



HAL
open science

**Immobilisation de Polyoxométallates dans des
Metal-Organic Frameworks pour la Photocatalyse
Hétérogène**
Grégoire Paille

► **To cite this version:**

Grégoire Paille. Immobilisation de Polyoxométallates dans des Metal-Organic Frameworks pour la Photocatalyse Hétérogène. Catalyse. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS672 . tel-03716760

HAL Id: tel-03716760

<https://theses.hal.science/tel-03716760>

Submitted on 7 Jul 2022

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

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



COLLÈGE
DE FRANCE
— 1530 —

Sorbonne Université

ED406 – Chimie Moléculaire Paris Centre

Collège de France – Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques

Institut Lavoisier de Versailles – Equipe Molécules - Interactions - Matériaux

Immobilisation de Polyoxométallates dans des Metal-Organic Frameworks pour la Photocatalyse Hétérogène

Par Grégoire PAILLE

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par les Dr. Anne DOLBECQ, Caroline MELLOTT-DRAZNIIEKS

et le Prof. Marc FONTECAVE,

Et encadrée par le Dr. Maria GOMEZ-MINGOT.

Présentée et soutenue publiquement le 16 juillet 2019

Devant un jury composé de :

Anna PROUST
Jérôme CANIVET
Thomas DEVIC
Daniel MEYER
Caroline MELLOTT-DRAZNIIEKS
Anne DOLBECQ
Marc FONTECAVE

Professeur
Chargé de Recherche
Chargé de Recherche
Directeur de Recherche
Directrice de Recherche
Directrice de Recherche
Professeur

Présidente du Jury
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Directrice de Thèse
Directrice de Thèse
Directeur de Thèse

Table des matières

Chapitre 1 Contexte bibliographique	7
I – Repères bibliographiques	8
A. Les Polyoxométallates.....	8
B. Les Metal-Organic Frameworks	11
C. Les MOFs à base de zirconium et porphyrine	13
II – Présentation du projet	14
A. Le dihydrogène pour stocker l'énergie d'origine renouvelable	14
B. Associer la porphyrine, le MOF et le POM pour créer un photosystème	15
Chapitre 2 Encapsulation de PolyOxoMétallates dans des Metal-Organic Frameworks ..	21
I - Voies de synthèses et applications des POM@MOFs dans la littérature	22
A – Différentes voies de synthèses des POM@MOFs	22
B. Un grande famille pour une large palette de propriétés	24
II - Imprégnation de POMs sandwich dans le MOF-545	25
A – Synthèse et caractérisation de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$	27
B – Synthèse et caractérisation de $P_2W_{18}Ni_4@MOF-545$	39
III -Imprégnation de POM Keggin dans le MOF-545	41
A. Synthèse et caractérisation du $PW_{12}@MOF-545$	41
B. Synthèse et caractérisation du $PW_{11}Co@MOF-545$	45
IV – Conclusions et perspectives	49
Chapitre 3 Catalyse : Photo-oxydation de l'eau, photo- et électro-réduction du proton ..	61
I – Les POMs pour l'oxydation de l'eau et la réduction du proton	62
A – Les PolyOxoMétallates pour l'OER et l'HER en électro-catalyse.....	63
B – Les PolyOxoMétallates pour l'OER et l'HER en photo-catalyse	65
II - $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ pour la photo-oxydation de l'eau	66
III – $SiW_9Ni_{14}Al_7$ comme catalyseur de l'HER	74
A. Synthèse et structure de $SiW_9Ni_{14}Al_7$	74
B. Etudes catalytiques.....	74
C. Etude Photo-physiques	78
IV – $P_2W_{18}Ni_4@MOF-545$ comme électrocatalyseur hétérogène pour l'HER.....	81
IV – Conclusions	82
Chapitre 4 Etude des $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ et MOF-545 métallés déposés en couche mince.....	89
I – Les couches minces de MOF-Zr.....	90
A. Les MOFs à base de ligand porphyrine en couche mince.....	90
B. Les MOFs pour la photo-électro-catalyse et l'oxydation de l'eau en dioxygène	

II - P ₂ W ₁₈ Co ₄ @MOF-545 en couche mince	92
A. Synthèse par électro-dépôt et drop-casting	92
B. Etudes électro- et photo- catalytiques	97
C. Etudes de stabilité du matériau catalytique	103
D. Test en photo-électro-chimie	105
III – MOF-545-M, mesure des niveaux d'énergie des orbitales frontières	107
A. Principes des mesures d'impédances.....	107
B. Mesures réalisées sur MOF-545-M	110
IV – Conclusions et Perspectives.....	113
Chapitre 5 : Conclusions et perspectives	121
ANNEXES : Articles publiés au 30 mai 2019	125

Listes des abréviations utilisées :

ATG	Analyse Thermogravimétrique
BDC	Benzène-1,4-dicarboxylate
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BNAH	1-Benzyl-1,4-dihydronicotinamide
BTC	Benzène-1,3,5-tricarboxylate
CPE	Controlled-Potential Electrolysis
CV	CycloVoltamétrie
DC	Drop-Casting
DLS	Dynamic Light Scattering
DRX	Diffraction des Rayons X
EDX	Energy Dispersive X-ray structure
EP	ElectroPhorèse
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FTO	Fluorin-dopped Tin Oxide
HAADF	High-Angular Arc Dark Field imaging
HK	Horwath-Kawazoe model
HKUST	Hong-Kong University of Science and Technology
ICP	Spectrométrie à Plasma à Couplage Inductif
IR	Infra-Rouge
ITO	Indium-dopped Tin Oxide
LSV	Linear Sweep Voltamétrie
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
MIL	Matériau de l'Institut Lavoisier
MMPF	Metal-MetalloPorphyrin Framework
MOF	Metal-Organic Framework
NU	Northwestern University
PCN	Porous Coordination Network
POM	Polyoxométallate
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RMN-MAS	Résonance Magnétique Nucléaire en Magic-Angle Spinning
SMOF	Supramolecular Metal-Organic Framework
TBA	TétraButylAmmonium
TEOA	TriEthanOlAmmine
UiO	Universitat i Oslo
XANES	X-ray Absorption Near Edge Spectra

Chapitre 1 Contexte bibliographique

I – Repères bibliographiques

A. Les Polyoxométallates

Les PolyOxoMétallates (POMs) sont des clusters moléculaires d'oxydes de métaux de transition à haut degré d'oxydation. Ils sont constitués de l'assemblage de polyèdres MO_x ($M = Mo^{VI}$, W^{VI} ou V^V en général), dont le domaine de stabilité en pH se situe à mi-chemin entre l'ion métallique isolé en solution et l'oxyde métallique solide infini (Figure 1.1).

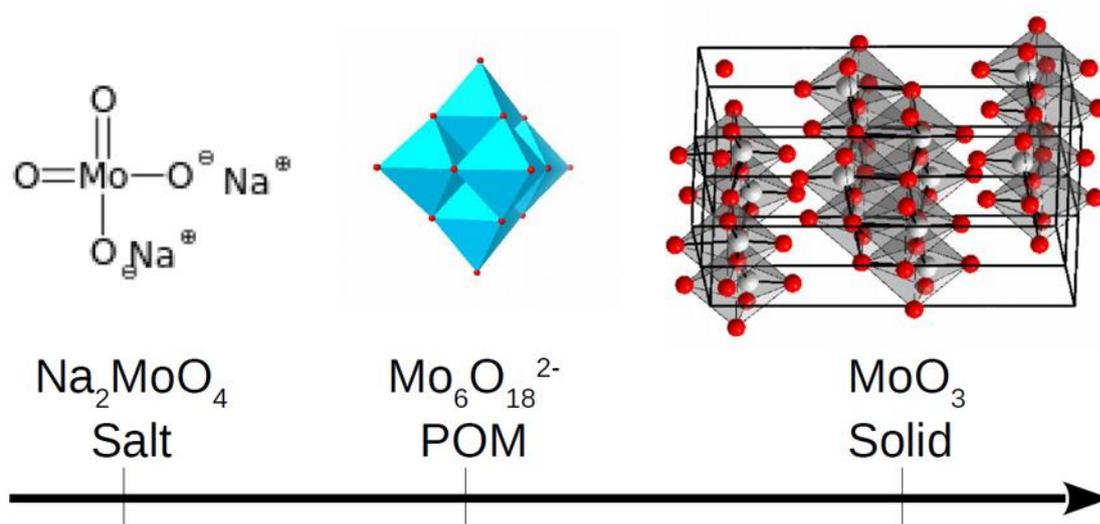


Figure 1.1 : Exemple de POM (Mo_6O_{19}), espèce moléculaire entre l'ion métallique MoO_4^{2-} et le solide MoO_3 .

La découverte du premier POM date de 1826. Il s'agit du dodécamolybdate d'ammonium $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$, synthétisé et décrit par Berzelius.¹ Sa structure ne sera déterminée qu'en 1933 par Keggin,² et celle-ci porte maintenant son nom. Depuis de très nombreuses structures de POMs ont été identifiées. S'il est possible de former des entités moléculaires uniquement avec des polyèdres MO_x ($M = Mo, W$ ou V) pour former les isopolyanions, la famille des POMs est bien plus large. Par exemple, les hétéropolyanions sont constitués par la connexion des octaèdres de molybdène ou de tungstène autour d'un ou plusieurs tétraèdres XO_4 ou XO_6 où X est généralement un élément du bloc p (Si, P, B, As, Ge, Al) ou un métal de transition (par exemple Mn). On relèvera trois structures principales présentées sur la Figure 1.2, les POMs Keggin de formule abrégée XM_{12} , Dawson X_2M_{18} ³ et Anderson XM_6 .⁴⁻⁶

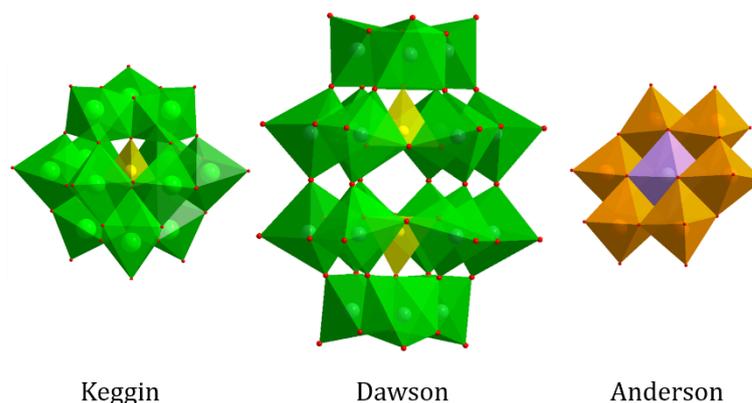


Figure 1.2 : Représentation polyédrique des hétéropolyanions de type Keggin (XM_{12}), Dawson (X_2M_{18}) et Anderson (XM_6). X se situe au centre des tétraèdres jaunes ou de l'octaèdre violet, M est au centre des octaèdres verts ou oranges.

A partir de ces hétéropolyanions dit saturés, il est possible en modifiant les conditions de synthèse et en particulier le pH, d'obtenir des POMs insaturés, appelés aussi POMs lacunaires, de type Keggin et de formule abrégée PM_n ($M = Mo$ ou W , $9 \leq n < 12$) ou Dawson P_2M_n ($M = Mo$ ou W , $12 \leq n < 18$). La structure diffère alors par la soustraction d'un ou plusieurs octaèdres MO_6 .

Il est alors possible d'utiliser ces POMs lacunaires comme un ligand de métaux de transition. Dans le cas du POM PM_{11} il est ainsi possible de remplacer l'atome manquant par un métal de transition pour retrouver la structure du POM Keggin. Le POM PM_9 forme des structures composées de deux POMs séparés par $2,7,8$, $4^{9,10}$ ou 6^{11} métaux de transition qui viennent se placer entre les deux POMs. Cette structure est appelée POM sandwich (Figure 1.3). Il en va de même pour les POMs Dawson lacunaires qui peuvent eux aussi être utilisés comme ligand.

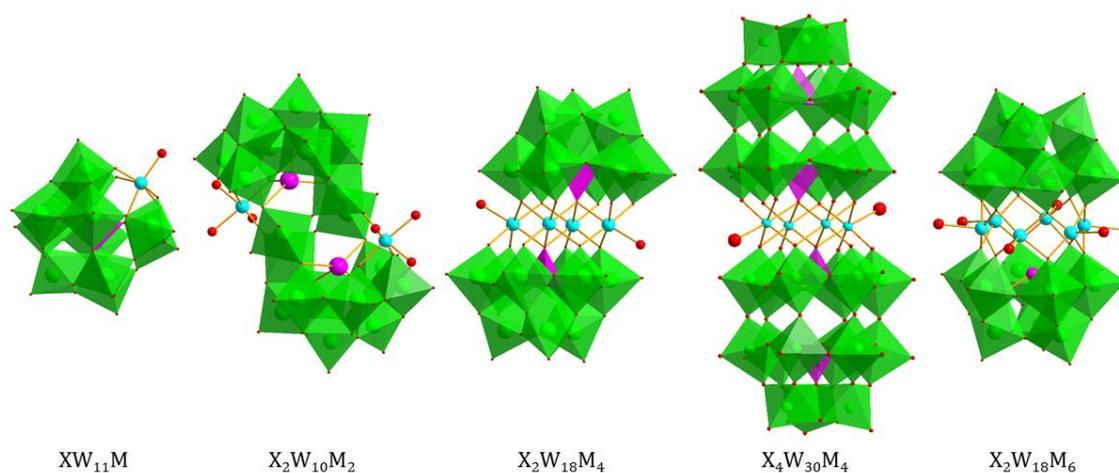


Figure 1.3 : Exemples de structures utilisant un POM lacunaire comme ligand, formant ainsi un POM Keggin un sandwich à base de Keggin ou un sandwich à base de Dawson. Les octaèdres verts représentent les polyèdres $\{WO_6\}$, les sphères ou tétraèdres roses l'hétéroatome X et les sphères bleues les métaux de transition M.

L'assemblage de métaux de transitions et de POMs lacunaires va plus loin que les espèces dimériques présentées ici. Il forme même une famille extrêmement variée de différentes structures utilisant un grand nombre des éléments du tableau périodique dont la description intégrale n'a pas sa place dans ce chapitre.

Cette grande diversité de structures et la possibilité de travailler avec un grand nombre d'éléments du tableau périodique permet d'utiliser les POMs pour un large éventail d'applications. Notamment la possibilité d'assembler des atomes paramagnétiques dans des géométries fixes va permettre d'optimiser les interactions entre atomes et donc de développer des molécules aimants.¹²⁻¹⁵ De plus, les POMs ont une forte absorbance dans l'UV. Lorsqu'ils sont associés avec des groupements organiques, ils peuvent également interagir avec la lumière visible. Ainsi de nombreux POMs sont étudiés pour leurs propriétés en fluorescence, photo-sensibilisation¹⁶ ou photochromisme.¹⁷⁻¹⁹ Le molybdène étant un élément biologique, les POMs à base de molybdène sont également utilisés pour des applications dans le domaine de la santé.^{20,21}

Une propriété des POMs qui va nous intéresser dans cette thèse est la possibilité de les utiliser en catalyse. Plus précisément, de nombreux POMs présentent en surface des atomes d'oxygène capables d'être protonés ou des protons labiles. Les POMs peuvent ainsi être impliqués dans les réactions de catalyse acido-basique.²² De plus, le

grand nombre d'atomes à haut degré d'oxydation présents dans chaque POM leur permet d'intervenir comme réservoirs d'électrons.²³ Il s'y ajoute la possibilité de les appairer avec des métaux de transition et donc de former des catalyseurs pour des réactions pluri-électroniques,²⁴⁻²⁷ comme la réduction des protons ou l'oxydation de l'eau,^{16,28} qui vont nous intéresser plus particulièrement.

B. Les Metal-Organic Frameworks

Les Metal-Organic Frameworks (MOF) sont des polymères de coordination cristallins et poreux. Décrits pour la première fois en 1992,²⁹ ils résultent de l'assemblage de ligands polydentates le plus souvent rigides associés à des nœuds métalliques, sous forme d'ions ou de clusters (Figure 1.4).

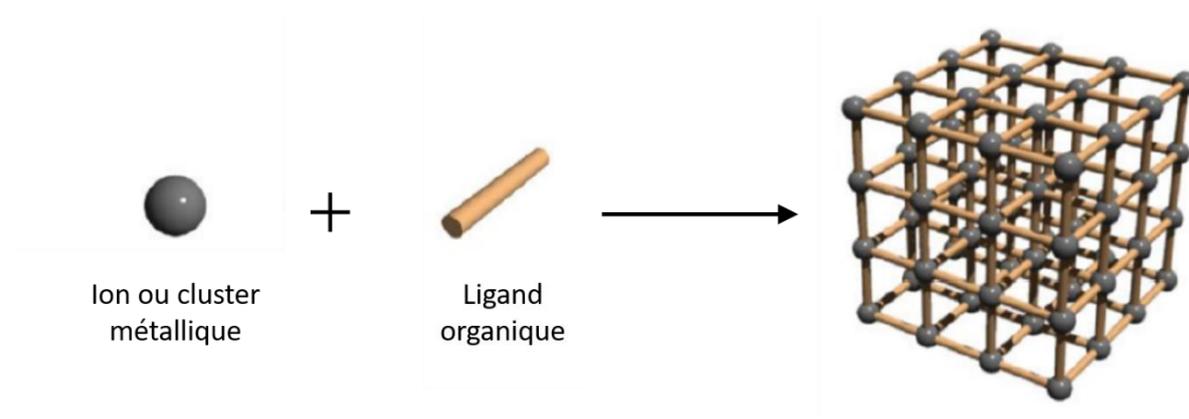


Figure 1.4 : Formation du réseau d'un MOF par alternance d'un nœud métallique et d'un ligand polydentate.

La variété de géométrie que peut offrir le ligand organique en termes de longueur et de nombre de sites chélatants associée à la bibliothèque de nœuds possibles a assez rapidement amené à une très large famille de solides poreux à charpente hybride. Dans ce chapitre seront présentées uniquement les structures de MOF les plus classiques qui sont aussi celles qui seront discutées au cours des différents chapitres de cette thèse. En premier lieu, on peut citer le MOF-5,³⁰ formé de l'assemblage de nœuds Zn_4 avec un ligand BDC (benzène-1,4-dicarboxylate) pour constituer des cages de forme cubique. Un autre MOF robuste est le HKUST-1³¹ (HKUST = Hong-Kong University of Science and Technology) qui résulte de l'assemblage de dimères de cuivre avec le BTC (benzène-1,3,5-tricarboxylate). L'UiO-66³² (UiO = Universitatet i Oslo) est un assemblage de nœuds zirconium avec le BDC ; il possède la même structure que l'UiO-67 réalisé avec le

4,4'-dibenzèncarboxylate. Enfin, les MIL-100 et MIL-101³³ (MIL = Matériau de l'Institut Lavoisier) développés à Versailles résultent de la polymérisation du BDC ou du BTC avec des ions Cr^{3+} , Fe^{3+} ou Al^{3+} . Les points communs de ces six MOFs, dont quatre des structures sont représentées sur la Figure 5, sont leur facilité de synthèse, leur stabilité, et la possibilité de modifier les ligands du réseau pour y inclure des groupes fonctionnels relativement facilement. Tout cela peut expliquer l'engouement des laboratoires pour ces MOFs dès les années 2000.

L'intérêt pour ces structures est multiple : par définition, les MOFs sont poreux, et même micro-poreux, ce qui permet de réaliser de la chimie en milieu confiné. De plus, cette porosité et la faible densité du réseau principalement composé de molécules organiques amènent à de très grandes surfaces spécifiques. Enfin la cristallinité et la relative rigidité des MOFs leur permettent d'être facilement modélisés et étudiés d'un point de vue théorique.

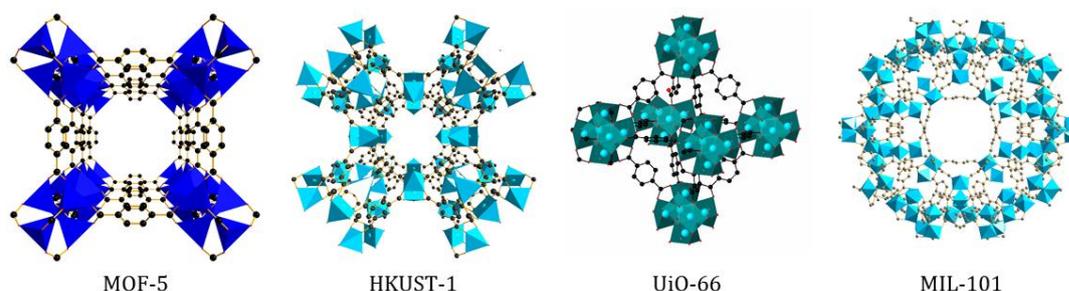


Figure 1.5 : Structure des principaux MOFs exploités dans la littérature.

De même que pour les POMs, une si grande famille de composés permet d'utiliser les MOFs pour une grande variété d'applications. Leur grande porosité peut ainsi être exploitée directement pour le stockage ou la séparation de gaz comme cela a été étudié pour le CO_2 ,^{34,35} les alcanes légers,³⁶ H_2 ,^{37,38} H_2S ³⁹ ou le méthane.⁴⁰ Cette propriété a ainsi mené à la première exploitation commerciale des MOFs pour l'émission contrôlée d'éthylène,⁴¹ gaz permettant une meilleure conservation des... pommes (!). Enfin, la grande diversité de nœuds métalliques utilisables permet au MOF de bénéficier de la grande diversité de propriétés physiques des métaux de transition comme le magnétisme,⁴² ou la fluorescence.⁴³ Les MOFs sont à présent également étudiés dans le domaine pharmaceutique.⁴⁴

C. Les MOFs à base de zirconium et porphyrine

Dans le cadre de cette thèse, le but est de travailler avec un MOF capable de jouer à la fois le rôle de photosensibilisateur et le rôle d'hébergeur du catalyseur grâce à sa porosité. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers l'usage de la porphyrine comme ligand. Parmi les MOFs porphyrines, il existe une famille de matériaux relativement stables, ce sont les MOFs au zirconium.

Il existe cinq MOFs à base de porphyrine et de zirconium, découverts en partie par Hong-Cai Zhou (série des PCN pour Porous Coordination Network), par Omar Yaghi (série des MOF) et Shengqian Ma (série des MMPF pour Metal-MetalloPorphyrin Framework) (Figure 1.6). Les MOF-525 (ou PCN-221)⁴⁵⁻⁴⁹ et PCN-224⁵⁰ assemblent les ligands porphyrines et les nœuds zirconium au sein d'une structure cubique. La différence entre les deux phases est la présence de tunnels dans un cube sur deux pour le PCN-224 comparé au MOF-525 dont les pores sont fermés sur toutes les faces par la porphyrine. Les MOF-545 (ou PCN-222 ou MMPF-6)^{45,51-53} et PCN-223⁵⁴ possèdent une structure hexagonale. A nouveau, la différence entre les deux phases réside dans l'existence d'un pore hexagonal ouvert en forme de tunnel dans le MOF-545 qui est divisé en 6 tunnels triangulaires plus petits dans le cas du PCN-223. Enfin le PCN-225⁵⁵ a une structure dont les pores sont de forme isocèle et de plus petite taille.

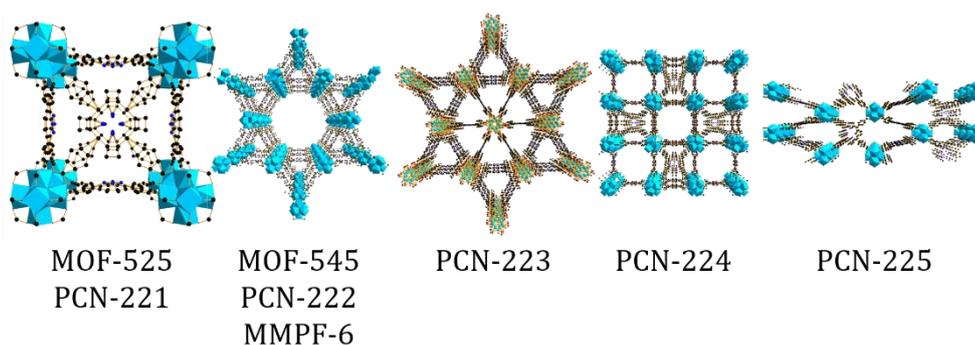


Figure 1.6 : Structure cristallographique des 5 MOFs porphyrine-zirconium décrits dans la littérature.

Ces MOFs sont utilisés dans la littérature pour des applications dans des réactions photo-chimiques : utilisation de la lumière pour de la catalyse organique,⁵¹ dégradation de gaz toxiques,⁵⁶ réduction du CO₂⁵² en acide formique ou sonde pH fluorescente.⁵⁵

II – Présentation du projet

A. Le dihydrogène pour stocker l'énergie d'origine renouvelable

En France, la production d'origine électrique se fait entre 70 et 80 % à partir de l'énergie nucléaire. Le parc nucléaire français étant vieillissant, la population étant de plus réticente à la construction de nouvelles centrales, il est probable que le pays soit amené à changer son mode de production d'énergie. Le retour aux sources d'énergie fossile n'est pas souhaitable pour des raisons écologiques et stratégiques. Il semblerait donc que l'exploitation de sources d'énergies renouvelables soit amenée à se développer.

