtrer les rayons

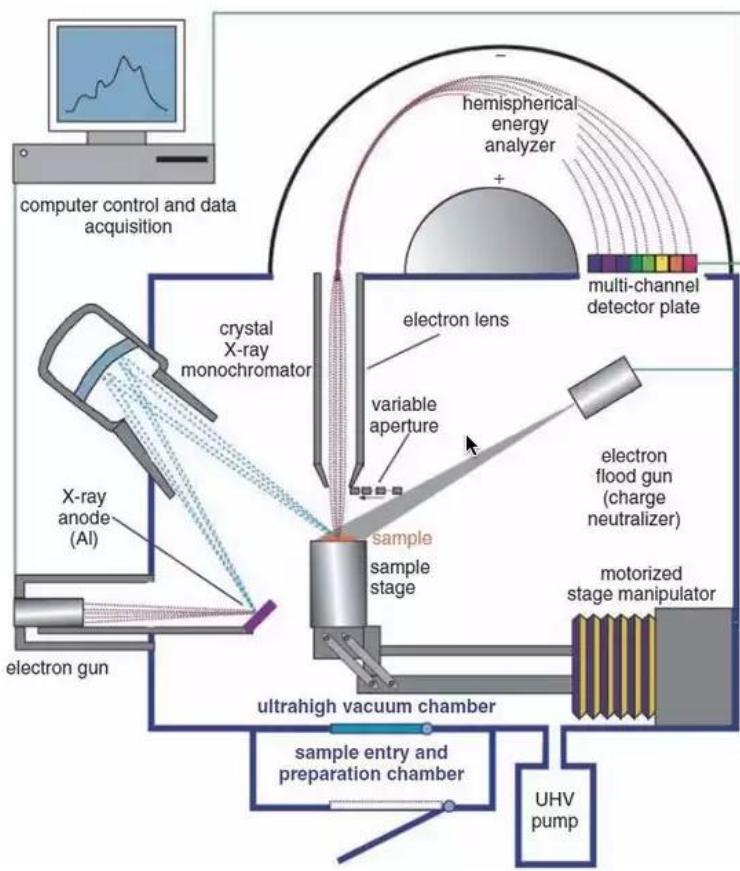


Figure 2-5 Diagramme schématique des composants d'un instrument XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2023). « produit avec permission »

X, garantissant que seule la radiation de l'énergie souhaitée interagit avec l'échantillon, améliorant ainsi la précision du processus d'excitation (Briggs et Seah, 1992).

Les photoélectrons émis sont analysés à l'aide d'un analyseur d'énergie électronique, généralement un analyseur hémisphérique concentrique (CHA). Cet appareil distingue les électrons ayant des énergies cinétiques différentes, ce qui permet de détecter des valeurs d'énergie de liaison spécifiques correspondant aux éléments et aux états chimiques de l'échantillon. Un canon à ions argon est utilisé pour préparer la surface à l'analyse. Ce dispositif remplit deux fonctions : éliminer les contaminants tels que le carbone adventice adsorbé dans l'atmosphère et créer des profils de profondeur en pulvérisant progressivement les couches superficielles, ce qui permet d'analyser les structures souterraines. Les échantillons non conducteurs développent souvent des charges de surface sous le faisceau de rayons X, ce qui peut

perturber les mesures. Pour atténuer ce phénomène, un canon à électrons neutralise les charges de surface et maintient des conditions stables pour une analyse précise. Enfin, l'instrument intègre un ordinateur et un logiciel d'analyse des données (Stevie et Donley, 2020).

2.1.5 Microscopie Électrochimique à Cellule Balayante (SECCM)

La Microscopie Électrochimique à Cellule Balayante (SECCM), introduite en 2010 (Ebejer *et al.*, 2010), est devenue une technique de microscopie à sonde balayante hautement adaptable, utilisée dans un large éventail de disciplines. Le cœur de la SECCM réside dans sa sonde spécialisée, qui consiste en une pipette à double canal, ou pipette theta, remplie d'une solution électrolytique. La pipette contient une électrode quasi-référence contre-électrode (QRCE), permettant des mesures électrochimiques précises. À l'extrémité de la pipette, une fine gouttelette de ménisque forme une cellule électrochimique nanoscopique. Cette cellule est mobile et peut être positionnée sur une surface pour une imagerie haute résolution des processus de transfert d'ions et d'électrons, fournissant à la fois des données électrochimiques et topographiques. La SECCM offre plusieurs avantages, notamment un retour de position pour une imagerie contrôlée et la capacité d'atteindre des taux élevés de transfert de masse. Ces caractéristiques la rendent particulièrement adaptée à l'étude des processus cinétiques rapides et à la réalisation d'analyses quantitatives à l'échelle nanométrique. La flexibilité et la précision de la SECCM découlent de son design expérimental innovant, qui intègre des fonctionnalités électrochimiques et fluidiques dans une seule configuration de sonde balayante (Ebejer *et al.*, 2013).

La configuration actuelle présentée dans la Figure 2-6 pour la Microscopie Électrochimique à Cellule Balayante (SECCM) est conçue pour étudier les surfaces, en particulier les semi-conducteurs, où la zone de contact du ménisque à l'extrémité de la pipette définit l'électrode de travail. Dans cette configuration, un potentiel est appliqué entre les électrodes quasi-référence contre-électrodes situées dans les canaux de la pipette afin d'induire un courant de conductance ionique à travers le ménisque liquide. Ce biais de potentiel est généralement maintenu constant pendant les expériences pour assurer un courant ionique stable (Snowden *et al.*, 2012).

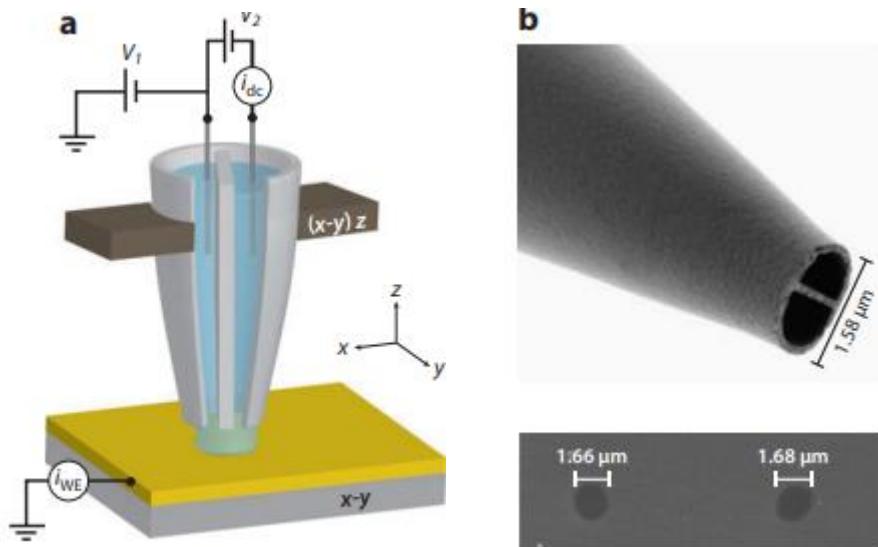


Figure 2-6 (a) Schéma de la configuration de la Microscopie Électrochimique à Cellule Balayante (SECCM). Une électrode quasi-référence contre-électrode est immergée dans chaque canal d'une pipette theta, qui est remplie avec la solution d'intérêt. Des positionneurs piézoélectriques sont utilisés pour la modulation en z de la pipette, son déplacement vers l'échantillon, ainsi que pour le balayage latéral. (b) Images de microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM) montrant une pipette à double canal utilisée comme sonde dans la SECCM, ainsi que des images FE-SEM des empreintes laissées par les contacts de la SECCM sur des films de carbone amorphe, démontrant que la zone de contact est comparable aux dimensions de la sonde (Ebejer *et al.*, 2013) « produit avec permission »

Les électrodes quasi-référence contre-électrodes peuvent être polarisées à un potentiel relatif à la masse tout en maintenant le biais fixe entre elles. En ajustant ce potentiel tout en conservant le biais constant, il est possible de contrôler le potentiel du substrat conducteur par rapport aux électrodes quasi-référence contre-électrodes et de mesurer le courant au niveau du substrat. La sonde SECCM est généralement maintenue verticale par rapport à la surface, et les deux électrodes quasi-référence contre-électrodes doivent être identiques pour garantir des mesures précises.

Le mouvement de la pipette est contrôlé à l'aide de positionneurs piézoélectriques. Deux configurations instrumentales différentes sont couramment utilisées pour le mouvement latéral. Dans la configuration de balayage de la pointe, la sonde est montée sur un positionneur piézoélectrique

permettant un mouvement dans toutes les directions, tandis que l'échantillon reste fixe. Dans la configuration de balayage de l'échantillon, la sonde est montée sur un positionneur piézoélectrique unique pour un mouvement normal à la surface, tandis que l'échantillon est monté sur des positionneurs permettant un mouvement latéral. Pour contrôler la distance entre la sonde et la surface, une oscillation sinusoïdale de la sonde, perpendiculaire à la surface, est induite à l'aide d'un générateur d'ondes de tension. Cette oscillation génère une composante de courant alternatif dans la conductance ionique, qui sert de rétroaction pour maintenir une distance appropriée entre la pointe de la sonde et la surface (Novak *et al.*, 2009).

La Microscopie Électrochimique à Cellule Balayante (SECCM) utilise des pipettes theta étirées (Figure 2-6 b), généralement fabriquées à partir de borosilicate ou de quartz, comme sondes. La résolution spatiale de la SECCM est déterminée par les dimensions de ces pipettes, qui peuvent être ajustées à des tailles allant d'environ 100 nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres, en fonction de l'application. Ces pipettes sont fabriquées à l'aide d'un étireur laser pour une précision optimale. Dans la plupart des expériences SECCM, des solutions électrolytiques aqueuses sont utilisées. Après l'étirement, la paroi externe de la pipette est souvent traitée avec du diméthyldichlorosilane, un agent de silanisation, pour rendre la surface hydrophobe. Ce traitement confine le ménisque aqueux à l'extrémité de la pipette, assurant un contrôle précis de l'interaction du ménisque avec le substrat. Les canaux de la pipette sont ensuite remplis avec la solution électrolytique choisie et, si nécessaire, un médiateur redox. Chaque canal contient une électrode quasi-référence contre-électrode (QRCE), généralement une électrode Ag/AgCl ou Pd-H₂, facilitant les mesures électrochimiques. Les propriétés locales de mouillabilité du substrat influencent considérablement le processus SECCM. Bien que la taille de la pipette détermine principalement la zone de contact et, par conséquent, la résolution spatiale, des variations peuvent survenir en fonction de l'hydrophilie ou de l'hydrophobie du substrat (Szunerits *et al.*, 2007).

Un biais de potentiel est appliqué entre les électrodes quasi-référence contre-électrodes (QRCE) dans les canaux de la pipette SECCM afin de générer un courant de conductance ionique (ic) à travers le ménisque liquide formé à l'extrémité de la pipette. Ce courant est utilisé comme signal

de rétroaction pour positionner la sonde à une distance définie du substrat. La sonde est modulée sinusoïdalement, se déplaçant perpendiculairement à la surface. Lorsque le ménisque entre en contact avec la surface, le courant de conductance ionique se module à la même fréquence que l'oscillation en raison de la déformation réversible du ménisque (Ebejer *et al.*, 2013).

CHAPITRE 3

In Situ Study of Surface Termination on Ti₃C₂ as a Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction

Maryam Alihosseini, Guillaume Goubert*

Département de Chimie, Université du Québec à Montréal

2101 Jeanne-Mance St, Montreal, Quebec H2X 2J6

goubert.guillaume@uqam.ca

Contribution des auteurs:

Maryam Alihosseini

L'autrice principale a effectué toutes les manipulations expérimentales, incluant la synthèse de produit ainsi que les caractérisations, la recherche bibliographique et les traitements des résultats. Elle a également écrit la première version du manuscrit et a contribué aux révisions.

Guillaume Goubert

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

ChemElectroChem, en soumission (2025).

Abstract:

Since the discovery of graphene, two-dimensional (2D) materials, including MXenes, have gained significant attention due to their unique properties. MXenes, a family of transition metal carbides and nitrides, have the general formula $M_{n+1}X_nT_x$, where T_x represents surface terminations such as -O, -OH, or -F. These materials exhibit high conductivity, surface-active sites, and hydrophilic nature, making them promising candidates for energy storage and electrocatalytic applications, particularly the hydrogen evolution reaction (HER). The surface chemistry of MXenes is a critical parameter that controls their catalytic activity, understanding this chemistry *in situ* is necessary to design more active catalysts.

This research utilizes *in situ* Raman mapping spectroelectrochemistry to investigate structural changes in $Ti_3C_2T_x$ MXene during HER under potential control. Large, few-layer flakes were synthesized via a soft delamination method to ensure flake integrity. Raman data revealed shifts in vibrational modes at 120 and 720 cm^{-1} under applied potentials, indicating changes in surface terminations. Specifically, a decrease in -O and an increase in -OH terminations were observed at HER-relevant potentials, providing insights into the electrocatalytic behavior of $Ti_3C_2T_x$ MXene.

Résumé:

Depuis la découverte du graphène, les matériaux bidimensionnels, incluant les MXènes, ont fait l'objet d'une attention particulière en raison de leurs propriétés uniques. Les MXènes, une famille de carbures et de nitrures de métaux de transition, de formule générale $M_{n+1}X_nT_x$, où T_x représente les terminaisons de surface telles que -O, -OH ou -F. Ces matériaux présentent une conductivité élevée, des sites actifs en surface et une nature hydrophile, ce qui en fait des candidats prometteurs pour le stockage de l'énergie et les applications électrocatalytiques, en particulier la réaction de dégagement de l'hydrogène (HER).

Cette recherche utilise la cartographie par spectroélectrochimie Raman *in situ* pour étudier les changements structurels dans le MXene $Ti_3C_2T_x$ pendant la réaction de dégagement d'hydrogène

sous contrôle de potentiel. Des micro-flocons de quelques couches d'épaisseur ont été synthétisés par une méthode de délamination douce afin de garantir leur intégrité. Les données Raman ont révélé des changements dans les modes vibrationnels à 120 et 720 cm⁻¹ sous des potentiels appliqués, indiquant des changements dans les terminaisons de surface. Plus précisément, une diminution des terminaisons -O et une augmentation des terminaisons -OH ont été observées à des potentiels pertinents pour HER, ce qui donne un aperçu du comportement électrocatalytique du Ti₃C₂T_x MXène.

Keywords: Ti₃C₂ MXène, Catalytic activity, *in situ* Raman spectroelectrochemistry, surface termination

3.1 Introduction

Addressing environmental challenges, particularly those linked to climate change, has emphasized the need for renewable energy sources like hydrogen (H₂) fuel (Dr. Suman Gandhi *et al.*, 2021 ; F. Nadeem, S. Hussain, P. Tiwari, *et al.*, 2018). At present, most H₂ is derived from non-renewable methods, such as steam methane reforming, which produces carbon dioxide (CO₂) as a harmful byproduct. CO₂ significantly contributes to global warming and other environmental issues. A promising alternative for sustainable H₂ production is the electrochemical splitting of water, driven by the hydrogen evolution reaction (HER). This approach relies on water and a well-designed electrocatalyst to overcome the inherent limitations of slow reaction kinetics, offering a cleaner and more sustainable solution (Banoth *et al.*, 2022 ; Darling *et al.*, 2014).

The hydrogen evolution reaction (HER) currently relies on platinum supported by carbon (Pt/C) as the benchmark catalyst due to its exceptional performance. However, the scarcity and high expense of platinum restrict its practicality to small-scale hydrogen production (Eftekhari, 2017). This limitation has driven significant research into the development of alternative catalyst systems that can achieve comparable efficiency and durability at a fraction of the cost, paving the way for more scalable and economically viable hydrogen production solutions. One of the

materials which attract attention for use as a catalyst is a group of 2D layer materials named MXene (Ghidiu *et al.*, 2014). The MXene family consists of transition metal carbides, carbonitrides, and nitrides, with a general formula of $M_{n+1}X_nT_x$, where M denotes transition metals (such as Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, etc.), X represents carbon and/or nitrogen and T refers as a surface termination group including O, F, OH, and Cl (Anasori et Gogotsi, 2022). MXenes are synthesized by selectively removing the A element from MAX phases, a class of layered solids represented by the chemical formula $M_{n+1}AX_n$, where A is an element from the A-group. Following the etching process that removes the A layers, the remaining MX layers become spontaneously functionalized with surface termination groups derived from the etching solution. As a result, the synthesized MXene displays diverse surface functional groups on their basal plane (Hantanasirisakul et Gogotsi, 2018).

MXene is recognized as a unique material for its outstanding properties including electronic conductivity, high active surface area and catalytic activity (Hantanasirisakul *et al.*, 2019). These properties have attracted considerable attention to MXene's energy storage and conversion applications. In particular, for the hydrogen evolution reaction (HER), certain MXenes have emerged as promising catalysts, with Ti_3C_2 being one of the most notable members of this family. However, surface terminations on the basal plane, such as T_x , can significantly affect the catalytic activity and overpotential of these materials(Handoko *et al.*, 2018, 2021). Previous studies have confirmed that functional groups like -O and -OH contribute to electrocatalytic activity comparable to that of platinum. Nevertheless, the distribution of these functional groups—whether predominantly -O or -OH—can influence the availability and distribution of active sites, thereby altering the catalytic performance (Bai and Guan, 2022; Caffrey, 2018)." Additionally, computational and experimental findings indicate that the presence of fluorine (F), particularly at high concentrations, can diminish the number of active sites, further affecting the catalyst's efficiency(Bai et Guan, 2022; Caffrey, 2018).Given these factors, it is crucial to understand the surface termination of MXenes under HER-operating conditions, including the applied potential. Additionally, computational and experimental findings indicate that the presence of fluorine (F), particularly at high concentrations, can diminish the number of active sites, further affecting the catalyst's efficiency (Noor *et al.*, 2023).

Given these factors, it is crucial to understand the surface termination of MXenes under HER-operating conditions, including the applied potential. *In situ* Raman spectroelectrochemistry offers a unique opportunity to investigate both the structure and surface termination of MXenes during electrocatalytic reactions. While a limited number of studies have applied this technique to explore the catalytic activity of MXenes, our approach goes beyond single-point spectroscopy by utilizing mapping techniques to capture comprehensive structural and chemical changes across the entire flake during the HER process. By employing this advanced spectroelectrochemical method, we provide a detailed understanding of the structural evolution and surface termination dynamics of Ti_3C_2 MXene, identifying key factors that contribute to its suboptimal HER performance.

Our *in situ* Raman analysis reveals the dynamic evolution of surface functional groups on Ti_3C_2 MXene under acidic conditions, highlighting transitions that critically influence its electrocatalytic activity. These observations enable us to correlate the limited HER activity of Ti_3C_2 MXene to specific surface and structural phenomena, thereby offering a detailed explanation of its electrochemical limitations and laying the foundation for targeted improvements in MXene-based electrocatalysts

3.2 Experimental

3.2.1 Chemicals

All chemicals were used as received without any additional purification. The Ti_3AlC_2 powder (MAX phase), with an average particle size of 200 μm , was supplied by Carbon Ukraine. Concentrated hydrofluoric acid (49–51% HF) was purchased from VWR Chemicals, while hydrochloric acid (36.5% by weight) was obtained from Fisherbrand. Lithium chloride (LiCl) powder was sourced from Sigma-Aldrich, and concentrated sulfuric acid (95–98%) was acquired from Fisherbrand.

3.2.2 Etching step and removing Al atoms from MAX phase

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ flakes were synthesized following the method reported by Shekhirev et al (Shekhirev *et al.*, 2022). The etching solution was prepared by mixing concentrated HF (49% wt), HCl (36.5%

wt), and nano-pure water in a volumetric ratio of 1:6:3. Subsequently, 1 g of MAX phase was gradually added to the etchant solution over several intervals. The etching process was conducted for 24 hours at 35 °C under stirring at 500 rpm.

