



HAL
open science

Synthèses et caractérisations électrochimiques de matériaux hybrides à base de polyoxométallates

Charyle Ayingone Mezui

► **To cite this version:**

Charyle Ayingone Mezui. Synthèses et caractérisations électrochimiques de matériaux hybrides à base de polyoxométallates. Chimie inorganique. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLS513 . tel-01545492

HAL Id: tel-01545492

<https://theses.hal.science/tel-01545492>

Submitted on 22 Jun 2017

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

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

NNT : 2016SACLS513

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
L'UNIVERSITE PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE N° 571
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

Mme Charyle Simostina Ayingone Mezui

Synthèses et caractérisations électrochimiques
de matériaux hybrides à base de polyoxométallates

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 13 Décembre 2016 :

Composition du Jury :

Mme. Berthier Fabienne	Directrice de recherche CNRS, Université Paris-Sud	Présidente
M. Schöllhorn Bernd	Professeur, Université Paris Diderot	Rapporteur
M. Buriez Olivier	Chargé de recherche CNRS, Ecole Normale Supérieure – Ulm	Rapporteur
Mme. Dablemont Céline	Maître de conférences, Université Paris-Sud	Examinatrice
M. Jouini Mohamed	Professeur, Université Paris Diderot	Examineur
M. Mbomekalle Israël	Chargé de Recherche CNRS, Université Paris-Sud	Directeur de thèse
M. De Oliveira Pedro	Professeur, Université Paris-Sud	Invité

Remerciements.

Cette thèse est l'aboutissement de trois années de travail effectué au sein du Laboratoire de Chimie-Physique (LCP- UMR 8000 CNRS) de l'Université Paris-Sud, dans l'équipe « Electrochimie et photo-électrochimie », sous la direction du Dr. Israël Martyr MBOMEKALLE et du Pr. Pedro de OLIVEIRA. Elle a été réalisée avec l'appui financier de l'Agence Nationale des Bourses du Gabon.

Je remercie Monsieur Bernd SCHÖLLHORN, Professeur de l'Université Paris Diderot, et Monsieur Olivier BURIEZ, Chargé de recherche au CNRS de l'Ecole Normale Supérieure - Ulm d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteurs. Je remercie Madame Fabienne BERTHIER, Directrice de Recherche au CNRS de l'Université Paris-Sud, Madame Céline DABLEMONT, Maître de Conférences de l'Université Paris-Sud, Monsieur Mohamed JOUINI, Professeur de l'Université Paris-Diderot d'avoir accepté d'être des examinateurs de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Mehran MOSTAFAVI, Professeur de l'Université Paris-Sud de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire (LCP) en sa qualité de Directeur. Je remercie également Monsieur Philippe Maître, Professeur de l'Université Paris-Sud, actuel Directeur du LCP, qui a permis que cette thèse se poursuive dans de bonnes conditions.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Israël Martyr MBOMEKALLE, Chargé de Recherches au CNRS, et Monsieur Pedro de OLIVEIRA, Professeur de l'Université Paris-Sud, mes deux directeurs de Thèse, pour m'avoir accordé leur confiance en acceptant de diriger cette thèse, pour leur disponibilité et pour m'avoir accompagné et soutenu au cours de ces trois années.

Je remercie Madame Anne-Lucie TEILLOUT, Maître de conférences de l'Université Paris-Sud pour ses conseils, sa disponibilité, son aide et pour la sonde à oxygène.

Je tiens ensuite à remercier toutes les personnes avec qui j'ai collaboré sur ce projet, Madame Neus VILA, Maître de conférences de l'Université de Lorraine, pour les analyses de spectroscopies de photoélectron X, Madame Ariane DENISET, Maître de conférences à l'Université Paris-Sud pour les caractérisations en spectroscopie infrarouge.

Je remercie Madame Cristina FREIRE, Professeur de l'Université de Porto qui m'a accueilli au sein de son équipe pour un séjour scientifique de 1 mois. Je tiens à remercier également Madame Diana FERNANDES, Chercheure Associée à l'Université de Porto, qui m'a transmis toutes les bases de la synthèse de matériaux hybrides à base de carbone nano-structurés et de leur caractérisation en spectroscopies de photoélectron X et Infrarouge.

Je remercie tout le personnel du LCP, et à tous ceux qui ont contribué de manière directe ou indirecte à l'aboutissement de ce travail durant ces trois années.

Je ne saurais oublier mes collègues de travail, Martin, Yöungju ; les anciens collègues, Floriant et Loïc que je remercie pour leur bonne humeur et leur gentillesse. Je remercie également tous les doctorants et les anciens doctorants du LCP, avec qui ces trois années passées ont été d'une grande richesse, en particulier Cécilia et Laetitia avec qui j'ai eu la chance de représenter les doctorants durant une année au Conseil du Laboratoire.

Je remercie ma famille, mes amis, Laetitia, Amelle, Romain qui m'ont aidé à décompresser dans les moments clés de mon doctorat et plus particulièrement mes parents, mes sœurs et mes frères pour leur éternel soutien et leur attention.

Liste des abréviations

ATG : Analyse thermogravimétrique

Bpy : Bi-pyridine

CPC : Coulommétrie à potentiel contrôlé

CV : Cyclic voltammetry, sigle en anglais de «voltamétrie cyclique»

DMF : Diméthylformamide

E_{pa} : Potentiel de pic anodique

E_{pc} : Potentiel de pic cathodique

ECS : Electrode au calomel saturé

MCQE : Microbalance à cristal de quartz électrochimique

GC: Glassy carbon, sigle en anglais de «Carbone vitreux»

GF : Graphène

HPAs: Hétéropolyanions

I_{CAT} : Courant catalytique

I_{pa} : Courant de pic anodique

I_{pc} : Courant de pic cathodique

IPAs : Isopolyanions

IR : Infrarouge

MCQ : Microbalance à cristal de quartz

NTC : Nanotubes de carbone

PEI : Polyéthylène imine

POM: Polyoxométallates

SWCNT: single-wall carbon nanotube, sigle en anglais de « nanotubes de carbone simple paroi »

TBA: Tétrabutylammonium

UV: Ultraviolet

WOC: Water oxidation catalysts, sigle en anglais de «Catalyseurs de l'oxydation de l'eau»

SPX: Spectrométrie à photoélectrons X

η_F : rendement faradique

SOMMAIRE

Introduction générale	3
Chapitre I : énéralités sur les polyoxométallates.....	7
I. Définition et quelques généralités sur les polyoxométallates	7
II. Structures des polyoxométallates	8
II.1. Quelques structures d'isopolyanions	8
II.2. Quelques structures d'hétéropolyanions	11
II.3. Structures dérivées des principale structurs de polyoxométallates	17
II.4. Polyoxométallates hybrides.....	19
III. Principales propriétés des polyoxométallates	28
IV. Quelques applications des polyoxométallates	30
IV.1. Application en catalyse	30
IV.2. Applications biologiques et médicales	33
V. Quelques applications de nanomatériaux hybrides à base de polyoxométallates et graphène ou nanotubes de carbone	33
V.1. Application en électro-catalyse	33
V.1. Application en électro-catalyse dans le stockage de l'énergie	34
Références bibliographiques	36
Liste des figures	45
Chapitre II : caractérisation électrochimique de polyoxométallates.....	49
I. Introduction	7
II. Etude des propriétés électrochimiques des polyoxométallates en solution	51
II.1. Etude comparative du comportement électrochimique du composé saturé [As ₂ W ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻ , du dérivé lacunaire [As ₂ W ₁₅ O ₅₆] ¹²⁻ et du dérivé saturé de type « sandwich » [(CoOH ₂) ₂ Co ^{II} ₂ (As ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁶⁻	52
II.2. Caractérisations électrochimiques des dérivés de type « sandwich » de la famille Dawson.....	55
II.3. Caractérisations électrochimiques des dérivés mixtes de type « sandwich » de la famille Dawson	62
III. Conclusion	68
Références bibliographiques	69
Liste des figures	71

Chapitre III : Caractérisations et études électrochimiques de matériaux hybrides à base de POMs et de composés carbonés nano-structurés et de composés carbonés nano-structurés.....	77
I. Introduction	77
II. Synthèses des matériaux hybrides POMs-nano-carbones (Nanotube de carbone mono-paroi « SWCNT » et Graphène « GF »).....	78
II.1. Fonctionnalisations des nano-carbones par le polyéthylène imine (PEI)	78
II.2. Préparation des matériaux composites Polyoxométallates@Graphène-Polyéthylène imine (POM@GF-PEI).....	84
II.3. Préparation des matériaux composites Polyoxométallates@Nanotube de carbone simple paroi-Polyéthylène imine (POM@SWCNT-PEI)	85
III. Caractérisation électrochimique	91
III.1. Préparation des électrodes modifiées	91
III.2. Etudes électrochimiques à l'état solide	92
IV. Conclusion	98
Références bibliographiques	99
Liste des figures	101
Chapitre IV : Applications électro-catalytiques des POMs : Oxydation de l'eau et réduction de l'ion NO₂⁻	105
I. Introduction	105
II. Electro-catayse en phase homogène	106
II.1. Réduction électro-catalytique de l'ion NO ₂ ⁻	106
II.2. Oxydation électro-catalytique de l'eau	111
III. Electro-catayse en phase hétérogène	125
II.1. Réduction électro-catalytique de l'ion NO ₂ ⁻	126
II.2. Oxydation électro-catalytique de l'eau	132
IV. Conclusion	136
Références bibliographiques	138
Liste des figures	140
Conclusion générale	147

Introduction Générale

Introduction Générale.

Les polyoxométallates (POMs) forment une grande famille de clusters d'oxydes de métaux de transition souvent considérés en tant qu'analogues d'oxydes moléculaires solubles. Ils sont connus pour leurs diverses propriétés en termes de structure, de taille, de composition et de fonctionnalités, et pour leurs applications dans des domaines aussi divers et variés que la photochimie, l'électrochimie, le stockage d'énergie, ou encore la catalyse. De par leur capacité d'échanges et d'accumulation d'électrons, les POMs peuvent, en fonction de leur état d'oxydation, servir de donneur ou d'accepteurs d'électrons dans des processus d'échanges réversibles d'électrons. Ils représentent donc de bons candidats pour l'élaboration de systèmes électro-catalytiques. De nombreuses études en électro-catalyse ont d'ailleurs déjà prouvé l'efficacité des POMs dans la catalyse de nombreuses réactions électrochimiques pour l'activation d'ions ou de petites molécules présentant des intérêts dans différents domaines d'applications tels que l'énergie, l'environnement ou encore la biologie. Dans le domaine de l'énergie par exemple, les POMs sont utilisés en tant que catalyseurs pour la réduction de l'oxygène en eau, ou encore la réduction des protons en combustible H_2 . Dans le domaine de l'environnement, les POMs sont utilisés comme catalyseurs pour la réduction des oxydes d'azote, et dans le domaine de la biologie les POMs ont été utilisés comme catalyseurs pour l'oxydation de la coenzyme NADH (Nicotinamide Adénine Di-nucléotide) qui joue un rôle important dans le processus de transformation de l'ADP en ATP.

Pour conduire convenablement le cycle électro-catalytique, le système électro-catalytique formé à partir d'un POM doit respecter un certain nombre de paramètres indispensables, à savoir : la capacité à pouvoir échanger et/ou accumuler un nombre suffisant d'électrons pour opérer le processus réducteur ou oxydatif, et la stabilité dans les conditions d'étude. En ce sens, le pH et la nature du milieu sont des paramètres cruciaux.

Le développement de systèmes performants à base de POMs pour d'éventuelles applications industrielles passe par l'immobilisation du catalyseur au voisinage de l'électrode. Cependant, bien que les POMs soient aptes à participer avec succès à de nombreux processus d'échanges multielectroniques, leur faible surface spécifique et leur solubilité en milieu aqueux limitent leur utilisation et leur champ d'application. L'une des solutions connue pour contourner ce problème est d'insérer ou d'assembler les POMs dans ou avec une matrice appropriée telle que des polymères, des molécules organiques ou encore des matériaux de carbone, pour le rendre insoluble, pour obtenir une meilleure stabilité et des effets synergiques entre le POM et la matrice.

Introduction générale

Dans ce contexte, l'objectif principal de cette thèse est de synthétiser et de caractériser de nouvelles molécules de POMs substitués par des métaux de transition et des matériaux composites à base de POMs, susceptibles de catalyser avec efficacité quelques réactions d'intérêts telles que la réduction de l'ion nitrite et l'oxydation de l'eau. Dans un premier temps, le but est d'étudier l'influence du nombre et de la nature des métaux de transition sur les propriétés électro-catalytiques du POM (surtension, courant catalytique). Dans un second temps, on s'intéresse à évaluer l'influence de l'immobilisation des POMs sur des matériaux carbonés nano-structurés (graphène ou nanotubes de carbone mono paroi) sur leurs propriétés électro-catalytiques.

Le premier chapitre de cette thèse sera consacré à un rappel bibliographique sur des différentes familles de POMs, les principales structures connues, leurs propriétés physico-chimiques et leurs applications dans différents domaines. Sont aussi mentionnés les différents processus de synthèse des matériaux hybrides POM-carbone nano-structurés et leurs propriétés, ainsi que quelques domaines d'application de ces matériaux hybrides.

Le deuxième chapitre porte sur la caractérisation électrochimique des POMs de type sandwich de la famille Dawson. Les méthodes électrochimiques utilisées pour étudier les POMs synthétisés en solution sont : la voltamétrie cyclique et la coulométrie à potentiel contrôlé.

Le troisième chapitre est consacré dans un premier temps à la synthèse et à la caractérisation physico-chimique (SPX, IR) de matériaux hybrides à base de POMs et de graphène ou de nanotubes de carbone mono paroi. La deuxième partie du chapitre est consacrée à l'étude électrochimique des matériaux hybrides immobilisés à la surface d'électrodes modifiées par voltamétrie cyclique.

Enfin le quatrième et dernier chapitre de cette thèse est consacré à l'étude de l'activité électro-catalytique des POMs en catalyse homogène, pour la réduction de l'ion nitrite et l'oxydation de l'eau. L'activité électro-catalytique des POMs et des matériaux hybrides, en catalyse hétérogène (le catalyseur est préalablement immobilisé sur l'électrode de travail) pour la réduction de l'ion nitrite et l'oxydation de l'eau est également présentée.

Chapitre 1 :
Généralités sur les polyoxométallates.

Chapitre I : Généralités sur les polyoxométallates.

I. Définition et quelques généralités sur les polyoxométallates.

Les polyoxométallates (POMs) peuvent être considérés comme des oxydes moléculaires de métaux de transition. Ces complexes moléculaires sont le produit de la polycondensation d'ions métallates en milieu acide¹. L'ion métallate, $[\text{MO}_x]^{n-}$, ou oxoanion contient le centre métallique M dans l'un de ses états d'oxydation les plus élevés. Les éléments qui se prêtent le plus à cette réaction sont : le tungstène, le molybdène, le vanadium, le niobium, ou, comme on le remarque de plus en plus, des éléments nobles tels que le palladium, le platine ou l'or.² Ces polycondensations conduisent généralement à la formation d'édifices anioniques qu'on appelle aussi polyanions. Il existe deux grandes familles de polyoxométallates : 1) les isopolyoxométallates ou IsoPolyAnions (IPAs) de formule générale $[\text{M}_m\text{O}_y]^{p-}$, sont obtenus lorsque la condensation s'effectue entre oxo-anions de même nature¹ ; 2) les hétéropolyoxométallates ou HétéroPolyAnions (HPAs), de formule $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$, sont obtenus lorsque la condensation des ions $[\text{MO}_x]^{n-}$ identiques s'effectue autour d'un ou de plusieurs atomes X de nature différente, alors appelés hétéroéléments². Les éléments qui se prêtent le plus à ce rôle d'hétéroéléments sont : Si, P, As, On retrouve aussi d'autres éléments métalliques ou non-métalliques dans des états d'oxydation variés.

Les POMs ont été reportés pour la première fois en 1826 par Berzélius, qui a isolé un précipité jaune identifié comme étant le sel d'ammonium du 12-molybdophosphate $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}].n\text{H}_2\text{O}$, en faisant réagir du molybdate d'ammonium avec un excès d'acide phosphorique.³ Par la suite, plusieurs scientifiques se sont intéressés à cette nouvelle famille des composés à base de molybdène et leurs homologues à base de tungstène afin de les caractériser sans ambiguïté³. La première caractérisation structurale a été réalisée en 1933 par J. F. Keggin en utilisant des méthodes de diffraction des rayons X sur le composé $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}].5\text{H}_2\text{O}$.⁴

De très nombreuses autres structures ont été isolées et identifiées. Cette diversité structurale des POMs est due au fait que le nombre de centres métalliques qu'ils peuvent contenir peut varier de moins d'une dizaine à plusieurs centaines et au fait que la plupart des éléments du tableau périodique, métalliques et non-métalliques, peuvent être incorporés dans leurs structures. En outre, les différentes possibilités de substitution d'un ou plusieurs centres métalliques (des blocs d et/ou f), l'adjonction de fonctions organiques ou de groupes organométalliques dans la structure des POMs⁵⁻⁷, augmentent de façon exponentielle le nombre de nouvelles molécules.

Mise à part leur grande diversité structurale, les POMs présentent également de nombreuses propriétés et applications intéressantes.

II. Structures des polyoxométallates.

La représentation polyédrique permet de considérer la structure d'un POM comme un assemblage d'unités polyédriques MO_x , dont le centre est occupé par l'atome métallique M et chaque sommet par un atome d'oxygène. Les unités élémentaires MO_x , s'unissent en partageant sommets, arêtes ou faces pour former des fragments M_xO_y avec une nucléarité qui peut atteindre une dizaine de centres M et qui constituent les briques de base de la structure des POMs.

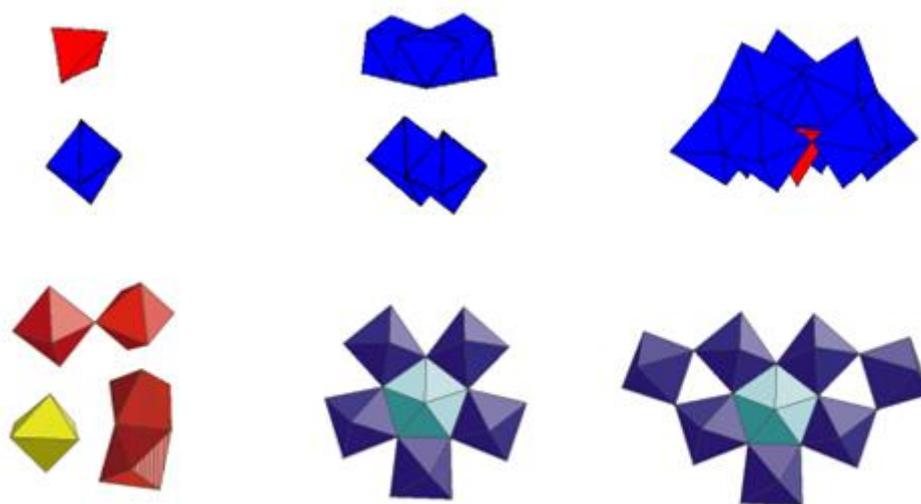


Figure 1. Quelques polyèdres MO_x et fragments M_xO_y .

II.1. Quelques structures d'isopolyanions.

II.1.1. La structure de Lindqvist

La structure de Lindqvist, M_6O_{19} , semble être la plus connue parmi les isopolyanions. C'est une structure symétrique formée par l'assemblage de six octaèdres MO_6 qui partagent en commun un atome d'oxygène qui se retrouve au centre de l'édifice. Ainsi liés, les 6 octaèdres partagent alors deux à deux, 2 atomes d'oxygène et possèdent chacun 1 atome d'oxygène non lié qui se retrouve sur l'unique sommet libre de l'octaèdre. Cette structure a été identifiée par Lindqvist en 1958 qui a étudié la structure de l'hexaniobate $Na_7H[Nb_6O_{19}] \cdot 16H_2O$ ⁸.

On peut citer d'autres structures d'isopolyanions qui dérivent de la structure de Lindqvist. C'est le cas par exemple de l'isopolyvanadate $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ formé par deux blocs de Lindqvist qui sont unis par une face qui comporte 2 atomes de vanadium et 4 atomes d'oxygène ^{9,10}.



Figure 2. Structure polyédrique d'isopolyanions : (a) Lindqvist ; (b) Isopolyvanadate.

II.1.2. Les Keplerates et les molécules géantes à base de POMs.

Les clusters géants caractérisés pour la première fois par l'équipe d'Achim Müller figurent parmi les structures de POMs les plus spectaculaires et constituent la famille de composés de plus haute nucléarité connue à ce jour.¹¹ Toutes ces espèces possèdent en commun une brique élémentaire constituée d'un atome octaédrique Mo^{VI} central dans un environnement bipyramidal pentagonal formé par cinq autres octaèdres Mo^{VI} (figure 3). La réaction de cette sous-entité élémentaire dans différentes conditions et en présence de différentes entités conduit à la formation de POMs de très haute nucléarité et d'une grande variété de formes, parmi lesquelles :

- La structure sphérique $[(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{Mo}^{\text{VI}})_{12}\{\text{M}\}_{30}]$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}, \text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{OAc})^+$), encore appelée Keplerate, dont le diamètre intérieur qui peut atteindre plusieurs nm lui permet d'encapsuler de petites molécules organiques ou des POMs de type Keggin.^{12,13}
- Les roues géantes $\{\text{Mo}_{146}\}([\text{Mo}_{118}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{442}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{58}]^{22-})$, $\{\text{Mo}_{154}\}([\text{Mo}_{126}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-})$, $\{\text{Mo}_{176}\}([\text{Mo}_{176}^{\text{VI}}\text{O}_{528}\text{H}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{80}]^{16-})$, et leurs dérivés incorporant des métaux de transition ou des terres rares.^{11,14-16}
- Le $\{\text{Mo}_{368}\}$ surnommé « citron bleu » qui possède une taille comparable à celle des petites protéines (6nm).^{17,18}

Un Keplerate mixte $\text{W}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ de structure analogue à $\{\text{Mo}_{132}\}$ a également été récemment synthétisé à partir de la brique pentagonale $\{\text{W}^{\text{VI}}(\text{W}^{\text{VI}})_5\}$ et du ligand $\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4\text{OOCCH}_3\}$.¹⁹

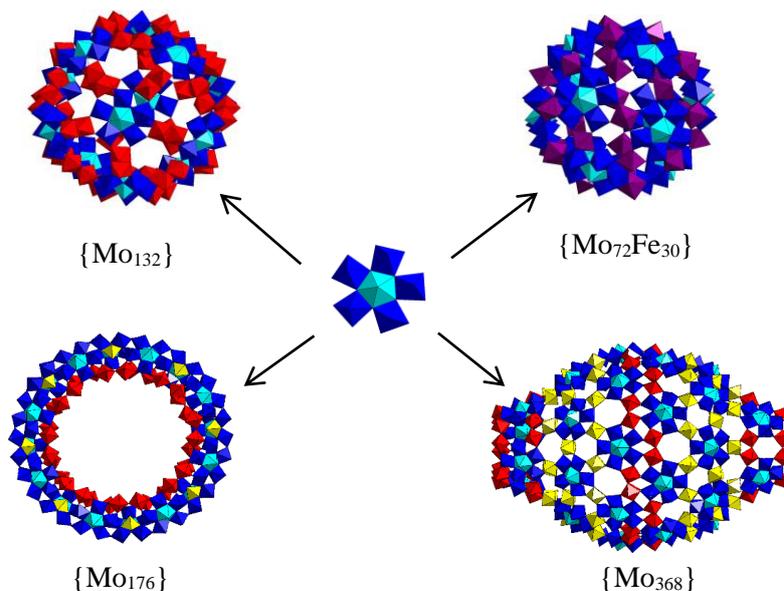


Figure 3. Polyoxomolybdates géants : $\{Mo_{132}\}$, $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$, $\{Mo_{176}\}$ et $\{Mo_{368}\}$.^{11,14-16}

Les systèmes géants en forme d'anneaux peuvent également se réunir pour former des systèmes infinis mono, bi ou tridimensionnels. La formation des systèmes infinis (chaînes ou couches) repose sur le remplacement des ligands H_2O des unités $\{Mo_2\}$ sur un anneau par l'atome d'oxygène des groupes terminaux $Mo=O$ des autres anneaux. La nucléophilie peut être augmentée en introduisant des ligands donneurs d'électrons tels que $H_2PO_4^-$ sur les sites voisins concernés (figure 4). La figure 5 montre un exemple d'assemblage des roues géantes $\{Mo_{154}\}$ au travers des liaisons $Mo-O-Mo$ pour former un réseau de canaux de taille nanométrique.²⁰

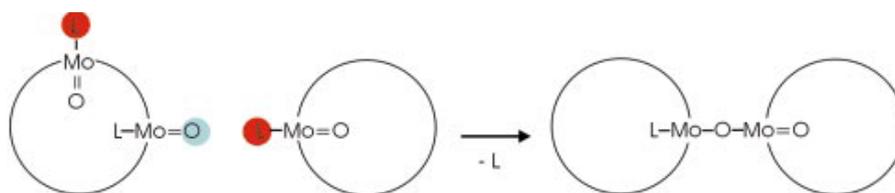


Figure 4. Représentation schématique du principe d'assemblage de base des clusters de forme annulaire.¹¹

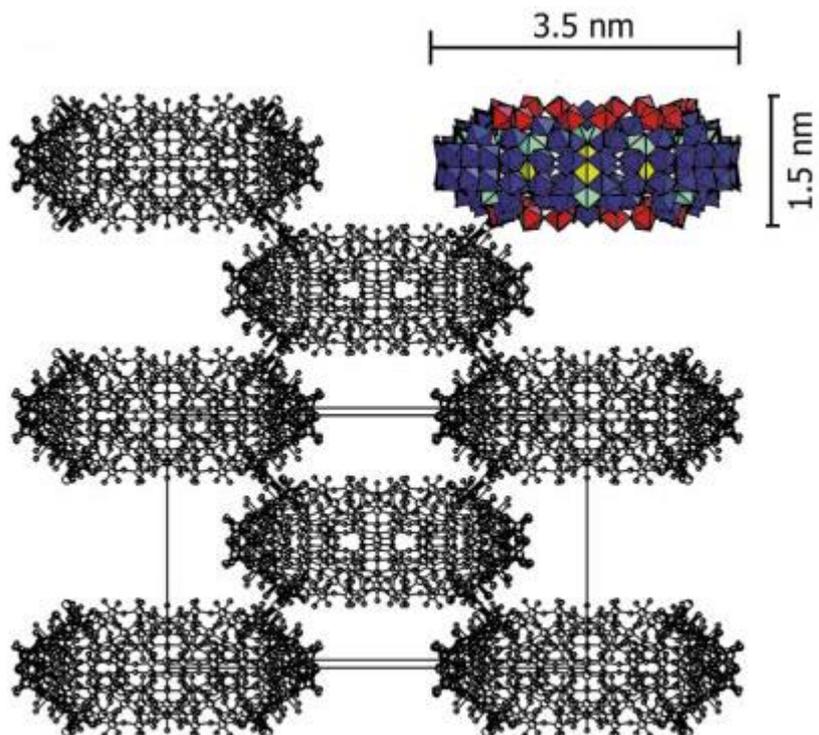


Figure 5. Réseau infini obtenu à partir de l'assemblage d'unités $\{Mo_{154}\}$ par formation de liaisons Mo-O-Mo. ²⁰

II.2. Quelques structures d'hétéropolyanions.

Il existe trois principales structures de base d'hétéropolyanions : la structure d'Anderson $[XM_6O_{24}]^{n-}$, la structure de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ et la structure de Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ (Figure 6).

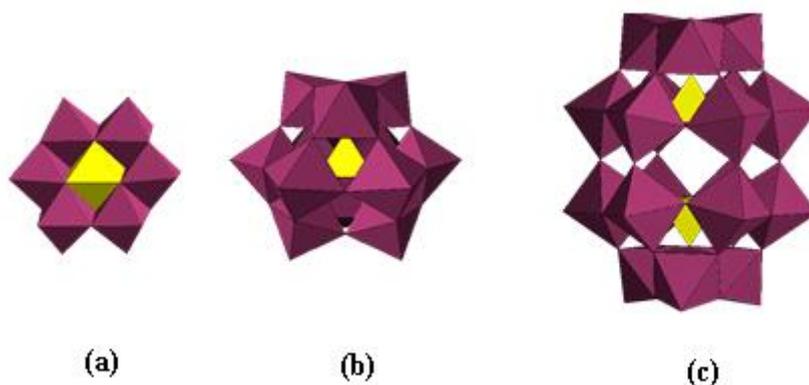


Figure 6. Représentation polyédrique des hétéro-polyoxométallates de type : (a) Anderson, (b) Keggin, (c) Dawson.

II.2.1. Structure de Keggin

Les POMs de type Keggin, caractérisés par le rapport $M/X = 12/1$, sont formés de douze (12) atomes de métal reliés à des atomes d'oxygène et agencés autour d'un seul hétéroatome. Pauling a été le premier en 1929 à suggérer cette structure en établissant un ensemble de principes à partir des travaux de Goldschmidt pour prédire les structures de complexes de cristaux ioniques²¹. En 1933, Keggin confirme ces prédictions en reportant la structure du composé $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ après une étude par diffraction de rayons X sur monocristal.⁴ La structure de Keggin est représentée par quatre groupements trimétalliques M_3O_{13} assemblés autour du tétraèdre XO_4 (Figure 7).

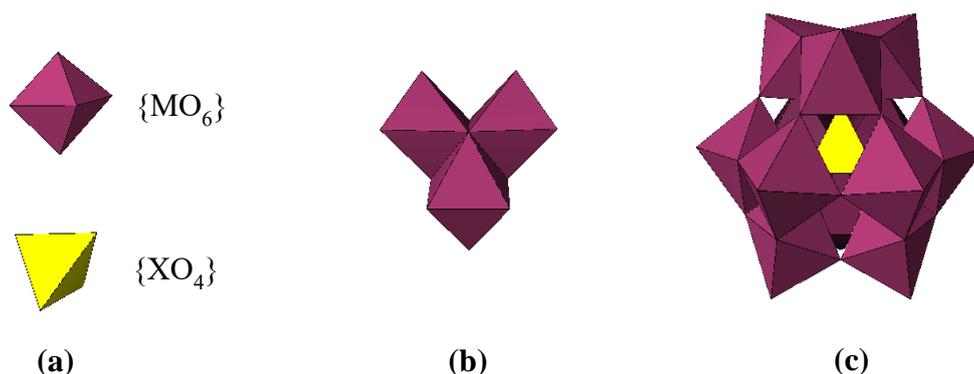


Figure 7. Représentation polyédrique (a) de l'octaèdre $\{MO_6\}$ et du tétraèdre $\{XO_4\}$, (b) du groupement trimétallique $[M_3O_{13}]$ et (c) de la structure de Keggin.

Les groupes trimétalliques M_3O_{13} sont formés par trois octaèdres qui partagent un sommet (site commun par lequel la triade se lie au cation central) et trois arêtes (Figure 8).

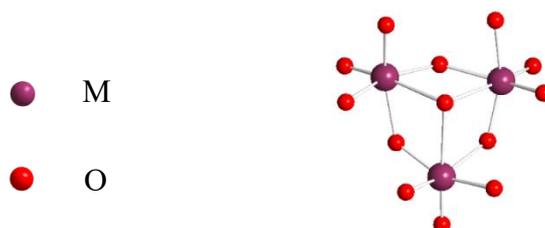


Figure 8. Représentation éclatée d'une triade $[M_3O_{13}]$.

Keper a établi que le partage d'un sommet entre trois octaèdres MO_6 introduit une forte répulsion coulombienne entre les trois cations métalliques, due à la répulsion électrostatique opposée par le cation central^{22,23}. L'angle formé par les trois cations métalliques M-M-M peut être de 60° , 90° , 120° ou 180° , l'interaction 60° étant la plus favorable. Suivant l'angle formé

par les interactions M-M-M dans chaque triade, la structure de Keggin présente cinq types d'isomères : α , β , γ , δ ou ε (Figure 9).

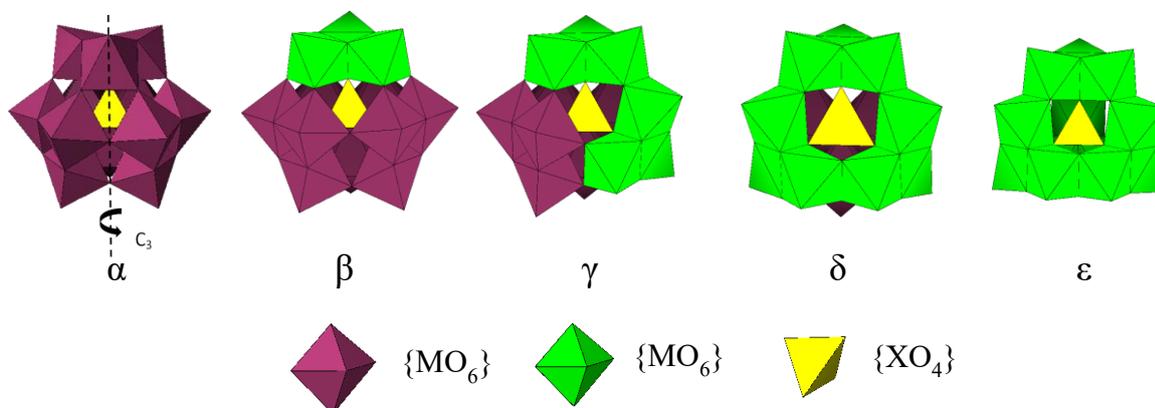


Figure 9. Isomères de la structure de Keggin.

La forme la plus stable est l'isomère α qui correspond à la structure du $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ étudiée par Keggin²⁴. En effet dans la structure α -Keggin les quatre groupes de triades M_3O_{13} sont formés par des interactions M-M-M à 60° , ce qui lui confère une géométrie favorable pour minimiser la répulsion coulombienne. L'isomère β , lui aussi stable, est obtenu par la rotation de 60° de l'un des quatre groupes M_3O_{13} ^{25,26}. Dans la structure de l'isomère γ deux des quatre groupes M_3O_{13} subissent une rotation de 60° , cette structure a été isolée par Tézé et al²⁷. L'isomère δ est obtenu par la rotation de 60° de trois groupements M_3O_{13} . Pour terminer, la rotation de tous les groupes M_3O_{13} par 60° donne l'isomère ε qui est systématiquement instable^{28,29}, mais peut être stabilisé par la présence de métaux de transition 4d ou 4f de faible valence³⁰⁻³³.

Sous des conditions bien définies, les POMs de type Keggin peuvent, en solution, perdre de façon sélective et contrôlée un ou plusieurs centres métalliques pour donner des espèces dites lacunaires (Figure 10). En effet, en solution, l'hydrolyse alcaline de la structure de type Keggin dite plénière ou saturé (parce que comportant les 12 centres métalliques de base) peut conduire au départ d'un ou de plusieurs octaèdres MO_6 , donner lieu à des structures dites lacunaires parce que possédant un à plusieurs sites vacants³⁴. Ces composés lacunaires conservent le squelette Keggin comme structure de base et l'isomérisation de départ α , β , γ , δ ou ε . On peut citer comme exemples les espèces monovacantes $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$, divacantes $[\text{XM}_{10}\text{O}_{36}]^{n-}$ et trivacantes $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{n-}$.^{29,35} Ces espèces lacunaires sont très réactives et sont utilisées comme produits de

départ pour la synthèse d'une multitude de POMs. Elles peuvent aussi être préparées de façon directe sans passer par la formation puis la dégradation de la structure KEGGIN de base XM_{12} .

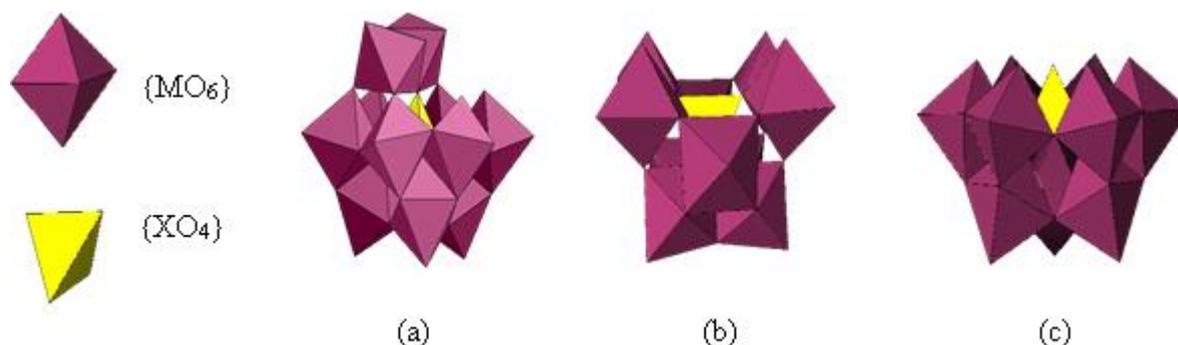


Figure 10. Représentation polyédrique des dérivés lacunaires de la structure de Keggin : (a) dérivés monovacants $[\text{X}^{n+}\text{M}_{11}\text{O}_{39}]^{(12-n)-}$, (b) dérivés divacants $[\text{X}^{n+}\text{M}_{10}\text{O}_{36}]^{(12-n)-}$ et (c) dérivés trivacants $[\text{X}^{n+}\text{M}_9\text{O}_{34}]^{(14-n)-}$.

En plus des isomères dus à la rotation des triades, il existe pour les espèces trivacantes XM_9 , deux formes d'isomères dus à l'orientation du tétraèdre central XO_4 . Ces deux isomères sont notés A et B. La forme est dite A lorsque le tétraèdre pointe à l'opposé des lacunes, et est dite B lorsque le tétraèdre pointe vers les lacunes (Figure 11).

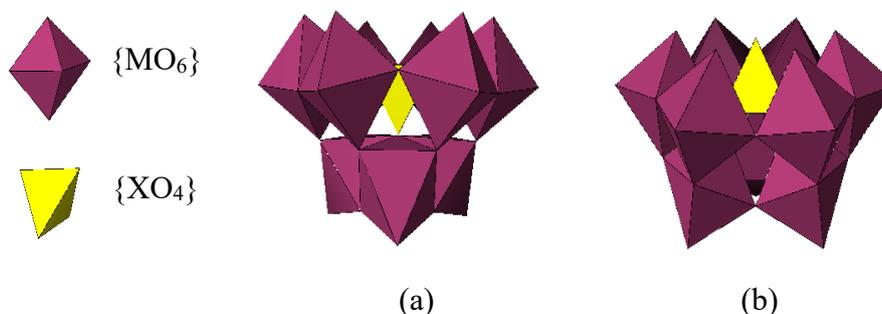


Figure 11. Représentation polyédrique des isomères (A) $\{\text{A-}\alpha\text{-XM}_9\}$ et (B) $\{\text{B-}\alpha\text{-XM}_9\}$.

Les dérivés lacunaires peuvent jouer le rôle de ligands et réagir avec des éléments ayant des propriétés voisines de l'élément M (W^{VI} , Mo^{VI} , Mo^{V} , V^{IV} , V^{V} ...), ou avec d'autres cations des séries des métaux de transition d ou f (Co^{II} , Mn^{II} , Cu^{II} , Ni^{II} , Fe^{III} , Eu^{III} ...).³⁶⁻³⁹

II.2.2. Structure de Dawson.

Les POMs ayant la structure dite de type Dawson $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$ peuvent être formellement décrits comme résultant de l'assemblage de deux monomères trivacants de type Keggin $\{\text{A-}$

XM_9) (Figure 12). Cette hypothèse a été confirmée par Souchay en 1947 qui a démontré que la structure de type Dawson $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$ appartient à la série $\text{M}/\text{X} = 18/2$.⁴⁰

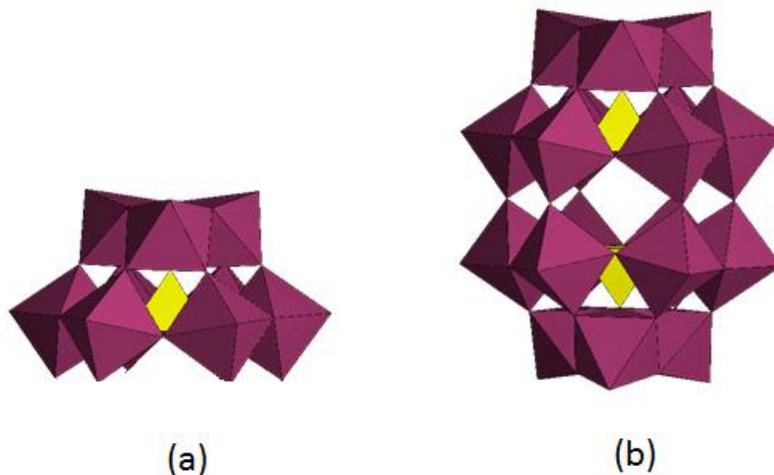


Figure 12. (a) Demi-anion $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{m-}$ et (b) structure de Dawson $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$.

Il y a deux types d'unités assemblées autour d'un hétéroatome X : les groupements dimétalliques M_2O_{10} issus de l'assemblage de deux octaèdres $\{\text{MO}_6\}$ qui partagent une arête, et les groupements trimétalliques M_3O_{13} issus de l'assemblage de trois octaèdres MO_6 , décrits plus haut dans la structure de Keggin. Trois groupements M_2O_{10} et un groupement M_3O_{13} s'arrangent autour d'un hétéroatome X pour former un fragment $\{\text{XM}_9\text{O}_{34}\}$ et l'assemblage de deux fragments $\{\text{XM}_9\text{O}_{34}\}$ donne la structure de Dawson. Dans la structure Dawson, les atomes métalliques occupent deux types de positions⁴¹:

- La position apicale (chapeau) occupée par un groupement M_3O_{13} , ce qui correspond à 3 x 2 atomes métalliques en position apicale.
- La position équatoriale (couronne) occupée par un groupement M_6O_{30} , le groupement M_6O_{30} étant formé à partir de l'assemblage de trois groupements M_2O_{10} . Ceci correspond à 6 x 2 atomes métalliques en position équatoriale.

La présence d'un plan, d'un centre et des axes de symétrie permet d'envisager plusieurs isomères pour la structure de Dawson. En 1920, Wu fut le premier à isoler les isomères α et β ⁴². En 1953, Dawson détermine la structure de l'isomère α , en étudiant la structure du composé $\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$.⁴³ Baker et Figgis ont envisagé l'existence de six isomères α , β , γ , α^* , β^* et γ^* ⁴⁴, par la suite Contant et al. ont défini ces six isomères.⁴⁵ L'isomère β est obtenu par une rotation de 60° autour de l'axe de symétrie C_3 de l'un des groupements M_3O_{13} en position apicale de l'isomère α , faisant disparaître le plan de symétrie qui divise la molécule

en deux parties équivalentes. La rotation de $\pi/3$ autour de l'axe de symétrie C_3 du deuxième groupement M_3O_{13} en position apicale donne l'isomère γ , on retrouve le plan de symétrie qui divise la molécule en deux parties équivalentes. Les isomères α^* , β^* et γ^* sont issus de la rotation par $\pi/3$ d'un fragment XM_9 respectivement des isomères α , β et γ .

Il existe une autre famille dite de type Dawson dissymétrique, initiée par Contant et al.⁴⁶, qui a été développée par Mbomekallé et al.⁴⁷⁻⁵⁰ Dans cette structure caractérisée par le rapport $M/X = 18/1$, il existe un seul hétéroélément, le deuxième hétéroélément étant remplacé par quatre atomes d'hydrogène.^{51,52}

Comme pour les POMs de type Keggin, il est possible d'hydrolyser partiellement les POMs de type Dawson par hydrolyse alcaline. Il existe trois principaux POMs lacunaires de type Dawson qui dérivent de la perte d'un groupement MO , M_3O_{13} ou M_6O_{12} : l'ion monolacunaire $[X_2M_{17}O_{61}]^{n-}$ qui peut être représenté par les isomères α_1 et α_2 selon que la lacune se trouve sur la couronne ou le chapeau, l'ion trilacunaire $[X_2M_{15}O_{56}]^{n-}$ et l'ion hexalacunaire $[X_2M_{12}O_{46}]^{n-}$ (Figure 13).

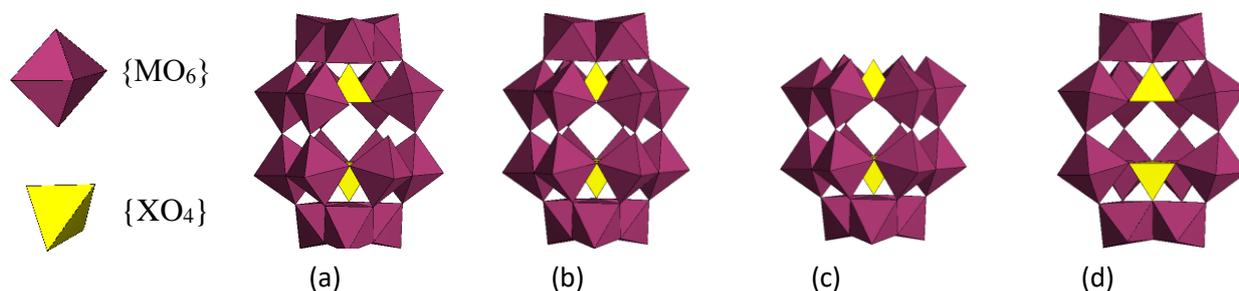


Figure 13. Représentation polyédrique des dérivés lacunaires de la structure Dawson : (a) $\{\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\}$, (b) $\{\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\}$, (c) $\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}\}$, (d) $\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{46}\}$.

L'espèce dilacunaire X_2M_{16} a pu également être observée par RMN ^{31}P en suivant la réaction $X_2M_{15} \rightarrow X_2M_{17}$, il s'agit d'un intermédiaire cinétique²⁹.

Contant et Thouvenot⁵³ ont montré que les variations des conditions de synthèse permettent d'obtenir différentes espèces lacunaires et qu'il existe un équilibre entre ces espèces. La Figure 14 met en évidence les différentes réactions de dégradation sous l'action d'une base appropriée de l'espèce saturée $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ en différentes espèces lacunaires, et les équilibres entre ces différentes espèces.

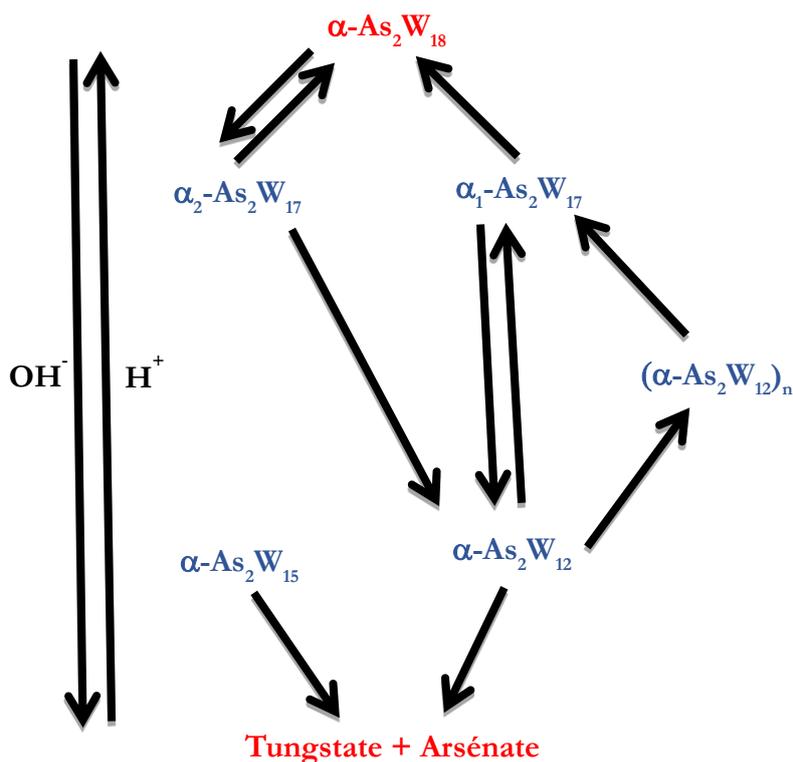


Figure 14. Différentes structures d'espèces lacunaires issues de la structure de type Dawson $[\alpha\text{-As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$.

L'action d'une base forte peut entraîner l'hydrolyse totale de la structure de Dawson et reformer les ions métallates de base $[\text{MO}_x]^{n-}$. Comme dans le cas de la structure de Keggin, les sites vacants des espèces lacunaires de type Dawson peuvent être substitués par des cations métalliques (Fe^{III} , Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} ...) ^{54,55} ou avec des éléments ayant des propriétés voisines du tungstène (Mo^{VI} , Mo^{V} , V^{IV} , V^{V} ...) ⁵⁶.

II.3. Structures dérivées des principales structures de polyoxométallates.

Il existe de nombreuses autres structures de POMs dérivés des principales structures d'hétéropolyanions. En effet, les réactions entre des POMs lacunaires issus des structures Dawson ou Keggin aboutissent à la formation de nouveaux composés dont la composition et la structure dépendent des conditions expérimentales. De même il existe de nombreux systèmes hybrides (inorganique-organique) à base de POMs qui sont également développés depuis quelques années.

Dans les paragraphes qui suivent, nous décrirons quelques exemples de structures de polyoxométallates dérivés des structures classiques à savoir : les dérivés de types « Sandwich », « Banane », et « Couronne », ainsi que des systèmes hybrides à base de POMs.

II.3.1. Structures de type « Sandwich » dérivés de la série Dawson ou Keggin.

Les composés de type « Sandwich » sont obtenus à partir de l'assemblage de deux entités trivacantes, XW_9 de type Keggin, X_2W_{15} ou H_4XW_{15} de type Dawson, liées à un cluster métallique dont la nucléarité est en générale comprise entre 2 et 4. Les éléments qui constituent ce cluster sont des métaux d ou f dont les principaux sont : Fe^{III} , Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Eu^{III} , etc. Le premier polyoxométallate de type « sandwich », constitué de deux fragments de type Keggin et de quatre cations Co^{II} , de formule $K_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$, a été décrit en 1973 par T. J. R. Weakley et al.⁵⁷. Par la suite, d'autres composés « sandwich » de type Keggin, et ensuite de type Dawson ont été développés et étudiés dans divers groupes de recherche, y compris dans notre laboratoire. Le nombre de POMs « sandwich » synthétisés n'a cessé d'augmenter jusqu'à ce jour.⁵⁸⁻⁷² La figure 15 présente deux exemples de POMs de type « sandwich » issus respectivement des familles de composés Keggin et Dawson.

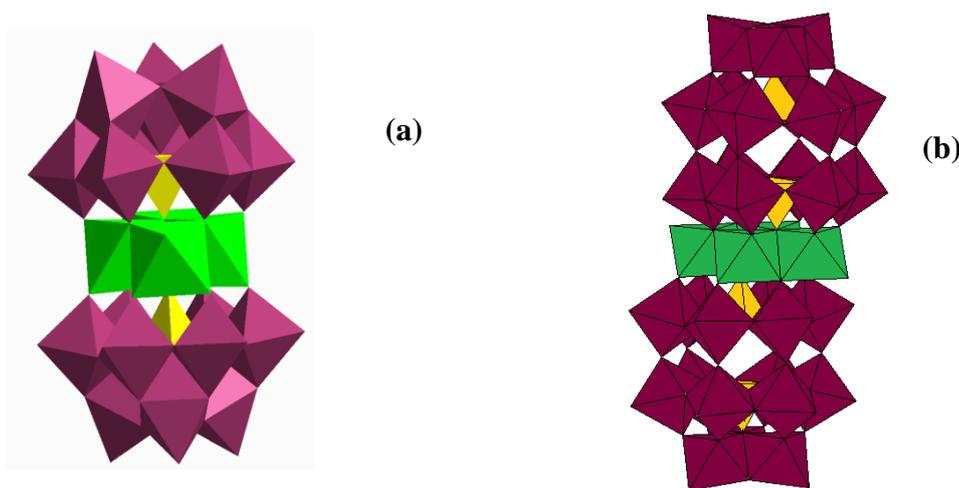


Figure 15. POMs de structure de type « Sandwich » symétrique (a) à base de fragments de type Keggin (XW_9), (b) à base de fragments de type Dawson (X_2W_{15}).

La plupart des structures de type « Sandwich » sont stables en solution aqueuse dans un large intervalle de pH (0 à 8), ce qui ouvre d'innombrables possibilités dans le domaine des études électrochimiques en solution^{73,74}, et dans le domaine des applications électro-catalytiques. Par ailleurs, la multiplication des centres métalliques, leur diversité et les possibles associations dans les molécules de POMs de type « Sandwich » mixtes^{61,72} vont conduire à des propriétés électro-catalytiques ciblées et améliorées.

II.3.2. Structures de type « Couronne » et « Banane ».

Les POMs de forme « couronne » et « banane » sont d'autres exemples de structures de POMs issus des dérivés lacunaires. La figure 16A montre la structure de la molécule $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$, ce composé ayant été synthétisé et caractérisé pour la première fois par Contant et Tézé en 1985.⁷⁵ Il s'agit d'un tétramère formé à partir du composé Dawson lacunaire $H_2P_2W_{12}O_{48}^{12-}$. Le POM $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ et son homologue $[As_8W_{48}O_{184}]^{40-76}$ présentent un grand intérêt en électrocatalyse. En effet, ils peuvent se comporter comme des POMs lacunaires en incluant jusqu'à plusieurs dizaines de cations métalliques dans leur cavité centrale. En outre, ils peuvent échanger de façon réversible plusieurs électrons et jouer le rôle de pompe à électrons dans les processus catalytiques à l'interface électrode/solution. Enfin, ils sont stables en solution aqueuse dans un large intervalle de pH (0-8).

La synthèse des POMs de forme « banane » a été reporté en 2004 d'abord par Keita et al.⁷³ puis par Ritorto et al.⁷⁷ Cette structure est constituée de deux entités Keggin XM_9 dont les sites vacants sont comblés par trois centres métalliques M identiques ou différents. Les deux fragments $XM_9M'_3$ sont alors reliés entre eux par un fragment XM_6 pour donner la structure en forme de croissant de lune dite structure de type « banane » ($M = Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}$; $X = P$ ou As) (Figure 16B). Il existe d'autres structures plus ou moins complexes qui ne seront pas décrites dans ce travail.

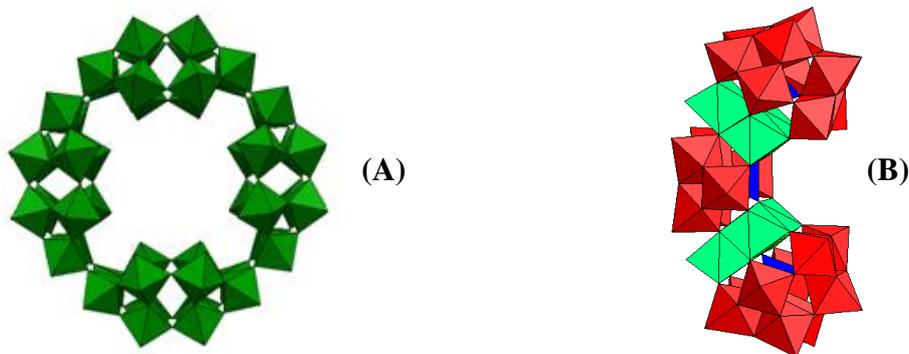


Figure 16. Structures combinées de POMs : (A) structure de type « Couronne » ; (B) structure de type « Banane ».

II.4. Polyoxométallates hybrides.

II.4.1. Polyoxométallates hybrides incorporant des fonctions organiques.

Les POMs sont des composés inorganiques qui peuvent être combinés avec des donneurs d'électrons π organiques à l'exemple des ligands contenant des atomes N, des acides aminés,

des polypeptides, des organométalliques, etc.^{10,78} pour former des matériaux hybrides possédant certaines propriétés physiques d'intérêt (électriques, magnétiques et optiques). Les POMs et les composants organiques peuvent être liés par des liaisons covalentes ou par des interactions non-covalentes (interactions de van der Waals, liaisons hydrogène ou interactions ioniques). L'immobilisation des POMs, par exemple, repose dans la plupart des cas sur des interactions non covalentes avec le support, néanmoins il existe quelques exemples de liaisons covalentes.
79

Il existe deux voies de synthèse des composés hybrides à base de POMs : la fonctionnalisation directe qui consiste à venir greffer la fonction organique sur le POM et la post-fonctionnalisation qui consiste à assembler les systèmes étapes par étapes jusqu'à la fonctionnalisation finale (figure 17).

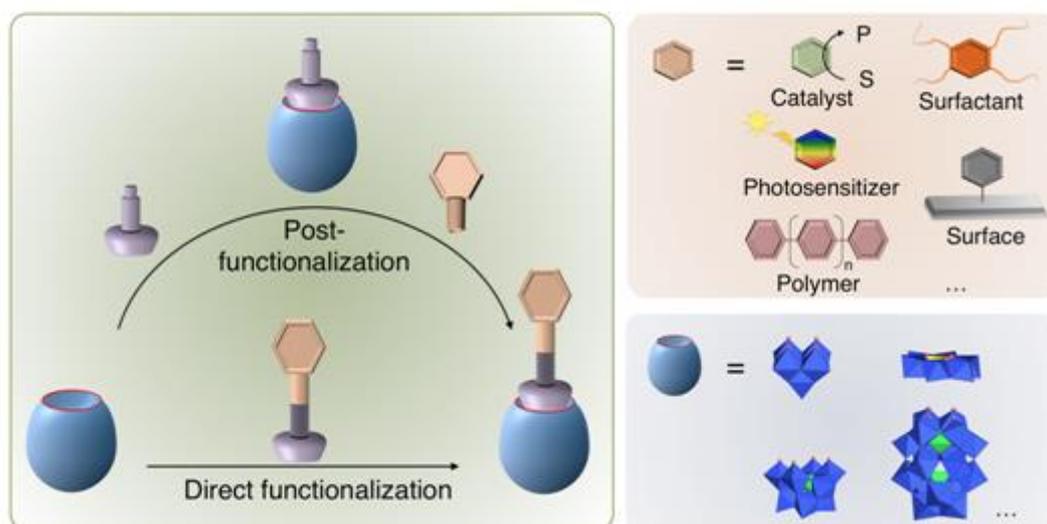


Figure 17. Fonctionnalisation directe et post-fonctionnalisation de Polyoxométallates.⁸¹

- ***Polyoxométallates hybrides incorporant des fonctions organométalliques.***

De nouveaux systèmes catalytiques basés sur le greffage de fonctions organométalliques sur les POMs ont été développés. C'est le cas par exemple des systèmes $\text{SiW}_{11}\text{-M-salen}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{and Pd}$), $\text{SiW}_{11}\text{-Rh}$ et $\text{SiW}_{10}\text{-Pd(NHC)}$, développés à partir de la post-fonctionnalisation de $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ pour les deux premiers systèmes, et la fonctionnalisation directe de $\gamma\text{-}[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ par des groupes silyle pour le dernier système (figure 18).⁸⁰⁻⁸²

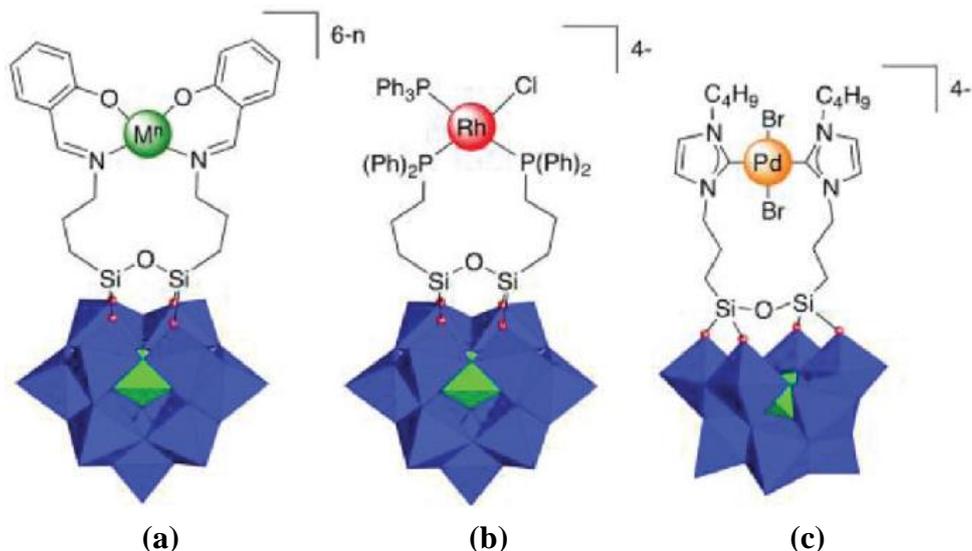


Figure 18. Représentation des systèmes possédant des groupes silyle : (a) $\text{SiW}_{11}\text{-Msalen}^{81}$ (b) $\text{SiW}_{11}\text{-Rh}^{82}$; (c) $\text{SiW}_{10}\text{-Pd(NHC)}^{80}$.

Les POMs de nature hydrophile peuvent également interagir de façon covalente avec des chaînes hydrophobes pour donner des complexes POM-matériaux surfactants auto-assemblés, appelés POMs amphiphiles, composés d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe.⁷⁹ Il existe de nombreux exemples de POMs amphiphiles parmi lesquels nous pouvons citer les dérivés bis(silyle) obtenus par la fonctionnalisation directe du POMs monovacant de type Keggin $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$,⁷⁹ les dérivés bis(trialkoxo) issus de la post-fonctionnalisation des POMs de type Anderson⁸³ ou du pentavanadate⁸⁴ (Figure 19).

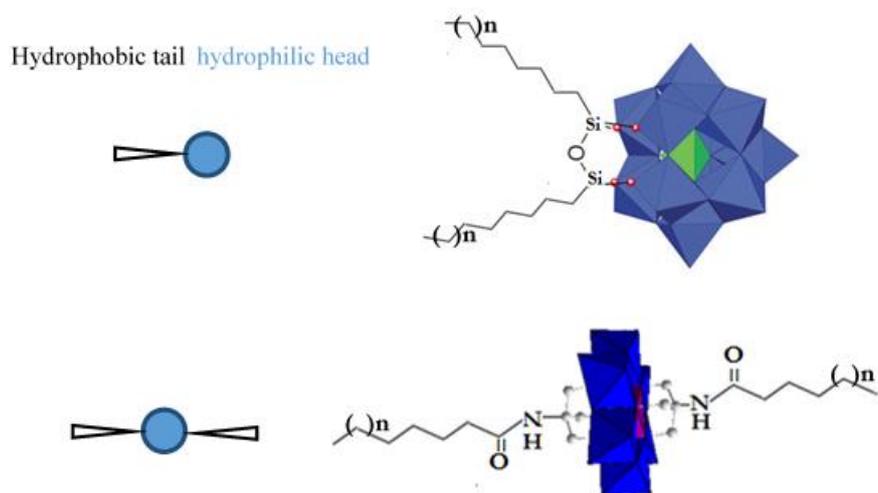


Figure 19. POMs amphiphiles : en haut dérivés bis(silyle) $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{O}(\text{SiR})_2\}]^{p-}$, en bas dérivés bis(trisalkoxo) $[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNHCOR}\}_2]^{3-}$.

Les POMs hybrides amphiphiles peuvent former des structures micellaires, comme c'est le cas par exemple du dimère amphiphile formé de deux anions hydrophiles $[P_2V_3W_{15}O_{62}]^{9-}$ pontés par un ligand bis(trisalkoxo) hydrophobe, qui, dans un solvant mixte acétone-eau et en présence de contre ions tétrabutylammonium (TBA), va former des vésicules ⁸⁵ (Figure 20).

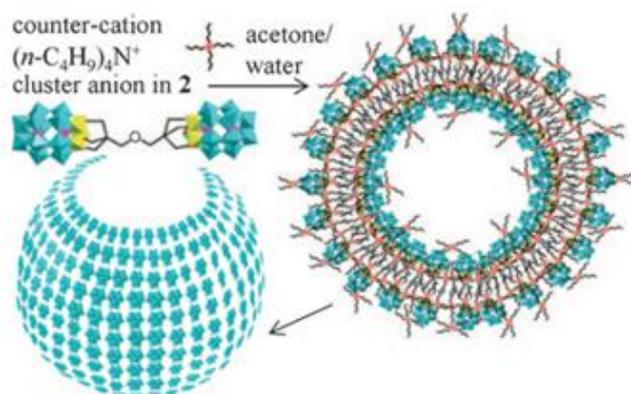


Figure 20. Formation de vésicules à partir de $[(P_2W_{15}V_3O_{59}(OCH_3)_3CCH_2)_2]^{12-}$. ⁸⁴

- **Systèmes hybrides inorganique-organique infinis.**

En raison de leurs propriétés d'accepteurs d'électrons, les POMs peuvent être utilisés pour la construction de réseaux supramoléculaires avec divers ligands organiques. Les POMs présentant plusieurs sites de coordination peuvent par exemple s'assembler entre eux par l'intermédiaire de ligands organiques multidendates pour former un système étendu hybride appelé POMOFs, donc la structure rappelle celles des solides hybrides microporeux de type MOF (Metal Organic Frameworks).⁸⁶ Ils peuvent aussi s'assembler par l'intermédiaire de métaux de transition liés à des complexes organiques.⁸⁷⁻⁸⁹

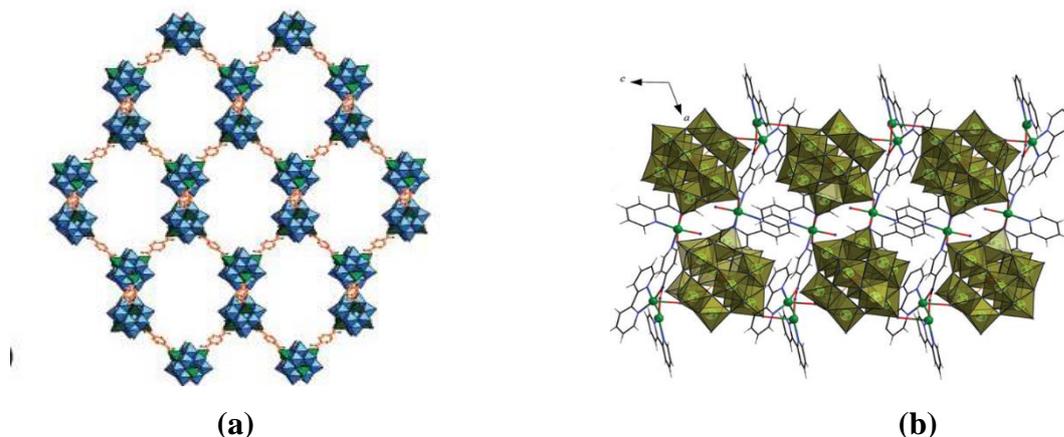


Figure 21. (a) Réseau POMOF : $[P_2Mo_8V_4Mo_{14}O_{36}(OH)_4Zn_4(C_8H_4O_2)_2]^{3-}$; ⁷⁹ (b) réseau POM-métal lié à un polymère : $[Cu_3(2,2'-bpy)_3(inc)(\mu_2-OH)(H_2O)] [SiW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$. ⁸¹

II.4.2. Nanomatériaux hybrides POMs-nanoparticules.

Les nanoparticules (NPs) sont des nano-objets dont les dimensions sont à l'échelle nanométrique et sont inférieures ou égales à 100 nm. Ces particules microscopiques présentent l'avantage d'une grande surface par unité de poids comparées aux grosses particules, les rendant plus réactives. Les NPs possèdent des propriétés chimiques, physiques et optiques, qui en fonction de leurs tailles et de leurs formes, leurs permettent de jouer un rôle dans de nombreux domaines d'application telles que la médecine,⁹⁰ la biologie,^{91,92} la catalyse⁹³ et bien d'autres. La synthèse des NPs se fait généralement par deux approches : l'approche dite « bottom-up » et l'approche dite « top-down ».⁹⁴ Dans l'approche « bottom-up » les nanoparticules sont formées à partir des atomes correspondants par germination/croissance (voie chimique). Dans l'approche « top-down », on part du métal brut massif que l'on va casser jusqu'à l'obtention de particules de tailles nanométriques (voie physique) (Figure 22).