Parmi celles-ci, l'éolien et le solaire ont le plus grand potentiel de développement, les sites exploitables pour la construction de barrages hydro-électriques étant déjà exploités en majorité. Mais aussi bien l'éolien que le solaire présentent un souci majeur pour une exploitation continue : ces deux sources d'énergies sont intermittentes. Typiquement, dans le cas du solaire, par exemple, pour une utilisation à grande échelle il va devenir nécessaire de stocker l'énergie collectée le jour pour la nuit, et même l'été pour l'hiver.

Une façon de stocker cette énergie pourrait se faire sous forme de dihydrogène. Il s'agit d'une molécule ayant une densité énergétique plus élevée que les carburants traditionnels, qui peut s'obtenir par électrolyse de l'eau pour former d'un côté, le dihydrogène et, de l'autre, du dioxygène. A l'inverse, l'énergie stockée peut être récupérée soit par combustion sous forme de chaleur soit grâce à une pile à combustible sous forme d'électricité. Cette solution, en plus de permettre le stockage de grande quantité d'énergie, permet de stocker cette énergie longtemps, par exemple de l'été vers l'hiver.

La production de dihydrogène peut se faire par électrolyse de l'eau à partir d'énergie électrique, produite idéalement à partir de sources d'énergie renouvelable comme le solaire. Mais au lieu de faire une production en deux étapes (solaire vers électrique puis électrique vers l'énergie chimique contenu dans l'hydrogène), il peut être

intéressant d'utiliser directement l'énergie solaire pour la production de dihydrogène. Cette solution nécessite le développement de nouveaux matériaux capables d'absorber la lumière, de réaliser la séparation électrons-trous, et d'exploiter les électrons produits pour réduire des protons et les trous pour l'oxydation de l'eau.

B. Associer la porphyrine, le MOF et le POM pour créer un photosystème

Dans ce contexte, nous allons exploiter la capacité qu'ont certains POMs de catalyser la réduction des protons ou l'oxydation de l'eau. De plus, de nombreux POMs sont synthétisés à partir de métaux non-nobles. L'objectif sera de travailler non pas en électrolyse, dont le courant est produit par le réseau et éventuellement à terme proviendra d'énergie solaire, mais directement en photolyse, c'est-à-dire en exploitant la lumière comme source d'énergie pour réaliser ces réactions.

Pour cela il faut utiliser une espèce capable d'absorber la lumière et de fournir au catalyseur soit des électrons à haute énergie, soit des trous de basse énergie, c'est-à-dire un photo-sensibilisateur. Ce sera le rôle de la porphyrine, qui est elle aussi synthétisée sans métaux nobles.

Enfin, la catalyse homogène présente l'avantage de donner accès à la puissance de synthèse des catalyseurs moléculaires, mais a le désavantage de compliquer la recyclabilité et bien souvent souffre du manque de stabilité du catalyseur. L'objectif sera de travailler en catalyse hétérogène, en utilisant un polymère poreux à base de porphyrine, le MOF, jouant le rôle de photosensibilisateur solide et de plateforme d'immobilisation du catalyseur, le POM

L'objectif de cette thèse est donc de développer des plateformes « trois-en-un », alliant dans un système hétérogène i) la porosité du MOF (pour une meilleure diffusion des réactifs et produits) ii) un catalyseur et iii) un photo-sensibilisateur de façon à produire un photo-système soit pour l'oxydation de l'eau soit pour la réduction du proton. Enfin nous travaillerons le plus possible sans métaux nobles (Figure 1.7).

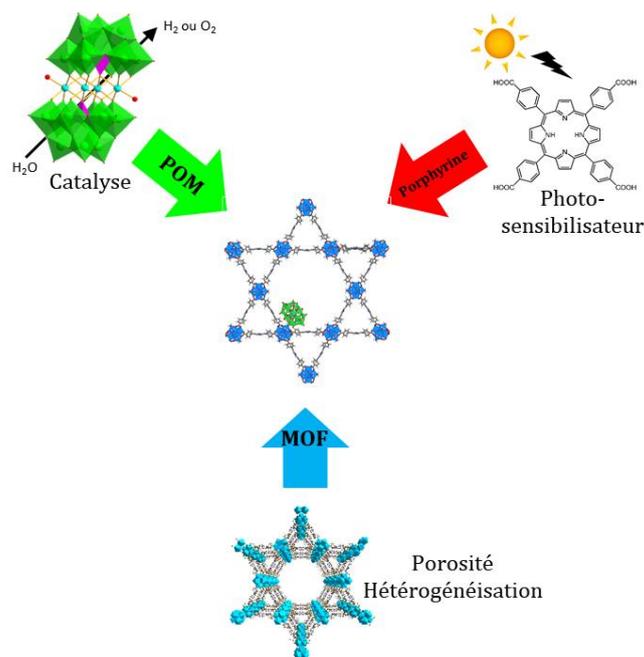


Figure 1.7 : Schéma d'un photo-système hétérogène sans métaux nobles par la combinaison d'un POM moléculaire imprégné dans un MOF poreux et incorporant un ligand porphyrine photo-sensible.

Le chapitre 2 de ce manuscrit décrira les différentes synthèses de systèmes POM@MOF développées durant ce travail de thèse ainsi que les différentes méthodes de caractérisation mises en place pour démontrer la stabilité du matériau obtenu ainsi que la concentration de POM contenue dans le MOF.

Le chapitre 3 détaillera les propriétés catalytiques de deux POM@MOF en particulier, le $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ pour la photo-oxydation de l'eau en dioxygène et le $P_2W_{18}Ni_4@MOF-545$ pour l'électro-réduction des protons.

Enfin, le chapitre 4 présentera les études de mise en forme du photosystème $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ en couche mince dans le but de réaliser une photo-électrode. Le mode de dépôt par drop-casting développé dans ce contexte sera ensuite exploité pour des mesures par spectroscopie d'impédance afin d'obtenir les niveaux d'énergie des orbitales frontières de différents MOF-545 métallés. Cette dernière étude ouvre la voie à une optimisation de l'utilisation du MOF-545 comme photo-sensibilisateur.

- (1) Berzelius, J. J. Beitrag Zur Näheren Kenntnifs Des Molybdäns. *Ann. Phys.* **1826**, 6, 369–392.
- (2) Keggin, J. F. Structure of the Molecule of 12-Phosphotungstic Acid. *Nature* **1933**, 908–909. <https://doi.org/10.1080/0300443032000088212>.
- (3) Abbessi, M.; Contant, R.; Thouvenot, R.; Hervé, G. Dawson Type Heteropolyanions. 1. Multinuclear (31P,51V, 183W) NMR Structural Investigations of Octadeca(Molybdotungstovanado)Diphosphates α -1,2,3-[P2MM'2W15O62]N- (M, M' = Mo, V, W): Syntheses of New Related Compounds. *Inorg. Chem.* **1991**, 30 (8), 1695–1702. <https://doi.org/10.1021/ic00008a006>.
- (4) Robert, B. Y. F.; Leyrie, M. L. E.; Herve, G. Structure of Potassium Diaquatrieuprooetadeeatungstodiarsenate (LII)(L2-) Undeeahydrate. *Acta Cryst. B* **1982**, 38, 358–362.
- (5) Zhang, J.; Luo, J.; Wang, P.; Ding, B.; Huang, Y.; Zhao, Z.; Zhang, J.; Wei, Y. Step-by-Step Strategy from Achiral Precursors to Polyoxometalates-Based Chiral Organic-Inorganic Hybrids. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (6), 2551–2559. <https://doi.org/10.1021/ic502622k>.
- (6) Song, Y. F.; Long, D. L.; Kelly, S. E.; Cronin, L. Sorting the Assemblies of Unsymmetrically Covalently Functionalized Mn-Anderson Polyoxometalate Clusters with Mass Spectrometry. *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (20), 9137–9139. <https://doi.org/10.1021/ic801366r>.
- (7) Hou, Y.; Xu, L.; Cichon, M. J.; Lense, S.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. A New Family of Sandwich-Type Polytungstophosphates Containing Two Types of Metals in the Central Belt: L'2M2(PW 9034)212- (L' = Na or Li, M = Mn2+, Co2+, Ni2+, and Zn2+). *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (9), 4125–4132. <https://doi.org/10.1021/ic9024712>.
- (8) Loose, I.; Droste, E.; Bösing, M.; Pohlmann, H.; Dickman, M. H.; Rosu, C.; Pope, M. T.; Krebs, B. Heteropolymetalate Clusters of the Subvalent Main Group Elements Bi III and Sb III ||. *Inorg. Chem.* **2002**, 38 (11), 2688–2694. <https://doi.org/10.1021/ic981313m>.
- (9) Kortz, U.; Savelieff, M. G.; Bassil, B. S.; Keita, B.; Nadjo, L. Synthesis and Characterization of Iron(III)-Substituted, Dimeric Polyoxotungstates, [FE4(H2O)10 (β -XW9O33)2]n- (n = 6, X = AsIII, SbIII; n = 4, X = SeIV, TeIV). *Inorg. Chem.* **2002**, 41 (4), 783–789. <https://doi.org/10.1021/ic010855s>.
- (10) Weakley, T. J. R.; Finke, R. G. Single-Crystal X-Ray Structures of the Polyoxotungstate Salts K8.3Na1.7[Cu4(H2O)2(PW9O34)2]•24H2O and Na14Cu[Cu4(H2O)2(P2W15O56)2]•53H2O. *Inorg. Chem.* **1990**, 29 (6), 1235–1241. <https://doi.org/10.1021/ic00331a025>.
- (11) Yamase, T.; Fukaya, K.; Nojiri, H.; Ohshima, Y. Ferromagnetic Exchange Interactions for Cu 612+ and Mn 612+ Hexagons Sandwiched by Two B- α -[XW 90 33] 9- (X = As III and Sb III) Ligands in D 3d-Symmetric Polyoxotungstates. *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (19), 7698–7704. <https://doi.org/10.1021/ic060666f>.
- (12) Kortz, U.; Müller, A.; van Slageren, J.; Schnack, J.; Dalal, N. S.; Dressel, M. Polyoxometalates: Fascinating Structures, Unique Magnetic Properties. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253 (19–20), 2315–2327. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.01.014>.
- (13) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A. Magnetic Polyoxometalates: From Molecular Magnetism to Molecular Spintronics and Quantum Computing. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (22), 7464–7478. <https://doi.org/10.1039/c2cs35205b>.
- (14) Zheng, S. T.; Yang, G. Y. Recent Advances in Paramagnetic-TM-Substituted Polyoxometalates (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu). *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (22), 7623–7646. <https://doi.org/10.1039/c2cs35133a>.
- (15) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E. Magnetic Clusters from Polyoxometalate Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193–195, 361–394. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00170-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00170-8).
- (16) Streb, C. New Trends in Polyoxometalate Photoredox Chemistry: From Photosensitisation to Water Oxidation Catalysis. *Dalt. Trans.* **2012**, 41 (6), 1651–1659. <https://doi.org/10.1039/c1dt11220a>.
- (17) Lin, C. G.; Chen, W.; Song, Y. F. Self-Organization of Anderson-Based Amphiphiles. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, No. 21, 3401–3405. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402239>.
- (18) Hakouk, K.; Oms, O.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Saad, A.; Mialane, P.; El Bekkachi, H.; Jobic, S.; Deniard, P.; Dessapt, R. New Photoresponsive Charge-Transfer Spiropyran/Polyoxometalate Assemblies with Highly Tunable Optical Properties. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2 (9), 1628–1641. <https://doi.org/10.1039/c3tc31992j>.
- (19) Mialane, P.; Zhang, G.; Mbomekalle, I. M.; Yu, P.; Compain, J. D.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Sécheresse, F.; Keita, B.; Nadjo, L. Dual Photochromic/Electrochromic Compounds Based on Cationic Spiroyrans and Polyoxometalates. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, 16 (19), 5572–5576. <https://doi.org/10.1002/chem.201000062>.
- (20) Hasenknopf, B. Polyoxometalates: Introduction to a Class of Inorganic Compounds and Their Biomedical Applications. *Front. Biosci.* **2005**, 275–287.

- (21) Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A.; Schinazi, R. F. Polyoxometalates in Medicine. *Chem. Rev.* **2002**, *98* (1), 327–358. <https://doi.org/10.1021/cr960396q>.
- (22) Kozhevnikov, I. V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 171–198. <https://doi.org/10.1021/cr960400y>.
- (23) Zhang, L.; Cui, P.; Yang, H.; Chen, J.; Xiao, F.; Guo, Y.; Liu, Y.; Zhang, W.; Huo, F.; Liu, B. Metal-Organic Frameworks as Promising Photosensitizers for Photoelectrochemical Water Splitting. *Adv. Sci.* **2015**, *3* (1), 1500243–1500248. <https://doi.org/10.1002/advs.201500243>.
- (24) Schlögl, R. Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (11), 3465–3520. <https://doi.org/10.1002/anie.201410738>.
- (25) Wang, S.-S.; Yang, G.-Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (11), 4893–4962. <https://doi.org/10.1021/cr500390v>.
- (26) Proust, A.; Thouvenot, R.; Gouzerh, P. Functionalization of Polyoxometalates: Towards Advanced Applications in Catalysis and Materials Science. *Chem. Commun.* **2008**, No. 16, 1837–1852. <https://doi.org/10.1039/b715502f>.
- (27) Hill, C. L. Progress and Challenges in Polyoxometalate-Based Catalysis and Catalytic Materials Chemistry. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *262* (1–2), 2–6. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.08.042>.
- (28) Lv, H.; Geletii, Y. V.; Zhao, C.; Vickers, J. W.; Zhu, G.; Luo, Z.; Song, J.; Lian, T.; Musaev, D. G.; Hill, C. L. Polyoxometalate Water Oxidation Catalysts and the Production of Green Fuel. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (22), 7572–7589. <https://doi.org/10.1039/c2cs35292c>.
- (29) Robl, C. Water Clustering in the Zeolite-like Channel Structure of Na₂Zn[C₆H₂(COO)₄]₉H₂O. *Mat. Res. Bull.* **1992**, *27*, 99–107.
- (30) Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature* **1999**, *402* (November), 276–279.
- (31) S.S.Y. Chui; S.M.F. Lo; J.P.H. Charmant; A.G. Orpen; I.D. Williams. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]N. *Science (80-)*. **1999**, *283* (February), 1148.
- (32) Øien, S.; Wragg, D.; Reinsch, H.; Svella, S.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Lillerud, K. P. Detailed Structure Analysis of Atomic Positions and Defects in Zirconium Metal-Organic Frameworks. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14* (11), 5370–5372. <https://doi.org/10.1021/cg501386j>.
- (33) Férey, G.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Millange, F.; Surblé, S.; Dutour, J.; Margiolaki, I. A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43* (46), 6296–6301. <https://doi.org/10.1002/anie.200460592>.
- (34) Millward, A. R.; Yaghi, O. M. Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (51), 17998–17999. <https://doi.org/10.1021/ja0570032>.
- (35) Wang, B.; Côté, A. P.; Furukawa, H.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Colossal Cages in Zeolitic Imidazolate Frameworks as Selective Carbon Dioxide Reservoirs. *Nature* **2008**, *453* (7192), 207–211. <https://doi.org/10.1038/nature06900>.
- (36) Llewellyn, P. L.; Maurin, G.; Devic, T.; Loera-Serna, S.; Rosenbach, N.; Serre, C.; Bourrelly, S.; Horcajada, P.; Filinchuk, Y.; Férey, G. Towards the Prediction of the Conditions of Breathing of MOFs Using a Combination of X-Ray Powder Diffraction, Microcalorimetry and Molecular Simulation. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12808–12814.
- (37) Choi, H. J.; Dincă, M.; Long, J. R. Broadly Hysteretic H₂ Adsorption in the Microporous Metal-Organic Framework Co(1,4-Benzenedipyrzolate). *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (25), 7848–7850. <https://doi.org/10.1021/ja8024092>.
- (38) Dinča, M.; Dailly, A.; Liu, Y.; Brown, C. M.; Neumann, D. A.; Long, J. R. Hydrogen Storage in a Microporous Metal-Organic Framework with Exposed Mn²⁺ Coordination Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (51), 16876–16883. <https://doi.org/10.1021/ja0656853>.
- (39) Hamon, L.; Serre, C.; Devic, T.; Loiseau, T.; F. Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption in the MIL-53 (Al, Cr, Fe), MIL-47 (V), MIL-100 (Cr), and MIL-101 (Cr) Metal-Organic Frameworks at Room. *J Am Chem Soc* **2009**, *131* (V), 8775–8777.
- (40) Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastré, J. Metal-Organic Frameworks - Prospective Industrial Applications. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (7), 626–636. <https://doi.org/10.1039/b511962f>.
- (41) Guan, Y.; Teng, Z.; Mei, L.; Zhang, J.; Wang, Q.; Luo, Y. An Entrapped Metal-Organic Framework System for Controlled Release of Ethylene. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *533*, 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.057>.
- (42) Kurmoo, M. Magnetic Metal-Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1353–1379.

- <https://doi.org/10.1039/b804757j>.
- (43) Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. Luminescent Functional Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 1126–1162. <https://doi.org/10.1021/cr200101d>.
- (44) Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. Metal-Organic Frameworks in Biomedicine. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 1232–1268. <https://doi.org/10.1021/cr200256v>.
- (45) Morris, W.; Voloskiy, B.; Demir, S.; Gándara, F.; Mcgrier, P. L.; Furukawa, H.; Cascio, D.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. Synthesis, Structure, and Metalation of Two New Highly Porous Zirconium Metal – Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (12), 6443–6445. <https://doi.org/10.1021/ic300825s>.
- (46) Liu, T. F.; Feng, D.; Chen, Y. P.; Zou, L.; Bosch, M.; Yuan, S.; Wei, Z.; Fordham, S.; Wang, K.; Zhou, H. C. Topology-Guided Design and Syntheses of Highly Stable Mesoporous Porphyrinic Zirconium Metal-Organic Frameworks with High Surface Area. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (1), 413–419. <https://doi.org/10.1021/ja5111317>.
- (47) Li, P.; Klet, R. C.; Moon, S.-Y.; Wang, T. C.; Deria, P.; Peters, A. W.; Klahr, B. M.; Park, H.-J.; Al-Juaid, S. S.; Hupp, J. T.; et al. Synthesis of Nanocrystals of Zr-Based Metal-organic Frameworks with Csq-Net: Significant Enhancement in the Degradation of a Nerve Agent Simulant. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10925–10928. <https://doi.org/10.1039/C5CC03398E>.
- (48) Toyao, T.; Ueno, N.; Miyahara, K.; Matsui, Y.; Kim, T.-H.; Horiuchi, Y.; Ikeda, H.; Matsuoka, M. Visible-Light, Photoredox Catalyzed, Oxidative Hydroxylation of Arylboronic Acids Using a Metal-organic Framework Containing Tetrakis(Carboxyphenyl)Porphyrin Groups. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (89), 16103–16106. <https://doi.org/10.1039/C5CC06163F>.
- (49) Brown, J. W.; Nguyen, Q. T.; Otto, T.; Jarenwattananon, N. N.; Glögler, S.; Bouchard, L. S. Epoxidation of Alkenes with Molecular Oxygen Catalyzed by a Manganese Porphyrin-Based Metal-Organic Framework. *Catal. Commun.* **2015**, *59*, 50–54. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.09.040>.
- (50) Feng, D.; Chung, W. C.; Wei, Z.; Gu, Z. Y.; Jiang, H. L.; Chen, Y. P.; Darensbourg, D. J.; Zhou, H. C. Construction of Ultrastable Porphyrin Zr Metal-Organic Frameworks through Linker Elimination. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (45), 17105–17110. <https://doi.org/10.1021/ja408084j>.
- (51) Feng, D.; Gu, Z. Y.; Li, J. R.; Jiang, H. L.; Wei, Z.; Zhou, H. C. Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Ultrahigh Stability as Biomimetic Catalysts. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (41), 10307–10310. <https://doi.org/10.1002/anie.201204475>.
- (52) Xu, H. Q.; Hu, J.; Wang, D.; Li, Z.; Zhang, Q.; Luo, Y.; Yu, S. H.; Jiang, H. L. Visible-Light Photoreduction of CO₂ in a Metal-Organic Framework: Boosting Electron-Hole Separation via Electron Trap States. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (42), 13440–13443. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08773>.
- (53) Chen, Y.; Hoang, T.; Ma, S. Biomimetic Catalysis of a Porous Iron-Based Metal-Metalloporphyrin Framework. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (23), 12600–12602. <https://doi.org/10.1021/ic301923x>.
- (54) Feng, D.; Gu, Z. Y.; Chen, Y. P.; Park, J.; Wei, Z.; Sun, Y.; Bosch, M.; Yuan, S.; Zhou, H. C. A Highly Stable Porphyrinic Zirconium Metal-Organic Framework with Shp-a Topology. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (51), 17714–17717. <https://doi.org/10.1021/ja510525s>.
- (55) Jiang, H.-L.; Feng, D.; Wang, K.; Gu, Z.-Y.; Wei, Z.; Chen, Y.-P.; Zhou, H.-C. An Exceptionally Stable, Porphyrinic Zr Metal-Organic Framework Exhibiting PH-Dependent Fluorescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (37), 13934–13938. <https://doi.org/10.1021/ja406844r>.
- (56) Li, P.; Klet, R. C.; Moon, S. Y.; Wang, T. C.; Deria, P.; Peters, A. W.; Klahr, B. M.; Park, H. J.; Al-Juaid, S. S.; Hupp, J. T.; et al. Synthesis of Nanocrystals of Zr-Based Metal-Organic Frameworks with Csq-Net: Significant Enhancement in the Degradation of a Nerve Agent Simulant. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (54), 10925–10928. <https://doi.org/10.1039/c5cc03398e>.

Chapitre 2 Encapsulation de PolyOxoMétallates dans des Metal- Organic Frameworks

I - Voies de synthèses et applications des POM@MOFs dans la littérature

A - Différentes voies de synthèses des POM@MOFs

L'idée de combiner des POMs et des MOFs n'est pas nouvelle. Les POMs sont des espèces moléculaires catalytiques qui présentent l'avantage de faire de la catalyse acide ou d'oxydo-réduction à plusieurs électrons sans métaux nobles. Le caractère moléculaire du POM peut toutefois être un inconvénient. Soit il intervient dissous en solution en catalyse homogène, ce qui rend compliquées sa récupération parmi les produits en fin de réaction et sa réutilisation. Sinon, il peut aussi être utilisé à l'état solide dans un solvant dans lequel il est insoluble, dans des conditions de catalyse hétérogène. Dans ce cas, même réduit en fine poudre, la réaction catalysée est limitée par la faible porosité du POM cristallisé et donc du petit nombre de POMs accessibles au substrat pour la catalyse. Dans les deux cas, catalyse homogène ou hétérogène, le POM peut éventuellement réagir avec lui-même ou avec des espèces présentes en solution, et amener à la formation de POMs dégradés, plus ou moins actifs en catalyse. Ainsi, disperser le POM dans une matrice solide et poreuse peut permettre de travailler en catalyse hétérogène mais, il est important que le catalyseur moléculaire soit accessible pour les réactifs en solution. En particulier, les MOFs, de par leur très grande porosité, la grande variété de structures disponibles et leur grande cristallinité sont de bons candidats pour la synthèse de ces systèmes hybrides composites, qui sont dénommés POM@MOFs. En effet, si la porosité est essentielle pour venir y incorporer une espèce moléculaire catalytique, elle est aussi importante pour permettre la diffusion des réactifs depuis la solution vers le catalyseur à l'intérieur du MOF et des produits depuis l'intérieur du MOF vers la solution de réaction. La grande variété structurale des MOFs est également un atout, car en fonction de la taille du POM à incorporer ou à encapsuler, il va être possible de choisir un MOF dont la taille des pores est suffisamment grande pour y loger le POM, ainsi que des tailles d'ouvertures suffisamment larges si l'on veut y faire pénétrer le POM par diffusion, ou au contraire suffisamment petites pour l'empêcher de sortir de la structure.

Ces deux objectifs contradictoires (faire rentrer ou empêcher de sortir le POM du réseau du MOF) guident du coup vers un choix de synthèse du POM@MOF : soit les ouvertures des pores du MOF sont trop petites pour y faire rentrer le POM à l'intérieur, auquel cas il va falloir former le MOF autour du POM à la manière d'un cadeau que l'on emballe (synthèse *in situ*) comme un bateau dans une bouteille et on parlera d'encapsulation, soit les ouvertures des pores sont suffisamment larges et il va être possible de faire rentrer le POM dans le réseau du MOF comme l'eau vient remplir les trous d'une éponge et l'on parlera d'imprégnation. Ces deux méthodes sont décrites dans la Figure 2.1.