After etching, the resulting MXene was thoroughly rinsed with nano-pure water through repeated centrifugation cycles at 3000 rpm for 5 min until the supernatant reached a neutral pH.

3.2.3 Soft Delamination Step

Intercalation was carried out using Li⁺ ions from a solution containing 2 g of LiCl dissolved in 50 mL of nano-pure water. The MXene material was added to this solution and stirred at 500 rpm for 18 hours at 35 °C. Following this, the solution was left undisturbed for 30 minutes, allowing the multilayer MXene to settle at the bottom of the vial. The transparent supernatant was carefully removed using a pipette, and the vial was refilled with water to promote delamination. This process was repeated multiple times, during which the solution progressively darkened. The cycles continued until the solution became fully black, indicating successful delamination of the MXene.

3.2.4 Characterization of MXene and Instrumental

X-ray diffraction (XRD) analysis was performed on a powder sample of synthesized MXene. The powder was filtered and dried in desiccator. by Bruker X-ray diffractometer, D8 Advance equipped with a copper (Cu) source at $2\theta = 5\text{--}80^\circ$ with a step of 0.02° . The optical characterizations were done using SEM. The SEM images were from JEOL JSM7600F.

3.2.5 Ex-situ Electrochemical measurement

The electrochemical performance of the bulk material was evaluated using a VMP3 potentiostat in a three-electrode rotating cell with 0.5 M H₂SO₄ as the electrolyte. A graphite rod was the counter electrode, and an Ag/AgCl (3 M) electrode was used as the reference. The working electrode's surface was entirely coated with the tested material.

To prepare the working electrodes, 1 mg of Ti_3C_2 powder (single-layer and multilayer) was dispersed in 40 μL of ethanol. Subsequently, 40 μL of this suspension was drop-cast onto the surface of a glassy carbon electrode (GC) and dried in a vacuum oven at room temperature.

3.2.6 *In situ* Raman spectroelectrochemistry

All *in situ* Raman spectroelectrochemical experiments were conducted in a three-electrode flow cell with a quartz window positioned on top. The preparation of the working electrode (WE) and the amount of material deposited were consistent for both single-point and mapping experiments. To prepare the WE, 5 mg of delaminated $Ti_3C_2T_x$ MXene were dispersed in 400 μL of ethanol and sonicated for 30 minutes. The electrolyte used in all in-situ experiments was 0.1 M HCl.

Single Raman experiment: for single-point Raman experiments, the working electrode was gold, while the counter and reference electrodes were both silver wires. The potentials were swept from 0 to -800 mV vs Ag pseudo reference. Raman spectra were acquired using a 785 nm laser with a 100 \times L objective lens. The signal acquisition time was approximately 1 second at 5% laser power.

Raman mapping: In Raman mapping experiments, the working, reference, and counter electrodes were glassy carbon, Ag/AgCl, and silver wire, respectively. For the mapping experiments, the window of applied potentials were from 0 to -600 mv Vs ref. The mapping was performed using a 785 nm laser with a 50 \times L objective lens. Signal acquisition time remained approximately 1 second at 5% laser power.

3.3 Results and discussion

Before the *in situ* Raman study, the morphology and crystallography of $Ti_3C_2T_x$ characterization were done. The Figure 3-1 b and c show the SEM-EDS of delaminated MXene. The separate layers and expanded structure are completely prominent in the SEM image. The expected accordion-like structure and low percentage of Al (EDS results) show that the etching and delamination steps were successfully done and that Ti_3C_2 few layers were synthesized. The delaminated Ti_3C_2 exhibits

a lateral flake size of approximately 20 μm , providing an ideal basal plane for promoting and studying the HER.

The XRD of the pre-purchased MAX phase (Ti_3AlC_2) and delaminated Ti_3C_2 is compared in the Figure 3-1 d. After the etching and delamination steps (002), the peak shifted to 8.7° and also broadened in Ti_3C_2 , aligning with the higher interlayer spacing (d -parameters) and Ti_3C_2 production.

Before discussing the in-situ Raman spectroscopy, a vibrational spectroscopy of Ti_3C_2 is discussed. Figure 3-1 e, shows the Raman spectrum of synthesized Ti_3C_2 MXene in the $100\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ range. The resonance peak at 124 cm^{-1} is seen as the laser 785 nm was used. This resonance peak is related to the interbond transition at 1.6 eV (Sarycheva et Gogotsi, 2020b). The E_g / A_{1g} mode at 202 cm^{-1} , represents a group of in-plane and out-of-plane vibrations of Ti and C. The following E_g peaks in the 290 and 380 cm^{-1} are attributed to the in-plane vibration of the surface termination group bonded to the Titanium atoms. Lastly, the peaks between 560 to 730 cm^{-1} are fingerprints of carbon vibration (Adomaviciute-Grabusove *et al.*, 2024 ; Sarycheva et Gogotsi, 2020b). The A_{1g} peak at wavelength 720 cm^{-1} is mostly used to study the in-situ electrochemistry. This A_{1g} mode is related to the vibration of C in $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$, $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$.

The linear sweep voltammetry (LSV) curves (Figure 3-1 f) illustrate the electrocatalytic performance of Ti_3C_2 MXene compared to glassy carbon in acidic media. MXene significantly rises in current density at more negative potentials, indicating higher catalytic activity. The onset potential for HER is notably lower for MXene, suggesting it requires less overpotential to drive the reaction, thus reflecting its superior intrinsic catalytic efficiency. This improvement can be attributed to the favorable surface properties of MXene, including a high density of active sites, excellent electrical conductivity, and increased electrochemical surface area.

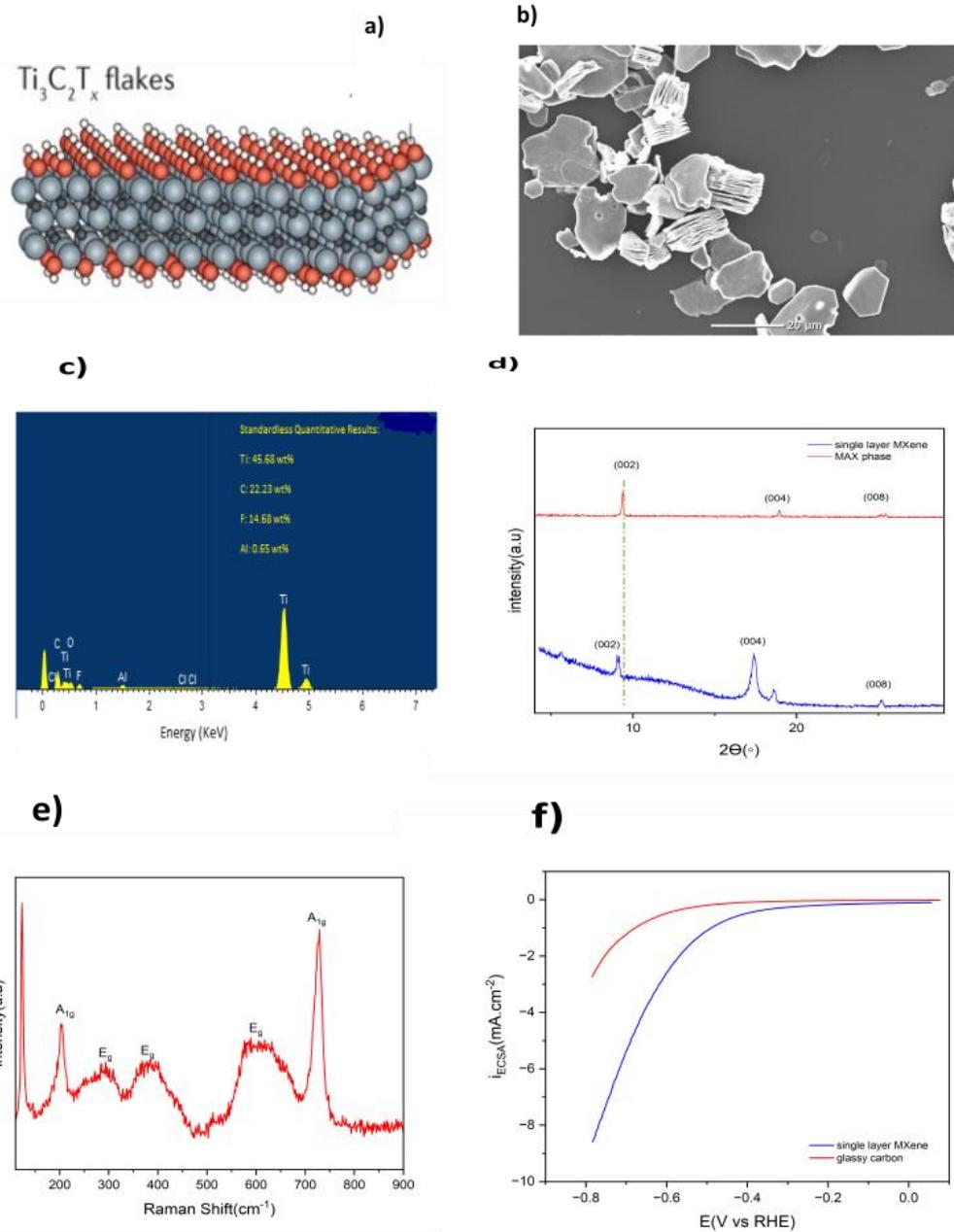


Figure 3-1 a) schematic illustration of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. b) SEM image of synthesized MXene. c) EDS result of the MXene. d) Diffractogram of the Ti_3AlC_2 MAX phase and delaminated single layer Ti_3C_2 . e) Raman spectrum of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ synthesized. f) Linear sweep voltammetry of a delaminated Ti_3C_2 film and glassy carbon.

In-situ Raman Spectro electrochemistry and HER electrocatalytic mechanism:

Figure 3-2 and Figure 3-4 a) altering the ratio of -O termination by showing the changing of vibration of C. b) current – potential curve recorded under catalytic HER condition as the results in a were acquired.

A) present a series of Raman spectra recorded at various applied potentials, alongside a Linear Sweep Voltammetry (LSV) curve corresponding to this experiment. The figure does not include all the recorded Raman spectra but highlights those obtained at -100, -300, -500, and -700 mV vs. Ag pseudo-reference. These selected spectra were utilized to observe structural changes in Ti_3C_2 MXene and to propose potential mechanisms for the Hydrogen Evolution Reaction as the applied potential was swept cathodically from 0 mV to -800 mV. The results indicate that the Ti (A_{1g}) mode at 200 cm^{-1} and the T_x (E_g) mode in the 300 to 650 cm^{-1} range remain unaffected by sweeping potential. This window of the wavelength consists of different small peaks that overlap and contribute to the formation of sharper and broader peaks. In our experiments, no apparent changes in the position are observed for this overlapping of small peaks. On the contrary, two

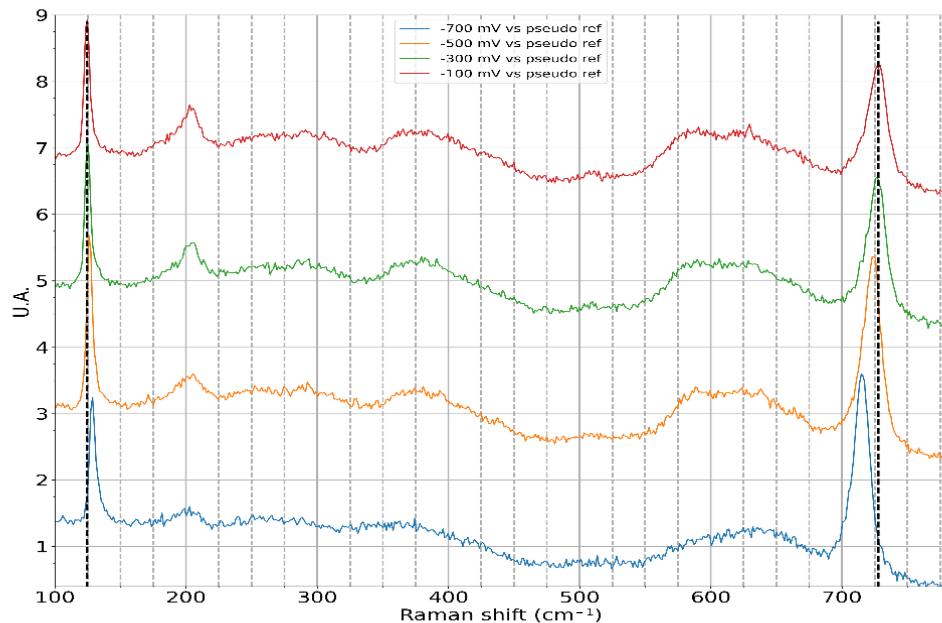


Figure 3-2 in-situ single Raman spectra recorded at -100, -300, -500 and -700 mV vs Ag pseudo ref.

sharp peaks attributed to the Ti (E_g) and C (A_{1g}), at 124 and 727 cm^{-1} respectively, exhibit shifting in the position of peaks.

This observation also suggests that the out-of-plane vibrations are more sensitive to the applied potential compared to the in-plane mode as evident from a clear shifting in the position of peak. These changes are attributed to the structural alternation in $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ resulting from modification in surface termination. According to the schematic structure of MXene shown in Figure 3-1 a, the Ti is bonded to the surface termination atoms and carbon in the lattice. Modification and altering the surface termination affect the vibration of Ti-T_x bonds subsequently impacting the Ti-C bond vibration. That's why shifting in the vibrational mode of Ti and C have been seen.

The Figure 3-3 A and B, demonstrate the position of the two peaks at 124 and 727 cm^{-1} wavelengths as a function of applied potential. As for the Ti- vibrational mode, a small move to the higher Raman shift is displayed. This vibrational mode is initially located at the 124 cm^{-1} wavelengths at the potential 0 mV Vs. Ag pseudo ref shifted to 130 cm^{-1} by sweeping to a more negative potential, -800 mv Vs. Ag pseudo ref. As for the A_{1g} (C) vibration, it moves to the lower Raman shift from 727 to 712 cm^{-1} at -800 mV Vs. Ag pseudo ref.

These shifts highlight the dynamic structural and surface termination influenced by HER. Identifying the exact surface termination at each potential is so complicated, as there is a series of different combinations between terminals and their interactions. However, several computational studies have demonstrated that the surface of MXene is not fully covered by -O, -OH, -F and -H and Ti layers are covered by a binary and/or ternary combination of these atoms in varying proportions (Berger *et al.*, 2023). To find the right and suitable models for HER mechanism on Ti_3C_2 , the stability and presence of each surface termination with different ratios were assessed by using the Pourbaix diagram and a computational study done by scientists. According to the Pourbaix diagram provided by Francesc Illa's (Ling Meng, ab Li-Kai Yan, *b Francesc Viñes *a and Francesc Illas a, s. d.) group, the acidic conditions in our experiment allow for the presence of four terminations (-O, -OH, -F, and -H) in varying ratios

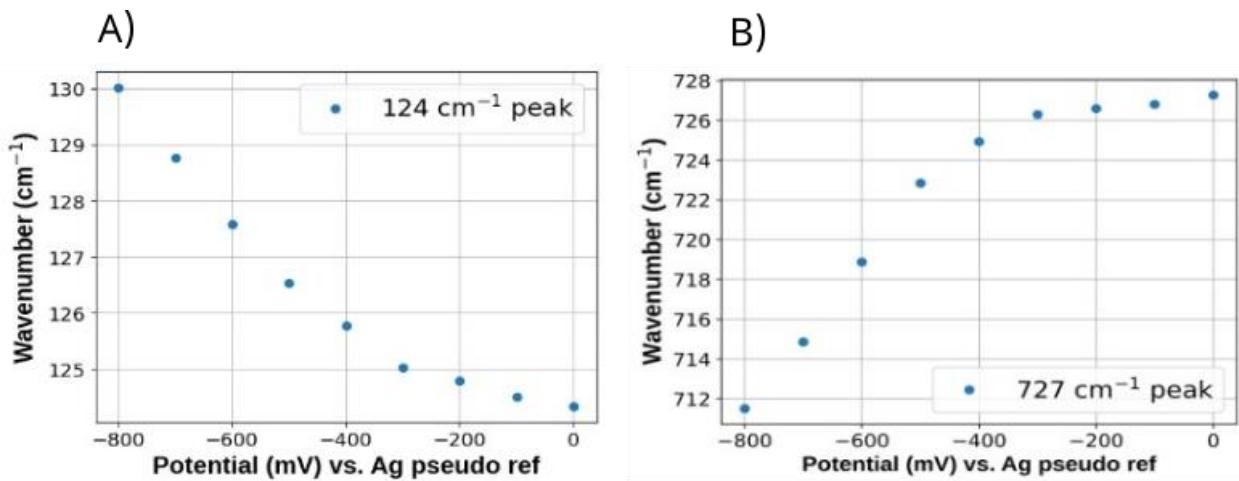


Figure 3-3 current – potential curve recorded while HER. b) position of Ti vibration at different applied potentials. d) position of C vibration in response to applied potential

However, the stability of these terminations is potential-dependent. Generally, -O-rich structures are stable above the equilibrium potential. As the applied potential becomes more negative, moving from -0.3 V to -0.8 V, the proportion of -O decreases while the ratio of -OH increases. The diagram also indicates that -F terminations appear in a narrow potential range near equilibrium, with a low percentage. Similarly, -H terminations emerge only at potentials more negative than -0.8 V. It should be noted that the focus of this research is on -O and -OH terminations. While -F terminations is present in the synthesized MXene structure, they are considered detrimental to HER activity as they do not actively participate in the catalytic process. Therefore, this study emphasizes the role of -O and -OH terminations in influencing HER performance.

Returning to our results, we determined the -O and -OH fraction in $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH}_{1-x}\text{O}_x)$ under HER conditions by using the vibrational position of two main peaks and the computational study done by the Komsa group (Berger *et al.*, 2023). In this series of experiments, the Ti vibrational peak at 124 cm^{-1} indicates an -O-rich termination at the initial potential. As the potential becomes increasingly negative, these -O terminations are progressively replaced by -OH groups. Similarly,

a vibrational mode associated with C atoms (at 727 cm^{-1}) reveals a comparable transition, with -O terminations initially accounting for approximately 60% of the surface terminations. This ratio

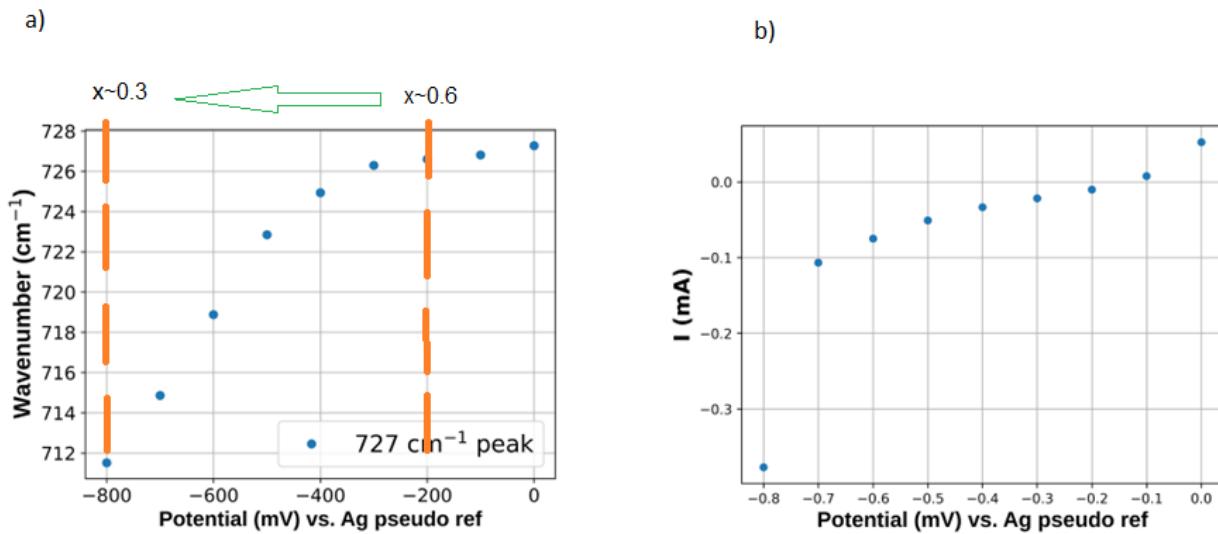


Figure 3-4 a) altering the ratio of -O termination by showing the changing of vibration of C. b) current – potential curve recorded under catalytic HER condition as the results in a were acquired.

decreases to around 30% by the end of the reaction, being supplanted by -OH terminations shown in Figure 3-4 a) altering the ratio of -O termination by showing the changing of vibration of C. b) current – potential curve recorded under catalytic HER condition as the results in a were acquired.

and Table 3-1. These data were completely aligned with the stability expectation from the Pourbaix diagram.