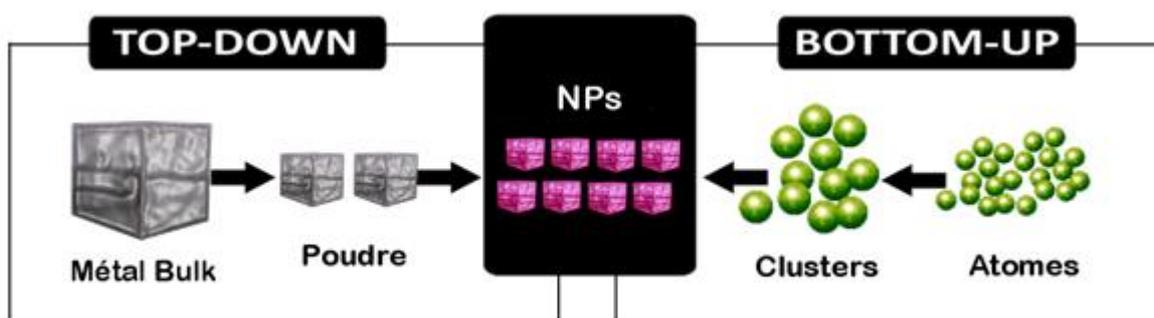


Figure 22. Schéma présentant les deux types d'approches pour la synthèse de nanoparticules.

La taille et la morphologie des nanoparticules peuvent être contrôlées en utilisant un surfactant (ou tensioactif) qui va stabiliser les nanoparticules. Les polyoxométallates, considérés comme des réservoirs d'électrons (capables de donner et de recevoir des électrons sans changer leur structure) possèdent des propriétés redox qui leur permettent d'être utilisés comme réducteurs et comme surfactants pour la synthèse des nanoparticules et la formation de matériaux hybrides POMs-NPs. Le POM préalablement réduit va jouer le rôle de réducteur des ions métalliques M^{n+} pour former les nanoparticules métalliques M^0 . Le POM ré-oxydé va former une couche protectrice autour de la nanoparticule par l'intermédiaire d'interactions électrostatiques entre le POM oxydé et métal réduit M^0 .



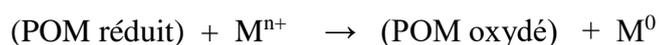
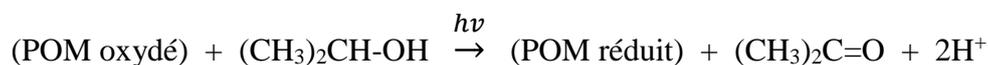
La synthèse de nanoparticules stabilisées par des POMs se fait selon différentes approches basées sur la réduction du POMs:

- L'approche par réduction électrochimique du POM :^{95,96}

Cette méthode consiste à d'abord réduire le POM par électrolyse en imposant un potentiel puis le POM réduit obtenu est directement mélangé à une solution de sels d'ions métalliques M^{n+} . La réaction entre le POM réduit et les ions métalliques conduit à la formation de nanoparticules métalliques stabilisés par le POM.

- L'approche par réduction photochimique du POM :^{97,98}

Cette méthode consiste à d'abord réduire le POM par irradiation UV en présence d'un donneur sacrificiel d'électron (l'isopropanol, par exemple) dans l'eau, puis de rajouter des ions métalliques M^{n+} . La synthèse peut également être faite en irradiant directement une solution contenant le POM, l'isopropanol et les ions M^{n+} .



où M = métal

Les caractérisations structurales (TEM) et les caractérisations électrochimiques des nanoparticules stabilisées par les POMs ont permis de confirmer la formation des matériaux POM-NPs.^{97,99}

II.4.3. Nanomatériaux hybrides à base de POM et de nanotube de carbone ou graphène.

Le graphène est le feuillet élémentaire qui constitue le graphite. Il a été isolé en 1962 par Boehm et *al.* par réduction chimique et chauffage de l'oxyde de graphite¹⁰⁰, sa structure étant représentée par une monocouche d'atomes de carbone sp^2 . En raison de ses propriétés électriques, mécaniques et thermiques remarquables et sa grande surface, ce matériau peut être utilisé pour des applications en électro-catalyse.

De même, les nanotubes de carbone, découverts en 1991,¹⁰¹ sont des matériaux qui présentent un grand intérêt. Leur structure rappelle celle d'un feuillet de graphite (graphène) roulé. Comme le graphène, les nanotubes de carbone présentent d'excellentes propriétés mécaniques, électriques, optiques et thermiques qui les rendent intéressants.

Des groupements fonctionnels peuvent être greffés à la surface des nanotubes de carbones et du graphène par modification covalente ou non covalente. On a ainsi pu immobiliser des POMs sur du graphène ou des nanotubes de carbone (Figure 23).^{102,103}

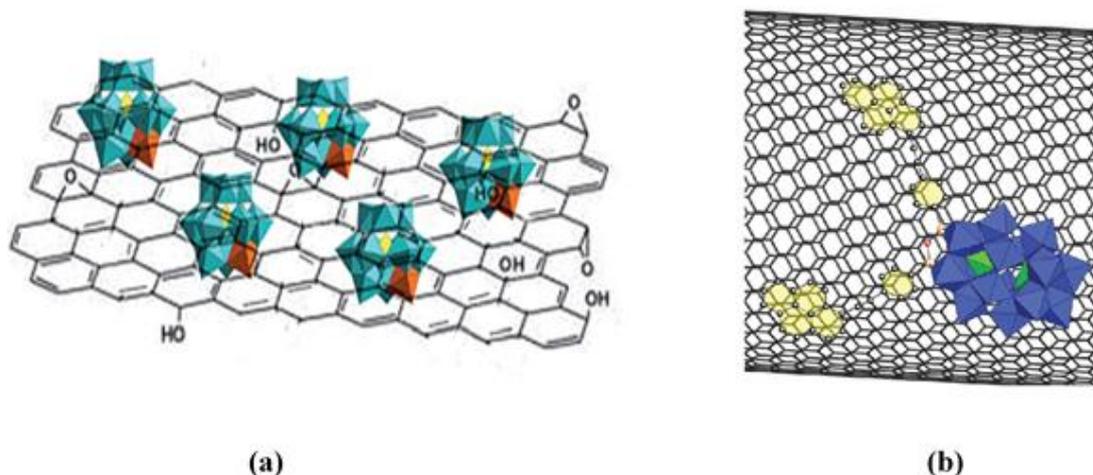


Figure 23. (a) Nanocomposite SiW11V-Graphène ; (b) Nanocomposite POM-pyr-SWCNT.

Le dépôt de POMs à la surface du graphène ou des nanotubes de carbone se fait par l'intermédiaire d'interactions électrostatiques. Il existe différentes méthodes de synthèse de ces matériaux nano-composites, et nous en décrivons quelques-unes:

- La synthèse par traitement hydrothermale : elle se fait en une seule étape qui consiste à effectuer un traitement hydrothermique (120 °C, 24h) d'une solution aqueuse contenant le POM et le graphène exfolié.¹⁰⁴
- La synthèse par réduction chimique : l'immobilisation du POM sur le graphène se fait par chimisorption en présence d'un agent réducteur tel que l'hydrazine. Cette synthèse se fait en une étape (en rajoutant l'agent réducteur directement dans une solution contenant le POM et l'oxyde de graphène)¹⁰⁵ ou en deux étapes (d'abord la réduction de l'oxyde de graphène puis l'ajout du POM).¹⁰⁶
- Synthèse par réduction photochimique¹⁰⁷⁻¹⁰⁹: cette méthode consiste à irradier une solution alcoolique contenant le POM, l'oxyde de graphène et de l'isopropanol. L'isopropanol sert de donneur d'électrons pour réduire le POM, ce dernier sert de photocatalyseur pour la réduction. Le POM peut être adsorbé sur l'oxyde de graphène réduit en tant que stabilisant anionique et former le nanocomposite POM-graphène (Figure 24).

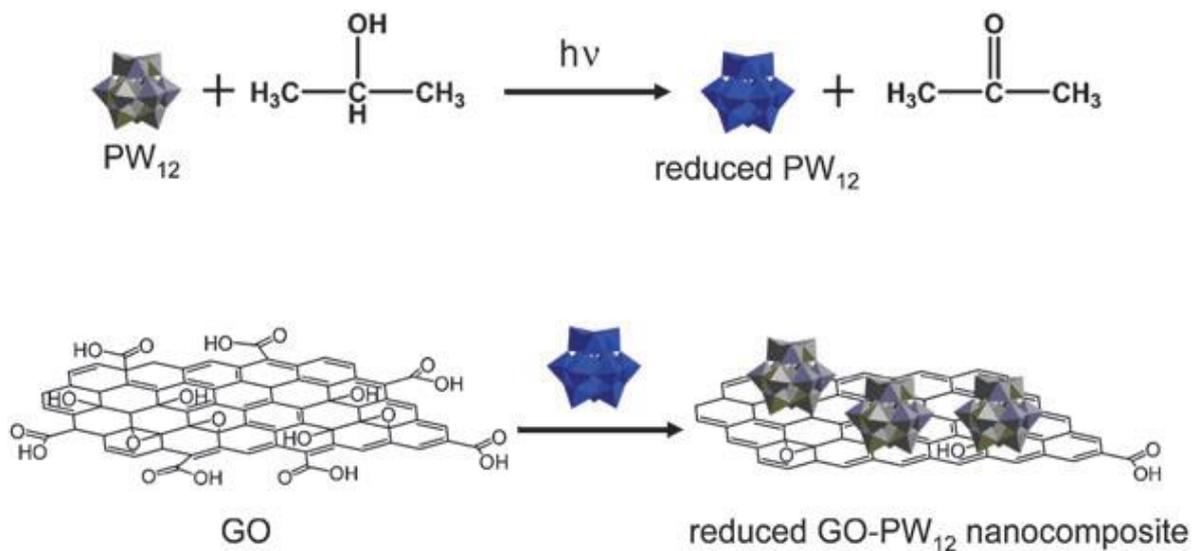


Figure 24. Mécanisme de photo-réduction de l'oxyde de graphène assisté par $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

- Modification par voie thermique de l'oxyde de graphène réduit ou des nanotubes de carbone avec le POM, cette méthode nécessitant la fonctionnalisation préalable du graphène¹¹⁰ ou du POM.¹⁰³
- Synthèse par réduction électrochimique : il s'agit d'une méthode électrochimiquement assistée pour la réduction de l'oxyde de graphène et l'assemblage des POMs sur l'oxyde de graphène réduit. Suivant cette méthode, le POM est utilisé comme électro-catalyseur pour réduire l'oxyde de graphène. L'effet d'une adsorption forte entre le POM et l'oxyde de graphène réduit entraîne un assemblage spontané entre ces deux composants¹¹¹ (Figure 25).

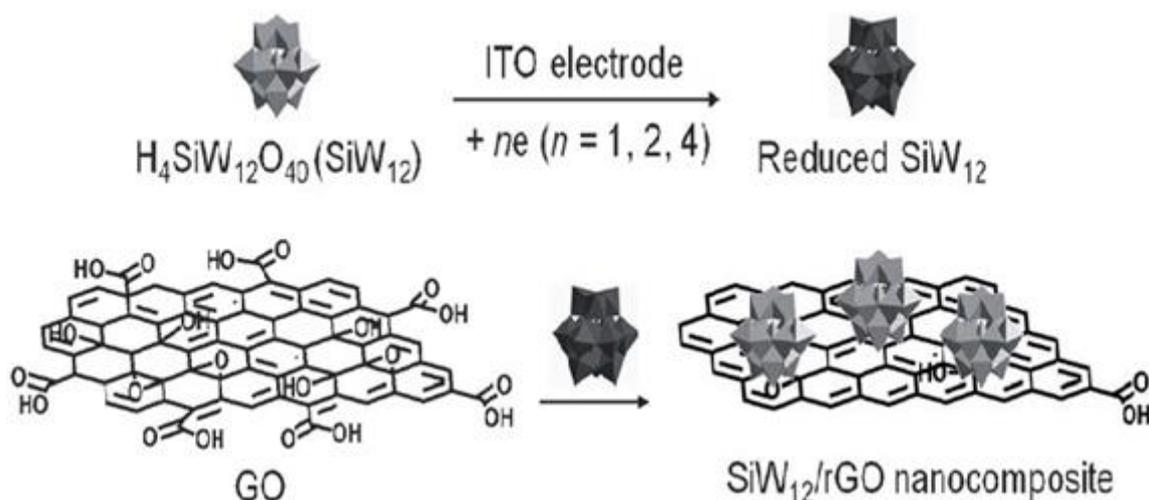


Figure 25. Mécanisme d'assemblage du nanocomposite $\text{SiW}_{12}/\text{rGO}$ par la réduction électrochimique assistée.¹¹²

II.4.3. Méthodes de caractérisation des matériaux nano-composites POMs-Graphène (ou NTC).

Il existe de nombreuses méthodes de caractérisation permettant de confirmer le greffage des POMs sur le graphène ou sur les nanotubes de carbone. C'est le cas par exemple de la spectroscopie IR qui permet de mettre en évidence, à partir des spectres FTIR des nano-composites hybrides, de la présence des bandes caractéristiques des POMs ¹¹² et du graphène (ou NTC). La figure 26, tirée de la référence ¹⁰⁶, montre l'exemple d'un spectre FTIR du nanocomposite PMo₁₂-rGO sur lequel on retrouve les bandes caractéristiques de PMo₁₂ entre 1100-700 cm⁻¹, traduisant la présence du POM

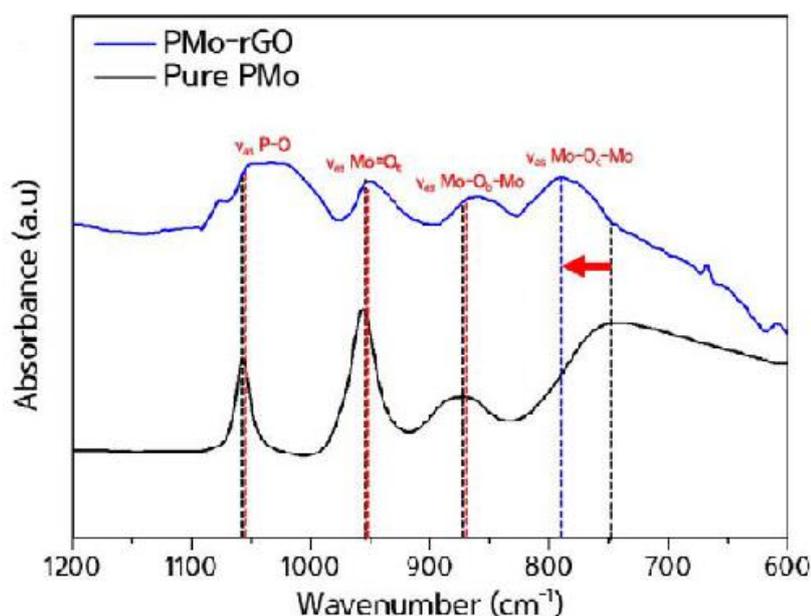


Figure 26. Spectre IRTF de PMo₁₂ et de PMo₁₂-rGO. ¹⁰⁸

Les interactions entre les POMs et le graphène (ou NTC) peuvent entraîner des défauts sur la structure du carbone. La spectroscopie Raman, qui est une méthode d'analyse structurale du carbone, permet donc également de mettre en évidence la présence du POM sur les matériaux carbonés tels que le graphène ou les nanotubes de carbone. Le spectre Raman présente deux bandes principale : la bande {D} à 1396 cm⁻¹ qui est attribuée à la quantité de défauts présents sur le carbone, et la bande {G} à 1675 cm⁻¹ qui est attribuée au carbone sp². Le rapport Intensité de la bande {D} / Intensité de la bande {G}, (I_D/I_G), est proportionnel aux défauts présents sur le carbone.¹¹³ I_D/I_G augmente lorsqu'on passe du graphène (ou NTC) seul au POMs greffé sur graphène (ou NTC), traduisant l'apparition ou l'augmentation des défauts sur la structure du matériau carboné dus à la présence du POM ^{106,107} (Figure 27a issue de la référence ¹⁰⁷).

L'SPX (Spectroscopie de Photoélectron X) est une méthode d'analyse qui offre la possibilité de connaître la nature de chaque élément présent dans un échantillon. Il est donc également possible de mettre en évidence la fonctionnalisation du graphène (ou CNT) par le POM en utilisant l'SPX.^{103,107} On peut par exemple identifier sur les spectres SPX des composés hybrides POM-GF (ou POM-NTC) les atomes caractéristiques du POMs, comme W, avec des énergies de liaison proches des énergies de liaison du tungstène présent sur le spectre de la molécule de POM seule (Figure 27b issue de la référence ¹⁰³).

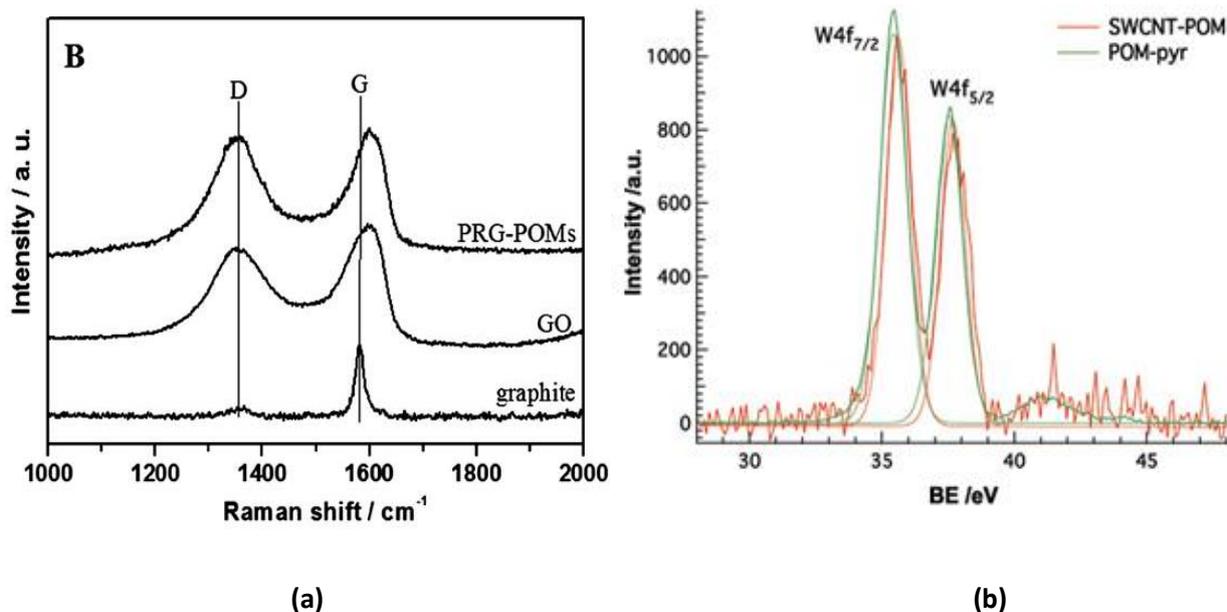


Figure 27. (a) Spectre Raman de PRG-POM et GO ¹⁰⁷ ; (b) spectre SPX du W4f de POM-pyr et de SWCNT-POM. ¹⁰³

III. Principales propriétés des polyoxométallates.

Les POMs possèdent de nombreuses propriétés intéressantes dues à leurs diversités en taille, en composition et en structure. Nous allons énumérer quelques-unes de leurs propriétés les plus étudiées:

- **La solubilité**

La majorité des POMs sont solubles en milieu aqueux et sont considérés comme des acides en solution (et potentiellement à l'état solide). Il existe cependant peu de mesures quantitatives connues sur leurs constantes d'acidité. Kulikov, Kozhevnikov et *al.*, ont mesuré la constante d'acidité de Hammett (H_o) de solutions concentrées de $H_3PW_{12}O_{40}$ et de $H_4SiW_{12}O_{40}$ dans des mélanges d'eau avec 40% de dioxane dans un certain volume d'acide acétique à 94,5%. Ils ont fait le constat que l'acidité du $H_3PW_{12}O_{40}$ est plus forte que celle de $HClO_4$ ou de H_2SO_4 . Dans

ces conditions, les POMs peuvent être utilisés dans des réactions catalytiques homogènes à la place des acides minéraux tels que H_2SO_4 et H_3PO_4 .

Les POMs sont généralement très peu solubles en milieu organique, mais la solubilité dans ces milieux varie en fonction du solvant. La solubilité des POMs en milieu organique peut être améliorée si ces derniers sont associés à des groupements organiques tels que les sels d'ammonium quaternaire.

- **Les propriétés redox**

La plupart des POMs tungstiques et molybdiques se réduisent en une ou plusieurs étapes successives à un ou plusieurs électrons pour donner des espèces connues sous le nom de POMs bleus ou marrons du fait de leurs couleurs très intenses. Sauf dans les rares exemples où la forme réduite n'est pas stable en solution, la ré-oxydation des formes réduites régénère les formes oxydées de départ. Les POMs peuvent accepter ou donner des électrons sans se décomposer ni changer de structure. Les systèmes redox à base de POMs étant généralement rapides, les formes réduites des POMs peuvent participer à de nombreux cycles électrocatalytiques. Afin d'améliorer leurs propriétés redox et leurs efficacités dans les processus catalytiques, les POMs sont souvent immobilisés à l'état solide sur des substrats. Des études électrochimiques de POMs ainsi immobilisés ont montré que les propriétés redox des POMs sont conservées à l'état solide.

Les propriétés redox des POMs sont modulables en jouant sur certains paramètres tels que leur composition ou la composition du milieu d'étude (électrolyte, pH, ...) (Figure 28).¹¹⁴

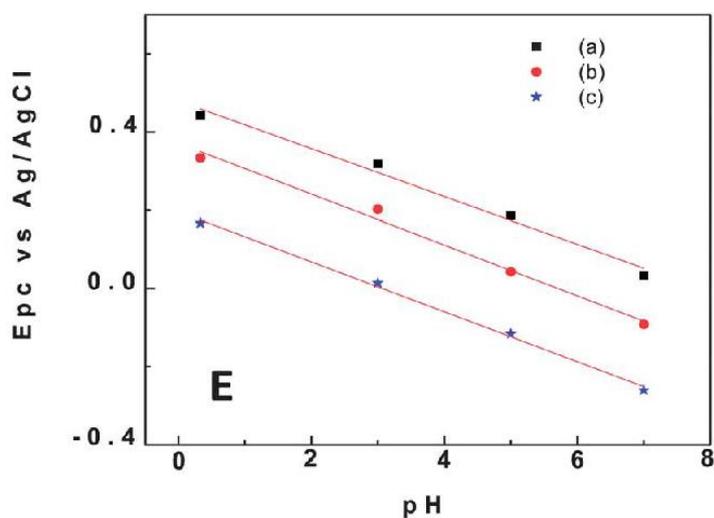


Figure 28. Variation du potentiel de pic cathodique E_{pc} en fonction du pH, mesuré sur le CV de l'électrode modifiée avec $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ -1-butyl-3-methylimidazolium : (a) la première vague d'oxydoréduction ; (b) deuxième vague et (c) troisième vague.¹¹⁴

- **Les réponses photochimiques des POMs**

Les POMs absorbent dans l'ultraviolet proche, les spectres d'absorption des POMs présentant une bande d'absorption entre 200 et 350 nm. Cette bande correspond à un processus LMCT (Ligand to Metal Charge Transfert) entre les orbitales 2p des atomes d'oxygène et les orbitales 3d, 4d et 5d des métaux. Les POMs peuvent donc être photo-réduits sous irradiation UV. Les POMs réduits, qui ont une coloration bleue et absorbent dans le visible, présentent en effet une bande large vers 600 nm. Cette bande est due, dans le cas des POMs tungstiques, à un transfert électronique d'inter-valence du type $W^V-O-W^{VI} \rightarrow W^{VI}-O-W^V$ ou d-d.

- **Les propriétés magnétiques des POMs**

Certains POMs, en particulier les polytungstates et les polymolybdates, peuvent présenter des pôles magnétiques constitués de centres de métaux de transition 3d paramagnétiques. On peut observer des interactions d'échanges magnétiques de différentes natures entre ces pôles magnétiques lorsqu'ils possèdent des spins différents.^{115,116} Nous pouvons citer l'exemple du complexe tri-nickel phosphotungstate $[Ni_3Na(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{11-}$ dont l'étude magnétique a montré que les trois atomes de nickel formant le pôle magnétique présentent des couplages d'échanges ferromagnétiques.¹⁶

IV. Quelques applications de polyoxométallates.

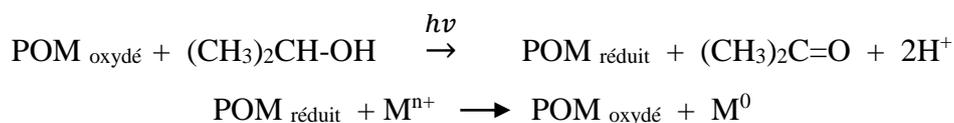
Les POMs présentent un large champ d'applications potentielles dans divers domaines. Ces applications sont basées sur leurs propriétés redox, leurs activités photochimiques et leur conductivité, entre autres propriétés.

IV.1. Application en catalyse.

Les POMs sont majoritairement utilisés pour leur activité catalytique. Ils sont utilisés aussi bien en photo-catalyse qu'en électro-catalyse.

IV.1.1. Photo-catalyse.

En 1912, M. Rindl a mis en évidence la photosensibilité des POMs dans l'UV-visible en montrant que l'irradiation d'un POMs en présence d'un donneur sacrificiel d'électrons (en général l'isopropanol) conduit à sa réduction.¹¹⁷ Il a été montré par la suite que le POM photo-réduit peut participer à la réduction photo-catalytique d'un substrat tout en se ré-oxydant.



En effet, en 1952 L. Chalkley a mis en évidence que le $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ photo-réduit en solution avec du nitrate d'argent entraîne la formation d'argent métallique suite à la réduction des ions Ag^+ .¹¹⁸ De nombreuses études ont montré l'utilisation des POMs dans des processus de réduction photo-catalytiques d'ions métalliques tels que Au^{III} , Pd^{II} , Pt^{II} , Ag^{I} , etc. pour la formation de nanoparticules de métaux nobles.^{97,99,119,120}

Les POMs peuvent également être utilisés dans les processus de dégradation photo-catalytiques de colorant azoïques.^{123,124}

IV.1.2. Electro-catalyse.

La grande majorité des POMs sont des complexes anioniques qui se retrouvent plus ou moins facilement à différents degrés d'oxydation tout en restant stables. Il est aussi possible de moduler leurs propriétés redox en insérant dans leurs structures divers centres métalliques sélectionnés pour leurs propriétés physico-chimiques. La majorité des POMs présentent en outre une autre caractéristique très intéressante, en solution ou déposés à la surface d'électrode : ils peuvent échanger de façon réversible plusieurs électrons sans se décomposer. Mises ensemble, toutes ces propriétés font des POMs de très bons candidats pour la catalyse des différents processus redox.¹²³ En effet, ils sont connus pour leur participation à divers processus électro-catalytiques pour l'oxydation ou la réduction de différents substrats. Par exemple, de nombreux travaux ont montré que les POMs substitués par des métaux de transition tels que Fe^{III} , Cu^{II} ou Co^{II} catalysent l'électro-réduction de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène jusqu'à l'étape ultime de formation de l'eau.^{124,125} Ils se sont montrés également efficaces dans l'électro-catalyse de la réduction des oxydes d'azote toxiques, tels que les ions nitrate et nitrite et le monoxyde d'azote, vers une forme moins toxique, le protoxyde d'azote.^{47,126,127}

Dans le cas particulier de l'électro-catalyse de la réduction de l'ion nitrite par des POMs de types Dawson et Keggin substitués par un centre Fe^{III} , les travaux réalisés par Anson d'une part et^{128,129} et Dong d'autre part¹³⁰ ont montré que cette réaction conduisait à la formation d'ammoniac. Le mécanisme implique la formation d'un complexe nitrosyle entre le centre Fe du POM réduit à l'état d'oxydation +II et l'ion nitrite, $\{\text{POM-Fe}^{\text{II}}(\text{NO})^{(n+1)-}\}$. Le ligand NO ainsi lié au POM accepte des électrons aux mêmes potentiels que les centres actifs du POM, mais cette fois-ci via le POM et non directement de l'électrode.

Plus tard, d'autres études ont montré que l'accumulation des centres actifs, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , dans les POMs de type « sandwich » améliorerait l'efficacité catalytique desdits POMs vis-à-vis de l'électro-réduction des oxydes d'azote.^{126,131,132}

Les POMs sont aussi utilisés pour activer électrochimiquement la surface de divers matériaux d'électrode tel que le carbone vitreux, la rendant ainsi efficace dans des processus électrocatalytiques tels que la réduction des protons (dégagement d'hydrogène) ou l'oxydation de l'eau (dégagement d'oxygène)^{133,134}. En 2004, Shannon et ses collaborateurs ont été les premiers à rapporter l'activité de $\text{Na}_{14}[\text{Ru}^{\text{III}}_2\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$ vis-à-vis de l'oxydation de l'eau,¹³⁵ puis en 2008, le groupe de Hill et celui de Bonchio ont simultanément décrit la synthèse (par des voies différentes) et l'activité de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ en tant que catalyseur de l'oxydation de l'eau.^{136,137} Actuellement, il existe dans la littérature de nombreux autres exemples d'études décrivant l'utilisation d'autres POMs à base de ruthénium, de cobalt, de manganèse, de molybdène, d'iridium et de nickel comme catalyseurs ou pré-catalyseurs de la réaction d'oxydation de l'eau.¹³⁸⁻¹⁴¹ Le complexe le plus étudié est sans doute le POM à base de cobalt $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (Co_4POM). Ce composé a été décrit pour la première fois en tant que catalyseur homogène de l'oxydation de l'eau en 2010 par Hill et ses collaborateurs.¹⁴² Ils ont mené plusieurs expériences pour confirmer leur hypothèse selon laquelle Co_4POM est le véritable catalyseur. Ils ont tout d'abord démontré la stabilité de Co_4POM par spectroscopies UV-vis, IR et par RMN ^{31}P , ensuite ils ont mené une expérience d'empoisonnement en utilisant la bipyridine, ligand qui se lie à tous les ions Co^{2+} aquatés libres qui formeraient un catalyseur CoOx in situ, les rendant catalytiquement inactifs. Ces expériences ont montré que, dans les conditions non catalytiques, le Co_4POM reste moléculaire et ne se décompose pas. Par contre, dans les conditions catalytiques, la présence de bipyridine provoque une diminution du rendement en O_2 de 67% à 48% pour un système contenant Co_4POM , et de 80% à 0% pour un système contenant $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Ces résultats suggèrent que l'oxyde métallique CoOx formé à partir des ions Co^{2+} aquatés issus de la possible décomposition de Co_4POM n'est pas le catalyseur dominant dans le système.

Stracke et Finke, quant à eux, ont montré que les conditions précises de l'étude peuvent avoir une influence décisive sur la nature du catalyseur et sur la voie de réaction d'oxydation de l'eau.^{133,143} En effet, dans une première étude de l'oxydation électrocatalytique de l'eau avec des concentrations plutôt élevées de Co_4POM (500 μM) et à des potentiels relativement faibles (<1,1 V vs Ag/AgCl), les oxydes de cobalt, CoOx , qui sont déposés à la surface de l'électrode sont les catalyseurs prédominants, ce qui est contraire aux résultats décrits par Hill. Dans une

seconde étude, ils ont travaillé à plus faible concentration en Co₄POM (2,5 μM), mais à des valeurs de potentiels plus élevées (> 1,3 V vs. Ag/AgCl). Cette fois-ci, le CoOx déposé à la surface de l'électrode n'est plus le catalyseur majoritaire, mais c'est bien Co₄POM en solution qui l'est.

IV.2. Applications biologiques et médicales.

IV.2.1. En médecine.

Il a été montré que les POMs peuvent présenter des activités anti-tumorales, antivirales ou antibactériennes. Yamase et al. ont par exemple montré que l'hétéroanion (NH₃Pri)₆[Mo₇O₂₄].3H₂O pouvait inhiber la croissance des tumeurs transplantables chez la souris. (NH₃Pri)₆[Mo₇O₂₄] a également montré une efficacité contre la progression du cancer chez l'humain.¹³²

Il a été suggéré que l'activité anti-tumorale de [Mo₇O₂₄]⁶⁻ doit être due à la réduction de ces derniers dans la cellule tumorale du fait des cycles répétés de la réaction redox du POM dans la cellule.



(NH₄)₆[Mo₆O₂₄] et K₆[Mo₇O₂₄] ont également montré une activité inhibitrice sur le sarcome, ce qui permet de dire que l'activité anti-tumorale est associée à l'action des anions polyoxomolybdate.¹⁴⁵

IV.2.1. En biologie.

La dérégulation des protéines kinase est à l'origine de certaines pathologies comme les tumeurs. Les inhibiteurs de la kinase ont montré une forte activité clinique dans les tumeurs dans lesquelles la kinase cible est dérégulée. Des études ont montré que les POMs présentent une forte activité inhibitrice sur la protéine Caséine Kinase 2 (CK2), en particulier [P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻ qui inhibe la kinase dans la gamme nano-molaire, en ciblant les principaux éléments structurels des sites de liaison de substrats peptidiques.¹⁴⁶

Des études faites dans notre laboratoire ont également montré que les POMs convenablement choisis permettent l'oxydation de la coenzyme NADH^{147,148} ou de la cystéine^{149,150}.

V. Quelques applications de nanomatériaux hybrides à base de polyoxométallates et graphène ou nanotubes de carbone.

V.1. Applications en électro-catalyse.

Il existe de nombreuses applications des nano-composites POM-carbone nano-structurés en électro-catalyse découlant de l'activité redox des POMs.

V.1.1. Oxydation de l'eau.

De nombreux travaux ont montré l'efficacité des matériaux hybrides POM-graphène ou POM-NTC utilisés en tant qu'électro-catalyseurs pour la réaction d'oxydation de l'eau.^{151,152} En 2010 Bonchio et al¹⁵³ ont par exemple utilisé le POM $[M_{10}Ru_4(SiW_{10}O_{36})_2, M = Cs^+, Li]$ assemblé avec les nanotubes de carbone multi-parois, comme substrat conducteur. Le nano-composite, considéré comme électro-catalyseur actif pour l'oxydation de l'eau, a été utilisé comme matériau d'anode dans leur dispositif pour la décomposition de l'eau, qui a pu être observée à de très faibles surtensions (+0,35V).

V.1.2. Capteurs pour les polluants environnementaux.

Dans le domaine de la recherche concernant l'élimination des polluants environnementaux, les nano-composites POM/matériau nano-carboné ont été utilisés pour la détection d'un grand nombre d'analytes organiques et inorganique, parmi lesquels on peut citer le glucose¹⁵⁴, l'acide ascorbique¹⁵⁵, le peroxyde d'hydrogène et les anions bromate et iodate¹⁵⁶⁻¹⁵⁸. Certaines études ont par exemple montré que le nano-composite PMo_{12} / rGO présentait une activité catalytique vis-à-vis de l'électro-réduction du nitrite qui était meilleure que celle du POM ou de l'oxyde de graphène réduit seul.¹⁰⁶

V.2. Applications dans le stockage de l'énergie.

V.2.1. Batterie lithium-ion.

Les POMs peuvent être introduits dans le dispositif de la batterie lithium-ion en tant que sites de stockage d'électrons et médiateurs du transfert d'électrons.¹¹¹

Awaga et al. ont par exemple réalisé des études sur des batteries rechargeables de clusters moléculaires (molecular cluster batteries : MCBs) dans lesquelles le POM de type Keggin $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ est utilisé comme matériau actif de cathode.¹⁵⁹ Dans une première étude, ils ont utilisé le nano-composite $(n-Bu_4N)_3[PMo_{12}O_{40}] / SWCNTs$ comme matériau actif de cathode dans les batterie rechargeable au lithium, ayant observé une capacité spécifique très élevée (>

300kg Ah⁻¹) par rapport au système utilisant le POM seul, avec un temps de charge / décharge court (< 2 h).¹⁶⁰

V.2.2. Super condensateur.

Les matériaux à base de carbone ont été largement étudiés en tant que matériaux d'électrode pour les super condensateurs, mais ces dispositifs présentent souvent des densités d'énergie relativement faibles. Pour certaines applications dans l'industrie de l'automobile, les densités d'énergie ont besoin d'être augmentées. L'une des approches pour augmenter la densité d'énergie des super condensateurs est l'incorporation de matériaux capables de subir des processus redox multiélectroniques réversibles. Des études ont démontré que l'immobilisation de POMs sur les nanotubes de carbones multi-parois augmentait la capacité de stockage de charge et les performances du super condensateur sans sacrifier la conductivité électrique.^{161,162}

Références bibliographiques

- (1) Pope, M. T.; Müller, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30* (1), 34–48.
- (2) Baker, L. C.; Glick, D. C. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 3–50.
- (3) Berzelius, J. J. *Ann. Phys.* **1826**, *82* (4), 369–392.
- (4) Keggin, J. F. *Nature* **1933**, *131* (3321), 908–909.
- (5) Keita, B.; Abdeljalil, E.; Nadjo, L.; Contant, R.; Belgiche, R. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3* (2), 56–62.
- (6) Gouzerh, P.; Proust, A. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 77–112.
- (7) Mayer, C. R.; Thouvenot, R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, No. 1, 7–14.
- (8) Lindqvist, I. *Ark. Kemi* **1952**, *5*, 247–250.
- (9) Jeannin, Y. P. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 51–76.
- (10) Rohmer, M.-M.; Bénard, M.; Blaudeau, J.-P.; Maestre, J.-M.; Poblet, J.-M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 1019–1049.
- (11) Müller, A.; Kögerler, P.; Kuhlmann, C. *Chem. Commun.* **1999**, No. 15, 1347–1358.
- (12) Müller, A.; Das, S. K.; Kögerler, P.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Trautwein, A. X.; Schünemann, V.; Krickemeyer, E.; Preetz, W. *Angew. Chem.* **2000**, *39* (19), 3413–3417.
- (13) Ziv, A.; Grego, A.; Kopilevich, S.; Zeiri, L.; Miro, P.; Bo, C.; Müller, A.; Weinstock, I. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (18), 6380–6382.
- (14) Cronin, L.; Beugholt, C.; Krickemeyer, E.; Schmidtman, M.; Bögge, H.; Kögerler, P.; Luong, T. K. K.; Müller, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (15), 2805–2808.
- (15) Müller, A.; Krickemeyer, E.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Kögerler, P.; Rosu, C.; Beckmann, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (21), 4034–4037.
- (16) Kortz, U.; Müller, A.; van Slageren, J.; Schnack, J.; Dalal, N. S.; Dressel, M. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (19–20), 2315–2327.
- (17) Müller, A.; Beckmann, E.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Dress, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (7), 1162–1167.
- (18) Müller, A.; Roy, S. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245* (1–2), 153–166.
- (19) Schäffer, C.; Merca, A.; Bögge, H.; Todea, A. M.; Kistler, M. L.; Liu, T.; Thouvenot, R.; Gouzerh, P.; Müller, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (1), 149–153.
- (20) Müller, A.; Peters, F.; Pope, M. T.; Gatteschi, D. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 239–272.
- (21) Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51* (10), 2868–2880.
- (22) Kepert, D. L. *Inorg. Chem.* **1969**, *8* (7), 1556–1558.

- (23) Weinstock, I. A.; Cowan, J. J.; Barbuzzi, E. M. G.; Zeng, H.; Hill, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (19), 4608–4617.
- (24) Kobayashi, A.; Sasaki, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 885–888.
- (25) Yamamura, K.; Sasaki, Y. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 648–649.
- (26) Matsumoto, K. Y.; Kobayashi; Sasaki, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48* (11), 3146–3151.
- (27) Tézé, A.; Cadot, E.; Béreau, V.; Hervé, G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (9), 2000–2004.
- (28) Johansson, G.; Gullman, L.-O.; Kjekshus, A.; Söderquist, R. *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 771–773.
- (29) Contant, R.; Herve, G. *Rev. Inorg. Chem.* **2002**, *22* (2).
- (30) Müller, A.; Beugholt, C.; Kögerler, P.; Bögge, H.; Bud'ko, S.; Luban, M. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (23), 5176–5177.
- (31) Mialane, P.; Dolbecq, A.; Lisnard, L.; Mallard, A.; Marrot, J.; Sécheresse, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (13), 2398.
- (32) Mialane, P.; Dolbecq, A.; Sécheresse, F. *Chem Commun* **2006**, No. 33, 3477–3485.
- (33) Zhang, F.-Q.; Guan, W.; Zhang, Y.-T.; Xu, M.-T.; Li, J.; Su, Z.-M. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (12), 5472–5481.
- (34) Baker, L. C. W.; Baker, V. S.; Eriks, K.; Pope, M. T.; Orville, M. S.; Rollins, W.; Fang, J. H.; Koh, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88* (10), 2329–2331.
- (35) Kircher, C. C.; Crouch, S. R. *Anal. Chem.* **1983**, *55* (2), 242–248.
- (36) Gamelas, J. A. F.; Evtuguin, D. V.; Esculcas, A. P. *Transit. Met. Chem.* **2007**, *32* (8), 1061–1067.
- (37) Pathan, S.; Patel, A. *Catal Sci Technol* **2014**, *4* (3), 648–656.
- (38) Ali Nia Asli, M.; Rezvani, M. A.; Oveisi, M.; Abdollahi, L. *Chem. Solid Mater.* **2015**, *2* (1), 53–64.
- (39) Guo, X.-W.; Li, J.-S.; Sang, X.-J.; Chen, W.-L.; Su, Z.-M.; Wang, E.-B. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22* (10), 3234–3238.
- (40) Souchay, P. **1947**, *2* (12), 203.
- (41) Pope, M. . *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Heidelberg; Springer: Berlin, 1983.
- (42) Wu, H. *J. Biol. Chem.* **1920**, *43* (8), 189–220.
- (43) Dawson, B. *Acta Crystallogr.* **1953**, *6* (2), 113–126.
- (44) Baker, L. C. W.; Figgis, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (12), 3794–3797.
- (45) Contant, R.; Thouvenot, R. *Inorganica Chim. Acta* **1993**, *212* (1–2), 41–50.

- (46) Contant, R.; Piro-Sellem, S.; Canny, J.; Thouvenot, R. *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIC - Chem.* **2000**, 3 (2), 157–161.
- (47) Keita, B.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjo, L.; Contant, R. *Electrochem. Commun.* **2001**, 3, 267–273.
- (48) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Contant, R.; Belai, N.; Pope, M. T. *Inorganica Chim. Acta* **2003**, 342, 219–228.
- (49) Mbomekalle, I.-M.; Keita, B.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Contant, R.; Belai, N.; Pope, M. T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004 (20), 4132–4139.
- (50) Mbomekalle, I.-M.; Keita, B.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Contant, R.; Belai, N.; Pope, M. T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004 (2), 276–285.
- (51) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Anderson, T. M. *Dalton Trans* **2004**, No. 24, 4094–4095.
- (52) Belai, N.; Dickman, M. H.; Pope, M. T.; Contant, R.; Keita, B.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjo, L. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (2), 169–171.
- (53) Contant, R.; Thouvenot, R. *Can. J. Chem.* **1991**, 69 (10), 1498–1506.
- (54) Liu, Y.-C.; Fu, C.-H.; Zheng, S.-T.; Zhao, J.-W.; Yang, G.-Y. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (48), 16676.
- (55) Aramesh, N.; Yadollahi, B.; Mirkhani, V. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, 28, 37–40.
- (56) Ueda, T.; Ohnishi, M.; Shiro, M.; Nambu, J.; Yonemura, T.; Boas, J. F.; Bond, A. M. *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (10), 4891–4898.
- (57) Weakley, T. J.; Evans, H. T.; Showell, J. S.; Tourné, G. F.; Tourné, C. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, No. 4, 139–140.
- (58) Finke, R. G.; Droege, M. W.; Domaille, P. J. *Inorg. Chem.* **1987**, 26 (23), 3886–3896.
- (59) Knoth, W. H.; Domaille, P. J.; Harlow, R. L. *Inorg. Chem.* **1986**, 25 (10), 1577–1584.
- (60) Alizadeh, M. .; Razavi, H.; Zonoz, F. M.; Mohammadi, M. . *Polyhedron* **2003**, 22 (7), 933–939.
- (61) Anderson, T. M.; Zhang, X.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **2002**, 41 (9), 2477–2488.
- (62) Bi, L.-H.; Huang, R.-D.; Peng, J.; Wang, E.-B.; Wang, Y.-H.; Hu, C.-W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, No. 2, 121–129.
- (63) Bi, L.-H.; Wang, E.-B.; Peng, J.; Huang, R.-D.; Xu, L.; Hu, C.-W. *Inorg. Chem.* **2000**, 39 (4), 671–679.
- (64) Kortz, U.; Al-Kassem, N. K.; Savelieff, M. G.; Al Kadi, N. A.; Sadakane, M. *Inorg. Chem.* **2001**, 40 (18), 4742–4749.

- (65) Kortz, U.; Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Berthet, P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (24), 6412–6416.
- (66) Tomsa, A.-R.; Muresan, L.; Koutsodimou, A.; Falaras, P.; Rusu, M. *Polyhedron* **2003**, *22* (21), 2901–2909.
- (67) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Berthet, P.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Anderson, T. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (4), 1163–1169.
- (68) Mialane, P.; Marrot, J.; Mallard, A.; Hervé, G. *Inorganica Chim. Acta* **2002**, *328* (1), 81–86.
- (69) Weakley, T. J. R.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (6), 1235–1241.
- (70) Zhang, X.; Chen, Q.; Duncan, D. C.; Lachicotte, R. J.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (20), 4381–4386.
- (71) Zhang, Z.; Lin, Q.; Zheng, S.-T.; Bu, X.; Feng, P. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (13), 3918.
- (72) Amanchi, S. R.; Khenkin, A. M.; Diskin-Posner, Y.; Neumann, R. *ACS Catal.* **2015**, *5* (6), 3336–3341.
- (73) Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Nadjo, L.; Anderson, T. M.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (10), 3257–3263.
- (74) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Neiwert, W. A.; Zhang, L.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Anderson, T. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003* (21), 3924–3928.
- (75) Contant, R.; Teze, A. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (26), 4610–4614.
- (76) Ammam, M.; Mbomekalle, I.-M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Fransaeer, J. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (9), 3118–3122.
- (77) Ritorito, M. D.; Anderson, T. M.; Neiwert, W. A.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (1), 44–49.
- (78) Zonnevijlle, F.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (10), 2731–2732.
- (79) Proust, A.; Matt, B.; Villanneau, R.; Guillemot, G.; Gouzerh, P.; Izzet, G. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (22), 7605.
- (80) Berardi, S.; Carraro, M.; Iglesias, M.; Sartorel, A.; Scorrano, G.; Albrecht, M.; Bonchio, M. *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16* (35), 10662–10666.
- (81) Bar-Nahum, I.; Cohen, H.; Neumann, R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (11), 3677–3684.
- (82) Bar-Nahum, I.; Neumann, R. *Chem Commun* **2003**, No. 21, 2690–2691.
- (83) Marcoux, P. R.; Hasenknopf, B.; Vaissermann, J.; Gouzerh, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003* (13), 2406–2412.
- (84) Han, J. W.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006* (13), 2598–2603.

- (85) Pradeep, C. P.; Misdrahi, M. F.; Li, F.-Y.; Zhang, J.; Xu, L.; Long, D.-L.; Liu, T.; Cronin, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (44), 8309–8313.
- (86) Marleny Rodriguez-Albelo, L.; Ruiz-Salvador, A. R.; Sampieri, A.; Lewis, D. W.; Gómez, A.; Nohra, B.; Mialane, P.; Marrot, J.; Sécheresse, F.; Mellot-Draznieks, C.; Ngo Biboum, R.; Keita, B.; Nadjo, L.; Dolbecq, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (44), 16078–16087.
- (87) Han, Z.; Zhao, Y.; Peng, J.; Tian, A.; Feng, Y.; Liu, Q. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178* (5), 1386–1394.
- (88) Yuan, L.; Qin, C.; Wang, X.; Li, Y.; Wang, E. *Dalton Trans.* **2009**, No. 21, 4169.
- (89) Zhao, D.-C.; Hu, Y.-Y.; Ding, H.; Guo, H.-Y.; Cui, X.-B.; Zhang, X.; Huo, Q.-S.; Xu, J.-Q. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (19), 8971–8983.
- (90) Lal, S.; Clare, S. E.; Halas, N. J. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (12), 1842–1851.
- (91) Colombo, M.; Carregal-Romero, S.; Casula, M. F.; Gutiérrez, L.; Morales, M. P.; Böhm, I. B.; Heverhagen, J. T.; Prospero, D.; Parak, W. J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (11), 4306–4334.
- (92) Ripoll, C.; Martin, M.; Roldan, M.; Talavera, E. M.; Orte, A.; Ruedas-Rama, M. J. *Chem Commun* **2015**, *51* (95), 16964–16967.
- (93) Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 2096–2126.
- (94) Wang, Y.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2004**, *4* (10), 2047–2050.
- (95) Hsu-Yao, T.; Browne, K. P.; Honesty, N.; Tong, Y. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (16), 7433–7438.
- (96) Suo, L.; Gao, W.; Du, Y.; Wang, R.; Wu, L.; Bi, L. *New J. Chem.* **2016**, *40* (2), 985–993.
- (97) Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (11), 1911–1914.
- (98) Wang, Y.; Weinstock, I. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (22), 7479.
- (99) Mandal, S.; Selvakannan, P.; Pasricha, R.; Sastry, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (28), 8440–8441.
- (100) BOEHM, H. P.; CLAUSS, A.; FISCHER, G.; HOFMANN, U. In *Proceedings of the Fifth Conference on Carbon*; Pergamon, 1962; pp 73–80.
- (101) Iijima, S. *Nature* **1991**, *354* (6348), 56–58.
- (102) Xu, D.; Chen, W.-L.; Li, J.-S.; Sang, X.-J.; Lu, Y.; Su, Z.-M.; Wang, E.-B. *J Mater Chem A* **2015**, *3* (19), 10174–10178.

- (103) Bosch-Navarro, C.; Matt, B.; Izzet, G.; Romero-Nieto, C.; Dirian, K.; Raya, A.; Molina, S. I.; Proust, A.; Guldi, D. M.; Martí-Gastaldo, C.; Coronado, E. *Chem Sci* **2014**, 5 (11), 4346–4354.
- (104) Suárez-Guevara, J.; Ruiz, V.; Gómez-Romero, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (38), 20411–20414.
- (105) Zhou, D.; Han, B.-H. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20 (16), 2717–2722.
- (106) Kim, Y.; Shanmugam, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5 (22), 12197–12204.
- (107) Cao, L.; Sun, H.; Li, J.; Lu, L. *Anal. Methods* **2011**, 3 (7), 1587.
- (108) Chen, J.; Liu, S.; Feng, W.; Zhang, G.; Yang, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15 (15), 5664.
- (109) Li, H.; Pang, S.; Feng, X.; Müllen, K.; Bubeck, C. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (34), 6243.
- (110) Tessonier, J.-P.; Goubert-Renaudin, S.; Alia, S.; Yan, Y.; Barteau, M. A. *Langmuir* **2013**, 29 (1), 393–402.
- (111) Wang, S.; Li, H.; Li, S.; Liu, F.; Wu, D.; Feng, X.; Wu, L. *Chem. - Eur. J.* **2013**, 19 (33), 10895–10902.
- (112) Fournier, M.; Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Kazansky, L. P. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 223 (4), 297–300.
- (113) Cao, L.; Liu, Y.; Zhang, B.; Lu, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2 (8), 2339–2346.
- (114) Ammam, M. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1 (21), 6291.
- (115) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193–195, 361–394.
- (116) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A.; Giménez-Saiz, C.; Güdel, H.-U.; Sieber, A.; Bircher, R.; Mutka, H. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (10), 3389–3395.
- (117) Rindl, M. *Nature* **1912**, 89, 608.
- (118) Chalkley, L. *J. Phys. Chem.* **1952**, 56 (9), 1084–1086.
- (119) Mandal, S.; Rautaray, D.; Sastry, M. *J Mater Chem* **2003**, 13 (12), 3002–3005.
- (120) Troupis, A.; Triantis, T.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008 (36), 5579–5586.
- (121) Troupis, A.; Triantis, T. M.; Gkika, E.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, 86 (1–2), 98–107.
- (122) Li, K.; Zhang, Y.; Wang, Q.; Wei, H.; Zhao, F.; Zhang, T. *Int. J. Nanomanufacturing* **2014**, 10 (1/2), 94.
- (123) Sadakane, M.; Steckhan, E. *Chem. Rev.* **1998**, 98 (1), 219–238.
- (124) Toth, J. E.; Melton, J. D.; Cabelli, D.; Bielski, B. H. J.; Anson, F. C. *Inorg. Chem.* **1990**, 29 (10), 1952–1957.

- (125) Keita, B.; Benaïssa, M.; Nadjo, L.; Contant, R. *Electrochem. Commun.* **2002**, *4* (8), 663–668.
- (126) Keita, B.; Girard, F.; Nadjo, L.; Contant, R.; Belgiche, R.; Abbessi, M. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *508* (1), 70–80.
- (127) Belhouari, A.; Keita, B.; Nadjo, L.; Contant, R. *New J. Chem.* **1998**, *22* (2), 83–86.
- (128) Toth, J. E.; Anson, F. C. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *256* (2), 361–370.
- (129) Toth, J. E.; Anson, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (7), 2444–2451.
- (130) Dong, S.; Liu, M. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *372* (1), 95–100.
- (131) Keita, B.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjo, L. *Electrochem. Commun.* **2003**, *5* (9), 830–837.
- (132) Ibrahim, M.; Xiang, Y.; Bassil, B. S.; Lan, Y.; Powell, A. K.; de Oliveira, P.; Keita, B.; Kortz, U. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (15), 8399–8408.
- (133) Stracke, J. J.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (38), 14872–14875.
- (134) Pintado, S.; Goberna-Ferrón, S.; Escudero-Adán, E. C.; Galán-Mascarós, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (36), 13270–13273.
- (135) Howells, A. R.; Sankarraj, A.; Shannon, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (39), 12258–12259.
- (136) Geletii, Y.; Botar, B.; Kögerler, P.; Hillesheim, D.; Musaev, D.; Hill, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (21), 3896–3899.
- (137) Sartorel, A.; Carraro, M.; Scorrano, G.; Zorzi, R. D.; Geremia, S.; McDaniel, N. D.; Bernhard, S.; Bonchio, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (15), 5006–5007.
- (138) Lv, H.; Geletii, Y. V.; Zhao, C.; Vickers, J. W.; Zhu, G.; Luo, Z.; Song, J.; Lian, T.; Musaev, D. G.; Hill, C. L. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (22), 7572.
- (139) Zhu, G.; Glass, E. N.; Zhao, C.; Lv, H.; Vickers, J. W.; Geletii, Y. V.; Musaev, D. G.; Song, J.; Hill, C. L. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (42), 13043.
- (140) Zhu, G.; Geletii, Y. V.; Kögerler, P.; Schilder, H.; Song, J.; Lense, S.; Zhao, C.; Hardcastle, K. I.; Musaev, D. G.; Hill, C. L. *Dalton Trans* **2012**, *41* (7), 2084–2090.
- (141) Cao, R.; Ma, H.; Geletii, Y. V.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (13), 5596–5598.
- (142) Yin, Q.; Tan, J. M.; Besson, C.; Geletii, Y. V.; Musaev, D. G.; Kuznetsov, A. E.; Luo, Z.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. *Science* **2010**, *328* (5976), 342–345.
- (143) Stracke, J. J.; Finke, R. G. *ACS Catal.* **2013**, *3* (6), 1209–1219.
- (144) Yamase, T.; Fujita, H.; Fukushima, K. *Inorganica Chim. Acta* **1988**, *151* (1), 15–18.
- (145) Dey, K. C.; Sharma, V. *ChemInform* **2010**, *41* (43).

- (146) Prudent, R.; Moucadel, V.; Laudet, B.; Barette, C.; Lafanechère, L.; Hasenknopf, B.; Li, J.; Bareyt, S.; Lacôte, E.; Thorimbert, S.; Malacria, M.; Gouzerh, P.; Cochet, C. *Chem. Biol.* **2008**, *15* (7), 683–692.
- (147) Keita, B.; Essaadi, K.; Nadjo, L.; Desmadril, M. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *237* (5–6), 411–418.
- (148) Keita, B.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjo, L.; de Oliveira, P.; Ranjbari, A.; Contant, R. *Comptes Rendus Chim.* **2005**, *8* (6–7), 1057–1066.
- (149) Bineta Keita, I. M. M. *J. Clust. Sci. - J CLUST SCI* **2006**, *17* (2), 221–233.
- (150) Keita, B.; Contant, R.; Mialane, P.; Secheresse, F.; Deoliveira, P.; Nadjo, L. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8* (5), 767–772.
- (151) Ambrosi, A.; Chua, C. K.; Bonanni, A.; Pumera, M. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (14), 7150–7188.
- (152) Guo, S.-X.; Liu, Y.; Lee, C.-Y.; Bond, A. M.; Zhang, J.; Geletii, Y. V.; Hill, C. L. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (9), 2654.
- (153) Toma, F. M.; Sartorel, A.; Iurlo, M.; Carraro, M.; Parisse, P.; Maccato, C.; Rapino, S.; Gonzalez, B. R.; Amenitsch, H.; Da Ros, T.; Casalis, L.; Goldoni, A.; Marcaccio, M.; Scorrano, G.; Scoles, G.; Paolucci, F.; Prato, M.; Bonchio, M. *Nat. Chem.* **2010**, *2* (10), 826–831.
- (154) Li, X.; Zhu, Q.; Tong, S.; Wang, W.; Song, W. *Sens. Actuators B Chem.* **2009**, *136* (2), 444–450.
- (155) Zhang, W.; Du, D.; Gunaratne, D.; Colby, R.; Lin, Y.; Laskin, J. *Electroanalysis* **2014**, *26* (1), 178–183.
- (156) Salimi, A.; Korani, A.; Hallaj, R.; Khoshnavazi, R.; Hadadzadeh, H. *Anal. Chim. Acta* **2009**, *635* (1), 63–70.
- (157) Haghighi, B.; Hamidi, H.; Gorton, L. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (16), 4750–4757.
- (158) Guo, W.; Xu, L.; Li, F.; Xu, B.; Yang, Y.; Liu, S.; Sun, Z. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (5), 1523–1527.
- (159) Wang, H.; Hamanaka, S.; Nishimoto, Y.; Irlle, S.; Yokoyama, T.; Yoshikawa, H.; Awaga, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (10), 4918–4924.
- (160) Kawasaki, N.; Wang, H.; Nakanishi, R.; Hamanaka, S.; Kitaura, R.; Shinohara, H.; Yokoyama, T.; Yoshikawa, H.; Awaga, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (15), 3471–3474.
- (161) Akter, T.; Hu, K.; Lian, K. *Electrochimica Acta* **2011**, *56* (14), 4966–4971.

- (162) Bajwa, G.; Genovese, M.; Lian, K. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, 2 (10), M3046–M3050.

Liste des figures

Figure 1. Quelques polyèdres MO_x et fragments M_xO_y	8
Figure 2. Structure polyédrique d'isopolyanions : (a) Lindqvist ; (b) Isopolyvanadate.	9
Figure 3. Polyoxomolybdates géants : $\{Mo_{132}\}$, $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$, $\{Mo_{176}\}$ et $\{Mo_{368}\}$. ^{11,14-16}	10
Figure 4. Représentation schématique du principe d'assemblage de base des clusters de forme annulaire. ¹¹	10
Figure 5. Réseau infini obtenu à partir de l'assemblage d'unités $\{Mo_{154}\}$ par formation de liaisons Mo-O-Mo. ²⁰	11
Figure 6. Représentation polyédrique des hétéro-polyoxométallates de type : (a) Anderson, (b) Keggin, (c) Dawson.....	11
Figure 7. Représentation polyédrique (a) de l'octaèdre $\{MO_6\}$ et du tétraèdre $\{XO_4\}$, (b) du groupement trimétallique $[M_3O_{13}]$ et (c) de la structure de Keggin.....	12
Figure 8. Représentation éclatée d'une triade $[M_3O_{13}]$	12
Figure 9. Isomères de la structure de Keggin.	13
Figure 10. Représentation polyédrique des dérivés lacunaires de la structure de Keggin : (a) dérivés monovacants $[X^{n+}M_{11}O_{39}]^{(12-n)-}$, (b) dérivés divacants $[X^{n+}M_{10}O_{36}]^{(12-n)-}$ et (c) dérivés trivacants $[X^{n+}M_9O_{34}]^{(14-n)-}$	14
Figure 11. Représentation polyédrique des isomères (A) $\{A-\alpha-XM_9\}$ et (B) $\{B-\alpha-XM_9\}$	14
Figure 12. (a) Demi-anion $[XM_9O_{34}]^{m-}$ et (b) structure de Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$	15
Figure 13. Représentation polyédrique des dérivés lacunaires de la structure Dawson : (a) $\{\alpha_1-P_2W_{17}O_{61}\}$, (b) $\{\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}\}$, (c) $\{\alpha-P_2W_{15}O_{56}\}$, (d) $\{\alpha-P_2W_{12}O_{46}\}$	16
Figure 14. Différentes structures d'espèces lacunaires issues de la structure de type Dawson $[\alpha-As_2W_{18}O_{62}]^{6-}$	17
Figure 15. POMs de structure de type «Sandwich» symétrique (a) à base de fragments de type Keggin (XW_9), (b) à base de fragments de type Dawson (X_2W_{15}).	18
Figure 16. Structures combinées de POMs : (A) structure de type « Couronne » ; (B) structure de type « Banane ».	19
Figure 17. Fonctionnalisation directe et post-fonctionnalisation de Polyoxométallates. ⁸¹	20
Figure 18. Représentation des systèmes possédant des groupes silyle : (a) SiW_{11} -Msalen ⁸¹ (b) SiW_{11} -Rh ⁸² ; (c) SiW_{10} -Pd(NHC) ⁸⁰	21
Figure 19. POMs amphiphiles : en haut dérivés bis(silyle) $[XW_{11}O_{39}\{O(SiR)_2\}]^{p-}$, en bas dérivés bis(trisalkoxo) $[MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CNHCOR\}_2]^{3-}$	21

Figure 20. Formation de vésicules à partir de $[(P_2W_{15}V_3O_{59}(OCH_3)_3CCH_2)_2]^{12-}$. ⁸⁴ 22

Figure 21. (a) Réseau POMOF : $[PMo^V_8Mo^{VI}_4O_{36}(OH)_4Zn_4(C_8H_4O_2)_2]^{3-}$; ⁷⁹ (b) réseau POM-métal lié à un polymère : $[Cu_3(2,2'-bpy)_3(inc)(\mu_2-OH)(H_2O)][SiW_{12}O_{40}].2H_2O$. ⁸¹ 22

Figure 22. Schéma présentant les deux types d'approches pour la synthèse de nanoparticules. 23

Figure 23. (a) Nanocomposite SiW11V-Graphène ; (b) Nanocomposite POM-pyr-SWCNT. 25

Figure 24. Mécanisme de photo-réduction de l'oxyde de graphène assisté par $H_3PW_{12}O_{40}$. . 26

Figure 25. Mécanisme d'assemblage du nanocomposite SiW_{12}/rGO par la réduction électrochimique assistée. ¹¹² 26

Figure 26. Spectre IRTF de PMo_{12} et de $PMo_{12}-rGO$. ¹⁰⁸ 27

Figure 27. (a) Spectre Raman de PRG-POM et GO ¹⁰⁷ ; (b) spectre SPX du W4f de POM-pyr et de SWCNT-POM. ¹⁰³ 28

Figure 28. Variation du potentiel de pic cathodique E_{pc} en fonction du pH, mesuré sur le CV de l'électrode modifiée avec $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ -1-butyl-3-methylimidazolium : (a) la première vague d'oxydoréduction ; (b) deuxième vague et (c) troisième vague. ¹¹⁴ 29

Chapitre 2 :
Caractérisation électrochimique des
polyoxométallates.

Chapitre II. Caractérisation électrochimique de polyoxométallates.

I. Introduction.

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent, les hétéropolyanions de type « sandwich » sont une famille de complexes dérivés des principales familles de POMs, les Dawson ou les Keggin. Dans le cas de la famille DAWSON, ils sont constitués de deux fragments $[X_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ ($X = As$ ou P) qui prennent en sandwich un cluster métallique contenant des cations de métaux de transition « d » ou « f » (Fe^{III} , Mn^{II} , Ni^{II} , Mn^{II} , Zn^{II} , Eu^{III} etc.) dont le nombre peut varier de 2 à 4, voire 7 dans certains cas.¹ La présence de ce cluster de cations métalliques rend l'étude de cette famille de composés particulièrement intéressante en raison de leurs potentielles applications en catalyse et en électro-catalyse.

Nous avons classé les dérivés « sandwich » de type Dawson de ce travail en trois catégories : 1) Les POMs « Sandwich » tétra-nucléaires : le cluster métallique méridional contient quatre centres métalliques « d » M identiques, $[(MOH_2)_2M_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ ($M = Mn^{II}$, Fe^{III} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} ... et $X = As$ ou P)²⁻⁵, et dans la suite de ce travail ils seront notés $M_4X_4W_{30}$ (Figure 1A). Ils ont été décrits pour la première fois par Finke et Droege qui ont isolé les trois polyanions $[M_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ ($M = Cu^{II}$, Zn^{II} , Co^{II}) sous la forme de sels de sodium ;⁶ 2) Les POMs « Sandwich » tri-nucléaires dont le cluster métallique méridional contient trois centres métalliques « d » identiques et un centre Na^I , $[(NaOH_2)(MOH_2)M_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ ($M = Co^{II}$, Mn^{II} , Fe^{III} ... et $X = As$ ou P)^{5,7,8}. Ils seront notés $M_3X_4W_{30}$ (Figure 1B); 3) La dernière catégorie comprend les POMs « Sandwich » di-nucléaires dont le cluster médian contient deux centres métalliques « d » identiques et deux centres Na^I , $[(NaOH_2)_2M_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ ($M = Co^{II}$, Mn^{II} , Fe^{III} ... et $X = As$ ou P)^{5,9,10} Ils seront notés $M_2X_4W_{30}$ (Figure 1C). Les centres Na^I dans les deux dernières catégories peuvent être substitués par d'autres cations métalliques « d » pour donner une nouvelle catégorie de composés « sandwich » dits « mixtes », contenant deux métaux de transition différents, $[(M'OH_2)_2M_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ ou $[(M'OH_2)(MOH_2)M_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ (M et $M' = Co^{II}$, Mn^{II} , Fe^{III} ... et $X = As$ ou P)⁹⁻¹² Ils seront notés $M'_2M_2X_4W_{30}$ ou $M'M_3X_4W_{30}$ (Figure 2).

Les modes opératoires des synthèses réalisées au cours de ma thèse sont présentés dans la section ANNEXES. Nous avons aussi décrit et discuté dans la même section les résultats de leurs caractérisations par analyse thermogravimétrique et spectroscopie infrarouge. Seule l'étude de leur comportement électrochimique est présentée dans ce chapitre.

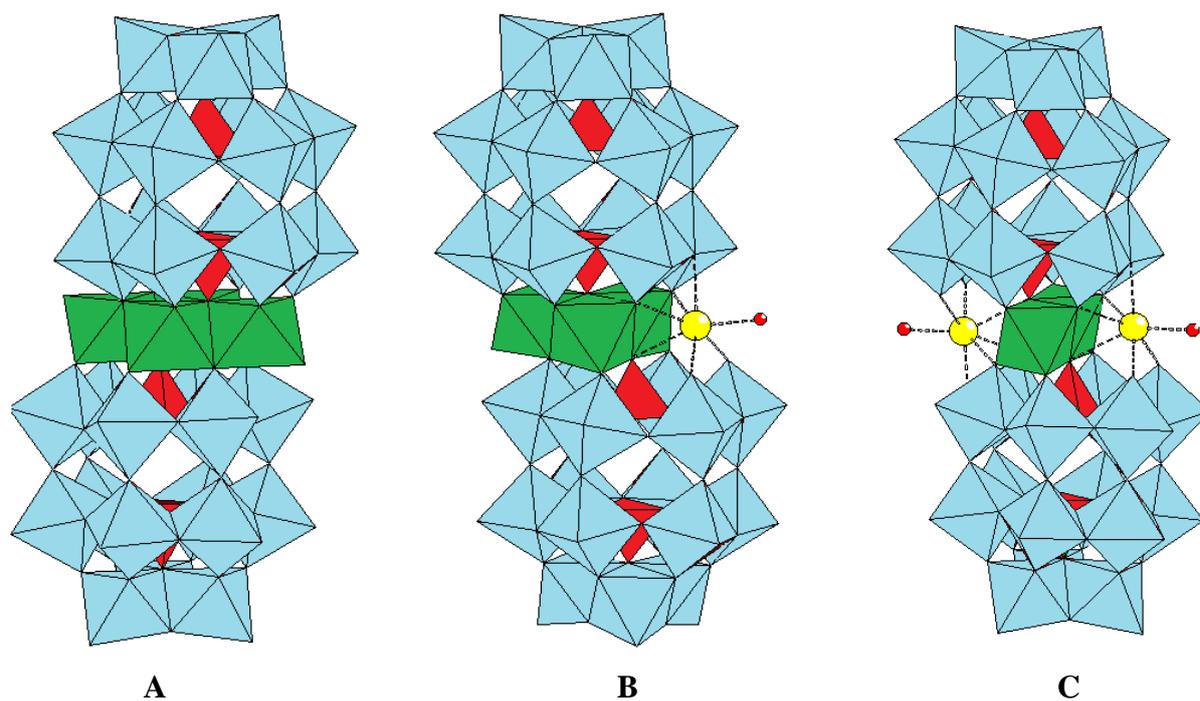


Figure 1. Structures des POMs de type « sandwich » (A) tétra-nucléaires $M_4X_4W_{30}$, (B) tri-nucléaires $M_3X_4W_{30}$ et (C) di-nucléaires $M_2X_4W_{30}$.