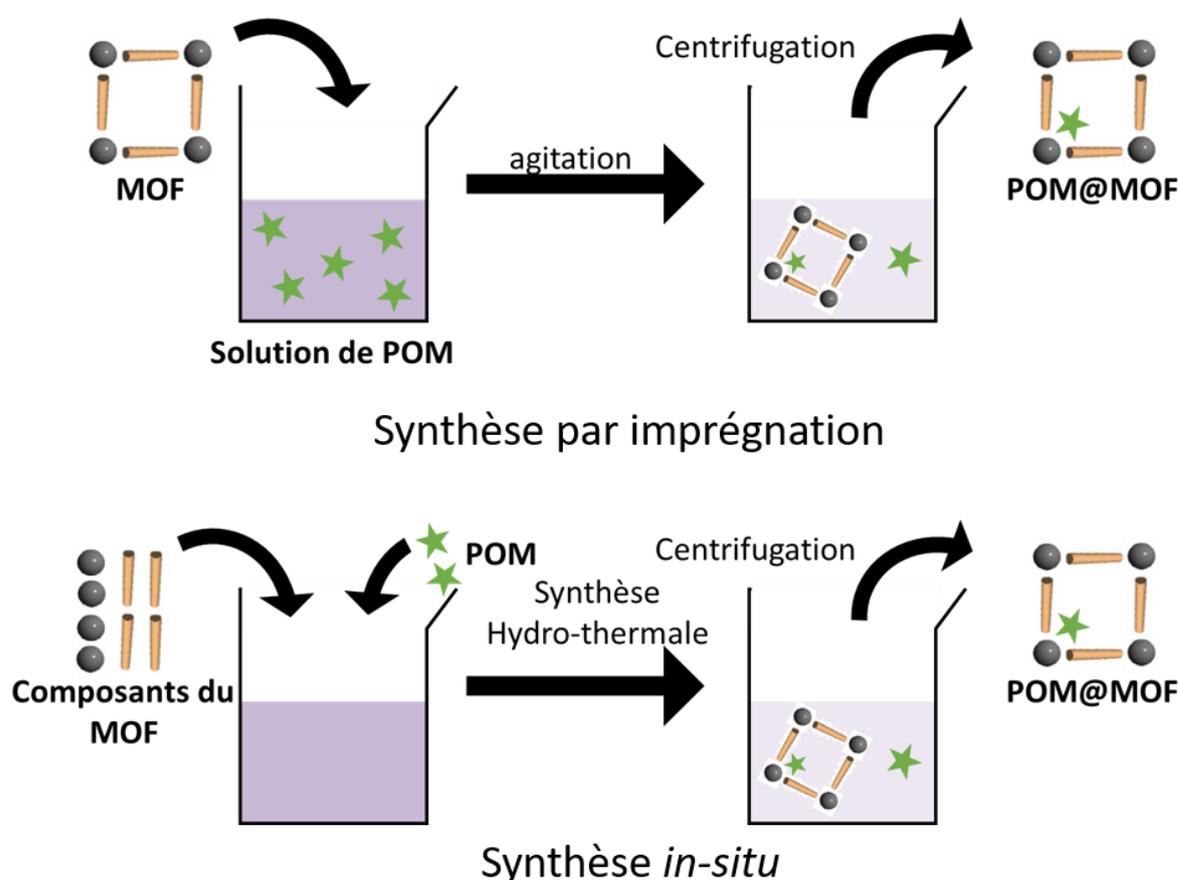


Figure 2.1: méthode de synthèse du POM@MOF par imprégnation ou *in-situ*.

Toutes ces voies de synthèses ont été reportées dans la littérature¹ avec différents POMs et différents MOFs, comme le PMo_{12} @MIL-101(Cr), le P_2Mo_{18} @MIL-101(Cr),² le PW_{12} @MIL-101(Cr)³ pour lesquels le MOF a été formé autour du POM, en ajoutant simplement le POM lors de la synthèse hydrothermale du MOF. De même, le PW_{11}Co @MIL-101(Cr) et le $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$ @MIL-101(Cr) ont été synthétisés par

imprégnation du POM correspondant dans les très larges pores du MOF MIL-101 depuis la solution, le même article montrant également une modification du POM pendant l'imprégnation : ainsi, le $P_2W_{18}Co_7$ imprégné dans le MIL-101(Cr) forme le $P_2W_{18}Co_4@MIL-101(Cr)$, ce qui indique une évolution de la structure du POM dans le MOF.⁴ Un dernier exemple de voie de synthèse atypique de POM@MOF est la formation simultanée du POM et du réseau hybride du MOF autour du POM comme pour la synthèse des $SiMo_{12}@HKUST-1$, $PW_{12}@HKUST-1$ et $PMo_6W_6@HKUST-1$ à partir des sels de silicium, molybdène, tungstène, cuivre et du ligand benzenetricarboxylate (BTC) en conditions hydrothermales.⁵

L'un des problèmes de l'encapsulation des POMs dans les MOFs lors de la synthèse de ceux-ci est que le POM n'est pas forcément innocent dans la synthèse. En effet, les POMs peuvent intervenir dans la synthèse du MOF en modifiant le pH de façon locale, car ce sont des acides forts, ou en favorisant une géométrie particulière de réseau à cause de leur propre forme, on parle alors d'effet template.^{6,7,8} Cet effet a pu être observé lors de la synthèse du $PW_{12}@MIL-101(Al)$ par SAXS (Small Angle X-ray Spectroscopy) où il a été montré que le POM stabilisait les précurseurs de synthèse du MOF.⁹ Cet effet template peut même être prédominant et aboutir à la synthèse de phases complètement nouvelles telles que le $PW_{12}(BTC)_3Na_6$.¹⁰

B. Un grande famille pour une large palette de propriétés

La grande variété de POMs qu'il est possible d'immobiliser dans les MOFs a conduit à la synthèse d'une très grande famille de composés, principalement basée sur les structures du MIL-101, éventuellement modifiée, et de l'HKUST pour de nombreuses applications.

Notamment en catalyse organique, les POMs $PW_{11}Co$, $PW_{11}Ti$,¹¹ PW_4 , PW_{12} ,¹² $PW_{11}Sm$ et $PW_{11}Eu$ ¹³ encapsulés dans le MIL-101(Cr) ont été reportés pour l'oxydation des alcènes, le $PW_{12}@Basolite$,¹⁴ ainsi que les PW_{11} , $P_2W_{18}Co_4$,¹⁵ BW_4 ¹⁶ et le SiW_{11} ¹⁷ encapsulés dans le MIL-101(Cr) pour l'oxydation des alcools. Par ailleurs, $PW_{12}@HKUST-1$ ¹⁸ et $PW_{12}@MIL-101(Cr)$ ^{19,20,21} ont été étudiés pour diverses réactions de couplage organiques et de déshydratation. De nombreux travaux se sont intéressés à l'oxydation des composés organiques sulfurés pour la purification des huiles avec comme catalyseur $PW_{11}Cu@HKUST-1$,²² $PW_{12}@MIL-101(Cr)$,²³ $PW_9@MIL-101(Cr)$,²⁴

$PW_{12}@NH_2-MIL-101(Cr)$,^{25,26} $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$,²⁷ $PW_{11}Eu@NH_2-MIL-101(Cr$ ou $Al)$ ²⁸.

Ces mêmes matériaux peuvent aussi être déposés sur des électrodes²⁹ et être ainsi utilisés comme des électro-catalyseurs, par exemple pour l'oxydation de l'acide ascorbique ($PMo_{11}V^{30}$ ou $PW_{11}Fe^{31}$ imprégnés dans le MIL-101(Cr)) ou l'oxydation de l'eau ($P_2W_{18}Co_4@UiO-67^{32}$). Enfin, en modifiant les ligands qui forment le réseau du MOF pour y incorporer des photo-sensibilisateurs à base de ruthénium ou d'iridium, des POM@MOFs pour la photo-réduction du proton ont été rapportés tels que $P_2W_{18}@SMOF-1$,³³ $P_2W_{18}@UiO-67-Ru^{34}$ et $P_2W_{18}Ni_4@UiO-68-Ru$ ou Ir .³⁵

Quelques exemples de POM@MOFs pour d'autres applications ont également été rapportés, mettant à profit le confinement des POMs dans les pores du MOF pour l'obtention d'aimants moléculaires à base de manganèse³⁶ ou de fer,³⁷ ou encore la grande porosité du MOF pour l'absorption de polluants³⁸ ou de gaz toxiques et leur dégradation.^{39,40} Dans ce dernier cas, il s'agit d'allier la capacité d'adsorption des gaz du MOF aux propriétés catalytiques du POM.⁴¹ Si de plus le POM change d'état lors de l'absorption de gaz et que ce changement d'état est détectable, on obtient un détecteur comme $EuW_{10}@UiO-67^{42}$ dont la fluorescence est modifiée en présence d'acides aminés. Dans cette même logique, le POM peut aussi avoir pour rôle d'aider à la fixation d'un catalyseur dans le MOF, comme un atome de platine⁴³ ou de cobalt.⁴⁴

C'est dans ce domaine de recherche en plein essor des POM@MOFs que se situe ce travail de thèse. Nous avons sélectionné le MOF-545 comme matrice « hôte » et des POMs sandwich ou à structure de Keggin comme « invités ». Les résultats obtenus sont décrits dans les paragraphes suivants.

II - Imprégnation de POMs sandwich dans le MOF-545

La structure cristalline du MOF-545, de symétrie hexagonale, présente deux types de cavités qui forment de longs tunnels selon l'axe *c*. Une coupe de la structure selon les axes *a* et *b* fait apparaître la géométrie des cavités : d'un côté triangulaire avec une hauteur de 16 Å et de l'autre hexagonale pour une grande diagonale de 36 Å. Les pores du MOF-545 sont donc ouverts sur l'extérieur du cristal, ce qui va nous permettre d'y incorporer des POMs par diffusion depuis la solution vers l'intérieur des pores. Les

POMs que nous avons utilisés ont une dimension de 7 Å pour le Keggin et de 14 Å pour le sandwich (Figure 2.2).

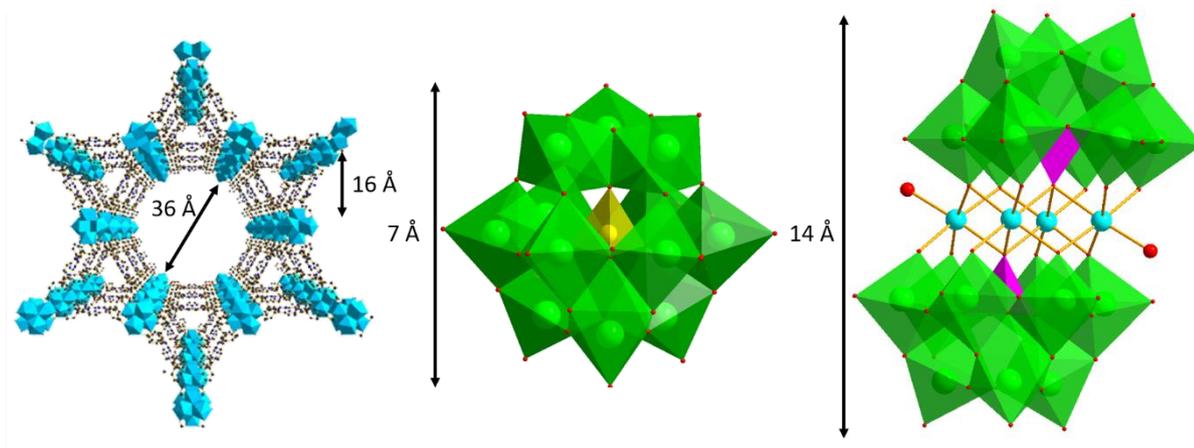


Figure 2.2 : Dimension caractéristique du MOF-545 et des POMs Keggin et Sandwich.

L'intérêt de cette méthode de synthèse est multiple. D'une part, c'est une synthèse qui se fait dans l'eau, éventuellement tamponnée en fonction du pH de travail choisi, et à température ambiante, donc dans des conditions douces, de façon à préserver la stabilité du POM. Par ailleurs, le MOF est ici préformé et maintenu dans un domaine dans lequel il est stable A contrario, la synthèse de type *in-situ* dans laquelle le POM@MOF est synthétisé en conditions solvothermales est plus contraignante, réalisée avec le sel précurseur de zirconium, la porphyrine et le POM, et où le MOF se formerait autour du POM. Tous nos essais de synthèse de POM@MOFs *in-situ* n'ont jusqu'à présent pas abouti avec le système zirconium-porphyrine-POM. Cet échec est attribué à la grande versatilité de la synthèse des MOFs zirconium-porphyrine et à la coexistence de différentes structures de stabilité très proche (cf chapitre 1). Ainsi, des modifications légères des conditions initiales de synthèse conduisent à une modification de la phase du MOF obtenue, dans le meilleur des cas, ou à un mélange de différentes phases de MOF. Or, le POM, de par sa charge élevée (de -3 à -10) et son caractère acide (en particulier pour les POMs Keggin) contribue à perturber les conditions initiales et donc la pureté de la phase finale obtenue. Enfin le POM peut, à cause de sa simple géométrie, influencer sur l'assemblage des précurseurs de zirconium et des ligands porphyrines et ainsi, par effet *template*, favoriser une phase cristalline par rapport à d'autres et modifier à nouveau la pureté du produit obtenu.

A – Synthèse et caractérisation de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$

1) Synthèse et suivi de l'imprégnation du $P_2W_{18}Co_4$ dans le MOF-545

L'imprégnation du $P_2W_{18}Co_4$ avait déjà été réalisée dans le MIL-101(Cr)^{4,32} pour une application en catalyse hétérogène. La méthode développée, une imprégnation en condition douce, dans de l'eau à température ambiante, consiste à mettre en suspension le MOF dans une solution de POM. Cette méthode a été utilisée également ici pour la synthèse du composite $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$. De plus, le POM possédant une signature en spectroscopie UV-Vis avec une forte bande d'absorption à 580 nm, un suivi colorimétrique de la concentration du POM en solution a permis de suivre la cinétique d'imprégnation du $P_2W_{18}Co_4$ dans le MOF-545 (Figure 2.3). On observe ainsi que la quantité de POM dans le MOF augmente de façon linéaire pendant les 4 premières heures pour atteindre un plateau au bout de 6 h. En ramenant au nombre de maille dans le MOF, on peut atteindre un maximum d'imprégnation de 1,15 POM/maille. Mais cette quantité prend en compte à la fois les POMs imprégnés dans les pores du MOF ainsi que ceux qui se seraient simplement adsorbés à la surface des cristallites. Ainsi, en lavant la poudre obtenue dans un volume connu d'eau, on peut estimer la quantité de POM relarguée à 0,6 POM (Figure 2.4), soit une quantité de POM imprégnée irréversiblement dans les pores du MOF de 0,55 POM/maille de MOF, qui sera arrondie pour la suite à 0,6.

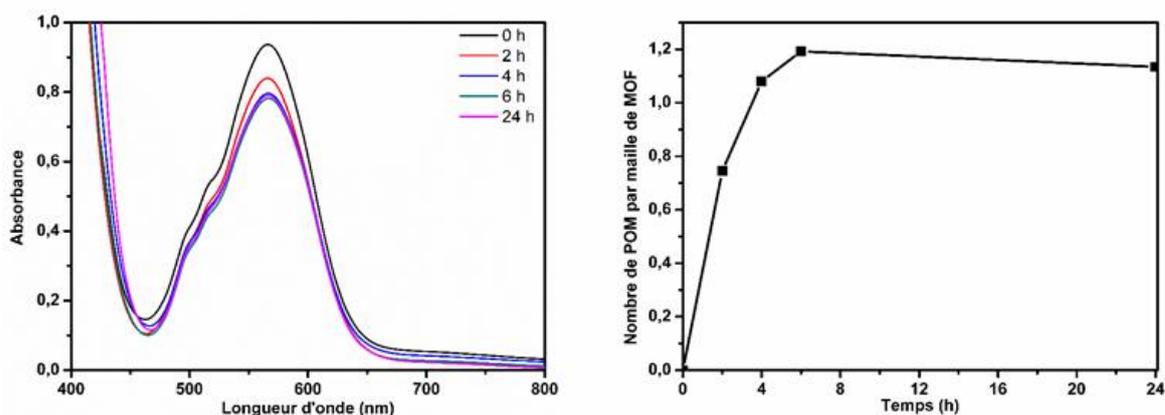


Figure 2.3 : Suivi colorimétrique de l'imprégnation de $P_2W_{18}Co_4$ dans le MOF-545 en spectroscopie visible (gauche), et estimation du nombre de POM imprégnés par maille de MOF au cours du temps (droite).

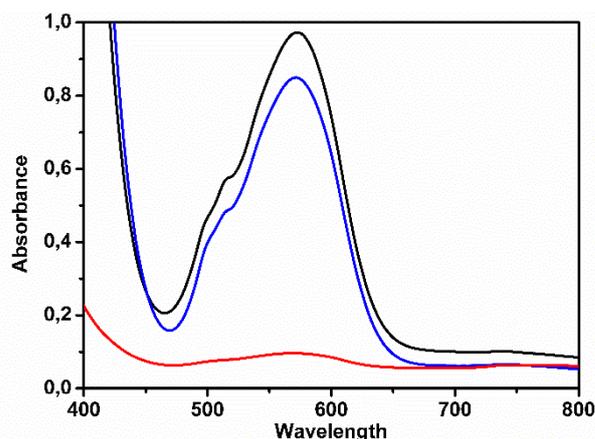


Figure 2.4 : Dosage colorimétrique de la quantité de $P_2W_{18}Co_4$ en solution avant (noir), après imprégnation (bleu) et dans la solution de lavage du $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ (rouge).

Cette quantité de POM par maille a ensuite pu être confirmée par ATG (Figure 2.5). Les mesures réalisées sur le MOF-545 et sur le $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ montrent toutes deux un premier plateau atteint entre 100 et 350 °C, correspondant à la perte des molécules d'eau imprégnées dans le MOF ainsi qu'un deuxième plateau entre 500 et 600 °C correspondant à la combustion des ligands organiques, laissant derrière eux les oxydes inorganiques de zirconium, tungstène, phosphore et cobalt.

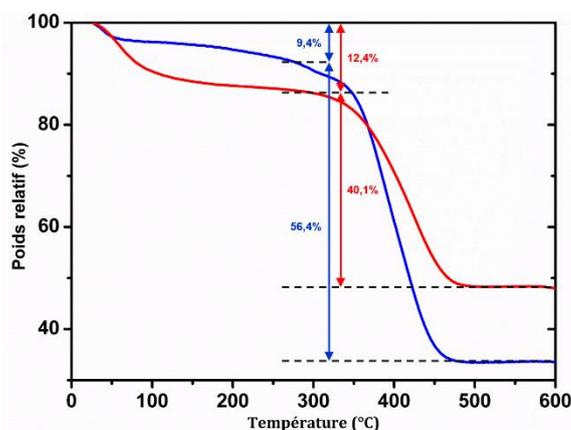


Figure 2.5 : Analyse thermo-gravimétrique du MOF-545 (bleu) et du $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ (rouge) sous atmosphère de dioxygène à 5°C/min.

La comparaison du ratio des masses à 300 et 500 °C avec les valeurs attendues pour une quantité de 0,6 POM par maille confirme à nouveau le nombre de POM par maille.

	Nombre de POM/maille	Masse (%) - 300 °C	Masse (%) - 500 °C	Ratio masse - m(500°C)/m(300°C)
MOF-545 -exp	0	90,6	34,2	0,37
P ₂ W ₁₈ Co ₄ @MOF-545 -exp		87,6	47,5	0,54
MOF-545 - théorique	0	100	38,3	0,38
P ₂ W ₁₈ Co ₄ @MOF-545 -théorique	0.6	100	54,8	0,54

Tableau 1 : Estimation du nombre de POM/maille par ATG en utilisant les masses relatives avant et après la combustion des porphyrines aux alentours de 400 °C. Les formules théoriques utilisées sont $[\text{Zr}_6\text{O}_{16}\text{H}_{16}]_3[\text{H}_{26}\text{C}_{48}\text{N}_4\text{O}_8]_6$ pour le MOF-545 et $[\text{Zr}_6\text{O}_{16}\text{H}_{16}]_3[\text{H}_{26}\text{C}_{48}\text{N}_4\text{O}_8]_6[(\text{PW}_9\text{O}_{39})_2\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.6}$ pour P₂W₁₈Co₄@MOF-545

Enfin, le nombre de POM par maille a également pu être confirmé par l'analyse élémentaire qui aboutit à un taux de 0,6 POM/maille. (Tableau 2).

		C	H	N	W	Zr	Co
P ₂ W ₁₈ Co ₄ @MOF-545	Calculées	30,25	3,25	2,94	17,37	14,37	1,23
	Mesurées	29,72	2,76	2,87	16,96	14,27	1,20

Tableau 2 : Valeurs calculées et mesurées d'analyses élémentaires réalisées sur P₂W₁₈Co₄@MOF-545, pour la formule estimée $[\text{Zr}_6\text{O}_{16}\text{H}_{16}]_3[\text{C}_{48}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_8]_6[\text{H}_4\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{80}\text{Co}_4\text{H}_4]_{0.6} \cdot 78\text{H}_2\text{O}$

2) Caractérisation du P₂W₁₈Co₄@MOF-545

Pour caractériser complètement le P₂W₁₈Co₄ immobilisé dans le MOF il a été nécessaire d'utiliser une large palette de techniques physiques ou chimiques. En effet il a fallu caractériser le matériau à trois niveaux différents : au niveau moléculaire il est nécessaire de prouver la stabilité du POM ; au niveau structural, la stabilité du MOF doit être démontrée ainsi que les interactions entre le POM et le MOF mises en évidence ; enfin au niveau macroscopique, l'objectif est de voir si les cristallites de MOFs présentent une altération ou non suite à l'imprégnation et étudier le caractère homogène ou hétérogène de celle-ci.

Au niveau moléculaire : A cause des signaux trop intenses de la porphyrine, et malgré les signaux larges caractéristiques du POM, nous n'avons pu utiliser la spectroscopie infrarouge pour caractériser le $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$. Il est probable que la quantité de POMs présents dans le matériau soit insuffisante pour que l'on puisse détecter les bandes du POM par cette technique. D'autres méthodes plus spécifiques ont été envisagées, qui viennent sonder spécifiquement des atomes portés uniquement par le POM : la RMN ^{31}P , d'une part, et l'absorption de rayonnement X (XAS) sur la raie d'énergie du cobalt, d'autre part. Deux expériences de RMN sont venues confirmer la stabilité du POM (Figure 2.6). Une expérience à l'état solide de MAS directement sur la poudre de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ en RMN-MAS ^{31}P (Magic Angle Spinning) réalisée par Mohamed Haouas a montré la présence d'un pic large à environ 1700 ppm, correspondant au $P_2W_{18}Co_4$ (spectre d). De plus aucun signal n'a été détecté aux alentours de 0 ppm, indiquant l'absence de phosphate libre. Une deuxième expérience, en milieu liquide, a pu prouver également la présence du POM dans le MOF. Comme il n'a pas été possible d'extraire le POM du composite POM@MOF par une méthode douce, l'idée ici était de détruire la matrice hôte, *i.e.* le MOF autour du POM, sans abimer ce dernier. Un test en RMN dans plusieurs tampons a montré que le POM était stable (spectre b) dans une solution de $B(OH)_3$ de concentration 80mM tamponnée à pH = 10 (par ajustement avec NaOH 1M), alors que le MOF se dégradait dans ces conditions. Il a été ainsi possible de dissoudre une grande quantité (100 mg) de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ dans 1 mL de tampon à pH = 10, qui, après ajout d'une goutte de D_2O a permis l'enregistrement du spectre RMN ^{31}P en solution (Figure 2.6c). A nouveau, on retrouve un pic dans la région du $P_2W_{18}Co_4$ à 1828 ppm et aucun dans la région des phosphates libres autour de 0 ppm, confirmant a posteriori la présence d'un POM intègre dans le POM@MOF étudié

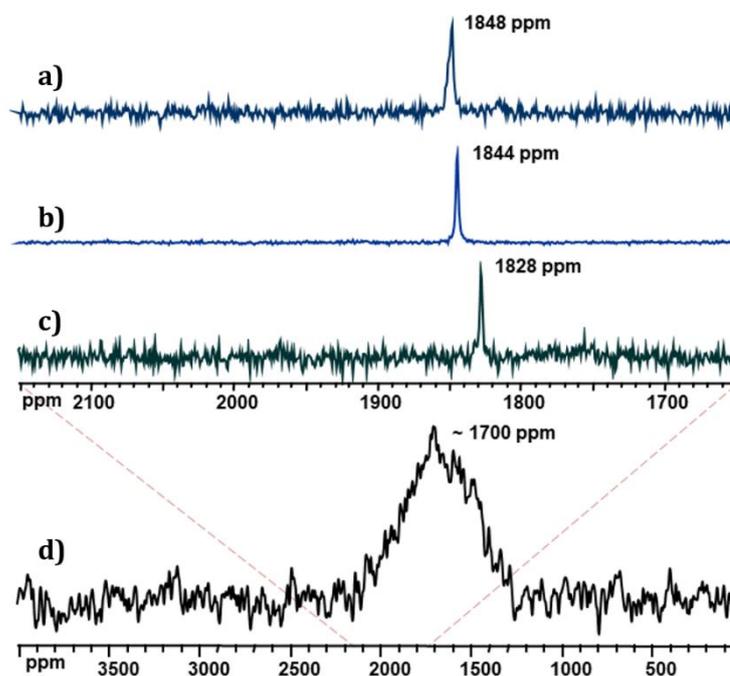


Figure 2.6 : spectre RMN liquide du ^{31}P d'une solution saturée en $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$ dans un tampon borate 80 mM à a) pH = 8, b) pH = 10. c) spectre RMN ^{31}P liquide d'une solution issue de la digestion de 100 mg de $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$ @MOF-545 dans 1 mL de tampon borate à 80 mM à pH = 10. d) MAS-RMN solide du ^{31}P de $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$ @MOF-545.