Table 3-1 modes for different ratios of O/OH surface terminations *in* $Ti_3C_2(OH_{1-x}O_x)_2$, and comparison to experimental values (Berger *et al.*, 2023)

| | 1.0 | 0.875 | 0.750 | 0.625 | 0.500 | 0.375 | 0.250 | 0.125 | 0.00 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Eg (Ti) | 108.4 | 112.5 | 116.8 | 121.6 | 125.7 | 129.3 | 132.9 | 135.7 | 138.1 |
| A1g (C) | 737.4 | 729.4 | 725.2 | 718.9 | 714.5 | 709.9 | 702.0 | 690.2 | 673.9 |

To conduct a precise and detailed study of entire MXene flake, Raman mappings under the 4 distinct applied potentials including 0, -200, -400 and -600 mV vs ref were performed by using *in-situ* Raman spectroelectrochemistry. Two series of data are presented in this section. The first series of data represents the mapping of absolute intensity at different specified potentials, specifically focusing on the A_{1g} (C) peak. This peak was selected for mapping study due to its clear shifting compared to another vibrational mode. The second series of mapping data depict the variation in the position of this peak as a function of the applied potential.

The Figure 3-5 Raman mapping data recorded by *in-situ* spectroelectrochemistry to show the intensity of C vibration at different potentials including 0, -200, -400 and -600 mV vs ref. presents the intensity distribution under HER conditions. The mapping diagram displays individual pixels, each corresponding to a specific location on the MXene flakes and substrate. Variations in pixel brightness are observed, with lighter pixels indicating higher intensity and darker pixels representing lower intensity of the A_{1g} (C) peak.

The results demonstrate that the absolute intensity of the out-of-plane vibrational Raman peaks generally varies as a function of the applied potential. However, this variation is not consistent across all pixels in the map. For pixels located in the central region of the mapping, particularly those in the top-middle area, a significant increase in intensity is evident, with values rising from an average of 34 to 97. Furthermore, for pixels in the top-middle region, the intensity gradually increases, reaching a maximum at -400 mV, before declining as the applied potential becomes more negative. For the remaining pixels, no significant changes in intensity were observed. This suggests that the Raman spectra of these low-intensity pixels may not be characteristic of MXène.

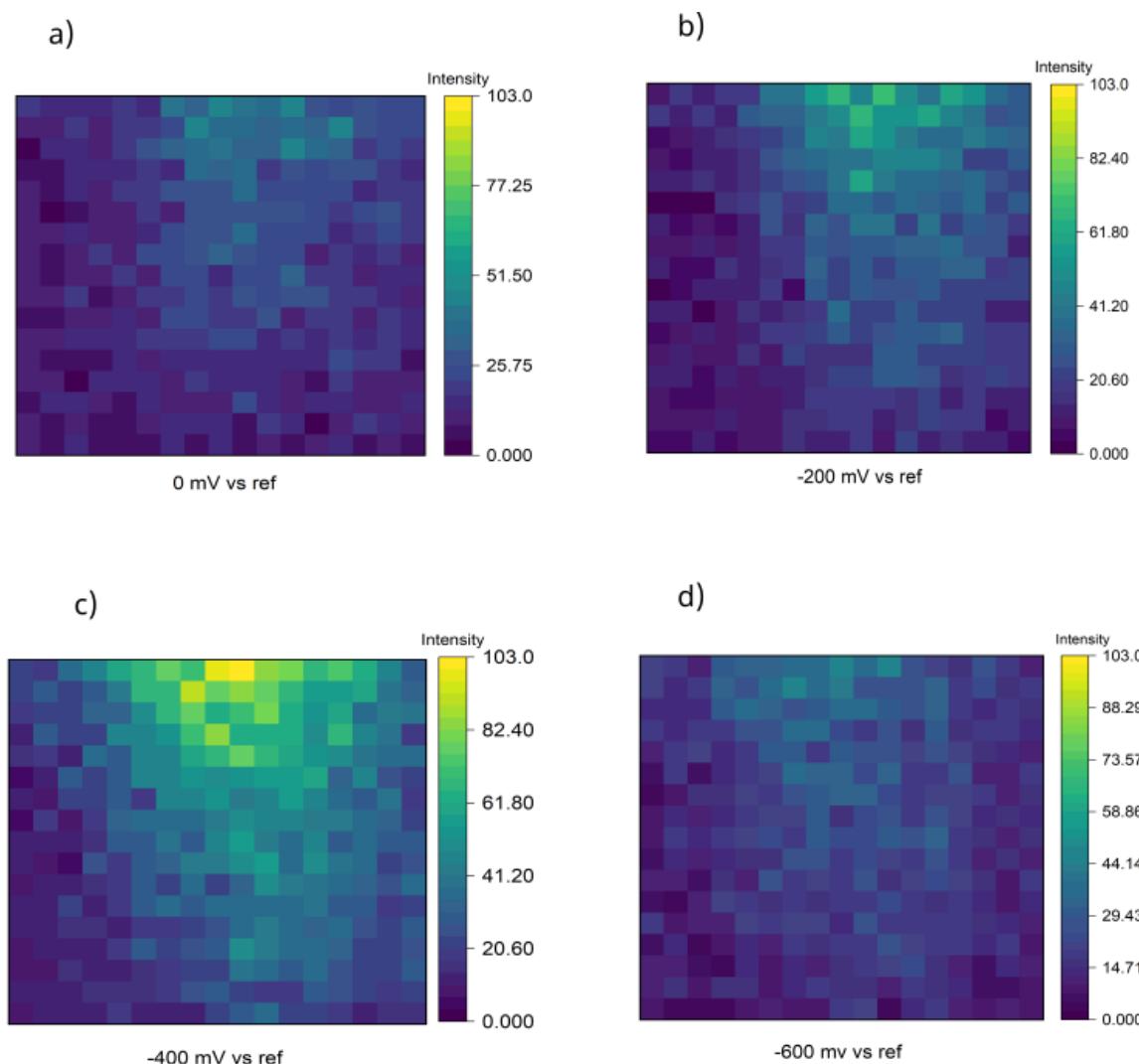


Figure 3-5 Raman mapping data recorded by in-situ spectroelectrochemistry to show the intensity of C vibration at different potentials including 0, -200, -400 and -600 mV vs ref.

The observed trend suggests that the chemical effects induced by HER. However, it is important to note that absolute intensity is not a reliable indication of vibrational mode change. External factors, such as laser power fluctuations, flake thickness, and surface conditions heavily influence the intensity variations. Consequently, intensity alone cannot be used to determine structural changes within the materials definitively. The position of peaks (Raman shift) is a more characteristic signal to gain fundamental insight into the mechanism of HER on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene, under an electrocatalytic reaction. The pixels which exhibit higher intensity and noticeable change under potential were selected for detailed investigation of peak position. According to the mapping graph of the position provided in the Figure 3-6 Raman mapping data recorded by in-situ spectroelectrochemistry to show the position of C vibration at different potentials including 0, -200, -400 and -600 mV vs ref., the position of A_{1g} (C) vibration shifts to the lower Raman as the applied potential becomes more negative.

At the initial state of the HER, 0 mV vs ref, the average position of this peak is 727 cm^{-1} . this position progressively decreased reaching 714 cm^{-1} at -600 mV vs ref. These mapping observations confirm the single Raman spectroscopy analysis which shows that by applying negative potential surface termination changed from -O to -OH. I have to mention that, the resolution of the micro-Raman instrument used in this study is approximately $1 \mu\text{m}$, which limits our ability to resolve fine details and differences between specific regions of the MXene flake. Consequently, the observed variations in intensity might not fully capture the true distribution of active sites across the flake.

Having established and studied the transition of surface layers and overall stability of different combinations in the surface by Pourbaix diagram, we turn to inspect the HER performance. The single Raman spectra and mapping Raman spectroscopy data clearly show a transition in surface chemistry while the HER reaction is taking place. Before the starting reaction, the Ti_3C_2 MXene has a rich -O termination (according to the Raman spectrum) which is less reactive toward HER and more stable in positive potential. By applying negative potential and starting the HER, the H^+

adsorb on the surface of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ and converts the termination to -OH this would confirm a shift in the position of A_{1g} (C) to the lower Raman shift. We hypothesize that this reaction corresponds to the Volmer step in the HER. So now by changing the surface termination, the possible mechanisms for HER are changed. Following this Volmer reaction, multiple steps can be taken for HER. In one possible reaction, a Heyrovsky one, a new proton adsorbs on -OH termination and produces H_2



However, in a Tafel mechanism 2H atoms from -OH surface termination generates to each other and produce H_2 , in the following proposed mechanism:



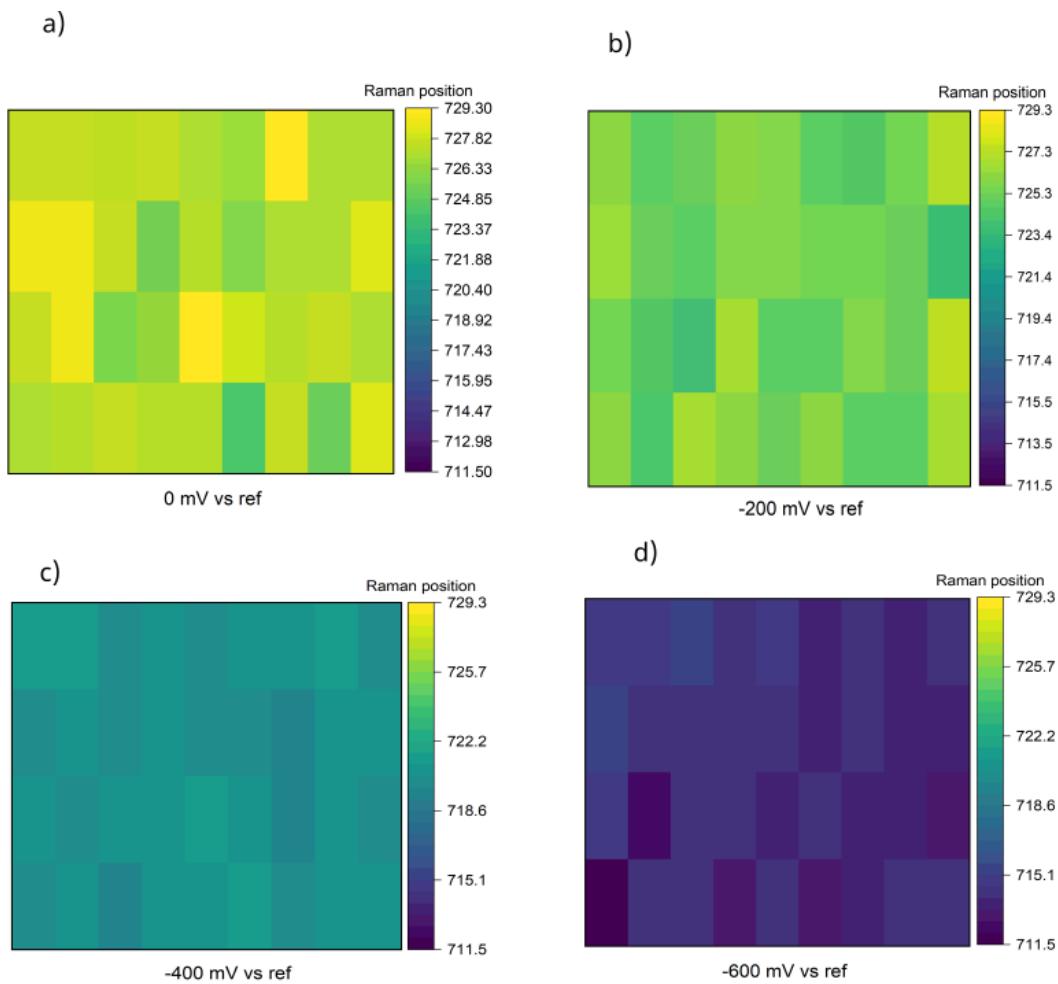


Figure 3-6 Raman mapping data recorded by in-situ spectroelectrochemistry to show the position of C vibration at different potentials including 0, -200, -400 and -600 mV vs ref.

3.4 Conclusion

This study demonstrates the dynamic structural and chemical changes occurring on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene surfaces during the hydrogen evolution reaction (HER). In-situ Raman spectroelectrochemistry revealed significant shifts in vibrational modes, specifically at 120 cm^{-1} and 720 cm^{-1} , which correspond to the changes in surface terminations under varying electrochemical potentials. These shifts indicate a transition from -O to -OH groups, driven by the applied potential. This transformation alters the chemical environment of the active sites, directly impacting the catalytic efficiency and reaction kinetics.

By linking these surface terminations to vibrational characteristics, the study emphasizes the critical role of MXene surface chemistry in enhancing HER performance. The findings provide a foundation for further optimizing MXene-based catalysts through precise control of surface terminations.

CHAPITRE 4
Activity of MXene Single Flakes *in situ* using SECCM

Maryam Alihosseini, Samaneh Salek, Joshua Byers*, Guillaume Goubert*

Département de Chimie, Université du Québec à Montréal
2101 Jeanne-Mance St, Montreal, Quebec H2X 2J6

goubert.guillaume@uqam.ca ; byers.joshua@uqam.ca

Contribution des auteurs:

Maryam Alihosseini

L'autrice principale a effectué toutes les manipulations expérimentales, excepté l'acquisition des résultats SECCM, incluant la synthèse de produit ainsi que les caractérisations, la recherche bibliographique et les traitements des résultats. Aussi, elle a contribué à la première version du manuscrit et a contribué à la version finale du manuscrit.

Samaneh Salek

La co-autrice a effectué les mesures SECCM et a participé à l'interprétation des résultats.

Joshua Byers

Le co-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.

Guillaume Goubert

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

ACS Electrochemistry, en soumission (2025).

Abstract:

MXène are 2D carbides of transition metals which are studied for their application in different fields, including electrocatalysis and energy storage. Ti_3C_2 is a MXene, which has shown activity for the hydrogen evolution reaction. We study the activity of Ti_3C_2 singles flakes, mixed single layer and multilayer, using SECCM and ex situ AFM. SECCM studies reveal difference of activity for different flakes. Our results show that multilayer flakes have a larger overpotential, possibly because of more difficult insertion of ions between layers compared to the reaction on the basal plane. We develop an *in situ* methods for evaluating electrochemical surface area using known redox chemistry of Ti_3C_2 . Contrary to AFM-derived surface area, it takes into account insertion between layers to properly understand the activity of multilayer flakes and provides a new method to compare different catalysts' activity, a critical step in the determination of electrocatalytic activity.

Résumé:

Les MXènes sont des carbures de métaux de transition bidimensionnels qui sont étudiés pour leurs applications dans différents domaines, notamment l'électrocatalyse et le stockage de l'énergie. Le Ti_3C_2 est un MXène qui a montré une activité pour la réaction d'évolution de l'hydrogène. Nous étudions l'activité des feuillets de Ti_3C_2 , mélange de couches uniques et de multicouches, en utilisant le SECCM et l'AFM ex situ. Les études SECCM révèlent des différences d'activité entre les différents feuillets. Nos résultats montrent que les feuillets multicouches ont un surpotentiel plus important, probablement en raison de l'insertion plus difficile des ions entre les couches par rapport à la réaction sur le plan basal. Nous développons une méthode *in situ* pour évaluer la surface électrochimique en utilisant la chimie redox connue du Ti_3C_2 . Contrairement à l'aire de surface dérivée de l'AFM, cette méthode prend en compte l'insertion entre les couches pour évaluer correctement l'activité des multicouches.

Keywords: Hydrogen, MXènes, electrocatalysts, SECCM, Nanoelectrochemistry, operando.

4.1 Introduction

New materials offer much needed solutions to the current global energy challenge and the requirement for sustainable development and a low carbon intensity economy. New materials are key to developing renewable fuels (green hydrogen) and to the electrification of the industry, using electricity to produce basic chemicals (hydrogen for heavy industry, small hydrocarbons from CO₂ reduction for chemistry) (Dr. Suman Gandi *et al.*, 2021 ; F. Nadeem, S. Hussain, P. Tiwari, *et al.*, 2018). These solutions will need to involve widely available and affordable elements to be appropriate at large scale.

MXenes are two-dimension (2D) transition metal carbides discovered in 2011(Naguib *et al.*, 2014). Their general formula is M_{n+1}X_nT_x where M is a transition metal, X is carbon and T is surface terminations (like -O, -OH, -F or -Cl), common examples include Ti₃C₂T_x, Mo₂CT_x and Nb₂CT_x. They are produced by selectively etching the A element from 3D MAX phases (M_{n+1}AX_n, A is usually Al). MXenes possess a unique combination of properties: high electrical conductivity, large interlayer spacing, rich surface chemistry and hydrophilicity (Chaudhari *et al.*, 2017). MXenes open structure provides numerous electrochemically active sites and allows rapid electron-transfer, resulting in high capacitance (Zhang *et al.*, 2021a). Their surface chemistry and the presence of surface groups (-O, -OH, -F, ...) on metal sites has a strong effect MXene electrochemical properties (Morales-Garcia *et al.*, 2020). This chemistry can be modified by the detailed synthetic methods or by post synthetic modification, contribute to their attractive catalytic performance (Pang *et al.*, 2019 ; Shekhirev *et al.*, 2022 ; Sun *et al.*, 2023).

The development of new energy materials goes hand in hand with the use of advanced *in situ* characterization methods, as an intimate knowledge of active sites and mass transfer is critical in this field of study (Lozeman *et al.*, 2020).

We use scanning electrochemical cell microscopy (SECCM), a versatile nanopipette-based technique that enables high-resolution electrochemical imaging of the electrode surface (Martín-Yerga *et al.*, 2023). It utilizes a droplet cell to investigate the electrochemical activity, the droplet cell is moved point by point over the surface, resulting in a map of electrochemical activity. SECCM

has been applied to various fields, including electrocatalysis and materials science (Daviddi *et al.*, 2022). The flexibility of SECCM in terms of substrate is a great advantage of the technique: it can be used to study any electroactive surface that can be prepared and maintained stable in the laboratory. It has been used to study 2D materials such as transition metal dichalcogenides (Hill et Hill, 2019; Takahashi *et al.*, 2020). and MXenes (Brunet Cabré *et al.*, 2023). To our knowledge, the only SECCM MXene report focused on capacitance and did not study the material for its catalytic activity.

We study single flakes of $Ti_3C_2T_x$, a typical MXene with known activity for the hydrogen evolution reaction (HER). SECCM and *ex situ* atomic force microscopy (AFM) of $Ti_3C_2T_x$ flakes deposited on HOPG give access to the electrocatalytic activity (for the HER) of individual flakes and are contrasted with the structure of the flake, in particular their thickness (monolayer and multilayer).