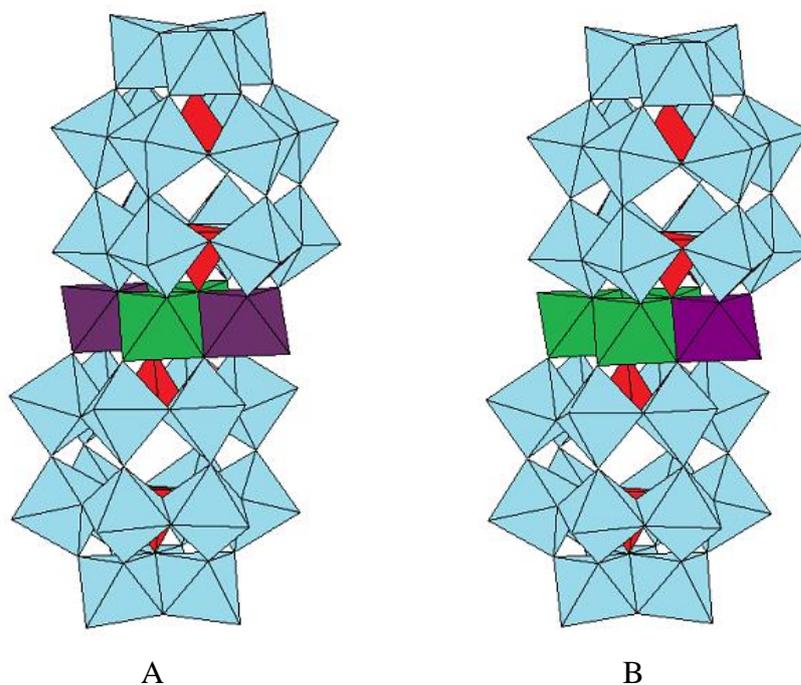


Figure 2. Structures des POMs de type « sandwich » dits « mixtes » (A) $M'_2M_2X_4W_{30}$ (B) $M'M_3X_4W_{30}$.

II. Etude des propriétés électrochimiques des polyoxométallates en solution.

Dans cette section nous étudierons le comportement électrochimique des POMs de type « sandwich » en solution aqueuse à l'aide de techniques telles que la voltamétrie cyclique et la coulométrie à potentiel contrôlé (CPC). Préalablement à la caractérisation électrochimique, nous avons mené une étude de leur stabilité en solution dans le temps et en fonction du pH, en suivant l'évolution de leurs spectres UV-visible enregistrés entre 200-1200 nm sur une période de 24h. Nous avons également étudié la stabilité par voltamétrie cyclique en comparant la reproductibilité des voltamogrammes (CVs) enregistrés toutes les heures sur une période de 8h, ce temps étant suffisant pour effectuer une caractérisation électrochimique des POMs. L'étude de la stabilité en solution a montré que tous les complexes de type « sandwich » caractérisés sont stables en solution aqueuse dans l'intervalle compris entre pH 2 et pH 7 inclus. Suite à ces résultats, nous avons choisi d'étudier le comportement électrochimique des POMs dans trois différents milieux : (1) le milieu sulfate 0.2 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 dans lequel la protonation a une influence sur le comportement redox des POMs, (2) le milieu acétate 0.4 M $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 dans lequel la protonation a une plus faible influence sur le comportement redox des POMs, et (3) le milieu phosphate 0.2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7, adéquat pour étudier les propriétés électro-catalytiques des POMs vis-à-vis de l'oxydation de l'eau.

Pour cette caractérisation, nous utilisons une cellule électrochimique classique non divisée. Nous utilisons un disque de carbone vitreux de 3 mm de diamètre ou une plaque de carbone vitreux comme électrode de travail, une électrode au calomel saturé en KCl comme électrode de référence et une électrode en platine comme contre-électrode. Les expériences sont réalisées sous atmosphère inerte et saturée en argon.

Les résultats reportés pour cette étude porteront uniquement sur les dérivés tungsto-diarsénates. Les dérivés tungsto-diphosphates présentent le même comportement redox, à la seule différence qu'on observe un léger décalage de potentiels redox vers les valeurs négatives lorsque l'on passe d'un complexe dérivé du tungsto-diarsénate $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ à un complexe dérivé du tungsto-diphosphate $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$.

II.1. Etude comparative du comportement électrochimique du composé saturé $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, du dérivé lacunaire $[\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ et du dérivé saturé de type « sandwich » $[(\text{CoOH}_2)_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$.

II.1.1 Comparaison entre $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (As_2W_{18}) et $[\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (As_2W_{15}).

Les composés Dawson saturés X_2W_{18} sont généralement stables en solution aqueuse. Cependant, dans des solutions tampon avec un $\text{pH} > 4$, ils se décomposent au bout d'un certain temps après leur dissolution dans le milieu (environ 30 minutes) pour donner des espèces lacunaires. Inversement, les espèces tri-lacunaires X_2W_{15} , issues de l'hydrolyse basique des composés Dawson saturés, sont connues pour être instables en solution, se transformant en espèces mono-lacunaires X_2W_{17} ($\text{X} = \text{As}$ ou P). Néanmoins, dans des solutions tampon avec un $\text{pH} > 4$, la transformation de X_2W_{15} en X_2W_{17} n'est pas immédiate, elle ne se produit que quelques minutes après la dissolution du complexe dans la solution aqueuse. Nous avons donc choisi de mener une étude comparative du comportement électrochimique du composé Dawson saturé As_2W_{18} et de son dérivé tri-lacunaire As_2W_{15} par voltamétrie cyclique dans le milieu 0.4 M $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / $\text{pH} 5$ dans lequel ils sont suffisamment stables le temps du tracé d'un voltamogramme. En effet, leur taux de décomposition est faible au cours de la première demi-heure qui suit leur dissolution.

Les comportements électrochimiques en solution de As_2W_{15} et du composé Dawson saturé dont il est issu, As_2W_{18} , ont déjà fait l'objet de nombreuses études et sont connus^{13,14}, mais il s'agit de la première fois qu'une étude comparative est menée à $\text{pH} 5$, milieu dans lequel le composé As_2W_{18} est très peu stable au cours du temps. Les résultats que nous avons obtenus sont en accord avec les résultats observés dans la littérature.

Les CVs présentés à la Figure 3 ci-dessous ont été enregistrés en balayant vers les potentiels négatifs. Le CV du composé saturé As_2W_{18} présente cinq processus redox, avec 4 vagues de réduction mono-électroniques situées entre 0,1 V et -0,7 V vs ECS et une vague bi-électronique située à -0.89 V vs ECS. Dans le même intervalle de potentiel As_2W_{15} montre deux processus, les quatre premières vagues mono-électroniques observées pour le composé saturé se combinent en une seule vague composite à quatre électrons, située à -0,64 V vs ECS, qui est suivie d'une vague à deux électrons. As_2W_{18} et As_2W_{15} échangent exactement le même nombre d'électrons (six au total), mais les nombres d'étapes redox et les potentiels apparents qui leurs sont associés diffèrent (tableau 1). Pour le composé saturé, le premier transfert d'électrons débute très tôt (+0,04 V vs ECS), alors que pour le composé lacunaire il faut atteindre des valeurs de potentiel plus réducteurs pour observer le premier transfert d'électrons (-0,64 V vs

ECS). Le départ d'un groupement $W_3O_6^{6+}$ augmente la charge négative globale du composé As_2W_{15} qui est de $\{-12\}$, il va se réduire plus difficilement que le composé saturé qui lui porte une charge électrique globale moins importante $\{-6\}$.

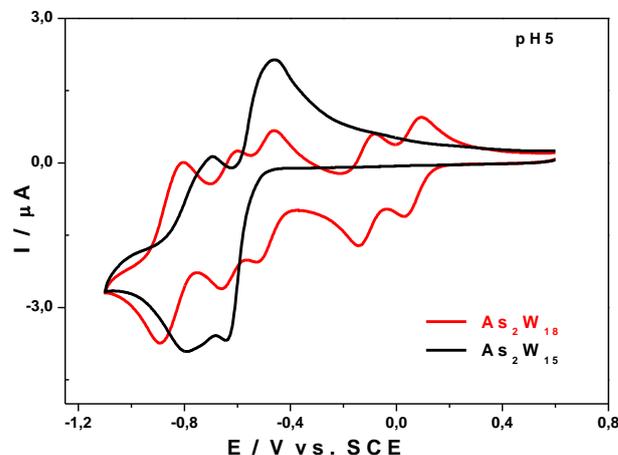


Figure 3. CVs de As_2W_{18} (rouge) et As_2W_{15} (noir), dans 0.4 M $CH_3COONa + CH_3COOH / pH 5$. Concentration du POM : 0.4 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

Tableau 1. Potentiels apparents, $E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ (avec E_{pa} potentiel de pic d'oxydation et E_{pc} potentiel de pic de réduction des centres W), des composés As_2W_{18} et As_2W_{15} . Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,4 M $NaCH_3COO + CH_3COOH / pH 5$ à la vitesse de balayage $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

As_2W_{18}	$E^{0'}_1$	$E^{0'}_2$	$E^{0'}_3$	$E^{0'}_4$	$E^{0'}_5$
V vs. ECS	0,06	-0,11	-0,49	-0,63	-0,85
Nombre d'électrons	$1e^-$	$1e^-$	$1e^-$	$1e^-$	$2e^-$
As_2W_{15}				$E^{0'}_1$	$E^{0'}_2$
V vs. ECS				-0,55	-0,74
Nombre d'électrons				$4e^-$	$2e^-$

II.1.2 Comparaison entre $[As_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ (As_2W_{15}) et $[Co_4(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ ($Co_4As_4W_{30}$).

L'addition de quatre centres $Co(II)$ au composé lacunaire As_2W_{15} permet la formation du composé saturé de type « sandwich ». Le CV de $Co_4As_4W_{30}$ enregistré dans le milieu $CH_3COONa + CH_3COOH / pH 5$ présente trois étapes réversibles bien définies, en comparant ce dernier avec le CV de As_2W_{15} enregistré dans les mêmes conditions. On constate que la première vague composite à quatre électrons, observée sur le CV de As_2W_{15} se sépare en deux

vagues bien distinctes à deux électrons chacune sur le CV de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, suivi d'une troisième vague également à deux électrons (Figure 4). Lorsqu'on compare les valeurs de potentiels de pic de réduction E_{pc} associés à la première étape de réduction, on constate que le composé $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, qui pourtant porte une charge négative globale plus importante $\{-16\}$, se réduit avant le composé As_2W_{15} , dont la charge négative est moins importante $\{-12\}$ (Tableau 2). Ce comportement s'explique par le fait que $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, qui porte la charge la plus négative, possède également un caractère basique plus fort, par conséquent la concentration en proton a une influence plus prononcée sur son comportement redox. L'addition d'ions métalliques Co^{2+} au composé lacunaire $[\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ modifie non seulement sa charge électrique globale mais joue aussi un rôle important sur les propriétés acido-basique des complexes réduits formés et donc sur le comportement électrochimique.^{15,16}

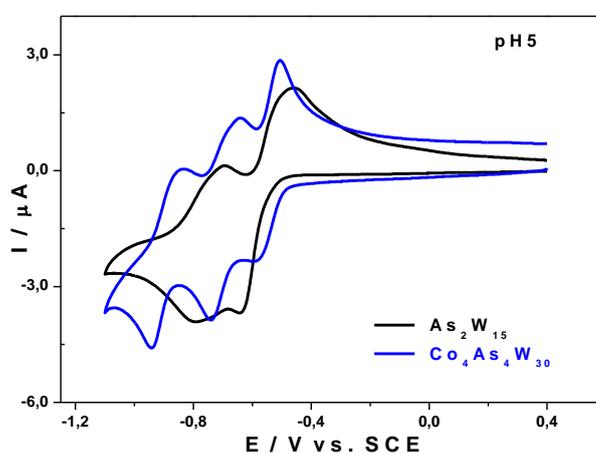


Figure 4. CVs de $[\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (noir) et de $[\text{Co}_4(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (rouge), dans 0,4 M $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$: 0,2 mM. Concentration de As_2W_{15} : 0,4 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

Tableau 2. Potentiels apparents, $E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ (avec E_{pa} potentiel de pic d'oxydation et E_{pc} potentiel de pic de réduction des centres W), des composés As_2W_{15} et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 à la vitesse de balayage $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

As_2W_{15}		$E^{0'}_1$	$E^{0'}_2$
V vs. ECS		-0,55	-0,74
Nombre d'électrons		$4e^-$	$2e^-$
$\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$	$E^{0'}_1$	$E^{0'}_2$	$E^{0'}_3$
V vs. ECS	-0,55	-0,69	-0,89
Nombre d'électrons	$2e^-$	$2e^-$	$2e^-$

II.2. Caractérisations électrochimiques des dérivés de type « sandwich » de la famille Dawson.

II.2.1. Comparaison entre $[(CoOH_2)_2Co_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ ($Co_4As_4W_{30}$) et $[(NaOH_2)_2Co_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{18-}$ ($Co_2As_4W_{30}$).

Nous avons caractérisé pour la première fois les complexes dits de type « sandwich » di- et tétra-cobalt $Co_2As_4W_{30}$ et $Co_4As_4W_{30}$ en solution dans les milieux 0,4 M $CH_3COONa + CH_3COOH / pH 5$, 0,2 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4 / pH 3$ et 0,2 M $Na_2HPO_4 + H_3PO_4 / pH 7$.

❖ Comportement électrochimique en milieu 0,4 M $CH_3COONa + CH_3COOH / pH 5$.

Dans le milieu acétate de sodium pH 5, les CVs des complexes de type « sandwich » $[(CoOH_2)_2Co_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ et $[(NaOH_2)_2Co_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{18-}$ montrent des comportements électrochimiques très similaires, à savoir trois vagues réversibles à deux électrons dans le domaine de potentiels négatifs, qui correspondent à la réduction des centres W^{VI} (Figure 5 A). Ils se différencient par la forme et la position des vagues qui varient d'un composé à l'autre. Les étapes de réduction de $Co_4As_4W_{30}$ se déroulent à des potentiels plus négatifs que les étapes correspondantes de $Co_2As_4W_{30}$, ce dernier porte une charge négative plus importante (-18 contre -16 pour $Co_4As_4W_{30}$) donc devrait accepter plus difficilement des électrons supplémentaires. Le Tableau 3 ci-dessous résume les différentes valeurs de potentiel de pics cathodique relevées sur les CVs de $Co_2As_4W_{30}$ et de $Co_4As_4W_{30}$. Il est important de rappeler que ces 2 complexes sont formés de deux fragments As_2W_{15} qui prennent en sandwich un cluster métallique tétra-nucléaire, le cluster est constitué de 4 ions Co^{2+} dans le cas de $Co_4As_4W_{30}$, et de 2 ions Co^{2+} et 2 ions Na^+ dans le cas de $Co_2As_4W_{30}$. En solution, les sites occupés par les ions Na^+ semblent plus faciles à protoner que ceux occupés par les ions Co^{2+} . $Co_2As_4W_{30}$ captera plus facilement des protons et par la même occasion des électrons supplémentaires, il se réduit donc plus facilement que $Co_4As_4W_{30}$. De plus, $Co_4As_4W_{30}$, qui n'offre pas la possibilité d'addition de nouveaux centres métalliques « d », se comporte comme un dérivé saturé, il présente en plus un comportement moins basique. La présence d'un cation métallique alcalin Na^+ à la place d'un cation Co^{2+} renforce le caractère basique de la molécule de type « sandwich ».

L'oxydation des centres $Co(II)$ est difficile à mettre en évidence. Dans le domaine des potentiels positifs, le processus d'oxydation $Co^{2+/3+}$ n'est pas visible dans l'intervalle de potentiels exploré pour l'enregistrement des CVs présentés à la figure 5 B. Nous observons néanmoins un courant catalytique attribué à l'oxydation de l'eau qui semble attester de la présence du cobalt.

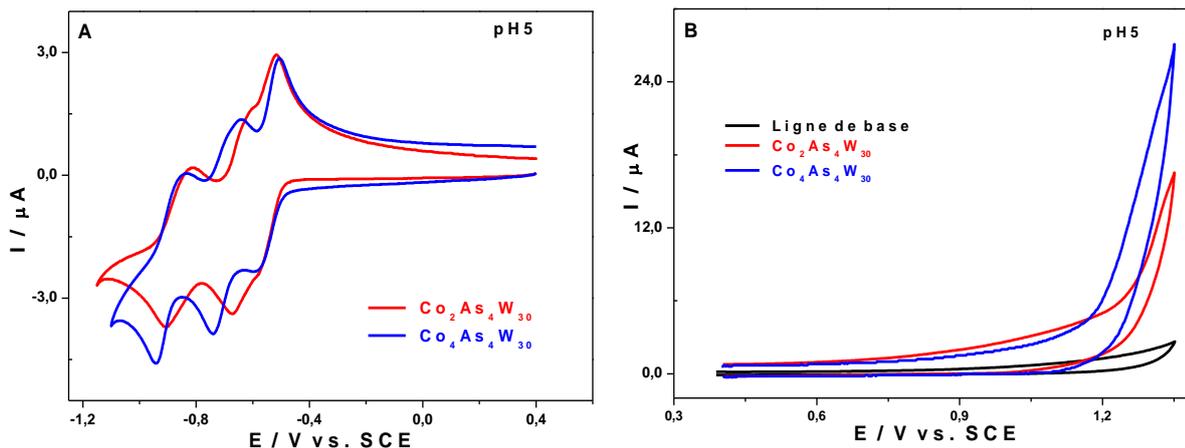


Figure 5. CVs de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (bleu) et de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (rouge) (ligne de base en noir), dans $0,4 \text{ M CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration du POM : $0,2 \text{ mM}$. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

Tableau 3. Potentiels de pics de réduction E_{pc} des centres W, pour les composés $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans $0,4 \text{ M NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5.0 à la vitesse de balayage $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

	$E_{pc} (\text{W}_1)$	$E_{pc} (\text{W}_2)$	$E_{pc} (\text{W}_3)$
Nombre d'électrons	2	2	2
$\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	-0,58	-0,68	-0,91
$\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$	-0,59	-0,74	-0,94

❖ Comportement électrochimique en milieu $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3

Dans le milieu sulfate de sodium à pH 3, le CV de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (figure 6 A) montre, dans le domaine des potentiels négatifs, quatre processus redox correspondant à la réduction des centres W^{VI} . La première et la deuxième étape sont mono-électroniques et sont incluses dans une même vague composite, on observe un pic principal à -0.418 V vs ECS et un épaulement à -0.362 V vs ECS (la première vague à deux électrons, observée avec le même composé à pH 5 se divise pour donner deux vagues à un électron à pH 3). Les deux dernières étapes sont bi-électroniques. Dans les mêmes conditions, $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ montre un comportement différent et particulier : on observe une modification de la forme et du nombre de vagues de réduction entre son premier et son dernier voltamogramme enregistré. La Figure 4 B ci-dessous présente l'évolution du CV de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ sur une période de 2h. Le premier CV enregistré montre trois étapes de réduction et quatre étapes de ré-oxydation des centres W^{VI} , les deux premières vagues de réduction mono-électroniques observées sur le CV de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ se combinent pour donner une vague bi-

électronique qui est suivie de deux autres vagues à deux électrons. Avec le temps la deuxième vague, qui est composite, évolue et se divise en deux : au final, le dernier CV enregistré montre, après stabilisation, quatre vagues de réduction des centres W^{VI} (Tableau 4). L'étude faite par Ruhlmann *et al.* avec le composé homologue contenant le phosphore a montré qu'en solution, pour des pH inférieur à 3,5 et à de faibles concentrations, ce dernier s'isomérise vers des formes plus stables : $Co_3As_4W_{30}$ et/ou $Co_2As_4W_{30}$.¹⁷ Nous en déduisons donc que l'évolution observée sur le CV de $Co_4As_4W_{30}$ est due à l'isomérisation de ce dernier vers des formes plus stables en solution.

Dans le domaine des potentiels oxydants (positifs) les processus redox des centres Co(II) ne sont pas très bien définis sur les CVs de $Co_2As_4W_{30}$ et de $Co_4As_4W_{30}$. L'oxydation des centres Co(II) s'accompagne de la formation d'espèces oxydes qui modifient la surface de l'électrode de travail et déplacent la première vague de réduction de W au cours du second cycle (figure 7).

Tableau 4. Valeurs de potentiel de pic de réduction, E_{pc} (V vs. ECS), pour les trois étapes de réduction bi électroniques de W^{VI} de $Co_2As_4W_{30}$ et $Co_4As_4W_{30}$ dans 0,2 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4 / pH 3$, à la vitesse de balayage $10 mV.s^{-1}$.

Milieu sulfate / pH 3				
	E_{pc} (W_1)	E_{pc} (W_2)	E_{pc} (W_3)	E_{pc} (W_4)
Nombre d'électrons	1	1	2	2
$Co_2As_4W_{30}$	-0,36	-0,42	-0,54	-0,84
	E_{pc} (W_1)		E_{pc} (W_2)	E_{pc} (W_3)
Nombre d'électrons	2		2	2
$Co_4As_4W_{30}$ (1 ^{er} CV)	-0,39		-0,62	-0,83
$Co_4As_4W_{30}$ (dernier CV)	-0,41		-0,55 -0,62	-0,83

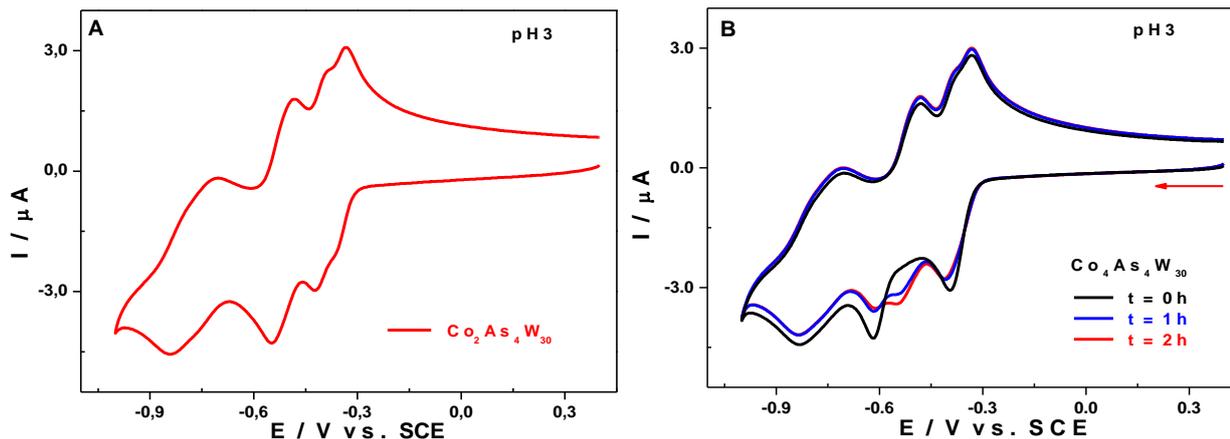


Figure 6. (A) CV de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et (B) évolution dans le temps du CV de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, dans $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$. Concentration du POM : $0,2 \text{ mM}$. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

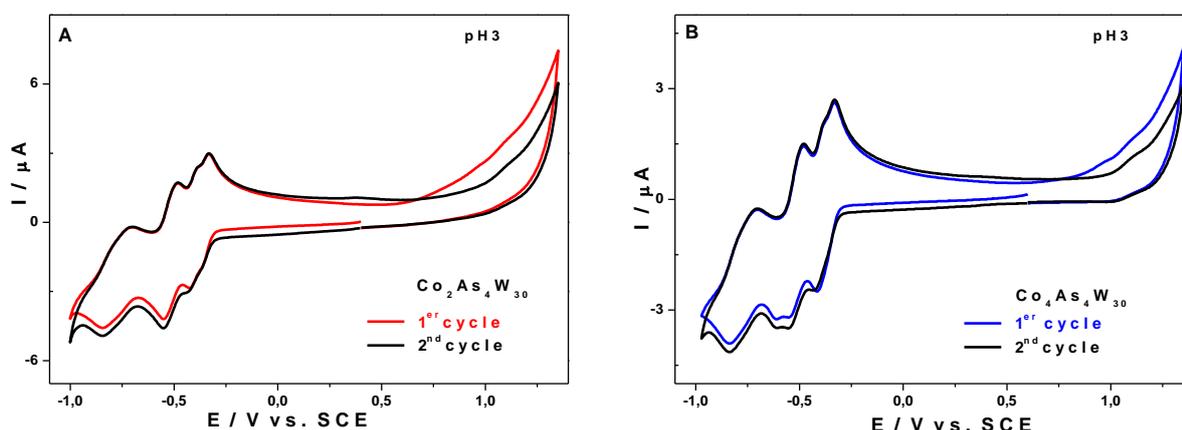


Figure 7. (A) CVs de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et (B) de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ dans $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$. Concentration du POM : $0,2 \text{ mM}$. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

❖ **Etude du comportement électrochimique en milieu $0,2 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{pH } 7$.**

Le Tableau 5 ci-dessus résume les différentes valeurs de potentiels mesurées pour les composés $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ dans le milieu phosphate de sodium pH 7. Dans ce milieu, le comportement redox de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ est identique à celui de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (Figure 8) : on observe une seule étape composite de réduction des centres W^{VI} pour les deux POMs. Lorsqu'on compare les potentiels des pics cathodiques de chaque complexe, $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ est le plus facile à réduire. Cela se justifie par le fait que dans ce milieu nettement moins riche en protons, l'influence de la protonation sur les propriétés redox des POMs est négligeable, et de ce fait

$\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, qui porte la charge négative la moins importante (-16 contre -18 pour $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$), va se réduire plus facilement.

Dans le domaine des potentiels positifs, les processus redox des centres Co(II) ne sont pas visibles dans l'intervalle de potentiel choisi pour le tracé des CVs. On observe néanmoins la présence d'un courant catalytique attribué à l'oxydation de l'eau qui serait due à la présence des centres Co^{II} .

On constate que les valeurs des intensités de ce courant catalytique augmentent avec le pH de l'électrolyte. A la valeur de potentiel de +1.35 V vs. ECS, par exemple, l'intensité de courant passe de 4 μA à 70 μA entre pH 3 et pH 7. De même, si l'on compare les surtensions qu'il faut appliquer afin d'observer l'oxydation de l'eau, on se rend compte qu'on a un gain de plus de 0.26 V (oxydation à des potentiels moins positifs) lorsqu'on passe de pH 3 à pH 7 (Figure 9).

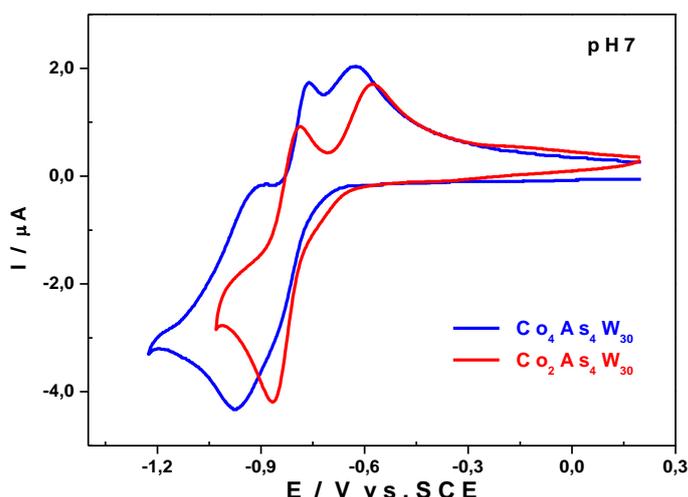


Figure 8. CV de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (rouge) et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (bleu), dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Concentration du POM : 0,2 mM. Vitesse de balayage : 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

Tableau 5. Valeurs des potentiels de pics de réduction E_{pc} (V vs ECS) de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7.

Milieu phosphate / pH 7	
E_{pc} (W1)	
$\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	-0,97 (épaulement à -0,83)
$\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$	-0,88

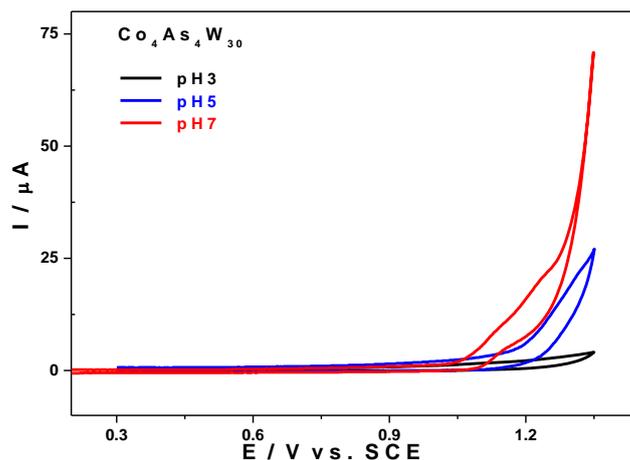


Figure 9. CVs de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ / pH 3 (noire), 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5 (bleu) et 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7 (rouge). Concentration du POM : 0,2 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

II.2.2. Etude comparative entre $[(\text{CoOH}_2)_2\text{Co}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ ($\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$) et $[(\text{MnOH}_2)_2\text{Mn}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ ($\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$).

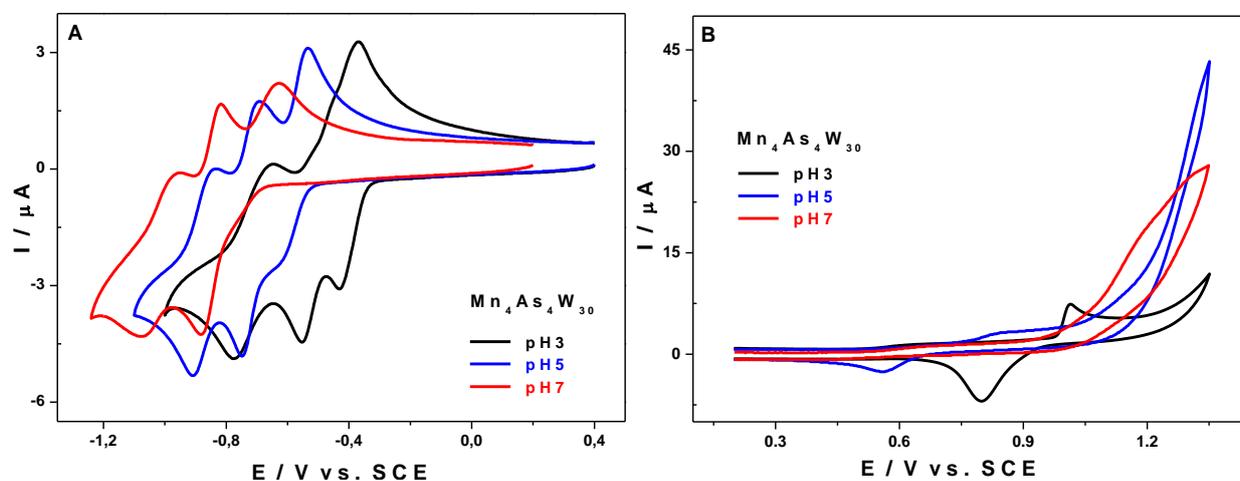
Dans ce paragraphe, nous menons une étude comparative du comportement électrochimique de deux complexes « sandwich » tétra-nucléaires, $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, dans les trois milieux d'études. Le Tableau 6 regroupe, pour les comparer, les différentes valeurs de potentiels de pics de réduction du tungstène et d'oxydation du manganèse à pH 3, 5 et 7.

Comme on s'y attendait, les deux complexes $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ présentent grosso modo le même comportement quel que soit le pH considéré. A pH 3 et à pH 5, le CV de $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ présente trois vagues de réduction réversibles, localisées entre -0,30 et -0,95 V par rapport à ECS. A pH 7, on n'observe plus que deux vagues de réduction, qui apparaissent à des potentiels plus négatifs (entre -0,85 et -1,15 V par rapport à ECS) (Figure 10 A). Les deux complexes sont iso-structuraux et portent la même charge négative globale (-16) ; ils ne diffèrent que par la nature du métal qui constitue le cluster méridional de la molécule. Les valeurs des potentiels de pic varient très peu lorsqu'on passe d'un complexe à un autre, mais ces variations sont reproductibles, preuve qu'elles ne sont pas dues aux incertitudes liées à l'expérimentation, mais aux différences que l'on observe dans la composition des deux complexes. On en conclut que la nature de l'élément qui constitue le cluster méridional du complexe de type « sandwich » a une influence sur les propriétés redox de ce dernier, tout comme sa charge électrique.

Dans le domaine des potentiels positifs, entre +0,3 et +1,35 V par rapport à ECS, les différences sont plus marquées entre les comportements redox des deux composés, $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$. (1) Dans le cas de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, on observe à pH 3 que le processus redox attribué

au couple $\text{Co}^{\text{III/II}}$ est à peine décelable. Lorsque le pH augmente, cette vague prend l'allure d'une vague catalytique comme on peut l'observer à pH 5 et 7 sur les Figure 9. La comparaison des trois CVs obtenus à pH 3, 5 et 7 montre clairement que l'oxydation des centres Co^{II} est de plus en plus facile lorsque le pH augmente et s'accompagne d'un courant catalytique qui augmente aussi avec le pH ($I_{\text{CAT}}\{\text{pH}3\} = 4,1\mu\text{A}$; $I_{\text{CAT}}\{\text{pH}5\} = 27,1\mu\text{A}$; $I_{\text{CAT}}\{\text{pH}7\} = 70,9\mu\text{A}$).

(2) Dans le cas de $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ le comportement électrochimique en solution est déjà connu¹⁸ et les résultats que nous avons obtenus sont en accord avec ce qui a déjà été reporté sur ce composé. On observe à pH 3, entre 0,6 et 1,1 V, deux étapes bien distinctes d'oxydation des centres Mn^{II} : une étape d'oxydation lente attribuée au couple $\text{Mn}^{\text{III/II}}$ observée à +0,65 et une étape d'oxydation rapide attribuée au couple $\text{Mn}^{\text{IV/III}}$. Cette dernière étape s'accompagne de la formation d'oxydes de manganèse qui s'adsorbent à la surface de l'électrode de travail à $E \sim +1,02$ V. A ces deux étapes d'oxydation correspond une étape unique de réduction $\text{Mn}^{\text{IV/II}}$ observée à +0,80 V, avec une vague dont la forme est caractéristique d'un processus de désorption. Lorsque le pH augmente, la cinétique des réactions ne permet pas de distinguer séparément les deux étapes d'oxydation des centres Mn^{II} , et à pH 5 et 7 on observe donc un seul processus redox attribué au couple $\text{Mn}^{\text{IV/II}}$ comme le montre les figures 10 C et D. La comparaison des trois CVs obtenus à pH 3, 5 et 7 (Figure 10B) montre que lorsque le pH augmente, l'intensité des vagues d'oxydation et de réduction du manganèse diminue et les potentiels de pics sont déplacés vers des valeurs moins positives. Ceci suggère que l'augmentation du pH favorise l'oxydation des centres $\text{Mn}(\text{II})$. On observe également, lorsqu'on va plus haut en potentiel, un courant accru qui est attribué à l'oxydation électrocatalytique de l'eau.



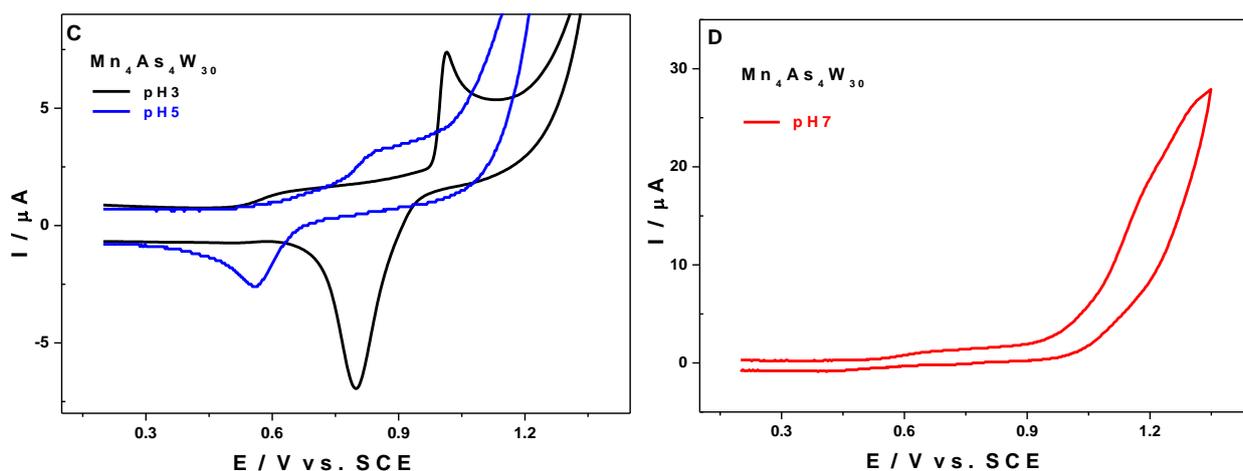


Figure 10. CVs de $Mn_4As_4W_{30}$ dans 0,2 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ / pH 3 (noire), 0,4 M $NaCH_3COO + CH_3COOH$ / pH 5 (bleu) et 0,2 M $Na_2HPO_4 + H_3PO_4$ / pH 7 (rouge). (A) potentiels réducteurs ; (B), (C) et (D) potentiels oxydants. Concentration du POM : 0,2 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

Tableau 6. Potentiels de pic de réduction, E_{pc} (V vs. ECS) du W^{VI} , potentiels de pic d'oxydation E_{pa} (V vs. ECS) du Mn^{II} pour les composés $Co_4As_4W_{30}$ et $Mn_4As_4W_{30}$ dans les milieux 0,2 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ / pH 3, 0,4 M $NaCH_3COO + CH_3COOH$ / pH 5 et 0,2 M $Na_2HPO_4 + H_3PO_4$ / pH 7.

	$Mn_4As_4W_{30}$			$Co_4As_4W_{30}$		
	pH 3	pH 5	pH 7	pH 3	pH 5	pH 7
W(1)	-0.43	-0.62	-0.88	-0.39	-0.59	-0.88
W(2)	-0.55	-0.75	-1.07	-0.62	-0.74	-1.10
W(3)	-0.77	-0.91		-0.83	-0.94	
$Mn^{III/II}$ (ox1)	+0.65					
$Mn^{IV/III}$ (ox2)	+1.02	+0.85	+0.67			
$Mn^{IV/II}$ (red)	+0.80	+0.57	+0.43			

II.3. Caractérisations électrochimiques des dérivés mixtes de type « sandwich » de la famille Dawson.

II.3.1. Comportement électrochimique en solution de $[(MnOH)_2Co_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ ($Mn_2Co_2As_4W_{30}$).

Dans cette étude, nous avons caractérisé pour la première fois le complexe « sandwich » mixte manganèse-cobalt $Mn_2Co_2As_4W_{30}$ dans les milieux 0,2 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ / pH 3, 0,4 M $CH_3COONa + CH_3COOH$ / pH 5 et 0,2 M $Na_2HPO_4 + H_3PO_4$ / pH 7. Dans ce qui va suivre,

nous allons présenter une comparaison du comportement électrochimique de $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ avec celui des complexes $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ pris comme références.

❖ *Etude du comportement électrochimique en milieu 0,2 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$.*

Dans le milieu sulfate de sodium, le complexe $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ montre trois processus de réduction réversibles des centres W^{VI} , ce comportement étant le même que celui observé avec les composés de référence (Figure 11 A). Le Tableau 7 ci-dessous regroupe les différentes valeurs de potentiels de pics obtenues par voltamétrie cyclique effectuée sur les composés $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$, $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ dans le milieu sulfate pH 3. Lorsque l'on compare les valeurs des potentiels de pic correspondants à la première vague de réduction de chacun de ces composés, on se rend compte que $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ est plus facile à réduire que $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et que la valeur du potentiel de pic de $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ est comprise entre celle des deux composés de référence. Si l'on s'en tient à cette première étape de réduction, on peut conclure que le comportement de $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ est intermédiaire entre celui des deux composés de référence $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$. On peut pousser plus loin le raisonnement et comparer $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ avec son précurseur $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ en se limitant une fois de plus à la première vague (figure 12). Pour le composé $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$, la première étape de réduction a lieu à des valeurs de potentiels moins négatives (de -0,36 V au lieu -0,42 V par rapport à ECS) ; quand on passe au composé $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ cette première étape de réduction fusionne avec la deuxième en une seule vague de réduction à deux électrons.

Lorsque l'on passe à la deuxième étape de réduction, $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ ont des potentiels de pic égaux, alors que $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ est cette fois-ci plus difficile à réduire (- 60 mV), contrairement à ce que nous avons observé au niveau de la première vague. On constate les mêmes similitudes et mêmes différences au niveau de la troisième vague. Il est important de noter que $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ n'est pas stable à pH 3 et que la comparaison est menée avec le CV obtenu dès sa dissolution.

En définitive, les trois complexes portent la même charge globale négative (-16) et le même nombre de cations métalliques « d » dans le cluster méridional, le seul facteur responsable des différences observées au niveau du comportement redox étant la nature du métal « d ». Ceci conforte l'hypothèse émise précédemment selon laquelle la nature même des cations métalliques formant le cluster a une influence sur les propriétés redox du complexe « sandwich ».

Dans le domaine des potentiels positifs, le complexe $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ montre une étape rapide d'oxydation à +1,06V et une étape de réduction à +0,8 V attribuées au processus redox du

couple $Mn^{IV/II}$. Ce comportement est différent de celui observé avec le complexe $Mn_4As_4W_{30}$ dans les mêmes conditions, qui montrait deux étapes d'oxydation des centres $Mn(II)$ (Figure 9 B). Le signal dû aux centres $Co(II)$ est très discret et on ne semble observer aucune étape correspondant à leur processus redox, comme observé avec le complexe $Co_4As_4W_{30}$ dans les mêmes conditions.

Tableau 7. Potentiels de pics de réduction, E_{pc} (V vs. ECS) du W^{VI} , pour les composés $Mn_2Co_2As_4W_{30}$, $Co_4As_4W_{30}$ et $Mn_4As_4W_{30}$ et potentiels de pics d'oxydation E_{pa} (V vs. ECS) du Mn^{II} du composé $Mn_2Co_2As_4W_{30}$, dans 0,2 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4 / pH 3$, à la vitesse de balayage $10 mV.s^{-1}$.

	Milieu sulfate / pH 3					
	W(1)	W(2)	W(3)	$Mn^{IV/II}$ (Ox)		$Mn^{IV/II}$ (Red)
$Co_4As_4W_{30}$	-0,39	-0,62	-0,83			
$Mn_4As_4W_{30}$	-0,43	-0,55	-0,77	$E_{pa1}=+0,65$	$E_{pa2}=+1,02$	+0,8
$Mn_2Co_2As_4W_{30}$	-0,42	-0,55	-0,83	+1,06		+0,8

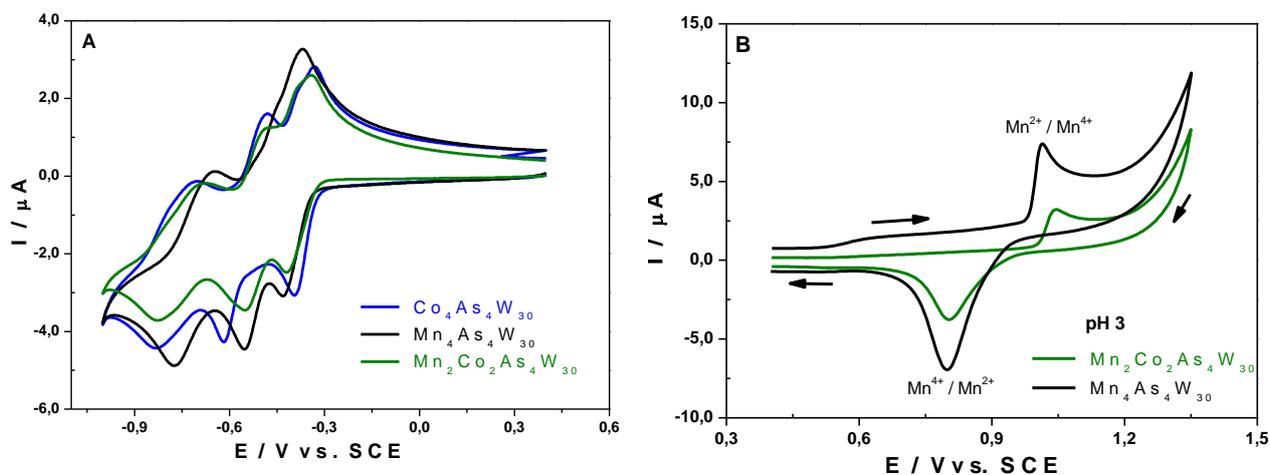


Figure 11. (A) CVs de $Co_4As_4W_{30}$, $Mn_4As_4W_{30}$ et $Mn_2Co_2As_4W_{30}$ (processus redox des centres W^{VI}), (B) CVs de $Mn_2Co_2As_4W_{30}$ et $Mn_4As_4W_{30}$ (processus redox des centres Mn^{II}); dans 0,2 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4 / pH 3$. Concentration des POMs : 0,2 mM. Vitesse de balayage : $10 mV.s^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

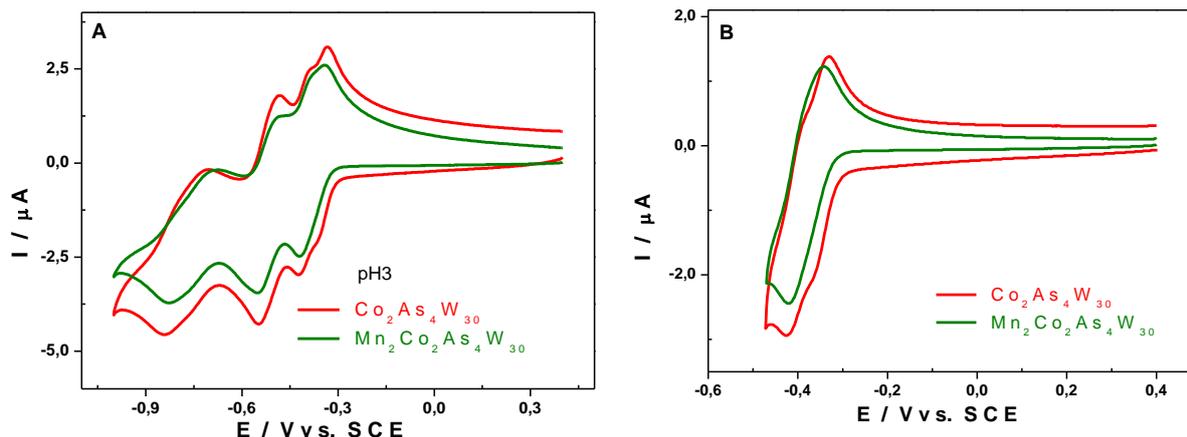


Figure 12. CVs de $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (vert) et $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (rouge) dans $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$. Concentration des POMs : $0,2 \text{ mM}$. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

❖ *Etude du comportement électrochimique en milieu $0,4 \text{ M CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$.*

Dans le milieu acétate de sodium pH 5, $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ présente un comportement redox différent de celui de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ ou de $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, son CV montrant deux processus de réduction de W^{VI} au lieu de trois (voir Figure 13). Les deux premières vagues de réduction bi-électroniques observées sur les CVs de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ dans le domaine de potentiels négatifs et dans les mêmes conditions se combinent dans le cas de $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ pour donner une seule vague à quatre électrons, suivie d'une seconde vague à deux électrons. En comparaison avec les deux complexes pris comme références, le premier échange d'électrons a lieu à un potentiel plus négatif pour le complexe $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$, il est le plus difficile à réduire (Tableau 8). Cette analyse nous emmène à conclure que le remplacement de deux centres Co^{2+} (ou Mn^{2+}) par deux centres Mn^{2+} (ou Co^{2+}) modifie mais n'améliore pas le comportement redox des centres W^{VI} . Lorsque l'on compare $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ avec son précurseur $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (figure 14), on constate que les deux composés montrent le même comportement redox, à savoir : deux étapes de réduction des centres W^{VI} , avec une étape composite à quatre électrons et une deuxième à deux électrons. Pour le composé $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$, la première étape de réduction des centres W^{VI} a lieu à des valeurs de potentiels moins négatives ($-0,68 \text{ V}$ au lieu $-0,76 \text{ V}$ par rapport à ECS). On observe également deux nouvelles vagues dans le domaine des potentiels positifs correspondant au processus d'oxydation et de réduction du couple $\text{Mn}^{\text{IV/II}}$. A l'inverse des centres W^{VI} , l'échange de deux centres Mn^{2+} par deux centres Co^{2+} non électro-actifs dans le cluster central améliore légèrement le comportement redox des centres Mn^{2+} qui s'oxydent plus facilement en présence de cobalt.

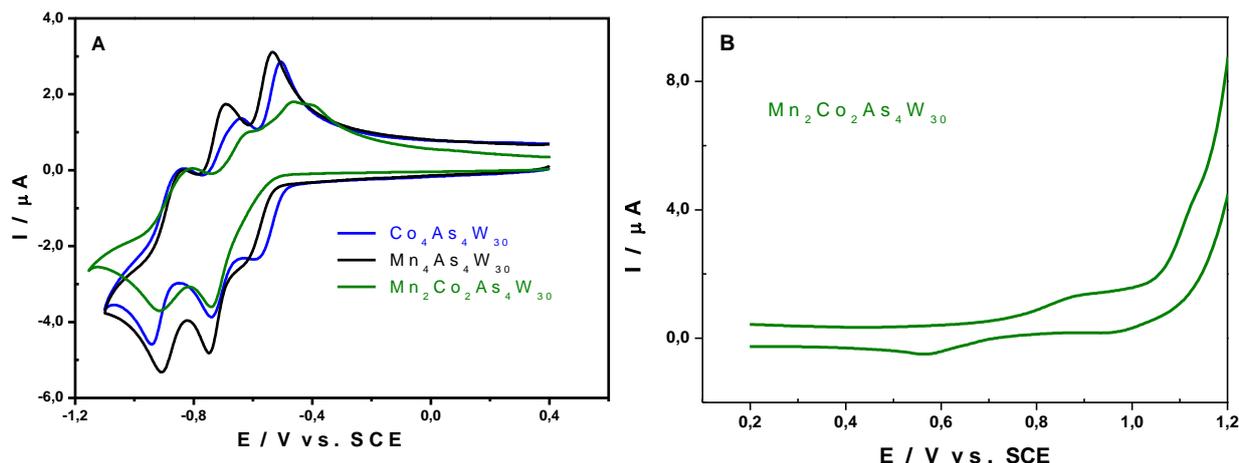


Figure 13. CVs de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (bleu), $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (noir) et $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (vert) dans 0,4 M $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. (A) potentiels réducteurs, (B) potentiels oxydants pour $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (vert). Concentration des POMs : 0,2 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

Tableau 8. Potentiels de pics de réduction, E_{pc} (V vs. ECS) du W^{VI} , pour les composés $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$, $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et potentiels de pics d'oxydation E_{pa} (V vs. ECS) du Mn^{II} du composé $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$, dans 0,4 M $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5, à la vitesse de balayage $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

	Milieu acétate / pH 5				
	W(1)	W(2)	W(3)	Mn ^{IV/II} (Ox)	Mn ^{IV/II} (Red)
$\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$	-0,59	-0,74	-1,1		
$\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$	-0,62	-0,75	-0,91	+0,85	+0,57
$\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$		-0,76	-0,92	+0,81	+0,59

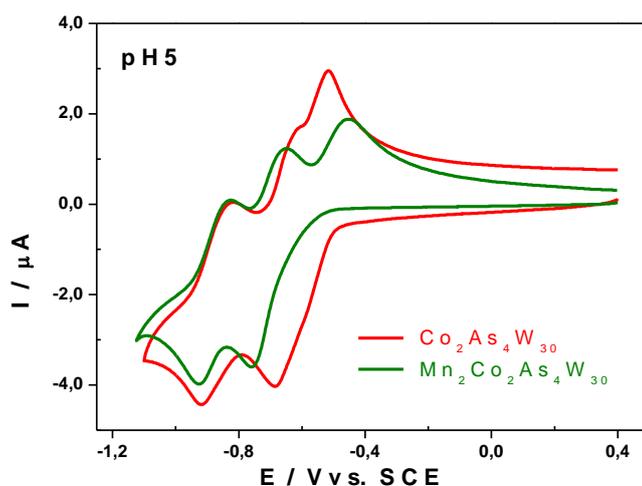


Figure 14. CVs de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (bleu) et $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (rouge) dans 0,4 M $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration des POMs : 0,2 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

❖ *Etude du comportement électrochimique en milieu 0,2 M Na₂HPO₄ + H₃PO₄ / pH 7.*

Dans le milieu phosphate pH7, la protonation a une faible influence sur le comportement redox des POMs étudiés. Le complexe Mn₂Co₂As₄W₃₀ montre deux processus de réduction des centres W(VI) (Figure 15). La tendance est la même que celle observée à pH 5 pour la première étape de réduction, Co₄As₄W₃₀ se réduisant avant Mn₄As₄W₃₀ qui lui se réduit avant Mn₂Co₂As₄W₃₀. Le cluster de métaux mixtes n'améliore pas le comportement redox de W^{VI}. Dans le domaine des potentiels positifs les processus redox sont moins bien définis, mais on peut néanmoins distinguer la vague d'oxydation et de réduction du manganèse. D'après les données résumées dans le tableau 9 ci-dessous, l'oxydation des centres Mn²⁺ est moins favorable pour le composé Mn₂Co₂As₄W₃₀, ce qui signifie que la présence de centres Co²⁺ n'améliore pas le comportement redox des centres Mn²⁺.

Tableau 9. Potentiels de pics de réduction, E_{pc} (V vs. ECS) du W^{VI}, pour les composés Mn₂Co₂As₄W₃₀, Co₄As₄W₃₀ et Mn₄As₄W₃₀ et potentiels de pics d'oxydation E_{pa} (V vs. ECS) du Mn^{II} du composé Mn₂Co₂As₄W₃₀, dans 0,2 M Na₂HPO₄ + H₃PO₄ / pH 7, à la vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹

	Milieu phosphate / pH 7			
	W(1)	W(2)	Mn ^{IV/II} (Ox)	Mn ^{IV/II} (Red)
Co ₄ As ₄ W ₃₀	-0,86	-	-	-
Mn ₄ As ₄ W ₃₀	-0,88	-1,07	+0,67	-0,43
Mn ₂ Co ₂ As ₄ W ₃₀	-0,92	-1,12	+0,71	+0,57

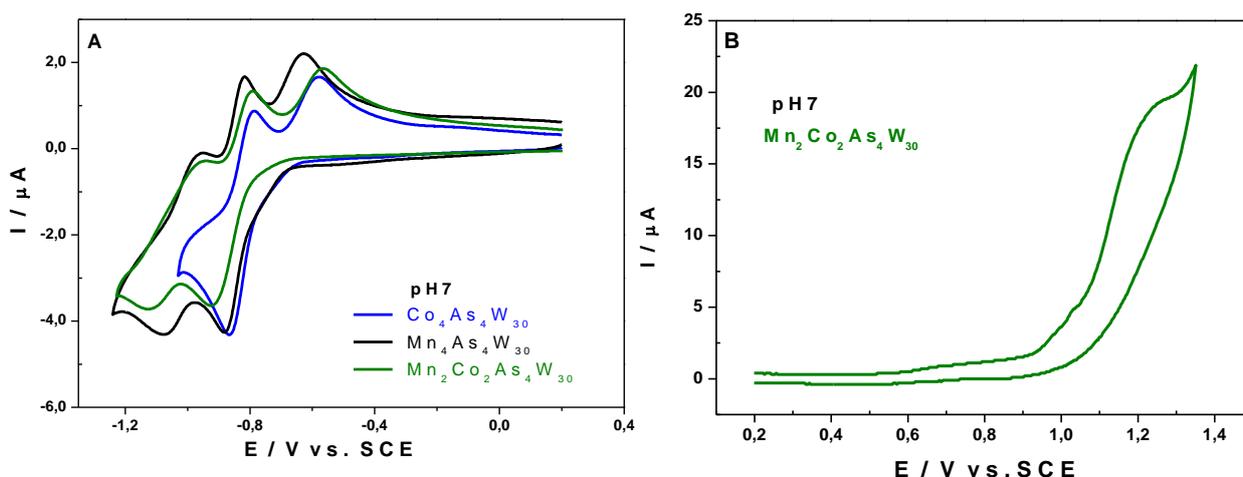


Figure 15. CVs de Mn₂Co₂As₄W₃₀, Mn₄As₄W₃₀ et Co₄As₄W₃₀ dans 0,2 M Na₂HPO₄ + H₃PO₄ / pH 7. (A) potentiels réducteurs, (B) potentiels oxydants. Concentration des POMs : 0,2 mM. Vitesse de balayage : 10 mV.s⁻¹. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : EC

III. Conclusion.

Ce chapitre porte sur l'étude du comportement électrochimique en solution de nouveaux POMs de type « sandwich » de la famille Dawson $[(\text{NaOH}_2)_2\text{M}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$, $[(\text{MOH}_2)_2\text{M}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$, $[(\text{M}'\text{OH}_2)_2\text{M}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ (M ou M' = Co, Mn). La caractérisation électrochimique par voltamétrie cyclique et coulométrie à potentiel contrôlé nous a permis de comprendre et de mettre en évidence les différents paramètres qui peuvent influencer le comportement redox des POMs. Il en ressort que la charge et les propriétés acido-basiques de la molécule de POM jouent un rôle important sur les échanges d'électrons de la molécule.

Les molécules contenant le cobalt et/ou le manganèse ont montré une activité intéressante en milieu phosphate 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Nous avons en effet observé un courant catalytique vers les valeurs de potentiel positifs qui est attribué à l'oxydation électro-catalytique de l'eau. Au vu des résultats obtenus, certains de ces POMs seront utilisés pour la synthèse de nanomatériaux composites avec des composés carbonés nano-structurés que nous utiliserons pour l'application en électro-catalyse en phase hétérogène.

Référence bibliographiques

- (1) Bassil, B. S.; Xiang, Y.; Haider, A.; Hurtado, J.; Novitchi, G.; Powell, A. K.; Bossoh, A. M.; Mbomekallé, I. M.; Oliveira, P. de; Kortz, U. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (12), 2601–2604.
- (2) Zhang, X.; Chen, Q.; Duncan, D. C.; Campana, C. F.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **1997**, 36 (19), 4208–4215.
- (3) Finke, R. G.; Droege, M. W.; Domaille, P. J. *Inorg. Chem.* **1987**, 26 (23), 3886–3896.
- (4) Weakley, T. J. R.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **1990**, 29 (6), 1235–1241.
- (5) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Neiwert, W. A.; Zhang, L.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Anderson, T. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003 (21), 3924–3928.
- (6) Finke, R. G.; Droege, M. W. *Inorg. Chem.* **1983**, 22 (6), 1006–1008.
- (7) Ruhlmann, L.; Canny, J.; Contant, R.; Thouvenot, R. *Inorg. Chem.* **2002**, 41 (15), 3811–3819.
- (8) Ruhlmann, L.; Costa-Coquelard, C.; Canny, J.; Thouvenot, R. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 603 (2), 260–268.
- (9) Mbomekalle, I. M.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Sécheresse, F.; Berthet, P.; Keita, B.; Nadjo, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009 (34), 5194–5204.
- (10) Lebrini, M.; Mbomekallé, I. M.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Berthet, P.; Ntienoue, J.; Sécheresse, F.; Vigneron, J.; Etcheberry, A. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (14), 6437–6448.
- (11) Zonoz, F. M.; Aliabadi, F. *Inorganica Chim. Acta* **2016**, 444, 87–94.
- (12) Ruhlmann, L.; Costa-Coquelard, C.; Canny, J.; Thouvenot, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007 (11), 1493–1500.
- (13) Song, W.; Wang, X.; Liu, Y.; Liu, J.; Xu, H. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 476 (1), 85–89.
- (14) Keita, B.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjo, L.; Contant, R. *Electrochem. Commun.* **2001**, 3, 267–273.
- (15) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Berthet, P.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Anderson, T. M. *Inorg. Chem.* **2003**, 42 (4), 1163–1169.
- (16) Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Berthet, P.; Anderson, T. M.; Hill, C. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004 (17), 3462–3475.
- (17) Ruhlmann, L.; Schaming, D.; Ahmed, I.; Courville, A.; Canny, J.; Thouvenot, R. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (15), 8202–8211.

- (18) Lebrini, M.; Mbomekallé, I. M.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Berthet, P.; Ntienoue, J.; Sécheresse, F.; Vigneron, J.; Etcheberry, A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (14), 6437–6448.

Listes des figures et tableaux

Figure 1. Structures des POMs de type sandwich (A) tétra-nucléaires $M_4X_4W_{30}$, (B) tri-nucléaires $M_3X_4W_{30}$ et (C) di-nucléaires $M_4X_4W_{30}$	50
Figure 2. Structures des POMs de type sandwich dits « mixtes » (A) $M'_2M_2X_4W_{30}$ (B) $M'M_3X_4W_{30}$	50
Figure 3. CVs de As_2W_{18} (noir) et As_2W_{15} (rouge), dans 0.4 M $CH_3COONa + CH_3COOH / pH 5$. Concentration du POM : 0.4 mM. Vitesse de balayage : $10 mV.s^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.	53
Figure 4. CVs de $[As_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ (noir) et de $[Co_4(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ (rouge), dans 0,4 M $CH_3COONa + CH_3COOOH / pH 5$. Concentration de $Co_4As_4W_{30}$: 0,2 mM. Concentration de As_2W_{15} : 0,4 mM. Vitesse de balayage : $10 mV.s^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.....	54
Figure 5. CVs de $Co_4As_4W_{30}$ (rouge) et de $Co_2As_4W_{30}$ (bleu) (ligne de base en noir), dans 0,4 M $CH_3COONa + CH_3COOOH / pH 5$. Concentration du POM : 0,2 mM. Vitesse de balayage : $10 mV.s^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.	56
Figure 6. (A) CV de $Co_2As_4W_{30}$ et (B) évolution dans le temps du CV de $Co_4As_4W_{30}$, dans 0,2 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4 / pH 3$. Concentration du POM : 0,2 mM. Vitesse de balayage : $10 mV.s^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.....	58
Figure 7. (A) CVs de $Co_2As_4W_{30}$ et (B) de $Co_4As_4W_{30}$ dans 0,2 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4 / pH 3$. Concentration du POM : 0,2 mM. Vitesse de balayage : $10 mV.s^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.	58
Figure 8. CV de $Co_2As_4W_{30}$ (bleu) et $Co_4As_4W_{30}$ (rouge), dans 0,2 M $Na_2HPO_4 + H_3PO_4 / pH 7$. Concentration du POM : 0,2 mM. Vitesse de balayage : $10 mV.s^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.	59
Figure 9. CVs de $Co_4As_4W_{30}$ dans 0,2 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4 / pH 3$ (noire), 0,4 M $NaCH_3COO + CH_3COOH / pH 5$ (bleu) et 0,2 M $Na_2HPO_4 + H_3PO_4 / pH 7$ (rouge). Concentration du POM : 0,2 mM. Vitesse de balayage : $10 mV.s^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.....	60
Figure 10. CVs de $Mn_4As_4W_{30}$ dans 0,2 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4 / pH 3$ (noire), 0,4 M $NaCH_3COO + CH_3COOH / pH 5$ (bleu) et 0,2 M $Na_2HPO_4 + H_3PO_4 / pH 7$ (rouge). (A) potentiels réducteurs ; (B), (C) et (D) potentiels oxydants. Concentration du POM : 0,2 mM. Vitesse de balayage : $10 mV.s^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS...	62

Figure 11. (A) CVs de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (processus redox des centres W^{VI}), (B) CVs de $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (processus redox des centres Mn^{II}); dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$. Concentration des POMs : 0,2 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS..... 64

Figure 12. CVs de $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (rouge) et $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (bleu) dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{pH } 3$. Concentration des POMs : 0,2 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. 65

Figure 13. CVs de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (noir), $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (bleu) et $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (rouge) dans 0,4 M $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. (A) potentiels réducteurs, (B) potentiels oxydants pour $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (rouge). Concentration des POMs : 0,2 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. 66

Figure 14. CVs de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (bleu) et $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (rouge) dans 0,4 M $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Concentration des POMs : 0,2 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. 66

Figure 15. CVs de $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$, $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{pH } 7$. (A) potentiels réducteurs, (B) potentiels oxydants. Concentration des POMs : 0,2 mM. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS..... 67

Tableau 1. Potentiels apparents, $E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ (avec E_{pa} potentiel de pic d'oxydation et E_{pc} potentiel de pic de réduction des centres W), des composés As_2W_{18} et As_2W_{15} . Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$ à la vitesse de balayage $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 53

Tableau 2. Potentiels apparents, $E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ (avec E_{pa} potentiel de pic d'oxydation et E_{pc} potentiel de pic de réduction des centres W), des composés As_2W_{15} et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$ à la vitesse de balayage $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 54

Tableau 3. Potentiels apparents, $E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ (avec E_{pa} potentiel de pic d'oxydation et E_{pc} potentiel de pic de réduction des centres W), des composés $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$. Valeurs relevées sur les CVs enregistrés dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5.0$ à la vitesse de balayage $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 56

Tableau 4. Valeurs de potentiel de pic de réduction, E_{pc} (V vs. ECS), pour les trois étapes de réduction bi électroniques de W^{VI} de $Co_2As_4W_{30}$ et $Co_4As_4W_{30}$ dans 0,2 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4 / pH 3$, à la vitesse de balayage $10 mV.s^{-1}$	57
Tableau 5. Valeurs des potentiels de pics de réduction E_{pc} (V vs ECS) de $Co_2As_4W_{30}$ et de $Co_4As_4W_{30}$ dans 0,2 M $Na_2HPO_4 + H_3PO_4 / pH 7$	59
Tableau 6. Potentiels de pic de réduction, E_{pc} (V vs. ECS) du W^{VI} , potentiels de pic d'oxydation E_{pa} (V vs. ECS) du Mn^{II} pour les composés $Co_4As_4W_{30}$ et $Mn_4As_4W_{30}$ dans les milieux 0,2 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4 / pH 3$, 0,4 M $NaCH_3COO + CH_3COOH / pH 5$ et 0,2 M $Na_2HPO_4 + H_3PO_4 / pH 7$	62
Tableau 7. Potentiels de pics de réduction, E_{pc} (V vs. ECS) du W^{VI} , pour les composés $Mn_2Co_2As_4W_{30}$, $Co_4As_4W_{30}$ et $Mn_4As_4W_{30}$ et potentiels de pics d'oxydation E_{pa} (V vs. ECS) du Mn^{II} du composé $Mn_2Co_2As_4W_{30}$, dans 0,2 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4 / pH 3$, à la vitesse de balayage $10 mV.s^{-1}$	64
Tableau 8. Potentiels de pics de réduction, E_{pc} (V vs. ECS) du W^{VI} , pour les composés $Mn_2Co_2As_4W_{30}$, $Co_4As_4W_{30}$ et $Mn_4As_4W_{30}$ et potentiels de pics d'oxydation E_{pa} (V vs. ECS) du Mn^{II} du composé $Mn_2Co_2As_4W_{30}$, dans 0,4 M $CH_3COONa + CH_3COOH / pH 5$, à la vitesse de balayage $10 mV.s^{-1}$	66
Tableau 9. Potentiels de pics de réduction, E_{pc} (V vs. ECS) du W^{VI} , pour les composés $Mn_2Co_2As_4W_{30}$, $Co_4As_4W_{30}$ et $Mn_4As_4W_{30}$ et potentiels de pics d'oxydation E_{pa} (V vs. ECS) du Mn^{II} du composé $Mn_2Co_2As_4W_{30}$, dans 0,2 M $Na_2HPO_4 + H_3PO_4 / pH 7$, à la vitesse de balayage $10 mV.s^{-1}$	67

Chapitre 3 :
Synthèses, caractérisations et études
électrochimiques des matériaux hybrides à
base de polyoxométallates et de composés
carbonés nano-structurés.

Chapitre III. Synthèse, caractérisations et études électrochimiques de matériaux hybrides à base de POMs et de composés carbonés nano-structurés.