L'absorption des rayons X (XAS pour X-ray Absorption Spectroscopy) a également été d'un grand secours pour étudier la stabilité du $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$ dans le MOF-545. En effet, c'est une méthode spécifique d'un atome choisi, et ne va donc renvoyer que des signaux propres au POM ou à des produits de dégradation de celui-ci. Elle permet d'avoir notamment des informations sur le degré d'oxydation de l'atome étudié (sur la partie XANES, pour X-ray absorption at Near Edge Spectroscopy) ainsi que des informations structurales sur sa sphère de coordination (sur la partie EXAFS, pour Extended X-ray Absorption Fine Structure). En particulier pour le $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$ dont la stabilité en conditions catalytiques a longtemps été discutée, plusieurs études ont été réalisées en XAS sur la raie d'énergie du cobalt.⁴⁵⁻⁴⁷ Les premières mesures de XANES ont été réalisées au Synchrotron SOLEIL, sur la ligne LUCIA par Benedikt LASSALLE. Par la suite, au cours de deux runs programmés, nous avons réalisé l'enregistrement des POM@MOF-545 dans diverses conditions sur la ligne SAMBA avec l'aide de Gautier LANDROT (Figure 2.7). Nous avons ainsi pu mettre en évidence que l'utilisation du cryostat à l'azote était indispensable pour l'acquisition des spectres, nos matériaux se dégradant à température ambiante sous le faisceau synchrotron.

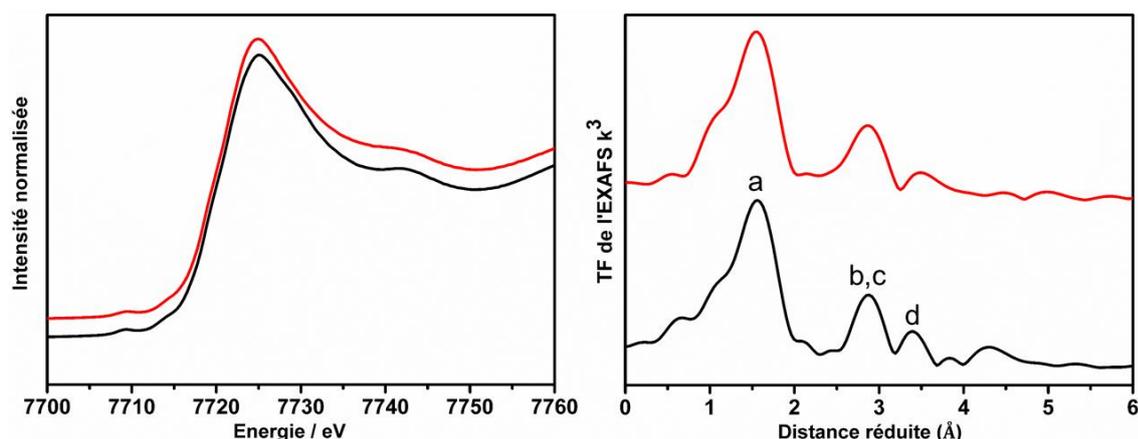


Figure 2.7 : Spectre XANES (gauche) et transformée de Fourier du spectre EXAFS (droite) du POM $P_2W_{18}Co_4$ (noir) et du composite $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ (rouge), acquis avec le cryostat à l'azote et au seuil K du cobalt.

Les spectres XANES du POM et du POM@MOF sont quasiment superposables, avec notamment la même valeur d'énergie pour l'absorption maximale, ainsi que la même pente avant le saut et le même profil avec le même pic avant le saut, indiquant que le cobalt n'a pas changé d'état d'oxydation. De plus, la transformée de Fourier de l'EXAFS montre trois pics correspondants aux trois sphères de coordination du cobalt dans le POM tel que résumé dans le Tableau 3 et dans la Figure 2.8:

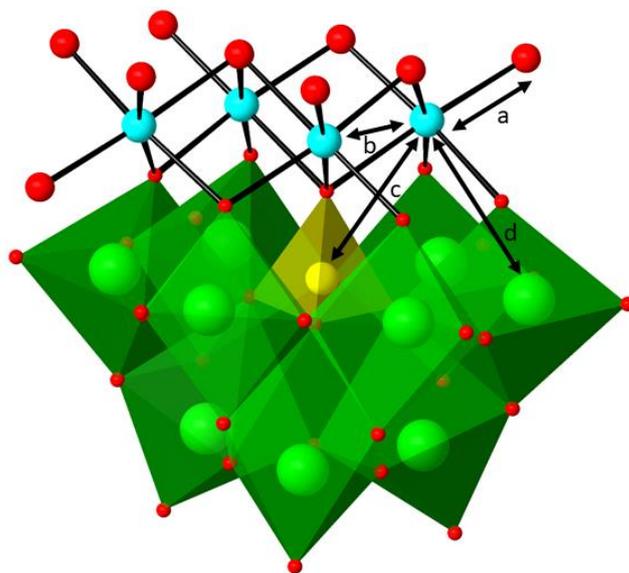


Figure 2.8 : Structure du $P_2W_{18}Co_4$ (sphères rouges : O, sphères bleues, Co, tétraèdre jaune, PO_4 et octaèdres verts : WO_6) et distances caractéristiques révélées par la transformée de Fourier de l'EXAFS (Figure 2.7) et détaillées dans le Tableau 3. Par souci de clarté, seule une moitié du « sandwich » PW_9 a été représentée.

Référence Figure 2.7	Distance selon l'EXAFS	Distance selon structure	Liaison
a	1,6 Å	2,0 Å	Co - O
b	2,9 Å	3,2 Å	Co - Co
c	2,9 Å	3,3 Å	Co - P
d	3,4 Å	3,7 Å	Co - W

Tableau 3 : Identification des distances caractéristiques déduites de la transformée de Fourier de l'EXAFS enregistrée sur $P_2W_{18}Co_4$ (Figure 2.7) et comparaisons aux distances mesurées sur la structure du POM (Figure 2.8). A cause d'un déphasage dû à la réflexion des électrons lors de l'enregistrement du XAS, les différences observées en EXAFS sont réduites de 0,3-0,4 Å.

Au niveau structural : L'étude de la stabilité du réseau avant et après imprégnation a pu être faite simplement par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre ainsi que par la mesure d'isothermes d'adsorption à l'azote du MOF. Les diagrammes de DRX simulés à partir de la structure du MOF-545, ainsi que les diagrammes obtenus expérimentalement à partir de mesures DRX sur la poudre de MOF-545 et de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ (Figure 2.9) présentent les mêmes pics de diffraction, aux mêmes positions en 2 θ , sans apparition de pics supplémentaires. On peut noter par ailleurs une modification de l'intensité relative des premiers pics à la suite de l'immobilisation des POMs dans le réseau du MOF.

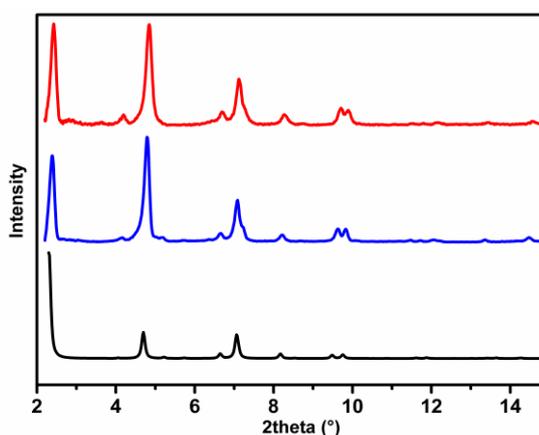


Figure 2.9 : Diagrammes DRX du MOF-545 simulé (noir), du MOF-545 expérimental (bleu) et du $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ expérimental (rouge).

Les mesures d'isothermes d'adsorption sur le MOF-545 et le $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ activés sous vide à 130 °C (Figure 2.10) donnent selon le modèle Brunauer-Emmett-Teller (BET) des surfaces spécifiques de 2080 $m^2.g^{-1}$ et 1180 $m^2.g^{-1}$, respectivement. Cette diminution de la surface spécifique est cohérente avec l'occupation des pores du

MOF par le POM, avec pour effet la diminution de la surface accessible à l'azote. Un modèle de distribution poreuse (Horvath-Kawazoe, HK) appliqué aux courbes d'adsorption présente deux pics à 0,8 et 2,6 nm pour le MOF-545, correspondant à la taille des tunnels triangulaires et hexagonaux qui constituent le MOF-545. Pour le $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$, la distribution poreuse conserve le pic à 0,8 nm, mais le pic à 2,6 nm est décalé à une valeur de 2,4 nm. Ainsi, la surface accessible aux gaz lors de l'adsorption est modifiée dans les grands pores hexagonaux, ce qui indique que le POM vient se placer dans ceux-ci.

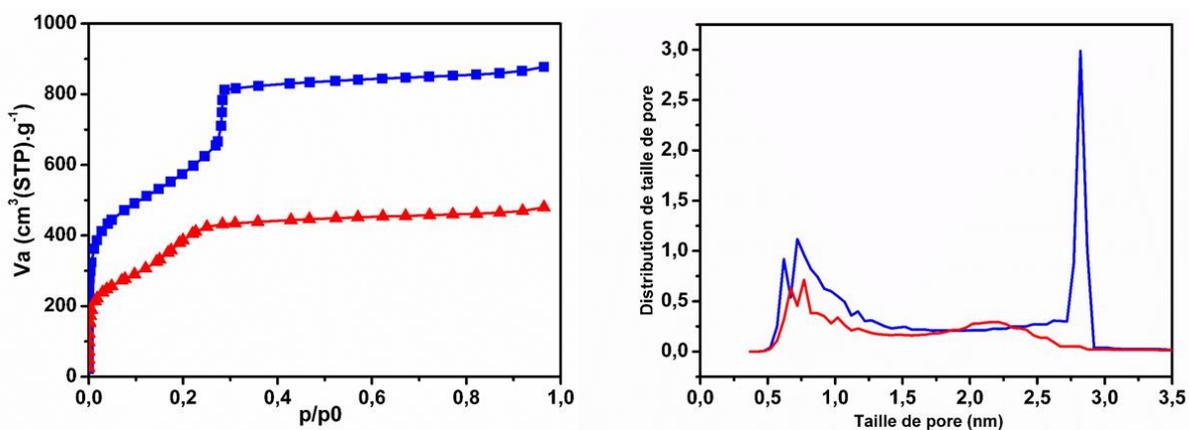


Figure 2.10 : Mesure d'isothermes d'adsorption sous azote (gauche) et estimation de la distribution poreuse (droite) selon le modèle de Horvath-Kawazoe (HK) pour le MOF-545 (bleu) et pour $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ (rouge)

Au niveau macroscopique : à cette échelle se pose plusieurs questions, à propos de la quantité de POM imprégné dans le MOF, de la stabilité des cristallites de MOF ainsi que de la répartition des POMs dans les cristallites. Les clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB, Figure 2.11) ne montrent pas de différence entre les cristallites de MOF avant et après immobilisation du POM. Il s'agit de bâtonnets, longs d'environ 2 μm et larges de 500 nm. De plus, une cartographie de Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS) semble montrer une distribution spatiale homogène du zirconium, tungstène et cobalt.

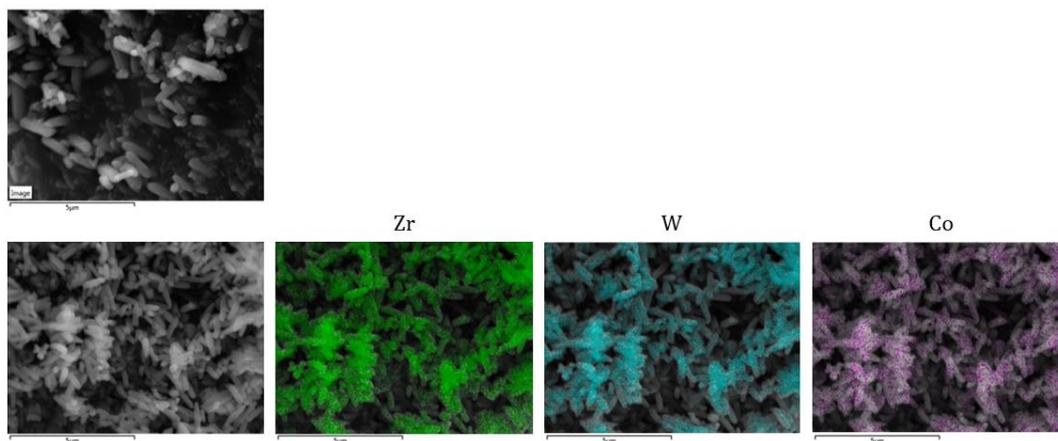


Figure 2.11 : Images de MEB du MOF-545 (en haut à gauche) et de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ (en bas) ainsi que la cartographie élémentaire en EDS pour Zr, W et Co.

En revanche, le même composé $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ observé en Microscopie Electronique à Transmission (MET, Figure 2.12) par Sandra Casale indique que le tungstène et le cobalt ne sont pas répartis uniformément à l'intérieur des cristallites. En effet, sur le cliché obtenu par une détection en HAADF (High Angular Annular Dark-Field), les bâtonnets de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ apparaissent clairs à leurs extrémités et foncés au centre. La détection HAADF est sensible à la présence et la concentration d'éléments lourds : plus il y a d'éléments, et plus ceux-ci sont lourds, et plus l'image obtenue est claire. On peut ainsi distinguer deux zones : l'une ne contenant que du MOF poreux avec des éléments lourds en faible concentration au centre du bâtonnet ; et l'autre, aux extrémités des cristallites contenant une plus forte concentration en éléments lourds. Ceci est confirmé par la cartographie élémentaire réalisée par EDS, qui montre que les éléments présents dans le MOF (Zr, O et N, en bas sur la figure) sont uniformément répartis sur toute la longueur du bâtonnet, alors que les éléments présents dans le POM (Co et W, en haut sur la figure) sont co-localisés et se concentrent aux deux extrémités des cristallites.

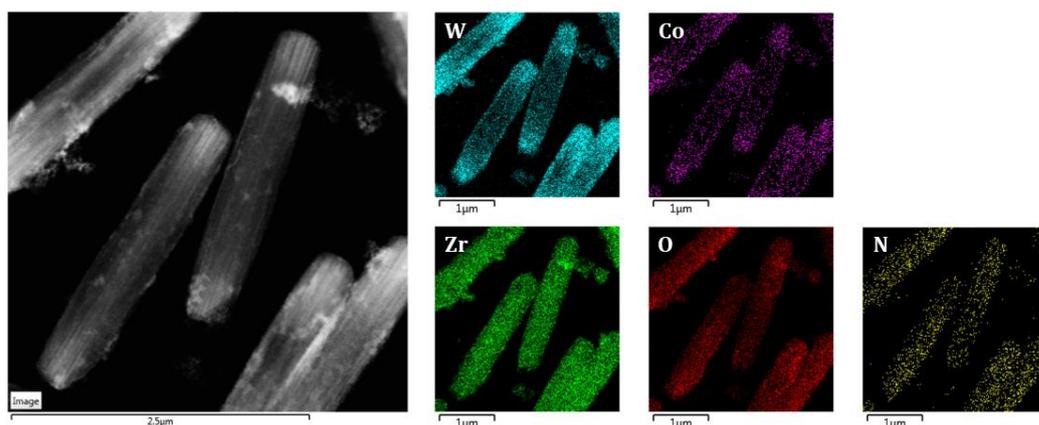


Figure 2.12 : HAADS-TEM du $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ et cartographie EDS pour W, Co, Zr, O et N. Clichés réalisés par Sandra CASALE.

Ce résultat peut s'expliquer par la méthode de synthèse du POM@MOF. En effet, avec la méthode d'imprégnation, le POM doit diffuser depuis le milieu extérieur à l'intérieur du MOF. Dans le cas du MOF-545, cela se fait le long des tunnels hexagonaux qui sont parallèles à l'axe c de la structure cristalline. Ce même axe c est parallèle au grand axe des bâtonnets du MOF-545 (Figure 2.13). Ainsi le POM ne peut pénétrer à l'intérieur du MOF que par les extrémités du cristal, puis doit diffuser le long des pores, ce qui explique que l'on retrouve moins de POM au centre des cristallites du MOF.

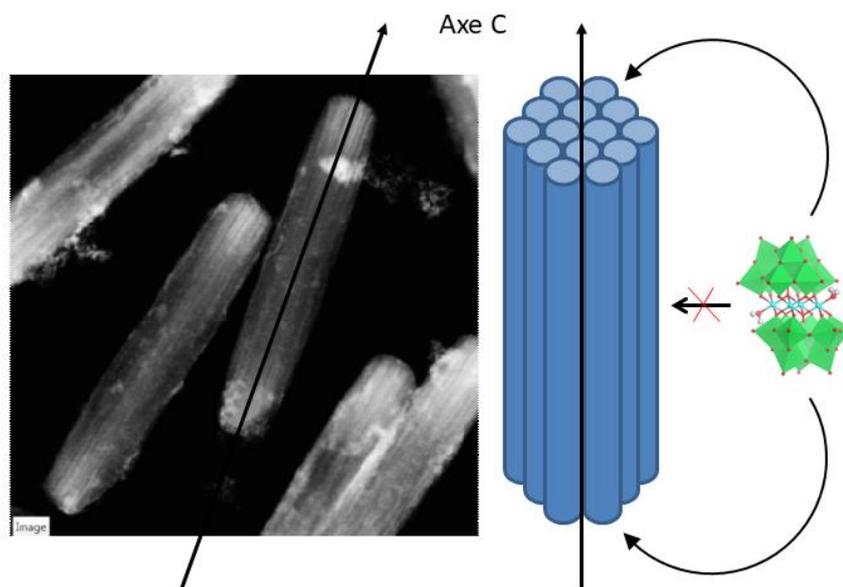


Figure 2.13 : Schéma d'un cristallite de MOF-545 montrant la position des entrées des pores.

Des tentatives pour faire rentrer plus de POM dans le MOF seront discutées dans la partie synthèse et caractérisation du $PW_{11}Co@MOF-545$.

Ainsi pour la caractérisation complète d'un POM@MOF à base de porphyrine, il est nécessaire de déployer toute une panoplie de techniques. Ces mêmes techniques seront utiles également pour prouver la stabilité du composite après des réactions catalytiques.

3) Etude théorique structurale du $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$

La diffraction des rayons X sur poudre ne permet pas de déterminer précisément la localisation des POMs dans le MOF, notamment à cause du caractère aléatoire et désordonné du positionnement des POMs dans le MOF. Nous avons fait appel à des simulations numériques pour aller plus loin dans l'étude des interactions entre le POM et le MOF et tenter de localiser le POM à l'interface de la charpente hybride. Ainsi, Caroline MELLOTT-DRAZNIEKS a pu montrer de façon théorique que le $P_2W_{18}Co_4$ se met exclusivement à l'intérieur des grands pores du MOF-545, et que, dans ce grand pore, la position la plus favorable énergétiquement pour le POM se trouve près d'un cluster Zr_6 (Figure 2.14).

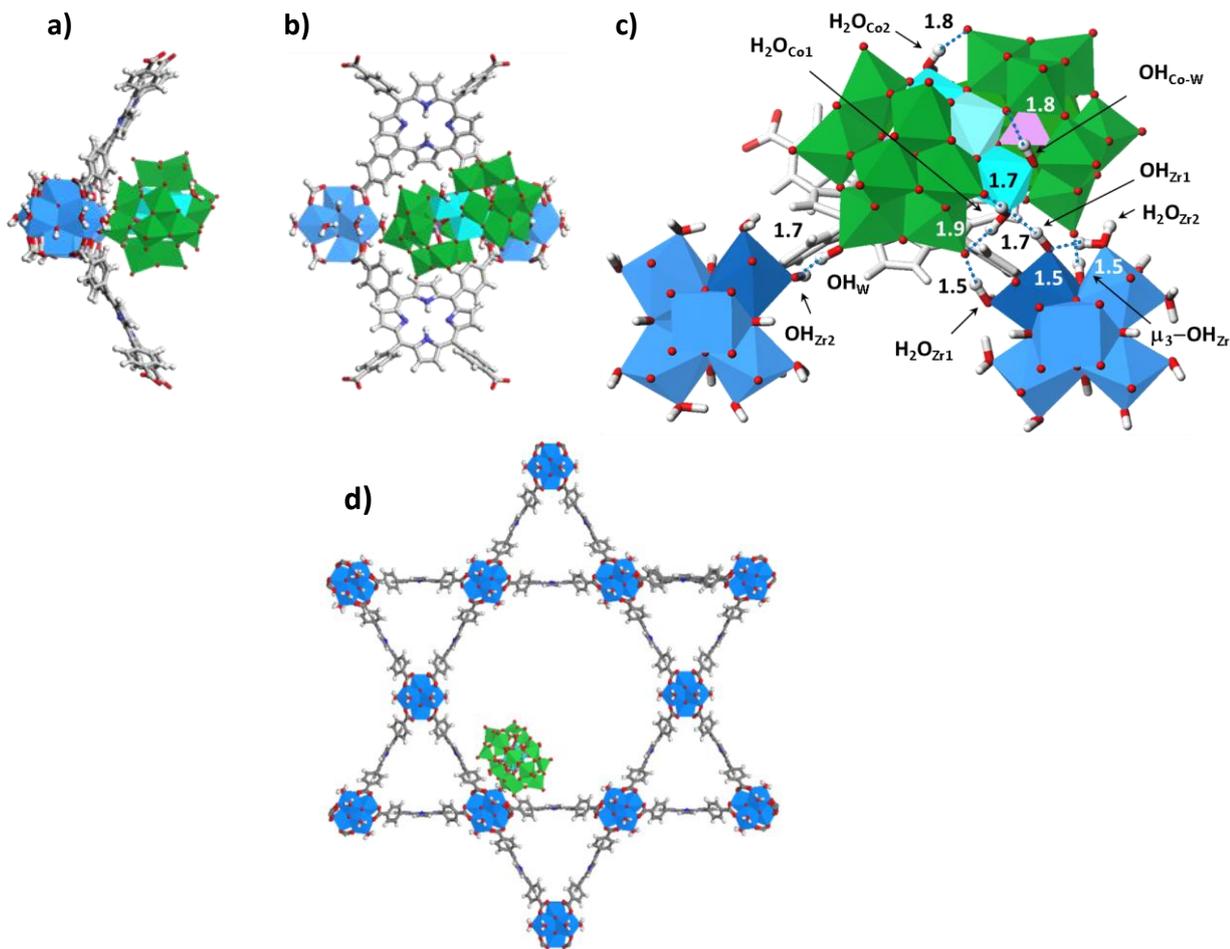


Figure 2.14 : Position calculée du POM $P_2W_{18}Co_4$ dans le MOF-545, vu selon (a) l'axe c , (b) l'axe $a+b$, (c) vue détaillée de l'interface POM-MOF et du réseau de liaisons hydrogène et d) vue globale selon l'axe c de la position du POM dans la maille. Les distances sont données en Å. Polyèdre bleu : ZrO_8 , octaèdre vert : WO_6 , octaèdre cyan : CoO_6 , tétraèdre rose : PO_4 .

Ces calculs positionnent le POM à un endroit *a priori* très favorable pour la photocatalyse. Le POM se positionne à proximité de deux porphyrines, qui sont susceptibles de jouer le rôle d'antennes pour la photo-catalyse. De plus, la molécule d'eau coordonnée au cobalt, H_2O_{Co1} (Figure 12c), identifiée dans la littérature comme participant au mécanisme catalytique homogène dans la réaction d'oxydation de l'eau,⁴⁸ se trouve dans cette configuration calculée être entourée par une poche hydrophile (riche en groupements $-OH$ et $-OH_2$). Cette configuration particulière à l'interface du MOF pourrait permettre de faire des échanges rapides de protons et de molécules d'eau avec le solvant et le MOF pendant la réaction de catalyse.

B – Synthèse et caractérisation de $P_2W_{18}Ni_4@MOF-545$

La même méthode par imprégnation a été utilisée pour immobiliser un autre POM dans le MOF-545, le $Na_4K_6[(PW_9O_{34})_2Ni_4(H_2O)_2]$ noté $P_2W_{18}Ni_4$. Ce POM est décrit dans la littérature pour ses propriétés de réduction du proton de façon photocatalytique en présence d'un photosensibilisateur à l'iridium et d'un accepteur de proton, comme la triéthanolamine (TEOA).⁴⁹

Les mêmes mesures ont été réalisées pour étudier la stabilité de l'assemblage POM@MOF. A l'échelle moléculaire, les mesures d'absorption des rayons X (Figure 2.15) à l'énergie de la raie K du nickel montre la stabilité du POM $P_2W_{18}Ni_4$ après l'imprégnation. Le XANES et la transformée de Fourier du spectre EXAFS sont très similaires aux données obtenues pour le $P_2W_{18}Co_4$, ce qui est cohérent car, dans les deux POMs isostructuraux, les atomes de cobalt et de nickel possèdent le même état d'oxydation (II) et le même environnement chimique. On retrouve donc en EXAFS les distances caractéristiques de 1,6 Å, 2,9 Å et 3,4 Å. En revanche il n'a pas été possible de réaliser d'études RMN de ce POM car la présence des ions nickel paramagnétiques rend ce POM silencieux en RMN ^{31}P .