The accurate determination of surface area is an outstanding challenge for properly assessing the activity of nanocatalysts. It is probably the most difficult property to determine accurately, especially for new, non-platinum group metal catalysts.

The usual method for surface area determination in SECCM involves using scanning electron microscopy (SEM) to see evaporation residues left on the surface after the experiment, alternatively, the opening of the pipet is used to calculate the area without using the measurements. The residue method have several drawbacks, including the effects of dewetting and drying dynamics after the experiment, the residues left do not necessarily represent the surface that was probed during the measurement. This is particularly important in this study where the 2D flakes are hydrophilic and the substrate is hydrophobic. Using the pipet opening is simple but does not take into account small flakes that would not cover the full pipet or differentiate between perfectly flat flakes and more disordered parts of the sample. There is no alternative to a real *in situ* measurement of area, performed at each SECCM pixel during the measurement.

In this report, we use the charge associated with the characteristic surface redox chemistry of delaminated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ from SECCM to evaluate the catalyst area probed under the SECCM droplet cell. Ti_3C_2 pseudocapacitive response includes a gradual change of the oxidation number of Ti over a large potential window (Lukatskaya *et al.*, 2015) as well as a clearly defined redox response when delaminated Ti_3C_2 is used (Jiang *et al.*, 2023). In that case, two cathodic waves are visible at -0.1V and -0.3V vs. Ag/AgCl (Jiang *et al.*, 2023; Prenger *et al.*, 2022; Tang *et al.*, 2020). These redox events are usually assigned to a $\text{Ti-O} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti-OH}$ reaction. The less negative wave is associated with more oxidized MXenes (less -F present on the surface) while the more negative wave is associated with less oxidized MXene and possibly with the intercalation of larger anions (Tang *et al.*, 2019; Vadthya *et al.*, 2024; Zhao *et al.*, 2019). These assignments are tentative in the literature and we are not aware of specific experiments allowing the assignment of waves to different configurations of the material or different sites in delaminated Ti_3C_2 . Both waves are present in measurements using macroscopic electrodes (Tang *et al.*, 2019 ; Vadthya *et al.*, 2024 ; Zhao *et al.*, 2019b).

We observe two different types of response in the oxidation signal of flakes (at -0.3 V and -0.1 V vs Ag/AgCl), in agreement with the macroscopic response of delaminated Ti_3C_2 . We relate the charge passed in the clearly defined redox response to the number of Ti sites at the surface as the charge transfer is assigned to a $\text{Ti-O} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti-OH}$ reaction.

The redox charge measured in SECCM is combined with *ex situ* AFM measurements to perform the calibration between values of charge in nC and surface area in μm^2 and relate the electrochemical charge passed to the real surface area of flakes. Moreover, the AFM measurements provide detailed information on the geometry and morphology of the flakes (thickness, disorder). Using AFM as an external validation is also important because we expect the Ti-F sites on the surface to be silent in our SECCM measurements.

4.2 Experimental

4.2.1 Chemicals

All chemicals were used as received without further purification. The Ti_3AlC_2 powder (MAX phase) was provided by Carbon Ukraine company. The size of the MAX phase precursors is 200 μm . The concentrated Hydrofluoric acid (49-51 %HF) was bought from VWR Chemical. The Hydrochloric acid used in this study was from Fisherbrand with a (36.5%) weight percentage. LiCl powder was purchased from Sigma Aldrich. The concentrated sulphuric acid solution (95-98%) was from Fisherbrand. HClO_4 was from Merck chemicals with a concentration of 70-72%.

4.2.2 Etching step and removing Al atoms from MAX phase

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ flakes were synthesis by the method that has already been reported (Shekhirev et al., 2022). First, a mixture of acids with a specified volumetric ratio was prepared in the etching process. This mixture contains concentrated HF (49%wt), HCl (36.5%wt), and nano-pure water with a volumetric ratio of 1:6:3. In the following, 1 gr of MAX phase was gradually added to this etchant solution at different times. The MAX phase was etched by an acidic solution for 24h at 35 °C at a speed of 500 rpm. After completing the etching process, MXene was thoroughly rinsed with nano-pure water through repeated centrifugation cycles until a neutral pH was achieved.

4.2.3 Soft Delamination Step

Intercalation was achieved using Li^+ ions in a solution prepared with 2 g of LiCl dissolved in 50 mL of nano-pure water. MXene was introduced into this intercalation solution and stirred at 500 rpm for 18 hours at 35 °C. After the designated time, the solution was allowed to settle undisturbed for 30 minutes, causing the multilayer MXene to precipitate at the bottom of the vial. The transparent supernatant was carefully removed using a pipette, and the vial was refilled with water to initiate the delamination of MXene. This cycle was repeated several times, during which the solution gradually turned black. The process was continued until a fully dark solution was obtained.

4.2.4 Characterization of MXene and Instrumental

X-ray diffraction (XRD) analysis was performed by Bruker X-ray diffractometer, D8 Advance equipped with a copper (Cu) source at $2\theta = 5\text{--}80^\circ$ with a step of 0.02° . The optical characterizations were done using SEM and AFM. Bruker AFM took AFM images with Multimode 8 and the instrument is in tapping mode. The SEM images were from JEOL JSM7600F.

- Pipet preparation for SECCM

Quartz capillaries ($0.8 \text{ ID} \times 1.00 \text{ OD}$, VitroCom) were used to fabricate pipets using a laser puller (P-2000, Sutter Instrument). A single-step program (HEAT 700, FIL 4, VEL 55, DEL 130, PUL 55) was employed to produce pipets with a tip diameter of $1.8 \mu\text{m}$. To enhance hydrophobicity and confine the aqueous droplet to the tip, the outer sidewall of the pipette was silanized with dimethyldichlorosilane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$, 99.5%).

- Scanning Electrochemical Cell Microscopy (SECCM)

The local electrocatalytic activity of the as-prepared HOPG-supported MXene flakes substrate was evaluated using Scanning Electrochemical Cell Microscopy (SECCM). A pipette probe with an outer diameter of $1.8 \mu\text{m}$ backfilled with an electrolyte solution of 100 mM HClO_4 and 50 mM KCl , was used for the measurements. The pipette contained a chloridized silver wire serving as a quasi-reference counter electrode (QRCE), prepared by anodizing a silver wire in saturated aqueous KCl.

The pipet was positioned and controlled using a HEKA ElProScan scanning electrochemical microscope, which was also employed for local electrochemical measurements and data collection. In voltammetric hopping mode, linear sweep voltammograms (LSVs) were obtained for the hydrogen evolution reaction (HER) at each landing site across the heterogeneous electrode surface. The total scanned area was $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$, with a spacing of $7 \mu\text{m}$ between approach sites, resulting in 169 data points. Only the part of the scan area where drying residues could be found in AFM is analyzed in this manuscript.

4.2.5 Electrochemical Characterization

The electrochemical analysis of the bulk was tested by VMP3 potentiostat with a 3-electrode rotating cell in a 0.5M H₂SO₄ electrolyte. The counter electrode was a graphite and the reference electrode was Ag/AgCl (3M). The surface of the electrode is completely covered by the examined material. To prepare working electrodes, 1mg of Ti₃C₂ powder (single layer and multilayer) was dispersed in 40 μL of Ethanol. Then after, 40 μL of suspension was drop cast on the surface of GC and then dried in the vacuum oven without applying any temperature

4.3 Results

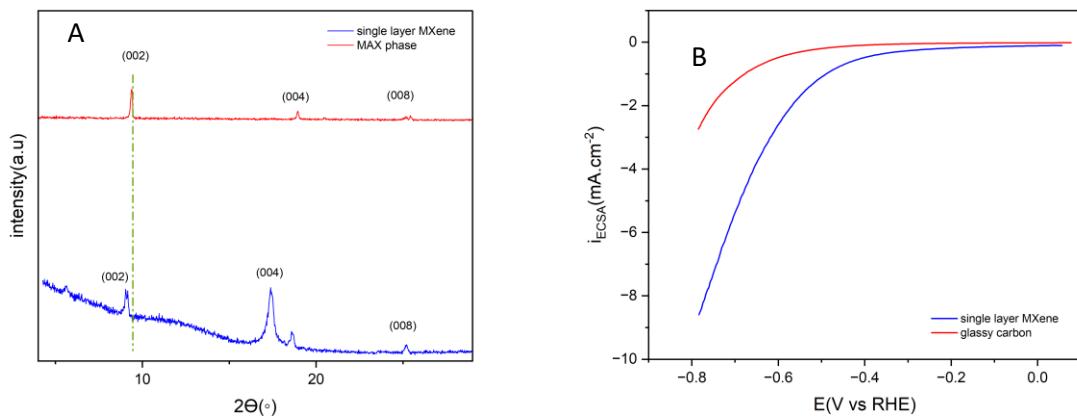


Figure 4-1 (A) Diffractogram of the Ti₃AlC₂ MAX phase and delaminated single layer Ti₃C₂ showing the expected peak for both materials and the increase in interlayer distance upon delamination. (B) Linear sweep voltammetry of a delaminated Ti₃C₂ film and glassy carbon. The overpotential (at -5 mA/cm²) is -690 mV vs Ag/AgCl.

Figure 4-1 shows the bulk characterization and response of delaminated Ti₃C₂ flakes. The diffractogram on Figure 4-1 demonstrate the increased interlayer distance after delamination in MXene from the downshift of the (002) reflection after delamination. The LSV on Figure 4-1 B shows the activity of the bulk delaminated Ti₃C₂ film for the HER compared with glassy carbon. Ti₃C₂ shows some activity for the reaction, albeit lower than state of the art catalysts like Pt. The bulk response does not allow us to investigate variations between different flake geometries and structures which would help us understand mechanisms and design better catalysts.

For this purpose, we performed SECCM measurements on delaminated Ti_3C_2 single flakes. To prepare the sample for SECCM analysis 600 μL of a single-layer solution (delaminated solution) was spine-coated on the surface of the HOPG electrode. The surface of HOPG becomes fresh each time before the deposition of active materials by using tape. The spin coating was done at a speed of 3000 rpm.

A suspension of delaminated Ti_3C_2 layers was used to cover the surface of highly organized pyrolytic graphite (HOPG) with a relatively low coverage to allow the characterization of isolated flakes (Figure 4-2 and Figure 4-4). Even though the MXene sample was carefully delaminated, some multilayer flakes are present. Figure 4-2A shows the SECCM current map at -0.6 V vs. Ag/AgCl, it shows that most pixels are silent. It can be seen on Figure 4-2 B and C that most pixels landed on bare HOPG, which is highly inactive. We count 17 pixels with measurable current (more than 0.1 nA at -0.6 V). The full current curve for two pixels are shown as an example on Figure 4-3. The pixels are referenced by their index, with (0,0) being the bottom left corner of the map on Figure 4-2B.

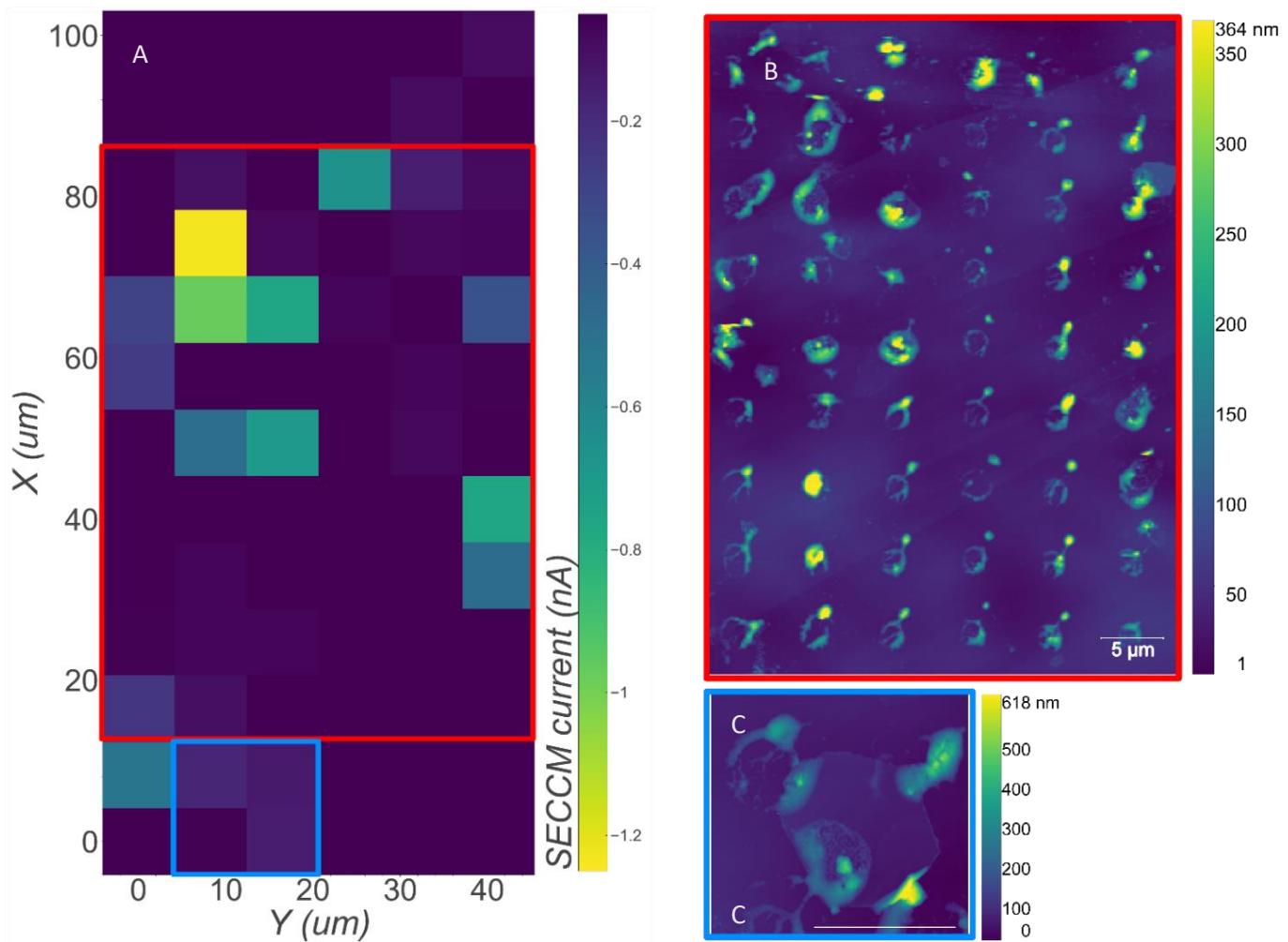


Figure 4-2 SECCM map of Ti_3C_2 single and multi layer flakes deposited on a HOPG substrate. The map shows the raw current in nA at each spot on the surface at an applied potential of -0.6 V vs Ag/AgCl. (B) AFM image of the substrate at the SECCM experiment position in the red rectangle in A (C) AFM image of the substrate at the SECCM experiment position in the blue square

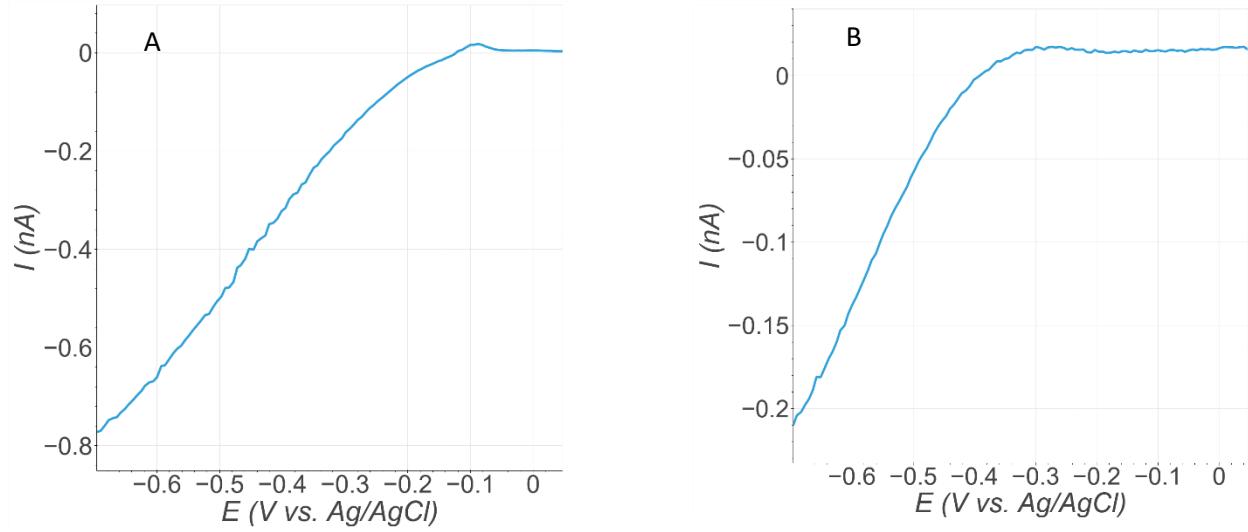


Figure 4-3 Current LSV curves for pixels (A) (10,4) and (B) (1,2) in the SECCM map of Figure 4-2

Ex situ AFM measurements are used to measure the area of Ti_3C_2 flake under the droplet in the SECCM measurements (Figure 4-2 and Figure 4-4). We used the position of the droplets on bare HPOG to determine the center of the pipets at each measurement, interpolating between empty measurements for the position atop flakes. The position and diameter are shown with a green disk on Figure 4-4B. We used the apparent diameter on bare HOPG to evaluate the area covered by the flake. The nominal diameter of the pipet is $2 \mu\text{m}$, we find that a $3 \mu\text{m}$ diameter represents best the area covered by droplet residue in the AFM measurements. The area of Ti_3C_2 probe during SECCM is evaluated by measuring the fraction of the droplet (green disk on Figure 4-4B) that intersect the Ti_3C_2 flake in the AFM measurement. This measurement was performed for all pixels in Figure 4-2, not only the ones highlighted in Figure 4-4. The experimental surface area is presented in Table 4-1 for all the pixels containing a Ti_3C_2 flake, excepting

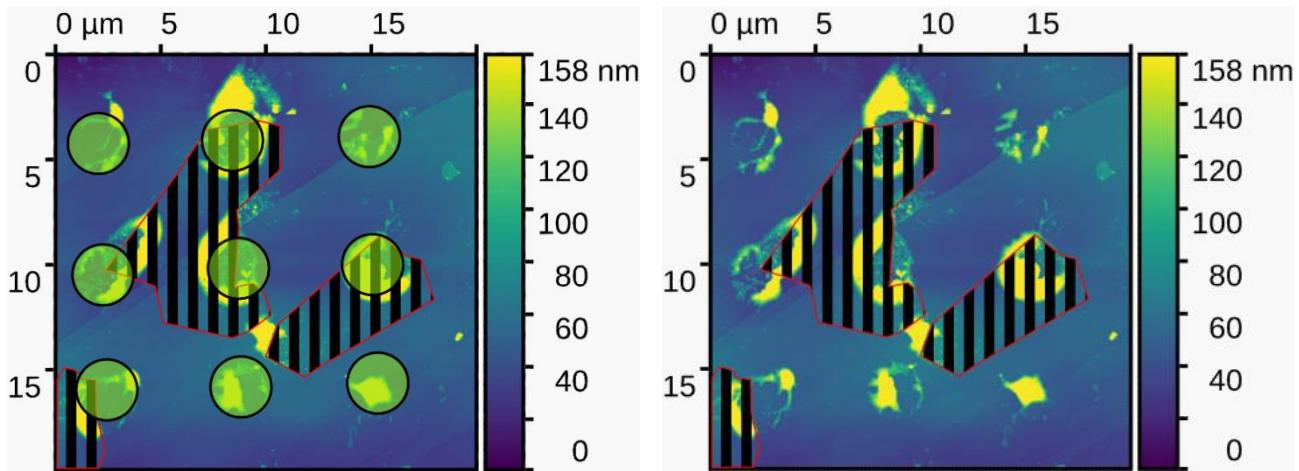


Figure 4-4 The position of flakes is highlighted in an example area containing several flakes, top left part of the area on Figure 4-2. The area outlined in red shows where the single flakes are present and the green dot shows the area that was covered by the pipet during the SECCM measurement.

pixels (1,0) and (2,0) which were not imaged by AFM. This experimental area is a geometric area, we observe that the flakes are very flat but the AFM measurement cannot account for possible permeation of the droplet inside the flakes during the SECCM experiment, through cracks or between layers.