I. Introduction.

Les polyoxométallates sont des complexes qui présentent d'excellentes propriétés redox et participent avec succès à de nombreux processus de transfert multiélectroniques (oxydation ou réduction électro-catalytique de substrat). Cependant, leur faible surface spécifique et leur solubilité en milieu aqueux peuvent limiter leur activité et leurs champs d'applications pratiques. La solution à ce problème est l'incorporation des POMs dans des matrices organiques et dans des polymères conducteurs, ou leur dispersion sur différents supports. Pour cette étude nous nous sommes intéressés particulièrement à la fonctionnalisation des carbones nano-structurés tels que les nanotubes de carbone (NTC) ou le graphène (GF) par des POMs. Ces matériaux composites présentent l'avantage de combiner les propriétés électrochimiques des POMs avec les propriétés de surface, structurales et électroniques des nanomatériaux de carbone. En effet, grâce à leur bonne conductivité et à leur grande surface spécifique, le graphène ou les NTCs vont améliorer l'activité électro-catalytique des POMs.^{1,2} On retrouve dans la littérature de nombreux travaux traitant de la synthèse et de l'étude des hybrides POM-carbone²⁻⁸. Il existe deux principales voies de synthèse de ces composites : (1) La fonctionnalisation covalente, dans laquelle les POMs organo-fonctionnalisés sont immobilisés sur le nano-carbone (GF ou NTC) par le biais de liaisons covalentes. Le cas typique de cette voie de synthèse consiste à introduire des groupements fonctionnels contenant des amines suspendus sur le POM. Ces amines vont par la suite réagir avec les fonctions oxydes des nano-carbones pour former des groupes amides.⁹ (2) La fonctionnalisation non covalente, dans laquelle l'immobilisation des POMs sur les nano-carbones se fait par le biais d'interactions intermoléculaires entre le POM et le nano-carbone. Il existe différentes approches de fonctionnalisation non covalente : l'assemblage couche par couche, qui consiste à faire des dépôts chimiques humides successifs de POMs et de nano-carbones,^{10,11} l'assemblage par le biais d'interaction π - π qui nécessite la pré-fonctionnalisation covalente du POMs par des fonctions aromatiques², et l'assemblage par le biais d'interactions électrostatiques. Dans ce

dernier cas de figure, le nano-carbone qui a subi une fonctionnalisation cationique, de ce fait chargé positivement, va se lier au POM chargé négativement par interaction électrostatique.^{12,13}

Dans la première partie de ce chapitre nous allons décrire les procédures de synthèses que nous avons utilisées pour la préparation des composés hybrides POM-Nanotube de Carbone Simple Paroi (POM-SWCNT) et POM-Graphène (POM-GF), et les résultats de leurs caractérisations par spectroscopies infrarouge et SPX. L'étude de leur comportement électrochimique constituera la deuxième et dernière partie de ce chapitre.

II. Synthèses des matériaux hybrides POMs-nano-carbones (Nanotube de carbone mono-paroi « SWCNT » et Graphène « GF »).

Parmi les différentes méthodes de synthèses par fonctionnalisation non-covalentes des composites POM-Nano-carbones citées dans le paragraphe précédent, nous avons choisi d'utiliser la fonctionnalisation par l'intermédiaire d'interactions électrostatiques. La synthèse se fait en deux étapes successives en suivant certaines procédures expérimentales. La première étape consiste à fonctionnaliser le graphène (ou nanotube de carbone) avec une espèce cationique (le polyéthylène imine) et la seconde étape est l'immobilisation du POM sur le graphène (ou nanotube de carbone) fonctionnalisé.

II.1. Fonctionnalisations des nano-carbones par le polyéthylène imine (PEI).

II.1.1. Synthèse de Nanotubes de carbone simple parois – Polyéthylène imine (SWCNT-PEI).

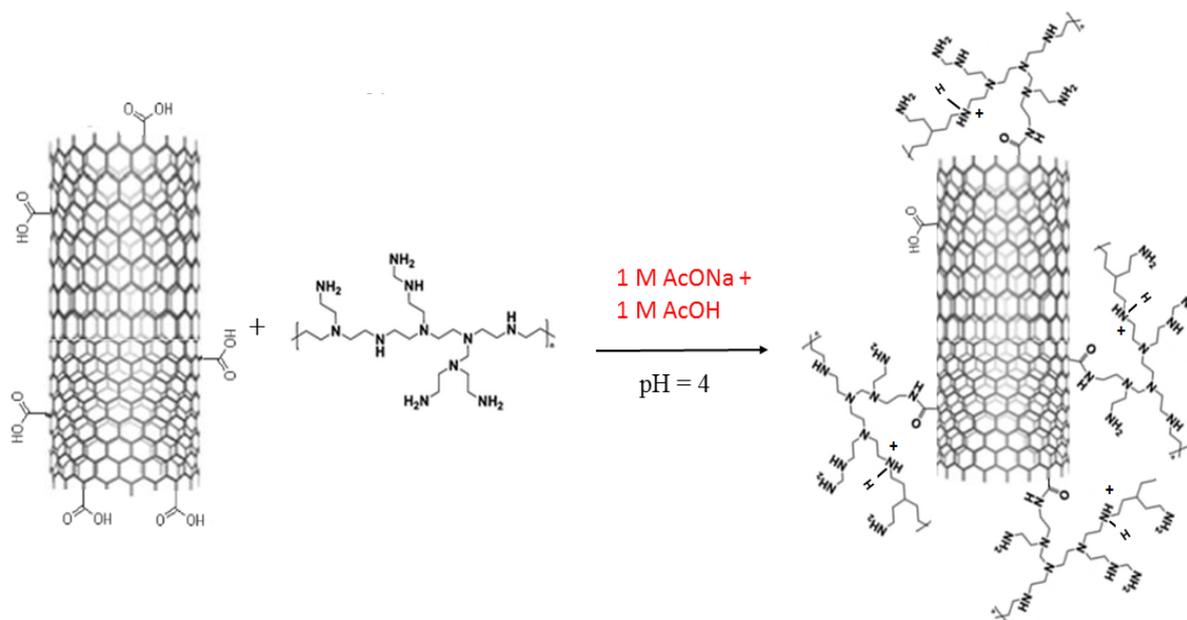


Figure 1. Schéma de synthèse du SWCNT-PEI.

Nous suspendons, à température ambiante et sous agitation vigoureuse, 0,2 g de SWCNT (poudre noire) dans 20 mL de tampon acétate de sodium (1 M CH_3COONa / 1 M CH_3COOH pH 4). A la suspension de coloration noire ainsi obtenue, nous ajoutons 0,8 mL de polyéthylène-imine (PEI) (liquide visqueux transparent). Pour une bonne dispersion des différents éléments, le mélange hétérogène est passé aux ultra-sons 15 s, puis laissé sous agitation vigoureuse à température ambiante. Après 1 h d'agitation, le solide est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N°3) puis séché sous vide à 80° C. Nous récoltons à la fin 0,189 g d'une poudre noire qui est supposée être le composé SWCNT-PEI.

Des analyses en spectroscopie infrarouge ont permis de confirmer la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par le PEI. En effet, le spectre IR des nanotubes de carbone fonctionnalisés indique la présence de groupes fonctionnels associés au PEI (Figure 2). Le tableau 1 résume les différentes bandes d'absorption observées sur les spectres des nanotubes de carbone fonctionnalisés et non fonctionnalisés dans le domaine 4000-1000 cm^{-1} .

Le spectre IR du nanotube de carbone non fonctionnalisé montre deux bandes d'absorption de faibles intensités à 2927 et 2857 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation C-H des groupes alkyles, deux bandes à 1700 et 1580 cm^{-1} attribuées respectivement aux liaisons carbonyles C=O des acides carboxyliques et aux liaisons C=C des cycles aromatiques des nanotubes de carbone. On observe également deux pics à 1385 et 1174 cm^{-1} attribués respectivement aux groupes phénol et aux vibrations d'élongation C-O.^{1,14}

Le spectre IR du nanotube de carbone fonctionnalisé montre une bande additionnelle située à 1454 cm^{-1} attribuée à la vibration de déformation des liaisons N-H. La bande à 1627 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des liaisons carbonyles C=O des groupements amides. La présence des groupements amides suggère que le PEI s'est attaché aux nanotubes de carbone par le biais de liaisons covalentes.^{15,16}

Les analyses en spectroscopie SPX effectuées sur le composite SWCNT-PEI, montrent la présence des éléments constituant des nanotubes de carbone (C, O) et du polyéthylène imine (C, N). Les spectres de déconvolution SPX de C1s et N1s (Figure 3) démontrent la présence des groupes amides R-NH-C=O (la liaison C-N correspond au pic à 287,2 eV sur le spectre C1s et la liaison NH correspond au pic à 399,8 eV sur le spectre de N1s), ce qui confirme que certaines des chaînes du PEI ont été liées de façon covalente à la surface des nanotubes de carbone par la formation de liaisons amides.

- Le spectre de déconvolution du C 1s (Figure 2a) montre sept pics : le pic à 284,9 eV est attribué à la structure graphitique sp^2 , le pic à 285,8 eV est attribué à la liaison simple

C-C, le pic à 286,7 eV est attribué à la liaison simple C-O des groupes alcools ou éthers, le pic à 287,5 eV est attribué à la liaison simple C-N, le pic à 288,5 eV est attribué à la double liaison C=O des groupes cétones ou quinones, le pic à 289,5 eV est attribué aux liaisons O-C=O des groupes acides carboxyliques ou esters et le dernier pic satellite à 291,3 eV est attribué aux transitions π - π^* observées sur les nanotubes de carbone.

- Le spectre de déconvolution de O 1s (Figure 3b) montre deux pics : un pic à 531,9 eV attribué à la double liaison O=C des groupes cétones, quinones, acide carboxylique etc. et un pic à 533,4 eV attribué à la liaison simple O-C des groupes éther, phénol...
- Le spectre de déconvolution de N 1s (figure 3c) montre trois pics : le pic à 399,8 eV est attribué au groupe NH et les pics à 401 eV et 402,4 eV sont attribués au sel d'ammonium N^+ .

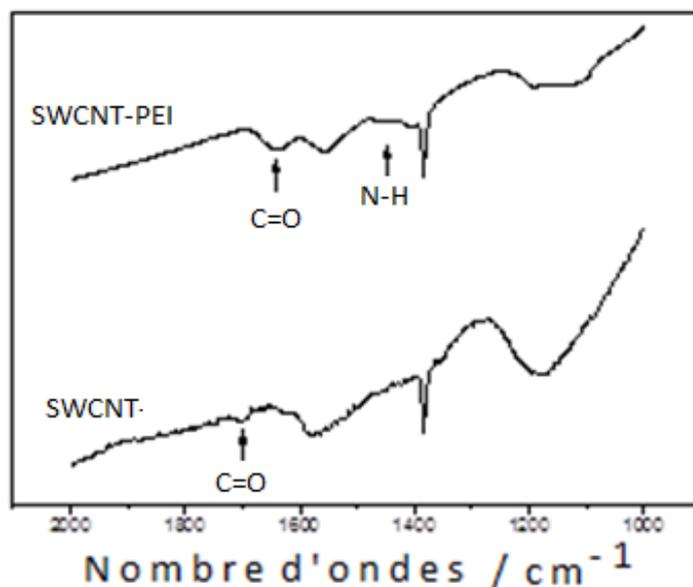


Figure 2. Spectres IR des nanotubes de carbone simple paroi fonctionnalisés et non fonctionnalisés.

Tableau 1. Bandes d'absorption infrarouge des nanotubes de carbone simple paroi fonctionnalisés avec le polyéthylène-imine.

Echantillons	ν (cm^{-1})					
	C-H	C=O	C=C	N-H	O-H	C-O ; C-C
SWCNT	2927 ; 2857	1700	1580	-	1385	1174
SWCNT-PEI	2920 ; 2844	1627	1550	1454	1385	1191 ; 1112

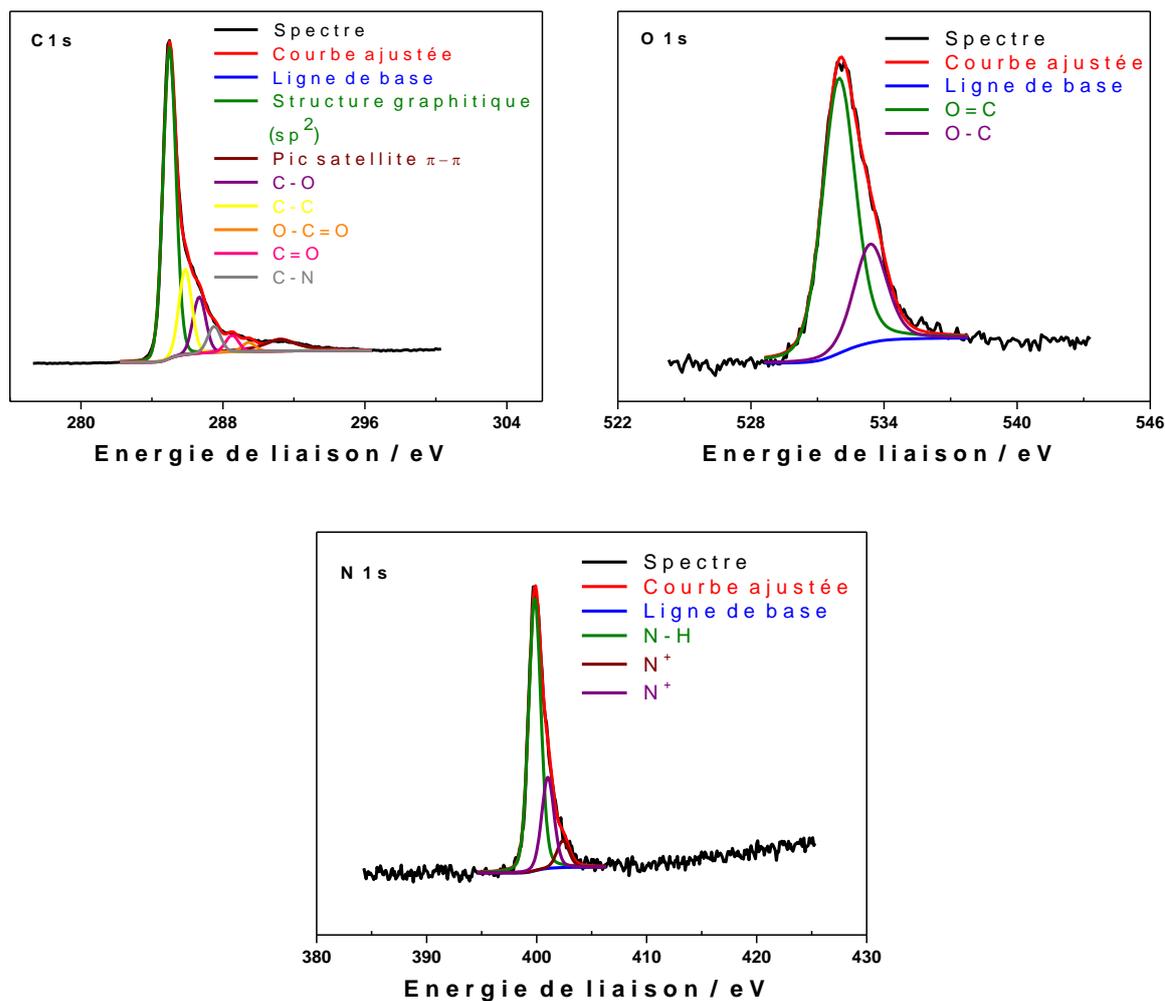


Figure 3. Déconvolution des réponses dues à C 1s, O 1s et N 1s du spectre de SPX du composite SWCNT-PEI.

II.1.2. Synthèse de Graphène-PEI (GF-PEI)

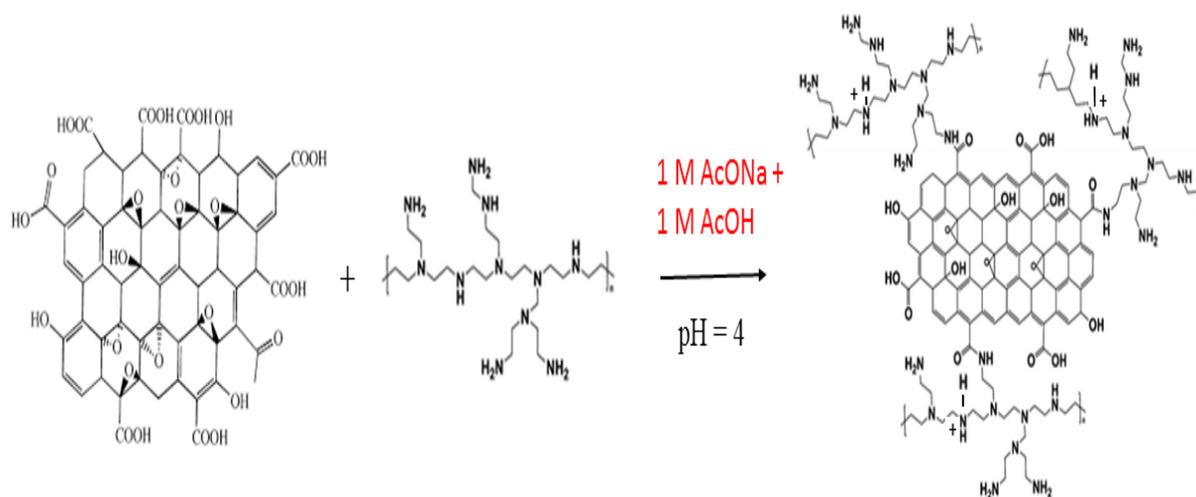


Figure 4. Schéma de synthèse du GF-PEI.

Chapitre III. Synthèse, caractérisations et études électrochimiques de matériaux hybrides à base de POMs et de carbone nano-structurés

Nous suspendons, à température ambiante et sous agitation vigoureuse, 0,2 g de graphène (GF) (flocons noirs) dans 20 mL de tampon acétate de sodium (1 M CH_3COONa / 1 M CH_3COOH pH 4). A la suspension de coloration noire ainsi obtenue, nous ajoutons 0,8 mL de polyéthylène-imine (PEI) (liquide visqueux transparent). Pour une bonne dispersion des différents éléments, le mélange hétérogène est passé aux ultra-sons 15 s, puis laissé sous agitation vigoureuse à température ambiante. Après 1 h d'agitation, la suspension est récupérée par filtration sur du verre fritté de porosité moyenne (N°3) puis séchée sous vide à 80° C. Nous avons récupéré 0,167 g d'une poudre noire qui est supposée être le composé Graphène-Polyéthylène-imine (GF-PEI) (Figure 4).

Comme avec les nanotubes de carbone, des analyses en spectroscopie infrarouge ont permis de confirmer la fonctionnalisation du graphène par le PEI (Figure 5). Le spectre IR du graphène fonctionnalisé indique la présence de groupes fonctionnels associés au PEI, le tableau 2 résume les différentes valeurs de pics des bandes d'absorption observées sur les spectres du graphène fonctionnalisé et non fonctionnalisé dans le domaine 4000-1000 cm^{-1} .

Le spectre IR du graphène non fonctionnalisé montre deux bandes d'absorption à 1706 et 1577 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations des liaisons carbonyle C=O des acides carboxyliques et aux vibrations des liaisons C=C des cycles aromatiques du graphène. On observe également deux pics à 1385 et 1163 cm^{-1} attribués respectivement aux groupes hydroxyle et aux vibrations d'élongation des liaisons C-O de l'oxygène.¹

En comparaison avec le graphène non fonctionnalisé, le spectre IR du graphène fonctionnalisé montre un pic additionnel situé à 1405 cm^{-1} attribué à la vibration d'élongation des liaisons N-H, et un pic à 1627 cm^{-1} attribué aux vibrations des liaisons carbonyle C=O des modes d'élongation des groupements amide. La présence des groupements amide suggère que le PEI s'est attaché de façon covalente au graphène.¹⁷

Les analyses en spectroscopie SPX effectuées sur le composite GF-PEI montrent la présence des éléments constituant du graphène (C, O) et du polyéthylène imine (C, N). Les spectres de déconvolution SPX de C1s et N1s (Figure 6) démontrent la présence des groupements amide R-NH-C=O (la liaison C-N correspond au pic à 287,2 eV sur le spectre de C1s et la liaison NH correspond au pic à 399,8 eV sur le spectre de N1s), ce qui suggère que certaines des chaînes du PEI ont été liées de façon covalente à la surface du graphène par la formation de liaisons amide (voir figure 4).

- Le spectre de déconvolution de C 1s (Figure 6) montre huit pics : l'attribution des sept premiers pics (à 284,9 eV, 285,8 eV, 286,5 eV, 287,2 eV, 287,9 eV, 288,8 eV et 289,7

eV) est la même que celle du spectre de C 1s du NTCSP-PEI décrit plus haut. Le dernier pic à 291,3 eV peut être une extension du pic satellite dû aux transitions $\pi-\pi^*$.

- Le spectre de déconvolution de O 1s (Figure 6) montre deux pics : un pic à 532 eV attribué à la double liaison O=C des groupes cétone, quinone, acide carboxylique etc., et un pic à 533,6 eV attribué à la liaison simple O-C des groupes éther, phénol...
- Le spectre de déconvolution de N 1s (Figure 6) montre trois pics : le pic à 399,8 eV est attribué à la liaison NH (groupes amide) et les pics à 401,1 eV et 402,3 eV sont attribués au sel d'ammonium N^+ ($R-NH_2^+$).

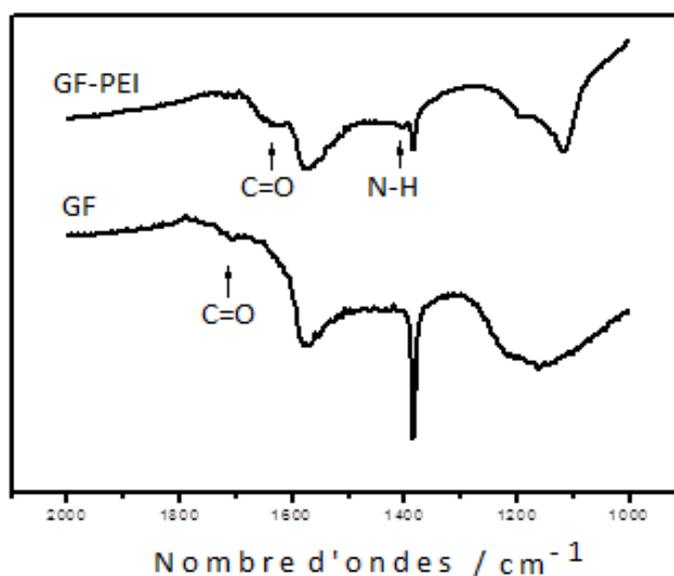


Figure 5. Spectres IR du graphène fonctionnalisé et non fonctionnalisé.

Tableau 2. Bandes d'absorption infrarouge du graphène fonctionnalisés avec le polyéthylène-imine.

Echantillons	ν (cm^{-1})					
	C-H	C=O	C=C	N-H	O-H	C-O ; C-C
GF	2927 ; 2857	1706	1577		1385	1163
GF-PEI	2920 ; 2844	1627	1550	1405	1385	1191 ; 1112

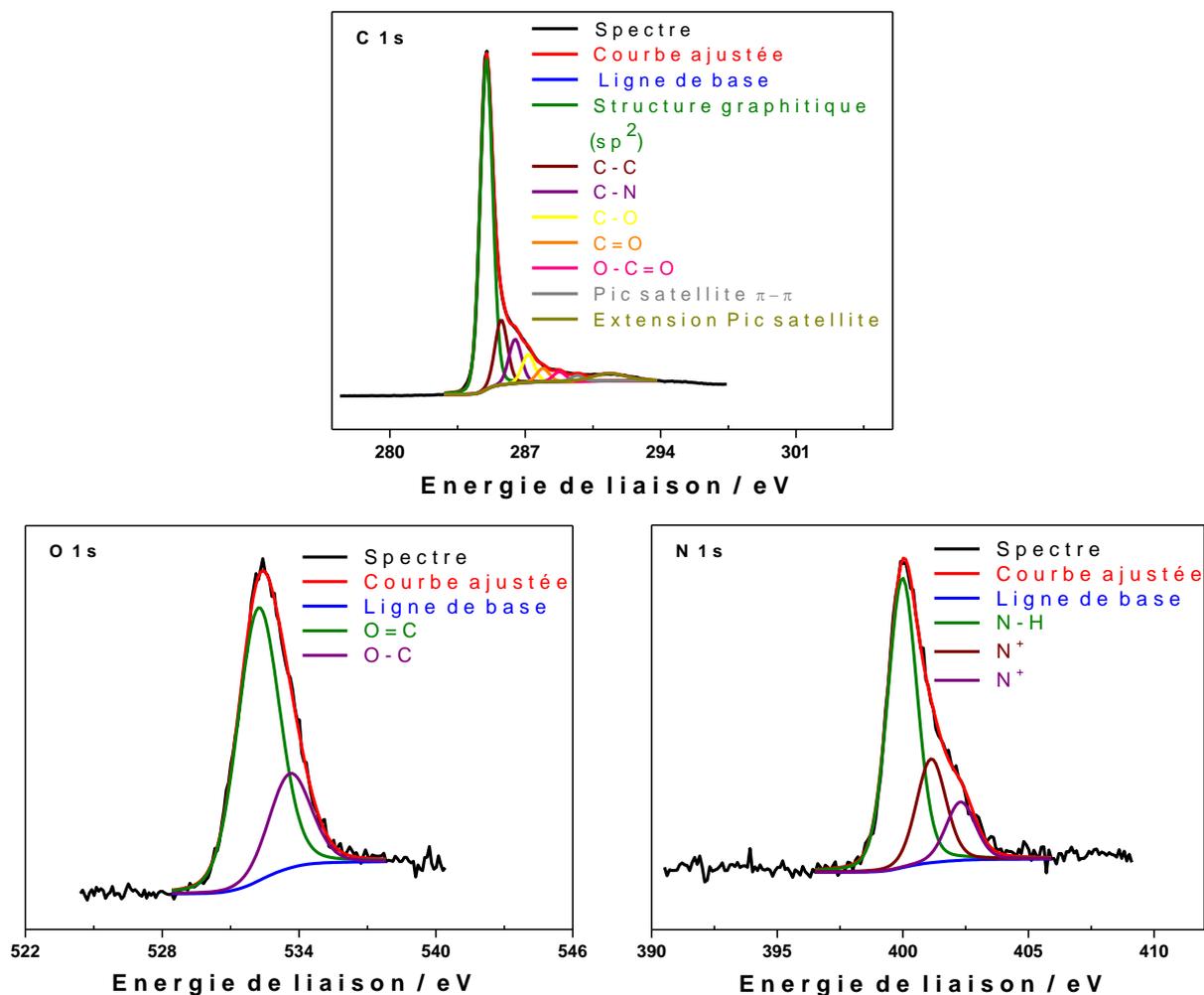


Figure 6. Déconvolution de C 1s, de O 1s et de N 1s du spectre de SPX du composite GF-PEI

II.2. Préparation des matériaux composites Polyoxométallates@Graphène-Polyéthylène imine (POM@GF-PEI).

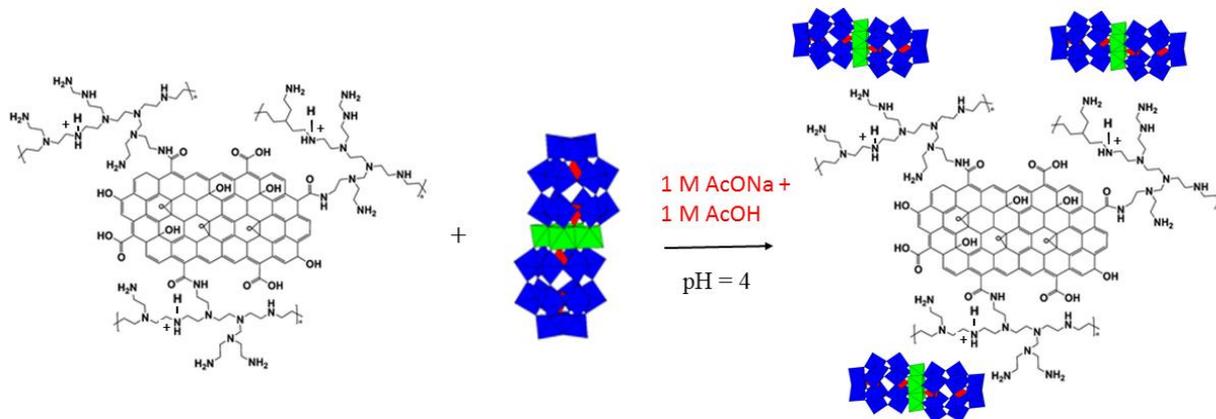


Figure 7. Schéma de synthèse du nano-composites POM@GF-PEI.

A température ambiante et sous agitation mécanique, nous versons dans un premier bécher quelques dizaines de milligrammes de Graphène-PEI (poudre noire) dans 15 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH₃COONa / 0,1 M CH₃COOH / pH 4), pour obtenir une suspension de coloration noire (1). Dans un second bécher, nous versons une masse équivalente de POM dans 5 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH₃COONa / 0,1 M CH₃COOH / pH 4) pour obtenir une solution colorée (2). Les solutions (1) et (2) sont mélangées, et pour arriver à une bonne dispersion des différents éléments et pour accrocher le POM au graphène, la suspension noire obtenue est passée aux ultra-sons pendant 2 min puis laissée sous agitation vigoureuse à température ambiante. Après 1 h d'agitation, le solide est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N°3) puis séchée sous vide à 80° C. Nous récupérons une poudre noire qui est supposée être le POM@GF-PEI (Figure 7).

II.3. Préparation des matériaux composites Polyoxométallates @ Nanotube de carbone simple paroi-Polyéthylène imine (POM@SWCNT-PEI).

Nous avons immobilisé les POMs sur des nanotubes de carbone simple paroi en misant sur les interactions électrostatiques entre les POMs chargés négativement et les nanotubes de carbone fonctionnalisés, chargés positivement. La figure 8 présente le schéma de synthèse des hybrides POM@SWCNT-PEI.

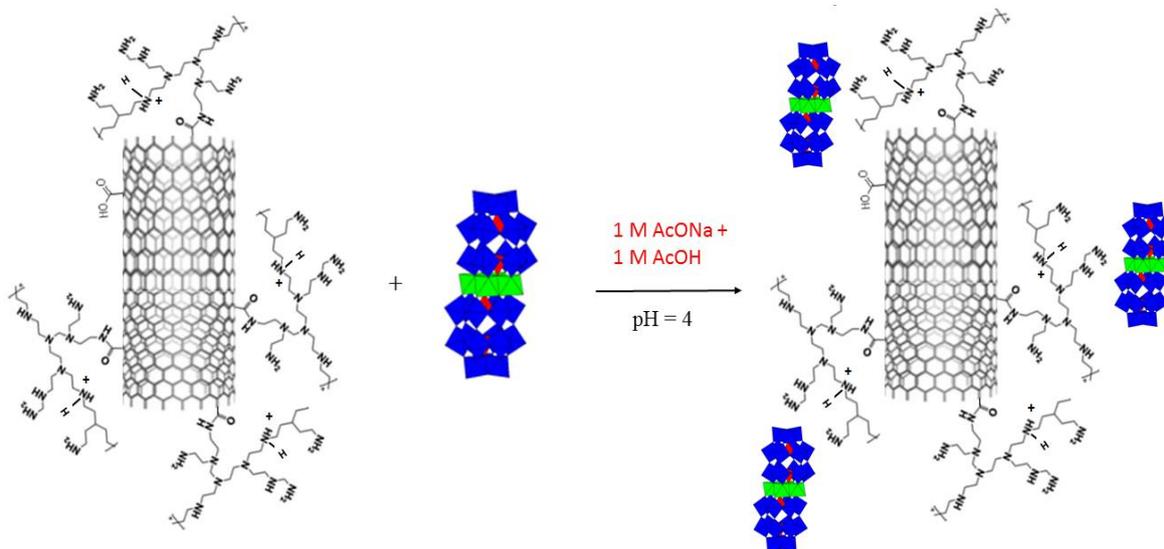


Figure 8. Schéma de synthèse de POM@SWCNT-PEI.

A température ambiante et sous agitation mécanique, nous versons dans un premier bécher quelques dizaines de milligrammes de SWCNT-PEI (poudre noire) dans 15 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH₃COONa / 0,1 M CH₃COOH / pH 4), pour obtenir une

suspension de coloration noire (1). Dans un second bécher, nous versons une masse équivalente de POM dans 5 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH_3COONa / 0,1 M CH_3COOH / pH 4) pour obtenir une solution colorée (2). Les solutions (1) et (2) sont mélangées, et pour arriver à une bonne dispersion des différents éléments et pour accrocher le POM au SWCNT-PEI, la suspension noire obtenue est passée aux ultra-sons pendant 2 min puis laissée sous agitation vigoureuse à température ambiante. Après 1 h d'agitation, la suspension est récupérée par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N°3) puis séchée sous vide à 80° C. Nous récupérons d'une poudre noire qui est supposée être le composé $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$.

II.4.1. Analyses en spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).

Pour confirmer l'immobilisation des POMs sur le graphène et les nanotubes de carbone, nous avons comparé les spectres infrarouges des composés $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$, $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$, $\text{Mn}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$, $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$, $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$, $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$, $\text{Mn}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$ et $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$, avec les spectres du graphène et des nanotubes de carbone fonctionnalisés (Figure 9). Les spectres IR des composés hybrides POM@GF-PEI et POM@SWCNT-PEI montrent, dans le domaine 1150-1700 cm^{-1} , des bandes qui correspondent aux modes de vibration des liaisons C=O, C=C, N-H, O-H et C-C qu'on a observées sur les spectres du graphène et des nanotubes de carbone fonctionnalisés par le PEI. En plus de ces bandes caractéristiques du graphène et des nanotubes de carbone, on observe des bandes additionnelles dans le domaine 700-1100 cm^{-1} qui correspondent aux modes de vibrations des liaisons As-O, W-O et W-O-W des POMs. Ces bandes sont mieux définies dans le cas des nanocomposites contenant les nanotubes de carbone. Les résultats obtenus suggèrent que les POMs ont été parfaitement immobilisés sur le graphène et les nanotubes de carbone. Les valeurs des nombres d'onde correspondants aux différentes bandes de vibration observées sont résumées dans le tableau 3.

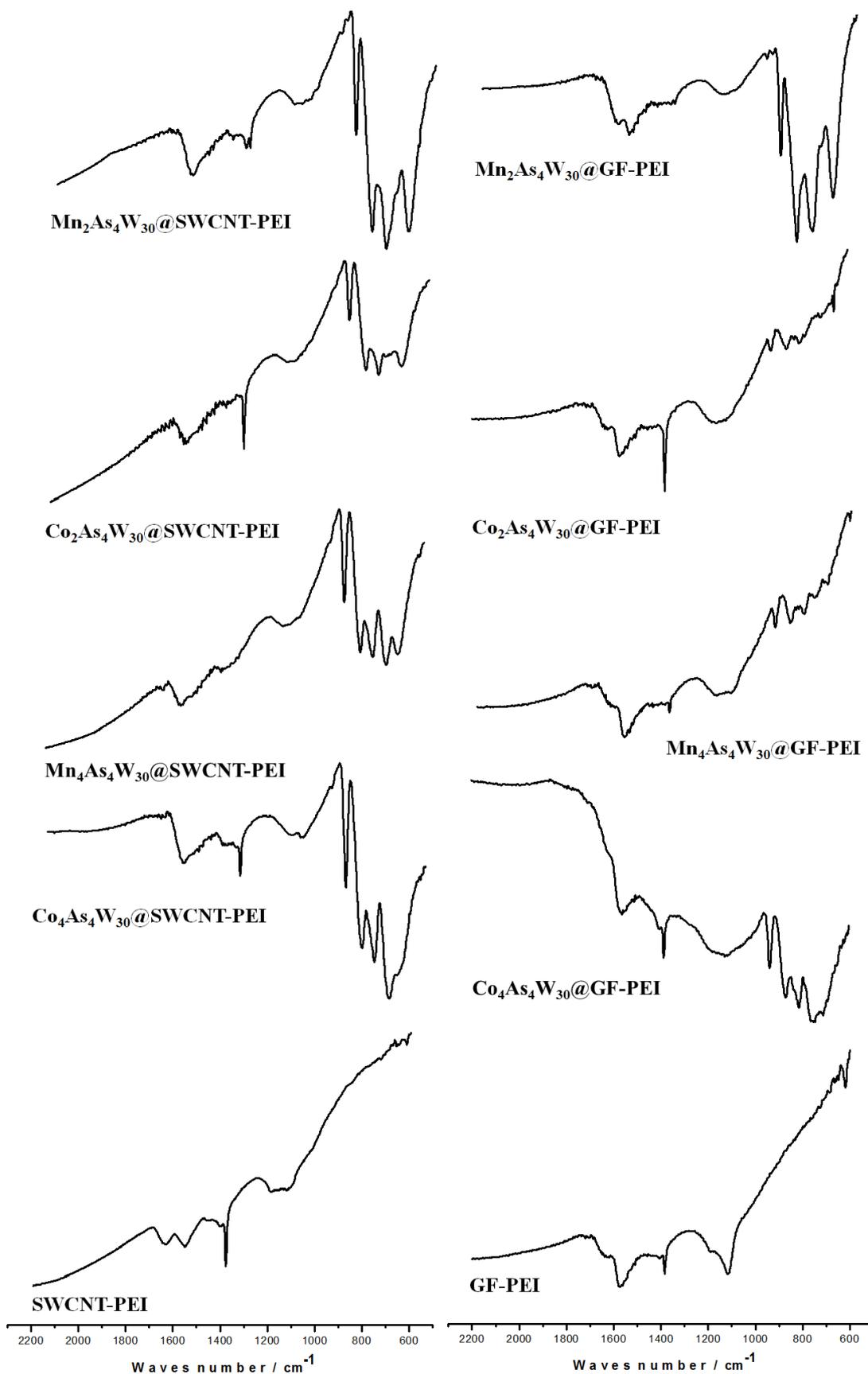


Figure 9. Spectres IR des composés hybrides POM@GF-PEI et POM@SWCNT-PEI.

Tableau 3. Bandes d'absorption infra-rouge des composés hybrides POM-GF-PEI et POM@SWCNT-PEI.

<i>Echantillon</i>	ν (cm ⁻¹)							
	C=O	C=C	N-H	O-H	C-C	As-O	W-O	W-O-W
Co ₂ As ₄ W ₃₀ @GF-PEI	1637	1575	1454	1385	1172	935	992	865 ; 811 ; 790 ; 721
Co ₄ As ₄ W ₃₀ @GF-PEI	1637	1562	1459	1385	1160	937	993	871 ; 815 ; 755 ; 719
Mn ₂ As ₄ W ₃₀ @GF-PEI	1627	1579	1457	1385	1178	937	991	869 ; 800 ; 761 ; 713
Mn ₄ As ₄ W ₃₀ @GF-PEI	1633	1577	1454	1385	1182	937	971	846 ; 811 ; 767 ; 711
Co ₂ As ₄ W ₃₀ @SWCNT-PEI	1623	1560	1459	1385	1178	935	991	870 ; 812 ; 769 ; 710
Co ₄ As ₄ W ₃₀ @SWCNT-PEI	1625		1455	1385	1166	937	993	867 ; 815 ; 754 ; 715
Mn ₂ As ₄ W ₃₀ @SWCNT-PEI	1633		1452	1385	1168	937	997	871 ; 802 ; 758 ; 713
Mn ₄ As ₄ W ₃₀ @SWCNT-PEI	1623	1581	1457		1188	937	993	846 ; 811 ; 767 ; 711

II.4.2. Analyses en spectroscopie SPX.

La figure 10 ci-dessous montre un exemple du spectre de déconvolution SPX de Co₂As₄W₃₀@GF-PEI, les spectres des autres composites étant présentés en annexe.

Les spectres SPX de tous les nano-composites montrent la présence d'éléments tels que le carbone, l'oxygène et l'azote qu'on retrouve dans la composition de GF-PEI et SWCNT-PEI, mais également d'autres éléments tels que le tungstène, l'arsénique, le sodium, le cobalt ou le manganèse qu'on retrouve dans la composition des POMs que nous avons utilisés (M₂As₄W₃₀ et M₄As₄W₃₀ ; M = Co ou Mn). Ceci confirme la formation des deux groupes de composites POM@GF-PEI et POM@SWCNT-PEI.

A partir de l'aire des bandes respectives de chaque élément identifié sur le spectre SPX, nous avons pu déterminer le pourcentage de surface atomique de chacun des éléments présents dans le nano-composite (Tableau 4), et à partir de ces pourcentages nous avons calculé les rapports atomiques As/W et M/As (M = Mn ou Co) dans chaque hybride, que nous avons comparé à ceux des POMs isolés. Tous les composites hybrides en dehors de Mn₄As₄W₃₀@SWCNT-PEI montrent un rapport As/W approximatif de 2/15 et des rapports M/As approximatifs de 1/1 pour les hybrides contenant M₄As₄W₃₀ ou 1/2 pour les hybrides contenant M₂As₄W₃₀. Ces rapports atomiques correspondent à ceux des POMs isolés utilisés pour la synthèse des hybrides, ce qui

Chapitre III. Synthèse, caractérisations et études électrochimiques de matériaux hybrides à base de POMs et de carbone nano-structurés

permet d'affirmer que la structure du POM est conservée après immobilisation sur le graphène ou sur les nanotubes de carbone.

En comparant les pourcentages atomiques de W 4f qui est l'élément structurel le plus abondant dans la molécule de POM (dans le cas présent), nous constatons que les valeurs de pourcentage sont plus élevées dans le cas des hybrides POM@GF-PEI par rapport aux hybrides POM@SWCNT-PEI. Ce résultat suggère qu'une plus grande quantité de POM est immobilisée sur le graphène en comparaison avec les nanotubes de carbone.

Calcul des pourcentages atomiques d'un élément dans un composé à partir de l'air de la bande:

Prenons l'exemple du nanocomposite GF-PEI, composé des éléments C, O et N.

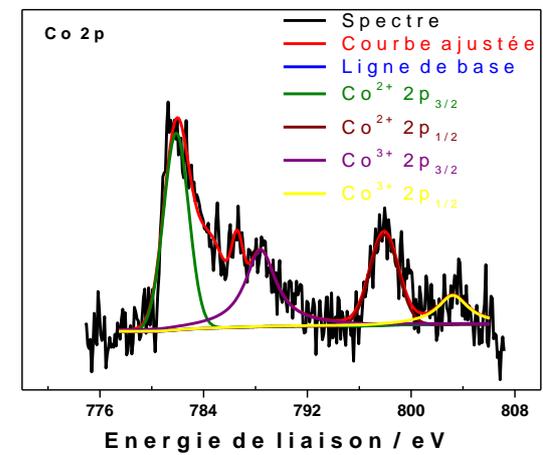
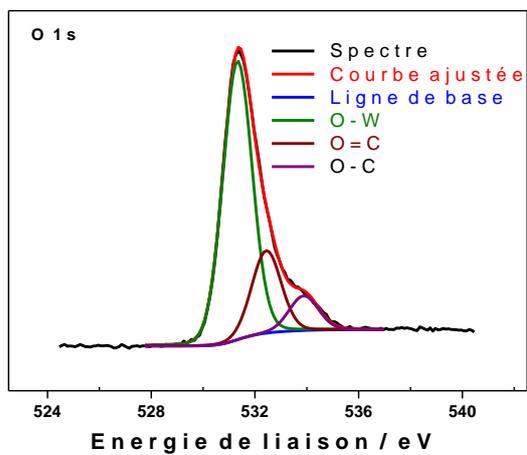
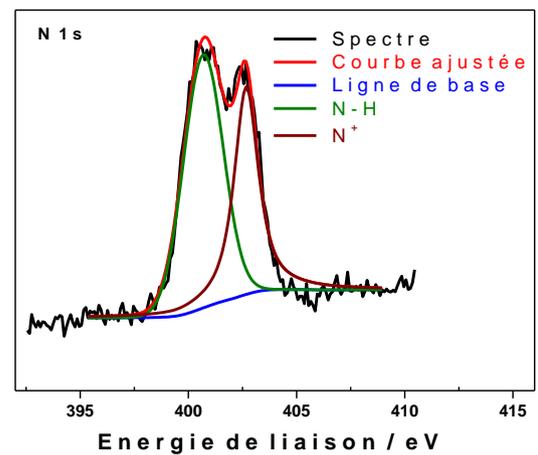
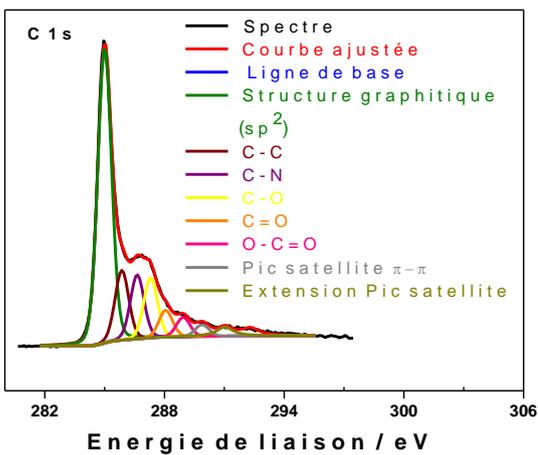
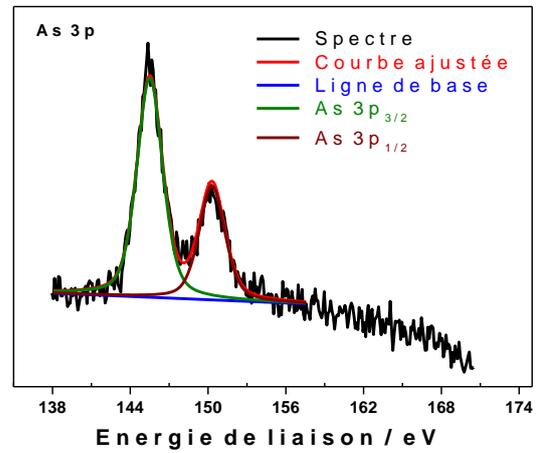
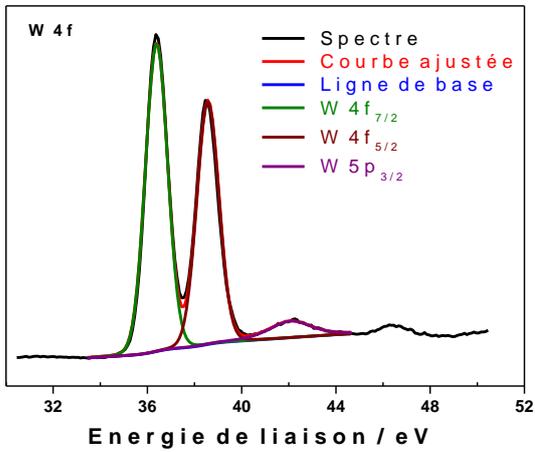
$$\% \text{ C } 1s = [(A_{C1s}/S_{C1s}) / \Sigma (A_{C1s}/S_{C1s} + A_{O1s}/S_{O1s} + A_{N1s}/S_{N1s})] * 100$$

Avec A = aire de la bande correspondant à l'élément

S = facteur de sensibilité de l'élément

Tableau 4. Pourcentage de surface atomique des éléments présents dans GF-PEI, SWCNT-PEI et dans les composés hybrides POM-GF-PEI et POM@SWCN-PEI.

	C 1s	O 1s	N 1s	Na 1s	Co 2p	Mn 2p	As 3p	W 4f
SWCNT-PEI	89,0	4,8	6,3	-	-	-	-	-
Co ₄ As ₄ W ₃₀ @SWCNT-PEI	66,0	22,3	5,3	1,4	0,5	-	0,6	3,8
Co ₂ As ₄ W ₃₀ @SWCNT-PEI	67,7	21,7	4,9	0,8	0,4	-	0,7	3,8
Mn ₄ As ₄ W ₃₀ @SWCNT-PEI	73,9	16,3	5,3	0,7	-	0,7	0,6	2,6
Mn ₂ As ₄ W ₃₀ @SWCNT-PEI	69,9	20,5	3,9	0,8	-	0,5	0,8	3,6
GF-PEI	90,08	4,5	4,7	-	-	-	-	-
Co ₄ As ₄ W ₃₀ @GF-PEI	50,9	29,4	7,3	4,6	1,0	-	1,1	5,7
Co ₂ As ₄ W ₃₀ @GF-PEI	62,6	24,2	6,3	1,6	0,4	-	0,8	4,0
Mn ₄ As ₄ W ₃₀ @GF-PEI	61,5	24,7	6,3	1,6	-	0,8	0,8	4,2
Mn ₂ As ₄ W ₃₀ @GF-PEI	65,2	22,3	5,3	1,2	-	0,5	1	4,5



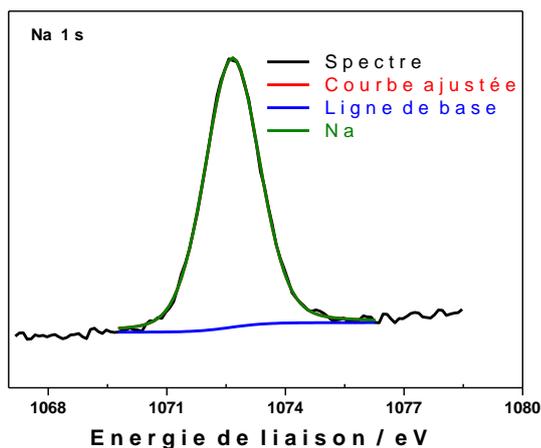


Figure 10. Déconvolution de C 1s, de O 1s, de N 1s, de Na 1s, de Co 2p, de As 3p et de W 4f du spectre SPX du composé $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}@ \text{GF-PEI}$.

III. Caractérisation électrochimique.

Cette partie est consacrée à l'étude comparative du comportement électrochimique des composés hybrides POM@SWCNT-PEI et POM@GF-PEI et des molécules POMs homologues. Cette étude électrochimique sera faite à l'état solide. Les matériaux, conducteurs, que nous avons synthétisés sont déposés selon un procédé bien élaboré à la surface de l'électrode de travail de carbone vitreux pour former des électrodes modifiées. Dans le cadre de cette étude, la modification des électrodes avec le matériau souhaité est effectuée par dépôt direct du POM ou du composé hybride à la surface de l'électrode de travail. La caractérisation desdites électrodes modifiées est réalisée par voltamétrie cyclique, essentiellement, dans le milieu tampon acétate de sodium 0.4 M $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Le montage est le même que celui décrit dans le chapitre précédent pour l'étude en solution.

III.1. Préparation des électrodes modifiées.

Les molécules de POMs que nous avons synthétisées et caractérisées dans les chapitres précédents sont des sels de sodium ou de potassium très solubles en milieu aqueux. Toutes seront transformées, par métathèse, en sels de tétra-butyle ammonium (TBA) insolubles, en milieu aqueux, qui seront par la suite déposés à la surface d'une électrode de travail sans crainte d'une éventuelle re-dissolution lorsque cette électrode va être plongée dans la solution 0.4 M $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Les sels de TBA-POMs ont été préparés suivant des méthodes déjà reportées dans la littérature.^{18,19} Pour préparer les électrodes modifiées avec le POM, nous dissolvons le composé POM-TBA (1 mg) dans un solvant organique, le

Diméthylformamide, DMF, (200 μL) puis nous déposons 3 μL de cette solution à la surface de notre électrode de travail de diamètre 3 mm, de façon à recouvrir uniformément toute la surface de celle-ci. Une fois sec, le dépôt de POM est recouvert d'une couche de Nafion (3 μL), copolymère conducteur, qui va en outre améliorer la fixation de l'ensemble du dépôt et empêcher qu'il ne se détache de l'électrode et tombe dans le milieu d'étude.

Dans le cas des composés hybrides, pour préparer les électrodes modifiées nous avons dispersé les composés POM@GF-PEI ou POM@SWCNT-PEI (1 mg) dans le DMF (200 μL), ensuite 3 μL de la dispersion obtenue après 10 minutes aux ultra-sons, sont déposés sur l'électrode de travail qui est séchée à l'air libre. Il n'y a pas d'ajout de Nafion car le dépôt s'adsorbe parfaitement à l'électrode.

III.2. Etudes électrochimiques à l'état solide.

L'étude de la variation de l'intensité du courant de pic i_p en fonction de la vitesse de balayage v , nous permet de savoir (1) si la vitesse de la réaction est limitée par la diffusion de l'espèce en solution, dans ce cas-là, d'après l'équation de Randles-Sevcik^{20,21} $i_p = (2,69 \cdot 10^5) A n^{3/2} D^{1/2} C v^{1/2}$, i_p est proportionnel à $v^{1/2}$; ou (2) si la vitesse de réaction est limitée par la quantité d'espèce adsorbée sur l'électrode de travail, dans ce cas-là d'après l'équation $i_p = [(n^2 F^2) / (4RT)] * v A \Gamma$, i_p est proportionnel à v (A = aire géométrique de l'électrode (cm^2), n = nombre d'électrons transférés, D = coefficient de diffusion de l'espèce ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C = concentration de l'espèce en solution ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) et Γ = concentration surfacique de l'espèce adsorbée à l'électrode ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$). Dans l'un ou l'autre des cas, nous pourrions conclure que notre composé est passé en solution ou reste attaché à la surface de l'électrode.

Dans cette section, nous décrirons uniquement les résultats obtenus avec les composés TBA- $\text{Co}_x\text{As}_4\text{W}_{30}$, $\text{Co}_x\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI et $\text{Co}_x\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI ($x = 2$ ou 4) (Figure 11,12 et 1), qui seront utilisés dans la suite pour l'étude des propriétés électro-catalytiques.

En voltamétrie cyclique, l'étude de la variation de l'intensité du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage des potentiels a montré, aussi bien dans le cas des électrodes modifiées avec les composés hybrides et que de celles modifiées avec les POMs que, lorsque la vitesse de balayage augmente, l'intensité des courants de pic aussi augmente. Pour tous les processus redox du tungstène, les courants de pic d'oxydation et de réduction augmentent linéairement avec la vitesse de balayage. Cette dépendance linéaire entre intensité de courant et vitesse de balayage confirme qu'on est bien en présence d'électrodes solides.^{1,22} Nous avons observé le

Chapitre III. Synthèse, caractérisations et études électrochimiques de matériaux hybrides à base de POMs et de carbone nano-structurés

même comportement avec les électrodes modifiées avec $\text{Mn}_x\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ ($x = 2$ ou 4) et avec les composés hybrides dérivés respectifs.

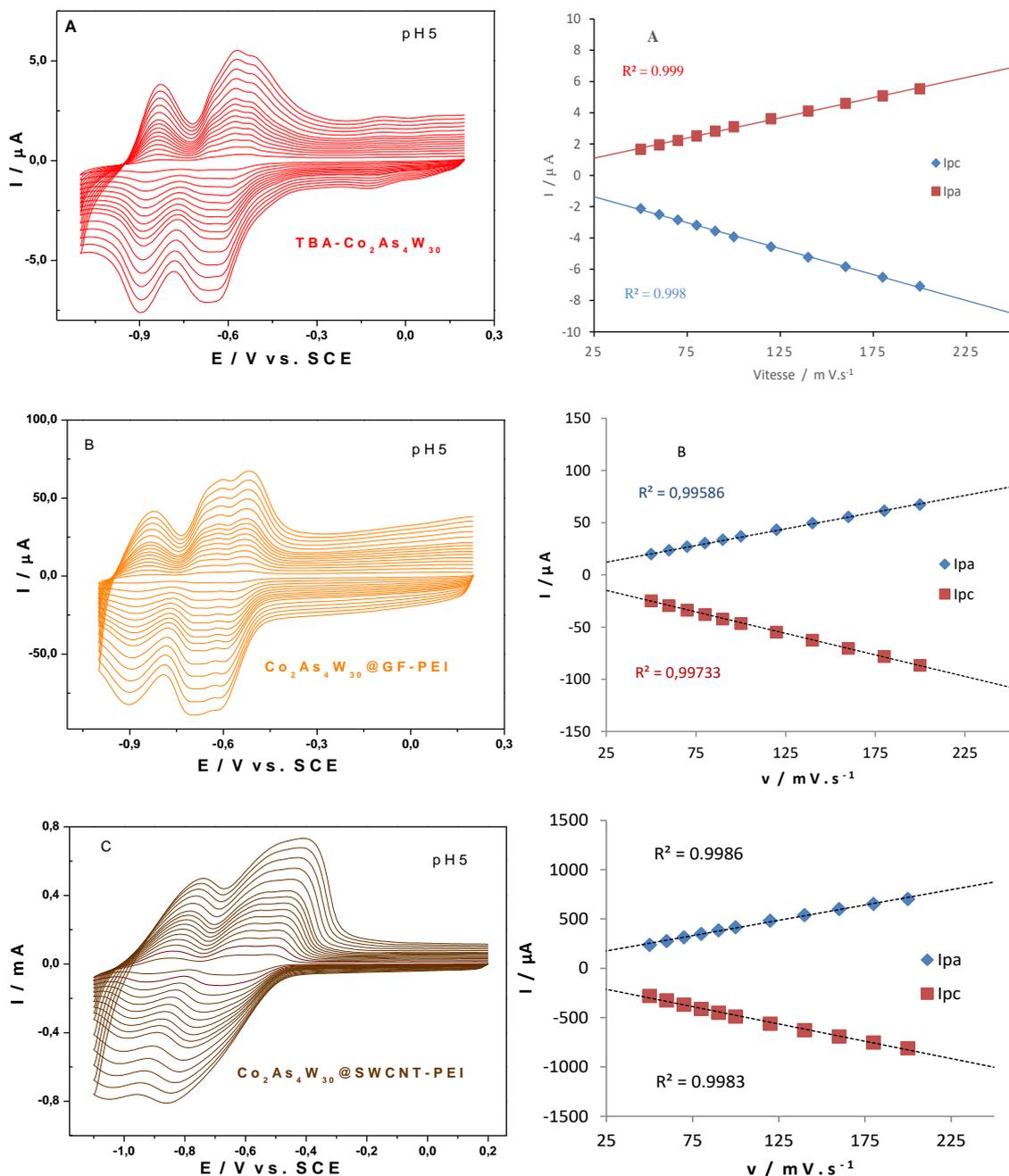


Figure 11. CVs des électrodes modifiées avec (A) $\text{TBA-Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$, (B) $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$, (C) $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$ et variation de l'intensité de courant des pics cathodique et anodique de la deuxième étape redox du tungstène en fonction de vitesse de balayage, dans $0,4 \text{ M CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

III.2.1. Etudes comparatives entre $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$, $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$.

Les matériaux à base de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$, à savoir : $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$, $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$ et $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$, ont le même comportement électrochimique que leurs homologues à base de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ qu'on a observé avec les électrodes modifiées avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$, $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$. Dans cette partie, nous présenterons uniquement les résultats obtenus avec les électrodes modifiées par $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$, $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$.

Le tableau 5 ci-dessous résume les différentes valeurs de potentiel de pic observés sur les CVs enregistrés à $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans le domaine des potentiels négatifs, entre 0,0 V et -1,2 V par rapport à ECS, les CVs de TBA- $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$ déposés à la surface de l'électrode de travail (figure 12) montrent le même comportement électrochimique, à savoir trois processus redox à deux électrons attribués à la réduction et à la ré-oxydation des centres W(VI). Les potentiels apparents sont quasiment identiques pour les 3 matériaux. Cependant, la forme des CVs et la résolution des vagues diffèrent d'un matériau à l'autre, par exemple la séparation des deux premières étapes de réduction est mal définie sur les composés hybrides, $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$, leurs CVs présentant des épaulements, contrairement au CV du POM pur, TBA- $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, dont le CV montre trois étapes de réduction bien séparées à cette vitesse.

En comparant les CVs du POM et des deux composés hybrides, on constate que l'intensité du courant est triplée lorsque le POMs est immobilisé sur du graphène et est multiplié par 100 lorsque le POMs est déposé sur les nanotubes de carbone $I_{\text{POM-TBA}} < I_{\text{POM@GF-PEI}} \ll I_{\text{POM@SWCNT-PEI}}$. Ce comportement suggère que le transfert d'électron est plus rapide et plus important avec les composés hybrides grâce aux excellentes propriétés électroniques du graphène et des nanotubes de carbone.

Tableau 5. Potentiels de pic apparent $E^\circ = (E_{pc} + E_{pa})/2$ (V vs. ECS) avec E_{pc} = potentiel de pic de réduction et E_{pa} = potentiel de pic d'oxydation du W^I , pour les composés POM-TBA, POM@GF-PEI et POM@SWCNT-PEI, dans 0,2 M $Na_2HPO_4 + H_3PO_4$ /pH 7 à $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$.

	W_1			W_2			W_3		
	E_{pc1}	E_{pa1}	E°_1	E_{pc2}	E_{pa2}	E°_2	E_{pc3}	E_{pa3}	E°_2
	2 e-			2 e-			2 e-		
TBA- $Co_4As_4W_{30}$	-0,59	-0,55	-0,57	-0,70	-0,62	-0,66	-0,89	-0,85	-0,87
$Co_4As_4W_{30}$ @GF-PEI	-0,57	-0,55	-0,56	-0,70	-0,63	-0,67	-0,89	-0,85	-0,87
$Co_4As_4W_{30}$ @NTCSP-PEI	-0,62	-0,51	-0,57	-0,71	-0,62	-0,67	-0,94	-0,85	-0,89
TBA- $Co_2As_4W_{30}$	-0,59	-0,54	-0,56	-0,70	-0,58	-0,64	-0,88	-0,84	-0,86
$Co_2As_4W_{30}$ @GF-PEI	-0,57	-0,53	-0,55	-0,65	-0,62	-0,64	-0,89	-0,83	0,86
$Co_2As_4W_{30}$ @NTCSP-PEI	-0,56	-0,52	-0,54	-0,66	-0,61	-0,63	-0,92	-0,85	-0,89

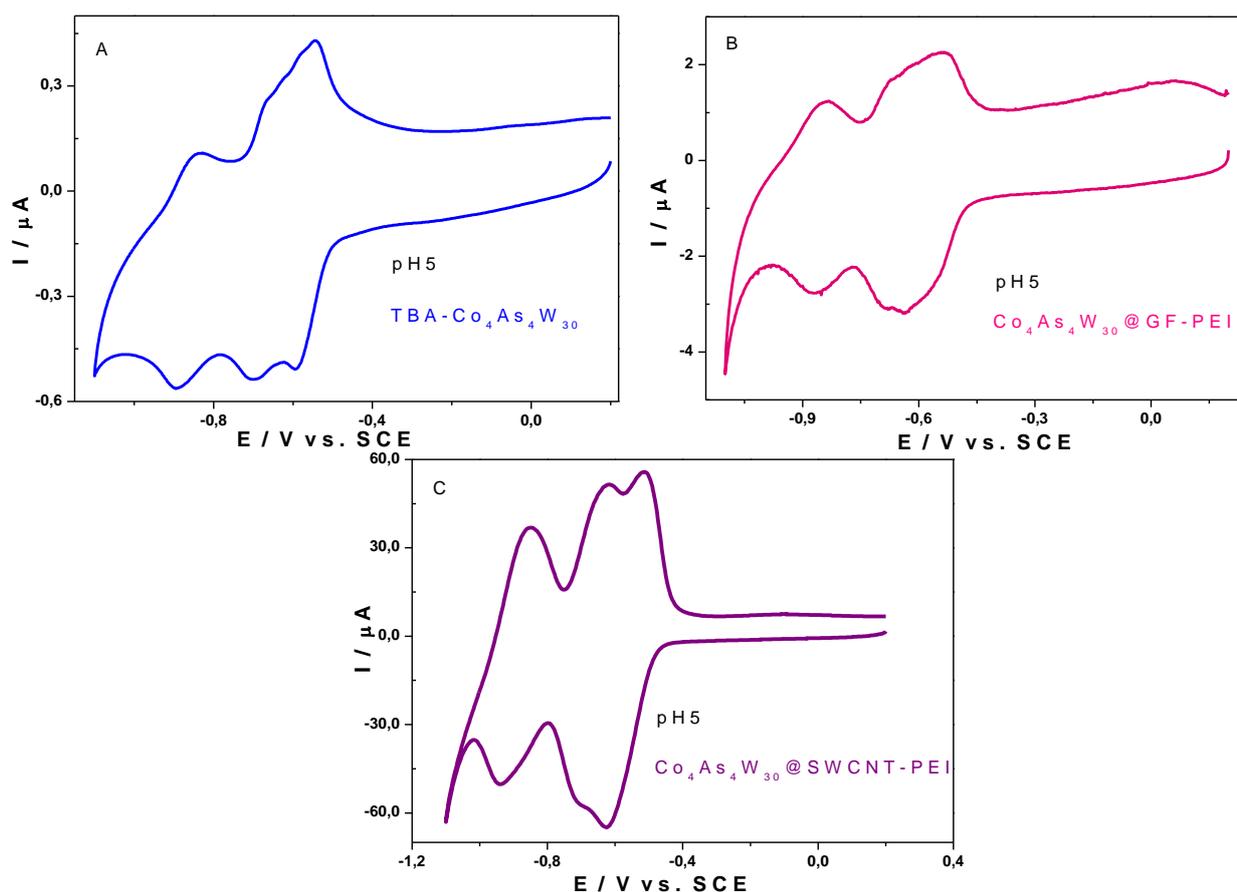


Figure 12. CVs des électrodes modifiées avec (A) TBA- $Co_4As_4W_{30}$, (B) $Co_4As_4W_{30}$ @GF-PEI et (C) $Co_4As_4W_{30}$ @SWCNT-PEI, dans 0,4 M $CH_3COONa + CH_3COOOH$ / pH5. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

La figure 13 présente les CVs des composés hybrides et du POM, enregistrés en balayant vers des valeurs de potentiels oxydant. Dans le domaine des potentiels positifs (de +0,2 à +1,35 V), le processus redox des centres Co(II) n'est pas visible pour le composé $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$. Par contre, dans le cas des composés hybrides on observe une vague mal définie à +1,1 V qui peut être attribuée à l'oxydation des centres Co^{2+} en Co^{3+} . La forme et l'intensité du courant de la vague semblent indiquer que l'oxydation des centres cobalt est accompagnée d'une activité électro-catalytique. La comparaison des CVs des trois composés et de l'intensité du courant mesurée au potentiel maximal +1,35 V montre une évolution des courants d'oxydation identique à celle observée plus haut dans le domaine des potentiels réducteurs à savoir, $I_{\text{POM-TBA}} < I_{\text{POM@GF-PEI}} \ll I_{\text{POM@SWNT-PEI}}$.

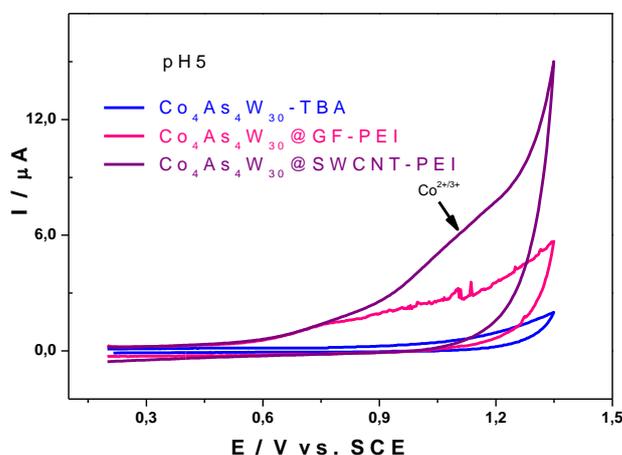


Figure 13. CVs des électrodes modifiées avec TBA- $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (bleue) $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$ (rose) et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$ (violet), dans 0,4 M $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOOH}$ / pH 5. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

III.2.2. Calcul des concentrations surfaciques des espèces électro-actives adsorbées sur les électrodes modifiées (Γ).

Dans le cas où l'espèce électro-active est adsorbée à la surface de l'électrode de travail, la concentration surfacique de l'espèce sur l'électrode est donnée par la relation :

$$\Gamma = (4 i_p R T) / (n^2 F^2 v A)$$

Avec :

i_p = courant de pic (A)

n = nombre d'électrons transférés (4 dans notre cas)

v = vitesse de balayage ($0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$)

A = aire géométrique de l'électrode ($0,0725 \text{ cm}^2$)

R = constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

Chapitre III. Synthèse, caractérisations et études électrochimiques de matériaux hybrides à base de POMs et de carbone nano-structurés

T = température ambiante (298 K)

F = constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹)

Pour le calcul nous avons pris en considération les valeurs des intensités de courant de pic de réduction i_{pc} de la deuxième étape de réduction du tungstène (W₂) à $v = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Tableau 6. Concentration surfacique Γ (nmol.cm⁻²) des espèces électro-actives sur les électrodes modifiées avec les POM-TBA et les hybrides POM@GF-PEI et POM@SWCNT-PEI.