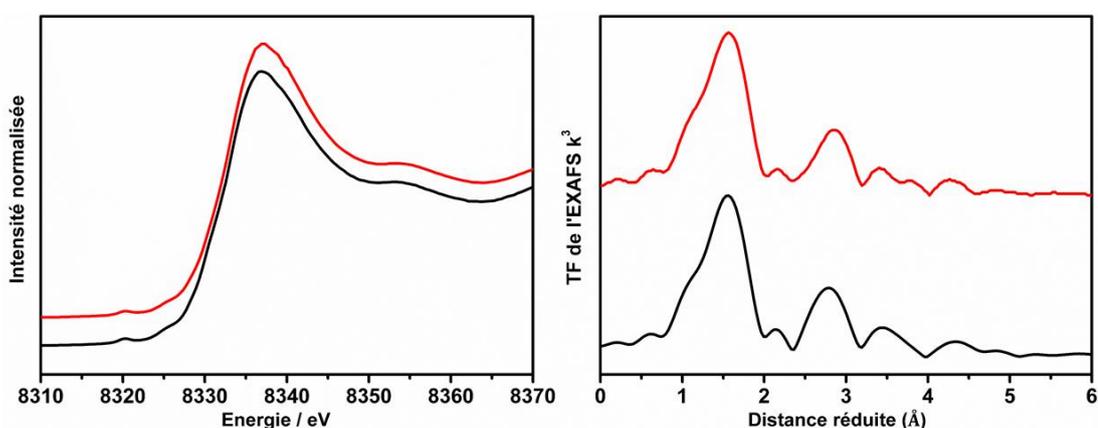


Figure 2.15 : Spectres XANES (gauche) et transformées de Fourier du spectre EXAFS (droite) du POM $P_2W_{18}Ni_4$ (noir) et du composite $P_2W_{18}Ni_4@MOF-545$ (rouge) au seuil de la raie K du nickel.

A l'échelle du matériau, la DRX sur poudre ne montre pas de changement de phase ni de perte de cristallinité (Figure 2.16). Les mesures d'isothermes d'adsorption conduisent aux mêmes conclusions que pour le précédent POM@MOF : le matériau

conserve sa porosité (avec une surface spécifique de $1408 \text{ m}^2/\text{g}$ pour $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Ni}_4@\text{MOF}-545$ contre $2080 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le MOF-545 vide selon le modèle BET). De plus, la distribution poreuse selon le modèle de HK montre à nouveau une occupation des grands pores hexagonaux par le POM dans le MOF : le pic à $2,9 \text{ nm}$ est décalé à $2,4 \text{ nm}$ (Figure 2.17).

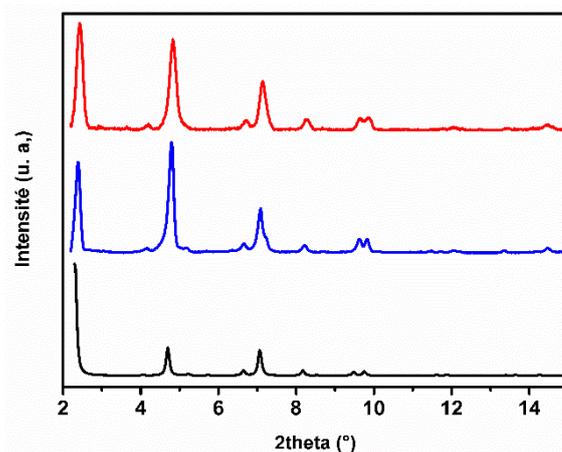


Figure 2.16 : Diagrammes de DRX du MOF-545 simulé (noir), du MOF-545 mesuré (bleu) et du $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Ni}_4@\text{MOF}-545$ mesuré (rouge).

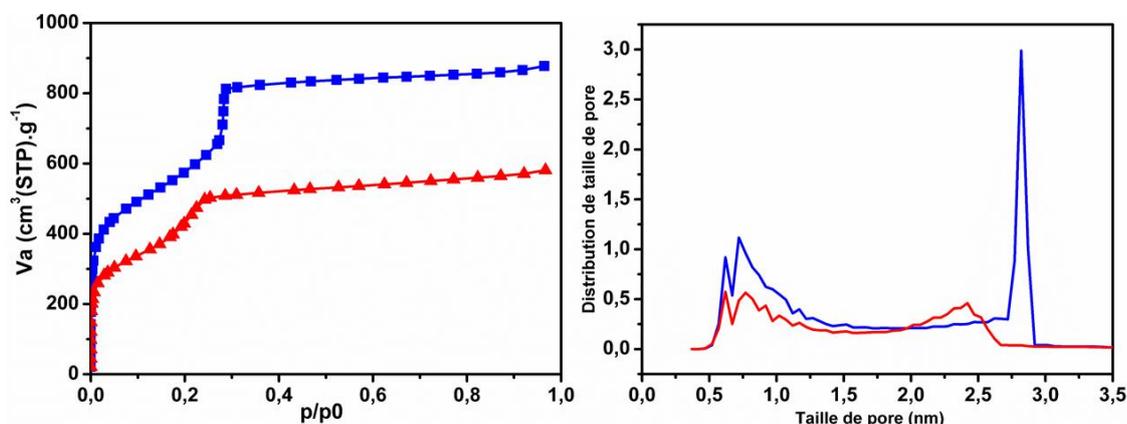


Figure 2.17 : Mesure d'isothermes d'adsorption sous azote (gauche) et estimation de la distribution poreuse (droite) selon le modèle de Horvath-Kawazoe (HK) pour MOF-545 (bleu) et pour $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Ni}_4@\text{MOF}-545$ (rouge).

La composition chimique de $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Ni}_4@\text{MOF}-545$ est proche de celle de son analogue au cobalt $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4@\text{MOF}-545$ (Figure 16 et Tableau 4).

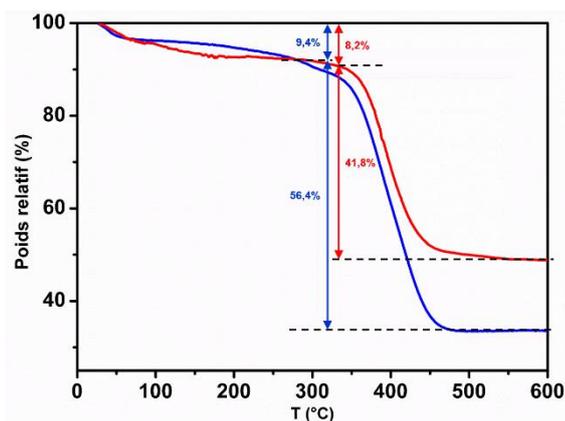


Figure 2.18 : Analyse thermogravimétrique du MOF-545 (bleu) et du $P_2W_{18}Ni_4@MOF-545$ (rouge) sous atmosphère de dioxygène à $5^\circ C/min$.

	Nombre de POM/maille	Masse (%) – 350 °C	Masse (%) – 500 °C	Ratio masse – $m(500^\circ C)/m(350^\circ C)$
$P_2W_{18}Ni_4@MOF-545$ -exp		91,9	50,1	0,54
$P_2W_{18}Ni_4@MOF-545$ -théorique	0,7	100	55,9	0,55

Tableau 4 : Comparaison des ratios de perte de masse entre $500^\circ C$ et $350^\circ C$ pour $P_2W_{18}Ni_4@MOF-545$ déterminée par ATG. Sans considérer les molécules de solvant désorbées à cette température, nous avons considéré la formule suivante : $[Zr_6O_{16}H_{16}]_3[C_{48}H_{26}N_4O_8]_6[H_4P_2W_{18}O_{70}Ni_4]_{0,7}$.

III -Imprégnation de POM Keggin dans le MOF-545

A. Synthèse et caractérisation du $PW_{12}@MOF-545$

Le POM PW_{12} , tout comme le POM $P_2W_{18}Ni_4$ et contrairement au POM $P_2W_{18}Co_4$, ne possède pas de bandes d'adsorption en spectroscopie UV-Vis permettant le suivi de l'imprégnation du POM dans le MOF. Il a donc fallu développer une autre méthode pour doser le POM en solution en utilisant la RMN. En effet, le PW_{12} présente en spectroscopie RMN ^{31}P un pic fin à -15 ppm. Des premiers essais infructueux ont montré que le phosphore du PW_{12} ne se comportait pas en RMN comme le phosphore du phosphate : un spectre RMN d'une solution contenant 1 mM de PW_{12} et 1 mM d'acide phosphorique ne conduit pas à deux pics ayant la même aire, le phosphore du POM ayant un temps de

relaxation beaucoup plus long que celui de l'acide phosphorique. Il n'est donc pas possible d'obtenir la concentration de POM en solution en se basant sur l'ajout d'une quantité connue d'acide phosphorique dans la même solution et en mesurant l'aire des pics obtenus en RMN. En revanche, en allongeant le temps mort entre chaque mesure de spectre RMN (paramètre D1) à 1 min de façon à ce que le spin des atomes de phosphore se soit complètement relaxé, on peut se retrouver dans des conditions classiques de RMN où le rapport signal sur bruit du pic du POM est proportionnel à la concentration de POM en solution pour un nombre de scans fixé (Figure 2.19). Il est ainsi possible de réaliser une courbe de calibration de la concentration de POM en fonction du rapport signal sur bruit mesuré en RMN.

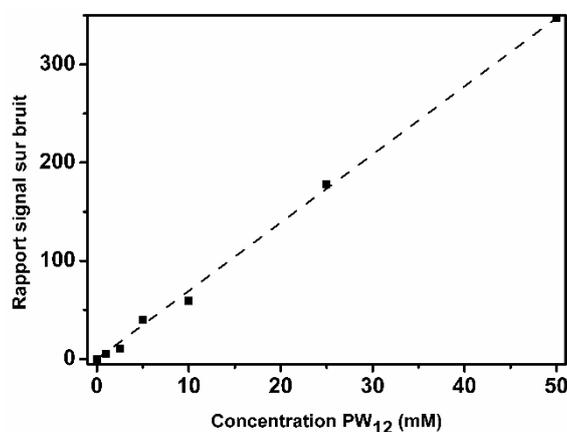


Figure 2.19 : Courbe de calibration du dosage par RMN d'une solution de PW₁₂ dans un mélange 80/20 HCl 1M/D₂O.

En utilisant cette courbe de calibration il a été possible de suivre l'imprégnation du POM dans le MOF (Figure 2.20) et de valider cette méthode en dosant également la quantité de POM dans le MOF par EDS. Les deux méthodes montrent une évolution similaire de la quantité de PW₁₂ dans le MOF au cours du temps, avec notamment un plateau au bout de 10h. En revanche, l'EDS donne systématiquement une mesure plus faible du nombre de POM par maille de MOF par rapport au dosage RMN. En effet, le dosage RMN mesure la quantité de POM restante en solution et surestime la quantité de POM imprégné dans le MOF en mesurant également la quantité de POM adsorbé à la surface du matériau qui repart en solution lors du premier lavage à l'acide chlorhydrique. En revanche l'EDS, qui mesure directement la quantité de POM dans le MOF donne une valeur plus correcte de 2 POMs/maille après le rinçage du matériau.

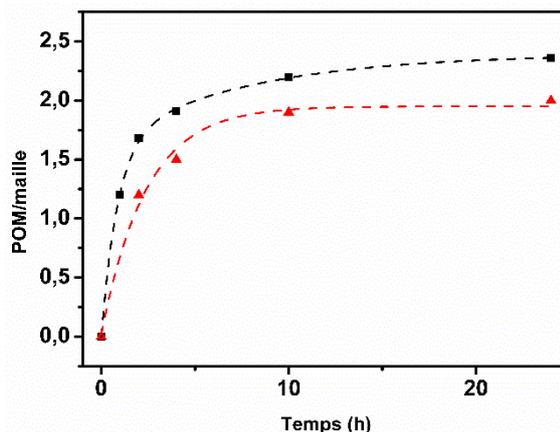


Figure 2.20 : Suivi cinétique de l'imprégnation du PW_{12} dans le MOF-545 par dosage RMN du POM restant en solution (noir) et par suivi du ratio W/Zr en EDS (rouge).

De même que pour le MOF précédent, le $PW_{12}@MOF-545$ a été caractérisé par DRX sur poudre (Figure 2.21) et en adsorption d'azote (Figure 2.22). Ces deux techniques suggèrent que la cristallinité du matériau final est moindre, probablement à cause de l'acidité du solvant utilisé pour l'imprégnation, nécessaire pour préserver la stabilité du PW_{12} mais susceptible de dégrader le MOF. Ainsi, le signal de DRX sur poudre est plus bruiteux, et la surface spécifique du MOF diminue à $320 \text{ m}^2/\text{g}$ et ne présente plus la forme caractéristique du MOF-545. Enfin, comme pour les deux précédents POM@MOFs, la distribution poreuse indique que le PW_{12} semble se positionner préférentiellement dans les grands pores hexagonaux du MOF-545.

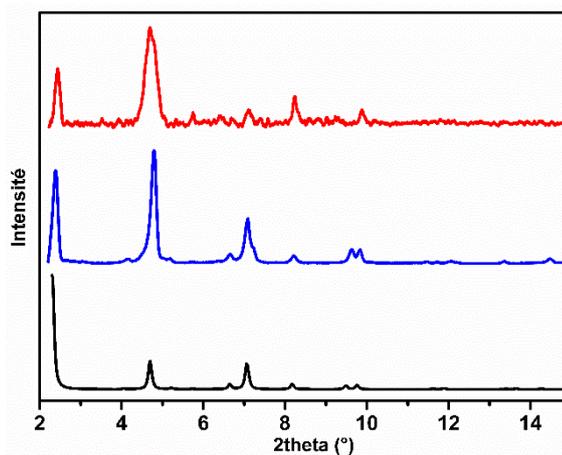


Figure 2.21 : Diagrammes de DRX du MOF-545 simulé (noir), du MOF-545 mesuré (bleu) et du $PW_{12}@MOF-545$ mesuré (rouge).

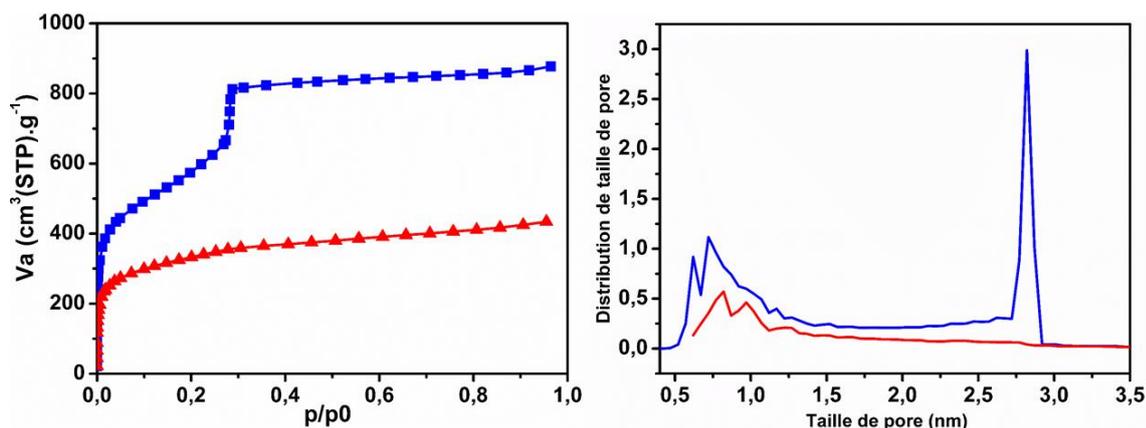


Figure 2.22 : Mesures d'isothermes d'adsorption sous azote (gauche) et estimation de la distribution poreuse (droite) selon le modèle de Horvath-Kawazoe (HK) pour le MOF-545 (bleu) et pour PW₁₂@MOF-545 (rouge).

Enfin, la stabilité du POM dans le MOF a été étudiée par RMN ³¹P solide par Mohamed HAOUAS (Figure 2.23). Ce spectre, contrairement au spectre du PW₁₂ en solution, présente non pas 1 mais 3 pics entre -10 et -18 ppm. Plusieurs hypothèses sont avancées : le POM pourrait se dégrader dans le MOF pour former par exemple des espèces lacunaires (PW₁₁, PW₁₀...); le POM pourrait changer d'état d'oxydation ou encore se localiser dans différents sites d'adsorptions sur la surface du pore, résultant en différents environnements chimiques et donc des déplacements chimiques différents. Cette troisième hypothèse est privilégiée car une synthèse de POM@MOF identique mais en remplaçant le PW₁₂ par du PMo₁₂, conduit à un signal RMN très proche, avec trois pics décalés de façon identique et possédant des intensités relatives proches. Comme le PMo₁₂ possède une géométrie et une charge identique à celle du PW₁₂, il devrait donc avoir des interactions proches de celle du PW₁₂ avec le réseau du MOF (même sites de fixation avec les mêmes probabilités). En revanche, les cinétiques de dégradation ou de réduction du PMo₁₂ sont *a priori* différentes de celles du PW₁₂ et devraient donc conduire à deux spectres RMN différents si elles étaient responsables des trois pics observés en RMN. La présence de 3 pics a d'ailleurs été observée dans d'autres composites PW₁₂@MOF, en particulier dans PW₁₂@NU-1000⁵⁰ et PW₁₂@MIL-101(Cr).¹² Dans ces deux cas, le dédoublement des pics a été attribué à des interactions entre le POM et les nœuds métalliques du MOF.

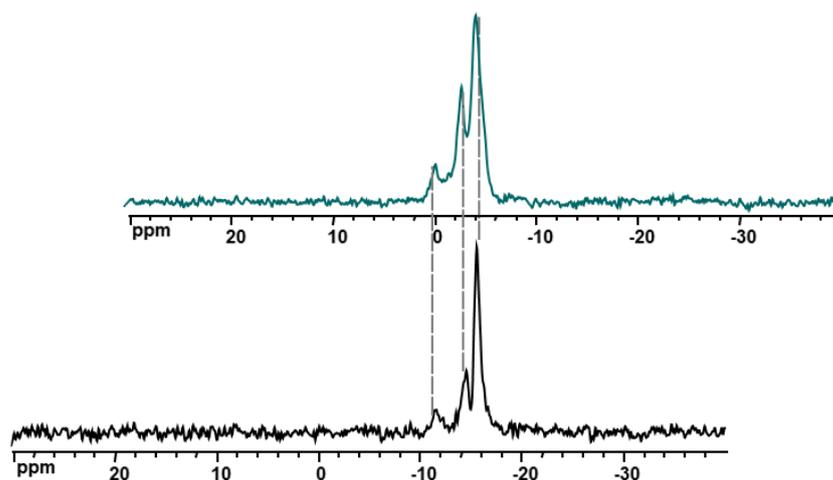


Figure 2.23 : RMN ^{31}P découplée en proton solide en MAS 10 kHz du $\text{PW}_{12}\text{@MOF-545}$ (noir) et $\text{PMO}_{12}\text{@MOF-545}$ (vert).

B. Synthèse et caractérisation du $\text{PW}_{11}\text{Co@MOF-545}$

De même que pour le $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$, le PW_{11}Co présente en spectroscopie UV-Vis une bande d'absorption caractéristique à $\lambda = 560$ nm. Il est donc possible de suivre en UV-Vis l'absorption du POM dans le MOF. Dans le but de maximiser la quantité de POM dans le MOF tout en conservant la cristallinité du matériau, des études ont été effectuées en faisant varier la concentration initiale de la solution de POM ainsi que la température.

Les études en faisant varier les concentrations de POM initiales (voir en annexe la Figure 2.31 pour le suivi UV-Vis) ont montré que la quantité finale de POM par maille de MOF évoluait tout d'abord de façon linéaire avec la quantité de POM initiale en solution, pour atteindre un plateau aux environs de 1 mM pour une valeur de 1,3 POM/maille (Figure 2.24).

Nous avons pu montrer que la température joue également un rôle crucial sur la quantité de POM qui rentre dans le MOF. En effet, conduire la réaction dans un bain de glace résulte en une absorption réduite de moitié, alors que la même expérience dans un bain marie à 80°C conduit à une absorption presque complète du POM en solution (Figure 2.24 et Figure 2.32 en annexe).

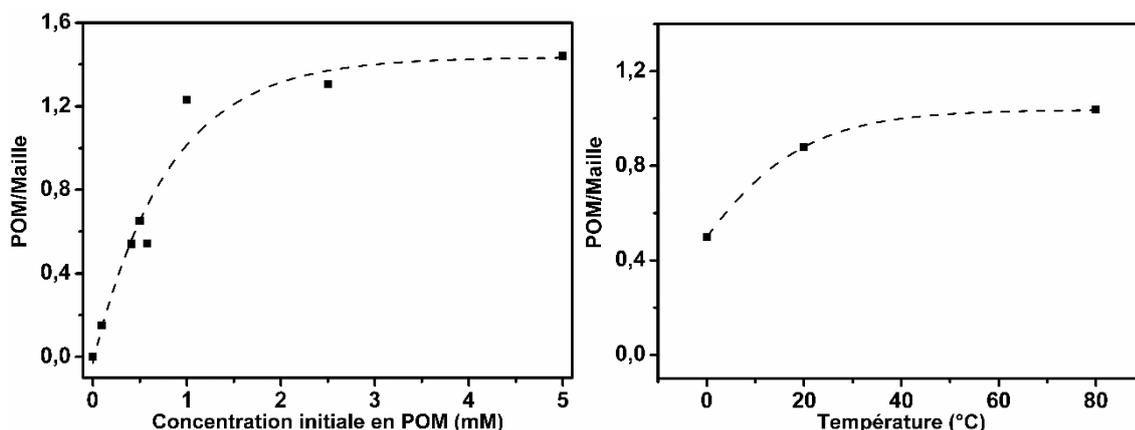


Figure 2.24 : Quantité finale de $PW_{11}Co$ par maille de MOF-545 à température ambiante et en fonction de la concentration de la solution (gauche) et à concentration fixe (0,7 mM) mais à différentes températures (droite).

Pour caractériser le matériau obtenu, les désormais classiques méthodes de caractérisations ont été utilisées.

Pour la stabilité du POM : le XANES et la transformée de Fourier de l'EXAFS (Figure 2.25) présentent les mêmes signaux pour le POM isolé et le POM dans le MOF. En particulier, la transformée de Fourier de l'EXAFS présente trois bandes caractéristiques telles que décrites dans le Tableau 5 et la Figure 2.26.

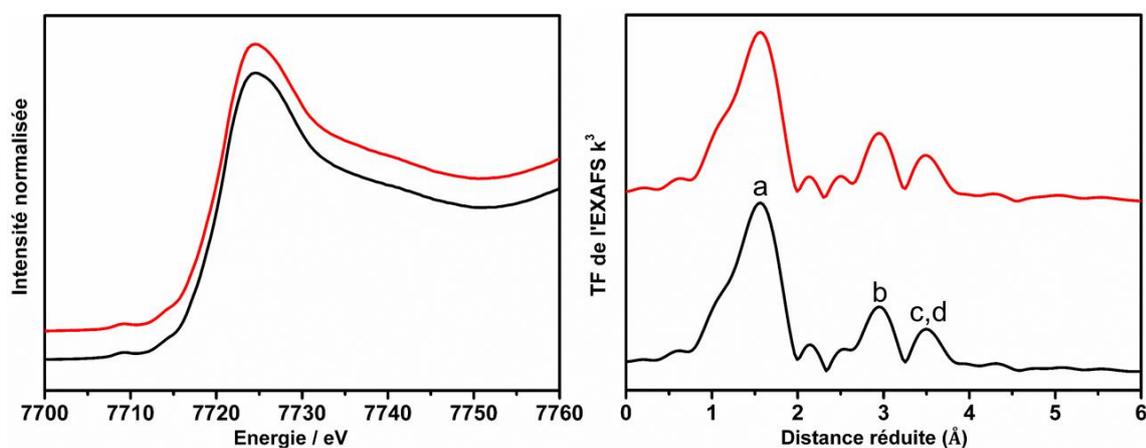


Figure 2.25 : Spectres XANES (gauche) et transformée de Fourier du spectre EXAFS (droite) du POM $PW_{11}Co$ (noir) et du composite $PW_{11}Co@MOF-545$ synthétisé à partir d'une solution de POM de 5mM à température ambiante(rouge) au seuil de la raie K du cobalt.

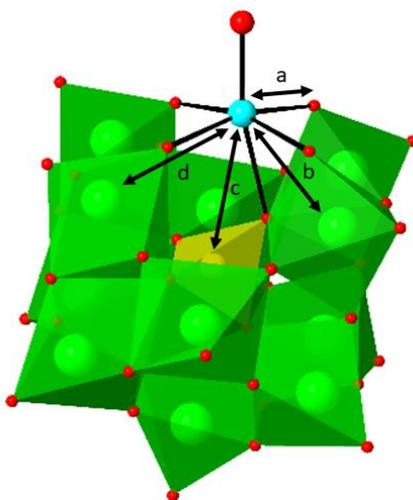


Figure 2.26 : Structure du $PW_{11}Co$ (sphères rouges : O, sphère bleue, Co, tétraèdre jaune, PO_4 et octaèdres verts : WO_6) et distances caractéristiques révélées par la transformée de Fourier de l'EXAFS (Figure 2.25) et détaillée dans le Tableau 5.