Towards the positive end of the LSV measurements, we observe an electrochemical wave, this redox response on the Ti₃C₂ flakes is presented on Figure 4-5. We use a non linear fit to calculate the charge under this wave. The charge is calculated using a Gaussian fit of the faradaic wave over an exponential background (Figure 4-5). The center position of the wave for all the SECCM measurements is presented on Figure 4-6. Since this redox process is not necessarily electrochemically reversible (fast) and because we do not observe the reverse (reduction) wave in the LSV, this potential is not the apparent potential for the associated faradaic reaction. Most flakes present a response peaking around -0.1 V vs. Ag/AgCl with a small number peaking around -0.3 V, no flake presents both events. The integrated charge under the waves is indicated in Table 4-1.

Table 4-1 AFM area of all active pixels using both measurement methods by AFM () and charge passed (nC) at each pixel presenting showing an electrocatalytic response above the background (0.1 nA). The charge is extracted from the fit shown on

| Pixel coordinates (i,j) <i>from Error! Reference source not found.</i> A, (0,0) at bottom left | Area intersection with pipet by AFM (μm^2) | Charge under redox wave (nC) | Center position of redox wave (V) |
|---|---|------------------------------|-----------------------------------|
| (0,2) | 0.2 | 0.0080 | -0.26 |
| (1,0) | - | 0.012 | -0.086 |
| (1,1) | 0.4 | 0.0076 | -0.35 |
| (1,2) | 0.7 | 0.0074 | -0.32 |
| (2,0) | - | 0.011 | -0.063 |
| (4,5) | 2.4 | 0.0019 | -0.12 |
| (5,5) | 2.7 | 0.017 | -0.092 |
| (6,1) | 5.3 | 0.0030 | -0.10 |
| (6,2) | 1.8 | 0.0080 | -0.095 |
| (7,0) | 1 | 0.00061 | -0.13 |
| (8,0) | 1.6 | 0.0035 | -0.097 |
| (8,1) | 5.3 | 0.015 | -0.093 |
| (8,2) | 5.3 | 0.013 | -0.093 |
| (8,5) | 0.2 | 0.018 | -0.064 |
| (9,1) | 5.3 | 0.027 | -0.089 |

| | | | |
|--------|------------|---------------|---------------|
| (10,3) | 3.6 | 0.011 | -0.093 |
| (10,4) | 0.6 | 0.0018 | -0.097 |

We note that the center potential of the oxidation wave is consistent for several measurements on the same flake, for instance (0,2), (1,1) and (1,2) all present a potential close to -0.3 V while (1,0) and (2,0) are on different flakes and have a less negative potential.

The *in situ* measurement of charge offers an alternative for the evaluation of electrochemically active surface area, for the proper quantification of local catalytic activity on flakes. Both methods have their advantages, combining them will help us better assess the performance of the catalyst at the single flake level.

The intrinsic activity of the catalyst is measured using the current density (mA/cm^2), it is an important quantity to properly compare different catalysts (Voiry et al., 2018). It will also allow us to compare different flakes inside our sample.

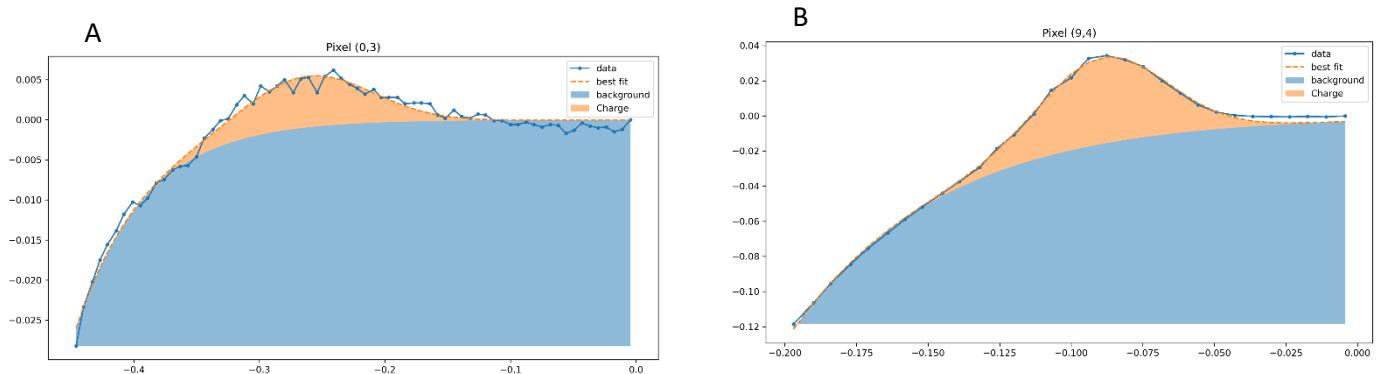


Figure 4-5 (A) LSV in SECCM showing the two redox responses, at -0.1 V vs Ag/AgCl for pixel (0,3) and at -0.3 V for pixel (9,4) along with the fit used to measure the charge passed at each SECCM measurement.

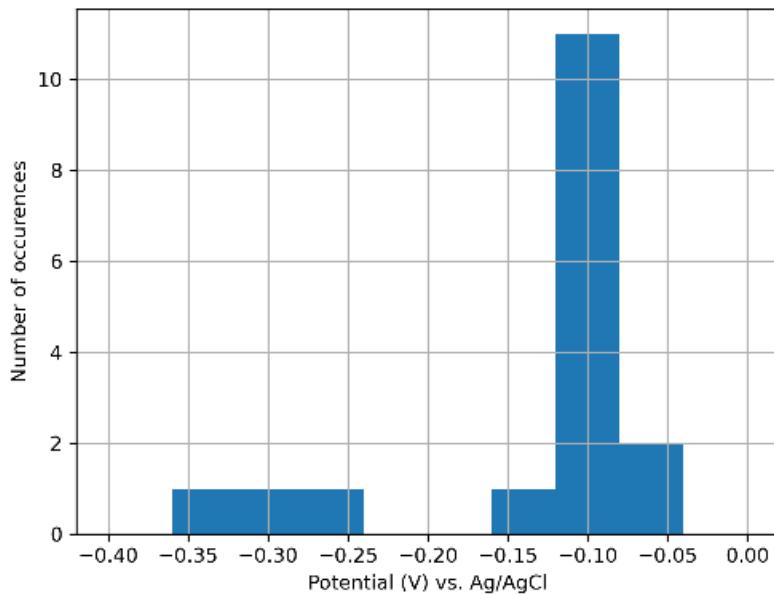


Figure 4-6 The distribution of center potential for all the pixel showing an electrocatalytic response

Using the area evaluated by AFM in Table 4-1, we calculate the overpotential (at $-5\text{mA}/\text{cm}^2$) to visualize the results, the overpotential in most measurement sits between -0.25 V and -0.4 V vs. Ag/AgCl (Figure 4-7A).

Using the charge passed in the oxidation wave, we can calculate the surface area in a second independent manner: assuming the reaction responsible for charge transfer is $\text{Ti-O} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti-OH}$, (one electron per surface Ti atom) and using the in plane lattice constant of Ti_3C_2 , $a=3.07$ angstroms with 1 Ti atom in the top layer in a cell (at the surface), with an hexagonal lattice ($\text{P}6_3/\text{mmc}$ space group) (Hultman, Lars, Heon, Min, Niu, Junjie, 2011 ; Kurtoglu *et al.*, 2012). The number of surface titanium atoms per μm^2 is then:

$$d_{\text{Ti}} = 1/a^2 = 1.06 \times 10^7 \mu\text{m}^{-2}$$

The charge of 1 electron is $q = 1.602176634 \times 10^{-10}$ nC, a 1 electron reaction happening on surface titanium atoms would then transfer a charge per surface unit of:

$$C_{Ti} = d_{Ti} * q = 1.70 \times 10^{-3} \text{ nC}/\mu\text{m}^2$$

Or said in reverse, the surface of Ti_3C_2 producing a charge of 1 nC is:

$$M = 1/C_T = 588 \mu\text{m}^2/\text{nC}$$

Using this value $M=588 \mu\text{m}^2/\text{nC}$ for the charge passing during the $1 e^-$ reaction at surface Ti sites as a calibration between charge and surface area of Ti_3C_2 , we can divide I_{SECCM} the current in the SECCM measurement (Figure 4-2 in nA) by the charge passed q_{redox} (Table 4-1, in nC) to obtain current values in nA/nC and then use the value of M to transform current per unit of charge into current per unit of area (current density, $1 \text{ nA}/\mu\text{m}^2 = 100 \text{ mA}/\text{cm}^2$):

$$J_{charge} = I_{SECCM}/(q_{redox} \cdot M) [\text{nA}/\mu\text{m}^2] = 100 \times I_{SECCM}/(q_{redox} \cdot M) [\text{mA}/\text{cm}^2]$$

The resulting overpotential map (at $-5 \text{ mA}/\text{cm}^2$) is shown on Figure 4-7B. As in the case of AFM-normalized overpotential, we see differences between flakes but the overpotential using the current density from AFM images is lower (higher activity) than the one found using charge measurement with theoretical calibration.

We performed a fitting routine to find which *ad hoc* calibration factor would bring the AFM and redox charge overpotentials in best agreement: taking the second column (AFM area) and third column (redox charge) in Table 4-1 as two vectors, A_{AFM} and C_{redox} and minimizing $|A_{AFM}| - M_{fit}|C_{redox}|$, where $| |$ represents the norm of the vectors, we find that $M_{fit} = 200 \mu\text{m}^2/\text{nC}$ gives the best *ad hoc* fit. This is a bit less than half the result found using the theoretical density of surface Ti atoms.

This could be caused either by our assumptions concerning the electrochemical reaction responsible for the redox wave or because of errors in our measurements of the area using AFM.

We note that a number of Ti surface sites are expected to contain a Ti-F termination, which should be inactive for protonation, however, this would result in an overestimation of the area necessary to transfer 1 nC, so a higher value of M compared to the theory, but we observe the reverse.

Despite these differences in the overall scale of the overpotential, we can observe differences between current density values based on AFM area and redox charge on Figure 4-7 that can be related to structure. In particular, multilayer measurements (pixels (0,2), (1,1), (1,2) and (8,5)) are less active. All of them are the least active spots when using the redox charge to measure area. Using AFM, (8,5) is very active and the other ones inactive. The discrepancy could be caused by the position of the pipet on the edge of the multilayer, which makes the measurement by AFM uncertain. Additionally, the *in situ* measurement will account for insertion of ions between layers, which cannot be seen using AFM.

The measurements on monolayer flakes are relatively similar within the maps, outside of a different scale due the normalization method.

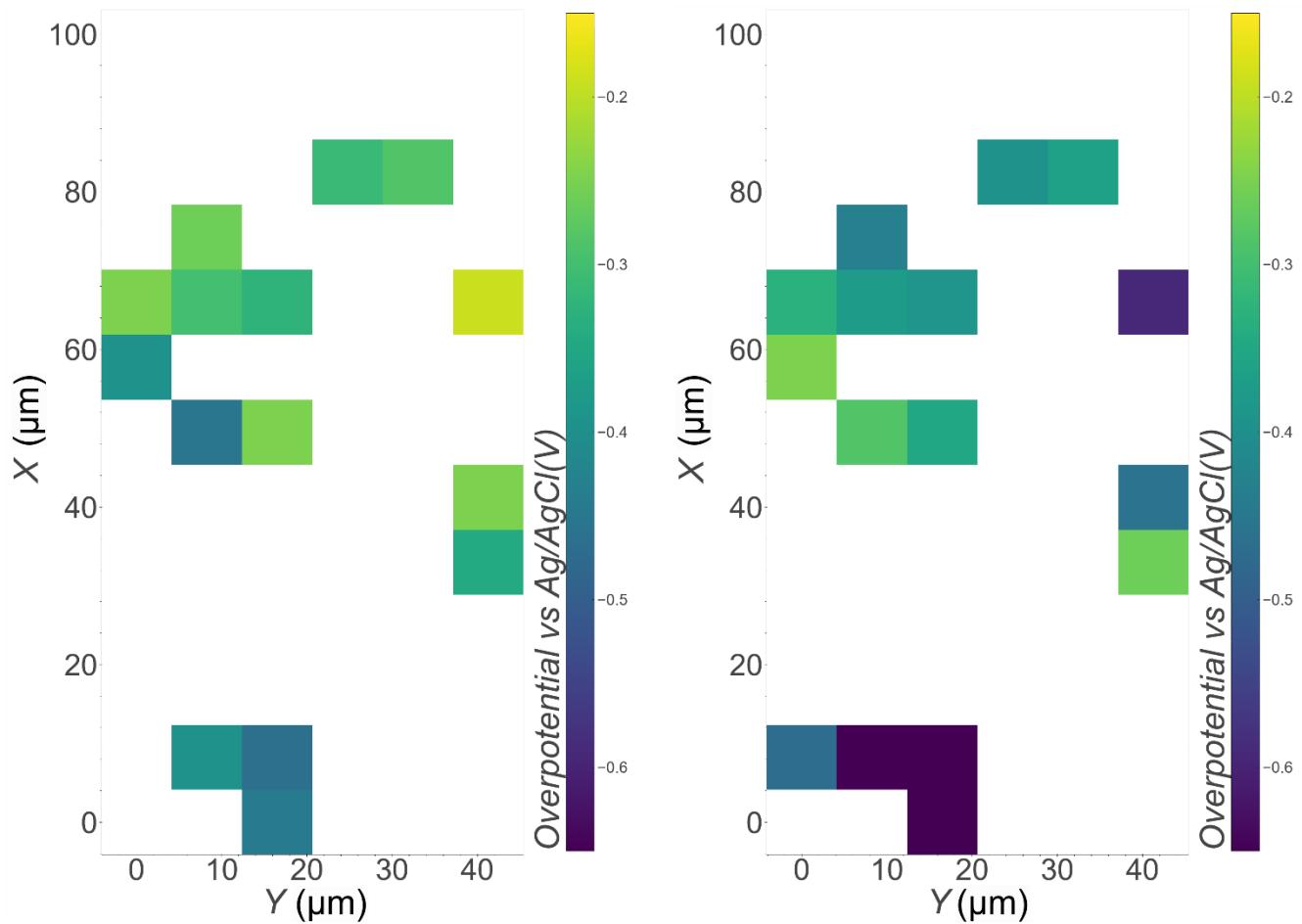


Figure 4-7 Overpotential at $-5\text{mA}/\text{cm}^2$ using the 2 area measurement methods for all the Ti_3C_2 flakes (A) Using AFM and the pipet diameter to measure the surface area of Ti_3C_2 probed at each point (B) Using the theoretical concentration of Ti atoms per μm^2 to calculate the surface from the experimental redox charge, assuming each Ti contribute 1 electron (theoretical $\text{nC}/\mu\text{m}^2$ calibration).

4.4 Discussion/Conclusion

Combining *ex situ* AFM and *in situ* electrochemical information is particularly well suited to the study of 2D materials and the determination of their properties. SECCM results show that the activity of single flakes can be determined *in situ* and correlated with their structure when comparing single- and multilayers. Our study of MXenes single flakes demonstrates that advanced *in situ* studies are critical to develop a new generation 2D materials for electrochemical energy applications.

Our single flake measurements demonstrate that two oxidation waves are observed separately on different flakes. This is the first demonstration, to our knowledge, of spatial separations of the two redox events that are already known from the literature on Ti_3C_2 capacitance.

We compare two different ways to evaluate active surface area, *ex situ* with AFM and *in situ* using an oxidation signal at potentials positive of the catalysis. The *in situ* method is sensitive to insertion between layers and can better analyze the effect of multilayers. Future work will focus on perfecting the quantitative analysis of electrochemical surface area of 2D single layers.

Multilayer flakes presented a lower activity, which could be caused by resistance to ion diffusion in thin interlayer space. The study of multilayers with different interlayer distance is an interesting avenue to produce more active catalysts.

APPENDICE A
Activity of MXene Single Flakes *in situ* using SECCM

Supplementary Information : Activity of MXene Single Flakes *in situ* using SECCM

Maryam Alihosseini, Samaneh Salek Esfahani, Joshua Byers*, Guillaume Goubert*

Département de Chimie, Université du Québec à Montréal

2101 Jeanne-Mance St, Montreal, Quebec H2X 2J6

goubert.guillaume@uqam.ca ; byers.joshua@uqam.ca

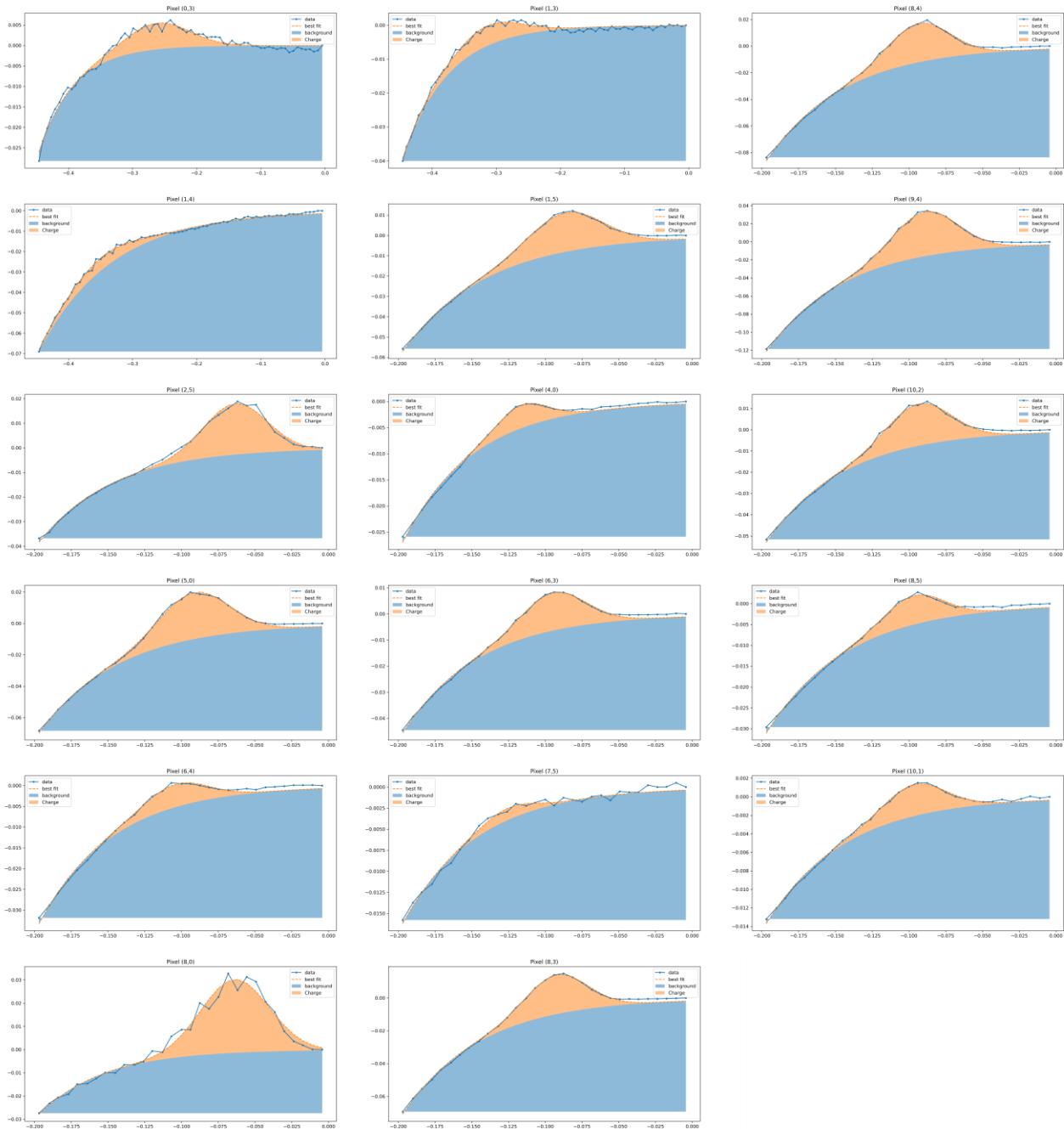


Figure 4-8 LSV in SECCM showing the redox response, around -0.1 V vs Ag/AgCl and around -0.3 V for pixel presenting catalytic activity in the SECCM experiment along with the fit used to measure the charge passed at each SECCM measurement. The charge in the orange area is used to calculate the charge in Table 4-1 of the main manuscript.