	Co₄As₄W₃₀	Co₂As₄W₃₀
POM-TBA	0,0289	0,0275
@GF-PEI	0,2422	0,2870
@SWCNT-PEI	3,9200	4,1200

Le tableau 6 ci-dessus résume les différentes concentrations surfaciques des espèces électro-actives adsorbées à la surface de l'électrode de travail. Les valeurs de surfaces actives des électrodes modifiées avec POM@SWCNT-PEI et POM@GF-PEI sont respectivement 100 fois et 10 fois plus élevées que celles obtenues pour les électrodes modifiées avec les POMs seuls (POM-TBA). Grâce à leurs structures, les nanotubes de carbone simple paroi et le graphène permettent d'immobiliser une plus grande quantité d'espèces électro-actives de POMs à la surface de l'électrode travail, ce qui a pour conséquence d'améliorer la réponse électrochimique des POMs et leur activité électro-catalytique.

IV. Conclusion

Ce chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation de nano-composites hybrides, basés sur l'immobilisation des POMs de type « sandwich » de la famille Dawson $M_2As_4W_{30}$ et $M_4As_4W_{30}$, ($M = Co$ ou Mn), sur des composés carbonés nano-structurés tels que le graphène ou les nanotubes de carbone simple paroi dans le but d'améliorer leur activité électrochimique. Grâce à des caractérisations effectuées en spectroscopies infrarouge et SPX, nous avons pu démontrer la réussite de l'immobilisation des POMs sur le graphène et sur les nanotubes de carbone. En effet, les différentes analyses ont montré que les hybrides préparés étaient constitués des différents éléments caractéristiques des nanotubes de carbone ou graphène et des POMs. Nous avons également pu démontrer que la structure initiale des POMs analogues utilisés lors de la préparation des hybrides est conservée. Cependant, nous n'avons pas d'information sur les sites précis où ont lieu les immobilisations des POMs sur le graphène ou le nanotube de carbone. D'après les pourcentages atomiques obtenus grâce aux spectres SPX, nous avons constaté qu'une plus grande quantité de POMs est immobilisée sur le graphène comparé aux nanotubes de carbone simple paroi.

L'étude électrochimique sur des électrodes modifiées avec les composés hybrides nous a permis également de confirmer la réussite de la synthèse des composites hybrides. Nous avons pu observer une activité électrochimique due aux éléments électro-actifs présents dans les POMs (W et Co). Le comportement observé avec les hybrides est le même que celui observé sur les électrodes modifiées avec les POMs analogues, néanmoins l'immobilisation des POMs sur le graphène ou les nanotubes de carbone connus pour leurs excellentes propriétés de surface et électroniques, permet d'avoir une plus grande surface électrochimique active, ce qui se traduit par une amélioration de la réponse électrochimique des POMs.

Le courant accru observé avec des électrodes modifiées avec des POMs immobilisés sur les nanotubes de carbone simple paroi, par rapport aux situations où des POMs seuls ou POMs immobilisés sur le graphène ont été utilisés, peut s'expliquer par une plus grande surface électrochimique active grâce à la présence des SWCNT. Cette conclusion nous conduit à penser que les hybrides POM@SWCNT-PEI montreraient une meilleure activité électro-catalytique que les POMs et les hybrides POM@GF-PEI. Ce dernier point constituera l'objet d'étude du dernier chapitre de ce manuscrit de thèse.

Référence Bibliographiques

- (1) Fernandes, D. M.; Freire, C. *ChemElectroChem* **2015**, 2 (2), 269.
- (2) Toma, F. M.; Sartorel, A.; Iurlo, M.; Carraro, M.; Parisse, P.; Maccato, C.; Rapino, S.; Gonzalez, B. R.; Amenitsch, H.; Da Ros, T.; Casalis, L.; Goldoni, A.; Marcaccio, M.; Scorrano, G.; Scoles, G.; Paolucci, F.; Prato, M.; Bonchio, M. *Nat. Chem.* **2010**, 2 (10), 826.
- (3) Li, S.; Yu, X.; Zhang, G.; Ma, Y.; Yao, J.; Keita, B.; Louis, N.; Zhao, H. *J Mater Chem* **2011**, 21 (7), 2282.
- (4) Li, Z.; Huang, X.; Zhang, X.; Zhang, L.; Lin, S. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (44), 23602.
- (5) Zhang, H.; Xie, A.; Shen, Y.; Qiu, L.; Tian, X. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14 (37), 12757.
- (6) Petit, C.; Badosz, T. J. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (9), 3800.
- (7) Wang, H.; Kawasaki, N.; Yokoyama, T.; Yoshikawa, H.; Awaga, K. *Dalton Trans.* **2012**, 41 (33), 9863.
- (8) Bosch-Navarro, C.; Matt, B.; Izzet, G.; Romero-Nieto, C.; Dirian, K.; Raya, A.; Molina, S. I.; Proust, A.; Guldi, D. M.; Martí-Gastaldo, C.; Coronado, E. *Chem Sci* **2014**, 5 (11), 4346.
- (9) Chen, W.; Huang, L.; Hu, J.; Li, T.; Jia, F.; Song, Y.-F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (36), 19668.
- (10) Li, H.; Pang, S.; Wu, S.; Feng, X.; Müllen, K.; Bubeck, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (24), 9423.
- (11) Genovese, M.; Foong, Y. W.; Lian, K. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162 (5), A5041.
- (12) Quintana, M.; López, A. M.; Rapino, S.; Toma, F. M.; Iurlo, M.; Carraro, M.; Sartorel, A.; Maccato, C.; Ke, X.; Bittencourt, C.; Da Ros, T.; Van Tendeloo, G.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Prato, M.; Bonchio, M. *ACS Nano* **2013**, 7 (1), 811.
- (13) Kawasaki, N.; Wang, H.; Nakanishi, R.; Hamanaka, S.; Kitaura, R.; Shinohara, H.; Yokoyama, T.; Yoshikawa, H.; Awaga, K. *Angew. Chem.* **2011**, 123 (15), 3533.
- (14) Olalde, B.; Aizpurua, J. M.; García, A.; Bustero, I.; Obieta, I.; Jurado, M. J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (29), 10663.
- (15) Behnam, B.; Shier, W. T.; Nia, A. H.; Abnous, K.; Ramezani, M. *Int. J. Pharm.* **2013**, 454 (1), 204.
- (16) Huang, Y.-P.; Lin, I.-J.; Chen, C.-C.; Hsu, Y.-C.; Chang, C.-C.; Lee, M.-J. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, 8 (1), 267.

Chapitre III. Synthèse, caractérisations et études électrochimiques de matériaux hybrides à base de POMs et de carbone nano-structurés

- (17) Ren, T.; Li, L.; Cai, X.; Dong, H.; Liu, S.; Li, Y. *Polym. Chem.* **2012**, 3 (9), 2561.
- (18) Combs-Walker, L. A.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **1991**, 30 (21), 4016.
- (19) Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R. *Inorg. Chem.* **1983**, 22 (2), 207.
- (20) Randles, J. E. B. *Trans. Faraday Soc.* **1948**, 44 (0), 327.
- (21) Ševčík, A. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **1948**, 13, 349.
- (22) Kuhn, A.; Anson, F. C. *Langmuir* **1996**, 12 (22), 5481.

Listes des figures et tableaux

Figure 1. Schéma de synthèse du SWCNT-PEI.....	78
Figure 2. Spectres IR des nanotubes de carbone simple paroi fonctionnalisés et non fonctionnalisés.....	80
Figure 3. Déconvolution des réponses dues à C 1s, O 1s et N 1s du spectre de SPX du composite SWCNT-PEI.....	81
Figure 4. Schéma de synthèse du GF-PEI.....	81
Figure 5. Spectres IR du graphène fonctionnalisé et non fonctionnalisé.....	83
Figure 6. Déconvolution de C 1s, de O 1s et de N 1s du spectre de SPX du composite GF-PEI.....	84
Figure 7. Schéma de synthèse du nano-composites POM@GF-PEI.....	84
Figure 8. Schéma de synthèse de POM@SWCNT-PEI.....	85
Figure 9. Spectres IR des composés hybrides POM@GF-PEI et POM@SWCNT-PEI.....	87
Figure 10. Déconvolution de C 1s, de O 1s, de N 1s, de Na 1s, de Co 2p, de As 3p et de W 4f du spectre SPX du composé $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ @ GF-PEI.....	91
Figure 11. CVs des électrodes modifiées avec (A) TBA- $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$, (B) $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI, (C) $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI et variation de l'intensité de courant des pic cathodique et anodique de la deuxième étape redox du tungstène en fonction de vitesse de balayage, dans 0,4 M $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOOH}$ / pH 5. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.....	93
Figure 12. CVs des électrodes modifiées avec (A) TBA- $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, (B) $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI et (C) $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI, dans 0,4 M $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOOH}$ / pH5. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS...	95
Figure 13. CVs des électrodes modifiées avec TBA- $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (noire) $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI (bleue) et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI (rouge), dans 0,4 M $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOOH}$ / pH 5. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.....	96
Tableau 1. Bandes d'absorption infrarouge des nanotubes de carbone simple paroi fonctionnalisés avec le polyéthylène-imine.....	80
Tableau 2. Bandes d'absorption infrarouge du graphène fonctionnalisés avec le polyéthylène-imine.....	83

Tableau 3. <i>Bandes d'absorption infra-rouge des composés hybrides POM-GF-PEI et POM@SWCNT-PEI.</i>	88
Tableau 4. <i>Pourcentage de surface atomique des éléments présents dans GF-PEI, SWCNT-PEI et dans les composés hybrides POM-GF-PEI et POM@SWCN-PEI.</i>	89
Tableau 5. <i>Potentiels de pic apparent $E^{\circ} = E_{pc} + E_{pa}$ (V vs. ECS) avec E_{pc} = potentiel de pic de réduction et E_{pa} = potentiel de pic d'oxydation du W^{VI}, pour les composés POM-TBA, POM@GF-PEI et POM@SWCNT-PEI, dans 0,2 M $Na_2HPO_4 + H_3PO_4$/pH 7 à $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$.</i>	95
Tableau 6. <i>Concentration surfacique Γ (nmol.cm^{-2}) des espèces électro-actives sur les électrodes modifiées avec les POM-TBA et les hybrides POM@GF-PEI et POM@SWCNT-PEI.</i>	97

Chapitre 4 :
Applications électro-catalytiques des POMs :
oxydation de l'eau et réduction de l'ion NO_2^- .

Chapitre IV : Applications électro-catalytiques des POMs : Oxydation de l'eau et réduction de l'ion NO_2^- .

I. Introduction.

En fonction de leur état d'oxydation, les POMs peuvent être considérés comme étant des donneurs ou des accepteurs d'électrons dans les processus d'échanges réversibles d'électrons. Cette capacité d'accumuler et d'échanger des électrons fait d'eux d'excellents candidats pour le développement de systèmes électro-catalytiques pour l'activation de petites molécules. L'activité des POMs, vis-à-vis de certains processus électro-catalytiques, peut dépendre fortement de la nature des centres métalliques électro-actifs présents dans leur structure. Par exemple, les POMs contenant du ruthénium, du manganèse ou du cobalt sont généralement connus pour être de bons électro-catalyseurs de la réaction d'oxydation de l'eau.¹⁻⁵ Pour cette étude nous nous sommes intéressés particulièrement à l'activité électro-catalytique de nos POMs vis-à-vis de l'oxydation de l'eau et la réduction de l'ion nitrite NO_2^- .

D'une part, l'intérêt que nous portons à l'électro-catalyse de l'oxydation de l'eau est dû au fait que cette réaction joue un rôle important dans le fonctionnement de nombreuses technologies utilisant les énergies renouvelables. En effet, l'eau est considérée comme la source de protons et d'électrons ($2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$) pour la production de combustibles⁶⁻⁹:

- ✓ Dans le cas de la décomposition de l'eau avec la production de dihydrogène et de dioxygène.



- ✓ Et dans le cas de la réduction du dioxyde de carbone avec production de dioxygène et de méthanol.



D'autre part, la présence en quantité abondante de nitrite dans les eaux souterraines, les rivières et les eaux usées provenant de l'activité agricole (présence de nitrate dans les engrais) ou domestique, est devenue problématique car leur présence a un impact sur l'environnement et sur la santé des humains. Chez le nourrisson, par exemple, la présence d'un taux élevé de nitrite dans le sang empêche l'oxygène de se fixer convenablement sur l'hémoglobine, ce qui a pour conséquence la diminution du transport de l'oxygène par le sang, provoquant ainsi une

méthémoglobinémie connue sous le nom de « syndrome du bébé bleu ». ¹⁰ De même, dans l'estomac le nitrite en excès peut réagir avec des amines pour former des nitrosamines, qui sont connues pour être cancérigènes. ¹¹ Il existe de nombreux procédés pour la détection et l'élimination de nitrite, et l'un d'eux est la réduction électro-catalytique.

C'est dans ce contexte que de nombreuses études ont démontré l'activité électro-catalytique des POMs dans la réduction de l'ion nitrite. ¹²⁻¹⁴

Ce chapitre sera divisé en deux grandes parties. La première partie portera sur l'étude des propriétés électro-catalytiques de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (décrits dans le chapitre 2) en solution, en catalyse en phase homogène. La seconde partie portera sur l'étude des propriétés électro-catalytiques de ces deux POMs immobilisés sur le GF et SWCNT (décrits dans le chapitre 3) et adsorbés à la surface de l'électrode, en catalyse en phase hétérogène.

II. Electro-catalyse en phase homogène.

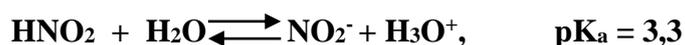
Cette partie du chapitre portera sur l'étude de l'activité électro-catalytique des deux molécules $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$. Dans cette étude, le catalyseur se trouve dans la même phase, en solution, que le substrat à catalyser, donc il s'agit d'une catalyse homogène.

Dans un premier temps nous décrirons l'activité électro-catalytique de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ vis-à-vis de la réduction de l'ion nitrite, et dans un second temps nous décrirons leur utilisation en tant que catalyseur de l'oxydation de l'eau.

II.1. Réduction électro-catalytique de l'ion nitrite NO_2^- .

Nous avons mené une étude comparative des propriétés électro-catalytiques des complexes $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ vis-à-vis de la réduction de l'ion nitrite. Cette étude est réalisée par voltamétrie cyclique.

En solution aqueuse, l'ion nitrite va exister sous deux formes concurrentes, l'ion nitrite (NO_2^-) et l'acide nitreux (HNO_2), d'après l'équilibre représenté par l'équation ci-dessous :



En fonction du pH du milieu, l'une ou l'autre des formes sera prédominante dans la solution. Dans les milieux de pH supérieur à 4, l'équilibre sera déplacé vers la droite et la forme prédominante sera NO_2^- . De ce fait, pour s'assurer que l'espèce ultra majoritaire en solution est bien NO_2^- , nous avons réalisé notre étude dans le milieu acétate $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5.

II.1.1. Etude par voltamétrie cyclique à $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

Dans un premier temps nous allons étudier l'évolution des CVs des deux composés $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ en présence de quantités croissantes de nitrite. Pour cela, nous avons défini un paramètre d'excès, noté γ , qui représente le rapport de concentrations de nitrite et de POM en solution, $\gamma = [\text{NO}_2^-]/[\text{POM}]$. La figure 1A ci-dessous montre les CVs du POM $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ enregistrés à la vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} en absence puis en présence d'un excès de NO_2^- , avec $0 < \gamma < 1000$. Le balayage des potentiels étant restreint aux deux premières étapes de réduction, et lorsque l'on s'intéresse à la variation du courant de pic de la deuxième vague de réduction, $E = -0.78 \text{ V vs. ECS}$, on se rend compte que celui-ci n'augmente que très peu par rapport à la quantité de nitrite ajoutée en solution. Par contre, au-delà de cette deuxième vague, lorsqu'on va plus bas en potentiel, on observe une augmentation plus rapide et plus importante du courant de réduction (Figure 1B). En outre, lorsque le point de renversement de potentiels est atteint, l'intensité de courant continue à augmenter au cours du balayage retour des potentiels, entre -1.2 V et -1.16 V , puis diminue moins rapidement en restant supérieure à l'intensité du courant enregistré au cours du balayage aller. Les deux signaux se croisent à -0.83 V . Ce comportement indique que la réduction électro-catalytique des ions nitrite présents dans le milieu se poursuit au cours du balayage retour des potentiels, et on constate que l'intensité de courant catalytique de réduction est plus grande durant cette étape pour les valeurs de potentiels inférieures à -0.83 V . Le courant catalytique I_{CAT} correspond au courant de réduction normalisé calculé d'après la formule suivante :

$$I_{\text{CAT}} = [(I_x - I_0)/I_0] \times 100$$

où I_0 et I_x représentent, respectivement, les courants de réduction du POM seul et en présence de l'ion nitrite,

Sur la Figure 1C nous avons représenté l'évolution des courants catalytiques en fonction de γ pour les trois points suivants : 1) le point correspondant au potentiel de pic de réduction de la deuxième vague, $E_{c2} (-0,78 \text{ V})$; 2) le point correspondant au potentiel de pic de réduction de la troisième vague durant le balayage aller (réduction), $E_{c3} (-1,03 \text{ V})$ et 3) le point correspondant au potentiel de pic de réduction de la troisième vague durant le balayage retour, E_{c3R} .

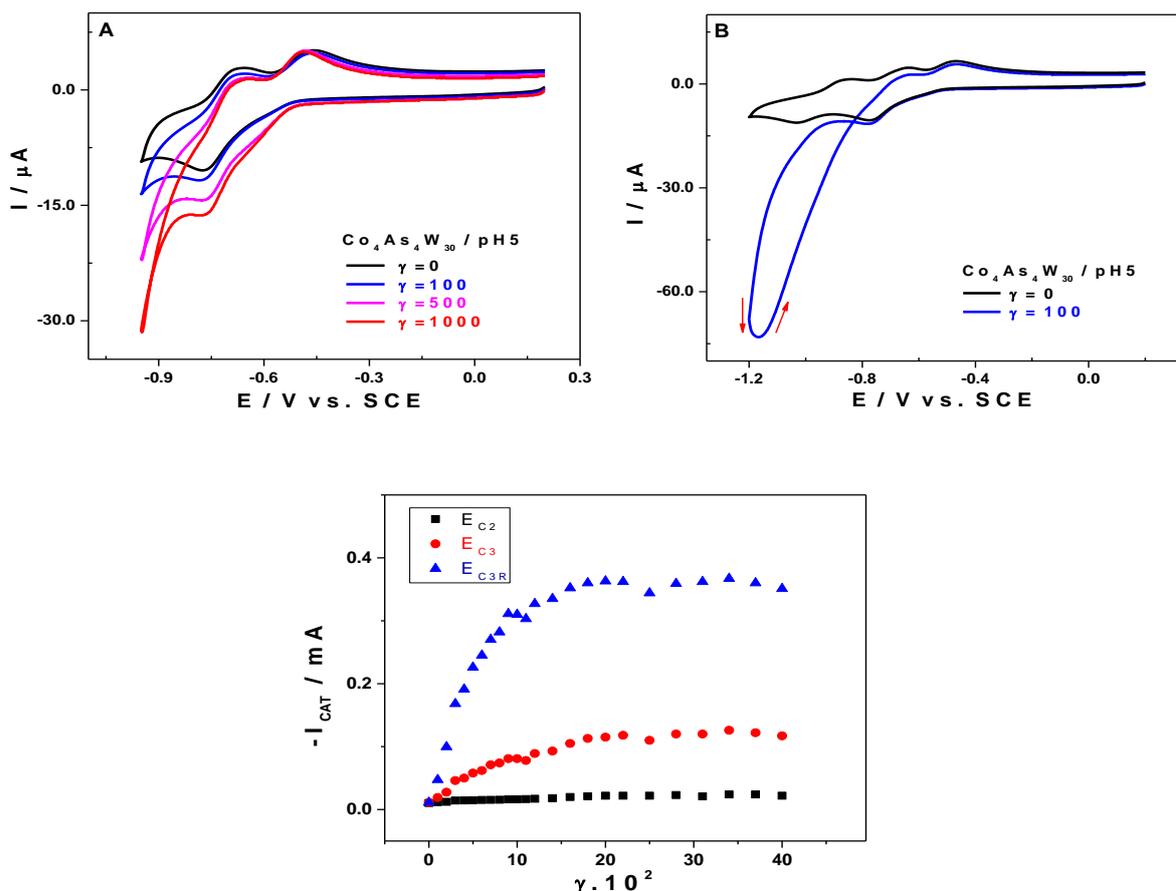


Figure 1. CVs de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5, en absence (noir) et en présence de quantités croissantes de NO_2^- (bleu). (A) Balayage de potentiels restreint à l'intervalle 0,2 V à -0,95 V. (B) Balayage de potentiels étendu à 0,2V à -1,2V. (C) Variation de I_{CAT} en fonction de γ à -0,78V et à -1,03V en balayage aller et retour. Concentration du POM : 0,4 mM. Vitesse de balayage $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Electrode de travail, carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

En définitive, la forme réduite de notre molécule de POM $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ catalyse la réduction de l'ion nitrite au voisinage de l'électrode de carbone vitreux. On obtient des résultats similaires lorsque la molécule à deux centres de cobalt(II), $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$, est utilisée dans les mêmes conditions (Figures 2). Une comparaison rapide des courants de pic pour les mêmes valeurs de γ donnent un avantage à la molécule $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$. Toutefois, il faut descendre à des valeurs de potentiels très négatives pour observer une activité catalytique importante. Afin de mieux quantifier les efficacités catalytiques de ces deux molécules vis-à-vis de cette réaction électrolytique et de les comparer, il est nécessaire d'enregistrer les différents CVs à des vitesses de balayage du potentiels plus faibles, qui vont permettre d'accentuer la réponse en courant.

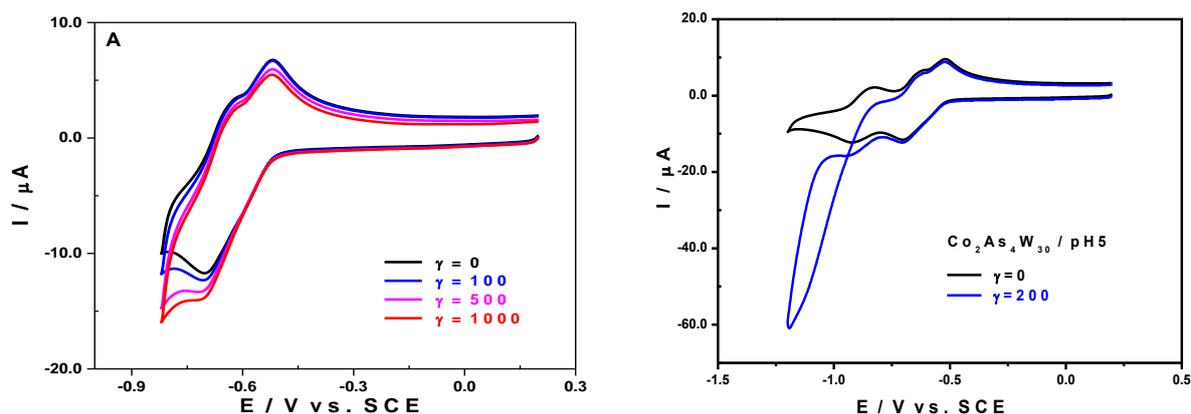


Figure 2. CVs de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ dans $0,4 \text{ M NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$, en absence (noir) et en présence de quantités croissantes de NO_2^- (bleu). (A) Balayage de potentiels restreint à l'intervalle $0,2 \text{ V}$ à $-0,82 \text{ V}$. (B) Balayage de potentiels étendu de $0,2 \text{ V}$ à $-1,2 \text{ V}$. Concentration du POM : $0,4 \text{ mM}$. Vitesse de balayage $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail, carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

II.1.2. Etude par voltamétrie cyclique à $v = 2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les CVs des deux composés $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ enregistrés à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ présentent les mêmes caractéristiques que celles que nous avons relevées à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure 3 A et B). Par contre, pour les deux complexes, l'électro-réduction de l'ion nitrite est effective dès la première vague de réduction des centres W^{VI} , le potentiel de début de la réaction électro-catalytique (E_{ONSET}), correspondant à $-0,60 \text{ V vs. ECS}$ pour les deux composés. Cette valeur représente un gain de potentiel de près de 400 mV en comparaison avec la valeur de potentiel obtenue avec l'électrode de carbone vitreux (GC) nue dans les mêmes conditions, en l'absence de l'un des POMs en solution (Figure 3C).

Les différentes valeurs I_{CAT} obtenues, mesurés à la même valeur de potentiel $E = -0,85 \text{ V vs. ECS}$, sont résumées dans le tableau 1.

L'analyse du tableau 1 montre que I_{CAT} augmente avec le nombre de centres Co(II) présents dans la molécule de POM. En effet, lorsqu'on passe de 2 à 4 centres Co^{2+} dans la structure du POM, le courant catalytique normalisé est multiplié par 1,5. On ne s'attendait pas à ce que les centres Co^{2+} , qui ne sont pas électro-actifs dans le domaine de potentiels où a lieu la réduction de l'ion nitrite, aient une aussi grande influence sur cette réduction.

De nombreux travaux ont décrit la formation de dérivés nitrosylés dans le cas de la réduction de l'ion nitrite par des POMs contenant des ions Fe^{3+} . Ces dérivés se forment au cours de la réduction des centres Fe^{3+} d'après la réaction électrochimique : $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$.¹⁵ Dans le cas

présent, on peut faire l'hypothèse de la formation d'un complexe entre NO_2^- en solution et Co^{II} de la molécule de POM, qui faciliterait la réduction de l'ion nitrite.

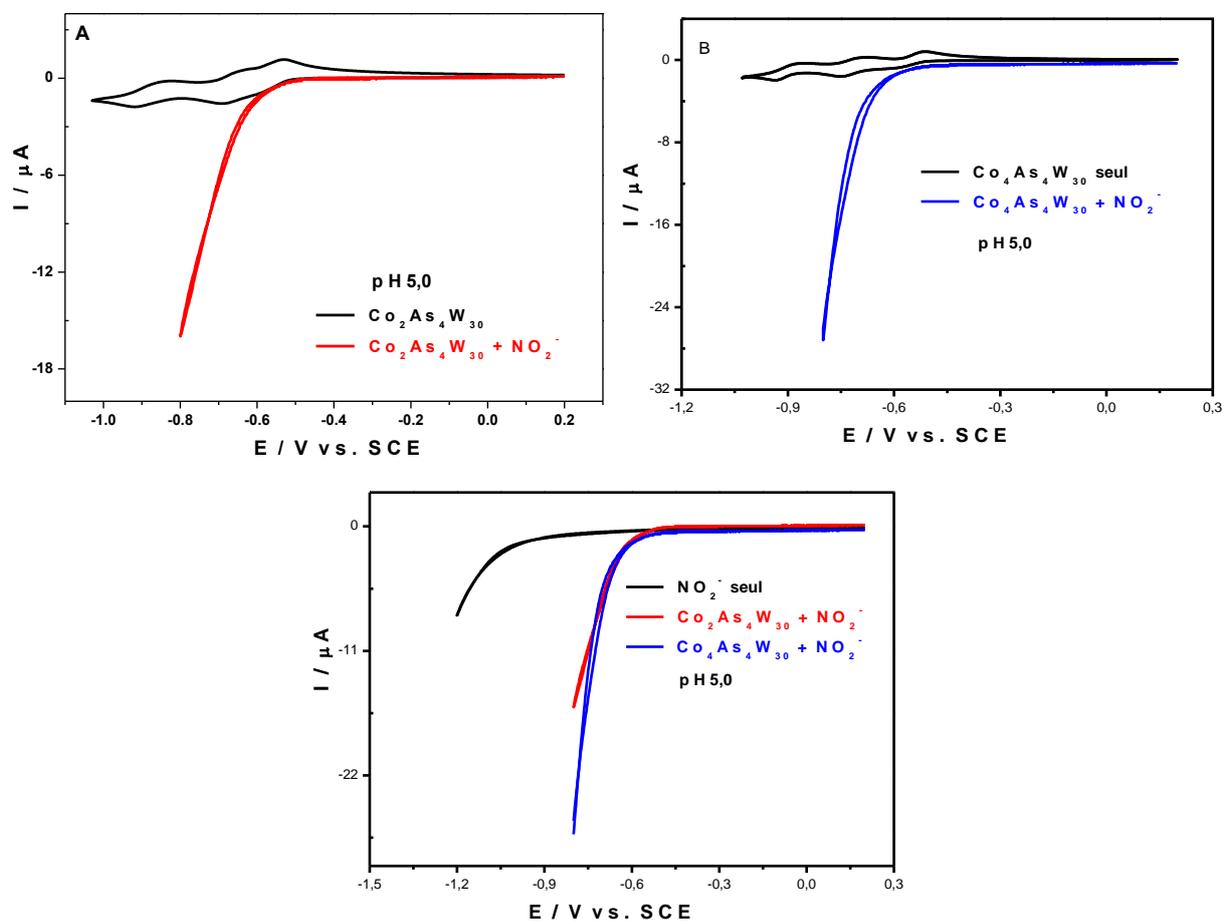


Figure 3. (A) CVs de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ en absence (noir) et en présence de NO_2^- (rouge). (B) CVs de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ en absence (noir) et en présence de NO_2^- (bleu) (C) CVs de NO_2^- seul (noir), $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ en présence de NO_2^- (rouge) et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ en présence de NO_2^- (bleu). Dans $0,4 \text{ M NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration du POM : $0,4 \text{ mM}$. Vitesse de balayage $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail ; carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

Tableau 1. Valeurs de I_{CAT} pour les composés $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ à $E = -0,85 \text{ V vs. ECS}$.

$E = -0,85 \text{ V vs. ECS}$	I_0	I_x	$I_{\text{CAT}} (\%)$
$\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	-1,25	-15,97	1180
$\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$	-1,38	-26,80	1842

II.2. Oxydation électro-catalytique de l'eau.

L'oxydation de l'eau est connue pour être l'étape la plus déterminante et la plus difficile dans le processus de décomposition de l'eau, et c'est pour cette raison que des efforts considérables sont faits dans le développement de catalyseurs efficaces. Généralement les catalyseurs utilisés pour l'oxydation de l'eau sont à base de métaux nobles tels que le platine, mais en raison de leur coût élevé, des recherches sont menées pour remplacer ces métaux nobles par des éléments plus abondants et moins chers. Ces dernières années, il y a eu des progrès considérables dans le développement de nouvelles classes de catalyseurs d'oxydation de l'eau (WOC : Water Oxidation Catalysts) à base de métaux non nobles, et parmi elles on retrouve les POMs. En effet, plusieurs études ont rapporté l'utilisation des POMs contenant des métaux de transitions 3d tels que Ru, Ni, Mn et Co en tant que WOC.¹⁶⁻¹⁹ Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons particulièrement aux POMs contenant des centres Co^{2+} (Co-POM).

La première étude portant sur l'utilisation d'un Co-POM en tant que WOC a été réalisée par Yin et al. qui ont étudié l'activité de $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ ($\text{Co}_4\text{P}_2\text{W}_{18}$). Ils ont rapporté, dans une étude parue en 2010, que $\text{Co}_4\text{P}_2\text{W}_{18}$ est un WOC homogène stable sous les conditions de fonctionnement catalytique: il n'y a ni ion cobalt hydraté, ni d'oxyde ou d'hydroxyde de cobalt qui se forment in situ.²¹ A la suite de cette première étude faite par Yin et al, d'autres groupes de recherche se sont intéressés à la stabilité et l'activité de $\text{Co}_4\text{P}_2\text{W}_{18}$ en solution, en tant que WOC, dans les conditions expérimentales requises pour l'oxydation de l'eau. Dans une première étude d'électrochimie, publiée en 2011, Stracke et Finke ont démontré que l'activité électro-catalytique de $\text{Co}_4\text{P}_2\text{W}_{18}$ en solution (500 μM ; 1,1V) pourrait être due à la formation d'un film d'oxyde de cobalt CoO_x à la surface de l'électrode, formé à partir des centres Co^{2+} libres en solution. Ils ont conclu que $\text{Co}_4\text{P}_2\text{W}_{18}$ ne serait pas le WOC dominant, mais précurseur des espèces CoO_x électro-actives.³ Dans une seconde étude complémentaire à la première, publiée en 2013, Stracke et Finke ont rapporté cette fois-ci que pour de faibles concentrations de $\text{Co}_4\text{P}_2\text{W}_{18}$ en solution (2,5 μM) et pour des potentiels plus élevés ($\geq 1,3\text{V}$ vs. AgCl/Ag), la quantité de CoO_x déposée à l'électrode n'est pas importante pour avoir une activité électro-catalytique significative. Le catalyseur dominant est le POM en solution.⁴ Toujours concernant $\text{Co}_4\text{P}_2\text{W}_{18}$, Bonchio et al. ont suggéré, dans une étude publiée en 2012, que le catalyseur moléculaire est une espèce soluble autre que $\text{Co}_4\text{P}_2\text{W}_{18}$.²²

Ces différentes études réalisées sur $\text{Co}_4\text{P}_2\text{W}_{18}$ ont permis de mettre en évidence le rôle crucial des paramètres expérimentaux (concentration du POM, pH, technique d'analyse, surtension et

la nature de l'électrolyte), sur la stabilité et l'activité des Co-POM en tant que WOC homogène ou précurseur d'autres espèces homogènes ou hétérogènes tout aussi actives.

Cette partie du chapitre portera sur l'étude de la stabilité et des propriétés électro-catalytiques de deux nouveaux complexes Co-POM : $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$. D'après les résultats que nous avons présentés dans le chapitre 2, ces deux POMs ont montré une activité électro-catalytique dans un milieu phosphate 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Nous avons attribué cette activité à l'oxydation de l'eau.

Pour évaluer quantitativement l'efficacité de l'activité électro-catalytique des POMs, nous avons choisi de mesurer la production de dioxygène O_2 effective durant la réaction d'oxydation de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$.

Nous avons également comparé l'activité électro-catalytique des POMs à celle du sel de cobalt CoSO_4 , pour voir si l'insertion des centres Co^{II} dans la matrice de POM améliorerait ou non leur activité électro-catalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'eau.

II.2.1. Etude comparative par voltamétrie cyclique.

La figure 4 présente les CVs de CoSO_4 , $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ en solution dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH7, enregistrés en balayant vers le domaine des potentiels oxydants entre 0,2 et 1,8 V vs. ECS. Le CV de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ montre deux vagues d'oxydation irréversibles, respectivement à +1,24 et +1,5 V vs ECS. Le potentiel de pic anodique de la première vague correspond au potentiel de pic de la vague observée sur le CV du sel de cobalt, et la deuxième vague apparaît au même potentiel que l'unique vague observé sur le CV de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$.

La vague irréversible observée sur le CV de CoSO_4 est attribuée au dépôt d'oxydes de cobalt CoO_x à la surface de l'électrode de travail. La présence de cette même vague irréversible sur le CV de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ suggère la présence de cations Co^{2+} libres en solution qui se déposent à l'électrode sous forme de CoO_x . Deux hypothèses sont à prendre en considération dans ce cas-là : (1) soit $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ libère des ions Co^{2+} dans le milieu d'étude lors de sa dissolution, et ce sont ces ions cobalt(II) libres qui forment les oxydes de cobalt ; (2) soit une certaine quantité de Co^{2+} est relarguée dans la solution lors de l'oxydation du POM.

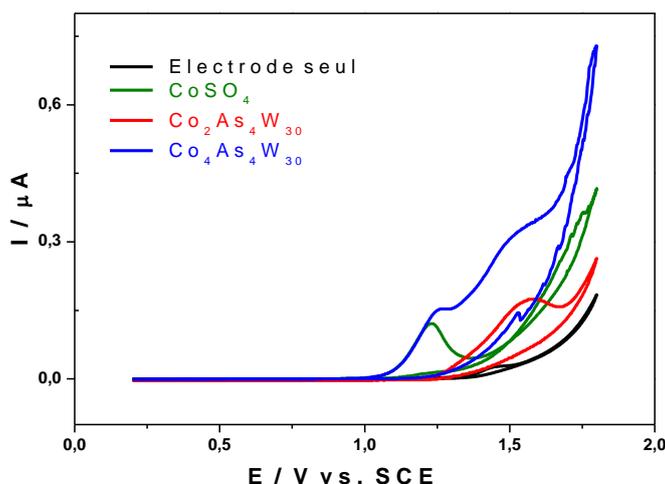


Figure 4. CVs obtenus avec électrolyte seul (noire), CoSO_4 (vert), $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (rouge) et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (bleu), dans $0,2 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{pH}7$. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

II.2.2. Etude quantitative de l'activité électro-catalytique : détection du dioxygène produit.

La réaction d'oxydation de l'eau est caractérisée par un dégagement de dioxygène. De ce fait, pour évaluer quantitativement l'efficacité de l'activité électro-catalytique de nos POMs vis-à-vis de l'oxydation de l'eau, nous avons mesuré la quantité d'oxygène produite pendant les électrolyses de 5 minutes effectuées sur $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, à l'aide d'une sonde fluorescente de détection à faible puissance (**NEOFOX**). Lors de l'expérimentation, la sonde de détection est plongée dans la solution et nous donne la valeur en concentration ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) de l'oxygène dissout. Les électrolyses sont réalisées dans le milieu $0,2 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{pH}7$, le potentiel fixe étant pris entre $1,1$ et $1,5 \text{ V}$ vs. ECS. Pour pouvoir mener une étude comparative, les concentrations des POMs et du sel de cobalt en solution ont été calculées de telle sorte que la quantité de cobalt présent dans la solution soit la même pour les trois situations. Nous avons donc travaillé avec des concentrations de $2\cdot 10^{-4}$, $4\cdot 10^{-4}$ et $8\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivement, pour les composés $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et CoSO_4 .

La figure 5 présente la variation de la concentration en O_2 mesurée à différentes valeurs de potentiel, pour les composés $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et CoSO_4 .

Dans le cas de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$, on n'observe aucune activité électro-catalytique lorsque le potentiel fixé a une valeur inférieure à $+1,2 \text{ V}$: en effet, à $+1,1 \text{ V}$ la variation de concentration de l'oxygène dissout est presque nulle. $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ commence à montrer une activité électro-catalytique qu'à partir de $+1,2 \text{ V}$, où on observe une faible augmentation de la concentration

Chapitre IV- Applications électro-catalytiques des POMs : Oxydation de l'eau et réduction des ions NO_2^- .

d'oxygène. Dans le cas de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, on observe des variations de la concentration en O_2 traduisant d'une activité électro-catalytique dès +1,1V. Ces résultats sont en accord avec les résultats de voltamétrie cyclique (paragraphe II.2.1) qui ont montré que l' E_{ONSET} de l'oxydation de l'eau était situé à des valeurs de potentiel proches de +1,0V pour $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et de +1,2 V pour $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$, ce qui explique qu'on n'ait pas d'activité à +1,1V avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$.

Le tableau 2 résume les variations des concentrations en oxygène dissout obtenu lors de l'électro-catalyse en présence de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, dans le milieu phosphate pH 7. A partir de +1,2 V, $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ montre une meilleure activité électro-catalytique que $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$. Néanmoins, pour les deux POMs, la concentration en oxygène augmente considérablement lorsque la valeur du potentiel fixé est plus positive. En effet, lorsqu'on passe de +1,1 à +1,5 V ou de +1,2 à +1,5 V, respectivement pour $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, la concentration en oxygène dissout mesurée à la fin de l'électrolyse est multipliée par environ 50.

Lorsque nous comparons l'activité des deux POMs à celle de CoSO_4 , nous constatons que, jusqu'à des valeurs de potentiel inférieures ou égales à +1,2V, CoSO_4 présente une meilleure efficacité catalytique que $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$. A partir des valeurs de potentiel supérieures ou égales à + 1.3 V vs. ECS, les deux molécules de POMs présentent une meilleure efficacité catalytique que CoSO_4 .

A ce niveau de l'étude et au vu des résultats observés, nous pouvons conclure que, pour des valeurs de potentiel supérieures ou égales à +1,3 V, $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ est un électro-catalyseur moléculaire homogène efficace et stable dans les conditions requises pour l'oxydation de l'eau. $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ a également montré une bonne activité électro-catalytique pour l'oxydation de l'eau, mais l'étude par voltamétrie cyclique ayant suggéré la formation d'un dépôt à la surface de l'électrode lors de la catalyse, il est nécessaire dans ce cas précis d'identifier quelle espèce est active pour la catalyse. Dans les paragraphes qui vont suivre, nous allons essayer d'identifier si c'est le POM en solution, le dépôt ou une autre espèce issue de la dégradation du POM qui est le WOC actif ou majoritaire.

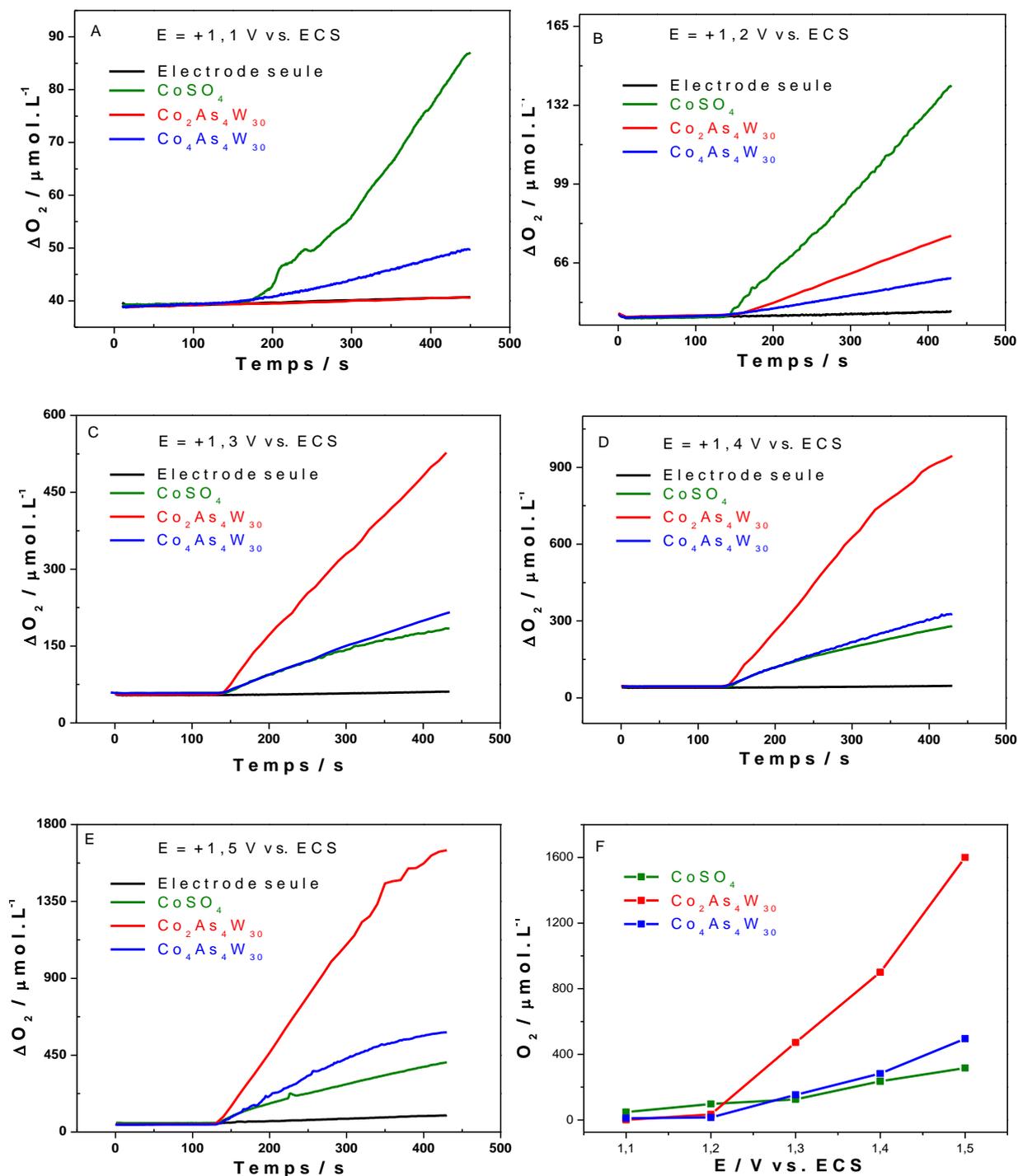


Figure 5. Variations de la concentration en di-oxygène lors de l'électro-catalyse en présence de l'électrode de carbone (noir), CoSO_4 (vert), $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (rouge) et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (bleu), à (A) +1,1 V, (B) +1,2 V, (C) +1,3 V, (D) +1,4 V et (E) +1,5 V. (F) Variations d'oxygène en fonction du potentiel pour, CoSO_4 (vert), $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (rouge) et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (bleu). Dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{pH}7$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

Tableau 2. Concentrations en oxygène dissout obtenues lors de l'électro-catalyse de l'eau, en présence de CoSO_4 , $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$. Dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

E (V vs. ECS)	ΔO_2 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)				
	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
CoSO_4	47,97	96,95	125,58	235,79	317,00
$\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	1,22	33,24	472,15	900,53	1600,34
$\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$	10,05	15,46	153,55	282,79	495,78

II.2.3. Etude de la stabilité de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ en solution par UV-visible.

Pour vérifier l'hypothèse (1) qui suggère que $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ libère des ions Co^{2+} dans le milieu d'étude lors de sa dissolution, et ce sont ces ions cobalt(II) libres qui forment les oxydes de cobalt, et l'hypothèse (2) qui suggère qu'une certaine quantité de Co^{2+} est relarguée dans la solution lors de l'oxydation du POM (voir paragraphe II.2.1), nous avons étudié la stabilité de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ en solution par UV-visible.

Dans un premier temps, nous avons effectué une étude comparative par spectroscopie UV-visible de l'évolution des spectres UV-visible du sel de cobalt (qui est formé d'ions Co^{2+} libres en solution) et de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, en présence de différents équivalents molaire du 2,2-bi-pyridine (bpy). En effet, en présence de bi-pyridine les cations Co^{2+} libres en solution forment des complexes bpy-Co(II), qui absorbent fortement dans l'UV et faiblement dans le visible. La figure 6A présente l'évolution de l'absorbance mesurée à 440 nm en fonction de la quantité de bi-pyridine présente dans la solution.

Dans le cas de CoSO_4 , comme attendu, la valeur de l'absorbance augmente en fonction de la quantité de bi-pyridine ajoutée, confirmant la formation des complexes bpy-Co(II). A partir de 5 équivalents de 2,2-bpy ajoutés, l'absorbance ne varie presque plus, ce qui signifie que tous les centres Co^{2+} ont été complexés par la bi-pyridine. Par contre, dans le cas du composé $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, on n'observe aucune variation de l'absorbance en présence de bi-pyridine. Cela signifie qu'il n'y a pas d'ions Co^{2+} libres en solution ayant réagi avec la 2,2-bi-pyridine, ce qui nous permet d'éliminer la première hypothèse.

Dans un second temps, nous avons comparé les spectres UV-visible du composé $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ enregistrés avant et après son oxydation (figure 4B). Avant l'oxydation du POM, on observe une bande d'absorption de faible intensité à 560 nm dont l'absorbance ne varie pas lorsque l'on rajoute de la bpy dans la solution. Après 15 min d'oxydation du POM à $E = +1,2$ V, on observe

une augmentation de l'absorbance. De plus, lorsque l'on rajoute de la bpy dans la solution oxydée, on observe une autre variation de l'absorbance, suggérant que des centres Co^{2+} ont été complexés par la bpy. Cette variation de l'absorbance suggère que les centres Co^{2+} sont relargués dans la solution lors de l'oxydation du POM, ce qui nous permet de valider la seconde hypothèse.

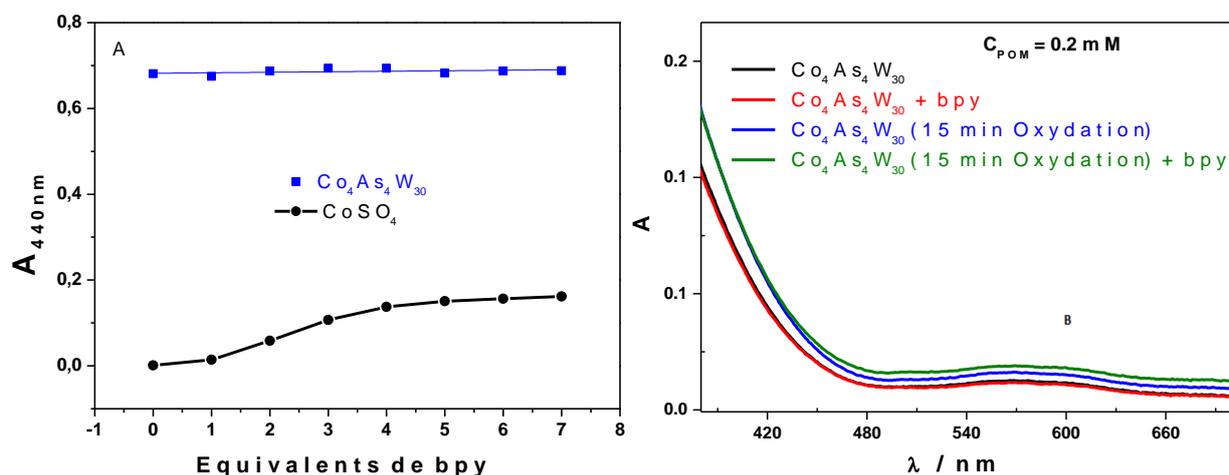


Figure 6. (A) Variation du coefficient d'absorption molaire de CoSO_4 (noir) et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (bleu), en fonction de la quantité de 2,2-bpy présente dans le milieu. (B) Spectres UV-visible de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ avant et après oxydation à +1,2 V, en présence et en absence de bpy.

II.2.4. Voltamétrie cyclique couplée à la microbalance à cristal de quartz.

La microbalance à cristal de quartz est une technique permettant de mesurer des variations de masse allant du nanogramme à quelques microgrammes. Le principe de la mesure est basé sur la variation de la fréquence de vibration d'un cristal de quartz, provoquée par les variations de masse à sa surface. La baisse de la fréquence de vibration indique une augmentation de cette masse et réciproquement, une élévation de la fréquence indique diminution de masse. Si ce cristal est solidaire avec notre électrode de travail, les variations de sa fréquence vont être directement reliées à l'adsorption ou à la désorption de matière à sa surface. Autrement dit, la formation d'un dépôt à la surface de cette électrode de travail va s'accompagner de la baisse de la fréquence de vibration du cristal, et la ré-dissolution de ce dépôt s'accompagnera d'une augmentation de sa fréquence de vibration. En enregistrant les variations de la fréquence de vibration d'un cristal de quartz solidaire avec l'électrode de travail en fonction du potentiel qui lui est appliqué, il est possible de déterminer les potentiels de début et de fin de déposition et les mêmes grandeurs pour le début et la fin de la ré-dissolution des espèces adsorbées à la surface de l'électrode.

Chapitre IV- Applications électro-catalytiques des POMs : Oxydation de l'eau et réduction des ions NO_2^- .

Nous avons couplé la microbalance à cristal de quartz à la voltamétrie cyclique pour confirmer la formation d'un film d'oxyde métallique à la surface de l'électrode. Les figures 7 A et B présentent respectivement les CVs et les variations de fréquence observées lors de l'enregistrement des CVs de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$.

Sur le CV de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ à pH 7, on peut observer l'apparition d'une grande vague irréversible à partir de +1.1V vs ECS que nous avons attribué à la réaction d'oxydation électro-catalytique de l'eau par ce POM à la surface de notre électrode de travail. Parallèlement, sur le graphe qui représente la variation de fréquence de l'électrode de quartz en fonction du potentiel qui lui est appliqué, on observe une chute importante de sa fréquence de vibration à partir des mêmes valeurs de potentiel. Cette observation indique que la formation d'un dépôt d'oxydes de cobalt et l'électro-oxydation de l'eau sont simultanées dans le cas du POM $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$. Il s'agit maintenant de savoir le rôle joué par ce dépôt dans la catalyse de cette réaction d'oxydation de l'eau. Lorsqu'on enregistre plusieurs CVs successivement (Figure 8), l'intensité du courant d'oxydation diminue de plus de moitié entre le 1^{er} et de 2^{ème} cycle, puis plus lentement entre les cycles suivants, avant de se stabiliser au bout du 5^{ème} cycle. Les variations de la fréquence de vibration, quant à elles, indiquent la formation d'un film stable à la surface de l'électrode. En effet, après le 1^{er} cycle, la fréquence de vibration du cristal de quartz solidaire avec l'électrode de travail ne remonte plus à sa valeur initiale, le dépôt n'étant pas totalement enlevé et la surface de l'électrode n'étant pas non plus totalement régénérée. La présence de ce dépôt est, sans aucun doute, à l'origine de la diminution de l'intensité du courant catalytique. Les oxydes de cobalt qui se déposent à la surface de l'électrode de travail ne semblent pas être les catalyseurs de la réaction d'électro-oxydation de l'eau, bien au contraire, ils semblent l'inhiber. Ceci confirme l'importance de la présence de la molécule de POM en solution.

Aucun dépôt n'est observé avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ pour les mêmes valeurs de potentiel. Il faut monter à des valeurs de potentiels plus oxydants (balayage étendu jusqu'à 2,0 V vs. ECS) pour observer une baisse de la fréquence de vibration du quartz et l'apparition d'un courant catalytique. Il est important de rappeler que, même dans le cas d'une électrode de carbone vitreux conventionnelle, la réaction d'oxydation de l'eau commence à des valeurs de potentiels plus élevées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ qu'avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$. La formation du dépôt d'oxydes de cobalt semble importante dans l'amorçage de cette catalyse.

Nous avons calculé les quantités de masse déposées à la surface de l'électrode de travail à partir de la formule de G. SAUERBREY ²³:

$$\Delta m = -\frac{\Delta F}{2 F_0^2} A \sqrt{(\rho \mu)}$$

avec :

ρ_{cristal} = densité du quartz = 2,648 cm⁻³ ;

μ = module de cisaillement du quartz = 2,947 * 10¹¹ g. cm⁻¹. S⁻¹ ;

A = surface active de l'électrode de quartz = 0,19625 cm².

Par défaut, nous avons considéré la surface active de l'électrode comme étant l'aire géométrique de l'électrode, le diamètre de l'électrode étant de 5 mm.

F₀ = fréquence initiale (9121994 Hz)

Le tableau 3 résume les différentes variations de masse observées à l'électrode entre 0,2 et 1,24 V vs ECS, lors de l'enregistrement des CVs des composés Co₄As₄W₃₀, CoSO₄ et Co₂As₄W₃₀. La masse initiale de POM dissoute dans la solution est la même pour les deux complexes (m₀ = 0,01835 g, C_{POM} = 0,2 mM).

La variation de masse obtenue pour le composé Co₄As₄W₃₀ représente un faible pourcentage de la masse initiale du POM dissout. Cette quantité est négligeable pour tenir compte de l'influence du film d'oxyde métallique déposé à l'électrode sur l'électro-catalyse de la réaction d'oxydation de l'eau.

Pour Co₂As₄W₃₀, la variation de masse est 100 fois plus faible que celle observé avec Co₄As₄W₃₀. Ces résultats confirment la formation d'un dépôt à la surface de l'électrode de travail, mais au vu de la proportion de POM qui reste en solution, sa participation à la réaction d'électro-catalyse est négligeable et nous sommes bien en présence d'une catalyse homogène.

Tableau 3. Variations de masse observées dans l'intervalle de potentiel compris entre 0,2 et 1,24 V vs. ECS lors de l'enregistrement des CVs de Co₂As₄W₃₀ et de Co₄As₄W₃₀, dans 0,2 M Na₂HPO₄ + H₃PO₄ / pH 7.

	$-\Delta F$ (Hz)	$-\Delta F$ (Hz)	Δm (ng)	% de masse déposé
	E = 0,2 V	E = 1,24 V		
Co ₄ As ₄ W ₃₀	53,8	253,6	416,3	0,002
Co ₂ As ₄ W ₃₀	83	86	3,12	0,00002

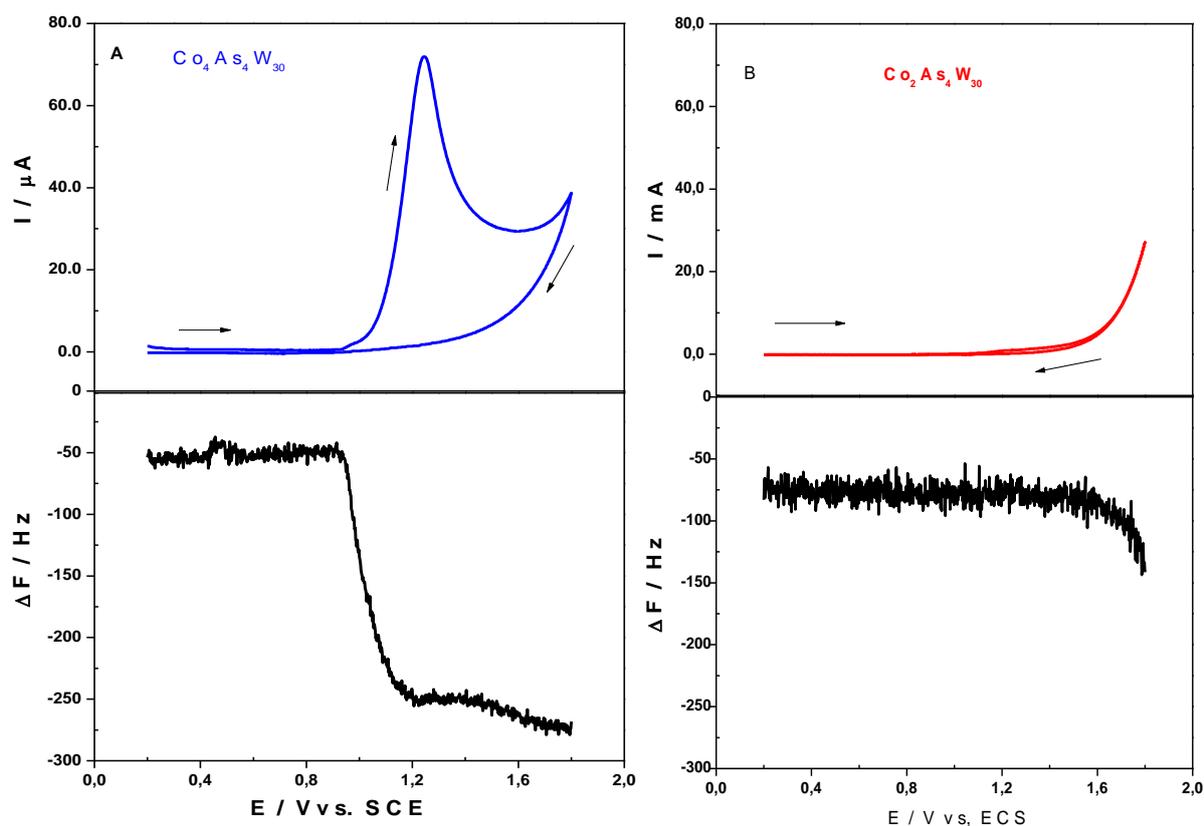


Figure 7. (A) CV (bleu) et variation de la fréquence de résonance de l'électrode (noir) en présence de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et (B) CV (rouge) et variation de la fréquence de résonance de l'électrode (noir) en présence de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{pH } 7$. Vitesse de balayage : $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Concentration du POM : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone sur cristal de quartz. Electrode de référence : ECS.

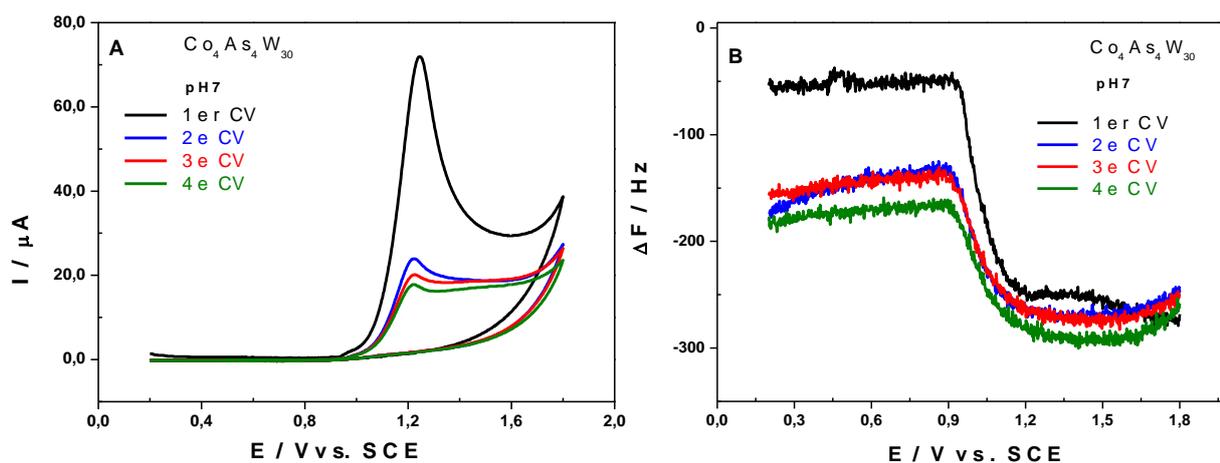


Figure 8 . (A) Evolution des CVs de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$. (B) Evolution de la fréquence de résonance du cristal de quartz solidaire avec l'électrode de travail en présence de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$. Electrolyte, dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{pH } 7$. Vitesse de balayage : $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Concentration du POM : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone sur cristal de quartz. Electrode de référence : ECS.

II.2.5. Analyse du dépôt par SPX.

Grâce à la microbalance à cristal de quartz, nous avons confirmé la formation d'un dépôt à la surface de l'électrode lors de l'oxydation électro-catalytique de l'eau en présence de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ dans le milieu phosphate / pH7. Pour identifier la composition et la nature du dépôt, nous avons effectué des analyses en SPX.

Les dépôts que nous avons analysés en SPX ont été préparés par électrolyse en utilisant une plaque de carbone vitreux comme électrode de travail. Le potentiel est fixé à +1,3 V, valeur supérieure au potentiel du début de formation du dépôt.

Le spectre SPX de basse résolution de l'échantillon analysé (Figure 9) a montré la présence des signaux des éléments O, Co, W et As que nous retrouvons dans la composition du POM initial utilisé pour préparer le dépôt. Il y a également la présence d'un signal de C qui ne provient pas de l'échantillon mais de l'électrode en carbone vitreux utilisée pour effectuer la mesure. Ce dernier ne sera donc pas pris en compte.

Les composantes des éléments O 1s, W 4f, Co 2p et As 3p présents dans l'échantillon, et le pourcentage atomique de chacun de ses éléments, sont résumés dans le tableau 5. Le spectre de déconvolution de O 1s montre trois pics à 530,4 ; 532,4 ; 533,5 eV attribués aux liaisons W-O, métal-OH et H_2O , formées par l'atome d'oxygène. Le spectre de W 4f présente deux pics à 37,5 et 35,2 eV, attribués aux énergies de liaison du tungstène $\text{W}_{7/2}$ et $\text{W}_{5/2}$, ces énergies étant en accord avec la présence des centres W^{6+} . Le spectre de As 3d apparait dans le domaine spectral de W 5d, l'identification des pics n'est donc pas évidente. Le spectre de Co 2p montre quatre énergies de liaisons en accord avec la présence des centres Co^{2+} et Co^{3+} , le rapport $\text{Co}^{2+} / \text{Co}^{3+}$ suggérant la présence de cobalt oxydé Co^{3+} en plus grande quantité.

Les rapports atomiques entre les éléments présents sur le dépôt et ceux des éléments contenus dans le POM parent sont résumés dans le tableau 4. Le rapport As/W du dépôt est le même que celui du POM parent, mais les rapports Co/W et Co/As ne sont pas les mêmes sur le dépôt et sur le POM parent. Ces résultats suggèrent que, lors de l'oxydation catalytique, il y a non seulement des oxydes de cobalt qui se déposent à l'électrode, mais aussi des résidus du POM parent ou d'autres oxydes de métaux issus également du POM.

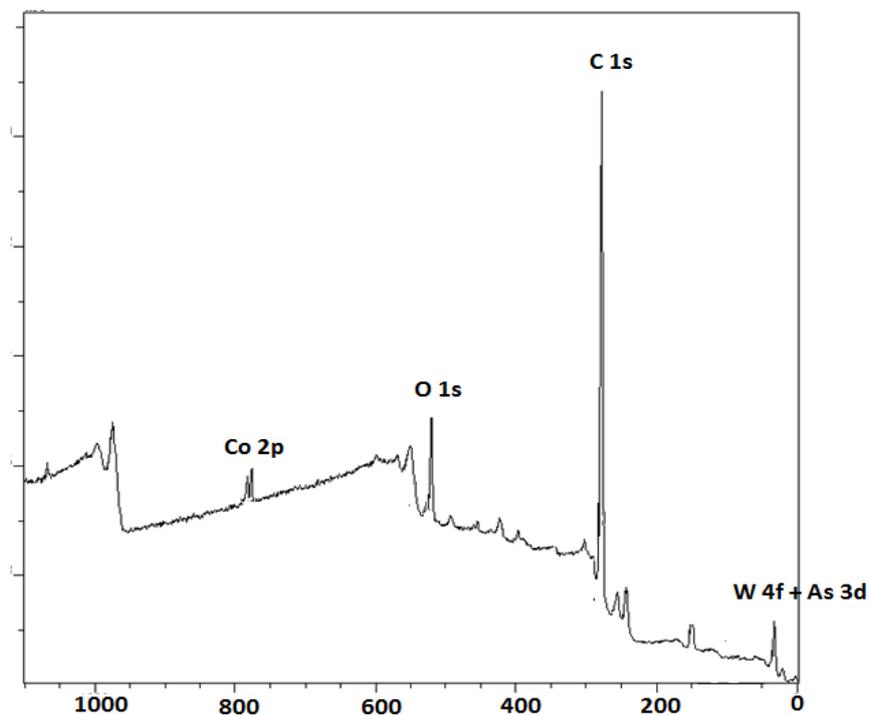


Figure 9. Spectre SPX basse résolution du dépôt obtenu à partir de l'électrolyse à 1,3 V vs. ECS de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$.

Tableau 4. Rapports atomiques des éléments présents sur le dépôt et sur le POM parent $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$.

Echantillons	Rapports atomiques		
	As / W	Co / W	Co / As
Dépôt	0,125	0,521	8
POM-parent	0,13	0,13	1

Tableau 5. Résumé de la composition et les énergies de liaison des éléments présents sur le dépôt analysé.

	Liaisons	Energies de liaisons	% At.	
			Avec l'oxygène	Sans l'oxygène
O 1s	W-O	530,5		
	Métal-OH	531,7	61,8	-
	H ₂ O	533,2		
Co 2p ^a	Co ²⁺ 2p 3/2	781,2		
	Co ³⁺ 2p 3/2	779,4	12,1	31,7
	Co ²⁺ 2p 1/2	796,6	(Co ³⁺ /Co ²⁺) = 2,1	
W 4f ^b	Co ³⁺ 2p 1/2	794,5		
	W ⁶⁺ 4f 7/2	37,5	23,2	60,7
As 3d	W ⁶⁺ 4f 5/2	35,2		
		45,0	2,9	7,6

II.2.6. Etude de l'activité électro-catalytique des différentes espèces actives formées lors de l'oxydation de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$.

Nous avons comparé l'activité électro-catalytique du dépôt formé lors de l'oxydation de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ en milieu phosphate pH 7 avec l'activité électro-catalytique des espèces restées en solution. Le dépôt analysé ici est préparé par électrodéposition en effectuant une électrolyse de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ à +1,3 V, la durée de l'électrolyse étant fixée à 30 minutes.

La figure 10 ci-dessous présente les courbes de variation de la concentration d'oxygène obtenues lors de l'électrolyse de l'eau à +1,5V, en présence du dépôt précédemment formé et du POM en solution. Les différentes concentrations en oxygène dissout obtenues lors de l'électro-catalyse de l'eau sont résumées dans le tableau 6.

On observe une très faible activité électro-catalytique pour le dépôt formé à partir de l'oxydation de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, la concentration en O_2 obtenue avec ce dernier étant négligeable en comparaison avec la concentration obtenue avec le POM en solution. Cela prouve que le dépôt n'est pas le catalyseur actif mais cela n'exclut pas qu'il puisse jouer un rôle prépondérant dans cette réaction. En effet, les ions métalliques libérés lors de l'oxydation de la molécule de POM vont former des oxydes qui s'adsorbent à la surface de l'électrode de l'électrode de travail et jouer un rôle dans cette réaction. C'est pour cette raison que nous avons testé l'activité électro-

catalytique de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ en présence d'un excès de bpy. La bpy est connue pour ses propriétés de ligand très chélatant vis-à-vis des cations Co^{2+} libres en solution, formant des complexes Co-bpy qui sont inactifs pour l'oxydation de l'eau.^{21,24}

En présence de bpy, on observe une baisse de l'activité électro-catalytique qui se traduit par la diminution de la concentration en O_2 dans le milieu d'étude. Cela veut dire que le catalyseur moléculaire homogène actif en solution n'est pas seulement le POM initial. Il y aurait un effet combiné des activités électro-catalytiques du catalyseur en solution (POM) et du catalyseur déposé à l'électrode (oxydes de cobalt et/ou POM).