Référence Figure 2.25	Distance selon l'EXAFS	Distance selon structure	Liaison
a	1,6 Å	2,0 Å	Co - O
b	2,9 Å	3,3 Å	Co - W
c	3,4 Å	3,6 Å	Co - P
d	3,4 Å	3,7 Å	Co - W'

Tableau 5 : Attribution des distances caractéristiques révélées par la transformée de Fourier de l'EXAFS enregistré sur $PW_{11}Co$ (Figure 2.25) et comparaisons aux distances mesurées sur la structure du POM (Figure 2.26). A cause d'un déphasage dû à la réflexion des électrons lors de l'enregistrement du XAS, les différences observées en EXAFS sont réduites de 0,3-0,4 Å.

Pour la stabilité du MOF : la DRX sur poudre (Figure 2.27) et l'isotherme d'adsorption d'azote (Figure 2.28, surface spécifique BET : $550 \text{ m}^2/\text{g}$) sont conformes avec la structure du MOF-545. De nouveau, la distribution poreuse indique que le POM se trouve à l'intérieur des grands pores hexagonaux du MOF. Cependant, on peut noter que la cristallinité du MOF diminue légèrement lorsque l'imprégnation est effectuée à 80°C .

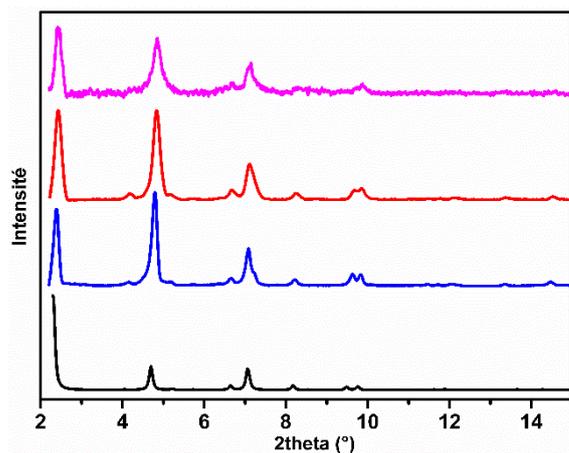


Figure 2.27 : Diagrammes de DRX du MOF-545 simulé (noir), du MOF-545 mesuré (bleu) et du PW₁₁Co@MOF-545 imprégné à température ambiante (rouge) et du PW₁₁Co@MOF-545 imprégné à 80°C (rose).

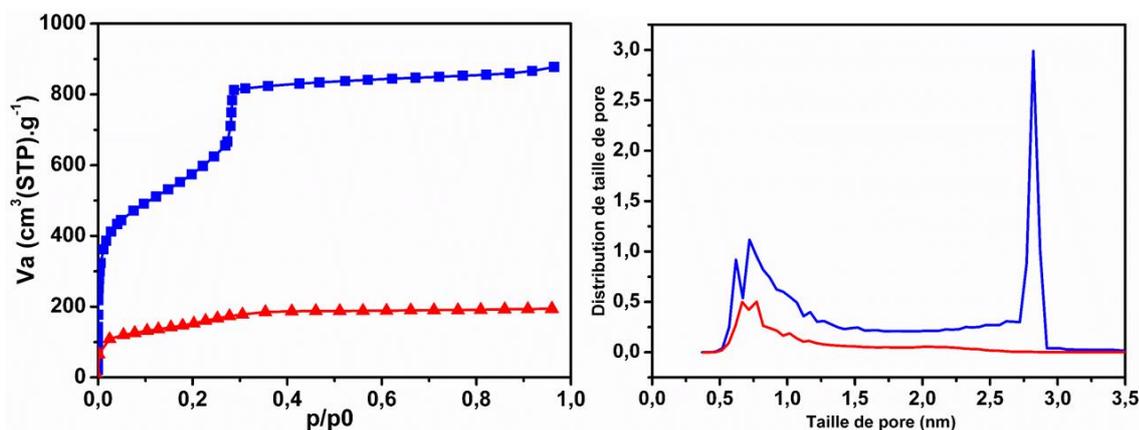


Figure 2.28 : Mesures d'isothermes d'adsorption sous azote (gauche) et estimation de la distribution poreuse (droite) selon le modèle de Horvath-Kawazoe (HK) pour le MOF-545 (bleu) et pour PW₁₁Co@MOF-545 synthétisé à partir d'une solution de POM de 5mM à température ambiante.(rouge).

Enfin, les clichés obtenus en MEB et la cartographie associée semblent indiquer que le cobalt et le tungstène sont bien co-localisés le long du bâtonnet de MOF avec des ratios Co/W/Zr satisfaisants (Figure 2.29 et Tableau 6).

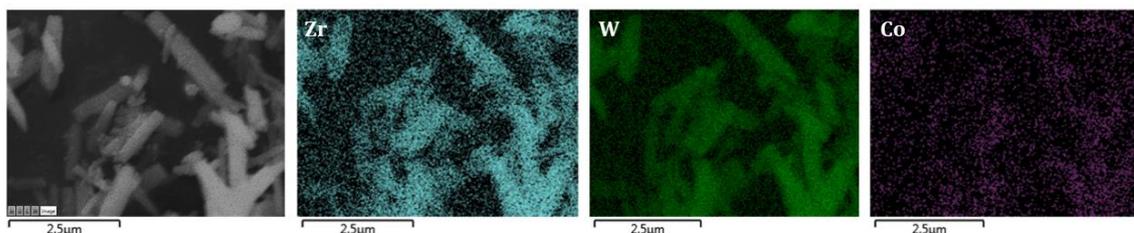


Figure 2.29 : Images de MEB du $PW_{11}Co@MOF-545$ (synthétisé à température ambiante à partir d'une solution de 5mM de POM) ainsi que la cartographie élémentaire en EDS pour Zr, W et Co.

Atome	Co	Zr	W
% mesuré	3,85	55,1	41,1
% théorique (1,2 POMs/maille)	3,70	55,6	40,7

Tableau 6 : Mesures EDS réalisées sur $PW_{11}Co@MOF-545$ synthétisé à température ambiante à partir d'une solution de 5mM de POM, résultant une formule brute $[PW_{11}CoO_{39}]_{1,2}[Zr_6O_{16}H_{16}]_3[C_{48}H_{26}O_8N_4]_6$.

IV – Conclusions et perspectives

En conclusion, nous avons réalisé pour la première fois l'immobilisation de POMs dans un MOF au zirconium contenant des ligands porphyrine, le MOF-545. Deux POMs sandwich $P_2W_{18}Co_4$ et $P_2W_{18}Ni_4$ et deux POMs à structure de Keggin PW_{12} et $PW_{11}Co$ ont été incorporés par la technique d'imprégnation en solution aqueuse. Les composites POM@MOF-545 ont été caractérisés par une série de techniques expérimentales (ATG, DRX sur poudre, adsorption d'azote, MEB). La RMN ^{31}P en solution et à l'état solide a été utilisée avec succès sur les composites contenant les POMs $P_2W_{18}Co_4$ et PW_{12} et a montré la stabilité des POMs une fois immobilisés dans le MOF. Les spectres EXAFS et XANES enregistrés sur la ligne SAMBA à Soleil confirment également que les POMs au cobalt et au nickel conservent leur intégrité lors de l'imprégnation dans le MOF. Une estimation de la quantité de POMs immobilisés dans le MOF a été faite à partir de l'évolution du spectre UV-Visible de la solution d'imprégnation pour les POMs au cobalt $P_2W_{18}Co_4$ et $P_2W_{18}Ni_4$ et $PW_{11}Co$. Cette valeur a été comparée à celle obtenue à partir

des mesures EDS. On peut noter l'évolution du nombre de POM par maille de MOF selon la nature des POMs : 0,6-0,7 pour les POMs sandwich $P_2W_{18}Co_4$ et $P_2W_{18}Ni_4$, 1,2 pour le POM $PW_{11}Co$ et 2 pour le POM PW_{12} . Cette valeur semble directement corrélée à la charge du POM : -10 pour les POMs sandwich, -5 pour le POM $PW_{11}Co$ et -3 pour le PW_{12} et montre qu'il existe une limitation en charge globale (quantité de POM \times charge du POM) égale à environ -6. L'EDS ne montrant pas la présence de contre-ions alcalins, la compensation de charge doit avoir lieu grâce à la protonation des ligands oxo des ions zirconium. Alors que la cristallinité des matériaux $P_2W_{18}M_4@MOF-545$ (M = Co, Ni) est conservée, celle du composite $PW_{12}@MOF-545$ est dégradée, probablement à cause de l'acidité du milieu, qui est nécessaire pour la stabilité du POM mais est incompatible avec la stabilité du MOF. Une solution pour encapsuler ce POM dans un MOF au Zr porphyrinique consiste à utiliser la synthèse *in situ*. Cette voie de synthèse est actuellement explorée au laboratoire et permet de conduire à une phase pure $PW_{12}@MOF-525$.

Les propriétés en photo- et électro-catalyse des matériaux $P_2W_{18}M_4@MOF-545$ sous forme de poudre ont été étudiées et seront décrites dans le Chapitre 3. La mise en forme du composite $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ sous forme de films minces et leurs propriétés seront présentées dans le chapitre 4.

Annexe

Méthode :

Les synthèses de TCPP-H₂,⁵¹ H₃[PW₁₂O₄₀],⁵² Cs₅[PW₁₁CoO₃₉(H₂O)]⁵³ et Na₄K₆[(PW₉O₃₄)₂Ni₄(H₂O)₂].20H₂O⁴⁹ ont été effectuées en suivant des protocoles décrits dans la littérature.

Synthèse du MOF-545

Le MOF-545 a été synthétisé à partir d'un protocole de la littérature adapté pour un plus grand volume.⁵⁴ Dans un ballon de 100 mL est mélangé ZrOCl₂.8H₂O (325 mg, 1 mmol) et TCPP-H₂ (65 mg, 0.09 mmol) dans 80 mL de DMF et 2.5 mL d'acide dichloroacétique. Le mélange est ensuite chauffé sous agitation à 130°C pendant 15 h, avant d'être laissé refroidir à température ambiante. Un solide marron est ensuite récupéré par centrifugation, mis en suspension dans 25 mL de DMF et 1 mL d'acide chlorhydrique 1 M et porté à reflux pendant 2h. A nouveau le solide est récupéré par centrifugation, lavé au DMF et à l'acétone et laissé en suspension dans de l'acétone pour la nuit. Enfin, la poudre est récupérée par centrifugation, lavée à l'acétone et à l'éther avant d'être séchée pour la nuit dans l'étuve à 90°C. Au final, 85 mg de MOF-545 ont pu être obtenu (pour un rendement de 83 % selon TCPP-H₂). L'EDS indique un ratio final Zr/Cl ~4, d'où la formule finale : [Zr₆O₁₆H_{17.5}]₃[C₄₈H₂₆N₄O₈]₆Cl_{4.5}.42H₂O. Analyse élémentaire CHN mesurée (calculée) : C : 42.05(42.71), H : 2.76 (3.64), N : 3.99 (4.15)

Synthèse du P₂W₁₈Co₄

La synthèse de K₁₀[(PW₉O₃₄)₂Co₄(H₂O)₂].20H₂O est légèrement modifiée à partir de la littérature⁵⁵ et de la thèse de William Salomon.⁵⁶ A une solution aqueuse de CoCl₂.6H₂O (0.52 g, 2.19 mmol) de 15 mL à reflux est ajouté progressivement Na₈H[PW₉O₃₄].19H₂O (2 g, 0.73 mmol). La solution, de couleur violette, est agitée à reflux pendant 2 h puis saturée par ajout de KCl (environ 3g). Le précipité mauve pâle est récupéré par filtration et lavé avec une solution saturée de KCl puis à l'eau froide. Le solide obtenu est recristallisé à chaud dans le minimum d'eau plusieurs fois en filtrant à chaque fois à chaud pour éliminer des cristaux roses d'oxyde de cobalt, jusqu'à l'obtention d'environ 1

g de cristaux violet foncé qui présentent un signal RMN ^{31}P à 1850 ppm (50 % de rendement).

Synthèse du $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4@$ MOF-545

100 mg de MOF-545 est dispersé dans 20 mL d'une solution à 5 mM de $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$ dans un tampon $\text{B}(\text{OH})_3$ 80 mM pH = 8 (ajusté avec NaOH 1M). Cette suspension est mise à agiter pendant 6h à température ambiante. $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4@$ MOF-545 est ensuite collecté par centrifugation et rincé à l'eau, puis à l'acétone et à l'éther avant d'être séché à l'étuve à 90°C pendant une nuit pour obtenir 167 mg d'une poudre violette foncée.

Synthèse du $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Ni}_4@$ MOF-545

100 mg de MOF-545 est dispersé dans 20 mL d'une solution à 5 mM de $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Ni}_4$ dans de l'eau distillée. Cette suspension est mise à agiter pendant 6h à température ambiante. $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Ni}_4@$ MOF-545 est ensuite collecté par centrifugation et rincé à l'eau, puis à l'acétone et à l'éther avant d'être séché à l'étuve à 90°C pendant une nuit pour obtenir 153 mg d'une poudre marron.

Synthèse du $\text{PW}_{12}@$ MOF-545

100 mg de MOF-545 est dispersé dans 20 mL d'une solution à 5 mM de PW_{12} dans HCl 0.1M. Cette suspension est mise à agiter pendant 6h à température ambiante. $\text{PW}_{12}@$ MOF-545 est ensuite collecté par centrifugation et rincé avec HCl 0.1M, puis à l'acétone et à l'éther avant d'être séché à l'étuve à 90°C pendant une nuit pour obtenir 170 mg d'une poudre vert foncé.

Synthèse du $\text{PW}_{11}\text{Co}@$ MOF-545

25 mg de MOF-545 est dispersé dans 5 mL d'une solution à 5 mM de PW_{11}Co dans un tampon $\text{B}(\text{OH})_3$ à 80 mM pH = 7 (ajusté avec NaOH 1M). Cette suspension est mise à agiter pendant 6 h à température ambiante. $\text{PW}_{11}\text{Co}@$ MOF-545 est ensuite collecté par

centrifugation et rincé à l'eau, l'acétone et l'éther avant d'être séché à 90°C pendant une nuit pour obtenir 35mg d'une poudre violette foncée.

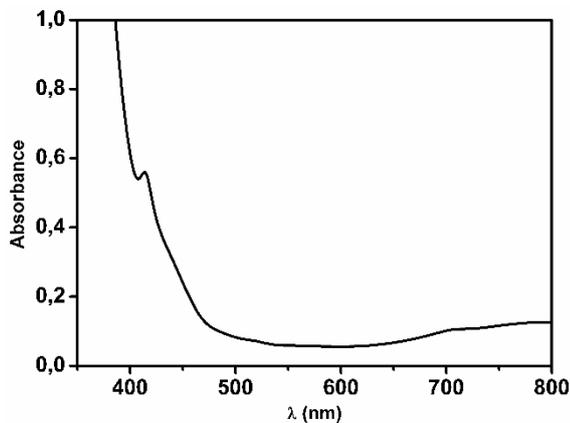
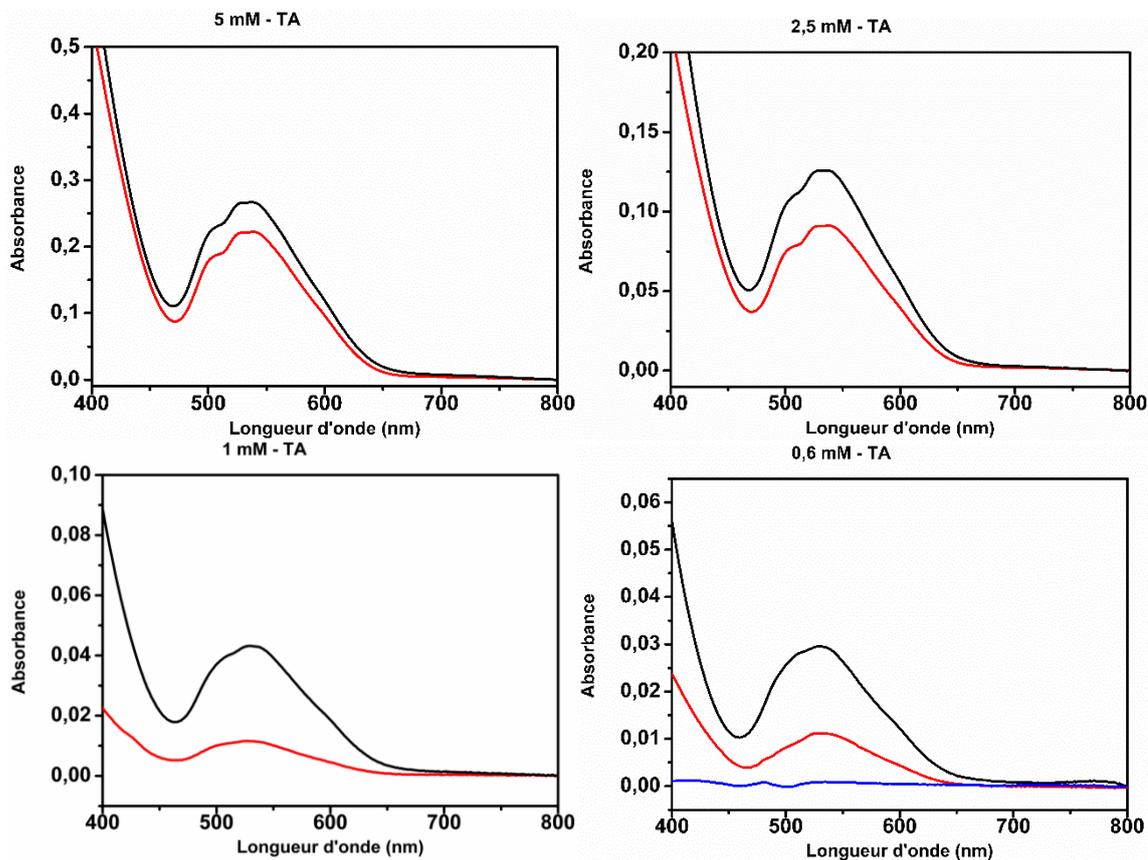


Figure 2.30 : Spectre UV-Vis d'une solution aqueuse de 5 mM $Ni_4P_2W_{18}$.



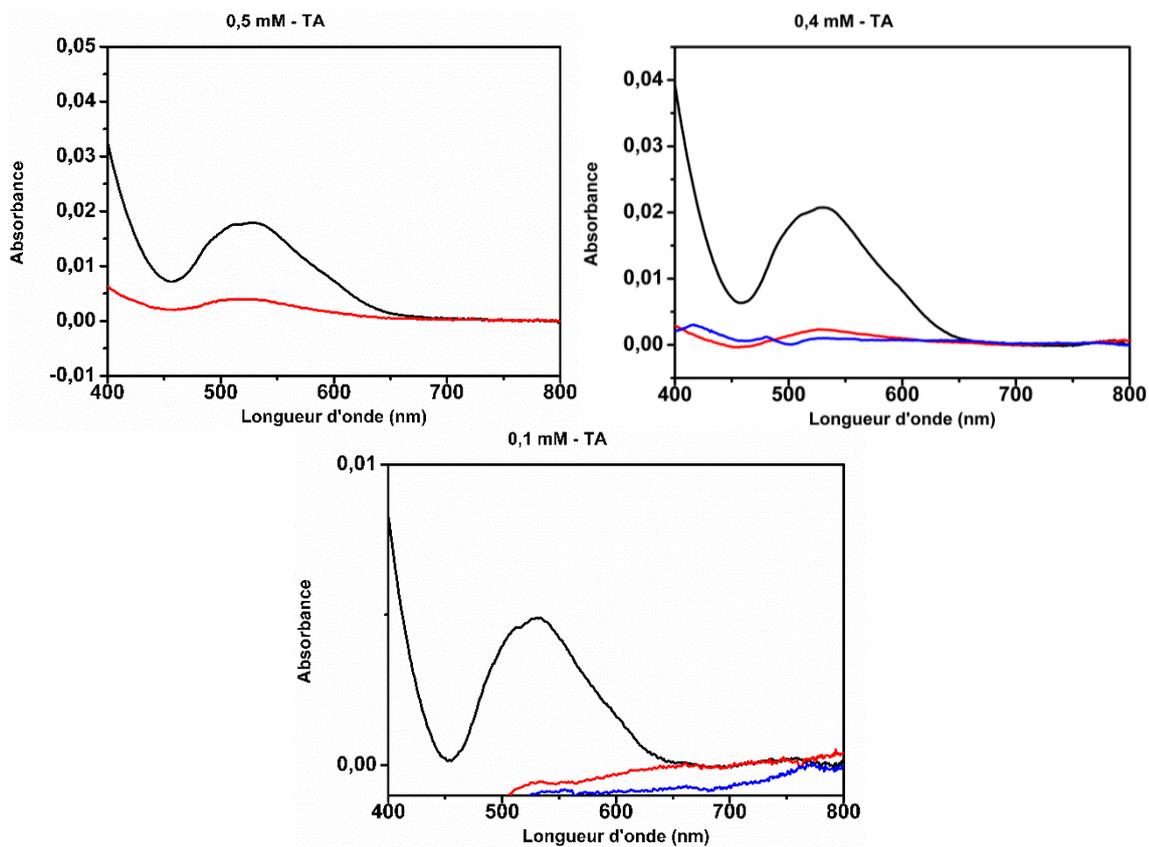


Figure 2.31 : Spectres d'absorption d'une solution de $PW_{11}Co$ de concentration connue (0,1 – 5 mM) de 2 mL dans un tampon borate 80mM pH = 7 (ajusté avec NaOH 1M) (noire), puis après ajout de 10 mg de MOF-545 et agitation à température ambiante pendant 5h (rouge). Spectre d'absorption des 2 mL d'eau utilisés pour laver le matériau obtenu après imprégnation (bleue).

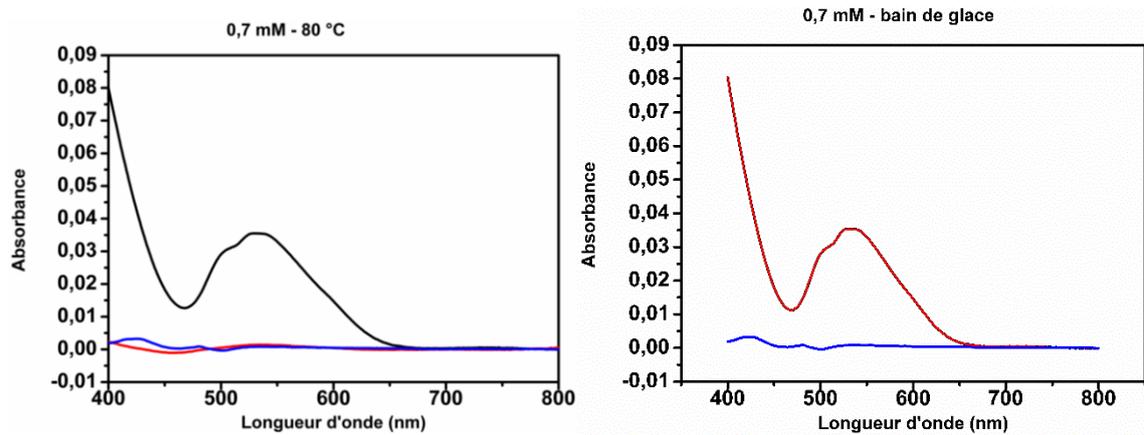


Figure 2.32 : Spectre d'absorption d'une solution de $PW_{11}Co$ à 0,7 mM de 2 mL dans un tampon borate 80mM pH = 7 (ajusté avec NaOH 1M) (noire), puis après ajout de 10 mg de MOF-545 et agitation à température ambiante pendant 5h (rouge) et des 2 mL d'eau utilisé pour lavé le matériau obtenu après imprégnation (bleue), à 80°C et dans un bain de glace. Dans ce dernier cas, les courbes avant et après imprégnation (noire et rouge) sont superposées.