CONCLUSION

Cette thèse a exploré le potentiel catalytique des MXènes Ti_3C_2 dans la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER), en mettant l'accent sur leurs propriétés structurales uniques, leurs terminaisons de surface et leur comportement électrochimique. L'étude a utilisé des techniques de caractérisation avancées telles que la spectro-électrochimie Raman *in situ* et la microscopie électrochimique à cellule balayante (SECCM) pour analyser de manière approfondie les interactions dynamiques à la surface du catalyseur. Ces méthodes ont permis une meilleure compréhension de l'influence des modifications structurelles et chimiques sur la performance des MXènes en tant qu'électrocatalyseurs.

Les résultats ont montré que l'ingénierie des terminaisons de surface joue un rôle crucial dans l'efficacité catalytique des MXènes Ti_3C_2 . En modifiant les groupes terminaux de surface, par exemple en remplaçant les terminaisons -F par -OH ou -O, l'efficacité catalytique a été significativement améliorée. Ces résultats mettent en évidence la capacité des surfaces des MXènes à être ajustées pour optimiser les mécanismes d'adsorption et de désorption de l'hydrogène. Ces modifications, en plus d'améliorer les performances catalytiques, ouvrent également la voie à l'optimisation d'autres matériaux à base de MXènes pour des applications énergétiques.

Les mesures électrochimiques effectuées à l'aide de la SECCM ont démontré que les flocons de MXènes Ti_3C_2 monocouches présentent des performances catalytiques supérieures à celles des structures multicouches. La SECCM a permis une mesure précise de la surface électrochimiquement active, garantissant des comparaisons fiables entre différentes configurations de matériaux. Ces résultats soulignent l'importance de maintenir une structure monocouche pour maximiser l'efficacité des MXènes Ti_3C_2 dans la HER.

L'utilisation de la spectro-électrochimie Raman *in situ* a apporté une dimension inestimable à cette recherche. Cette technique a permis d'observer en temps réel les changements induits par

le potentiel dans les modes vibrationnels, fournissant des preuves des modifications des terminaisons de surface pendant la HER. Ces observations ont confirmé que le processus catalytique implique des ajustements structurels dynamiques au niveau atomique, essentiels pour optimiser les performances. Ces résultats mettent en lumière l'importance des techniques spectroscopiques en temps réel pour approfondir notre compréhension des mécanismes électrocatalytiques.

Les implications de ces résultats sont significatives pour le domaine des énergies durables. Les MXènes Ti_3C_2 se présentent comme une alternative viable et rentable aux catalyseurs à base de métaux nobles, offrant évolutivité et efficacité pour la production d'hydrogène vert. Cette étude renforce non seulement le potentiel des MXènes dans la HER, mais ouvre également la voie à des explorations futures de systèmes hybrides combinant des MXènes avec d'autres matériaux catalytiques pour créer des effets synergiques. En outre, il sera essentiel de relever des défis tels que la stabilité à long terme et la mise à l'échelle des méthodes de synthèse pour des applications industrielles.

Dans le futur, il sera nécessaire de résoudre certaines des difficultés rencontrées lors de cette étude. Par exemple, travailler avec la spectroscopie Raman *in situ* a présenté des défis, notamment en matière de mise au point précise sur les flocons, ce qui a limité la résolution et la précision des données obtenues. Pour surmonter cela, des techniques comme la spectroscopie Raman amplifiée par pointe (TERS) pourraient être utilisées pour fournir une meilleure mise au point et une précision accrue dans l'étude des flocons individuels. L'intégration de telles méthodes permettra des investigations plus détaillées et fiables, améliorant ainsi la compréhension du comportement des MXènes dans des conditions opérationnelles.

En conclusion, cette recherche a apporté une contribution significative à la compréhension des MXènes Ti_3C_2 en tant qu'électrocatalyseurs, comblant le fossé entre la science fondamentale et l'application pratique. En révélant l'importance de la chimie de surface, de l'intégrité structurelle et des techniques de caractérisation avancées, ce travail jette une base solide pour les développements futurs dans l'utilisation des MXènes pour les réactions d'évolution de l'hydrogène et les

applications énergétiques plus larges. Ces résultats soulignent non seulement le potentiel transformateur des MXènes, mais inspirent également des recherches supplémentaires pour libérer pleinement leurs capacités dans la résolution des défis énergétiques mondiaux.

BIBLIOGRAPHIE

- Adomaviciute-Grabusove, S., Popov, A., Ramanavicius, S., Sablinskas, V., Shevchuk, K., Gogotsi, O., Baginskiy, I., Gogotsi, Y. et Ramanavicius, A. (2024). Monitoring Ti₃C₂Tx MXene Degradation Pathways Using Raman Spectroscopy. *ACS Nano*, 18(20), 13184-13195.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.4c02150>
- Akhlaghi, M., Tayebifard, S. A., Salahi, E., Shahedi Asl, M. et Schmidt, G. (2018). Self-propagating high-temperature synthesis of Ti₃AlC₂ MAX phase from mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture. *Ceramics International*, 44(8), 9671-9678.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.195>
- Alhabeb, M., Maleski, K., Mathis, T. S., Sarycheva, A., Hatter, C. B., Uzun, S., Levitt, A. et Gogotsi, Y. (2018). Selective Etching of Silicon from Ti₃SiC₂ (MAX) To Obtain 2D Titanium Carbide (MXene). *Angewandte Chemie International Edition*, 57(19), 5444-5448.
<https://doi.org/10.1002/anie.201802232>
- Al-Temimy, A., Kronast, F., Mawass, M.-A., Mazzio, K. A., Prenger, K., Naguib, M., Petit, T. et Raoux, S. (2020). Spatially resolved X-ray absorption spectroscopy investigation of individual cation-intercalated multi-layered Ti₃C₂Tx MXene particles. *Applied Surface Science*, 530, 147157.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147157>
- Amemiya, S. (2021). Scanning Electrochemical Microscopy. Dans *Encyclopedia of Electrochemistry* (p. 1-48). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9783527610426.bard030105>
- Anasori, B. et Gogotsi, Y. (2022). MXenes: trends, growth, and future directions. *Graphene and 2D Materials*, 7(3), 75-79. <https://doi.org/10.1007/s41127-022-00053-z>
- Anasori, B., Shi, C., Moon, E. J., Xie, Y., Voigt, C. A., Kent, P. R. C., May, S. J., Billinge, S. J. L., Barsoum, M. W. et Gogotsi, Y. (2016). Control of electronic properties of 2D carbides (MXenes) by manipulating their transition metal layers. *Nanoscale Horizons*, 1(3), 227-234.
<https://doi.org/10.1039/C5NH00125K>
- Attanayake, N. H., Abeyweera, S. C., Thenuwara, A. C., Anasori, B., Gogotsi, Y., Sun, Y. et Strongin, D. R. (2018). Vertically aligned MoS₂ on Ti₃C₂ (MXene) as an improved HER catalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(35), 16882-16889. <https://doi.org/10.1039/C8TA05033C>
- Bai, X. et Guan, J. (2022). MXenes for electrocatalysis applications: Modification and hybridization. *Chinese Journal of Catalysis*, 43(8), 2057-2090. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)64030-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)64030-5)
- Bai, X. et Guan, J. (2023). Applications of MXene-Based Single-Atom Catalysts. *Small Structures*, 4(7), 2200354. <https://doi.org/10.1002/sstr.202200354>

Banoth, P., Kandula, C. et Kollu, P. (2022). Introduction to Electrocatalysts. Dans R. K. Gupta (dir.), ACS Symposium Series (vol. 1432, p. 1-37). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2022-1432.ch001>

Bard, A. J., Fan, F. R. F., Kwak, Juhyoun. et Lev, Ovadia. (1989). Scanning electrochemical microscopy. Introduction and principles. *Analytical Chemistry*, 61(2), 132-138. <https://doi.org/10.1021/ac00177a011>

Benmore, C. J., Soignard, E., Amin, S. A., Guthrie, M., Shastri, S. D., Lee, P. L. et Yarger, J. L. (2010). Structural and topological changes in silica glass at pressure. *Physical Review B*, 81(5), 054105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.054105>

Berger, E., Lv, Z.-P. et Komsa, H.-P. (2023). Raman spectra of 2D titanium carbide MXene from machine-learning force field molecular dynamics. *Journal of Materials Chemistry C*, 11(4), 1311-1319. <https://doi.org/10.1039/D2TC04374B>

Bindra, Hitesh; Revankar, Shripad. (2019). *Storage and hybridization of nuclear energy : techno-economic integration of renewable and nuclear energy.*

Boota, M., Anasori, B., Voigt, C., Zhao, M.-Q., Barsoum, M. W. et Gogotsi, Y. (2016). Pseudocapacitive Electrodes Produced by Oxidant-Free Polymerization of Pyrrole between the Layers of 2D Titanium Carbide (MXene). *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 28(7), 1517-1522. <https://doi.org/10.1002/adma.201504705>

Briggs, D. R. et Seah, M. P. (1992). Practical Surface Analysis. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:136463697>

Brunet Cabré, M., Spurling, D., Martinuz, P., Longhi, M., Schröder, C., Nolan, H., Nicolosi, V., Colavita, P. E. et McKelvey, K. (2023). Isolation of pseudocapacitive surface processes at monolayer MXene flakes reveals delocalized charging mechanism. *Nature Communications*, 14(1), 374. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-35950-1>

Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. et Aboul-Enein, H. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical reviews in analytical chemistry / CRC*, 45. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>

Caffrey, N. M. (2018). Effect of mixed surface terminations on the structural and electrochemical properties of two-dimensional Ti₃C₂T₂ and V₂CT₂ MXenes multilayers. *Nanoscale*, 10(28), 13520-13530. <https://doi.org/10.1039/C8NR03221A>

Cai, J., Huang, J., Cao, A., Wei, Y., Wang, H., Li, X., Jiang, Z., Waterhouse, G. I. N., Lu, S. et Zang, S.-Q. (2023). Interfacial hydrogen bonding-involved electrocatalytic ammonia synthesis on OH-terminated MXene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 328, 122473. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122473>

Cardell, C., Guerra, I., Romero-Pastor, J., Cultrone, G. et Rodriguez-Navarro, A. (2009). Innovative Analytical Methodology Combining Micro-X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy-Based Mineral Maps, and Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy to Characterize Archeological Artifacts. *Analytical Chemistry*, 81(2), 604-611. <https://doi.org/10.1021/ac8022444>

- Chaudhari, N. K., Jin, H., Kim, B., San Baek, D., Joo, S. H. et Lee, K. (2017). MXene: an emerging two-dimensional material for future energy conversion and storage applications. *J. Mater. Chem. A*, 5(47), 24564-24579. <https://doi.org/10.1039/C7TA09094C>
- Chen, Q., Zhang, D., Pan, J. et Fan, W. (2020). Optical properties of two-dimensional semi-conductive MXene Sc₂CO_x produced by sputtering. *Optik*, 219, 165046. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165046>
- Darling, R. M., Gallagher, K. G., Kowalski, J. A., Ha, S. et Brushett, F. R. (2014). Pathways to Low-Cost Electrochemical Energy Storage: A Comparison of Aqueous and Nonaqueous Flow Batteries. *Energy Environ. Sci.*, 7, 3459.
- Daviddi, E., Gaudin, L. F. et Bentley, C. L. (2022). Scanning electrochemical cell microscopy: High-resolution structure–property studies of mono- and polycrystalline electrode materials. *Current Opinion in Electrochemistry*, 34, 101006. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101006>
- Deysher, G., Shuck, C. E., Hantanasirisakul, K., Frey, N. C., Foucher, A. C., Maleski, K., Sarycheva, A., Shenoy, V. B., Stach, E. A., Anasori, B. et Gogotsi, Y. (2020). Synthesis of Mo₄VAlC₄ MAX Phase and Two-Dimensional Mo₄VC₄ MXene with Five Atomic Layers of Transition Metals. *ACS Nano*, 14(1), 204-217. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07708>
- Dr. Suman Gandi, Dr. Saidi Reddy Parne et Dr. Damodar Reddy Edla. (2021). *Electrochemical Energy Storage Systems and Devices*. Multi Spectrum Publication.
- Dubouis, N. et Grimaud, A. (2019). The hydrogen evolution reaction: from material to interfacial descriptors. *Chemical Science*, 10(40), 9165-9181. <https://doi.org/10.1039/C9SC03831K>
- Ebejer, N., Güell, A. G., Lai, S. C. S., McKelvey, K., Snowden, M. E. et Unwin, P. R. (2013). Scanning electrochemical cell microscopy: a versatile technique for nanoscale electrochemistry and functional imaging. *Annual Review of Analytical Chemistry (Palo Alto, Calif.)*, 6, 329-351. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-062012-092650>
- Ebejer, N., Schnippering, M., Colburn, A. W., Edwards, M. A. et Unwin, P. R. (2010). Localized High Resolution Electrochemistry and Multifunctional Imaging: Scanning Electrochemical Cell Microscopy. *Analytical Chemistry*, 82(22), 9141-9145. <https://doi.org/10.1021/ac102191u>
- Eftekhari, A. (2017). Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(16), 11053-11077. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.125>
- Eghbali, P., Hassani, A., Wacławek, S., Andrew Lin, K.-Y., Sayyar, Z. et Ghanbari, F. (2024). Recent advances in design and engineering of MXene-based catalysts for photocatalysis and persulfate-based advanced oxidation processes: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Journal*, 480, 147920. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147920>
- Eklund, P., Beckers, M., Jansson, U., Höglberg, H. et Hultman, L. (2010). The Mn_{n+1}AX_n Phases: Materials Science and Thin-Film Processing. *Thin Solid Films*, 518, 1851-1878. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.07.184>

- Engstrom, R. C., Weber, Michael., Wunder, D. J., Burgess, Robert. et Winquist, Sharon. (1986). Measurements within the diffusion layer using a microelectrode probe. *Analytical Chemistry*, 58(4), 844-848. <https://doi.org/10.1021/ac00295a044>
- F. Nadeem, S. Hussain, P. Tiwari, et al.,. (2018). Comparative Review of Energy Storage Systems, Their Roles and Impacts on Future Power Systems. *IEEE Access*, 7, 4555-4585.
- Faid, A. Y. et Sunde, S. (2022). Anion Exchange Membrane Water Electrolysis from Catalyst Design to the Membrane Electrode Assembly. *Energy Technology*, 10(9), 2200506. <https://doi.org/10.1002/ente.202200506>
- Ferrari, A. C. et Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4), 235-246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
- Gao, G., Ding, G., Li, J., Yao, K., Wu, M. et Qian, M. (2016). Monolayer MXenes: promising half-metals and spin gapless semiconductors. *Nanoscale*, 8(16), 8986-8994. <https://doi.org/10.1039/C6NR01333C>
- Gao, Y., Wang, L., Zhou, A., Li, Z., Chen, J., Bala, H., Hu, Q. et Cao, X. (2015). Hydrothermal synthesis of TiO₂/Ti₃C₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Materials Letters*, 150, 62-64. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.135>
- Geng, D., Zhao, X., Chen, Z., Sun, W., Fu, W., Chen, J., Liu, W., Zhou, W. et Loh, K. P. (2017). Direct Synthesis of Large-Area 2D Mo₂C on In Situ Grown Graphene. *Advanced Materials*, 29(35), 1700072. <https://doi.org/10.1002/adma.201700072>
- Ghidiu, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M.-Q., Gogotsi, Y. et Barsoum, M. W. (2014). Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance. *Nature*, 516(7529), 78-81. <https://doi.org/10.1038/nature13970>
- Gogotsi, Y. et Anasori, B. (2019). The Rise of MXenes. *ACS Nano*, 13(8), 8491-8494. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06394>
- Guney, M. S. et Tepe, Y. (2017). Classification and assessment of energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75, 1187-1197. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.102>
- Haider Sajid, I., Z. Iqbal, M. et Rizwan, S. (2024). Recent advances in the role of MXene based hybrid architectures as electrocatalysts for water splitting. *RSC Advances*, 14(10), 6823-6847. <https://doi.org/10.1039/D3RA06725D>
- Halim, J., Cook, K. M., Eklund, P., Rosen, J. et Barsoum, M. W. (2019). XPS of cold pressed multilayered and freestanding delaminated 2D thin films of Mo₂TiC₂Tz and Mo₂Ti₂C₃Tz (MXenes). *Applied Surface Science*, 494, 1138-1147. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.049>
- Halim, J., Cook, K. M., Naguib, M., Eklund, P., Gogotsi, Y., Rosen, J. et Barsoum, M. W. (2016). X-ray photoelectron spectroscopy of select multi-layered transition metal carbides (MXenes). *Applied Surface Science*, 362, 406-417. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.089>

Halim, J., Persson, I., Eklund, P., Persson, P. O. Å. et Rosen, J. (2018). Sodium hydroxide and vacuum annealing modifications of the surface terminations of a Ti₃C₂ (MXene) epitaxial thin film. *RSC Adv.*, 8(64), 36785-36790. <https://doi.org/10.1039/C8RA07270A>

Han, F., Luo, S., Xie, L., Zhu, J., Wei, W., Chen, X., Liu, F., Chen, W., Zhao, J., Dong, L., Yu, K., Zeng, X., Rao, F., Wang, L. et Huang, Y. (2019). Boosting the Yield of MXene 2D Sheets via a Facile Hydrothermal-Assisted Intercalation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(8), 8443-8452. <https://doi.org/10.1021/acsmami.8b22339>

Han, M., Yang, J., Jiang, J., Jing, R., Ren, S. et Yan, C. (2021). Efficient tuning the electronic structure of N-doped Ti-based MXene to enhance hydrogen evolution reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 582, 1099-1106. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.001>

Handoko, A. D., Fredrickson, K. D., Anasori, B., Convey, K. W., Johnson, L. R., Gogotsi, Y., Vojvodic, A. et Seh, Z. W. (2018). Tuning the Basal Plane Functionalization of Two-Dimensional Metal Carbides (MXenes) To Control Hydrogen Evolution Activity. *ACS Applied Energy Materials*, 1(1), 173-180. <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00054>

Hantanasirisakul, K., Alhabeb, M., Lipatov, A., Maleski, K., Anasori, B., Salles, P., Ieosakulrat, C., Pakawatpanurut, P., Sinitskii, A., May, S. J. et Gogotsi, Y. (2019). Effects of Synthesis and Processing on Optoelectronic Properties of Titanium Carbonitride MXene. *Chemistry of Materials*, 31(8), 2941-2951. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00401>

Hantanasirisakul, K. et Gogotsi, Y. (2018). Electronic and Optical Properties of 2D Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes). *Advanced Materials*, 30, 1804779. <https://doi.org/10.1002/adma.201804779>