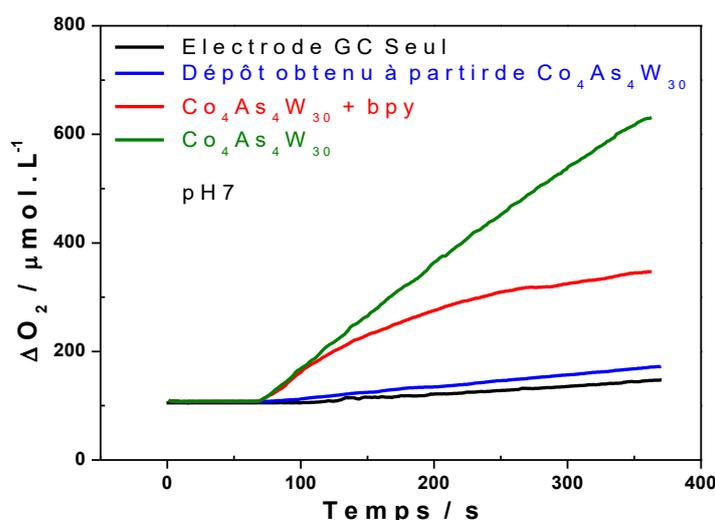
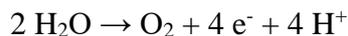


Figure 10. Courbes de variation de la concentration en O_2 lors de l'électrolyse de l'eau en présence de l'électrode GC (noir), du dépôt formé à partir de l'oxydation de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (bleu), de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ en présence de bpy (rouge), et de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (vert). Dans $0,2 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{pH } 7$. Vitesse de balayage : 2 mV.s^{-1} . Concentration du POM en solution : $0,2 \text{ mM}$. Electrode de travail : cristal de quartz. Electrode de référence : ECS.

Tableau 6. Concentrations en oxygène dissout obtenues lors de l'électro-catalyse de l'eau en présence du dépôt formé à partir de l'oxydation de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ en présence de bpy et de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$. Dans $0,2 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{pH } 7$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

	$\Delta \text{O}_2 (\mu\text{mol.L}^{-1})$
E (V vs. ECS)	1,5
Dépôt / $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$	64,42
$\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ / bpy	239,07
$\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$	495,78

Calcul du rendement faradique (η_F) pour la réaction d'oxydation de l'eau, du dépôt formé.



Nous avons calculé le rendement faradique de la réaction d'oxydation de l'eau à partir de la formule ci-dessous :

$$\eta_F = n_{\text{réel}}(\text{O}_2) / n_{\text{théorique}}(\text{O}_2)$$

$n_{\text{réel}}$ correspond à la quantité d'oxygène obtenue à partir de la concentration en oxygène mesurée par la sonde à O_2 . Le volume de la solution utilisé lors de l'électro-catalyse est de 0,005L.

$n_{\text{théorique}}$ correspond à la quantité d'oxygène calculée à partir de la loi de Faraday.

$$n_{\text{théorique}} = Q / n_e F$$

avec, Q = charge électrique totale passée pendant l'électrolyse de l'eau = 1,1841 C

n_e = nombre d'électrons échangés = 4 pour l'oxydation de l'eau,

F = constante de Faraday = 96500 C.mol⁻¹.

Le rendement faradique η_F que nous avons obtenu avec le dépôt issu de l'oxydation de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ est de 0,105. Cette valeur de η_F , qui est inférieure à 1, prouve que le courant qui est passé à l'électrode pendant l'analyse ne sert pas uniquement à produire la réaction d'oxydation de l'eau. Seulement 10% du courant passé à l'électrode auraient servi dans l'électro-catalyse de l'eau. Ces résultats confirment que le dépôt qui se forme à l'électrode a une faible influence sur l'électro-catalyse de l'oxydation de l'eau.

III. Electro-catalyse en phase hétérogène.

Cette partie du chapitre portera sur l'étude de l'activité électro-catalytique des nano-composites hybrides POM@Graphène-PEI et POM@SWCNT-PEI (POM = $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ ou $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$) et des catalyseurs moléculaires $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$. Dans cette étude, le catalyseur qui est déposé à la surface de l'électrode de travail ne se trouve pas dans la même phase que le substrat à catalyser, qui est en solution. Les électrodes modifiées sont préparées comme décrit dans le chapitre 3. Nous travaillerons avec un excès d'ions NO_2^- en solution, $\gamma(\text{NO}_2^-) = 2500$.

III.1. Réduction électro-catalytique de l'ion nitrite NO_2^- .

III.1.1. Etude de l'activité électro-catalytique des électrodes modifiées avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ et $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$.

La figure 11 présente les CVs des composés $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ adsorbés à l'électrode, en présence d'ion nitrite en solution. Pour $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$, l'électro-réduction de l'ion nitrite est effective dès la première vague de réduction des centres W^{VI} , alors que pour $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ il faut aller jusqu'à la deuxième vague pour la voir. Dans le cas le moins efficace, l' E_{ONSET} de la réaction de réduction de l'ion nitrite est de $-0,75 \text{ V vs. ECS}$. Ceci représente un gain de potentiel de près de 250 mV en comparaison avec la valeur de potentiel obtenue avec l'électrode de carbone vitreux nue utilisée dans les mêmes conditions (Figure 12). Le gain de potentiel est cependant moins important que celui obtenu avec les mêmes composés en solution.

Les différentes valeurs de I_{CAT} , obtenues en se plaçant à la même valeur de potentiel, $E = -0,80 \text{ V vs. ECS}$, sont résumées dans le tableau 7. Lorsqu'on passe de 2 à 4 centres Co^{2+} dans la structure du POM, le courant catalytique normalisé est divisé par 4. Contrairement à ce que nous avons observé en catalyse homogène, en catalyse hétérogène l'ajout de centres Co^{2+} à la structure du POM n'améliore pas son activité électro-catalytique vis-à-vis de la réduction de l'ion nitrite. Les électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ présentent une meilleure activité que les électrodes modifiées avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$.

Tableau 7. Valeurs d' I_{CAT} pour les électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$, $E = 0,80 \text{ V vs. ECS}$. Dans $0,4 \text{ M NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Vitesse de balayage 2 mV.s^{-1} . Electrode de travail ; carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

$E = 0,80 \text{ V vs. ECS}$	I_0	I_x	$I_{\text{CAT}} (\%)$
$\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$	-0,17	-1,60	841,18
$\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$	-0,23	-0,80	247,83

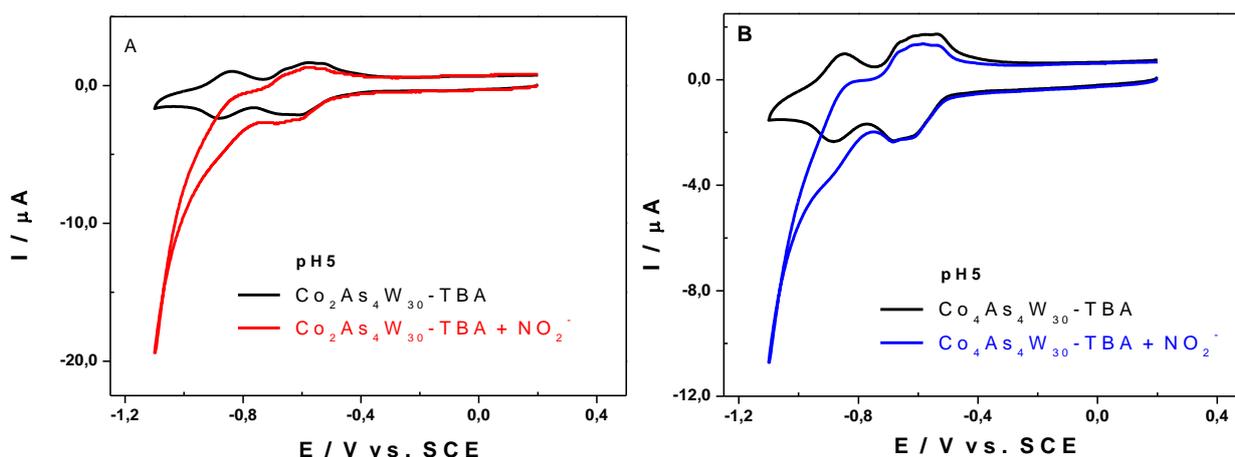


Figure 11. (A) CVs de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ en absence (noir) et en présence de NO_2^- (rouge). (B) CVs de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ en absence (noir) et en présence de NO_2^- (bleu). Dans $0,4 \text{ M NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Vitesse de balayage $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail ; carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

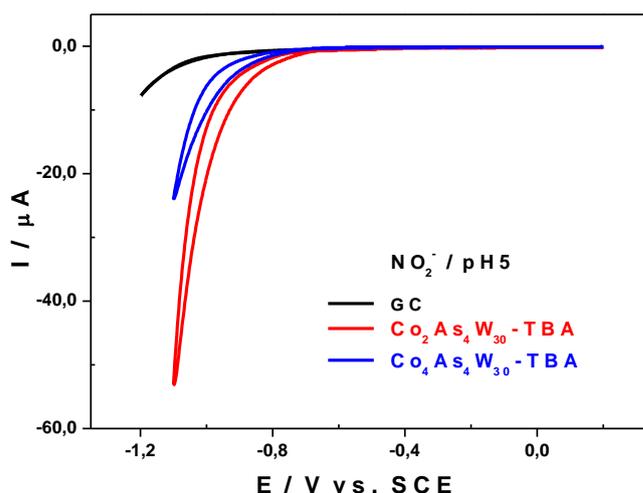


Figure 12. CVs de NO_2^- seul (noir), $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ en présence de NO_2^- (rouge) et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ en présence de NO_2^- (bleu). Dans $0,4 \text{ M NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Vitesse de balayage $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail ; carbone vitreux. Electrode de référence : ECS

III.1.2. Etude de l'activité électro-catalytique des électrodes modifiées avec GF-PEI et SWCNT-PEI.

La figure 13 présente les CVs de la réduction de l'ion NO_2^- sur une électrode de carbone vitreux nue (GC) et sur une électrode modifiée avec GF-PEI ou SWCNT-PEI. L'électro-réduction de l'ion nitrite est effective à des valeurs de potentiel moins négatives lorsque l'électrode est

modifiée avec du GF-PEI ou du SWCNT-PEI. En effet, en comparaison avec les résultats obtenus sur l'électrode GC non modifié, les valeurs de l' E_{ONSET} obtenues sur les électrodes modifiées avec GF-PEI et SWCNT-PEI (respectivement -0,80 V et -0,60 V) représentent des gains de potentiel de près de 400 et 250 mV, respectivement. Comme on s'y attendait, du fait de leur plus grande surface active, les nanotubes de carbone déposés seuls sur l'électrode de GC présentent une meilleure activité catalytique que le graphène.

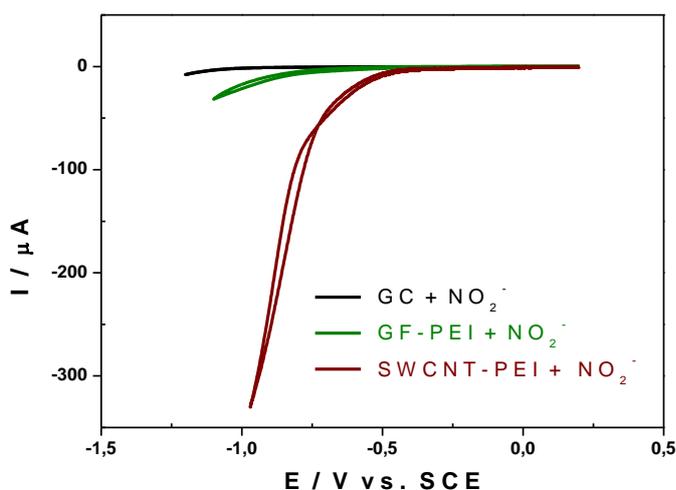


Figure 13. CVs de la réduction de l'ion NO_2^- sur l'électrode GC seul (noir), sur l'électrode modifiée avec GF-PEI (vert) et sur l'électrode modifiée avec SWCNT-PEI (marron). Dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Vitesse de balayage $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Electrode de travail ; carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

III.1.3. Etude de l'activité électro-catalytique des électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ -GF-PEI et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ -GF-PEI.

La figure 14 présente les CVs des électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI, en absence et en présence d'un excès d'ion nitrite en solution. Pour les deux électrodes modifiées, la réduction du nitrite est effective dès la première vague de réduction du tungstène. L' E_{ONSET} de la réaction de réduction du nitrite a une valeur proche de -0,5 V pour les électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI ou $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI. En comparaison avec la valeur obtenue sur l'électrode modifiée avec GF-PEI, cette valeur représente un gain de potentiel de près de 300 mV vs. ECS (Figure 15). De même, en comparant cette valeur avec les valeurs obtenues sur les électrodes modifiées avec les POMs correspondants (voir paragraphe III.1.1), elle représente un gain de plus de 250 mV vs. ECS.

Le tableau 8 résume les valeurs du courant I_{CAT} obtenues en se plaçant à la même valeur de potentiel, $E = -0.80 \text{ V vs. ECS}$. Lorsqu'on passe de 2 à 4 centres Co^{2+} dans la structure du POM immobilisé sur le graphène, le courant catalytique normalisé est multiplié par 2. Par rapport aux valeurs obtenues avec les électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ et $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$, la valeur de I_{CAT} est multipliée par 4,3 et par 29,6, respectivement, pour les électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$ et avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$.

Au vu de ces résultats, nous pouvons affirmer que l'immobilisation des POMs sur le graphène améliore leur activité électro-catalytique vis-à-vis de la réduction de l'ion NO_2^- .

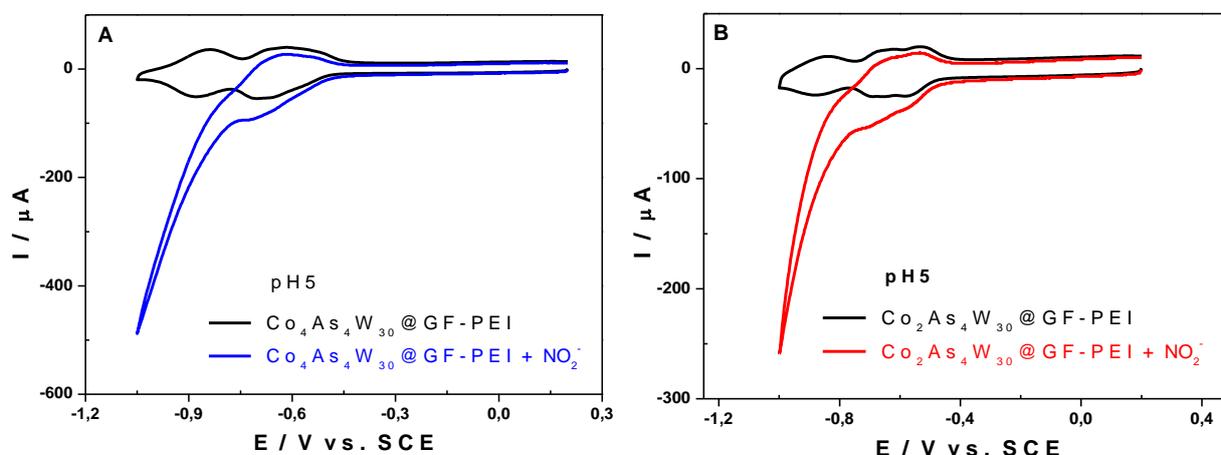


Figure 14. (A) CVs obtenus avec une électrode modifiée avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$ en absence (noir) et en présence de l'ion NO_2^- (bleu) ; (B) CVs obtenus avec une électrode modifiée avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$ en absence (noir) et en présence de l'ion NO_2^- (rouge). Dans $0,4 \text{ M NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Vitesse de balayage $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail ; carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

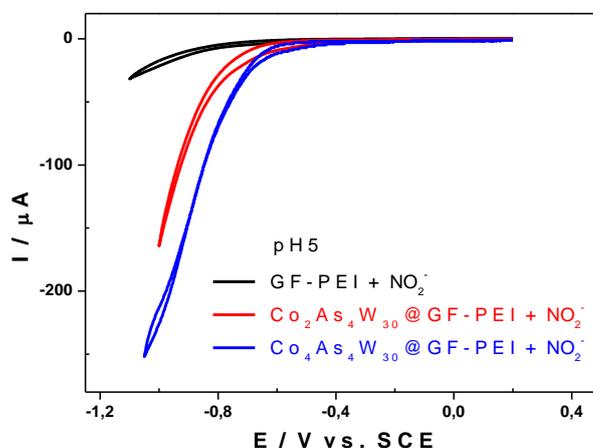


Figure 15. CVs obtenus en présence d'ion NO_2^- avec une électrode modifiée avec GF-PEI (noir), avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$ (rouge) et avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$ (bleu). Dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Vitesse de balayage $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail ; carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

Tableau 8. Valeurs d' I_{CAT} pour les électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$, $E = 0,80 \text{ V vs. ECS}$. Dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Vitesse de balayage $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

$E = 0,80 \text{ V vs. ECS}$	I_0	I_x	$I_{\text{CAT}} (\%)$
$\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$	-1,02	-37,5	3576
$\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$	-0,94	-70	7347

III.1.4. Etude de l'activité électro-catalytique d'électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-SWCNT-PEI}$ et avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-SWCNT-PEI}$.

La figure 16 présente les CVs des électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$, en absence et en présence d'un excès d'ion nitrite en solution. Pour les deux électrodes modifiées, la réduction du nitrite est effective dès la première vague de réduction du tungstène. L' E_{ONSET} de la réaction de réduction du nitrite a une valeur proche de 0,3 V pour les électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$ ou $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$. En comparaison avec la valeur obtenue sur l'électrode modifiée avec SWCNT-PEI, cette valeur représente un gain de potentiel approximatif de 300 mV vs. ECS (Figure 17). De même, en comparant cette valeur avec les valeurs obtenues à partir des CVs des électrodes modifiées avec les POMs correspondants, elle représente un gain de plus de 350 mV vs. ECS.

Le tableau 9 résume les valeurs du courant I_{CAT} obtenues en se plaçant toujours à la même valeur de potentiel, $E = -0.80 \text{ V vs. ECS}$. Lorsqu'on passe de 2 à 4 centres Co^{2+} dans la structure du POM immobilisé sur les nanotubes de carbone, la valeur de I_{CAT} diminue légèrement. Cependant, l'écart est moins important que celui observé entre les électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$. De plus, le courant catalytique est 3 fois plus grand avec l'électrode modifié par $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$, et 9 fois plus grand avec l'électrode modifié par $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$, en comparaison avec les valeurs obtenues en utilisant les électrodes modifiées avec les POMs analogues respectifs.

Pour résumer, nous avons montré que l'immobilisation des POMs sur les nanotubes de carbone mono paroi améliore leur activité électro-catalytique vis-à-vis de la réduction de l'ion NO_2^- . Lorsqu'on compare l'efficacité catalytique obtenue en utilisant les électrodes modifiées avec

les hybrides POM@SWCNT-PEI à celle obtenue en utilisant les électrodes modifiées avec POM@GF-PEI, le constat est que $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI montrent respectivement une meilleure activité électro-catalytique que $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI. Ces résultats sont en accord avec les études par SPX décrites dans le chapitre 3, qui ont montré que la quantité de POM immobilisée était plus importante sur le GF-PEI que sur SWCNT-PEI.

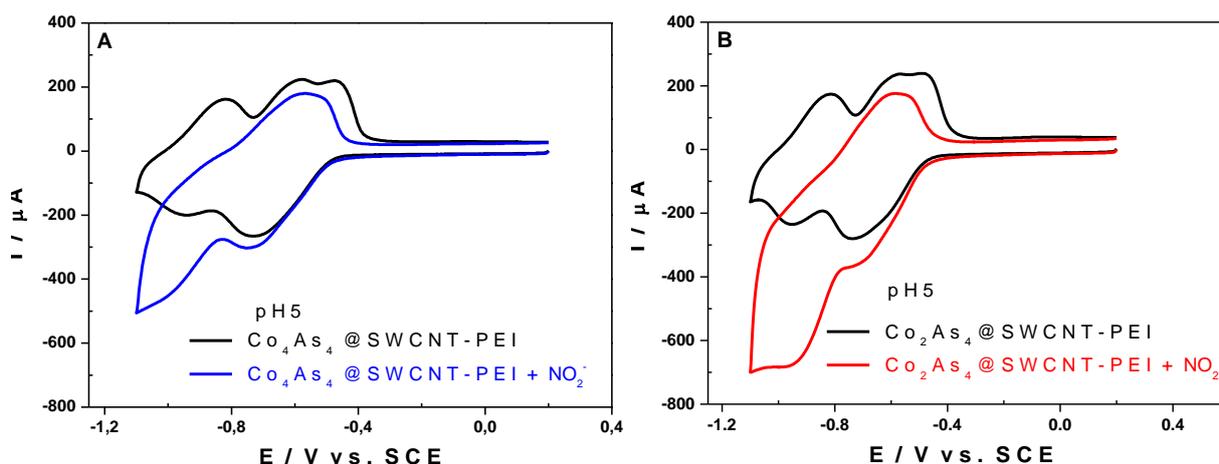


Figure 16. (A) CVs obtenus en absence (noir) et en présence de l'ion NO_2^- (bleu) avec l'électrode modifiée avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI et (B) CVs obtenus en absence (noir) et en présence de l'ion NO_2^- (rouge) avec l'électrode modifiée avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI. Dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Vitesse de balayage $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail ; carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

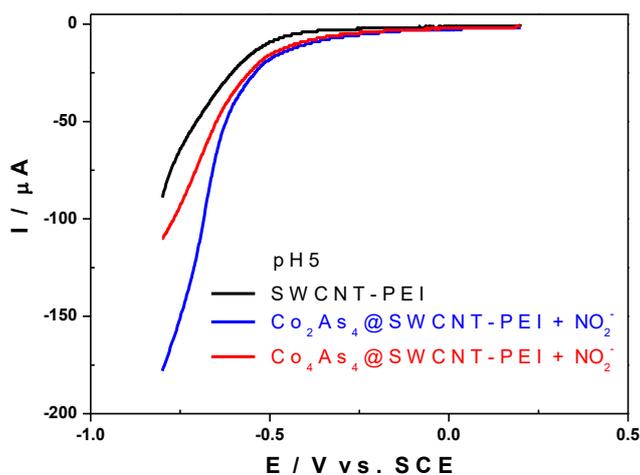


Figure 17. Voltamétrie linéaire en présence de l'ion NO_2^- avec une électrode modifiée avec SWCNT-PEI (noir), avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI (rouge) et avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI (bleu). Dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5.

Vitesse de balayage $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail ; carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

Tableau 9. Valeurs de I_{CAT} pour les électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$ et avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$, $E = 0,80 \text{ V vs. ECS}$. Dans $0,4 \text{ M NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Vitesse de balayage $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

$E = 0,80 \text{ V vs. ECS}$	I_0	I_x	$I_{\text{CAT}} (\%)$
$\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$	-6,9	-178	2498
$\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$	-4,8	-110	2192

III.2. Oxydation électro-catalytique de l'eau.

Dans cette partie nous étudierons l'efficacité catalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'eau avec des électrodes modifiées avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ ou $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$. Nous allons par la suite comparer l'activité catalytique de ces POMs à celle des hybrides POM@GF-PEI et POM-SWCNT-PEI également adsorbés à la surface de l'électrode de travail. Les conditions expérimentales et les méthodes utilisées sont les mêmes que celles décrites pour la catalyse homogène, à la seule différence que dans ce cas précis le catalyseur est adsorbé à la surface de l'électrode de travail avant le début de l'analyse.

III.2.1. Etude de l'activité électro-catalytique des électrodes modifiées avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ et avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$.

Les figures 18-A et 19-A ci-dessous présentent les variations de la concentration en O_2 obtenues à différentes valeurs de potentiel, en présence d'une électrode modifiée avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ ou avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$. Les différentes valeurs de concentration en O_2 obtenues avec les deux POMs sont résumées dans le tableau 10.

Pour chacun des deux POMs déposés à l'électrode, on n'observe aucune activité électro-catalytique pour des valeurs de potentiel inférieures à $+1,2 \text{ V}$. L'électro-catalyse n'est effective qu'à partir de $+1,2 \text{ V}$ et l'efficacité de la réaction d'oxydation de l'eau augmente lorsqu'on se place à des valeurs de potentiel plus positives. En effet, la concentration en O_2 est multipliée par 12 et par 17, respectivement pour $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ et pour $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ lorsqu'on passe de $+1,2 \text{ V}$ à $+1,5 \text{ V}$. Les courbes d'évolutions de l'intensité du courant dans le temps (figures 18-B et 19-B) montrent que de $+1,1$ à $+1,4 \text{ V}$ les dépôts sont stables le temps de

l'analyse, le courant restant constant. A +1,5 V, le courant diminue pendant les deux premières minutes de l'électrolyse pour le composé $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$, et pendant la première minute pour le composé $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$. Cette baisse d'intensité du courant pourrait suggérer qu'une partie du dépôt s'est détaché de l'électrode à ce potentiel.

Lorsqu'on compare les concentrations en oxygène et les intensités de courant des deux complexes (Figures 18, 19 et 20), on constate que $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ présente une meilleure activité électro-catalytique que $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ à tous les potentiels. Lorsqu'on se place, par exemple, à +1,5 V, la concentration en O_2 dissous obtenue à la fin est deux fois plus élevée dans le cas de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ en comparaison avec celle obtenue avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$.

Tableau 10. Concentrations en oxygène dissout obtenues lors de l'électro-catalyse de l'oxydation de l'eau en présence des électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ ou avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$. Dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

Echantillons	ΔO_2 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)					
	Potentiel (V vs. ECS)	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
$\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$		1,37	14,99	85,30	139,18	251,96
$\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$		1,27	10,42	58,27	74,99	127,72

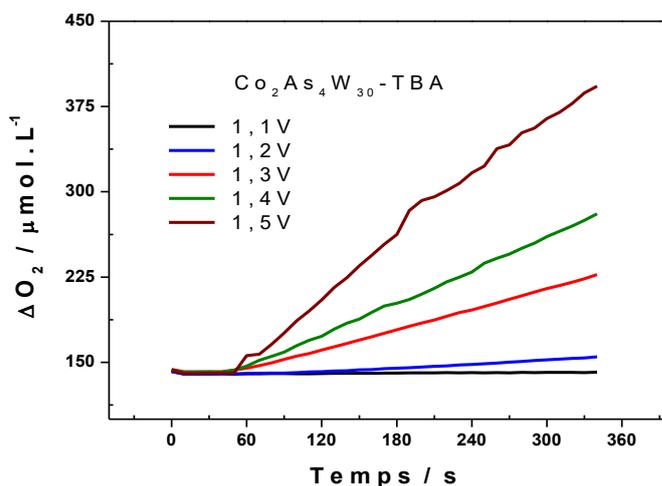


Figure 18. Courbes de variations de la concentration en oxygène à différentes valeurs de potentiel en présence d'une électrode modifiée avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$. Dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

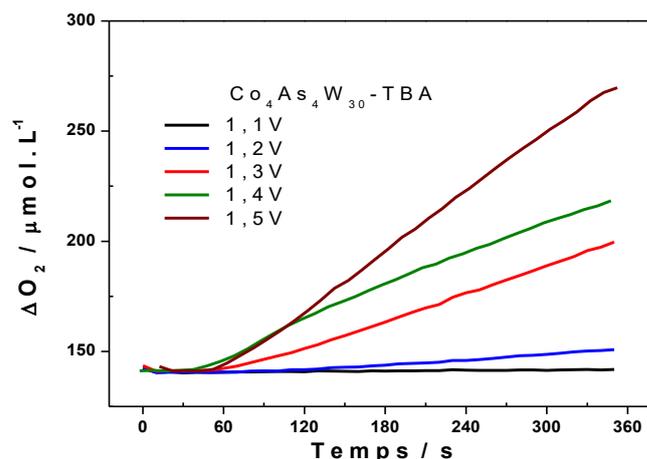


Figure 19. Courbes de variations de la concentration en oxygène à différentes valeurs de potentiel en présence d'une électrode modifiée avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ -TBA. Dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

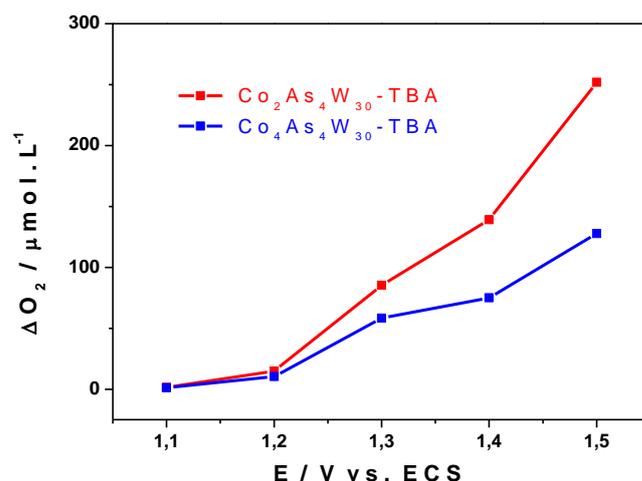


Figure 20. Courbes de variation de la concentration en oxygène du milieu en fonction du potentiel pour des électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ -TBA (rouge) et avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ -TBA (bleu). Dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

III.2.2. Etude comparative de l'activité électro-catalytique des électrodes modifiées avec POM-TBA, POM@GF-PEI et POM@SWCNT-PEI.

Ce paragraphe portera uniquement sur l'étude comparative effectuée entre $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ -TBA et ses composites hybrides dérivés.

La figure 21 ci-dessous présente les variations de la concentration en O_2 obtenues à différentes valeurs de potentiel, en présence d'une électrode modifiée avec soit $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ -TBA, soit

$\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ -GF-PEI ou soit $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ -SWCNT-PEI. Les différentes valeurs de concentration en O_2 obtenues sont résumées dans le tableau 11.

Les concentrations en O_2 dissout sont plus élevées lorsque l'électro-catalyse est effectuée en présence d'une électrode modifiée avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI. En effet, en comparaison avec les valeurs de concentration en O_2 obtenues avec l'électrode modifiée avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ -TBA, $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI présente des concentrations en O_2 au moins deux fois plus élevées à chaque potentiel. Par contre, l'électrode modifiée avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI présente une activité catalytique moins importante que l'électrode modifiée avec le POM correspondant, quel que soit le potentiel fixé. L'immobilisation du POM sur les nanotubes de carbone améliore son activité électro-catalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'eau, ce qui n'est visiblement pas le cas lorsque le POM est immobilisé sur du graphène.

Tableau 11. Concentrations en oxygène dissout obtenues lors de l'électro-catalyse de l'oxydation de l'eau en présence d'une électrode modifiée avec soit $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ -TBA, soit $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI ou soit $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI. Dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence: ECS.

E (V vs. ECS)	ΔO_2 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)				
	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
$\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ -TBA	1,27	10,42	58,27	74,99	127,72
$\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI	6,79	42,96	93,01	159,81	268,29
$\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI	2,26	6,39	21,71	39,36	105,16

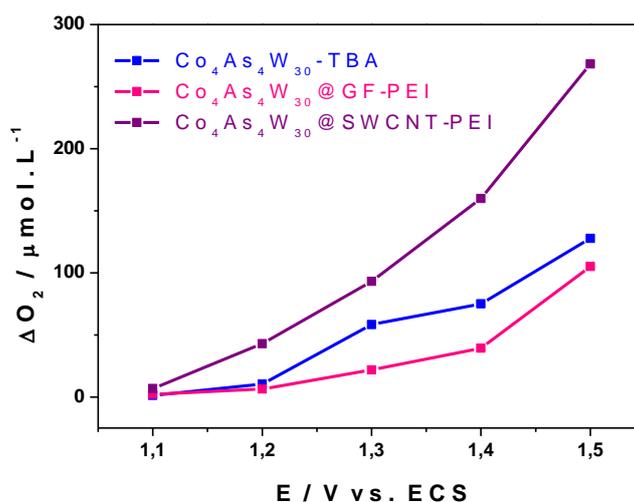


Figure 21. Courbes de variations de la concentration en oxygène du milieu en fonction du potentiel, pour les électrodes modifiées avec soit $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ -TBA (bleu), soit $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI (rouge) et soit $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI (noir). Dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

IV. Conclusion.

Ce chapitre avait pour objectif, d'une part d'étudier l'activité des POMs en catalyses homogène et hétérogène pour la réduction du nitrite et l'oxydation de l'eau. Pour cette étude, nous avons uniquement travaillé avec deux POMs tungstiques, $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, contenant respectivement 2 et 4 centres Co^{2+} .

En catalyse homogène, $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ ont montré une activité électro-catalytique vis-à-vis de la réduction de l'ion nitrite. L'activité électro-catalytique des POMs est influencée par le nombre de cations Co^{2+} présent dans la molécule de POM. En effet, nous avons montré que l'efficacité catalytique augmente avec le nombre de centres Co(II) présent dans la molécule. En solution, $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ présente une plus grande activité électro-catalytique que $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ pour la réduction de l'ion nitrite. De même, les deux molécules se sont montrées efficaces en tant que WOC pour des valeurs de potentiel supérieures ou égales à + 1,3V. Nous avons montré que dans les conditions expérimentales requises pour l'oxydation de l'eau, $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ est le seul catalyseur actif présent en solution, nous n'avons pu déceler aucune trace de dégradation. Par contre, nous avons démontré, en couplant la microbalance à cristal de quartz à la voltamétrie cyclique, que dans les mêmes conditions pour $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ il y a un dépôt qui se forme à la surface de l'électrode de travail. Les analyses en XPS du dépôt ont montré qu'il est composé d'oxydes de cobalt et du POM initial ou de résidus du POM (oxydes de W et As). Dans le cas de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, nous avons montré qu'il y a un effet de complémentarité entre le catalyseur en solution et le catalyseur déposé à l'électrode.

En catalyse hétérogène, $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ a montré une meilleure activité électro-catalytique que $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ pour la réduction de l'ion nitrite et en tant que WOC.

D'autre part, nous avons étudié l'activité des matériaux hybrides POM@GF-PEI et POM@SWCNT-PEI en catalyse hétérogène pour la réduction du nitrite et l'oxydation de l'eau. Pour cette partie nous avons travaillé uniquement avec les hybrides à base de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$.

Nous avons montré que l'immobilisation de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ ou de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ sur le graphène ou sur les nanotubes de carbone améliore leur efficacité catalytique pour la réduction de l'ion nitrite. Nous avons aussi montré que les hybrides POM@SWCNT-PEI présentent une meilleure activité électro-catalytique que POM@GF-PEI , en accord avec les résultats de l'étude par SPX décrite dans le chapitre 3 et que la valeur de l'efficacité catalytique augmente également avec le nombre de centres Co(II) présent dans la molécule de POM initiale utilisée pour préparer les hybrides, en accord avec l'observation expérimentale faite en électrochimie. Pour l'électro-

Chapitre IV- Applications électro-catalytiques des POMs : Oxydation de l'eau et réduction des ions NO_2^- .

catalyse de l'oxydation de l'eau, les hybrides POM@GF-PEI ont montré une activité moins efficace que celle obtenue avec les POMs analogues. L'immobilisation de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ sur du graphène n'a pas amélioré leur activité électro-catalytique pour l'oxydation de l'eau. Par contre, les hybrides POM@SWCNT-PEI ont montré une activité efficace pour l'électro-catalyse de de l'eau, meilleure que celle observée pour les POMs analogues et les hybrides POM@GF-PEI.

Références Bibliographiques

- (1) Lv, H.; Song, J.; Geletii, Y. V.; Vickers, J. W.; Sumliner, J. M.; Musaev, D. G.; Kögerler, P.; Zhuk, P. F.; Bacsá, J.; Zhu, G.; Hill, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (26), 9268.
- (2) Stracke, J. J.; Finke, R. G. *ACS Catal.* **2014**, *4* (3), 909.
- (3) Stracke, J. J.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (38), 14872.
- (4) Stracke, J. J.; Finke, R. G. *ACS Catal.* **2013**, *3* (6), 1209.
- (5) Zhu, G.; Geletii, Y. V.; Kögerler, P.; Schilder, H.; Song, J.; Lense, S.; Zhao, C.; Hardcastle, K. I.; Musaev, D. G.; Hill, C. L. *Dalton Trans* **2012**, *41* (7), 2084.
- (6) Hammarström, L.; Hammes-Schiffer, S. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (12), 1859.
- (7) Eisenberg, R.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (6), 1697.
- (8) Shevchenko, D.; Anderlund, M. F.; Thapper, A.; Styring, S. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (4), 1284.
- (9) Barber, J. *Chem Soc Rev* **2009**, *38* (1), 185.
- (10) Shumilova, T. E.; Yanvareva, N. A.; Shereshkov, V. I.; Nozdrachev, A. D. *Biol. Bull.* **33** (2), 167.
- (11) Choi, K. K.; Fung, K. W. *Analyst* **1980**, *105* (1248), 241.
- (12) Sahraoui, Y.; Chaliaa, S.; Maaref, A.; Haddad, A.; Jaffrezic-Renault, N. *J. Sens. Technol.* **2013**, *3* (3), 84.
- (13) Keita, B.; Girard, F.; Nadjó, L.; Contant, R.; Belgiche, R.; Abbessi, M. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *508* (1–2), 70.
- (14) Keita, B.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjó, L. *Electrochem. Commun.* **2003**, *5* (9), 830.
- (15) Toth, J. E.; Melton, J. D.; Cabelli, D.; Bielski, B. H. J.; Anson, F. C. *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (10), 1952.
- (16) Besson, C.; Huang, Z.; Geletii, Y. V.; Lense, S.; Hardcastle, K. I.; Musaev, D. G.; Lian, T.; Proust, A.; Hill, C. L. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (16), 2784.
- (17) Soriano-López, J.; Goberna-Ferrón, S.; Vígara, L.; Carbó, J. J.; Poblet, J. M.; Galán-Mascarós, J. R. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (9), 4753.
- (18) Das, S.; Misra, A.; Roy, S. *New J Chem* **2016**, *40* (2), 994.
- (19) Han, X.-B.; Li, Y.-G.; Zhang, Z.-M.; Tan, H.-Q.; Lu, Y.; Wang, E.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (16), 5486.
- (20) Lv, H.; Geletii, Y. V.; Zhao, C.; Vickers, J. W.; Zhu, G.; Luo, Z.; Song, J.; Lian, T.; Musaev, D. G.; Hill, C. L. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (22), 7572.

Chapitre IV- Applications électro-catalytiques des POMs : Oxydation de l'eau et réduction des ions NO₂⁻.

- (21) Yin, Q.; Tan, J. M.; Besson, C.; Geletii, Y. V.; Musaev, D. G.; Kuznetsov, A. E.; Luo, Z.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. *Science* **2010**, 328 (5976), 342.
- (22) Natali, M.; Berardi, S.; Sartorel, A.; Bonchio, M.; Campagna, S.; Scandola, F. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (70), 8808.
- (23) Sauerbrey, G. *Z. Für Phys.* **1959**, 155 (2), 206.
- (24) Goberna-Ferrón, S.; Vígara, L.; Soriano-López, J.; Galán-Mascarós, J. R. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (21), 11707.

Listes des Figures et tableaux

- Figure 1.** CVs de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5, en absence (noir) et en présence de quantités croissantes de NO_2^- (bleu). (A) Balayage de potentiels restreint à l'intervalle 0,2 V à -0,95 V. (B) Balayage de potentiels étendu à 0,2V à -1,2V. (C) Variation de I_{CAT} en fonction de \square à -0,78V et à -1.03V en balayage aller et retour. Concentration du POM : 0,4 mM. Vitesse de balayage 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail, carbone vitreux. Electrode de référence : ECS..... 108
- Figure 2.** CVs de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5, en absence (noir) et en présence de quantités croissantes de NO_2^- (bleu). (A) Balayage de potentiels restreint à l'intervalle 0,2 V à -0,82 V. (B) Balayage de potentiels étendu de 0,2 V à -1,2 V. Concentration du POM : 0,4 mM. Vitesse de balayage 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail, carbone vitreux. Electrode de référence : ECS..... 109
- Figure 3.** (A) CVs de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ en absence (noir) et en présence de NO_2^- (rouge). (B) CVs de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ en absence (noir) et en présence de NO_2^- . (C) CVs de NO_2^- seul (noir), $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ en présence de NO_2^- (bleu) et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ en présence de NO_2^- (rouge). Dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Concentration du POM : 0,4 mM. Vitesse de balayage 2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail ; carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. 110
- Figure 4.** CVs obtenus avec électrolyte seul (noire), CoSO_4 (bleu), $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (rouge) et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (vert), dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH7. Vitesse de balayage : 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. 113
- Figure 5.** Variations de la concentration en di-oxygène lors de l'électro-catalyse en présence de l'électrode de carbone (noir), CoSO_4 (bleu), $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (rouge) et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (vert), à +1,1 V, (B) +1,2 V, (C) +1,3 V, (D) +1,4 V et (E) +1,5 V. (F) Variations d'oxygène en fonction du potentiel pour, CoSO_4 (bleu), $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (rouge) et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (vert). Dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH7. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. 115
- Figure 6.** (A) Variation du coefficient d'absorption molaire de CoSO_4 (noir) et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (rouge), en fonction de la quantité de 2,2-bpy présente dans le milieu. (B) Spectres UV-visible de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ avant et après oxydation à +1,2 V, en présence et en absence de bpy. 117
- Figure 7.** CVs (bleu) et variation de la fréquence de résonance de l'électrode (rouge) de (A) $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et de (B) $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Vitesse de balayage : 2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Concentration du POM : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone sur cristal de quartz. Electrode de référence : ECS..... 120

- Figure 8 .** (A) Variation du CV de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ et (B) de la fréquence de résonance du cristal de quartz solidaire avec l'électrode de travail en présence de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Vitesse de balayage : $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Concentration du POM : 0,2 mM. Electrode de travail : carbone sur cristal de quartz. Electrode de référence : ECS. 120
- Figure 9.** Spectre SPX basse résolution du dépôt obtenu à partir de l'électrolyse à 1,3 V vs. ECS de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ 122
- Figure 10.** Courbes de variation de la concentration en O_2 lors de l'électrolyse de l'eau en présence de l'électrode GC (noir), du dépôt formé à partir de l'oxydation de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (bleu), de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ en présence de bpy (rouge), et de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (vert). Dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Vitesse de balayage : $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Concentration du POM en solution : 0,2 mM. Electrode de travail : cristal de quartz. Electrode de référence : ECS..... 124
- Figure 11.** (A) CVs de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ -TBA en absence (noir) et en présence de NO_2^- (rouge). (B) CVs de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ -TBA en absence (noir) et en présence de NO_2^- (rouge). Dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Vitesse de balayage $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail ; carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. 127
- Figure 12.** CVs de NO_2^- seul (noir), $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ en présence de NO_2^- (bleu), et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ en présence de NO_2^- (rouge). Dans 0,4M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Vitesse de balayage $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail ; carbone vitreux. Electrode de référence : ECS 127
- Figure 13.** CVs de la réduction de l'ion NO_2^- sur l'électrode GC seul (noir), sur l'électrode modifiée avec GF-PEI (bleu) et sur l'électrode modifiée avec SWCNT-PEI (rouge). Dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Vitesse de balayage $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail ; carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. 128
- Figure 14.** (A) CVs obtenus avec une électrode modifiée avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI en absence (noir) et en présence de l'ion NO_2^- (rouge) ; (B) CVs obtenus avec une électrode modifiée avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI en absence (noir) et en présence de l'ion NO_2^- (rouge). Dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Vitesse de balayage $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail ; carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. 129
- Figure 15.** CVs obtenus en présence d'ion NO_2^- avec une électrode modifiée avec GF-PEI (noir), avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI (bleu) et avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI (rouge). Dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Vitesse de balayage $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail ; carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. 130
- Figure 16.** (A) CVs obtenus en absence (noir) et en présence de l'ion NO_2^- (rouge) avec l'électrode modifiée avec (A) $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI et avec (B) $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-

PEI. Dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Vitesse de balayage $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail ; carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. 131

Figure 17. Voltamétrie linéaire en présence de l'ion NO_2^- avec une électrode modifiée avec SWCNT-PEI (noir), avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI (bleu) et avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI (rouge). Dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Vitesse de balayage $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail ; carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. 131

Figure 18. Courbes de variations de la concentration en oxygène à différentes valeurs de potentiel en présence d'une électrode modifiée avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ -TBA. Dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. 133

Figure 19. Courbes de variations de la concentration en oxygène à différentes valeurs de potentiel en présence d'une électrode modifiée avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ -TBA. Dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. 134

Figure 20. Courbes de variation de la concentration en oxygène du milieu en fonction du potentiel pour des électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ -TBA (noir) et avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ -TBA (rouge). Dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. 134

Figure 21. Courbes de variations de la concentration en oxygène du milieu en fonction du potentiel, pour les électrodes modifiées avec soit $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ -TBA (noir), soit $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI (bleu) et soit $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI (rouge). Dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. 135

Tableau 1. Valeurs de I_{CAT} pour les composés $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ à $E = -0,85 \text{ V}$ vs. ECS. 110

Tableau 2. Concentrations en oxygène dissout obtenues lors de l'électro-catalyse de l'eau, en présence de CoSO_4 , $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$. Dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS. 116

Tableau 3. Variations de masse observées dans l'intervalle de potentiel compris entre 0,2 et 1,24 V vs. ECS lors de l'enregistrement des CVs de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. 119

Tableau 4. Rapports atomiques des éléments présents sur le dépôt et sur le POM parent $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ 122

Tableau 5. Résumé de la composition et les énergies de liaison des éléments présents sur le dépôt analysé.	123
Tableau 6. Concentrations en oxygène dissout obtenues lors de l'électro-catalyse de l'eau en présence du dépôt formé à partir de l'oxydation de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ en présence de bpy et de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$. Dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{pH } 7$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.	124
Tableau 7. Valeurs d' I_{CAT} pour les électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$, $E = 0,80 \text{ V vs. ECS}$. Dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Vitesse de balayage 2 mV.s^{-1} . Electrode de travail ; carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.	126
Tableau 8. Valeurs d' I_{CAT} pour les électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$, $E = 0,80 \text{ V vs. ECS}$. Dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Vitesse de balayage 2 mV.s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.	130
Tableau 9. Valeurs de I_{CAT} pour les électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$ et avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$, $E = 0,80 \text{ V vs. ECS}$. Dans 0,4 M $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH} / \text{pH } 5$. Vitesse de balayage 2 mV.s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.	132
Tableau 10. Concentrations en oxygène dissout obtenues lors de l'électro-catalyse de l'oxydation de l'eau en présence des électrodes modifiées avec $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$ ou avec $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$. Dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{pH } 7$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.	133
Tableau 11. Concentrations en oxygène dissout obtenues lors de l'électro-catalyse de l'oxydation de l'eau en présence d'une électrode modifiée avec soit $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{-TBA}$, soit $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$ ou soit $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@SWCNT-PEI}$. Dans 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{pH } 7$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.	135

Conclusion générale

Conclusion générale.

Le premier objectif de cette thèse reposait sur le développement et l'étude d'une nouvelle classe de catalyseurs moléculaires formés à partir de métaux de transition pour des applications en catalyse et en électro-catalyse dans le domaine de l'environnement (réduction de l'ion nitrite) et de l'énergie (oxydation de l'eau). En raison de leurs nombreuses et diverses propriétés, nous nous sommes intéressés aux polyoxométallates (POMs), oxydes métalliques moléculaires solubles, connus pour être d'excellents catalyseurs moléculaires pour l'activation d'ions ou de molécules, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène. Le second objectif consistait à améliorer les propriétés électro-catalytiques des POMs en développant des systèmes hybrides formés à partir de POMs et de composés carbonés nano-structurés (graphène ou nanotubes de carbone mono paroi).

Pour commencer nous avons isolé et étudié le comportement électrochimique en solution de composés de type « sandwich » de la famille Dawson $[(\text{NaOH}_2)_2\text{M}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$, $[(\text{MOH}_2)_2\text{M}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$, $[(\text{M}'\text{OH}_2)_2\text{M}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$ (M ou M' = Co, Mn, Cu). Cette étude électrochimique, essentiellement basée sur la voltammétrie cyclique et la coulométrie à potentiel contrôlé, nous a permis de comprendre et de mettre en évidence les différents paramètres qui peuvent influencer le comportement redox des POMs. Il en est ressorti que la charge et les propriétés acido-basiques de la molécule de POM jouent un rôle important sur les échanges d'électrons de la molécule. De plus, les molécules contenant le cobalt et/ou le manganèse ont montré une activité électro-catalytique intéressante en milieu phosphate 0,2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ / pH 7. Nous avons en effet observé un courant catalytique vers les valeurs de potentiels positifs que nous avons attribué à l'oxydation électro-catalytique de l'eau.

Par la suite nous avons sélectionné deux de ces POMs de type Dawson : $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, pour la synthèse des matériaux composites hybrides POM-graphène (POM@GF) et POM- nanotube de carbone mono paroi (POM@SWCNT). La synthèse de ces matériaux composites a été réalisée à partir de l'immobilisation des POMs sélectionnés sur le graphène ou les nanotubes de carbone simple paroi par le biais d'interactions électrostatiques. A partir des caractérisations effectuées en spectroscopies infrarouge et en XPS, nous avons pu démontrer que les nano-composites hybrides préparés étaient constitués des différents éléments caractéristiques des composés carbonés nano-structurés et des POMs, et que la structure initiale des POMs analogues utilisés est conservée dans le matériau hybride. D'après l'analyse des pourcentages atomiques obtenus à partir des spectres XPS, une plus grande quantité de POMs

Conclusion générale

aurait été immobilisé sur le graphène comparé aux nanotubes de carbone mono paroi. En complément, une étude électrochimique des composés hybrides sur des électrodes modifiées a montré que le comportement redox présenté par les hybrides est le même que celui présenté par les POMs analogues sur des électrodes modifiées. De plus, du fait des excellentes propriétés de surface et électroniques du graphène et des nanotubes de carbone, on observe une plus grande surface électrochimique active sur les voltammogrammes des composés hybrides. Cependant, les matériaux composites POM@SWCNT ont montré une plus grande surface électrochimique active que les matériaux composites POM@GF ou les POMs analogues seuls.

Enfin, nous avons évalué l'activité des composés $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ en catalyse homogène et hétérogène pour la réduction de l'ion nitrite et l'oxydation de l'eau.

En catalyse homogène, les composés $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ ont tout d'abord montré une activité électro-catalytique efficace dans la réduction de l'ion nitrite et nous avons pu démontrer que leur activité électro-catalytique est influencée par le nombre de cation Co^{2+} présent dans la molécule de POM. En effet, la valeur de l'efficacité catalytique augmente avec le nombre de centres Co(II) présent dans la molécule. Les deux molécules ont également montré une activité efficace en tant que catalyseurs pour l'oxydation de l'eau (WOC). Nous avons montré que dans les conditions expérimentales requises pour l'oxydation de l'eau (potentiel supérieur à +1,3 V vs. ECS), $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ est le seul catalyseur actif présent en solution et ne montre aucune trace de dégradation. Par contre, l'étude effectuée en couplant la microbalance à cristal de quartz avec la voltammétrie cyclique a montré dans les mêmes conditions que le composé $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ se dégrade partiellement en formant un dépôt d'oxyde métallique à la surface de l'électrode de travail. Dans le cas de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, nous avons montré qu'il y a un effet de complémentarité entre le catalyseur resté en solution et celui déposé à l'électrode.

En catalyse hétérogène, le composé $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ a montré une meilleure activité électro-catalytique que $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ pour la réduction de l'ion nitrite et en tant que WOC. D'autre part, nous avons également étudié l'activité des matériaux hybrides POM@GF et POM@SWCNT pour la réduction du nitrite et l'oxydation de l'eau. Nous avons montré que l'immobilisation de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ ou de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ sur le graphène ou sur les SWCNT améliore leur efficacité catalytique pour la réduction de l'ion nitrite. Par contre pour l'électro-catalyse de l'oxydation de l'eau il n'y a que les hybrides SWCNT-PEI qui ont montré une meilleure activité que les POMs analogues.

Conclusion générale

En résumé, les travaux exposés dans cette thèse mettent en évidence de nouvelles molécules et matériaux à base de polyoxométallates ainsi que leurs propriétés électro-catalytiques avec des applications en perspective dans les domaines de l'énergie et de l'environnement. Il serait également intéressant de déterminer les intermédiaires réactionnels et les produits de réaction issus des processus catalytiques étudiés. Les observations actuelles vont être complétées par des études de cinétique qui permettront d'élucider les mécanismes des processus électrochimiques et électro-catalytiques.

Conclusion générale

Annexes

Annexes

SOMMAIRE

I. Synthèses des POMs.	5
I.1. Synthèses des POMs de type DAWSON.	5
<i>I.1.1. Synthèse de $K_6[As_2W_{18}O_{62}].14H_2O$.</i>	5
<i>I.1.2. Synthèse de $Na_{12}[As_2W_{15}O_{56}].21H_2O$.</i>	6
I.2. Synthèses des POMs de type « sandwich » de la famille Dawson.	6
<i>I.2.1. Dérivés di et tri-nucléaires de type « sandwich » de la famille Dawson $Na_{20}[(M_2(X_2W_{15}O_{56})_2].nH_2O$ ($M = Co^{II}, Mn^{II}$ et $X = As$ ou P).</i>	7
<i>I.2.2. Dérivés tétra-nucléaires de type « sandwich » de la famille Dawson $Na_{16}[(MOH_2)_2M_2(X_2W_{15}O_{56})_2].nH_2O$ ($M = Co^{II}, Mn^{II}$ et $X = As$ ou P).</i>	9
<i>I.2.3. Dérivés mixtes tétra-nucléaires de type « sandwich » de la famille Dawson $Na_{16}[(M'OH_2)_2M_2(X_2W_{15}O_{56})_2].nH_2O$ ($M = Co^{II}, Mn^{II}, Cu$ et $X = As$ ou P).</i>	11
II. Préparation des matériaux composites.	14
II.1. Matériaux composites Polyoxométallates@Graphène-Polyéthylène imine (POM@GF-PEI).	14
II.2. Préparation des matériaux composites Polyoxométallates@Nanotube de carbone simple paroi-Polyéthylène imine (POM@SWCNT-PEI).	16
III. Caractérisations physico-chimiques.	18
III.1. Analyse ThermoGravimétrique (ATG).	18
III.2. Spectroscopie UV-visible.	19
III.3. Spectroscopie infrarouge.	20
III.4. Spectroscopie photo-électronique X.	24
<i>III.4.1. Principe.</i>	24
<i>III.4.2. Appareillages.</i>	25
<i>III.4.3. Spectres.</i>	26
IV. Electrochimie.	36
IV.1. Appareillages.	36
IV.2. Méthodes.	38
<i>IV.2.1. Voltamétrie cyclique à variation linéaire de potentiel.</i>	38
<i>IV.2.2. Coulométrie à potentiel contrôlé (CPC).</i>	41
<i>IV.2.3. La microbalance à cristal de quartz couplée in situ à l'électrochimie (MCQE).</i> .	41
IV.3. Principe de l'électro-catalyse.	43
IV.4. Figures et Tableaux	46

Annexes

I. Synthèses des POMs.

I.1. Synthèses des POMs de type DAWSON.

I.1.1. Synthèse de $K_6[As_2W_{18}O_{62}].14H_2O$.

Il est généralement admis que la synthèse de la plupart des isopolyanions et des hétéropolyanions peut se faire par l'acidification directe d'oxoanions simples et des hétéroatomes nécessaires dans les proportions stœchiométriques appropriées.¹ Ce premier composé synthétisé devrait donc répondre globalement aux équations suivantes dans lesquelles la première étape exprime la condensation immédiate de l'anion tungstate en présence des ions H^+ , mais avec un pH qui reste voisin de 7. Au cours de la deuxième étape, équation (2), la polycondensation se poursuit autour de l'hétéro-élément, cette fois-ci pour des valeurs de pH plus faibles ($pH < 2$).¹



La synthèse se fait par dissolution d'un échantillon de tungstate de sodium dihydrate, $Na_2WO_4.2H_2O$ (43 g ; 0,13 mol) dans 50 mL d'eau Millipore. Nous acidifions la solution obtenue par addition fractionnée d'une solution d'acide chlorhydrique 4 M (50 mL ; 0,2 mol), sous agitation vigoureuse. Lorsque la solution est redevenue limpide, nous additionnons simultanément une solution d'acide arsénique 2 M (25 mL ; 0,05 mol) et l'acide chlorhydrique 4 M (17 mL ; 0,07 mol). La solution jaune pâle et limpide obtenue est chauffée à reflux pendant au moins 4 heures. A la fin de ce temps de réaction, la solution, dont la couleur jaune est devenue plus intense, est refroidie à la température ambiante et traitée par du chlorure de potassium solide (25 g). Le précipité qui apparait est récupéré par filtration sur un verre fritté, essoré et séché à l'air libre. Ce premier échantillon est composé d'isomères α et β du composé $K_6[As_2W_{18}O_{62}].14H_2O$.

Afin de le transformer quantitativement en isomère α , nous le dissolvons dans 110 mL d'eau ; la solution est éventuellement filtrée afin d'éliminer toute trace d'impuretés insolubles. La solution limpide est alors chauffée à environ 80°C pendant au moins 48 heures, puis laissée à l'air. On récupère au bout de quelques jours de beaux cristaux jaunes du composé α - $K_6[As_2W_{18}O_{62}].14H_2O$. Nous récupérons 23.5 g soit un rendement obtenu est de 63 %.

I.1.2. Synthèse de $Na_{12}[As_2W_{15}O_{56}].21H_2O$.

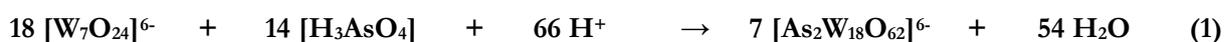
Par action d'une solution molaire de carbonate de sodium et en l'absence d'ions potassium, le polyanion $[As_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ s'hydrolyse partiellement pour donner le composé $[As_2W_{15}O_{56}]^{12-}$, ce dernier précipite sous forme de sel de sodium.²



Nous dissolvons 50 g de l'échantillon pur du composé α - $K_6[As_2W_{18}O_{62}].14H_2O$ (0,01 mol) obtenu ci-dessus dans 175 mL d'eau Millipore (chauffer légèrement si nécessaire). La solution limpide obtenue est traitée à température ambiante par du perchlorate de sodium monohydrate solide, $NaClO_4.H_2O$, (35 g ; 0,25 mol) afin d'éliminer les ions potassium sous forme de perchlorate de potassium, $KClO_4$. Après un quart d'heure d'agitation magnétique vigoureuse, le bécher contenant le mélange est plongé dans la glace pilée pendant environ 1 heure et le fin précipité blanc de $KClO_4$ qui s'y est formé est éliminé par filtration. Le filtrat qui nous récupérons contient le sel de sodium du composé α - $[As_2W_{18}O_{62}]^{6-}$. Nous le traitons avec une solution molaire de carbonate de sodium, Na_2CO_3 , (~ 100 mL). Il se forme très rapidement un abondant précipité blanc. Nous laissons évoluer le mélange pendant au moins 1 heure. Le précipité blanc est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité 3, essoré et lavé deux fois à l'éthanol et deux fois à l'éther, puis séché à l'air libre. On récupère environ 37 g d'une fine poudre blanche du composé $Na_{12}[As_2W_{15}O_{56}].21H_2O$ ce qui correspond à un rendement de 85 %.

I.2. Synthèses des POMs de type « sandwich » de la famille Dawson.

La synthèse des polyoxométallates de type « sandwich » se fait par étapes successives au cours desquelles on passe du dérivé saturé $[X_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, au dérivé trilacunaire $[X_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ (X = As ou P) (Figures 1 et 2) et enfin au composé de type « sandwich » désiré (Figures 2 et 3). Le respect scrupuleux des paramètres tels que le pH du milieu réactionnel, la concentration des réactifs, la durée et la température de chauffage sont déterminants pour l'obtention d'échantillons purs avec des rendements raisonnables. Les synthèses des quatre précurseurs $[X_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ et $[X_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ (X = As ou P) sont réalisées à partir de méthodes déjà connues^{1,3,4} (voir figure 1).



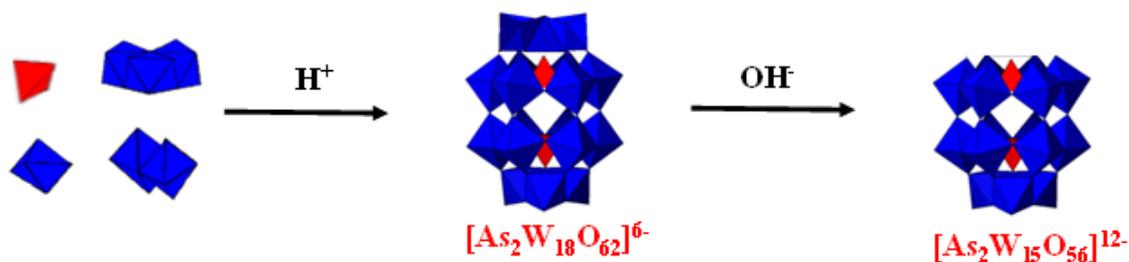


Figure 1. Schéma de synthèse des précurseurs $[X_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ et $[X_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ ($X = As$ ou P).

1.2.1. Dérivés di et tri-nucléaires de type « sandwich » de la famille Dawson

$Na_{20}[(M_2(X_2W_{15}O_{56})_2).nH_2O]$ ($M = Co^{II}, Mn^{II}$ et $X = As$ ou P).

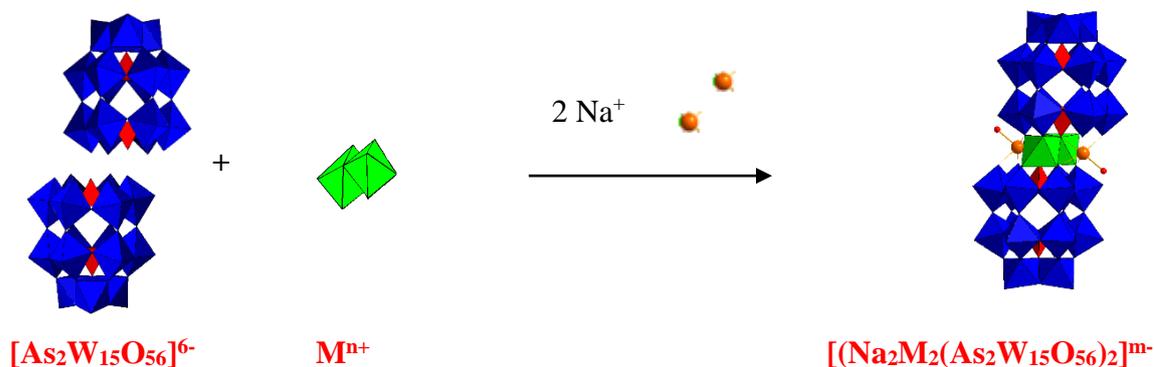
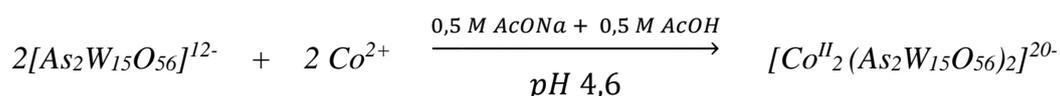


Figure 2. Schéma de synthèse d'un POM de type « sandwich » di-nucléaire.

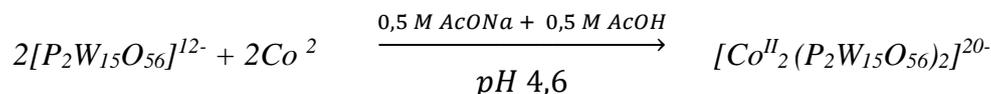
❖ Synthèse de $Na_{18}[(NaOH)_2Co^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].27H_2O$.



A température ambiante et sous agitation magnétique, nous versons 10,0 g de $Na_{12}[As_2W_{15}O_{56}].21H_2O$ (poudre blanche, 2,2 mmol) dans 50 mL d'une solution tampon acétate (0,5 M AcONa + 0,5 M AcOH / pH = 4,6). La suspension blanche obtenue est traitée par 0,65 g de $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (solide violet cristallisé ; 2,2 mmol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement pour donner, au bout d'environ 15 minutes d'agitation, une solution limpide que nous filtrons rapidement. Le filtrat limpide et rose-pâle qui est récupéré dans un erlenmeyer est traité avec 6,0 g de NaCl solide. Il se forme un précipité rose qui est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N° 3), essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous recueillons une poudre qui est supposée être le composé $Na_{18}[(NaOH)_2Co^{II}_2(As_2W_{15}O_{56})_2].30H_2O$, avec un rendement de synthèse de 86,2 %.

❖ **Synthèse de $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH})_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].55\text{H}_2\text{O}$.**

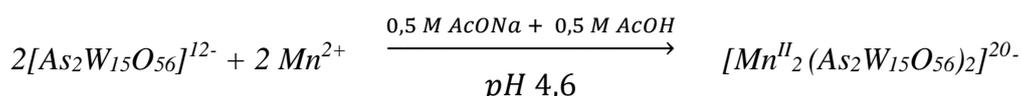
La synthèse du composé $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH})_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].55\text{H}_2\text{O}$ est réalisée selon la procédure décrite dans la littérature.⁵



La méthode de synthèse du composé $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH})_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].55\text{H}_2\text{O}$ est la même que celle décrite pour le composé $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH})_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].27\text{H}_2\text{O}$ ci-dessus à la seule différence que le composé $\text{Na}_{12}[\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}].21\text{H}_2\text{O}$ est remplacé par le composé $\text{Na}_{12}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}].24\text{H}_2\text{O}$.

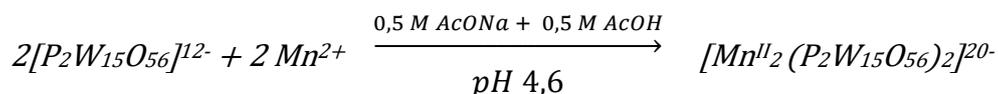
❖ **Synthèse de $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH})_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].33\text{H}_2\text{O}$.**

Le composé $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH})_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].33\text{H}_2\text{O}$ est préparé selon la méthode décrite dans la littérature.⁶



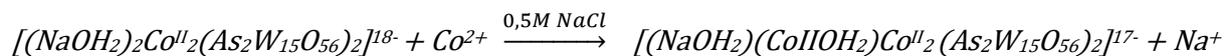
A température ambiante et sous agitation mécanique, nous versons 10,0 g de $\text{Na}_{12}[\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}].21\text{H}_2\text{O}$ (poudre blanche; 2,2 mmol) dans 50 mL d'une solution tampon acétate (0,5 M CH_3COONa / 0,5 M CH_3COOH / pH = 4,6). La suspension blanche obtenue est traitée par 0,43 g de $\text{MnCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ (solide jaune cristallisé; 2,2 mmol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement pour donner, au bout d'environ 15 minutes d'agitation, une solution limpide que nous filtrons rapidement. Le filtrat limpide et jaune pâle qui est récupéré dans un erlenmeyer est traité avec 10 g de NaCl solide. Il se forme un précipité jaune qui est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N° 3), essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous recueillons une poudre qui est supposée être le composé $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH})_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].33\text{H}_2\text{O}$, avec un rendement de synthèse de 77,8 %.

❖ **Synthèse de $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH})_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].33\text{H}_2\text{O}$.**



La procédure de synthèse du composé $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH})_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].33\text{H}_2\text{O}$ est la même que celle décrite pour le composé $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH})_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].33\text{H}_2\text{O}$ ci-dessus, à la

seule différence que le composé $\text{Na}_{12} [\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ est remplacé par le composé $\text{Na}_{12} [\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.



A 60°C et sous agitation magnétique, nous versons 0,14 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (solide rose cristallisé ; 0,6 mmol) dans 40 mL d'une solution de chlorure de sodium (0,5 M NaCl). A la solution rose obtenue nous ajoutons par petite portion de l'échantillon $\text{Na}_{18} [(\text{NaOH}_2)_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (poudre rose ; 0,2 mmol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement pour donner, au bout d'environ 30 minutes d'agitation, une solution limpide que nous filtrons rapidement. Il se forme un précipité rose qui est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N° 3), essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous recueillons une poudre qui est supposée être le composé $\text{Na}_{17} [(\text{NaOH}_2)(\text{Co}^{\text{II}}\text{OH}_2)\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, avec un rendement de synthèse de 65 %.