- (1) Juan-Alcaniz, J.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Metal-Organic Frameworks as Scaffolds for the Encapsulation of Active Species: State of the Art and Future Perspectives. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (20), 10102–10118. <https://doi.org/10.1039/C2JM15563J>.
- (2) Canioni, R.; Roch-Marchal, C.; Sécheresse, F.; Horcajada, P.; Serre, C.; Hardi-Dan, M.; Férey, G.; Grenèche, J. M.; Lefebvre, F.; Chang, J. S.; et al. Stable Polyoxometalate Insertion within the Mesoporous Metal Organic Framework MIL-100(Fe). *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (4), 1226–1233. <https://doi.org/10.1039/c0jm02381g>.
- (3) Juan-Alcañiz, J.; Goesten, M. G.; Ramos-Fernandez, E. V.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Towards Efficient Polyoxometalate Encapsulation in MIL-100(Cr): Influence of Synthesis Conditions. *New J. Chem.* **2012**, *36* (4), 977–987. <https://doi.org/10.1039/c2nj20587d>.
- (4) Salomon, W.; Yazigi, F.; Roch-Marchal, C.; Mialane, P.; Horcajada, P.; Serre, C.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Dolbecq, A. Immobilization of Co-Containing Polyoxometalates in MIL-101(Cr): Structural Integrity versus Chemical Transformation. *Dalt. Trans.* **2014**, 12698–12705. <https://doi.org/10.1039/C4DT01286K>.
- (5) Yang, L.; Naruke, H.; Yamase, T. A Novel Organic/Inorganic Hybrid Nanoporous Material Incorporating Keggin-Type Polyoxometalates. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6* (8), 1020–1024. [https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(03\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(03)00172-2).
- (6) Mustafa, D.; Breynaert, E.; Bajpe, S. R.; Martens, J. a; Kirschhock, C. E. a. Stability Improvement of Cu₃(BTC)₂ Metal-Organic Frameworks under Steaming Conditions by Encapsulation of a Keggin Polyoxometalate. *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, *47* (28), 8037–8039. <https://doi.org/10.1039/c1cc12341f>.
- (7) Bajpe, S. R.; Breynaert, E.; Mustafa, D.; Jobbágy, M.; Maes, A.; Martens, J. a; Kirschhock, C. E. a. Effect of Keggin Polyoxometalate on Cu(II) Speciation and Its Role in the Assembly of Cu₃(BTC)₂ Metal-organic Framework. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (26), 9768. <https://doi.org/10.1039/c1jm10947b>.
- (8) Bajpe, S. R.; Kirschhock, C. E. A.; Aerts, A.; Breynaert, E.; Absillis, G.; Parac-Vogt, T. N.; Giebeler, L.; Martens, J. A. Direct Observation of Molecular-Level Template Action Leading to Self-Assembly of a Porous Framework. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (13), 3926–3932. <https://doi.org/10.1002/chem.200903239>.
- (9) Juan-Alcañiz, J.; Goesten, M.; Martinez-Joaristi, A.; Stavitski, E.; Petukhov, A. V.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Live Encapsulation of a Keggin Polyanion in NH₂-MIL-101(Al) Observed by in Situ Time Resolved X-Ray Scattering. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (30), 8578–8580. <https://doi.org/10.1039/c1cc12213d>.
- (10) Hundal, G.; Hwang, Y. K.; Chang, J. S. Formation of Nanoporous and Non-Porous Organic-Inorganic Hybrid Materials Incorporating α -Keggin Phosphotungstate Anion: X-Ray Crystal Structure of a 3D Polymeric Complex $[\{Na_6(C_9H_5O_6)_3(H_2O)_{15}\}\{PW_{12}O_{40}\}]_{\infty}$ with a “Ball-in-Bowl” Type Molecular Structure. *Polyhedron* **2009**, *28* (12), 2450–2458. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.04.025>.
- (11) Maksimchuk, N. V.; Timofeeva, M. N.; Melgunov, M. S.; Shmakov, A. N.; Chesalov, Y. A.; Dybtsev, D. N.; Fedin, V. P.; Kholdeeva, O. A. Heterogeneous Selective Oxidation Catalysts Based on Coordination Polymer MIL-101 and Transition Metal-Substituted Polyoxometalates. *J. Catal.* **2008**, *257* (2), 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.05.014>.
- (12) Maksimchuk, N. V.; Kovalenko, K. A.; Arzumanov, S. S.; Chesalov, Y. A.; Melgunov, M. S.; Stepanov, A. G.; Fedin, V. P.; Kholdeeva, O. A. Hybrid Polyoxotungstate/MIL-101 Materials: Synthesis, Characterization, and Catalysis of H₂O₂-Based Alkene Epoxidation. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (6), 2920–2930. <https://doi.org/10.1021/ic902459f>.
- (13) Granadeiro, C. M.; Silva, P.; Saini, V. K.; Paz, F. A. A.; Pires, J.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S. Novel Heterogeneous Catalysts Based on Lanthanopolyoxometalates Supported on MIL-101(Cr). *Catal. Today* **2013**, *218–219*, 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.03.042>.
- (14) Micek-Ilnicka, A.; Gil, B. Heteropolyacid Encapsulation into the MOF: Influence of Acid Particles Distribution on Ethanol Conversion in Hybrid Nanomaterials. *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (40), 12624–12629. <https://doi.org/10.1039/c2dt31329d>.
- (15) Balula, S. S.; Granadeiro, C. M.; Barbosa, A. D. S.; Santos, I. C. M. S.; Cunha-Silva, L. Multifunctional Catalyst Based on Sandwich-Type Polyoxotungstate and MIL-101 for Liquid Phase Oxidations. *Catal. Today* **2013**, *210*, 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.12.003>.
- (16) Santos, I. C. M. S.; Balula, S. S.; Simões, M. M. Q.; Cunha-Silva, L.; Neves, M. G. P. M. S.; De Castro, B.; Cavaleiro, A. M. V.; Cavaleiro, J. A. S. Catalytic Performance of a Boron Peroxotungstate Complex under Homogeneous and Heterogeneous Conditions. *Catal. Today* **2013**, *203*, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.03.071>.
- (17) Granadeiro, C. M.; Barbosa, A. D. S.; Silva, P.; Paz, F. A. A.; Saini, V. K.; Pires, J.; De Castro, B.; Balula, S.

- S.; Cunha-Silva, L. Monovacant Polyoxometalates Incorporated into MIL-101(Cr): Novel Heterogeneous Catalysts for Liquid Phase Oxidation. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *453*, 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.039>.
- (18) Wee, L. H.; Bajpe, S. R.; Janssens, N.; Hermans, I.; Houthoofd, K.; Kirschhock, C. E. a; Martens, J. a. Convenient Synthesis of Cu₃(BTC)₂ Encapsulated Keggin Heteropolyacid Nanomaterial for Application in Catalysis. *Chem. Commun. (Camb)*. **2010**, *46* (43), 8186–8188. <https://doi.org/10.1039/c0cc01447h>.
- (19) Juan-Alcañiz, J.; Ramos-Fernandez, E. V.; Lafont, U.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Building MOF Bottles around Phosphotungstic Acid Ships: One-Pot Synthesis of Bi-Functional Polyoxometalate-MIL-101 Catalysts. *J. Catal.* **2010**, *269* (1), 229–241. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.011>.
- (20) Zhang, Y.; Degirmenci, V.; Li, C.; Hensen, E. J. M. Phosphotungstic Acid Encapsulated in Metal-Organic Framework as Catalysts for Carbohydrate Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem* **2011**, *4* (1), 59–64. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000284>.
- (21) Bromberg, L.; Diao, Y.; Wu, H.; Speakman, S. A.; Hatton, T. A. Chromium(III) Terephthalate Metal Organic Framework (MIL-101): Hf-Free Synthesis, Structure, Polyoxometalate Composites, and Catalytic Properties. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (9), 1664–1675. <https://doi.org/10.1021/cm2034382>.
- (22) Song, J.; Luo, Z.; Britt, D. K.; Furukawa, H.; Yaghi, O. M.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. A Multiunit Catalyst with Synergistic Stability and Reactivity: A Polyoxometalate-Metal Organic Framework for Aerobic Decontamination. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (42), 16839–16846. <https://doi.org/10.1021/ja203695h>.
- (23) Hu, X.; Lu, Y.; Dai, F.; Liu, C.; Liu, Y. Host-Guest Synthesis and Encapsulation of Phosphotungstic Acid in MIL-101 via “Bottle around Ship”: An Effective Catalyst for Oxidative Desulfurization. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *170*, 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.11.021>.
- (24) Granadeiro, C. M.; Barbosa, A. D. S.; Ribeiro, S.; Santos, I. C. M. S.; De Castro, B.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S. Oxidative Catalytic Versatility of a Trivacant Polyoxotungstate Incorporated into MIL-101(Cr). *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (5), 1416–1425. <https://doi.org/10.1039/c3cy00853c>.
- (25) Wang, X. S.; Huang, Y. B.; Lin, Z. J.; Cao, R. Phosphotungstic Acid Encapsulated in the Mesocages of Amine-Functionalized Metal-Organic Frameworks for Catalytic Oxidative Desulfurization. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (31), 11950–11958. <https://doi.org/10.1039/c4dt01043d>.
- (26) Ribeiro, S.; Barbosa, A. D. S.; Gomes, A. C.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S. Catalytic Oxidative Desulfurization Systems Based on Keggin Phosphotungstate and Metal-Organic Framework MIL-101. *Fuel Process. Technol.* **2013**, *116*, 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.07.011>.
- (27) Julião, D.; Gomes, A. C.; Pillinger, M.; Cunha-Silva, L.; De Castro, B.; Gonçalves, I. S.; Balula, S. S. Desulfurization of Model Diesel by Extraction/Oxidation Using a Zinc-Substituted Polyoxometalate as Catalyst under Homogeneous and Heterogeneous (MIL-101(Cr) Encapsulated) Conditions. *Fuel Process. Technol.* **2015**, *131*, 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.10.030>.
- (28) Granadeiro, C. M.; Nogueira, L. S.; Julião, D.; Mirante, F.; Ananias, D.; Balula, S. S.; Cunha-Silva, L. Influence of a Porous MOF Support on the Catalytic Performance of Eu-Polyoxometalate Based Materials: Desulfurization of a Model Diesel. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (5), 1515–1522. <https://doi.org/10.1039/c5cy01110h>.
- (29) De Sousa, P. M. P.; Grazina, R.; Barbosa, A. D. S.; De Castro, B.; Moura, J. J. G.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S. Insights into the Electrochemical Behaviour of Composite Materials: Monovacant Polyoxometalates @ Porous Metal-Organic Framework. *Electrochim. Acta* **2013**, *87*, 853–859. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.099>.
- (30) Fernandes, D. M.; Barbosa, A. D. S.; Pires, J.; Balula, S. S.; Cunha-Silva, L.; Freire, C. Novel Composite Material Polyoxovanadate@MIL-101(Cr): A Highly Efficient Electrocatalyst for Ascorbic Acid Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (24), 13382–13390. <https://doi.org/10.1021/am4042564>.
- (31) Fernandes, D. M.; Granadeiro, C. M.; Paes de Sousa, P. M.; Grazina, R.; Moura, J. J. G.; Silva, P.; AlmeidaPaz, F. A.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S.; Freire, C. SiW₁₁Fe@MIL-101(Cr) Composite: A Novel and Versatile Electrocatalyst. *ChemElectroChem* **2014**, *1* (8), 1293–1300. <https://doi.org/10.1002/celc.201402094>.
- (32) Han, J.; Wang, D.; Du, Y.; Xi, S.; Chen, Z.; Yin, S.; Zhou, T.; Xu, R. Polyoxometalate Immobilized in MIL-101(Cr) as an Efficient Catalyst for Water Oxydation. *Applied Catal. A Gen.* **2016**, No. 521, 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.015>.
- (33) Wang, H.; Tian, J.; Xu, Z. Y.; Zhang, D. W.; Wang, H.; Xie, S. H.; Xu, D. W.; Ren, Y. H.; Liu, Y.; Li, Z. T. Supramolecular Metal-Organic Frameworks That Display High Homogeneous and Heterogeneous

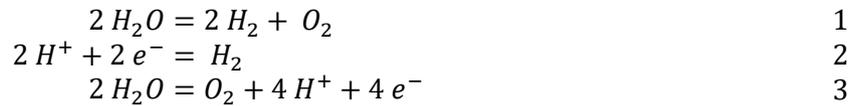
- Photocatalytic Activity for H₂ Production. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (May), 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms11580>.
- (34) Zhang, Z.-M.; Zhang, T.; Wang, C.; Lin, Z.; Long, L.-S.; Lin, W. Photosensitizing Metal–Organic Framework Enabling Visible-Light-Driven Proton Reduction by a Wells–Dawson-Type Polyoxometalate. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3197–3200. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00075>.
- (35) Evolution, V. H.; Kong, X.; Lin, Z.; Zhang, Z.; Zhang, T.; Lin, W. Hierarchical Integration of Photosensitizing Metal – Organic Frameworks and Nickel-Containing Polyoxometalates for Efficient. **2016**, *361005*, 6521–6526. <https://doi.org/10.1002/ange.201600431>.
- (36) Aulakh, D.; Pyser, J. B.; Zhang, X.; Yakovenko, A. A.; Dunbar, K. R.; Wriedt, M. Metal-Organic Frameworks as Platforms for the Controlled Nanostructuring of Single-Molecule Magnets. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (29), 9254–9257. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06002>.
- (37) Salomon, W.; Lan, Y.; Yang, S.; Roch-marchal, C. Single-Molecule Magnet Behavior of Individual Polyoxometalate Molecules Incorporated within Biopolymer or Metal – Organic Framework Matrices. **2016**. <https://doi.org/10.1002/chem.201600202>.
- (38) Li, R.; Ren, X.; Zhao, J.; Feng, X.; Jiang, X.; Fan, X.; Lin, Z.; Li, X.; Hu, C.; Wang, B. Polyoxometallates Trapped in a Zeolitic Imidazolate Framework Leading to High Uptake and Selectivity of Bioactive Molecules. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (7), 2168–2173. <https://doi.org/10.1039/c3ta14267a>.
- (39) Liang, D. D.; Liu, S. X.; Ma, F. J.; Wei, F.; Chen, Y. G. A Crystalline Catalyst Based on a Porous Metal-Organic Framework and 12-Tungstosilicic Acid: Particle Size Control by Hydrothermal Synthesis for the Formation of Dimethyl Ether. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353* (5), 733–742. <https://doi.org/10.1002/adsc.201000808>.
- (40) Buru, C. T.; Li, P.; Mehdi, B. L.; Dohnalkova, A.; Platero-Prats, A. E.; Browning, N. D.; Chapman, K. W.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Adsorption of a Catalytically Accessible Polyoxometalate in a Mesoporous Channel-Type Metal-Organic Framework. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (12), 5174–5181. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00750>.
- (41) Bromberg, L.; Su, X.; Hatton, T. A. Heteropolyacid-Functionalized Aluminum 2-Aminoterephthalate Metal-Organic Frameworks as Reactive Aldehyde Sorbents and Catalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (12), 5468–5477. <https://doi.org/10.1021/am400494y>.
- (42) Salomon, W.; Dolbecq, A.; Roch-Marchal, C.; Paille, G.; Dessapt, R.; Mialane, P.; Serier-Brault, H. A Multifunctional Dual-Luminescent Polyoxometalate@Metal-Organic Framework EuW10@UiO-67 Composite as Chemical Probe and Temperature Sensor. *Front. Chem.* **2018**, *6* (September), 1–8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00425>.
- (43) Ramos-Fernandez, E. V.; Pieters, C.; Van Der Linden, B.; Juan-Alcañiz, J.; Serra-Crespo, P.; Verhoeven, M. W. G. M.; Niemantsverdriet, H.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Highly Dispersed Platinum in Metal Organic Framework NH₂-MIL-101(Al) Containing Phosphotungstic Acid - Characterization and Catalytic Performance. *J. Catal.* **2012**, *289*, 42–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.01.013>.
- (44) Song, X.; Hu, D.; Yang, X.; Zhang, H.; Zhang, W.; Li, J.; Jia, M.; Yu, J. Polyoxomolybdenic Cobalt Encapsulated within Zr-Based Metal-Organic Frameworks as Efficient Heterogeneous Catalysts for Olefins Epoxidation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (3), 3624–3631. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06736>.
- (45) Balula, M. S. S.; Santos, I. C. M. S.; Gamelas, J. A. F.; Cavaleiro, A. M. V.; Binsted, N.; Schlindwein, W. Structural Studies of Keggin-Type Polyoxotungstates by Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, No. 7, 1027–1038. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500681>.
- (46) Ohlin, C. A.; Harley, S. J.; McAlpin, J. G.; Hocking, R. K.; Mercado, B. Q.; Johnson, R. L.; Villa, E. M.; Fidler, M. K.; Olmstead, M. M.; Spiccia, L.; et al. Rates of Water Exchange for Two Cobalt(II) Heteropolyoxotungstate Compounds in Aqueous Solution. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (16), 4408–4417. <https://doi.org/10.1002/chem.201003550>.
- (47) Schiwon, R.; Klingan, K.; Dau, H.; Limberg, C. Shining Light on Integrity of a Tetracobalt-Polyoxometalate Water Oxidation Catalyst by X-Ray Spectroscopy before and after Catalysis. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (1), 100–102. <https://doi.org/10.1039/C3CC46629A>.
- (48) Soriano-lópez, J.; Musaev, D. G.; Hill, C. L.; Galán-mascarós, J. R.; Carbó, J. J.; Poblet, J. M. Tetracobalt-Polyoxometalate Catalysts for Water Oxidation: Key Mechanistic Details. **2017**, *350*, 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.03.018>.
- (49) Lv, H.; Guo, W.; Wu, K.; Chen, Z.; Bacsá, J.; Musaev, D. G.; Geletii, Y. V.; Lauinger, S. M.; Lian, T.; Hill, C. L. A Noble-Metal-Free, Tetra-Nickel Polyoxotungstate Catalyst for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (40), 14015–14018. <https://doi.org/10.1021/ja5084078>.
- (50) Ahn, S.; Nauert, S. L.; Buru, C. T.; Rimoldi, M.; Choi, H.; Schweitzer, N. M.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.;

- Notestein, J. M. Pushing the Limits on Metal-Organic Frameworks as a Catalyst Support: NU-1000 Supported Tungsten Catalysts for o-Xylene Isomerization and Disproportionation. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (27), 8535–8543. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04059>.
- (51) Feng, D.; Gu, Z. Y.; Li, J. R.; Jiang, H. L.; Wei, Z.; Zhou, H. C. Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Ultrahigh Stability as Biomimetic Catalysts. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (41), 10307–10310. <https://doi.org/10.1002/anie.201204475>.
- (52) Souchay, P. *Ions Minéraux Condensés*; Paris, 1969.
- (53) Shringarpure, P.; Patel, K.; Patel, A. First Series Transition Metal Substituted Phosphotungstates as Catalysts for Selective Non-Solvent Liquid Phase Oxidation of Styrene to Benzaldehyde: A Comparative Study. *J. Clust. Sci.* **2011**, *22* (4), 587–601. <https://doi.org/10.1007/s10876-011-0401-7>.
- (54) Kely, M. L.; Morris, W.; Gallagher, A. T.; Anderson, J. S.; Brown, K. A.; Mirkin, C. A.; Harris, T. D. High-Throughput Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Porphyrinic Zirconium Metal-organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7854–7857. <https://doi.org/10.1039/C6CC03264H>.
- (55) Finke, R. G.; Droege, M. W.; Domaille, P. J. Trivacant Heteropolytungstate Derivatives. 3. Rational Syntheses, Characterization, Two-Dimensional Tungsten-183 NMR, and Properties of Tungstometallophosphates P₂W₁₈M₄(H₂O)₂₀6810- and P₄W₃₀M₄(H₂O)₂₀11216- (M = Cobalt, Copper, Zinc). *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (23), 3886–3896. <https://doi.org/10.1021/ic00270a014>.
- (56) Paille, G.; Gomez-Mingot, M.; Roch-Marchal, C.; Lassalle-Kaiser, B.; Mialane, P.; Fontecave, M.; Mellot-Draznieks, C.; Dolbecq, A. A Fully Noble Metal-Free Photosystem Based on Cobalt-Polyoxometalates Immobilized in a Porphyrinic Metal-Organic Framework for Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (10), 3613–3618. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11788>.

Chapitre 3 Catalyse : Photo-oxydation de l'eau, photo- et électro-réduction du proton

I – Les POMs pour l’oxydation de l’eau et la réduction du proton

La réaction à laquelle nous nous sommes intéressés est la photo(électro)lyse de l’eau, c’est-à-dire la transformation de l’eau en dioxygène et dihydrogène (1).



Cette réaction chimique peut-être divisée en deux demi-équations, la réduction du proton en dihydrogène (HER, pour Hydrogen Evolution Reaction) et l’oxydation de l’eau en dioxygène (OER, Oxygen Evolution Reaction), correspondants aux équations 2 et 3. Ces deux demi-réactions chimiques nécessitent chacune l’apport d’un potentiel pour les rendre thermodynamiquement possibles ainsi qu’un moyen de donner ou de collecter les électrons impliqués dans la réaction.

Dans le cas d’une électrolyse, ce double rôle est joué par le générateur, qui peut imposer à une électrode un potentiel de travail et fournir ou collecter des électrons en même temps, ou au contraire imposer une intensité et laisser fluctuer le potentiel.

Dans le cas d’une photolyse, le potentiel est amené par la lumière, soit directement en excitant les électrons du catalyseur, soit en passant par une molécule intermédiaire, le photo-sensibilisateur, capable de changer son potentiel redox en absorbant un photon. Les électrons sont ensuite soit captés par un accepteur sacrificiel d’électrons dans le cadre d’une réaction d’oxydation, soit fournis par un donneur sacrificiel d’électrons dans le cadre d’une réaction de réduction. Les photo-sensibilisateurs et les donneurs ou accepteurs d’électrons utilisés pendant ce chapitre sont présentés sur la Figure 3.1.

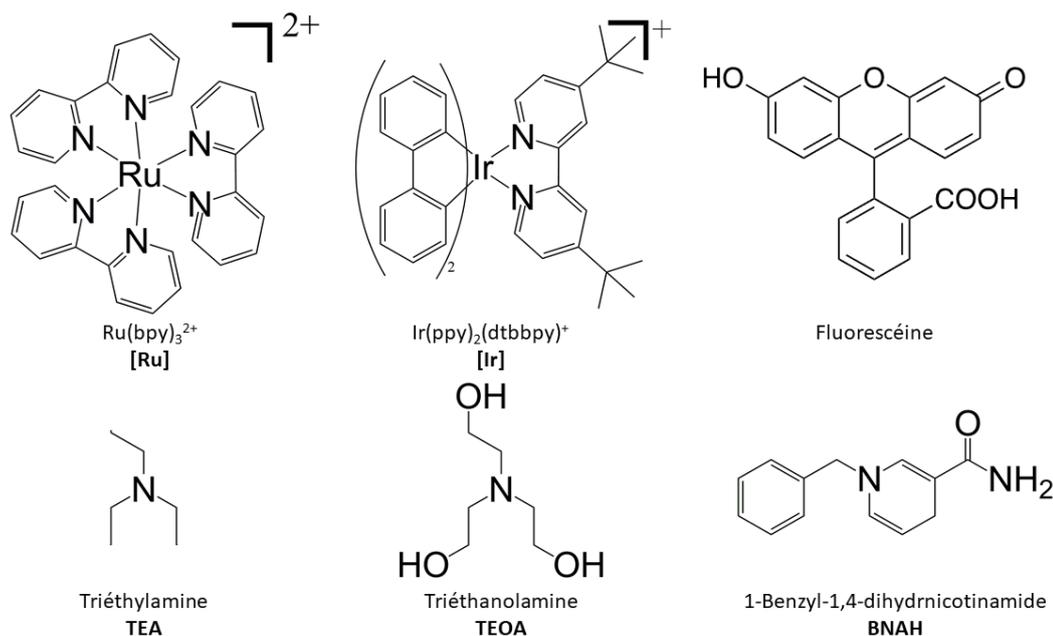


Figure 3.1 : Principaux photosensibilisateurs (ligne du haut) et accepteurs d'électrons (ligne du bas) discutés dans ce chapitre avec leur abréviation. bpy = 2,2'-bipyridine, ppy = 2-phenylpyridine et dtbbpy = 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine.

Grâce à leur capacité à accumuler des électrons ou des trous, ainsi que leur grande variété de structures et donc de potentiels redox, les POMs ont été étudiés depuis 20 ans pour l'OER et l'HER aussi bien en photo-catalyse qu'en électro-catalyse.¹²

A - Les PolyOxoMétallates pour l'OER et l'HER en électro-catalyse

Plusieurs POMs ont été étudiés en électro-catalyse.³ Certains ont simplement été étudiés dissous en solution. Par exemple le Keggin SiW_{12} dissous dans l'eau est un catalyseur pour la réduction des protons^{4,5} et les POMs sandwichs $\text{Zn}_2\text{W}_{18}\text{WZn}_3$ et $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Ru}_2\text{Zn}_2$ sont des catalyseurs pour l'oxydation de l'eau en dioxygène.⁶

Mais le plus souvent, pour des raisons soit de stabilité, de rendements ou de recyclabilité du catalyseur, les POMs ne sont pas utilisés dissous dans l'électrolyte, mais fixés à la surface de l'électrode, soit en établissant des liaisons chimiques entre la surface de l'électrode et le POM, soit en utilisant des assemblages supra-moléculaires.¹³ Pour donner des exemples, une première façon de procéder est de déposer goutte à goutte une solution de POM sur la surface de nanotubes de carbone.⁷ Ainsi les POMs Keggin

PW₁₁Ni et PW₁₁Pt ont pu être utilisés pour l'HER,⁸ et le POM Si₂W₂₀Ru₄ (dont la structure est proche du POM sandwich avec 4 atomes de ruthénium placés entre deux Keggin lacunaires SiW₁₀) pour l'OER.⁹ Une deuxième façon de travailler avec un POM non soluble dans l'électrolyte est de broyer des cristaux de POM dans une poudre de carbone « Vulcan XC R », ce qui permet d'entourer le catalyseur d'une matrice conductrice poreuse. Le mélange obtenu est ensuite déposé à la surface d'une électrode par drop-casting par exemple, puis éventuellement fixé à la surface de l'électrode en utilisant du Nafion, un polymère fluoré et riche en groupements sulfonates. Le Nafion joue le rôle d'une membrane conductrice de protons qui va maintenir le catalyseur à la surface de l'électrode et favoriser les échanges de protons avec l'électrolyte (Figure 3.2). C'est ainsi que des POMs aux structures exotiques comme le P₈W₄₈, le SiW₃Co₁₅ et le Si₃W₁₇Co₃ ont pu être étudiés pour l'HER,¹⁰ et le P₃W₂₇Co₉ pour l'OER.¹¹

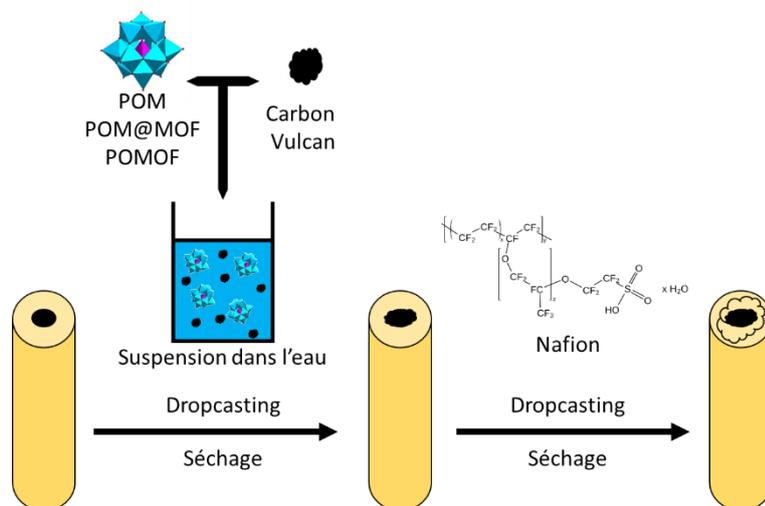


Figure 3.2 : Méthode de dépôt d'un composé électro-actif (POM, POM@MOF, POMOF) sous forme d'encre électronique à la surface d'une électrode de carbone vitreux.