Hao, C., Wu, Y., An, Y., Cui, B., Lin, J., Li, X., Wang, D., Jiang, M., Cheng, Z. et Hu, S. (2019). Interface-coupling of CoFe-LDH on MXene as high-performance oxygen evolution catalyst. *Materials Today Energy*, 12, 453-462. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.04.009>

Hart, J. L., Hantanasirisakul, K., Lang, A. C., Anasori, B., Pinto, D., Pivak, Y., van Omme, J. T., May, S. J., Gogotsi, Y. et Taheri, M. L. (2019). Control of MXenes' electronic properties through termination and intercalation. *Nature Communications*, 10, 522. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-08169-8>

Hill, J. W. et Hill, C. M. (2019). Directly Mapping Photoelectrochemical Behavior within Individual Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets. *Nano Letters*, 19(8), 5710-5716. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02336>

Hong, Y.-L., Liu, Z., Wang, L., Zhou, T., Ma, W., Xu, C., Feng, S., Chen, L., Chen, M.-L., Sun, D.-M., Chen, X.-Q., Cheng, H.-M. et Ren, W. (2020). Chemical vapor deposition of layered two-dimensional MoSi₂N₄ materials. *Science (New York, N.Y.)*, 369(6504), 670-674. <https://doi.org/10.1126/science.abb7023>

Hoyer, E. (1983). Stability Constants of Metal-Ion Complexes Part A: Inorganic Ligands: Herausgegeben von E. Höglfeldt; Oxford, New York, Toronto, Sidney, Paris, Frankfurt; Pergamon Press 1982; 310 Seiten; Pappb. \$ 85,00. *Zeitschrift für Chemie*, 23(6), 236-236. <https://doi.org/10.1002/zfch.19830230632>

- Hu, M., Hu, T., Li, Z., Yang, Y., Cheng, R., Yang, J., Cui, C. et Wang, X. (2018a). Surface Functional Groups and Interlayer Water Determine the Electrochemical Capacitance of Ti₃C₂Tx MXene. *ACS Nano*, 12(4), 3578-3586. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00676>
- Hu, T., Hu, M., Gao, B., Li, W. et Wang, X. (2018b). Screening Surface Structure of MXenes by High-Throughput Computation and Vibrational Spectroscopic Confirmation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(32), 18501-18509. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04427>
- Hu, T., Hu, M., Li, Z., Zhang, H., Zhang, C., Wang, J. et Wang, X. (2015). Covalency-Dependent Vibrational Dynamics in Two-Dimensional Titanium Carbides. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(52), 12977-12984. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b08626>
- Huang, R., Chen, S., Yu, J. et Jiang, X. (2019). Self-assembled Ti₃C₂ /MWCNTs nanocomposites modified glassy carbon electrode for electrochemical simultaneous detection of hydroquinone and catechol. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 184, 109619. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109619>
- Hultman, Lars, Heon, Min, Niu, Junjie, G., Yury. (2011). Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃ AlC₂. *Advanced materials*, 23, 4248-53.
- J. Mitali, a , S. Dhinakaran, b , et * , A.A. Mohamad. (2022). Energy storage systems: a review. *Energy Storage and Saving*, 1166–216.
- Jagtap, R. et Ambre, A. (2006). Atomic force microscopy (AFM): Basics and its important applications for polymer characterization: An overview. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 13, 368-384.
- Janata, J. (2011). Physical Electrochemistry. Fundamentals, Techniques and Applications. By Eliezer Gileadi. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(41), 9538-9538. <https://doi.org/10.1002/anie.201104618>
- Jaouen, K., Henrotte, O., Campidelli, S., Jousselme, B., Derycke, V. et Cornut, R. (2017). Localized electrochemistry for the investigation and the modification of 2D materials. *Applied Materials Today*, 8, 116-124. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.05.001>
- Jiang, T., Wang, Y. et Chen, G. Z. (2023). Electrochemistry of Titanium Carbide MXenes in Supercapacitor. *Small Methods*, 2201724. <https://doi.org/10.1002/smtd.202201724>
- Jiang, Y., Sun, T., Xie, X., Jiang, W., Li, J., Tian, B. et Su, C. (2019). Oxygen-Functionalized Ultrathin Ti₃C₂T MXene for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *ChemSusChem*, 12(7), 1368-1373. <https://doi.org/10.1002/cssc.201803032>
- Kamysbayev, V., Filatov, A. S., Hu, H., Rui, X., Lagunas, F., Wang, D., Klie, R. F. et Talapin, D. V. (2020). Covalent surface modifications and superconductivity of two-dimensional metal carbide MXenes. *Science*, 369(6506), 979-983. <https://doi.org/10.1126/science.aba8311>
- Kasraee, K., Tayebifard, S. A., Roghani, H. et Shahedi Asl, M. (2024). Mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis of titanium silicide-molybdenum disilicide composite

using constituent elements. *Helijon*, 10(14), e34001.
<https://doi.org/10.1016/j.helijon.2024.e34001>

Kazemi, A., Manteghi, F. et Tehrani, Z. (2024). Metal Electrocatalysts for Hydrogen Production in Water Splitting. *ACS Omega*, 9(7), 7310-7335. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c07911>

Kim, Y.-J., Kim, S. J., Seo, D., Chae, Y., Anayee, M., Lee, Y., Gogotsi, Y., Ahn, C. W. et Jung, H.-T. (2021). Etching Mechanism of Monoatomic Aluminum Layers during MXene Synthesis. *Chemistry of Materials*, 33(16), 6346-6355. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01263>

Kudelski, A. (2008). Analytical applications of Raman spectroscopy. *Talanta*, 76(1), 1-8.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.02.042>

Kudelski, A. (2009). Raman spectroscopy of surfaces. *Surface Science*, 603(10), 1328-1334.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.11.039>

Kurtoglu, M., Naguib, M., Gogotsi, Y. et Barsoum, M. W. (2012). First principles study of two-dimensional early transition metal carbides. *MRS Communications*, 2(4), 133-137.
<https://doi.org/10.1557/mrc.2012.25>

L. Wagner,. (2007). *Overview of energy storage methods*.

Lai, S., Jeon, J., Jang, S. K., Xu, J., Choi, Y. J., Park, J.-H., Hwang, E. et Lee, S. (2015). Surface group modification and carrier transport properties of layered transition metal carbides (Ti₂CT_x, T: –OH, –F and –O). *Nanoscale*, 7(46), 19390-19396. <https://doi.org/10.1039/C5NR06513E>

Li, S., Shi, Q., Li, Y., Yang, J., Chang, T.-H., Jiang, J. et Chen, P.-Y. (2020a). Intercalation of Metal Ions into Ti₃C₂T MXene Electrodes for High-Areal-Capacitance Microsupercapacitors with Neutral Multivalent Electrolytes. *Advanced Functional Materials*, 30(40), 2003721.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202003721>

Li, T., Yao, L., Liu, Q., Gu, J., Luo, R., Li, J., Yan, X., Wang, W., Liu, P., Chen, B., Zhang, W., Abbas, W., Naz, R. et Zhang, D. (2018a). Fluorine-Free Synthesis of High-Purity Ti₃C₂T (T=OH, O) via Alkali Treatment. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(21), 6115-6119.
<https://doi.org/10.1002/anie.201800887>

Li, Y., Shao, H., Lin, Z., Lu, J., Liu, L., Dupoyer, B., Persson, P. O. Å., Eklund, P., Hultman, L., Li, M., Chen, K., Zha, X.-H., Du, S., Rozier, P., Chai, Z., Raymundo-Piñero, E., Taberna, P.-L., Simon, P. et Huang, Q. (2020b). A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte. *Nature Materials*, 19(8), 894-899.
<https://doi.org/10.1038/s41563-020-0657-0>

Li, Z., Cui, Y., Wu, Z., Milligan, C., Zhou, L., Mitchell, G., Xu, B., Shi, E., Miller, J. T., Ribeiro, F. H. et Wu, Y. (2018b). Reactive metal–support interactions at moderate temperature in two-dimensional niobium-carbide-supported platinum catalysts. *Nature Catalysis*, 1(5), 349-355.
<https://doi.org/10.1038/s41929-018-0067-8>

Lim, K. R. G., Shekhirev, M., Wyatt, B. C., Anasori, B., Gogotsi, Y. et Seh, Z. W. (2022). Fundamentals of MXene synthesis. *Nature Synthesis*, 1(8), 601-614. <https://doi.org/10.1038/s44160-022-00104-6>

- Limbu, T. B., Chitara, B., Orlando, J. D., Cervantes, M. Y. G., Kumari, S., Li, Q., Tang, Y. et Yan, F. (2020). Green synthesis of reduced Ti₃C₂Tx MXene nanosheets with enhanced conductivity, oxidation stability, and SERS activity. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(14), 4722-4731. <https://doi.org/10.1039/C9TC06984D>
- Lin, Z., Denny, S. R. et Chen, J. G. (2021). Transition metal carbides and nitrides as catalysts for thermochemical reactions. *Journal of Catalysis*, 404, 929-942. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.06.022>
- Ling Meng, ab Li-Kai Yan, *b Francesc Viñes *a and Francesc Illas a. (s. d.). *Effect of terminations on the hydrogen evolution reaction mechanism on Ti₃C₂ MXene†*.
- Lioi, D. B., Neher, G., Heckler, J. E., Back, T., Mehmood, F., Nepal, D., Pachter, R., Vaia, R. et Kennedy, W. J. (2019). Electron-Withdrawing Effect of Native Terminal Groups on the Lattice Structure of Ti₃C₂Tx MXenes Studied by Resonance Raman Scattering: Implications for Embedding MXenes in Electronic Composites. *ACS Applied Nano Materials*, 2(10), 6087-6091. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01194>
- Lipatov, A., Lu, H., Alhabeb, M., Anasori, B., Gruverman, A., Gogotsi, Y. et Sinitskii, A. (2018). Elastic properties of 2D Ti₃C₂Tx MXene monolayers and bilayers. *Science Advances*, 4(6), eaat0491. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat0491>
- Liu, Y., Xiao, H. et Goddard, W. A. (2016). Schottky-Barrier-Free Contacts with Two-Dimensional Semiconductors by Surface-Engineered MXenes. *Journal of the American Chemical Society*, 138(49), 15853-15856. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10834>
- Liu, Y., Yong, X., Liu, Z., Chen, Z., Kang, Z. et Lu, S. (2019). Unified Catalyst for Efficient and Stable Hydrogen Production by Both the Electrolysis of Water and the Hydrolysis of Ammonia Borane. *Advanced Sustainable Systems*, 3, 1800161. <https://doi.org/10.1002/adsu.201800161>
- Lozeman, J. J. A., Führer, P., Olthuis, W. et Odijk, M. (2020). Spectroelectrochemistry, the future of visualizing electrode processes by hyphenating electrochemistry with spectroscopic techniques. *Analyst*, 145(7), 2482-2509. <https://doi.org/10.1039/C9AN02105A>
- Lu, M., Li, H., Han, W., Chen, J., Shi, W., Wang, J., Meng, X.-M., Qi, J., Li, H., Zhang, B., Zhang, W. et Zheng, W. (2019). 2D titanium carbide (MXene) electrodes with lower-F surface for high performance lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 31, 148-153. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.05.017>
- Lukatskaya, M. R., Bak, S.-M., Yu, X., Yang, X.-Q., Barsoum, M. W. et Gogotsi, Y. (2015). Probing the Mechanism of High Capacitance in 2D Titanium Carbide Using In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy. *Advanced Energy Materials*, 5(15), 1500589. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500589>
- Maleski, K., Ren, C. E., Zhao, M.-Q., Anasori, B. et Gogotsi, Y. (2018). Size-Dependent Physical and Electrochemical Properties of Two-Dimensional MXene Flakes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(29), 24491-24498. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04662>

Maleski, K., Shuck, C. E., Fafarman, A. T. et Gogotsi, Y. (s. d.). Citation for: The Broad Chromatic Range of Two-Dimensional Transition Metal Carbides. *Wiley Online Library*.
<https://onlinelibrary.wiley.com/action/showCitFormats?doi=10.1002%2Fadom.202001563>

Maria R. Lukatskaya, Olha Mashtalir, Chang E. Ren, Yohan Dall'Agnese, Patrick Rozier, Pierre Louis Taberna, Michael Naguib, Patrice Simon, Michel W. Barsoum, Yury Gogotsi. (2013). Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide. *Science*, 6153, 1502-5.

Martín-Yerga, D., Unwin, P. R., Valavanis, D. et Xu, X. (2023). Correlative co-located electrochemical multi-microscopy. *Current Opinion in Electrochemistry*, 42, 101405.
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2023.101405>

Mashtalir, O., Lukatskaya, M. R., Zhao, M.-Q., Barsoum, M. W. et Gogotsi, Y. (2015). Amine-Assisted Delamination of Nb₂C MXene for Li-Ion Energy Storage Devices. *Advanced Materials*, 27(23), 3501-3506. <https://doi.org/10.1002/adma.201500604>

Matthew, J. (2004). Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy. D. Briggs and J. T. Grant (eds). IMPublications, Chichester, UK and SurfaceSpectra, Manchester, UK, 2003. 900 pp., ISBN 1-901019-04-7, 900 pp. *Surface and Interface Analysis - SURF INTERFACE ANAL*, 36, 1647-1647. <https://doi.org/10.1002/sia.2005>

Matthews, K., Zhang, T., Shuck, C. E., VahidMohammadi, A. et Gogotsi, Y. (2022). Guidelines for Synthesis and Processing of Chemically Stable Two-Dimensional V₂CTx MXene. *Chemistry of Materials*, 34(2), 499-509. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03508>

Mei, J., Ayoko, G. A., Hu, C. et Sun, Z. (2020). Thermal reduction of sulfur-containing MAX phase for MXene production. *Chemical Engineering Journal*, 395, 125111.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125111>

Min, S., Xue, Y., Wang, F., Zhang, Z. et Zhu, H. (2019). Ti₃C₂Tx MXene nanosheet-confined Pt nanoparticles efficiently catalyze dye-sensitized photocatalytic hydrogen evolution reaction. *Chem. Commun.*, 55(71), 10631-10634. <https://doi.org/10.1039/C9CC05489H>

Morales-Garcia, A., Calle-Vallejo, F. et Illas, F. (2020). MXenes: New Horizons in Catalysis. *ACS Catalysis*, 10, 13487-13503. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03106>

Murali, G., Rawal, J., Modigunta, J. K. R., Park, Y. H., Lee, J.-H., Lee, S.-Y., Park, S.-J. et In, I. (2021). A review on MXenes: new-generation 2D materials for supercapacitors. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(22), 5672-5693. <https://doi.org/10.1039/D1SE00918D>

Naguib, M., Mochalin, V. N., Barsoum, M. W. et Gogotsi, Y. (2014). 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials. *Advanced Materials*, 26(7), 992-1005.
<https://doi.org/10.1002/adma.201304138>

Nalwa, H. S. (2001). Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials (p. xxv-xxviii).
<https://doi.org/10.1016/B978-012513910-6/50003-7>

- Noor, U., Mughal, M., Ahmed, T., Farid, M. F., Ammar, M., Kulsum, U., Saleem, A., Naeem, M., Khan, A., Sharif, A. et Waqar, K. (2023). Synthesis and Applications of MXene-based Composites: A Review. *Nanotechnology*, 34. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/acc7a8>
- Novak, P., Li, C., Shevchuk, A., Stepanyan, R., Caldwell, M., Hughes, S., Smart, T., Gorelik, J., Ostanin, V., Lab, M., Moss, G., Frolenkov, G., Klenerman, D. et Korchev, Y. (2009). Nanoscale live-cell imaging using hopping probe ion conductance microscopy. *Nature methods*, 6, 279-81. <https://doi.org/10.1038/nmeth.1306>
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. et Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- Oyama, S. T. (1992). Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides. *Catalysis Today*, 15, 179-200.
- Pang, S.-Y., Wong, Y.-T., Yuan, S., Liu, Y., Tsang, M.-K., Yang, Z., Huang, H., Wong, W.-T. et Hao, J. (2019). Universal Strategy for HF-Free Facile and Rapid Synthesis of Two-dimensional MXenes as Multifunctional Energy Materials. *Journal of the American Chemical Society*, 141(24), 9610-9616. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02578>
- Parra-Puerto, A., Ng, K. L., Fahy, K., Goode, A. E., Ryan, M. P. et Kucernak, A. (2019). Supported Transition Metal Phosphides: Activity Survey for HER, ORR, OER, and Corrosion Resistance in Acid and Alkaline Electrolytes. *ACS Catalysis*, 9(12), 11515-11529. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03359>
- Peera, S. G., Koutavarapu, R., Chao, L., Singh, L., Murugadoss, G. et Rajeshkhanna, G. (2022). 2D MXene Nanomaterials as Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction (HER): A Review. *Micromachines*, 13(9), 1499. <https://doi.org/10.3390/mi13091499>
- Perathoner, S. (2010). Problems and perspectives in nanostructured carbon-based electrodes for clean and sustainable energy. *Catalysis Today*. https://www.academia.edu/91746812/Problems_and_perspectives_in_nanostructured_carbon_based_electrodes_for_clean_and_sustainable_energy
- Peroni, M. (s. d.). *Transition Metal Phosphides Catalysts for the Hydropyrolysis of Triglycerides to Green Fuel*.
- Polcari, D., Dauphin-Ducharme, P. et Mauzeroll, J. (2016). Scanning Electrochemical Microscopy: A Comprehensive Review of Experimental Parameters from 1989 to 2015. *Chemical Reviews*, 116(22), 13234-13278. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00067>
- Prenger, K., Sun, Y., Ganeshan, K., Al-Temimi, A., Liang, K., Dun, C., Urban, J. J., Xiao, J., Petit, T., van Duin, A. C. T., Jiang, D. et Naguib, M. (2022). Metal Cation Pre-Intercalated Ti₃C₂T_x MXene as Ultra-High Areal Capacitance Electrodes for Aqueous Supercapacitors. *ACS Applied Energy Materials*, 5(8), 9373-9382. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00653>

- Protayi, M. I. H. et Rashid, A. B. (2024). A comprehensive overview of recent progress in MXene-based polymer composites: Their fabrication processes, advanced applications, and prospects. *Helion*, 10(17), e37030. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e37030>
- Qian, A., Seo, J. Y., Shi, H., Lee, J. Y. et Chung, C.-H. (2018). Surface Functional Groups and Electrochemical Behavior in Dimethyl Sulfoxide-Delaminated Ti₃C₂T MXene. *ChemSusChem*, 11(21), 3719-3723. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801759>
- Qu, G., Zhou, Y., Wu, T., Zhao, G., Li, F., Kang, Y. et Xu, C. (2018). Phosphorized MXene-Phase Molybdenum Carbide as an Earth-Abundant Hydrogen Evolution Electrocatalyst. *ACS Applied Energy Materials*, 1(12), 7206-7212. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01642>
- Rafiq, S., Awan, S., Zheng, R.-K., Wen, Z., Rani, M., Akinwande, D. et Rizwan, S. (2019). Novel room-temperature ferromagnetism in Gd-doped 2-dimensional Ti₃C₂T_x MXene semiconductor for spintronics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 497, 165954. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165954>
- Ray, S. S. (2013). 4 - Techniques for characterizing the structure and properties of polymer nanocomposites. Dans S. S. Ray (dir.), *Environmentally Friendly Polymer Nanocomposites* (p. 74-88). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857097828.1.74>
- Sarycheva, A. et Gogotsi, Y. (2020a). Raman Spectroscopy Analysis of the Structure and Surface Chemistry of Ti₃C₂T_x MXene. *Chemistry of Materials*, world. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00359>
- Sarycheva, A. et Gogotsi, Y. (2020b). Raman Spectroscopy Analysis of the Structure and Surface Chemistry of Ti₃C₂T_x MXene. *Chemistry of Materials*, 32(8), 3480-3488. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00359>
- Seh, Z. W., Fredrickson, K. D., Anasori, B., Kibsgaard, J., Strickler, A. L., Lukatskaya, M. R., Gogotsi, Y., Jaramillo, T. F. et Vojvodic, A. (2016). Two-Dimensional Molybdenum Carbide (MXene) as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. *ACS Energy Letters*, 1(3), 589-594. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00247>
- Seo, P. W., Bhadra, B. N., Ahmed, I., Khan, N. A. et Jhung, S. H. (2016). Adsorptive Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products from Water with Functionalized Metal-organic Frameworks: Remarkable Adsorbents with Hydrogen-bonding Abilities. *Scientific Reports*, 6, 34462. <https://doi.org/10.1038/srep34462>
- Shekhirev, M., Busa, J., Shuck, C. E., Torres, A., Bagheri, S., Sinitskii, A. et Gogotsi, Y. (2022). Ultralarge Flakes of Ti₃C₂T_x MXene via Soft Delamination. *ACS Nano*, 16(9), 13695-13703. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c04506>
- Shekhirev, M., Shuck, C., Sarycheva, A. et Gogotsi, Y. (2020). Characterization of MXenes at Every Step, from Their Precursors to Single Flakes and Assembled Films. *Progress in Materials Science*, 120. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100757>
- Shi, H., Zhang, P., Liu, Z., Park, S., Lohe, M. R., Wu, Y., Shaygan Nia, A., Yang, S. et Feng, X. (2021). Ambient-Stable Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) Enabled by Iodine Etching.