I.2.2. Dérivés tétra-nucléaires de type « sandwich » de la famille Dawson $\text{Na}_{16}[(\text{MOH}_2)_2\text{M}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}$ et $X = \text{As}$ ou P).

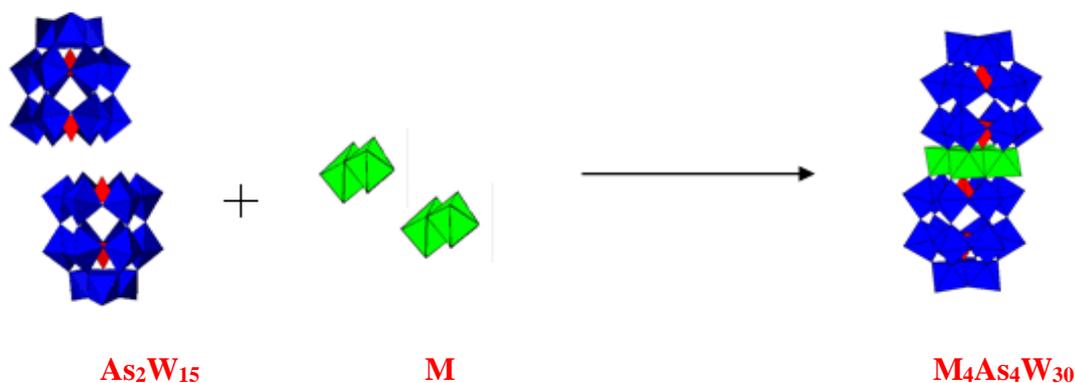
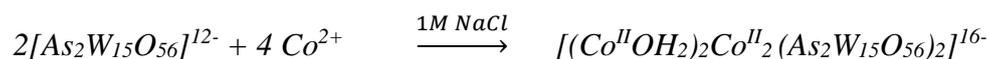


Figure 3. Schéma de synthèse d'un POM de type « sandwich » tétra-nucléaire.

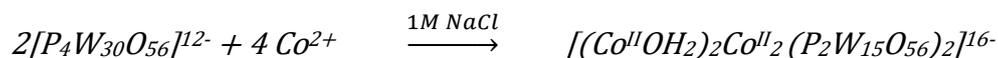
❖ Synthèse de $\text{Na}_{16} [(\text{Co}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$.



A température ambiante et sous agitation mécanique, nous versons 1,3 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (solide violet cristallisé ; 4,5 mmol) dans 100 mL d'une solution de chlorure de sodium (1 M NaCl). La suspension violette obtenue est traitée progressivement par 10,0 g de Na_{12}

$[\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (poudre blanche; 2,2 mmol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement au bout d'environ 15 minutes au bain-marie ($\sim 60^\circ\text{C}$) et sous agitation pour donner une solution limpide que nous filtrons rapidement. Il se forme un précipité cristallin marron qui est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N° 3), essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous recueillons une poudre qui est supposée être le composé $\text{Na}_{16} [(\text{Co}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$, avec un rendement de synthèse de 81,3 %.

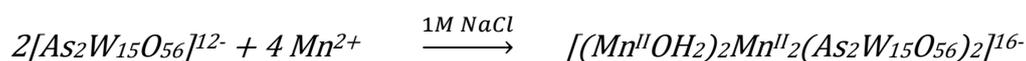
❖ **Synthèse de $\text{Na}_{16} [(\text{Co}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]\cdot 51\text{H}_2\text{O}$.**



La procédure de synthèse du composé $\text{Na}_{16} [(\text{Co}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]\cdot 51\text{H}_2\text{O}$ est la même que celle décrite pour le composé $\text{Na}_{16} [(\text{Co}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ci-dessus. Le composé $\text{Na}_{12} [\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ est utilisé à la place du composé $\text{Na}_{12} [\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]\cdot 21\text{H}_2\text{O}$.

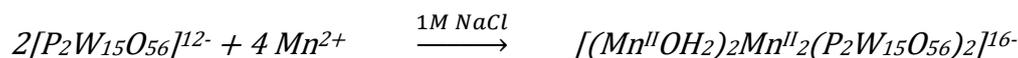
❖ **Synthèse de $\text{Na}_{16} [(\text{Mn}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]\cdot 55\text{H}_2\text{O}$.**

La synthèse du composé $\text{Na}_{16} [(\text{Mn}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]\cdot 55\text{H}_2\text{O}$ est réalisée d'après la procédure décrite dans la littérature.⁷



A température ambiante et sous agitation mécanique, nous versons 0,44 g de $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (solide jaune cristallisé ; 4,5 mmol) dans 100 mL d'une solution de chlorure de sodium (1 M NaCl). La suspension orange obtenue est traitée progressivement par 4,5 g de $\text{Na}_{12} [\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (poudre blanche; 1,0 mmol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement au bout d'environ 15 minutes au bain-marie ($\sim 60^\circ\text{C}$) et sous agitation pour donner une solution limpide que nous filtrons rapidement. Il se forme un précipité cristallin orange qui est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N° 3), essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. La poudre microcristalline obtenue est recristallisée dans 20 mL d'eau. Nous recueillons une poudre qui est supposée être le composé $\text{Na}_{16} [(\text{Mn}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]\cdot 55\text{H}_2\text{O}$, avec un rendement de 67 %.

❖ *Synthèse de $\text{Na}_{16}[(\text{Mn}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]\cdot 53\text{H}_2\text{O}$.*



La procédure de synthèse du composé $\text{Na}_{16}[(\text{MnOH}_2)_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]\cdot 53\text{H}_2\text{O}$ est la même que celle utilisée pour préparer le composé $\text{Na}_{16}[(\text{Mn}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]\cdot 55\text{H}_2\text{O}$ décrit plus haut, le composé $\text{Na}_{12}[\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ étant remplacé par le composé $\text{Na}_{12}[\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ dans la procédure.

I.2.3. Dérivés mixtes tétra-nucléaires de type « sandwich » de la famille Dawson $\text{Na}_{16}[(\text{M}'\text{OH}_2)_2\text{M}_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Cu}$ et $\text{X} = \text{As}$ ou P).

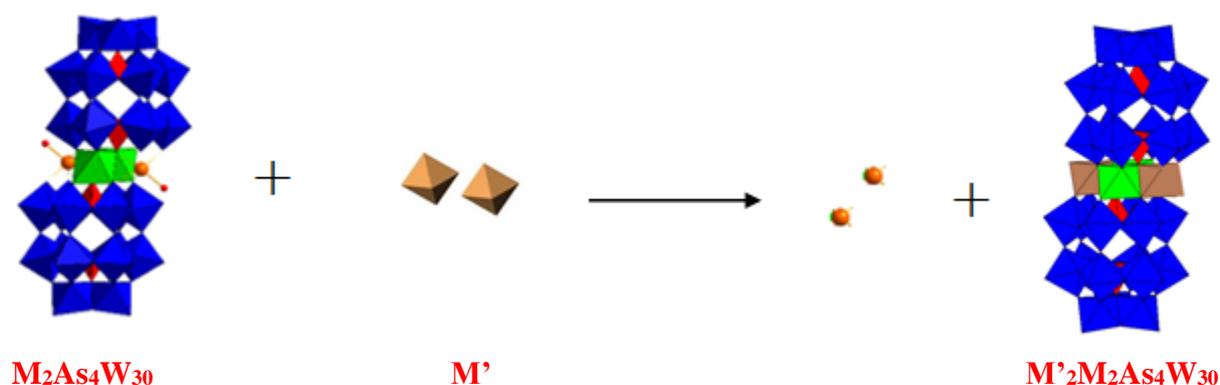
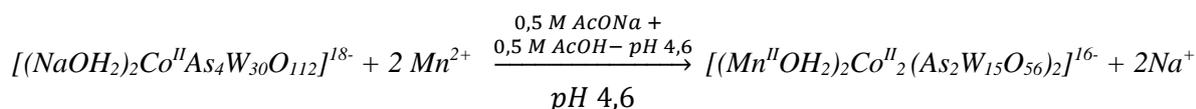


Figure 4. Schéma de synthèse d'un POM de type « sandwich » mixte tétra-nucléaire.

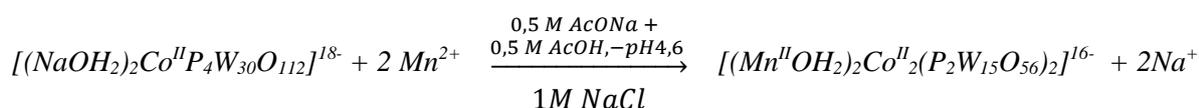
❖ *Synthèse de $\text{Na}_{16}[(\text{Mn}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$.*



A température ambiante et sous agitation mécanique, nous versons 1,0 g de $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH}_2)_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (poudre rose pâle; 0,11 mmol) dans un mélange de 2,5 mL d'une solution tampon acétate (0,5 M CH_3COONa / 0,5 M CH_3COOH / pH = 4,6) et de 2,5 mL d'une solution de chlorure de sodium (1 M NaCl). La suspension rose obtenue est chauffée ($\sim 60^\circ\text{C}$) jusqu'à dissolution puis traité par 97 mg de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (solide rouge cristallisé; 0,38 mmol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement pour donner, au bout d'environ 30 minutes d'agitation, une solution limpide que nous filtrons rapidement. Le filtrat limpide est récupéré dans un erlenmeyer et laissé refroidir. Il se forme un précipité marron qui

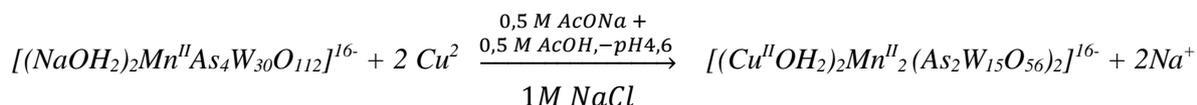
est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N° 3), essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous recueillons une poudre qui est supposée être le composé Na₁₆ [(Mn^{II}OH₂)₂Co^{II}₂(As₂W₁₅O₅₆)₂].nH₂O, avec un rendement de synthèse de 75 %.

❖ *Synthèse de Na₁₆[(Mn^{II}OH₂)₂Co^{II}₂(P₂W₁₅O₅₆)₂].nH₂O.*



A température ambiante et sous agitation mécanique, nous versons 1,0 g de Na₁₈ [(NaOH)₂Co^{II}₂(P₂W₁₅O₅₆)₂].55H₂O (poudre jaune ; 0,11 mmol) dans un mélange de 2,5 mL d'une solution tampon acétate (0,5 M CH₃COONa / 0,5 M CH₃COOH / pH = 4,6) et de 2,5 mL d'une solution de chlorure de sodium (1 M NaCl). La suspension rose obtenue est chauffée (~60°C) jusqu'à dissolution puis traitée par 0,1 g de Mn(NO₃)₂.4H₂O (solide rouge cristallisé; 0,39 mmol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement pour donner, au bout d'environ 30 minutes d'agitation, une solution limpide que nous filtrons rapidement. Le filtrat limpide est récupéré dans un erlenmeyer et laissé refroidir. Il se forme un précipité marron qui est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N° 3), essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous recueillons une poudre qui est supposée être le composé Na₁₆ [(Mn^{II}OH₂)₂Co^{II}₂(P₂W₁₅O₅₆)₂].nH₂O, ce avec un rendement de synthèse de 79 %.

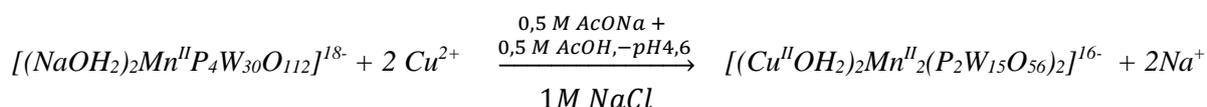
❖ *Synthèse de Na₁₆[(Cu^{II}OH₂)₂Mn^{II}₂(As₂W₁₅O₅₆)₂].nH₂O.*



A température ambiante et sous agitation mécanique, nous versons 0,2 g de Na₁₈ [(NaOH)₂Mn^{II}₂(As₂W₁₅O₅₆)₂].29H₂O (poudre jaune; 0,02 mmol) dans un mélange de 2,5 mL d'une solution tampon acétate (0,5 M CH₃COONa / 0,5 M CH₃COOH / pH = 4,6) et de 2,5 mL d'une solution de chlorure de sodium (1 M NaCl). La suspension rose obtenue est chauffée (~60°C) jusqu'à dissolution puis traité par 55,5 mg de CuSO₄.4H₂O (solide rouge brique

crystallisé ; 0,2 mmol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement pour donner, au bout d'environ 20 minutes d'agitation, une solution limpide que nous filtrons rapidement. Le filtrat limpide est récupéré dans un erlenmeyer et laissé refroidir. Il se forme un précipité orange qui est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N° 3), essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous recueillons une poudre qui est supposée être le composé $\text{Na}_{16}[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].n\text{H}_2\text{O}$, avec un rendement de synthèse de 64 %.

❖ **Synthèse de $\text{Na}_{16}[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].n\text{H}_2\text{O}$.**



A température ambiante et sous agitation mécanique, nous versons 0,4 g de $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH})_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].29\text{H}_2\text{O}$ (poudre jaune; 0,05 mmol) dans un mélange de 2,5 mL d'une solution tampon acétate (0,5 M CH_3COONa / 0,5 M CH_3COOH / pH = 4,6) et de 2,5 mL d'une solution de chlorure de sodium (1 M NaCl). La suspension rose obtenue est chauffée (~60°C) jusqu'à dissolution puis traitée par 122,3 mg de $\text{CuSO}_4.4\text{H}_2\text{O}$ (solide bleu cristallisé ; 0,5 mmol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement pour donner, au bout d'environ 20 minutes d'agitation, une solution limpide que nous filtrons rapidement. Le filtrat limpide est récupéré dans un erlenmeyer et laissé refroidir. Il se forme un précipité orange qui est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N° 3), essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous recueillons une poudre qui est supposée être le composé $\text{Na}_{16}[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].n\text{H}_2\text{O}$, avec un rendement de synthèse de 83 %.

❖ **Synthèse de $\text{Na}_{16}[(\text{Mn}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].n\text{H}_2\text{O}$.**

A température ambiante et sous agitation mécanique, nous versons 0,5 g de $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH})_2\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2].x\text{H}_2\text{O}$ (poudre verte pâle ; 0,05 mmol) dans un mélange de 2,5 mL d'une solution tampon acétate (0,5 M CH_3COONa / 0,5 M CH_3COOH / pH = 4,6) et de 2,5 mL d'une solution de chlorure de sodium (1 M NaCl). La suspension rose obtenue est chauffée (~60°C) jusqu'à dissolution puis traité par 90,4 mg de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}$ (solide rouge brique cristallisé ; 0,2 mmol). Le mélange hétérogène se solubilise progressivement pour donner, au bout d'environ 20 minutes d'agitation, une solution limpide que nous filtrons rapidement. Le

filtrat limpide est récupéré dans un erlenmeyer et laissé refroidir. Il se forme un précipité beige qui est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N° 3), essoré, lavé deux fois avec une solution saturée en NaCl et deux fois à l'éthanol, puis séché à l'air libre. Nous recueillons une poudre qui est supposée être le composé $\text{Na}_{16} [(\text{Mn}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, avec un rendement de synthèse de 92 %.

Nous n'avons pas réussi à isoler le composé $\text{Na}_{16} [(\text{Mn}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sa synthèse ne sera donc pas décrite ici.

II. Préparation des matériaux composites.

II.1. Matériaux composites Polyoxométallates@Graphène-Polyéthylène imine (POM@GF-PEI).

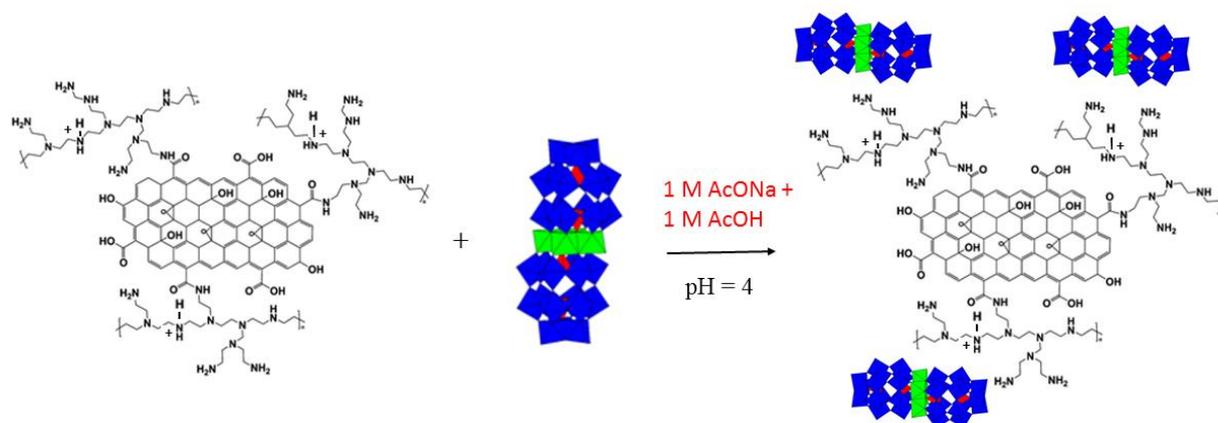


Figure 5. Schéma de synthèse du nano-composites POM@GF-PEI.

❖ Synthèse du composé $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI.

A température ambiante et sous agitation mécanique, nous versons dans un premier bécher 0,050 g de Graphène-PEI (poudre noire) dans 15 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH_3COONa / 0,1 M CH_3COOH / pH 4), pour obtenir une suspension de coloration noire (1). Dans un second bécher, nous versons également 0,050 g de $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (poudre rose pâle ; 0,006 mmol) dans 5 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH_3COONa / 0,1 M CH_3COOH / pH 4) pour obtenir une solution de coloration rose pâle (2). Les solutions (1) et (2) sont mélangées, et pour arriver à une bonne dispersion des différents éléments et pour accrocher le POM au graphène, la suspension noire obtenue est passée aux ultra-sons pendant 2 min puis laissée sous agitation vigoureuse à température ambiante. Après 1 h d'agitation, le solide est récupéré par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N°3) puis séchée sous

vide à 80° C. Nous avons récupéré 0,075 g d'une poudre noire qui est supposée être le composé $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$ (Figure 7).

❖ ***Synthèse du composé $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$.***

A température ambiante et sous agitation mécanique, nous versons dans un premier bécher 0,080 g de Graphène-PEI (poudre noir) dans 15 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH_3COONa / 0,1 M CH_3COOH / pH 4), pour obtenir une suspension de coloration noire (1). Dans un second bécher, nous versons également 0,050 mg de $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ (poudre marron ; 0,009 mmol) dans 5 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH_3COONa / 0,1 M CH_3COOH / pH 4) pour obtenir une solution de coloration brune (2). Les solutions (1) et (2) sont mélangées, et pour arriver à une bonne dispersion des différents éléments et pour accrocher le POM au graphène, la suspension noire obtenue est passée aux ultra-sons pendant 2 min puis laissée sous agitation vigoureuse à température ambiante. Après 1 h d'agitation, la suspension est récupérée par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N°3) puis séchée sous vide à 80° C. Nous avons récupéré 0,095 g d'une poudre noire qui est supposée être le composé $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$.

❖ ***Synthèse du composé $\text{Mn}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$.***

A température ambiante et sous agitation mécanique, nous versons dans un premier bécher 0,050 g de l'échantillon Graphène-PEI (poudre noir) dans 15 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH_3COONa / 0,1 M CH_3COOH / pH 4), pour obtenir une suspension de coloration noire (1). Dans un second bécher, nous versons également 0,050 mg de $\text{Mn}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (poudre jaune ; 0,006 mmol) dans 5 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH_3COONa / 0,1 M CH_3COOH / pH 4) pour obtenir une solution de coloration jaune (2). Les solutions (1) et (2) sont mélangées, et pour arriver à une bonne dispersion des différents éléments et pour accrocher le POM au graphène, la suspension noire obtenue est passée aux ultra-sons pendant 2 min puis laissée sous agitation vigoureuse à température ambiante. Après 1 h d'agitation, la suspension est récupérée par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N°3) puis séchée sous vide à 80° C. Nous avons récupéré 0,069 g d'une poudre noire qui est supposée être le composé $\text{Mn}_2\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$.

❖ ***Synthèse du composé $\text{Mn}_4\text{As}_4\text{W}_{30}\text{@GF-PEI}$.***

A température ambiante et sous agitation mécanique, nous versons dans un premier bécher 0,050 g de l'échantillon Graphène-PEI (poudre noir) dans 15 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH_3COONa / 0,1 M CH_3COOH / pH 4), pour obtenir une

suspension de coloration noire (1). Dans un second bécher, nous versons également 0,050 mg de $Mn_4As_4W_{30}$ (poudre orange ; 0,006 mmol) dans 5 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH_3COONa / 0,1 M CH_3COOH / pH 4) pour obtenir une solution orange (2). Les solutions (1) et (2) sont mélangées, et pour arriver à une bonne dispersion des différents éléments et pour accrocher le POM au graphène, la suspension noire obtenue est passée aux ultra-sons pendant 2 min puis laissée sous agitation vigoureuse   température ambiante. Après 1 h d'agitation, la suspension est récupérée par filtration sur un verre fritté de porositi  moyenne ($N^\circ 3$) puis séchée sous vide à 80  C. Nous avons récupéré 0,086 g d'une poudre noire qui est supposée être le composé $Mn_4As_4W_{30}@GF-PEI$.

II.2. Préparation des matériaux composites Polyoxom tallates@Nanotube de carbone simple paroi-Polyéthylène imine (POM@SWCNT-PEI).

Nous avons immobilisé les POMs sur des nanotubes de carbone simple paroi en misant sur les interactions électrostatiques entre les POMs chargés négativement et les nanotubes de carbone fonctionnalisés, chargés positivement. La figure 8 présente le schéma de synthèse des hybrides POM@SWCNT-PEI.

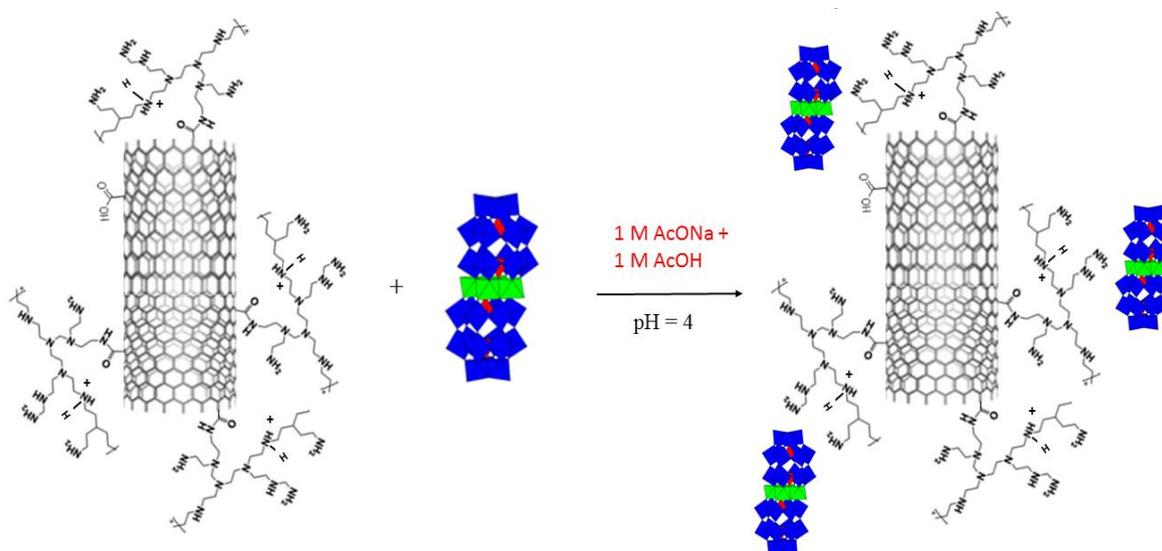


Figure 6. Schéma de synthèse de POM@SWCNT-PEI.

❖ Synthèse du composé $Co_2As_4W_{30}@SWCNT-PEI$.

A température ambiante et sous agitation mécanique, nous versons dans un premier bécher 0,050 g de SWNT-PEI (poudre noir) dans 15 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH_3COONa / 0,1 M CH_3COOH / pH 4), pour obtenir une suspension de coloration noire (1). Dans un second bécher, nous versons également 0,050 g de $Co_2As_4W_{30}$ (poudre rose pâle ;

0,006 mmol) dans 5 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH₃COONa / 0,1 M CH₃COOH / pH 4) pour obtenir une solution de coloration rose pâle (2). Les solutions (1) et (2) sont mélangées, et pour arriver à une bonne dispersion des différents éléments et pour accrocher le POM au SWCNT-PEI, la suspension noire obtenue est passée aux ultra-sons pendant 2 min puis laissée sous agitation vigoureuse à température ambiante. Après 1 h d'agitation, la suspension est récupérée par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N°3) puis séchée sous vide à 80° C. Nous avons récupéré 0,075 g d'une poudre noire qui est supposée être le composé Co₂As₄W₃₀@SWCNT-PEI.

❖ ***Synthèse du composé Co₄As₄W₃₀@SWCT-PEI.***

A température ambiante et sous agitation mécanique, nous versons dans un premier bécher 0,050 g de SWCNT-PEI (poudre noir) dans 15 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH₃COONa / 0,1 M CH₃COOH / pH 4), pour obtenir une suspension de coloration noire (1). Dans un second bécher, nous versons également 0,050 g de Co₄As₄W₃₀ (poudre marron ; 0,009 mmol) dans 5 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH₃COONa / 0,1 M CH₃COOH / pH 4) pour obtenir une solution de coloration brune (2). Les solutions (1) et (2) sont mélangées, et pour arriver à une bonne dispersion des différents éléments et pour accrocher le POM au SWCNT-PEI, la suspension noire obtenue est passée aux ultra-sons pendant 2 min puis laissée sous agitation vigoureuse à température ambiante. Après 1 h d'agitation, la suspension est récupérée par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N°3) puis séchée sous vide à 80° C. Nous avons récupéré 0,065 g d'une poudre noire qui est supposée être le composé Co₄As₄W₃₀@SWCNT-PEI.

❖ ***Synthèse du composé Mn₂As₄W₃₀@SWCNT-PEI.***

A température ambiante et sous agitation mécanique, nous versons dans un premier bécher 0,050 g de l'échantillon SWCNT-PEI (poudre noir) dans 15 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH₃COONa / 0,1 M CH₃COOH / pH 4), pour obtenir une suspension de coloration noire (1). Dans un second bécher, nous versons également 0,050 g de Mn₂As₄W₃₀ (poudre jaune ; 0,006 mmol) dans 5 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH₃COONa / 0,1 M CH₃COOH / pH 4) pour obtenir une solution de coloration jaune (2). Les solutions (1) et (2) sont mélangées, et pour arriver à une bonne dispersion des différents éléments et pour accrocher le POM au SWCNT-PEI, la suspension noire obtenue est passé aux ultra-sons pendant 2 min puis laissée sous agitation vigoureuse à température ambiante. Après 1 h d'agitation, la suspension est récupérée par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne

(N°3) puis séchée sous vide à 80° C. Nous avons récupéré 0,073 g d'une poudre noire qui est supposé être le composé $Mn_2As_4W_{30}@SWCNT-PEI$.

❖ **Synthèse du composé $Mn_4As_4W_{30}@SWCNT-PEI$.**

A température ambiante et sous agitation mécanique, nous versons dans un premier bécher 0,1 g de l'échantillon SWCNT-PEI (poudre noir) dans 15 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH_3COONa / 0,1 M CH_3COOH / pH 4), pour obtenir une suspension de coloration noire (1). Dans un second bécher, nous versons également 0,1 g de $Mn_4As_4W_{30}$ (poudre orange ; 0,012 mmol) dans 5 mL d'une solution tampon d'acétate de sodium (0,1 M CH_3COONa / 0,1 M CH_3COOH / pH 4) pour obtenir une solution orange (2). Les solutions (1) et (2) sont mélangées, et pour arriver à une bonne dispersion des différents éléments et pour accrocher le POM au SWCNT-PEI, la suspension noire obtenue est passée aux ultra-sons pendant 2 min puis laissée sous agitation vigoureuse à température ambiante. Après 1 h d'agitation, la suspension est récupérée par filtration sur un verre fritté de porosité moyenne (N°3) puis séchée sous vide à 80° C. Nous avons récupéré 0,135 g d'une poudre noire qui est supposée être le composé $Mn_4As_4W_{30}@SWCNT-PEI$.

III. Caractérisations physico-chimiques.

III.1. Analyse ThermoGravimétrique (ATG).

L'analyse thermogravimétrique, ATG, est réalisée sur un appareil modèle TGA 2050, qui enregistre la perte de masse d'un échantillon solide porté à des températures pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés °C. Nos échantillons sont chauffés de la température ambiante ($\approx 20^\circ C$) à $600^\circ C$ à la vitesse de $5^\circ C$ par minute sous un flux d'oxygène. Les données enregistrées nous permettent de tracer des thermogrammes (voir exemple figure 7) qui indiquent la perte relative de masse en fonction de la température. Les pertes de masse sont attribuées à la déshydratation dans nos échantillons. On évalue ainsi la perte d'eau de chaque échantillon, et connaissant sa masse, on en déduit, par une méthode de calcul simple, décrite ci-dessous, le nombre de molécules d'eau de constitution par molécule de POM.

Méthode de calcul

$$m_{hyd} / m_{anh} = M_{hyd} / M_{anh} \quad \rightarrow \quad M_{hyd} = M_{anh} \cdot (m_{hyd} / m_{anh})$$

$$\text{Or } M_{hyd} = M_{anh} + 18 \cdot n(H_2O)$$

$$M_{anh} \cdot (m_{hyd} / m_{anh}) = M_{anh} + 18 \cdot n(H_2O) \quad \rightarrow \quad n(H_2O) = \{ [M_{anh} \cdot (m_{hyd} / m_{anh}) - M_{anh}] \} / 18$$

M_{hyd} : masse molaire du composé hydraté

m_{hyd} : masse du composé hydraté

M_{anh} : masse molaire du composé anhydre

m_{anh} : masse du composé anhydre

$n(\text{H}_2\text{O})$: nombre de molécules d'eau

% (H_2O) : perte de masse déterminée sur le thermogramme

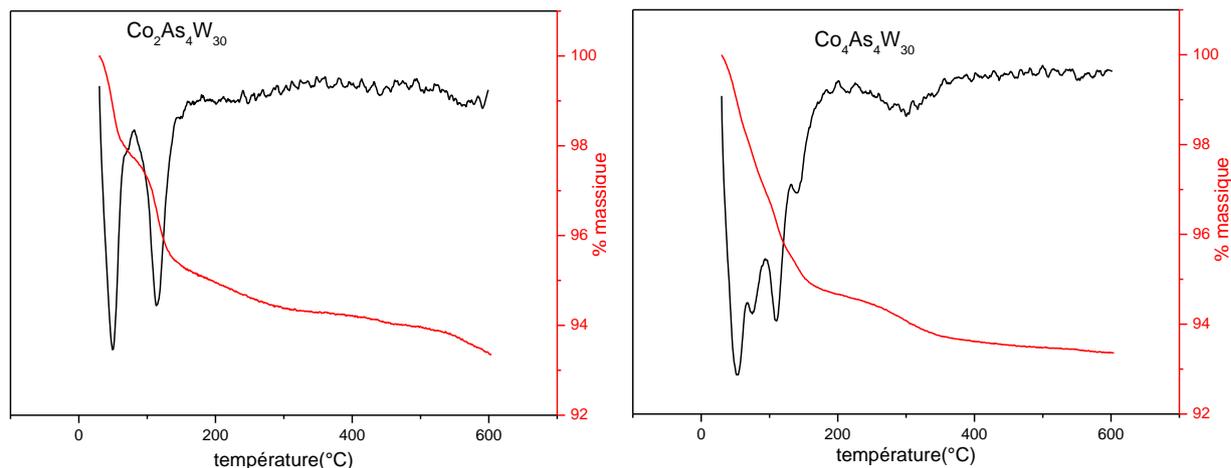


Figure 7. Thermogrammes des composés $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ et $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$.

Les pertes de masse et le nombre de molécules d'eau présentes dans les POMs que nous étudions sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1. Perte de masse et nombre de molécules d'eau présentes dans les POMs étudiés.

Formule du composé déshydraté	Masse molaire anhydre	Molécules de H_2O	Masse molaire composé hydraté
$\text{Na}_{18}[\text{Na}_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]$	8184,481	29	8760,92
$\text{Na}_{16}[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]$	8210,388	32	8786,88

III.2. Spectroscopie UV-visible.

Les mesures de spectroscopie UV-visible ont été réalisées sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 19 ou Perkin-Elmer Lambda 750 pilotés par le logiciel UVWinlab. Des cuves en quartz d'un chemin optique de 1,00 mm ont été utilisées dans les deux cas.

Les domaines de stabilité des POMs étudiés sont résumés dans le tableau 2 ci-dessous

Tableau 2. Domaine de stabilité sur 24 h des POMs en solution (10^{-4} M)

Annexes

pH	0.3	1	2	3	4	5	6
As ₂ W ₁₈							
As ₂ W ₁₅							
Co ₂ As ₄ W ₃₀							
Co ₃ As ₄ W ₃₀							
Co ₄ As ₄ W ₃₀							

	Stable
	Décomposition lente

III.3. Spectroscopie infrarouge.

Les spectres FTIR des POMs ont été enregistrés sur un spectromètre Magna 550, dans la région 1200 - 400 cm⁻¹, dite région de l’empreinte digitale caractéristiques des vibrations de valence du groupement métal-oxygène. Les spectres FTIR des composés hybrides ont été réalisés sur un spectromètre Jasco FT/IR-460 Plus, dans la région 400-4000 cm⁻¹. Les spectres sont obtenus à partir de pastilles de KBr contenant 0,2 % de masse de POM@GF-PEI ou POM@SWCNT-PEI. Dans les deux cas la résolution est de 4 cm⁻¹ et l’enregistrement se fait en 32 scans.

Tableau 3. Bandes d’absorption infrarouge (400-1000 cm⁻¹) des tungstoarsénates

Composés	Vibration infra-rouge ν (cm ⁻¹)
K ₆ [As ₂ W ₁₈ O ₆₂].14H ₂ O	962 ; 931 ; 881, 860, 721, 518f, 491f, 472f
Na ₁₂ [As ₂ W ₁₅ O ₅₆].21H ₂ O	962ép ; 935 ; 892, 863, 811, 761, 698, 518f, 489f, 472f
F : fort ; f : faible ; ép : épaulement	

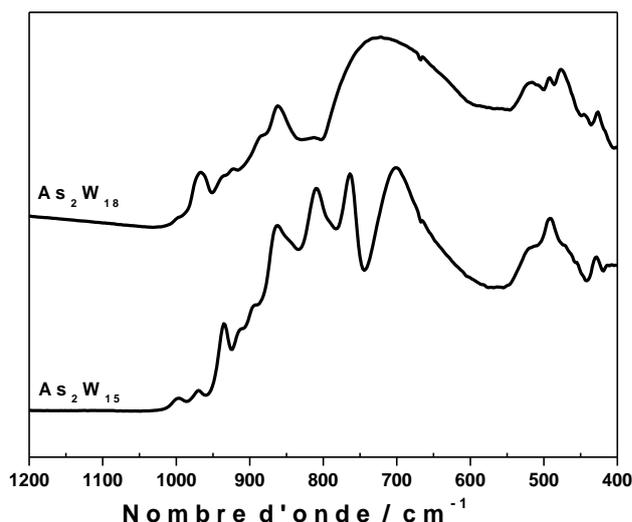


Figure 8. Spectres infrarouges de : As_2W_{15} et As_2W_{18} .

Les spectres infrarouge des nouveaux complexes « sandwich » $[(NaOH_2)_2Co_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{18-}$, $[(CoOH_2)_2Co_2(As_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ et les complexes « sandwich » mixtes $[(M'OH_2)_2M_2(X_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ ($X = As$ ou P ; M ou $M' = Co, Mn, Cu$) sont enregistrés dans la gamme des nombres d'ondes de 4000 à 400 cm^{-1} . Les modes de vibration caractéristiques des POMs sont observés dans la région située entre 1200 cm^{-1} et 600 cm^{-1} et représentés sur la Figure 8 ci-dessus. Les différentes valeurs relevées sont regroupées dans le tableau 3. Les spectres des différents complexes « sandwich » (Figure 10) sont très proches, ceci suggère de fortes similitudes du point de vue structural. Les différentes valeurs relevées sont regroupées dans le tableau 4.

Les bandes et épaulements situés entre 700 et 900 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation ν (W-O-W) des ponts oxo et les bandes situées entre 1000 et 900 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des liaisons W-O. Les bandes de vibrations des liaisons P-O (bandes fortes) apparaissent à des fréquences supérieures à 1000 cm^{-1} . Inversement, les bandes de vibration des liaisons As-O apparaissent dans le domaine de vibration des liaisons W-O, c'est-à-dire à des fréquences inférieures à 1000 cm^{-1} , et elles sont soit mal définies (bande faible ou épaulement) soit masquées par les bandes de vibration des liaisons W-O.

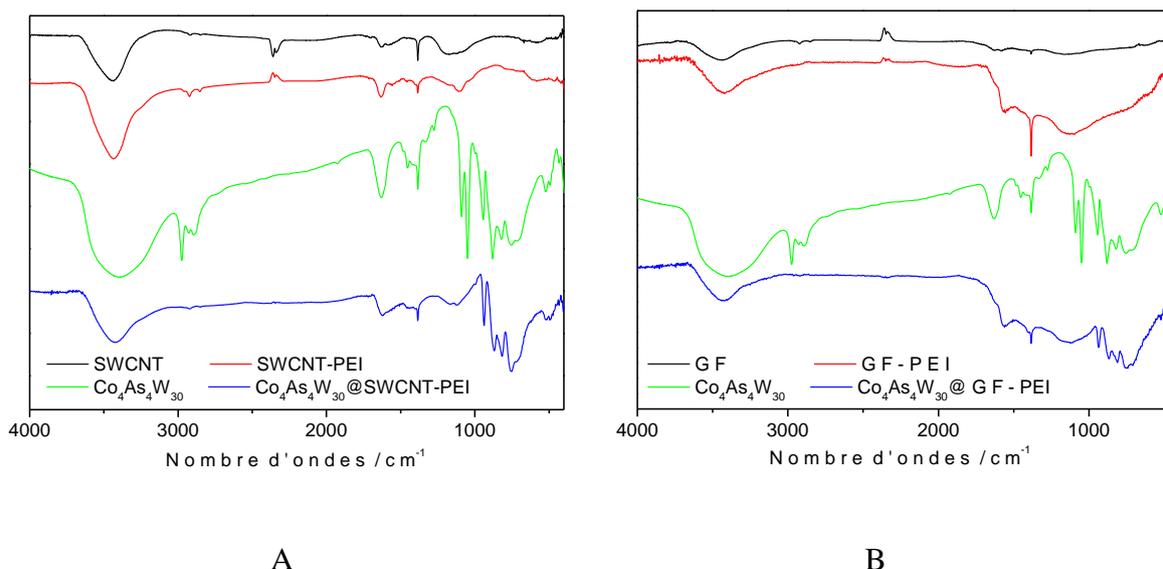


Figure 9. Spectres IR de (A) SWCNT, SWCNT-PEI et POM@SWCNT-PEI, (B) GF, GF-PEI et POM@GF-PEI.

Tableau 4. Bandes d'absorption infrarouge des tungsto-diarsénates et des molécules « sandwich » dérivées des tungsto-diarsénates de type Dawson.

Composés	ν (cm ⁻¹)		
	ν (As-O) ou (P-O)	ν (W-O)	ν (W-O-W)
Na ₁₆ [Mn ^{II} ₂ Cu ^{II} ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂]	1081,9; 1043,4; 1014,4	921,8	873,6 ; 827,3 ; 759,8
Na ₁₆ [Mn ^{II} ₂ Co ^{II} ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂]	1081,9; 1049,1; 1014,4	929,5	906,4 ; 873,6 ; 827,3
Na ₁₆ [Cu ^{II} ₂ Mn ^{II} ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂]	1083,8; 1056,8; 1014,4	935,3	883,2 ; 827,3 ; 761,2
Na ₁₆ [Mn ^{II} ₂ Cu ^{II} ₂ (As ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂]	998,9	941,1	867,8 ; 808,0 ; 746,3
Na ₁₈ [Na ₂ Co ^{II} ₂ (As ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂]	998,9	937,2	863,9 ; 802,3 ; 782,9 ; 738,1
Na ₁₆ [Cu ^{II} ₂ Mn ^{II} ₂ (As ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂]	997,0	939,2	863,9 ; 796,5 ; 750,2
Na ₁₆ [Mn ^{II} ₂ Co ^{II} ₂ (As ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂]	9 98,9	941,1	862,0 ; 809,9 ; 740,5
Na ₁₆ [Mn ^{II} ₂ Cu ^{II} ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂]	997,0	941,1	860,1 ; 811,9 ; 740,5

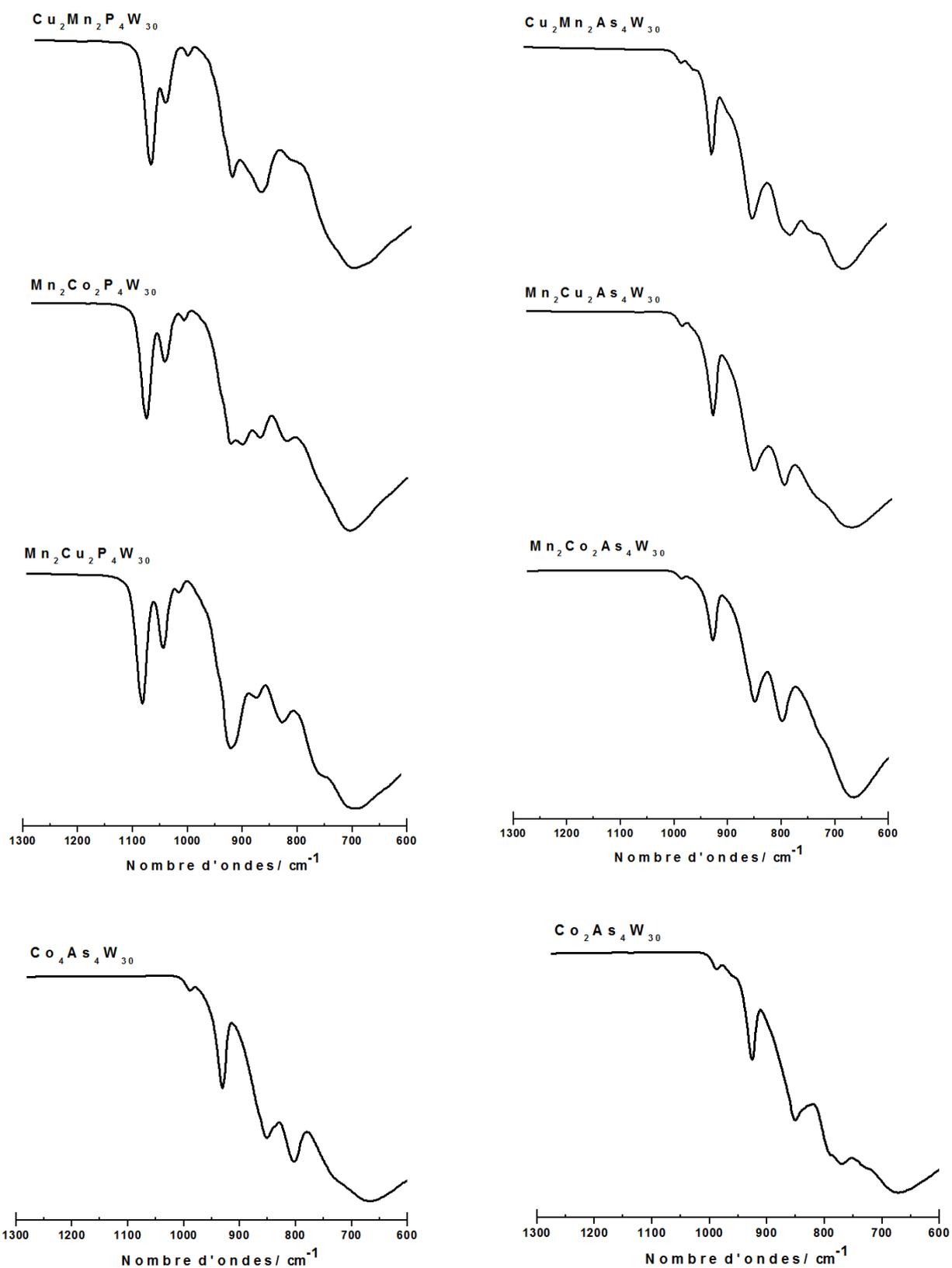


Figure 10. Spectres infrarouge des POMs de type « sandwich »

III.4. Spectroscopie photo-électronique X.

III.4.1. Principe.

La spectroscopie photo-électronique X (SPX) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la composition chimique de la surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm. Cette technique donne des informations sur la composition chimique élémentaire de l'échantillon, la nature des liaisons chimiques, le ou les état(s) d'oxydation de chaque élément et les pourcentages atomiques.

Le principe de l'SPX consiste à irradier un échantillon par des rayons X monochromatiques de faibles énergies. L'effet photoélectrique provoqué par les rayons X conduit à l'émission de photoélectrons dont les énergies sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. En effet, lors de l'interaction des photons avec l'atome, une partie de leur énergie permet aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l'attraction qui les maintient sur leurs orbitales, il s'agit de l'énergie de liaison (E_l) ; le reste est transféré aux électrons sous forme d'énergie cinétique (E_c). Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie cinétique et du matériau. Si l'énergie cinétique est suffisante, certains électrons sont extraits du matériau et passent dans le vide (Figure 11).

Connaissant l'énergie du photon initial $h\nu$, l'énergie cinétique des photoélectrons émis (E_c) permet de déterminer l'énergie de liaison (E_l) associé à chaque élément (Figure 12) à partir de la relation :

$$E_l = h\nu - E_c$$

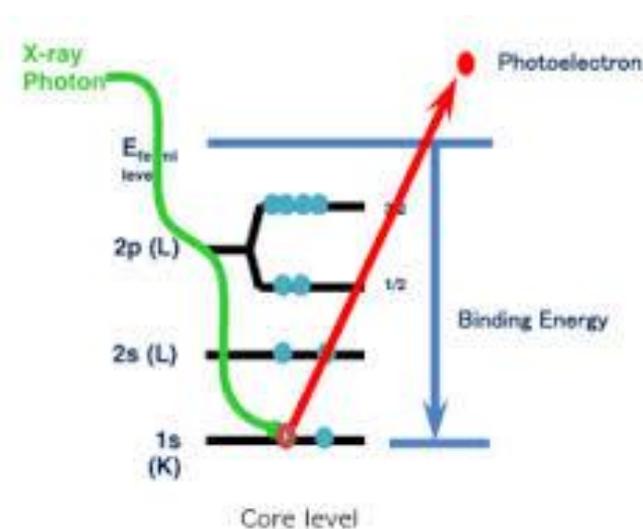


Figure 11. Diagramme des énergies.

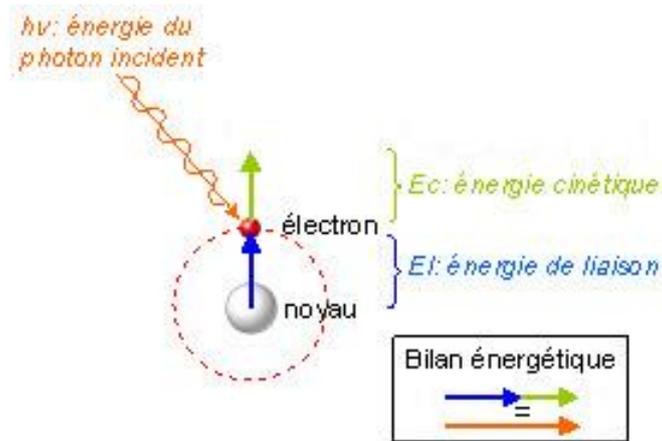


Figure 12. Bilan énergétique.

III.4.2. Appareillages.

Les analyses SPX ont été effectuées avec :

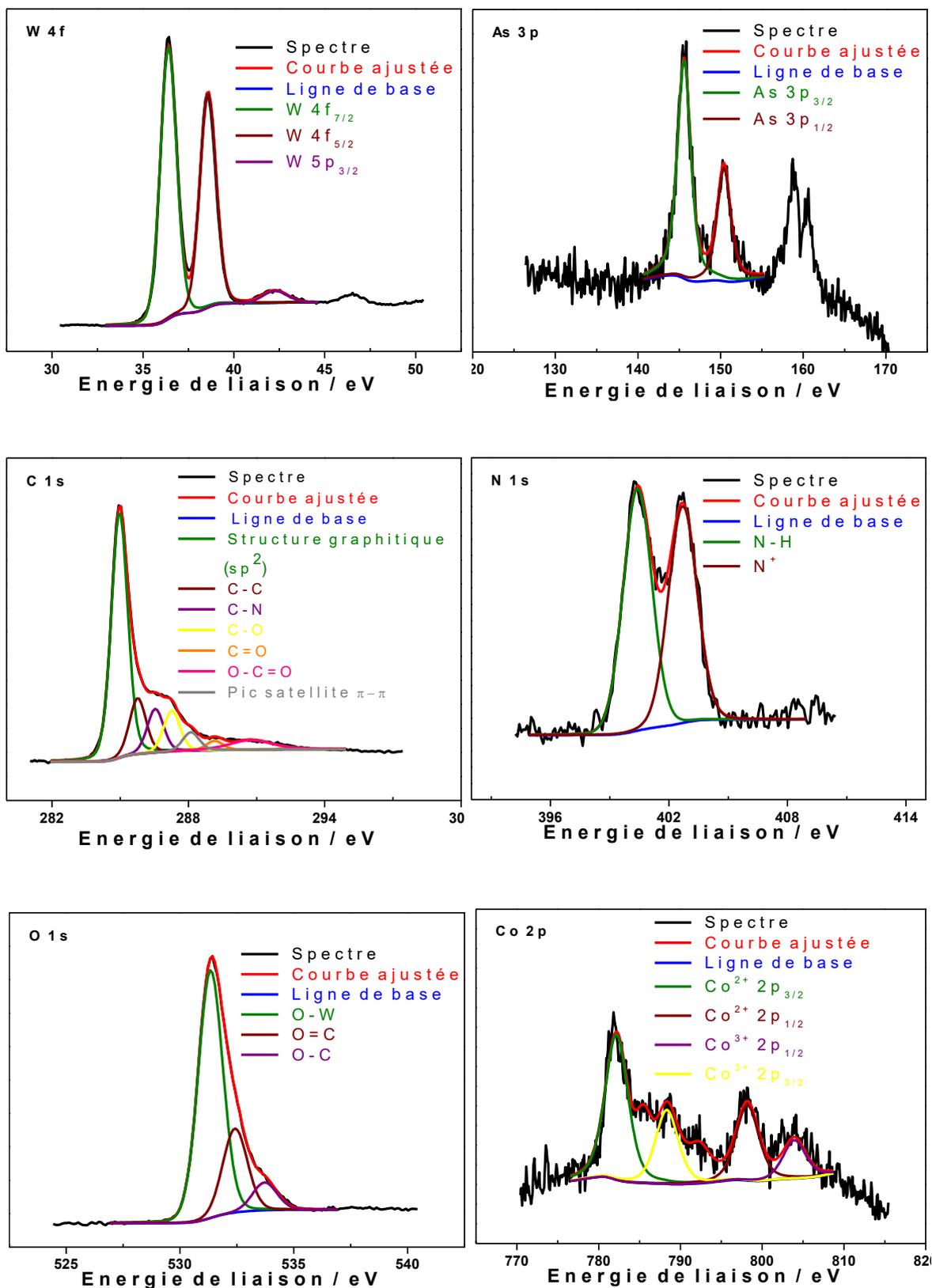
- Un spectromètre Axis-165 de Kratos Analytical équipé d'une anode en aluminium (Al K_α : 1486.6 eV). Les mesures sont faites à température ambiante et la pression de fonctionnement est inférieure à 10^{-9} Torr. Les différentes énergies de liaison sont référencées par rapport à celle du carbone 1s (248,9 eV). Le traitement des spectres est effectué avec le logiciel CasaSPX (version 2.3.12).
- Un spectromètre VG Scientific ESCALAB 200A équipé d'une anode en aluminium (Al K_α : 1486.6 eV). Les différentes énergies de liaison sont référencées par rapport à celle du carbone 1s (285 eV). Le traitement des spectres est effectué avec le logiciel SPXPEAK (version 4.1).

Les concentrations atomiques relatives sont déterminées à partir de l'aire des pics, en considérant le dépôt comme un film homogène, et d'un facteur de sensibilité selon l'équation ci-dessous, où A_i est l'aire du pic de l'élément i et s_i le facteur de sensibilité de cet élément :

$$at. \% = \frac{\left(\frac{A_i}{s_i}\right)}{\sum \left(\frac{A_i}{s_i}\right)}$$

III.4.3. Spectres.

❖ Hybrides POM@GF-PEI et POM@SWCNT-PEI.



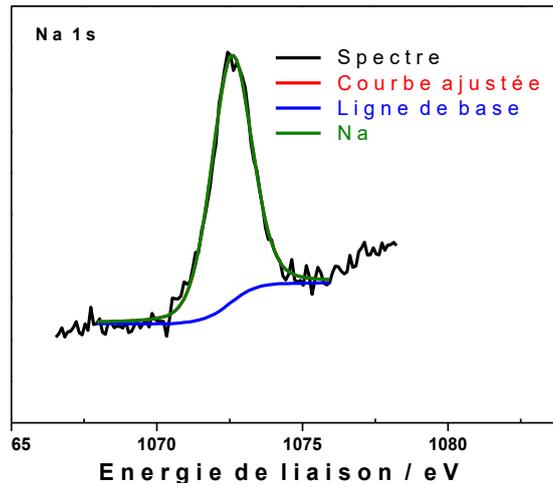
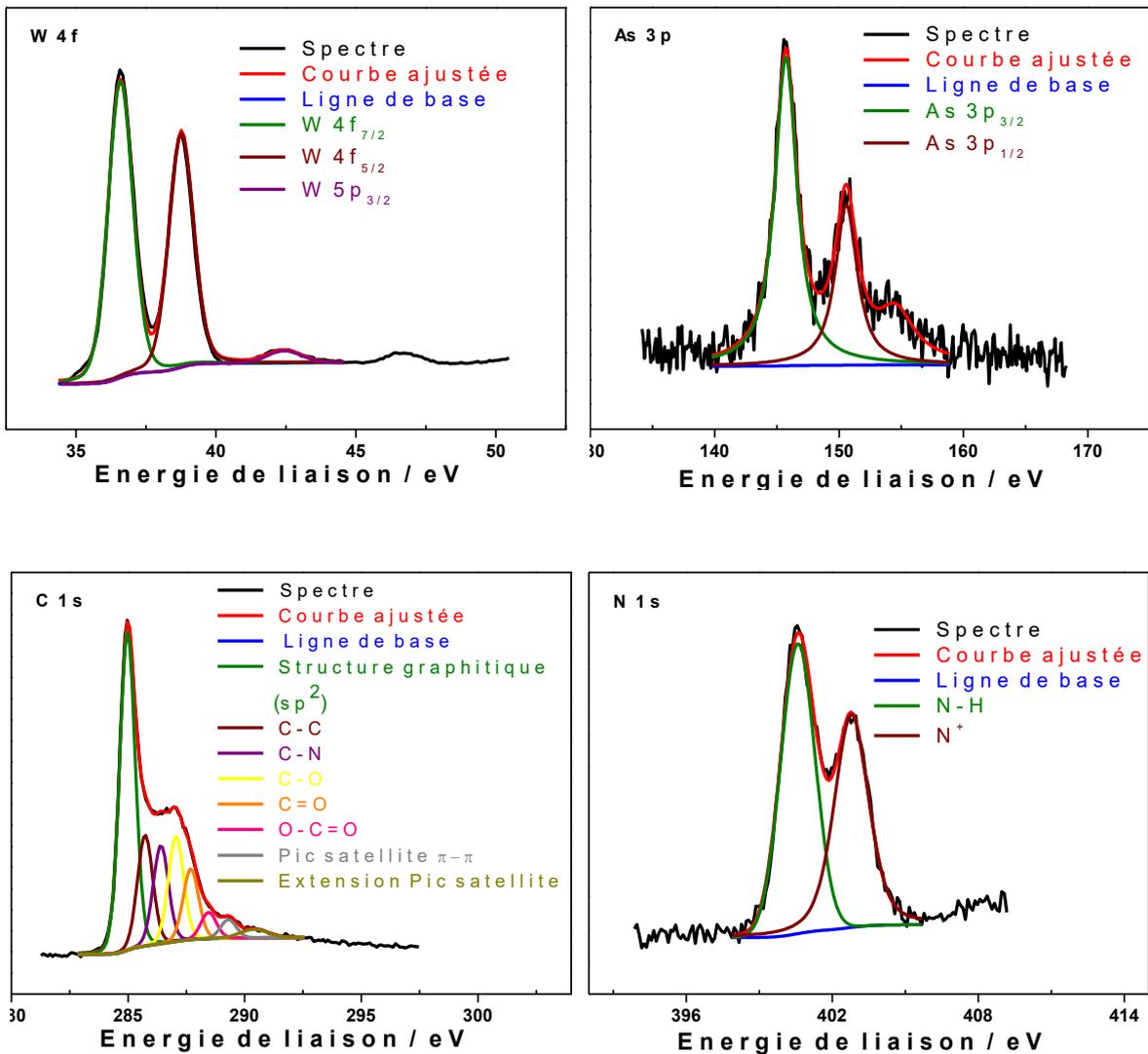


Figure 13. Déconvolution de C 1s, O 1s, N 1s, Na 1s, Co 2p, As 3p et W 4f du spectre SPX du composé $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ @ SWNT-PEI.



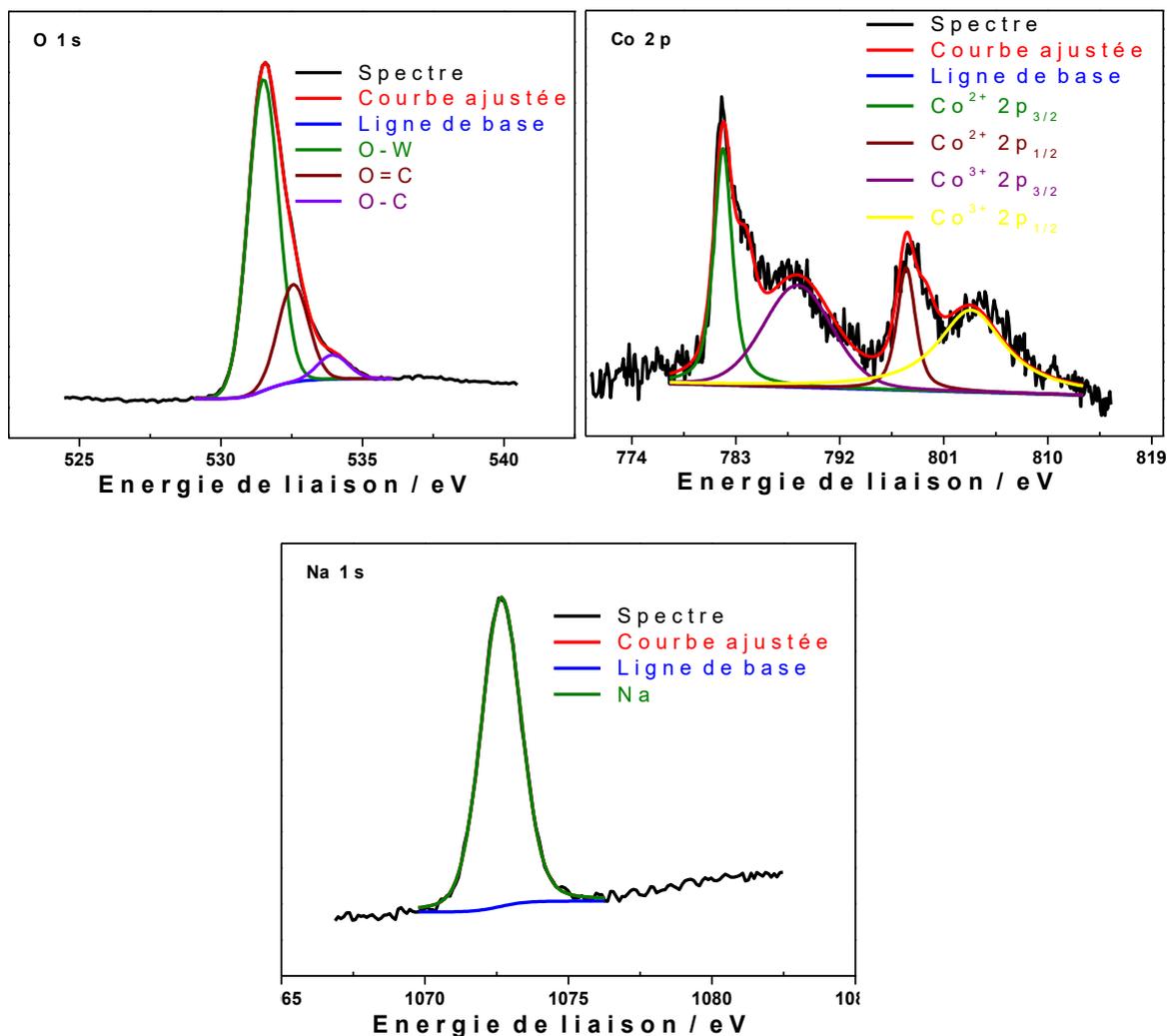
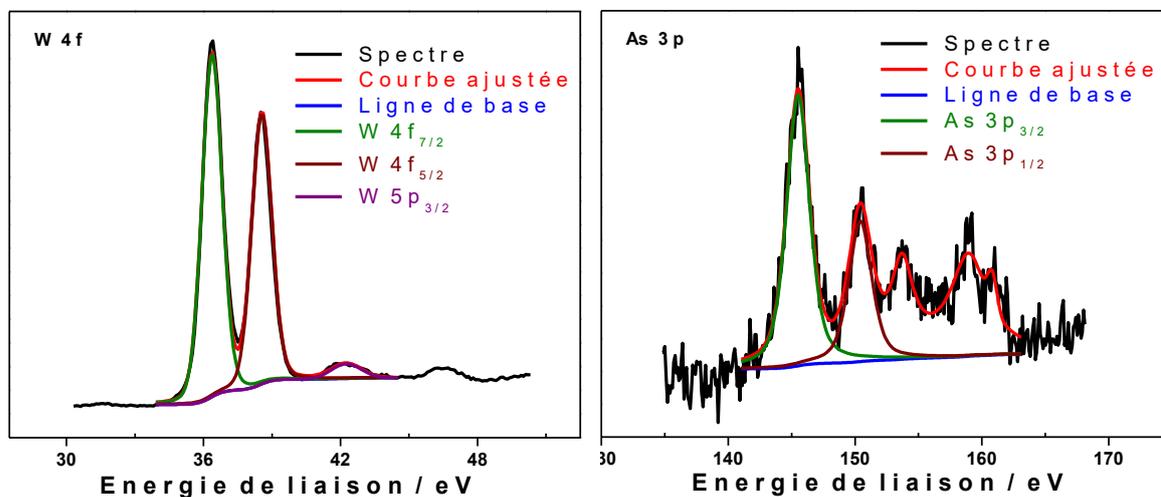


Figure 14. Déconvolution de C 1s, O 1s, N 1s, Na 1s, Co 2p, As 3p et W 4f du spectre SPX du composé Co₄As₄W₃₀@ GF-PEI.



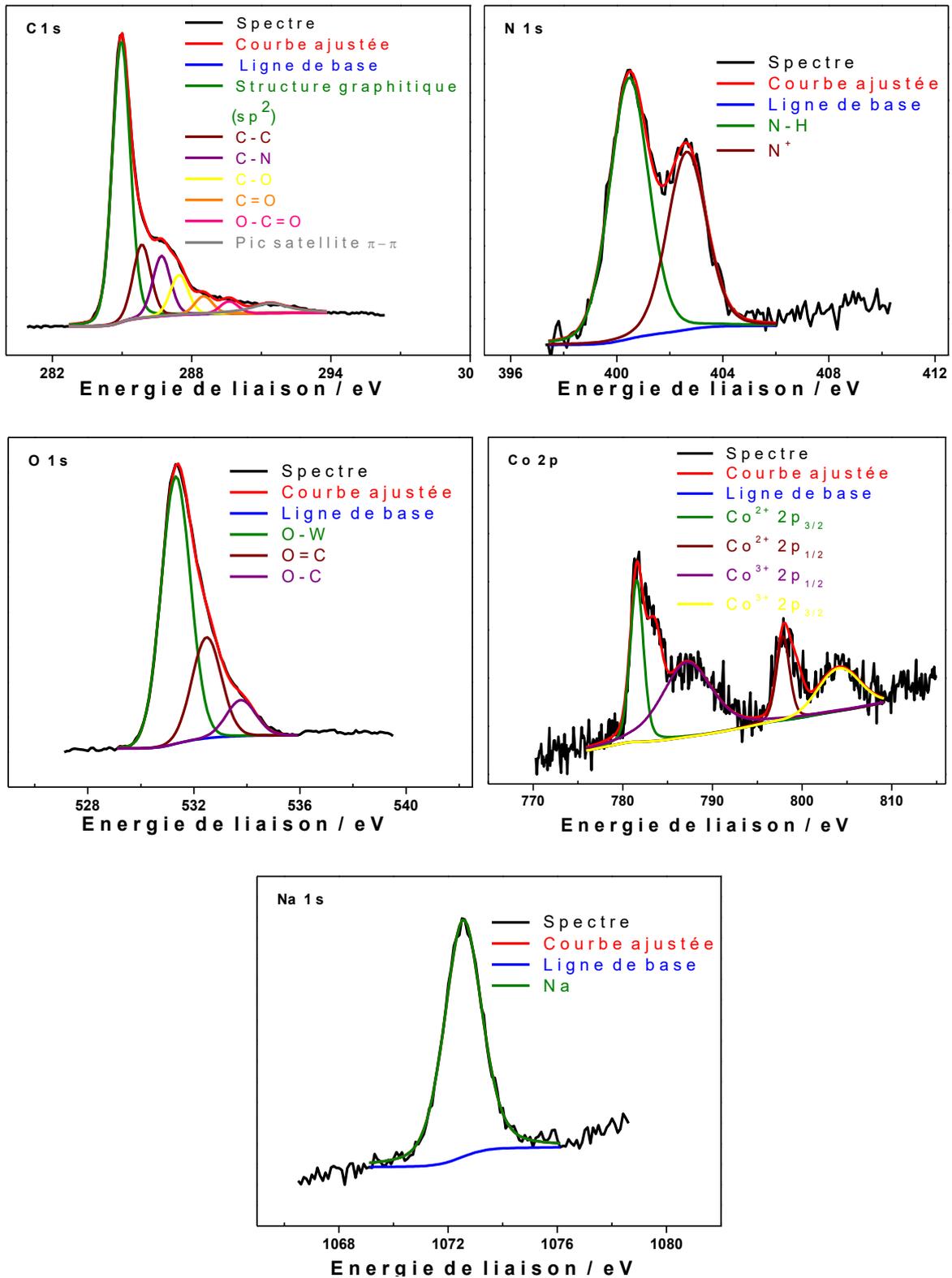
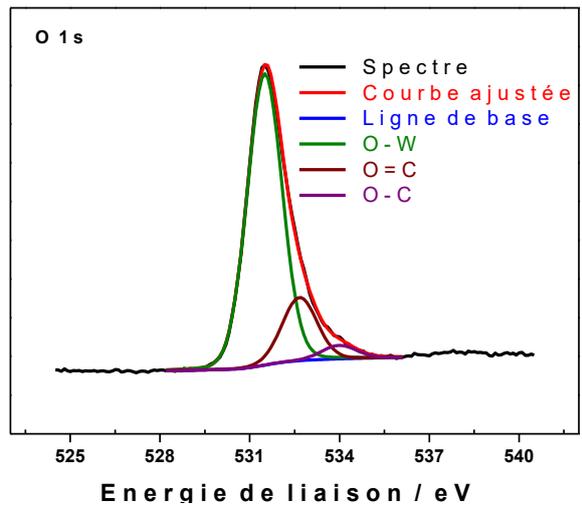
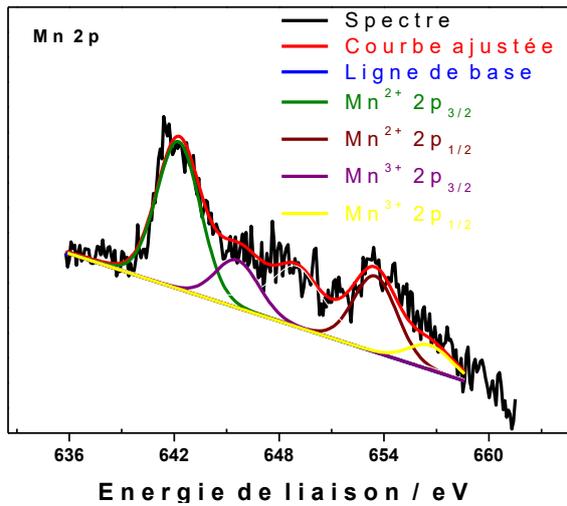
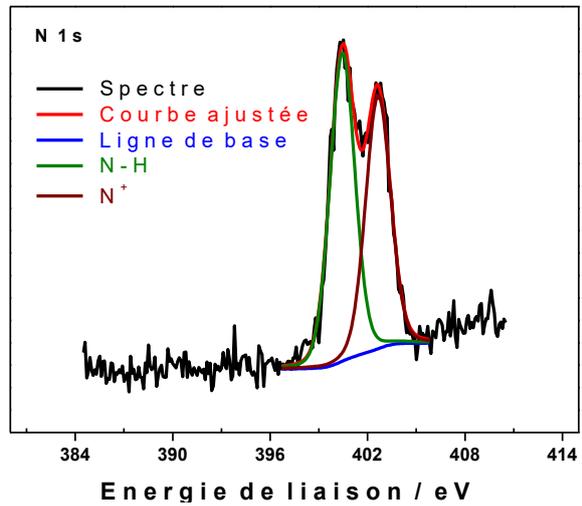
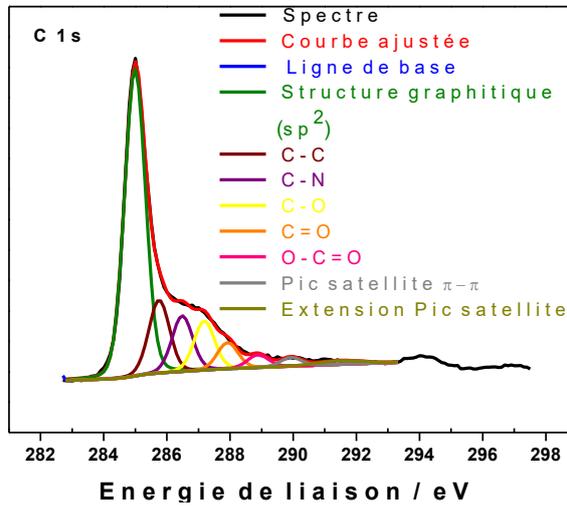
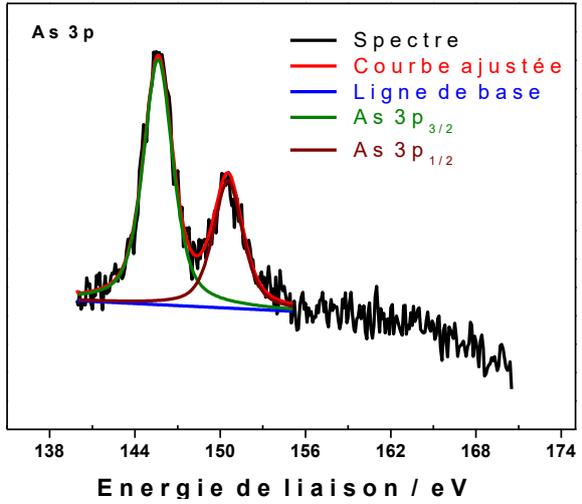
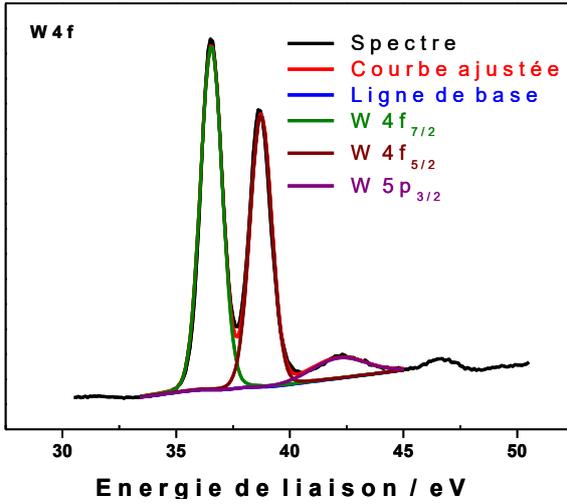


Figure 15. Déconvolution de C 1s, O 1s, N 1s, Na 1s, Co 2p, As 3p et W 4f du spectre SPX du composé $Co_4As_4W_{30}@SWNT-PEI$.

Annexes



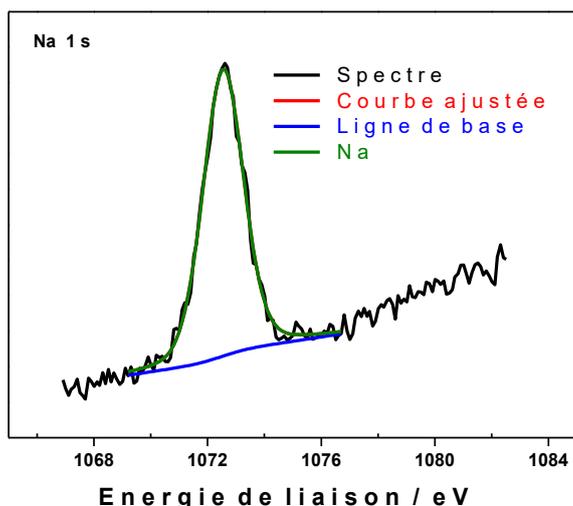
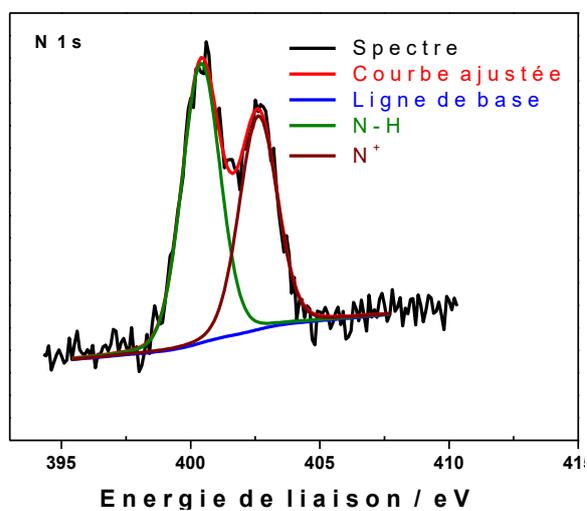
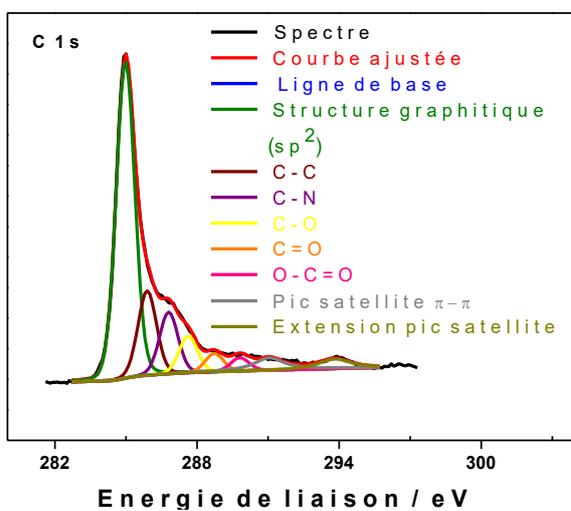
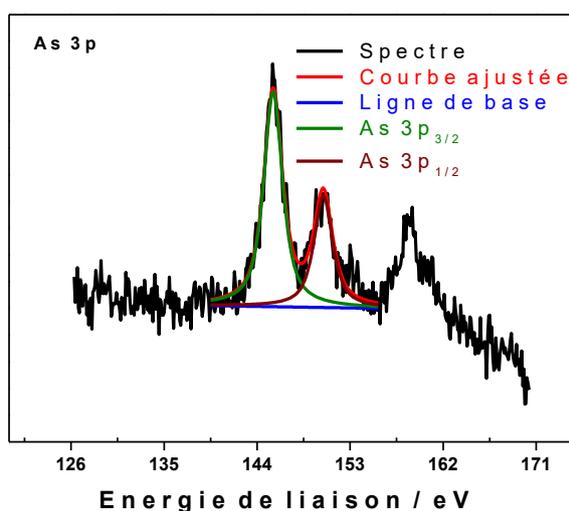
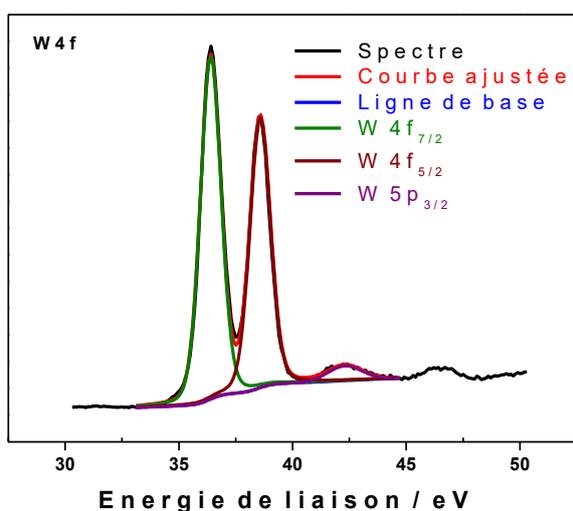


Figure 16. Déconvolution de C 1s, O 1s, N 1s, Na 1s, Mn 2p, As 3p et W 4f du spectre SPX du composé $Mn_2As_4W_{30}@GF$



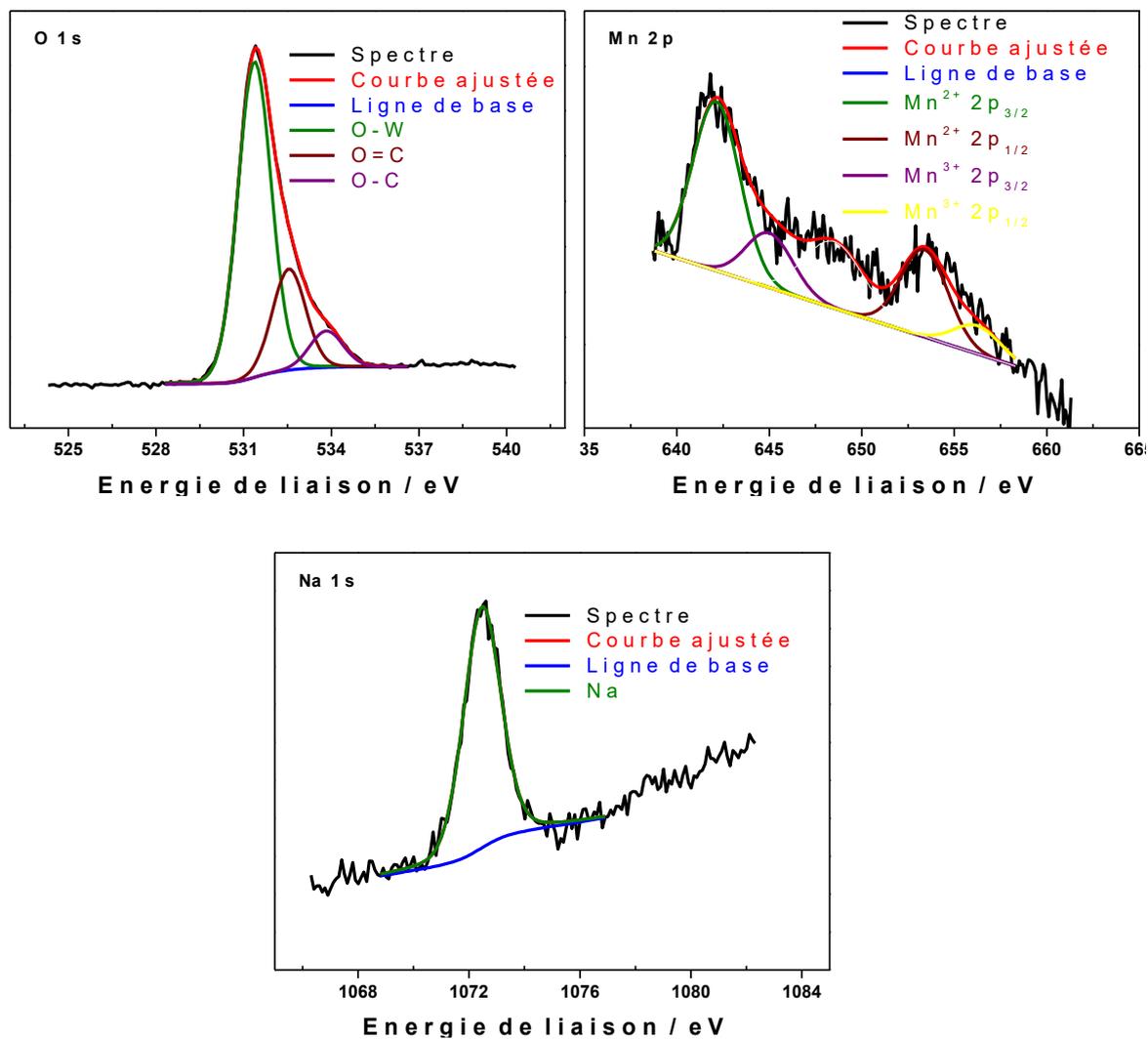
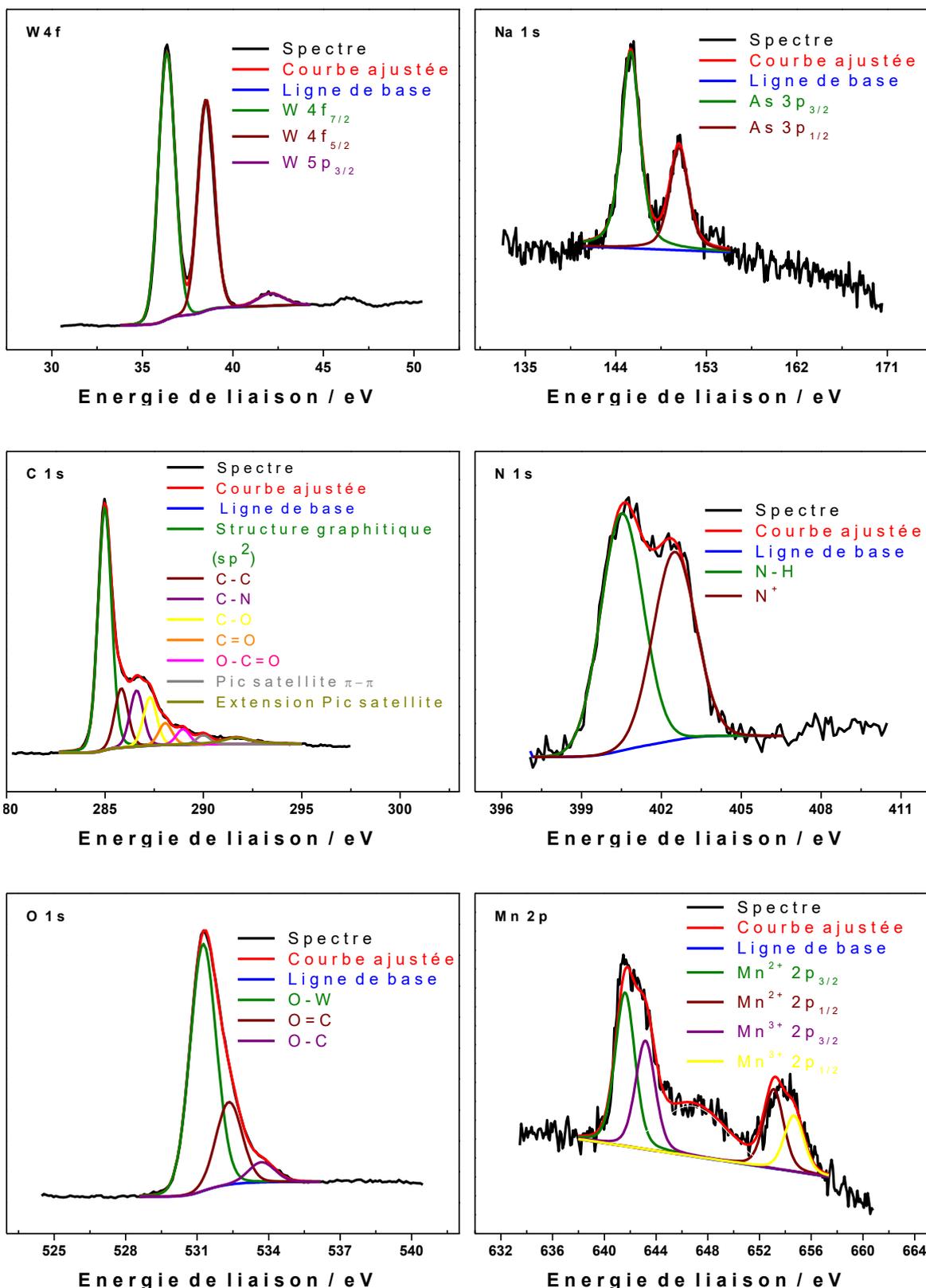


Figure 17. Déconvolution de C 1s, O 1s, N 1s, Na 1s, Mn 2p, As 3p et W 4f du spectre SPX du composé Mn₂As₄W₃₀@ SWNT-PEI.

Annexes



Annexes

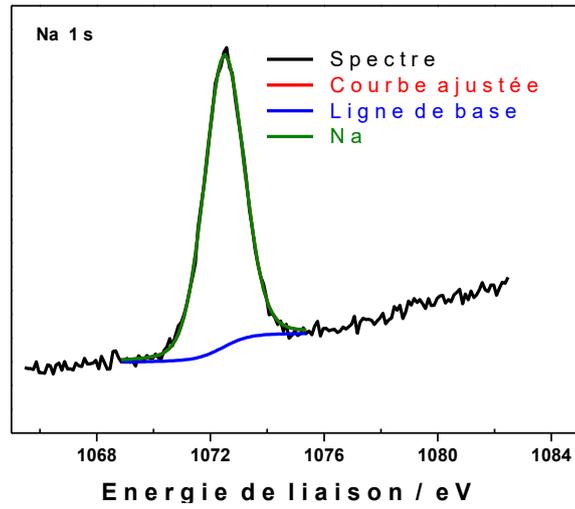
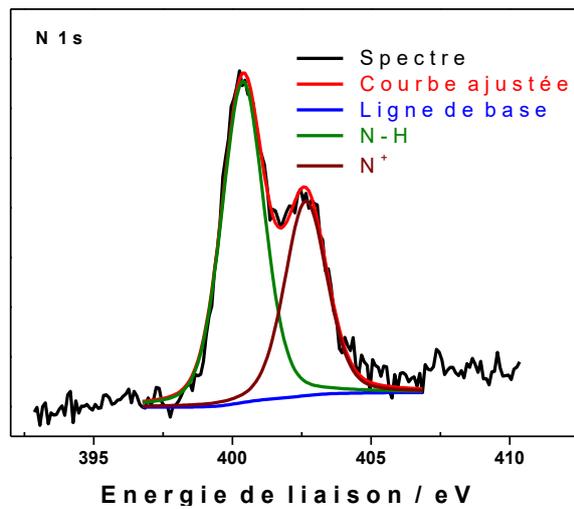
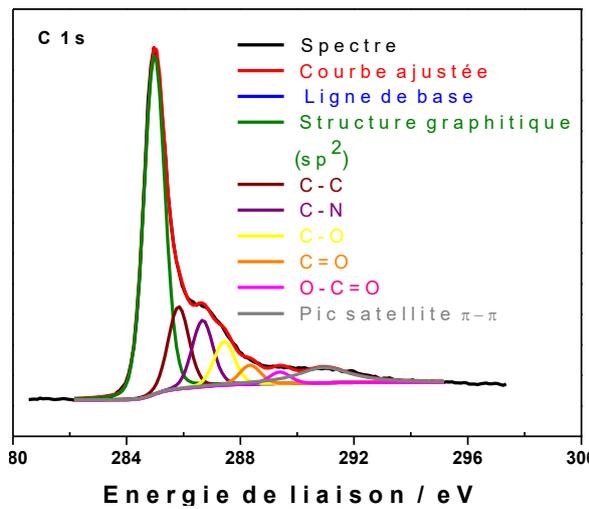
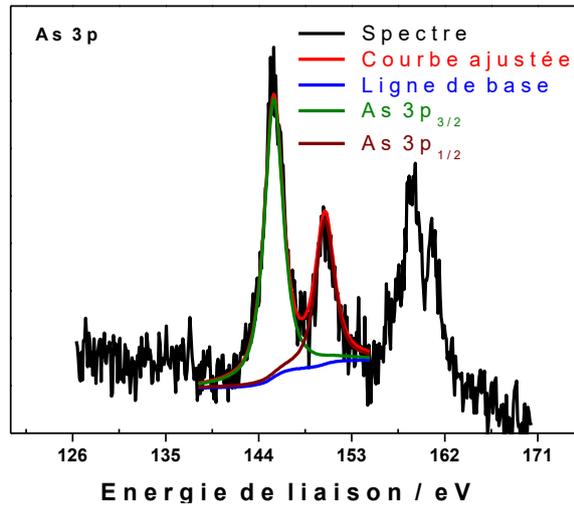
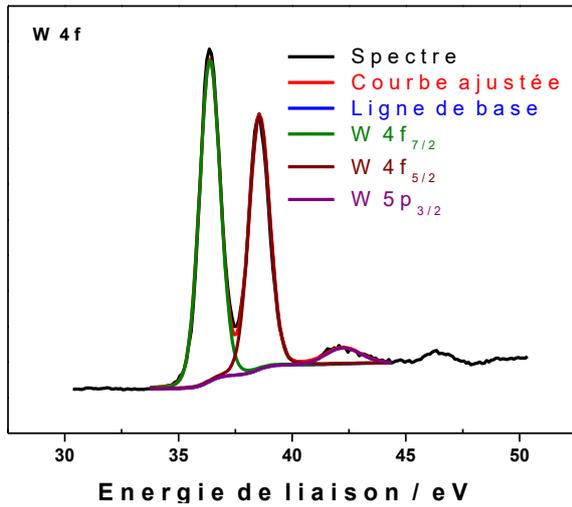


Figure 18. Déconvolution de C 1s, O 1s, N 1s, Na 1s, Mn 2p, As 3p et W 4f du spectre SPX du composé $Mn_4As_4W_{30}$ @ GF-PEI.



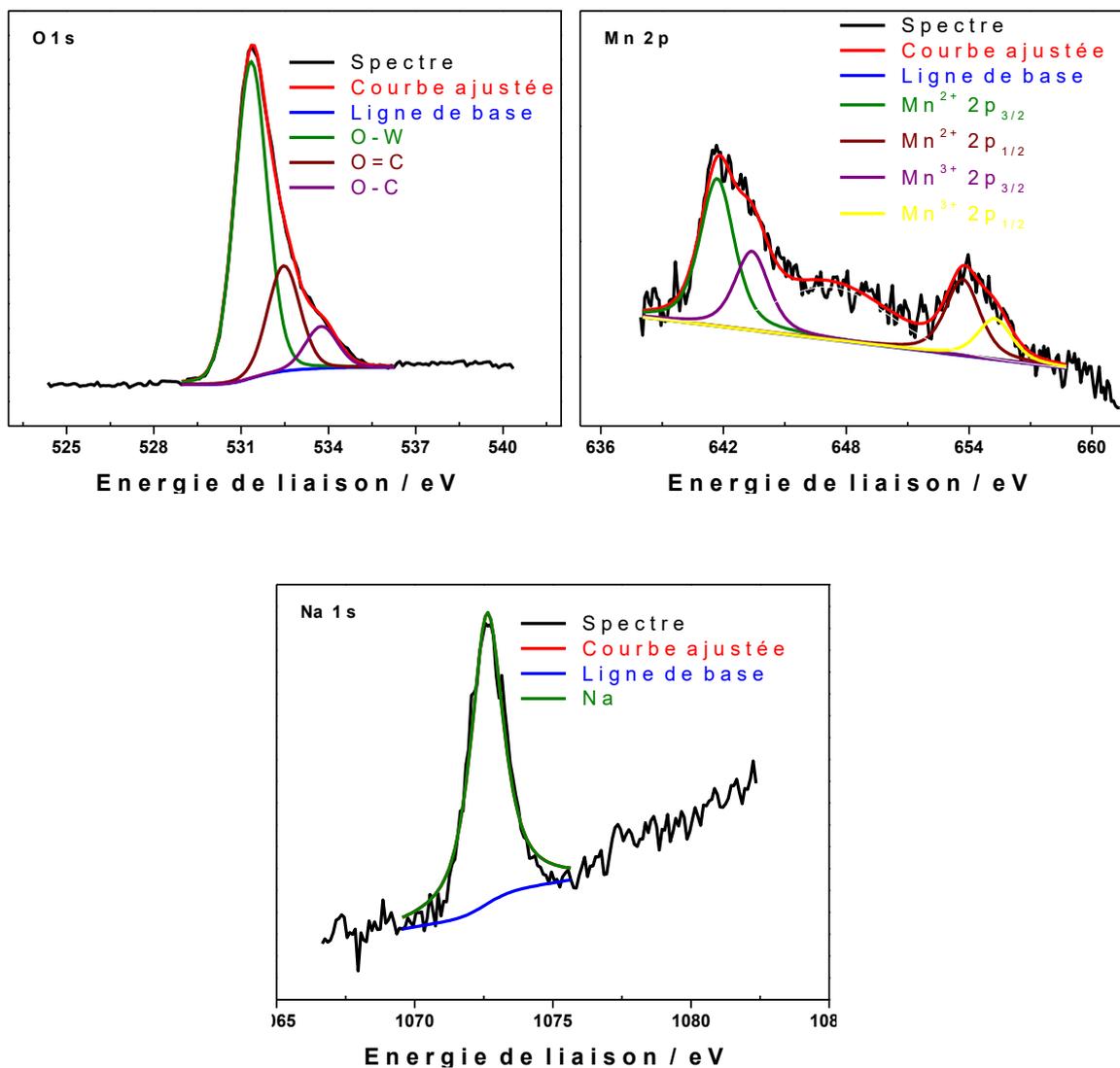


Figure 19. Déconvolution de C 1s, O 1s, N 1s, Na 1s, Mn 2p, As 3p et W 4f du spectre SPX du composé Mn₄As₄W₃₀@ SWNT-PEI.

IV. Electrochimie.

IV.1. Appareillages.

Les résultats de voltamétrie cyclique et de coulométrie à potentiel contrôlé (CPC) ont été obtenus à l'aide d'un potentiostat / galvanostat EG & G 273A, piloté par le logiciel M270. Pour toutes les études électrochimiques, nous avons utilisé une cellule électrochimique non divisée comportant un montage standard à trois électrodes avec une électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode qui plongent dans l'électrolyte support (figure 20).

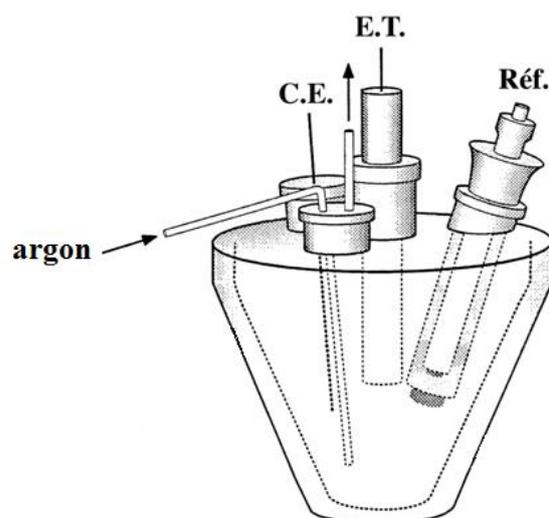


Figure 20. Schéma du montage électrochimique à trois électrodes ; E.T. : électrode de travail ; C.E. : contre électrode ; Réf. : électrode de référence.

Le potentiostat, couplé à un générateur de tension, permet d'imposer une différence de potentiel voulue entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, en faisant varier le potentiel de l'électrode de travail tout en maintenant celui de l'électrode de référence stable. Pour éviter la polarisation de l'électrode de référence, le courant ne circule qu'entre la contre électrode et l'électrode de travail. Grâce au logiciel M270 relié au potentiostat par ordinateur, on peut faire varier le potentiel entre une valeur E_i (généralement choisie de telle sorte qu'aucune substance de la solution ne subisse une réaction redox, il s'agit du potentiel de repos de l'espèce électro-active) et une valeur finale E_f , en passant par le potentiel d'inversion (encore appelé vertex) où le sens de balayage des potentiels est inversé. Il est également possible de régler la vitesse de balayage (exprimée en mV/s) ou de cycler plusieurs fois sur la même plage de potentiel. Avant chaque expérience, la solution est dégazée pendant au moins 30 minutes en saturant le milieu par de l'argon pur et une pression positive de ce gaz est maintenue pendant toute la durée de l'expérience.

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) en KCl, la contre électrode est une plaque de platine de grande surface, et l'électrode de travail est un disque de carbone vitreux de 3 mm de diamètre (figure 21) pour les analyses de voltamétrie cyclique ou une plaque de carbone vitreux *c.a.* 10x10x2 mm³ pour les analyses de CPC. L'électrode de travail plonge directement dans l'électrolyte support, tandis que l'électrode de référence et la contre électrode sont séparées de l'électrolyte support par des allonges frittées contenant le même électrolyte (le fritté contenant l'électrode de référence est de faible porosité et celui contenant la contre électrode est de porosité moyenne).

Avant chaque analyse l'électrode de travail est prétraitée. Dans le cas du disque de carbone vitreux, le prétraitement consiste à polir la surface du disque de carbone : dans un premier temps, on effectue un grattage manuel de l'électrode sur du papier de carbure de silicium (SiC), puis on effectue un polissage mécanique de l'électrode sur des tissus de polissage de différentes tailles de grain (5 minutes sur le drap de 6 μ m, 10 minutes sur le drap de 3 μ m et 10 minutes sur le drap de 1 μ m). Après le polissage, l'électrode est rincée à l'eau puis passée successivement au bain à ultrasons dans de l'éthanol puis dans de l'eau Millipore pendant 5 minutes à chaque fois. Il faut préciser que l'électrode de carbone vitreux utilisée pour les analyses est assemblée au laboratoire.

Dans le cas de la plaque de carbone vitreux, le traitement consiste à gratter l'électrode avec le papier de carbure de silicium et de la passer au bain à ultrasons dans de l'eau Millipore pendant 5 minutes.

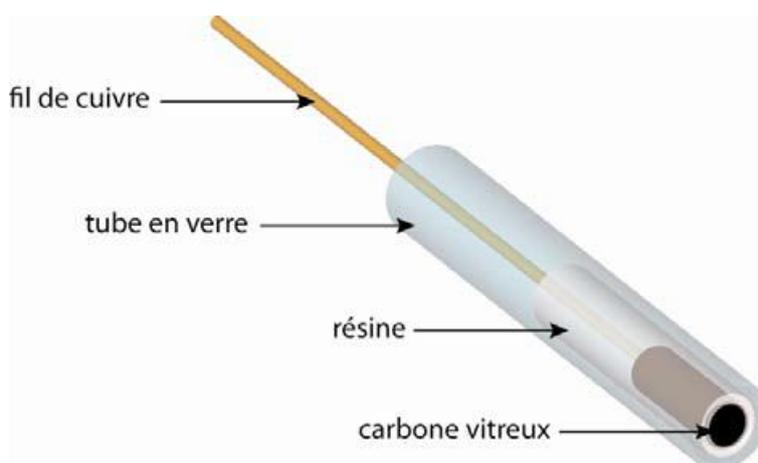


Figure 21. Schéma d'une électrode de carbone vitreux.

IV.2. Méthodes.

IV.2.1. Voltamétrie cyclique à variation linéaire de potentiel.

La voltamétrie cyclique est une méthode d'étude de la cinétique électrochimique des entités électro-actives.⁸ Elle permet d'enregistrer, au cours d'une seule expérience, la courbe d'intensité du courant en fonction du temps, le temps étant lié au potentiel par une relation linéaire :

$$E = E_i \pm vt$$

E : potentiel de l'électrode indicatrice (V)

E_i : potentiel initial appliqué à l'électrode (V)

v : vitesse de balayage, $v = dE/dt$ (V/s)

t : temps (s)

Lorsqu' on applique un potentiel d'électrode inférieur à E^0 (valeur du potentiel à l'équilibre), il s'en suit un transfert d'électrons de l'électrode vers l'électrolyte se traduisant par la réduction de l'espèce réactive à l'interface : $A + e^- \rightarrow A^{\bullet-}$. L'augmentation de la vitesse de réduction de A conduit à un accroissement du courant cathodique. Le voltamogramme correspondant présente un pic à un potentiel E_{pc} (figure 22 A). Si la vitesse de disparition de A devient trop grande, la concentration à l'électrode s'annule (figure 22 B). A partir de ce moment, seul intervient le courant de diffusion qui varie en $1 / (\pi Dt)^{1/2}$ en supposant que la diffusion est linéaire. Il s'en suit alors une décroissance du courant cathodique avec le temps et donc avec le potentiel.

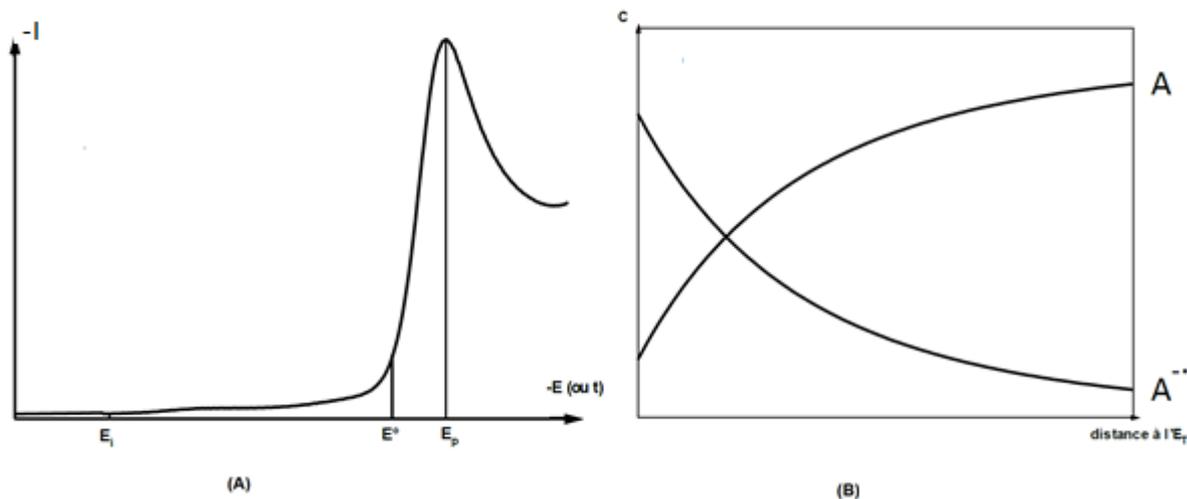


Figure 22. (A) courbe intensité potentiel ; (B) profil de concentration de A et $A^{\bullet-}$ pour des potentiels inférieurs à E_{pc} .

A un potentiel E plus négatif que le potentiel de pic de réduction E_{pc} on peut inverser le sens de balayage. On observe ainsi un courant anodique, et la courbe $i=f(E)$ correspondant à l'oxydation de $A^{\bullet-}$ en A possède la même allure que la courbe aller avec un pic d'oxydation E_{pa} , dans le cas de système réversibles (voir figure 23). L'ensemble de cette technique est appelé voltamétrie cyclique.

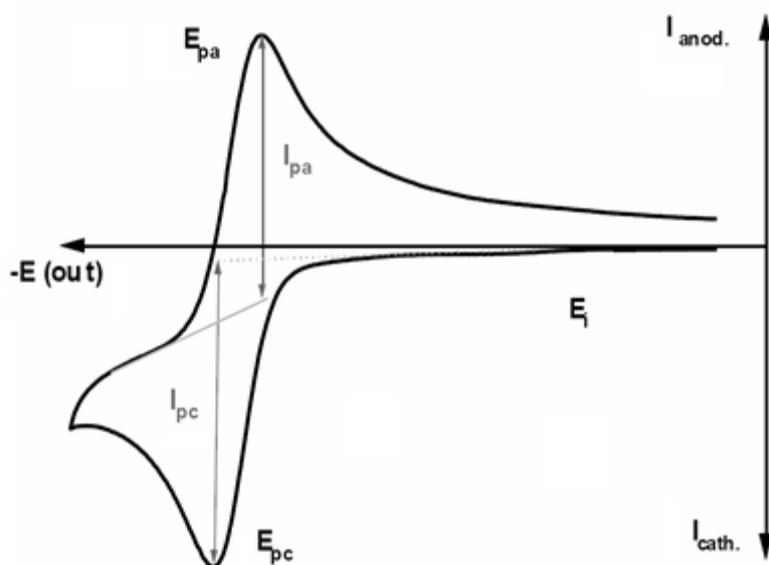


Figure 23. Allure générale d'une courbe intensité-potential de voltamétrie cyclique et ses grandeurs caractéristiques.

I_{pa} : courant de pic anodique (A)

I_{pc} : courant de pic cathodique (A)

E_{pa} : potentiel de pic anodique (V)

E_{pc} : potentiel de pic cathodique (V)

D'un point de vue quantitatif, pour un transfert électronique rapide (système réversible), l'intensité du pic est donnée par l'expression :

$$I_{pc} = -2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} S (D_A v)^{1/2} C_A$$

$E_{pc} = E^0 - 0,029/n$ en V à 25°C

$E_{pa} = E^0 + 0,029/n$ en V à 25°C

$|E_{pa} - E_{pc}| = 0,058/n$ en V à 25°C

Avec :

I_{pc} : courant du pic cathodique (en A)

E_{pc} : potentiel de pic cathodique (en V)

E_{pa} : potentiel de pic anodique (en V)

n : nombre d'électrons par molécule oxydée ou réduite

S : surface de l'électrode (en cm²)

D_A : coefficient de diffusion de l'espèce A (en cm² / s)

v : vitesse de balayage du potentiel (en V / s)

C_A : concentration de l'espèce électro-active au sein de la solution (en mol / cm³)

L'étude des variations du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage $I_p = f(v^{1/2})$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ représente une droite, alors la réaction est un transfert de charge contrôlé par la diffusion.
- Si $I_p = f(v)$ représente une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, alors le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption à la surface de l'électrode de travail.

La voltamétrie cyclique peut être utilisée pour déterminer la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution. Cette méthode permet aussi la mesure des paramètres cinétiques électrochimiques, de savoir lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique et enfin de déterminer certains paramètres comme le coefficient de diffusion ou la surface spécifique du matériau conducteur.

IV.2.2. Coulométrie à potentiel contrôlé (CPC).

La CPC est une technique électro-analytique qui permet d'évaluer la quantité de courant ayant traversé l'électrode de travail au cours d'une réaction électrochimique, pendant un temps déterminé et pour une valeur de potentiel fixée. Cette méthode permet de déterminer la quantité de substance transformée en partant de la quantité de courant qui a traversé le système au cours d'une réaction électrochimique.

La méthode coulométrique est basée sur la loi de Faraday pour mesurer la quantité d'électricité (Q) nécessaire à la réaction électrochimique, et sa mise en œuvre n'est possible que dans le cas où la totalité de l'électricité est dépensée pour la réaction considérée, c'est-à-dire lorsque le rendement de cette réaction est égal à 100%. Quand cette condition est remplie, on peut, après avoir mesuré la quantité d'électricité mise en jeu Q_T , trouver la quantité de substance recherchée.

La quantité d'électricité mise en jeu dans une électrolyse est déterminée par la relation :

$$Q_T = Q_M + Q_R$$

Q_M : quantité d'électricité dépensée par la molécule

Q_R : quantité d'électricité résiduelle

Selon la loi de Faraday, dans une réaction électrochimique, la quantité de matière transformée est liée à la quantité d'électricité mise en jeu selon la relation :

$$n = \frac{Q}{n_e F}$$

Q : quantité d'électricité mise en jeu (C)

n : quantité de matière de l'espèce à doser (mol)

n_e : nombres d'électrons mis en jeu

F : constante de Faraday (96 485 C/mol)

A partir de la mesure de Q, on peut donc obtenir :

- Le nombre d'électrons échangés (n_e) en opérant sur une masse connue de substrat.
- La masse du substrat si le nombre d'électrons échangés est connu.

IV.2.3. La microbalance à cristal de quartz couplée *in situ* à l'électrochimie (MCQE).

La microbalance à cristal de quartz couplée *in situ* à l'électrochimie est une méthode électro-analytique permettant d'étudier les variations de masse qui ont lieu à la surface de l'électrode

au cours d'une réaction électrochimique. La microbalance à cristal de quartz est formée d'un disque de quartz piézoélectrique d'environ 1 mm de diamètre, dont les deux faces sont partiellement recouvertes d'électrodes (Figure 24). Le cristal de quartz est utilisé pour induire un champ électrique oscillant perpendiculaire à la surface du quartz. Ce champ électrique oscillant induit un déplacement mécanique du quartz qui se traduit par une vibration avec une fréquence de résonance.

Dans une analyse MCQE, les réactions se produisant à la surface de l'électrode peuvent entraîner le changement de la fréquence de résonance du cristal oscillant. Suivant son épaisseur, la fréquence fondamentale du quartz se situe généralement entre 2 et 20 MHz. Les changements dans la fréquence de résonance du cristal de quartz au cours des processus électrochimiques à l'électrode peuvent être dûs, entre autres, au changement de la masse de l'électrode, au changement de la rugosité de la surface de l'électrode ou encore aux changements de viscosité et de la densité de la solution.⁹ La relation entre la variation de masse Δm sur l'électrode et la variation de fréquence de résonance ΔF est traduite par l'équation de Sauerbrey¹⁰ :

$$\Delta F = - 2 \Delta m n F_0^2 / A (\mu \rho)^{1/2}$$

où :

n est le nombre harmonique de l'oscillation (Hz)

F₀ est la fréquence fondamentale du cristal (Hz)

A est la surface active du quartz oscillant (cm²)

μ est l'élasticité du quartz (g.cm⁻¹.s⁻²)

ρ est la densité du quartz (g.cm⁻³)

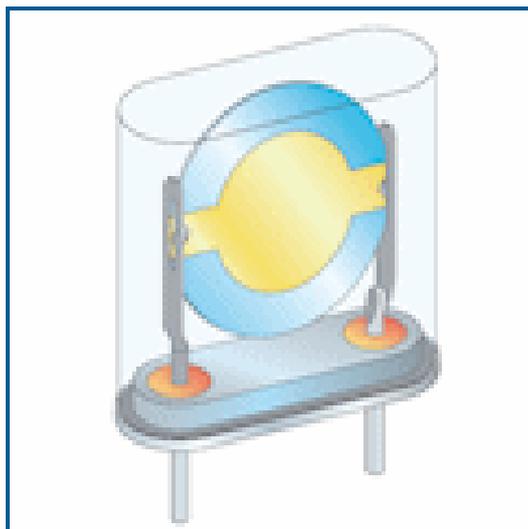


Figure 24. Sonde d'une microbalance à cristal de quartz.

IV.3. Principe de l'électro-catalyse.

Il est important avant tout de distinguer l'électro-catalyse de la simple catalyse. En catalyse, le catalyseur est dissout en solution et en électro-catalyse, celui-ci est immobilisé à la surface de l'électrode de travail. L'électro-catalyse peut être définie comme étant l'accélération d'une réaction d'électrode par une substance adsorbée qui n'est pas consommée. Elle se caractérise par l'abaissement de l'énergie d'activation des réactions électrochimiques et par les propriétés du système à la surface de l'électrode.

L'électro-catalyse est considérée comme une catalyse hétérogène puisqu'au moins une étape de la réaction électrochimique se passe à l'interface électrode – solution. On attend d'un électro-catalyseur une augmentation de la densité de courant pour une surtension faible donnée et une forte activité pour la réaction considérée. Une activité catalytique importante est observée si le catalyseur possède une grande surface active accessible.

Par abus de langage, l'électro-catalyse désigne aussi parfois la catalyse homogène résultant d'un échange d'électrons en solution entre le catalyseur et le substrat en solution avec régénération du catalyseur à la fin de la réaction.

Mécanisme

De manière générale, le gain ou la perte d'électrons par une molécule s'effectue par une succession de différentes étapes réactionnelles élémentaires électrochimiques ou chimiques. L'étude théorique de phénomènes catalytiques repose sur l'adoption de tels schémas

réactionnels simplifiés. En électrochimie moléculaire, les réductions électrochimiques peuvent se résumer par les schémas réactionnels suivants :

Un électro-catalyseur réduit (B) réagit avec un ou plusieurs substrats (S) pour donner un intermédiaire (R), qui donne le produit de réaction (P) tout en régénérant le catalyseur. En électrochimie, les réductions peuvent se résumer par les schémas suivants :



L'effet catalytique traduit donc l'interaction entre le substrat et le catalyseur réduit avec régénération de ce dernier.

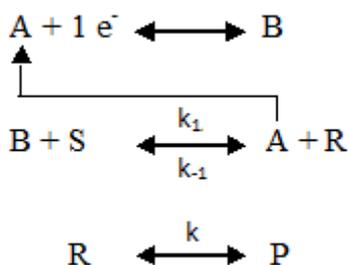


Pour que cette réaction soit thermodynamiquement possible (de la gauche vers la droite), l'enthalpie libre standard de la réaction doit être négative. Cette condition s'exprime par l'inéquation :

$$E^0_{AB} < E^0_{SP}, \text{ où } E^0_{SP} \text{ est le potentiel standard du couple S/P.}$$

La réaction globale peut se traduire par une succession de deux réactions élémentaires : la première repose sur la possibilité d'existence de transferts électroniques en solution et la seconde sur la formation de composés d'addition.

- Le premier schéma réactionnel peut être représenté sous la forme :



Avec k_1 , k_{-1} et k , les constantes de vitesse de réactions respectives.

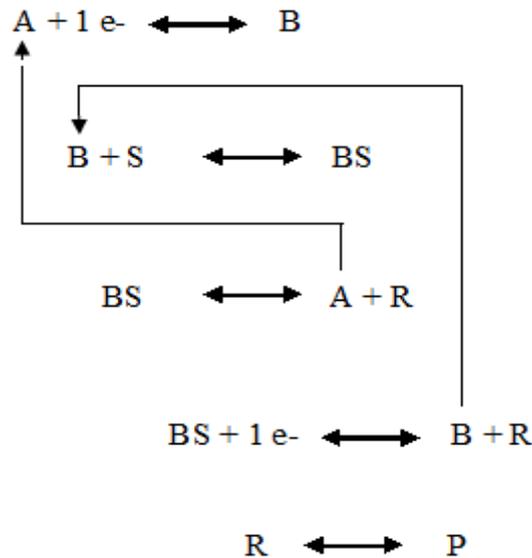
La réduction du substrat s'effectue selon les réactions suivantes :





Dans cette réaction, le catalyseur joue le rôle d'un relais d'électron entre l'électrode et la solution, où il échange un électron avec le substrat au cours d'une réaction directe d'oxydoréduction. Ce type de catalyse est appelée catalyse redox.

- Le second schéma réactionnel peut être représenté comme ci-dessous :



La forme réduite du catalyseur (B) forme un intermédiaire réactionnel avec le substrat (BS) qui, étant instable, se décompose après avoir été réduit à l'électrode ou en solution, en régénérant la forme oxydée (A) du catalyseur. La réduction du substrat, quant à elle, s'effectue selon le mécanisme électrochimique-chimique. Une catalyse de ce genre est qualifiée de catalyse chimique.

L'électro-catalyse est une méthode qui permet d'économiser et d'avoir une forte activité du catalyseur. Elle permet également d'éviter les problèmes de séparation entre le catalyseur et le produit de la réaction. Le caractère 3D du dépôt à l'électrode permet d'avoir une grande surface active et d'augmenter la cinétique de réaction. Le défi majeur de l'électro-catalyse est de trouver des systèmes qui permettent de faire des transferts multiples d'électrons et de protons tout en conservant leur efficacité.

IV.4. Figures et Tableaux

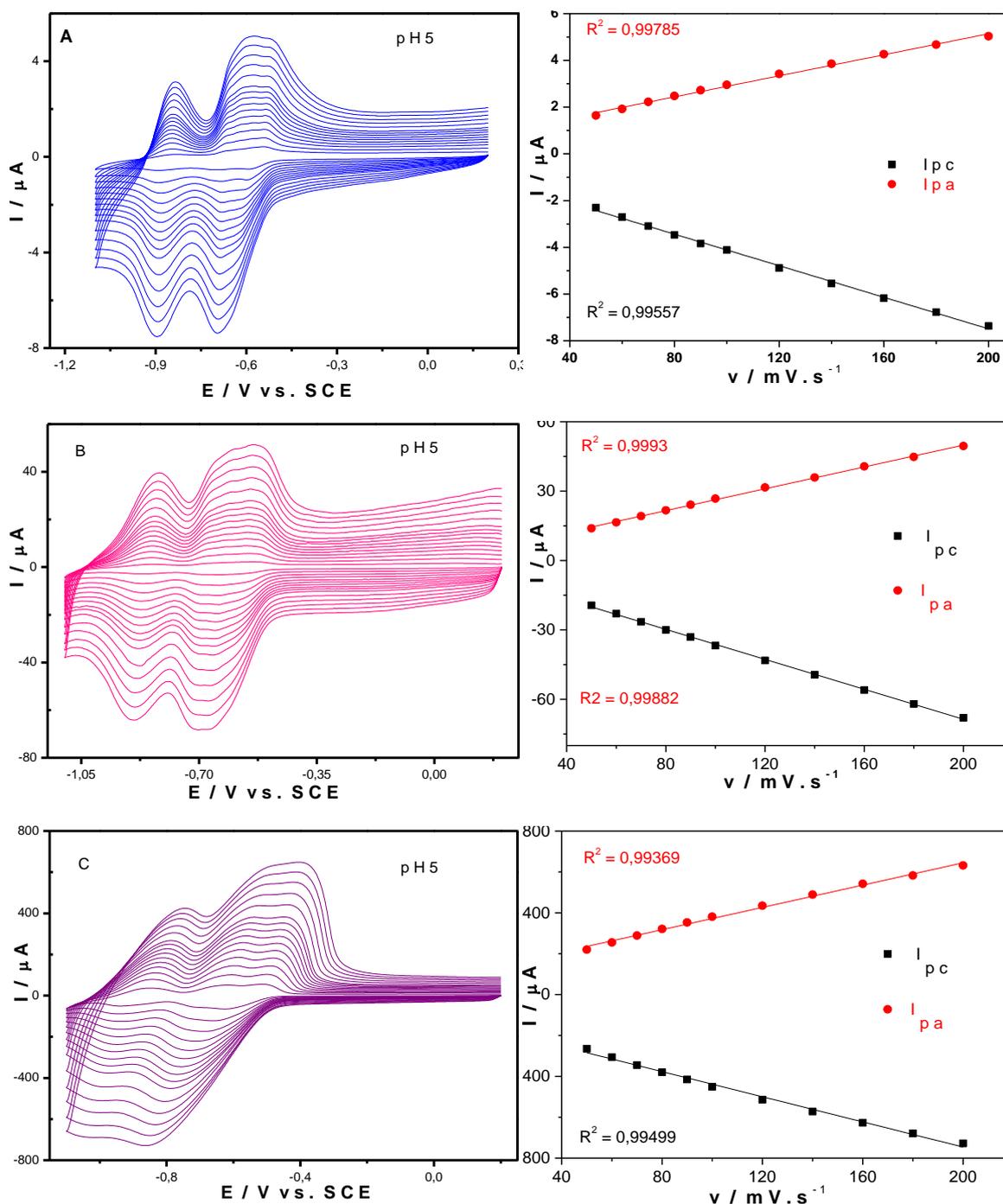


Figure 25. CV de (A) TBA- $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$, (B) $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI et (C) $\text{Co}_4\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI : étude en fonction de vitesse de balayage, et variation de l'intensité de courant des pic cathodique (noire) et anodique (rouge) de la deuxième étape de redox du tungstène, dans 0,4 M $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ / pH 5. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : EC

Tableau 5. Potentiels redox apparents $E^\circ = E_{pc} + E_{pa}$ (V vs. ECS) avec E_{pc} = potentiel de pic de réduction et E_{pa} = potentiel de pic d'oxydation du W^{VI} , pour les composés POM-TBA, POM@GF-PEI et POM@SWCNT-PEI, dans 0,2 M $Na_2HPO_4 + H_3PO_4$ / pH 7 à $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$.

	W_1			W_2			W_3		
	E_{pc1}	E_{pa1}	E°_1	E_{pc2}	E_{pa2}	E°_2	E_{pc3}	E_{pa3}	E°_3
	2 e-			2 e-			2 e-		
TBA- $Co_2As_4W_{30}$	-0,59	-0,54	-0,56	-0,70	-0,58	-0,64	-0,88	-0,84	-0,86
$Co_2As_4W_{30}$ @GF-PEI	-0,57	-0,53	-0,55	-0,65	-0,62	-0,64	-0,89	-0,83	0,86
$Co_2As_4W_{30}$ @NTCSP-PEI	-0,56	-0,52	-0,54	-0,66	-0,61	-0,63	-0,92	-0,85	-0,89

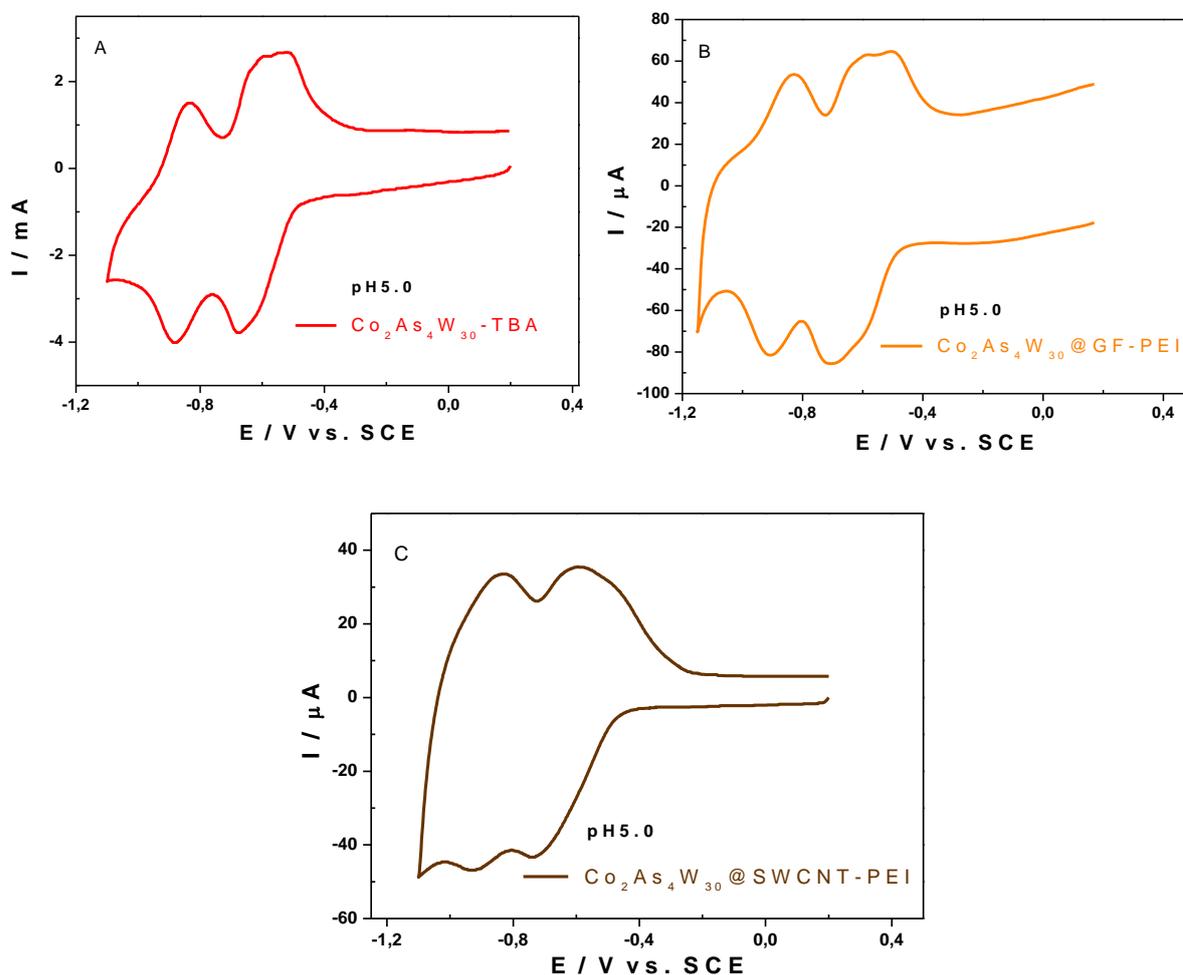


Figure 26. CVs des électrodes modifiées avec (A) TBA- $Co_2As_4W_{30}$, (B) $Co_2As_4W_{30}$ @GF-PEI et (C) $Co_2As_4W_{30}$ @SWCNT-PEI, dans 0,4 M $CH_3COONa + CH_3COOOH$ / pH 5. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.

Annexes

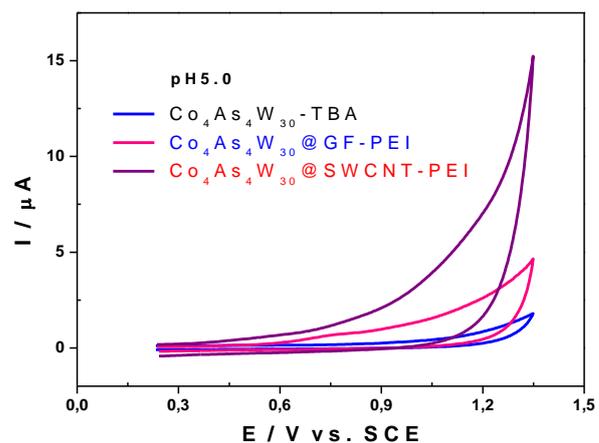


Figure 27. CVs des électrodes modifiées avec TBA- $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ (noire) $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ @GF-PEI (bleue) et $\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_{30}$ @SWCNT-PEI (rouge), dans 0,4 M CH_3COONa + CH_3COOH / pH 5. Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode d

Références Bibliographiques

- (1) Contant, R.; Thouvenot, R. *Can. J. Chem.* **1991**, *69* (10), 1498–1506.
- (2) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjou, L.; Contant, R.; Belai, N.; Pope, M. T. *Inorganica Chim. Acta* **2003**, *342*, 219–228.
- (3) Mbomekalle, I.-M.; Lu, Y. W.; Keita, B.; Nadjou, L. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7* (1), 86–90.
- (4) Contant, R.; Klemperer, W. G.; Yaghi, O. In *Inorganic Syntheses*; Ginsberg, A. P., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 1990; pp 104–111.
- (5) Ruhlmann, L.; Canny, J.; Contant, R.; Thouvenot, R. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (15), 3811–3819.
- (6) Lebrini, M.; Mbomekallé, I. M.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Berthet, P.; Ntienoue, J.; Sécheresse, F.; Vigneron, J.; Etcheberry, A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (14), 6437–6448.
- (7) Lebrini, M.; Mbomekallé, I. M.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Berthet, P.; Ntienoue, J.; Sécheresse, F.; Vigneron, J.; Etcheberry, A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (14), 6437–6448.
- (8) Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; Rosset, R.; Bauer, D. *Electrochimie: principes, méthodes et applications*; Masson: Paris; New York; Barcelone, 1983.
- (9) Jie, X.; Uosaki, K. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *716*, 49–52.
- (10) Sauerbrey, G. *Z. Für Phys.* **1959**, *155* (2), 206–222.

Listes des figures et tableaux

Figure 1. Schéma de synthèse des précurseurs $[X_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ et $[X_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ (X = As ou P).	7
Figure 2. Schéma de synthèse d'un POM de type « sandwich » di-nucléaire.....	7
Figure 3. Schéma de synthèse d'un POM de type « sandwich » tétra-nucléaire.....	9
Figure 4. Schéma de synthèse d'un POM de type « sandwich » mixte tétra-nucléaire.	11
Figure 5. Schéma de synthèse du nano-composites POM@GF-PEI.	14
Figure 6. Schéma de synthèse de POM@SWCNT-PEI.	16
Figure 7. Thermogrammes des composés $Co_2As_4W_{30}$ et $Co_4As_4W_{30}$	19
Figure 8. Spectres infrarouge de : As_2W_{15} et As_2W_{18}	21
Figure 9. Spectres IR de (A) SWCNT, SWCNT-PEI et POM@SWCNT-PEI, (B) GF, GF-PEI et POM@GF-PEI.	22
Figure 10. Spectres infrarouge des POMs de type « sandwich »	23
Figure 11. Diagramme des énergies.	24
Figure 12. Bilan énergétique.	25
Figure 13. Déconvolution de C 1s, O 1s, N 1s, Na 1s, Co 2p, As 3p et W 4f du spectre SPX du composé $Co_2As_4W_{30}@ SWNT-PEI$	27
Figure 14. Déconvolution de C 1s, O 1s, N 1s, Na 1s, Co 2p, As 3p et W 4f du spectre SPX du composé $Co_4As_4W_{30}@ GF-PEI$	28
Figure 15. Déconvolution de C 1s, O 1s, N 1s, Na 1s, Co 2p, As 3p et W 4f du spectre SPX du composé $Co_4As_4W_{30}@ SWNT-PEI$	29
Figure 16. Déconvolution de C 1s, O 1s, N 1s, Na 1s, Mn 2p, As 3p et W 4f du spectre SPX du composé $Mn_2As_4W_{30}@ GF-PEI$	31
Figure 17. Déconvolution de C 1s, O 1s, N 1s, Na 1s, Mn 2p, As 3p et W 4f du spectre SPX du composé $Mn_2As_4W_{30}@ SWNT-PEI$	32
Figure 18. Déconvolution de C 1s, O 1s, N 1s, Na 1s, Mn 2p, As 3p et W 4f du spectre SPX du composé $Mn_4As_4W_{30}@ GF-PEI$	34
Figure 19. Déconvolution de C 1s, O 1s, N 1s, Na 1s, Mn 2p, As 3p et W 4f du spectre SPX du composé $Mn_4As_4W_{30}@ SWNT-PEI$	35
Figure 20. Schéma du montage électrochimique à trois électrodes ; E.T. : électrode de travail ; C.E. : contre électrode ; Réf. : électrode de référence.....	36
Figure 21. Schéma d'une électrode de carbone vitreux.	37

Figure 22. (A) courbe intensité potentiel ; (B) profil de concentration de A et A [•] pour des potentiels inférieurs à E _{pc}	39
Figure 23. Allure générale d'une courbe intensité-potentiel de voltamétrie cyclique et ses grandeurs caractéristiques.	39
Figure 24. Sonde d'une microbalance à cristal de quartz.	43
Figure 25. CV de (A) TBA-Co ₄ As ₄ W ₃₀ , (B) Co ₄ As ₄ W ₃₀ @GF-PEI et (C) Co ₄ As ₄ W ₃₀ @SWCNT-PEI: étude en fonction de vitesse de balayage, et variation de l'intensité de courant des pic cathodique (noire) et anodique (rouge) de la deuxième étape de redox du tungstène, dans 0,4 M CH ₃ COONa + CH ₃ COOOH / pH 5. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : EC	46
Figure 26. CVs des électrodes modifiées avec (A) TBA-Co ₂ As ₄ W ₃₀ , (B) Co ₂ As ₄ W ₃₀ @GF-PEI et (C) Co ₂ As ₄ W ₃₀ @SWCNT-PEI, dans 0,4 M CH ₃ COONa + CH ₃ COOOH / pH 5. Vitesse de balayage : 10 mV.s ⁻¹ . Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : ECS... ..	47
Figure 27. CVs des électrodes modifiées avec TBA-Co ₂ As ₄ W ₃₀ (noire) Co ₂ As ₄ W ₃₀ @GF-PEI (bleue) et Co ₂ As ₄ W ₃₀ @SWCNT-PEI (rouge), dans 0,4 M CH ₃ COONa + CH ₃ COOOH / pH 5. Vitesse de balayage : 10 mV.s ⁻¹ . Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode d.....	48
<i>Tableau 1.</i> Perte de masse et nombre de molécules d'eau présentes dans les POMs étudiés.	19
<i>Tableau 2.</i> Domaine de stabilité sur 24 h des POMs en solution (10 ⁻⁴ M)	19
<i>Tableau 3.</i> Bandes d'absorption infrarouge (400-1000 cm ⁻¹) des tungstoarsénates.....	20
<i>Tableau 4.</i> Bandes d'absorption infrarouge des tungsto-diarsénates et des molécules « sandwich » dérivées des tungsto-diarsénates de type Dawson.....	22
<i>Tableau 5.</i> Potentiels redox apparents $E^{\circ} = E_{pc} + E_{pa}$ (V vs. ECS) avec E_{pc} = potentiel de pic de réduction et E_{pa} = potentiel de pic d'oxydation du W ^{VI} , pour les composés POM-TBA, POM@GF-PEI et POM@SWCNT-PEI, dans 0,2 M Na ₂ HPO ₄ + H ₃ PO ₄ / pH 7 à v = 10 mV.s ⁻¹	47

Titre : Synthèses et caractérisations électrochimiques de matériaux hybrides à base de polyoxométallates

Mots clés : Polyoxométallates, matériaux hybrides, voltamétrie cyclique, électro-catalyse

Résumé : Les polyoxométallates (POMs) peuvent être considérés comme des oxydes moléculaires de métaux de transition. Ils forment une famille de clusters moléculaires inorganiques dont les propriétés et les applications sont diverses et nombreuses. Ils sont notamment utilisés dans des domaines aussi divers que la catalyse, la biologie, ou encore la médecine. Les nanomatériaux de carbone sont une nouvelle classe de matériaux connus pour leur surface spécifique élevée et leur conductivité électrique accrue. Ce mémoire de thèse porte sur la synthèse et l'étude de différents systèmes moléculaires électro-catalytiques à base de POMs et de matériaux de carbone comprenant les nanotubes de carbone et le graphène, pour l'oxydation de l'eau ou la réduction des oxydes d'azote. La première partie de ce mémoire est consacrée à la synthèse, la caractérisation physico-chimique (spectroscopies infrarouge et UV-visible, analyse thermogravimétrique) et

l'étude électrochimique (voltamétrie cyclique, coulométrie, microbalance couplée à l'électrochimie) d'un certain nombre de complexes poly-tungstiques prenant en sandwich des métaux de transition tels que le cobalt et/ou le manganèse. Deux d'entre eux, choisis pour l'étude de leurs propriétés électro-catalytiques, montrent une bonne activité électro-catalytique pour la réduction des oxydes d'azote et l'oxydation de l'eau. La seconde partie de ce mémoire est consacrée à l'optimisation des propriétés électrochimiques des POMs. Pour cela, les POMs sont immobilisés sur des matériaux de carbone structurés (graphène ou nanotubes de carbone simple paroi), et les matériaux hybrides obtenus sont caractérisés par différentes techniques analytiques : spectrométrie de photoélectrons X, spectroscopie infrarouge, voltamétrie cyclique et coulométrie.

Title: Syntheses and electrochemical characterisations of hybrid materials based on polyoxometalates

Keywords: polyoxometalates, hybrid materials, cyclic voltammetry, electro-catalysis

Abstract: Polyoxometalates (POMs) may be considered as molecular oxides containing transition metals. They form a family of inorganic molecular clusters with a variety of properties and a myriad of applications. They are used in different fields such as catalysis, biology or medicine. Carbon nanomaterials are a new class of materials known for their high surface area and enhanced electrical conductivity. This thesis focuses on the synthesis and study of different electro-catalytic molecular systems based on polyoxometalates and carbon materials (such as carbon nanotubes and graphene) for water oxidation or nitrogen oxides reduction. The first part of this thesis is devoted to the synthesis, physicochemical characterisation (infrared and UV-Vis spectroscopies, TGA) and

the electrochemical study (cyclic voltammetry, coulometry, electrochemistry coupled with microbalance) of several poly-tungstic complexes sandwiching transition metals such as cobalt and/or manganese. Two of them, selected for the study of their electro-catalytic properties, show good electro-catalytic activity for nitrogen oxides reduction and water oxidation. The second part of this thesis is devoted to the optimisation of the electrochemical properties of POMs. For this, POMs are immobilised on structured carbon materials (graphene or single wall carbon nanotubes), and the composite materials obtained are characterised by different analytical techniques: X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy, cyclic voltammetry and coulometry.