Angewandte Chemie International Edition, 60(16), 8689-8693.
<https://doi.org/10.1002/anie.202015627>

Shuai, T.-Y., Zhan, Q.-N., Xu, H.-M., Huang, C.-J., Zhang, Z.-J. et Li, G.-R. (2023). Recent advances in the synthesis and electrocatalytic application of MXene materials. *Chemical Communications*, 59(27), 3968-3999. <https://doi.org/10.1039/D2CC06418A>

Shuck, C. E., Ventura-Martinez, K., Goad, A., Uzun, S., Shekhirev, M. et Gogotsi, Y. (2021). Safe Synthesis of MAX and MXene: Guidelines to Reduce Risk During Synthesis. *ACS Chemical Health & Safety*, 28(5), 326-338. <https://doi.org/10.1021/acs.chas.1c00051>

Snowden, M., Güell, A., Lai, S., McKelvey, K., Ebejer, N., O'Connell, M., Colburn, A. et Unwin, P. (2012). Scanning Electrochemical Cell Microscopy: Theory and Experiment for Quantitative High Resolution Spatially-Resolved Voltammetry and Simultaneous Ion-Conductance Measurements. *Analytical chemistry*, 84, 2483-91. <https://doi.org/10.1021/ac203195h>

Sobolev, K., Pazniak, A., Shylenko, O., Komanicky, V., Provino, A., Manfrinetti, P., Peddis, D. et Rodionova, V. (2021). Complex optimization of arc melting synthesis for bulk Cr₂AlC MAX-phase. *Ceramics International*, 47(6), 7745-7752. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.119>

Sokol, M., Natu, V., Kota, S. et Barsoum, M. W. (2019). On the Chemical Diversity of the MAX Phases. *Trends in Chemistry*, 1(2), 210-223. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.02.016>

Stevie, F. A. et Donley, C. L. (2020). Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 38(6), 063204. <https://doi.org/10.1116/6.0000412>

Sun, Q., Zhu, S., Shen, Z., Liu, Y., Wu, C., Kang, L. et Yang, Y. (2023). Molten-salt assisted synthesis of two-dimensional materials and energy storage application. *Materials Today Chemistry*, 29, 101419. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101419>

Sun, W., Shah, S. A., Chen, Y., Tan, Z., Gao, H., Habib, T., Radovic, M. et Green, M. J. (2017). Electrochemical etching of Ti₂AlC to Ti₂CTx (MXene) in low-concentration hydrochloric acid solution. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(41), 21663-21668. <https://doi.org/10.1039/C7TA05574A>

Szunerits, S., Pust, S. et Wittstock, G. (2007). Multidimensional electrochemical imaging in materials science. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 389, 1103-20. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1374-0>

Takahashi, Y., Kobayashi, Y., Wang, Z., Ito, Y., Ota, M., Ida, H., Kumatori, A., Miyazawa, K., Fujita, T., Shiku, H., Korchev, Y. E., Miyata, Y., Fukuma, T., Chen, M. et Matsue, T. (2020). High-Resolution Electrochemical Mapping of the Hydrogen Evolution Reaction on Transition-Metal Dichalcogenide Nanosheets. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(9), 3601-3608. <https://doi.org/10.1002/anie.201912863>

Tang, J., Mathis, T. S., Kurra, N., Sarycheva, A., Xiao, X., Hedhili, M. N., Jiang, Q., Alshareef, H. N., Xu, B., Pan, F. et Gogotsi, Y. (2019). Tuning the Electrochemical Performance of Titanium Carbide

MXene by Controllable In Situ Anodic Oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(49), 17849-17855. <https://doi.org/10.1002/anie.201911604>

Tang, J., Yi, W., Zhong, X., Zhang, C. (John), Xiao, X., Pan, F. et Xu, B. (2020). Laser writing of the restacked titanium carbide MXene for high performance supercapacitors. *Energy Storage Materials*, 32, 418-424. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.07.028>

Tang, Q., Zhou, Z. et Shen, P. (2012). Are MXenes Promising Anode Materials for Li Ion Batteries? Computational Studies on Electronic Properties and Li Storage Capability of Ti₃C₂ and Ti₃C₂X₂ (X = F, OH) Monolayer. *Journal of the American Chemical Society*, 134(40), 16909-16916. <https://doi.org/10.1021/ja308463r>

Tang, Y., Yang, C., Xu, X., Kang, Y., Henzie, J., Que, W. et Yamauchi, Y. (2022). MXene Nanoarchitectonics: Defect-Engineered 2D MXenes towards Enhanced Electrochemical Water Splitting. *Advanced Energy Materials*, 12(12), 2103867. <https://doi.org/10.1002/aenm.202103867>

Tunesi, M. M., Soomro, R. A., Han, X., Zhu, Q., Wei, Y. et Xu, B. (2021). Application of MXenes in environmental remediation technologies. *Nano Convergence*, 8(1), 5. <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00255-w>

Tymoczko, J., Calle-Vallejo, F., Schuhmann, W. et Bandarenka, A. S. (2016). Making the hydrogen evolution reaction in polymer electrolyte membrane electrolysers even faster. *Nature Communications*, 7(1), 10990. <https://doi.org/10.1038/ncomms10990>

Vadthya, R., Poornabodha, N., Nguyen, H., Oladoyin, O., Ivanov, S. A., Zhuang, H. et Wei, S. (2024). A Nonaqueous Eutectic Electrolyte for Rechargeable Iron Batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 7(9), 3876-3887. <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c00263>

Vershinnikov, V. et Kovalev, D. (2018). Synthesis of the Ti₂AlC MAX Phase with a Reduction Step via Combustion of a TiO₂ + Mg + Al + C Mixture. *Inorganic Materials*, 54, 949-952. <https://doi.org/10.1134/S0020168518090170>

Voiry, Damien, Y., Jieun. (2016). Recent Strategies for Improving the Catalytic Activity of 2D TMD Nanosheets Toward the Hydrogen Evolution Reaction. *Advanced Materials*, 28, 6197-6206.

Vrubel, H., Moehl, T., Graetzel, M. et Hu, X. (2013). Revealing and Accelerating Slow Electron Transport in Amorphous Molybdenum Sulphide Particles for Hydrogen Evolution Reaction. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 49. <https://doi.org/10.1039/c3cc45416a>

Wang, H., Zhao, R., Qin, J., Hu, H., Fan, X., Cao, X. et Wang, D. (2019). MIL-100(Fe)/Ti₃C₂ MXene as a Schottky Catalyst with Enhanced Photocatalytic Oxidation for Nitrogen Fixation Activities. *ACS Applied Materials & Interfaces*, world. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14793>

Wang, J., Gao, Y., Kong, H., Kim, J., Choi, S., Ciucci, F., Hao, Y., Yang, S., Shao, Z. et Lim, J. (2020). Non-precious-metal catalysts for alkaline water electrolysis: operando characterizations, theoretical calculations, and recent advances. *Chem. Soc. Rev.*, 49(24), 9154-9196. <https://doi.org/10.1039/D0CS00575D>

- Wang, J., Xu, F., Jin, H., Chen, Y. et Wang, Y. (2017). Non-Noble Metal-based Carbon Composites in Hydrogen Evolution Reaction: Fundamentals to Applications. *Advanced Materials*, 29, 1605838. <https://doi.org/10.1002/adma.201605838>
- Wang, L., Yuan, L., Chen, K., Zhang, Y., Deng, Q., Du, S., Huang, Q., Zheng, L., Zhang, J., Chai, Z., Barsoum, M. W., Wang, X. et Shi, W. (2016a). Loading Actinides in Multilayered Structures for Nuclear Waste Treatment: The First Case Study of Uranium Capture with Vanadium Carbide MXene. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(25), 16396-16403. <https://doi.org/10.1021/acsmami.6b02989>
- Wang, L., Zhang, H., Wang, B., Shen, C., Zhang, C., Hu, Q., Zhou, A. et Liu, B. (2016b). Synthesis and electrochemical performance of Ti₃C₂Tx with hydrothermal process. *Electronic Materials Letters*, 12(5), 702-710. <https://doi.org/10.1007/s13391-016-6088-z>
- Wang, X., Shen, X., Gao, Y., Wang, Z., Yu, R. et Chen, L. (2015). Atomic-scale recognition of surface structure and intercalation mechanism of Ti₃C₂X. *Journal of the American Chemical Society*, 137(7), 2715-2721. <https://doi.org/10.1021/ja512820k>
- Watson, A., Chen, Q., Du, Y., Rempel, A. A., Schuster, J. C., Spencer, P. J. et Yokokawa, H. (2001). The modelling of carbide, nitride and carbo-nitride phases. *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, 92, 550-559.
- Wendt, H., Spinacé, E., oliveira neto, A. et Linardi, M. (2005). Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: Fundamentals, state of the art, research and development. *Química Nova*, 28. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000600023>
- Woodruff, D. P. et Delchar, T. A. (1994). *Modern Techniques of Surface Science* (2^e éd.). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511623172>
- World Energy Outlook 2010 – Analysis*. (2010, 9 novembre). IEA. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2010>
- Wu, W., Xu, J., Tang, X., Xie, P., Liu, X., Xu, J., Zhou, H., Zhang, D. et Fan, T. (2018). Two-Dimensional Nanosheets by Rapid and Efficient Microwave Exfoliation of Layered Materials. *Chemistry of Materials*, 30(17), 5932-5940. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01976>
- Xie, X., Xue, Y., Li, L., Chen, S., Nie, Y., Ding, W. et Wei, Z. (2014a). Surface Al leached Ti₃AlC₂ as a substitute for carbon for use as a catalyst support in a harsh corrosive electrochemical system. *Nanoscale*, 6(19), 11035-11040. <https://doi.org/10.1039/C4NR02080D>
- Xie, Y., Dall'Agnese, Y., Naguib, M., Gogotsi, Y., Barsoum, M. W., Zhuang, H. L. et Kent, P. R. C. (2014b). Prediction and characterization of MXene nanosheet anodes for non-lithium-ion batteries. *ACS nano*, 8(9), 9606-9615. <https://doi.org/10.1021/nn503921j>
- X-ray Photoelectron Spectroscopy: Instrumentation, Advantage. (2023, 4 juillet). <https://scienceinfo.com/x-ray-photoelectron-spectroscopy/>
- Xu, K. (2014). Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chemical Reviews*, 114(23), 11503-11618. <https://doi.org/10.1021/cr500003w>

- Xu, X., Valavanis, D., Ciocci, P., Confederat, S., Marcuccio, F., Lemineur, J.-F., Actis, P., Kanoufi, F. et Unwin, P. R. (2023). The New Era of High-Throughput Nanoelectrochemistry. *Analytical Chemistry*, 95(1), 319-356. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c05105>
- Yang, H., He, Q., Liu, Y., Li, H., Zhang, H. et Zhai, T. (2020). On-chip electrocatalytic microdevice: an emerging platform for expanding the insight into electrochemical processes. *Chem. Soc. Rev.*, 49(10), 2916-2936. <https://doi.org/10.1039/C9CS00601J>
- Yang, J., Zhang, S.-Z., Ji, J. et Wei, S. (2015). Adsorption Activities of O, OH, F and Au on Two-Dimensional Ti₂C and Ti₃C₂ Surfaces. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 31, 369-376. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201412121>
- Yang, S., Zhang, P., Wang, F., Ricciardulli, A. G., Lohe, M. R., Blom, P. W. M. et Feng, X. (2018). Fluoride-Free Synthesis of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) Using A Binary Aqueous System. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(47), 15491-15495. <https://doi.org/10.1002/anie.201809662>
- Yoon, Y., Tiwari, A. P., Choi, M., Novak, T. G., Song, W., Chang, H., Zyung, T., Lee, S. S., Jeon, S. et An, K.-S. (2019). Precious-Metal-Free Electrocatalysts for Activation of Hydrogen Evolution with Nonmetallic Electron Donor: Chemical Composition Controllable Phosphorous Doped Vanadium Carbide MXene. *Advanced Functional Materials*, 29(30). <https://doi.org/10.1002/adfm.201903443>
- Yoshikazu cong, Weita, Fujita, Takeshi, Tang, Zheng et Chen, Mingwei. (2015). High Catalytic Activity of Nitrogen and Sulfur Co-Doped Nanoporous Graphene in the Hydrogen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 54.
- Yu, X., Li, Y., Cheng, J., Liu, Z., Li, Q., Li, W., Yang, X. et Xiao, B. (2015). Monolayer Ti₂CO₂: A Promising Candidate for NH₃ Sensor or Capturer with High Sensitivity and Selectivity. *ACS applied materials & interfaces*, 7(24), 13707-13713. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03737>
- Yuan, Y., Adimi, S., Thomas, T., Wang, J., Guo, H., Chen, J., Attfield, J. P., DiSalvo, F. J. et Yang, M. (2021). Co₃Mo₃N—An efficient multifunctional electrocatalyst. *The Innovation*, 2(2), 100096. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2021.100096>
- Zada, S., Dai, W., Kai, Z., Lu, H., Meng, X., Zhang, Y., Cheng, Y., Yan, F., Fu, P., Zhang, X. et Dong, H. (2020). Algae Extraction Controllable Delamination of Vanadium Carbide Nanosheets with Enhanced Near-Infrared Photothermal Performance. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(16), 6601-6606. <https://doi.org/10.1002/anie.201916748>
- Zhang, C. J., Anasori, B., Seral-Ascaso, A., Park, S.-H., McEvoy, N., Shmeliov, A., Duesberg, G. S., Coleman, J. N., Gogotsi, Y. et Nicolosi, V. (2017). Transparent, Flexible, and Conductive 2D Titanium Carbide (MXene) Films with High Volumetric Capacitance. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 29(36). <https://doi.org/10.1002/adma.201702678>
- Zhang, C., Wang, X., Wei, W., Hu, X., Wu, Y., Lv, N., Dong, S. et Shen, L. (2021a). Recent Advances in the Synthesis and Energy Applications of 2D MXenes. *ChemElectroChem*, 8(20), 3804-3826. <https://doi.org/10.1002/celc.202100482>

- Zhang, J., Kong, N., Uzun, S., Levitt, A., Seyedin, S., Lynch, P. A., Qin, S., Han, M., Yang, W., Liu, J., Wang, X., Gogotsi, Y. et Razal, J. M. (s. d.). Citation for: Scalable Manufacturing of Free-Standing, Strong Ti₃C₂Tx MXene Films with Outstanding Conductivity. *Wiley Online Library*. <https://onlinelibrary.wiley.com/action/showCitFormats?doi=10.1002%2Fadma.202001093>
- Zhang, J., Zhao, Y., Guo, X., Chen, C., Dong, C.-L., Liu, R.-S., Han, C.-P., Li, Y., Gogotsi, Y. et Wang, G. (2018a). Single platinum atoms immobilized on an MXene as an efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Nature Catalysis*, 1(12), 985-992. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0195-1>
- Zhang, N., Hong, Y., Yazdanparast, S. et Zaeem, M. A. (2018b). Superior structural, elastic and electronic properties of 2D titanium nitride MXenes over carbide MXenes: a comprehensive first principles study. *2D Materials*, 5(4), 045004. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aacfb3>
- Zhang, Q., Lai, H., Fan, R., Ji, P., Fu, X. et Li, H. (2021b). High Concentration of Ti₃C₂Tx MXene in Organic Solvent. *ACS Nano*, 15(3), 5249-5262. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c10671>
- Zhang, S., Zhuo, H., Li, S., Bao, Z., Deng, S., Zhuang, G., Zhong, X., Wei, Z., Yao, Z. et Wang, J. (2021c). Effects of surface functionalization of mxene-based nanocatalysts on hydrogen evolution reaction performance. *Catalysis Today*, 368, 187-195. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.002>
- Zhang, X., Xiao, K., Dong, C., Wu, J., li, X. et Huang, Y. (2011). In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl⁻ and SO₄²⁻. *Engineering Failure Analysis*, 18, 1981-1989. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2011.03.007>
- Zhang, Z., Feng, C., Wang, D., Zhou, S., Wang, R., Hu, S., Li, H., Zuo, M., Kong, Y., Bao, J. et Zeng, J. (2022). Selectively anchoring single atoms on specific sites of supports for improved oxygen evolution. *Nature Communications*, 13, 2473. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30148-3>
- Zhao, D., Chen, Z., Yang, W., Liu, S., Zhang, X., Yu, Y., Cheong, W.-C., Zheng, L., Ren, F., Ying, G., Cao, X., Wang, D., Peng, Q., Wang, G. et Chen, C. (2019a). MXene (Ti₃C₂) Vacancy-Confined Single-Atom Catalyst for Efficient Functionalization of CO₂. *Journal of the American Chemical Society*, 141(9), 4086-4093. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b13579>
- Zhao, X., Dall'Agnese, C., Chu, X.-F., Zhao, S., Chen, G., Gogotsi, Y., Gao, Y. et Dall'Agnese, Y. (2019b). Electrochemical Behavior of Ti₃C₂T MXene in Environmentally Friendly Methanesulfonic Acid Electrolyte. *ChemSusChem*, 12(19), 4480-4486. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901746>
- Zhaoming Kang,^a Muhammad Arif Khan,^b Yanmei Gong,^a Rida Javed,^b Yuan Xu,^a Daixin Ye,^{*a} Hongbin Zhao,^{*a} and Jiujun Zhang. (2021). Recent progress of MXenes and MXene-based nanomaterials for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 6089. <https://doi.org/DOI: 10.1039/d0ta11735h>
- Zhu, J., Hu, L., Zhao, P., Lee, L. Y. S. et Wong, K.-Y. (2020). Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. *Chemical Reviews*, 120(2), 851-918. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00248>

Zhu, Q., Cui, Y., Zhang, Y., Cao, Z., Shi, Y., Gu, J., Du, Z., Li, B. et Yang, S. (2021). Strategies for engineering the MXenes toward highly active catalysts. *Materials Today Nano*, 13, 100104.
<https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2020.100104>

Zhu, Y., Liu, X., Jin, S., Chen, H., Lee, W., Liu, M. et Chen, Y. (2019). Anionic defect engineering of transition metal oxides for oxygen reduction and evolution reactions. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(11), 5875-5897. <https://doi.org/10.1039/C8TA12477A>

Zou, X. et Zhang, Y. (2015). Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chemical Society reviews*, 44(15), 5148—5180. <https://doi.org/10.1039/c4cs00448e>