Une dernière stratégie pour immobiliser un POM sur la surface de l'électrode est d'immobiliser tout d'abord le POM dans une matrice poreuse, puis d'immobiliser cette matrice sur la surface de l'électrode. Comme discuté au chapitre 2, le POM peut lui-même être immobilisé dans des MOFs, soit à l'intérieur des pores -on parle alors de POM@MOF - soit à la place des nœuds métalliques du réseau - on parlera alors de POMOF (PolyOxoMetalate-based Metal-Organic Framework). Par exemple, le POM@MOF P₂W₁₈Co₄@MIL-100(Fe),¹² immobilisé dans du carbone Vulcan, montre une vague catalytique pour l'oxydation de l'eau. De même, des POMOFs ayant pour nœud de

réseau le POM Keggin $\text{PMo}_{12}\text{Zn}_4$ ou $\text{PMo}_{12}\text{La}_4$ et pour ligands diverses molécules aromatiques porteurs de 2, 3 ou 4 groupements carboxylates ont été utilisés comme pré-catalyseurs pour la réduction des protons en électrocatalyse.^{13,14,15}

B – Les PolyOxoMétallates pour l'OER et l'HER en photo-catalyse

Les systèmes impliquant des POMs pour la photo-catalyse peuvent être classés en quatre catégories :

- Tout d'abord les systèmes photo-chimiques fonctionnant sans photo-sensibilisateurs : le POM est à la fois responsable de l'absorption de la lumière et de la catalyse. La réaction se fait alors en général en milieu homogène dans l'eau acidifiée et additionnée de méthanol, ce dernier jouant le rôle de donneur sacrificiel d'électrons. Dans ces conditions, le POM $\text{Se}_2\text{W}_6\text{Fe}_6$ produit du dihydrogène sous irradiation visible.¹⁶ Les POMs Dawson $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ta}_3$, Keggin SiW_9Ta_3 ¹⁷ et sandwich $\text{Si}_2\text{W}_{18}\text{Sn}_4$ ¹⁸ co-catalysent également la production de dihydrogène sous irradiation visible en présence d'un sel de platine.
- Un deuxième type de systèmes consiste à dissoudre dans la même solution un photo-sensibilisateur et le POM qui ne joue alors que le rôle de catalyseur. Des exemples de ces systèmes pour l'HER sont : les POMs Keggin XW_{11}Ni ($\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{Ge}$)¹⁹ et SiW_{11}Ln ²⁰ en présence de photosensibilisateur au ruthénium et d'acide ascorbique en milieu aqueux,¹⁹ le $\text{As}_4\text{P}_4\text{W}_{36}\text{Ni}_{16}$ ²¹ et les POMs sandwichs $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Ni}_4$ ²² et $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cu}_4$ ²³ en présence de photosensibilisateur à l'iridium et de TEOA dans l'acétonitrile et, plus récemment, le $\text{Ti}_2\text{W}_{18}\text{Ni}_4$ en utilisant la fluorescéine comme photo-sensibilisateur, le TEA comme donneur d'électrons et l'eau comme donneuse de protons.²⁴
- Les recherches ont ensuite amené à des systèmes où le POM et le photo-sensibilisateur sont liés de façon covalente. Deux exemples de la littérature rapportent les greffages de photo-sensibilisateurs à base d'iridium sur les faces d'un Anderson MnMo_6 ²⁵ ou au sommet d'un Dawson lacunaire.²⁶ Ces deux systèmes ont montré ensuite des propriétés photo-catalytiques pour la réduction du proton en utilisant comme donneur de protons l'acide acétique et comme donneur d'électrons le TEA pour le premier et le TEOA pour le deuxième. Dans le

deuxième cas, des études physiques ont montré la capacité du Dawson à stocker les deux électrons nécessaires pour la production de dihydrogène.

- Un dernier système consiste à immobiliser le photo-sensibilisateur et le POM dans une même matrice, typiquement un solide hybride poreux ou MOF. Ainsi, le P_2W_{18} ²⁷ et le $P_2W_{18}Ni_4$ ont pu être immobilisés dans l'UiO-67 qui avaient subi un échange de ligands de façon à incorporer dans la structure du MOF un photo-sensibilisateur de type bipyridine à base d'iridium et ainsi produire un matériau capable de combiner les propriétés de photo-sensibilisation et de catalyse au sein de la charpente hybride.

Notre choix du MOF-545 pour encapsuler le POM $P_2W_{18}Co_4$ s'inscrit dans cette dernière stratégie. En effet les porphyrines du MOF-545 sont capables d'absorber la lumière et de former des paires électrons-trous,²⁸ ce qui a déjà été mis à profit pour des réactions photo-catalytiques.²⁹ Il faut souligner par ailleurs, que contrairement aux photosystèmes à base d'UiO-67 fonctionnalisés cités précédemment, les matériaux POM@MOFs décrits dans ce chapitre ne contiennent aucun métal noble. De plus il existe plusieurs exemples dans littérature de POMs utilisés de concert avec une porphyrine pour des réactions de photo-catalyse en milieu homogène³⁰ et en particulier pour l'étude de l'OER³¹ et l'HER.³²

II - $P_2W_{18}Co_4$ @MOF-545 pour la photo-oxydation de l'eau

L'activité photo-catalytique du $P_2W_{18}Co_4$ @MOF-545 pour l'oxydation de l'eau a été étudiée sous irradiation par la lumière visible à pH 8 sur une poudre en suspension dans un tampon borate. Le persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$) a été utilisé comme accepteur sacrificiel d'électron. Comme le montre la Figure 3.3, le dioxygène peut être détecté dès le début de l'irradiation par la lumière, et sa production est linéaire en temps pendant 1 h avant d'atteindre un plateau. Pour cette réaction, le TON calculé est de 84 au bout d'une heure, et le TOF de $40 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ au bout de 15 min, du même ordre de grandeur que les mesures de Hill.⁴³ Afin d'expliquer l'apparition d'un plateau au bout d'une heure, le matériau en suspension dans le tampon est récupéré par centrifugation en fin de réaction et remis en suspension dans une solution de tampon fraîche contenant la même quantité de persulfate que lors du premier cycle. Dans ces conditions, le POM@MOF

retrouve une activité comparable, avec un TOF semblable et une quantité d'oxygène produite à peine moins élevée (perte de 11 % pour un premier recyclage, 4 % pour un second recyclage).

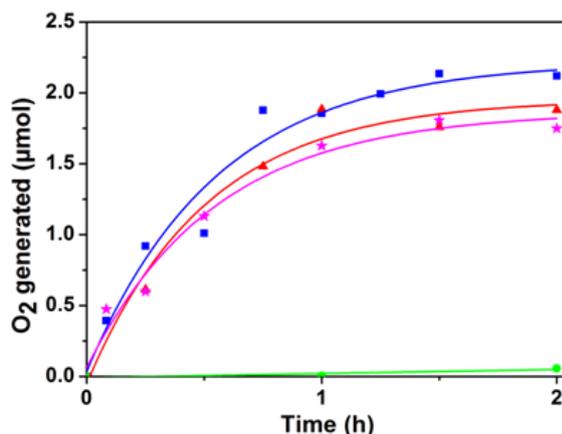


Figure 3.3 : Cinétique de la production de dioxygène sous irradiation en lumière visible, mesurée par GC, de 0,5 mg de P₂W₁₈Co₄@MOF-545 (bleu), puis lors de sa réutilisation dans un solution fraîche de tampon et de persulfate une fois (rouge) et deux fois (rose), et de 131 µM de porphyrine TCPP-H₂ et 13 µM de P₂W₁₈Co₄ dissous en solution (vert). Conditions de réaction : 5 mM Na₂S₂O₈ dans 2 mL de tampon borate 80 mM à pH 8, éclairé en lumière visible (420 nm < λ < 800 nm, 280 W).

Ainsi, ce plateau ne semble pas être dû à une perte d'activité du matériau. De plus, l'injection en cours de réaction (au bout d'une heure) d'une solution concentrée de persulfate de façon à restaurer la quantité initiale d'accepteurs d'électrons dans le milieu réactionnel conduit au redémarrage de la réaction d'oxydation avec un TON et un TOF similaires à ceux observés initialement (Figure 3.4). On peut donc attribuer l'apparition du plateau non pas à une perte d'activité du matériau photo-catalytique, mais à un épuisement du réactif limitant, ici le persulfate en tant qu'accepteur d'électrons. Dans 2 mL de solution de persulfate de sodium de concentration 5 mM il y a 10 μmol de persulfate dans le milieu réactionnel. Chaque molécule de persulfate peut accepter deux électrons ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + e^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{\cdot-}$, puis $\text{SO}_4^{\cdot-} + e^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$), et la production d'une molécule de dioxygène produit quatre électrons ($2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^-$). On s'attend donc à une production maximale de 5 μmol de dioxygène, soit, pour cette réaction à un rendement situé entre 40 et 50%, ce qui est conforme avec les études catalytiques réalisées sur $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$.

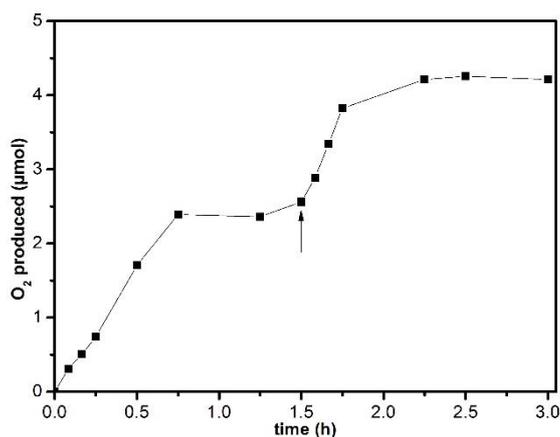


Figure 3.4 : Dioxygène produit en fonction du temps lors de l'irradiation de 0,5 mg de $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4@MOF-545$ dans 2 mL de tampon borate 80 mM à pH 8 et 5 mM de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (10 μmol) par de la lumière visible ($420 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$). Au bout de 1 h 30 min, ajout d'une solution dégazée de 500 μL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à 5 μM (flèche noire).

La réaction de production de dioxygène a été optimisée en pH, pour une valeur optimale de 8 (Figure 3.5). En effet l'activité catalytique est légèrement plus faible et plus lente à pH 7,5 ou 8,5. Cela peut s'expliquer par une stabilité moindre du POM dans le domaine de pH supérieur à 8, d'une part, et par l'acidité défavorable à la réaction d'oxydation de l'eau en dioxygène, d'autre part.^{33,34}

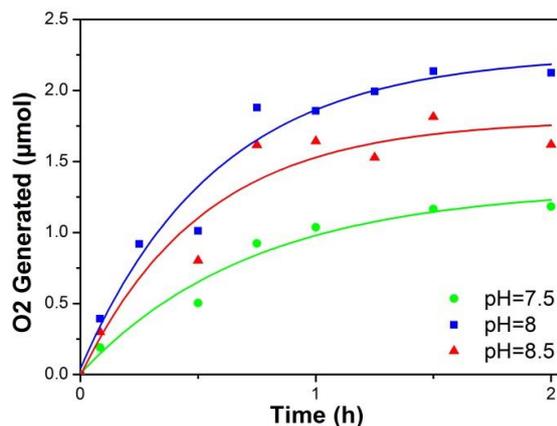


Figure 3.5 : Production de dioxygène d'une suspension de 0,5 mg de P₂W₁₈Co₄@MOF-545 dans 2 mL d'une solution de 5 mM de Na₂S₂O₈ et 80 mM d'un tampon borate à pH 7,5, 8 et 8,5. L'ensemble est éclairé dans le domaine visible (420 nm < λ < 800 nm, 280 W).

De façon à prouver que tous les composants de notre système photo-catalytique sont nécessaires à la production de dioxygène, des expériences de contrôle ont été réalisées en enlevant systématiquement l'un des composants (soit sans irradiation, sans l'accepteur d'électrons, sans le matériau catalytique en entier ou juste sans le POM contenu dans le MOF). Les résultats obtenus sont indiqués dans la Figure 3.6. Une autre expérience de contrôle a consisté dans la mesure de la quantité de dioxygène produit par une solution homogène contenant le POM $P_2W_{18}Co_4$ et la porphyrine TCPP- H_2 , qui est le ligand constituant le MOF-545 (Figure 4, courbe verte). Dans tous ces cas de figure, des quantités négligeables de dioxygène ont été détectées.

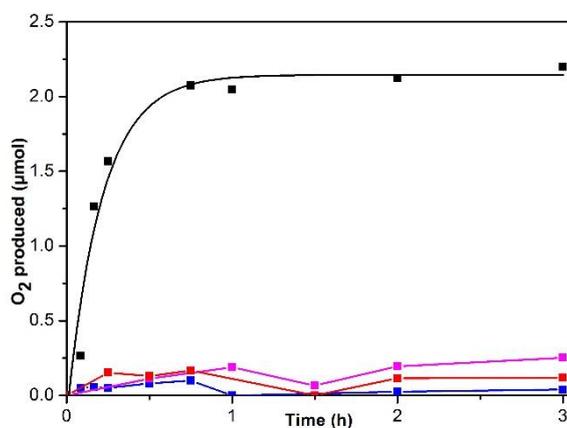


Figure 3.6 : Comparaison entre la production de dioxygène dans les conditions standard d'illumination (noir) et les différentes expériences de contrôle : sans $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ (rouge), sans irradiation (bleu), en remplaçant $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ par le MOF-545 (rose).

Le fait que tous les éléments du système soient indispensables à la production de dioxygène nous permet de proposer le mécanisme suivant pour la production de dioxygène (Figure 3.7) :

- Absorption de la lumière par la porphyrine contenue dans le MOF.
- Oxydation à un électron de la porphyrine par le persulfate en tant qu'accepteur d'électrons sacrificiel.
- Oxydation du POM par la porphyrine.
- Oxydation de l'eau en dioxygène par le POM, soit de façon séquentielle soit après accumulation de 4 vacances électroniques dans le POM.

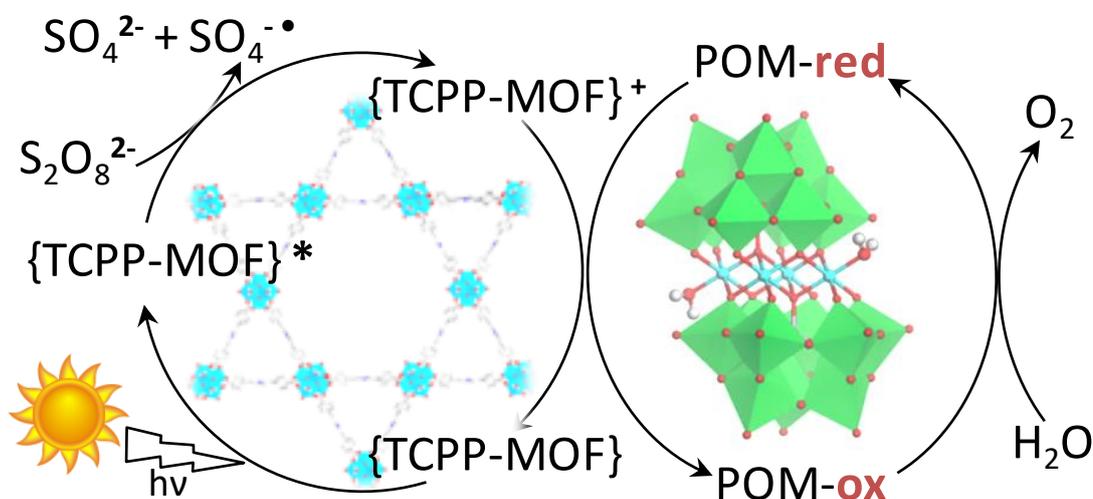


Figure 3.7 : Mécanisme proposé d'oxydation de l'eau en dioxygène par le POM, photosensibilisé par la porphyrine du MOF et utilisant le persulfate comme accepteur d'électrons.

Un autre résultat intrigant a été l'absence de production de dioxygène quand le POM et la porphyrine ont été mis en contact non plus au sein de la structure POM@MOF mais directement en solution dans le tampon borate, en présence d'accepteur d'électrons et illuminés (Figure 3.3). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce phénomène :

- Xu et al.²⁹ ont montré que l'incorporation du ligand TCPP-H₂ dans le MOF-545 conduisait à une modification du niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire la plus Haute Occupée (HOMO) de 1,24 V (vs l'électrode normale à hydrogène, NHE) en solution, à 1,35 V dans le MOF, ce qui

conduit à un potentiel plus oxydant et donc plus favorable pour la transformation de l'eau en oxygène une fois la porphyrine incorporée dans la charpente du MOF-545;

- Les mêmes auteurs ont également mesuré et comparé la durée de vie de l'état excité de la porphyrine lorsqu'elle est en solution et lorsqu'elle est immobilisée dans le MOF. Lorsque la porphyrine est en solution, la recombinaison est très rapide alors que pour la porphyrine connectée aux ions Zr(IV) dans le MOF-545, le photo-électron produit par l'absorption d'un photon est piégé sur le nœud zirconium. La durée de vie de l'état excité étant plus long, l'oxydation de la porphyrine par le persulfate en est facilitée.
- Enfin, comme a pu le montrer Caroline Mellot-Draznieks par des calculs DFT (density functional theory), le POM à l'intérieur du MOF se positionne très proche d'un nœud au zirconium du sous réseau inorganique et de deux porphyrines, ce qui pourrait faciliter le transfert électronique du POM vers la porphyrine.

Enfin, pour étudier la stabilité du matériau POM@MOF, les caractérisations réalisées après les expériences de photocatalyse du POM@MOF ont été reproduites. Si l'EDX ne montre pas de différence significative par rapport à la mesure faite sur le matériau avant catalyse (Tableau 7), la DRX montre une légère perte de cristallinité sans modification de la structure (Figure 3.8).

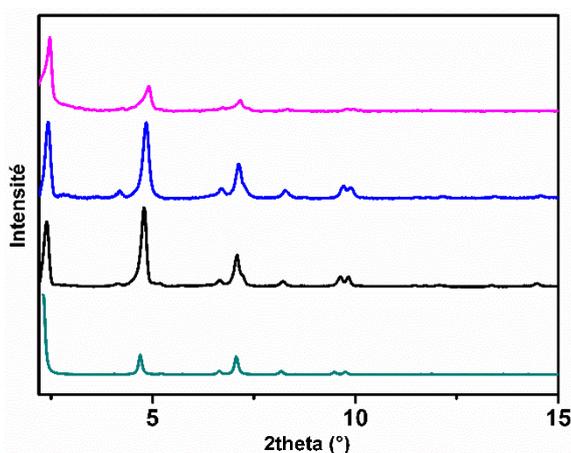


Figure 3.8 : Comparaison des diagrammes DRX du MOF-545 simulé (vert), du MOF-545 (noir) du P₂W₁₈Co₄@MOF-545 avant catalyse (bleu) et après 3h d'irradiation (rose).

	Co	Zr	W
P ₂ W ₁₈ Co ₄ @MOF-545 avant catalyse	7.4	55.6	33.3
P ₂ W ₁₈ Co ₄ @MOF-545 après irradiation	7.4	58.2	27.3

Tableau 7 : Comparaison des pourcentages atomiques déterminés par analyse EDX pour le P₂W₁₈Co₄@MOF-545 avant et après un cycle catalytique.

Enfin, le spectre XANES a été enregistré par Benedikt Lassalle-Kaiser au synchrotron SOLEIL sur la ligne LUCIA sur le matériau P₂W₁₈Co₄@MOF-545 au seuil de la raie d'énergie K du cobalt après 3h d'irradiation en conditions catalytiques (Figure 9). Ce spectre (en haut de la Figure 9 en bleu), bien qu'il montre un léger décalage du saut d'énergie de 0,4 eV vers les énergies plus hautes par rapport au matériau de départ (spectre rouge, Figure 9), ne semble pas indiquer une modification de l'état d'oxydation du cobalt car l'intensité juste avant le saut ne présente aucun changement d'intensité ni de nouveaux pics. Ce léger décalage peut être attribué à de légères modifications de l'environnement chimique du cobalt plutôt qu'à une modification de la structure du POM. Ces résultats sont cohérents avec les résultats de Shiwon *et al.*³⁵ qui ont également montré la stabilité du POM lors de la catalyse chimique de l'oxydation de l'eau.

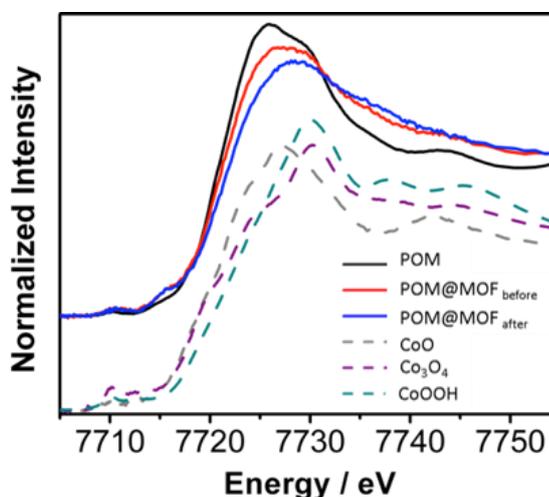


Figure 3.9 : Spectres XANES au seuil de la raie K du cobalt du P₂W₁₈Co₄ et du P₂W₁₈Co₄@MOF-545 avant et après catalyse, comparé à des oxydes de cobalt.

III – SiW₉Ni₁₄Ale₇ comme catalyseur de l'HER

A. Synthèse et structure de SiW₉Ni₁₄Ale₇

Un nouveau POM a été synthétisé par Pierre Mialane à l'Institut Lavoisier de Versailles.³⁶ Il s'agit du SiW₉Ni₁₄Ale₇ (Na₁₂[(A-SiW₉O₃₄)Ni₁₄(AleOH)₅(AleO)₂(H₂O)₁₁(OH)₇]-75H₂O) constitué d'un Keggin lacunaire SiW₉ dont les atomes de tungstène manquants sont remplacés par 14 ions Ni^{II} et structurés par les phosphore de 7 ligands alendronate (Figure 3.10). Pour des raisons de solubilité en milieu organique, 8 cations Na⁺ du POM ont été échangés par le cation P₂N⁺ (bis(triphenylphosphine)imminium) pour former le sel P₂N-SiW₉Ni₁₄Ale₇.

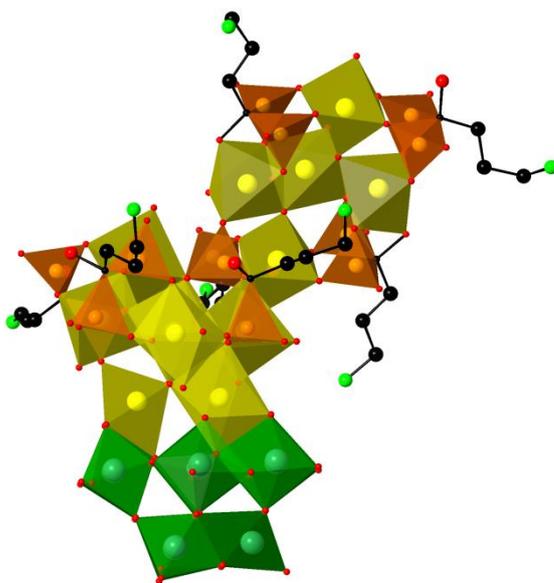


Figure 3.10 : Structure cristalline du SiW₉Ni₁₄Ale₇. Sphères noires : C, sphères rouges : O, sphères vertes : N, tétraèdre gris : SiO₄, tétraèdres oranges : PO₄, octaèdres jaunes : NiO₆, octaèdres verts : WO₆.

B. Etudes catalytiques

L'activité catalytique du P₂N-SiW₉Ni₁₄Ale₇ a été étudiée pour la réduction du proton en utilisant un photo-sensibilisateur à l'iridium, le BNAH comme donneur d'électrons et le TEOA comme donneur de protons dans l'acétonitrile avec une agitation constante.

Comme le montre la Figure 3.11, lorsque le POM est éclairé dans le visible dans ces conditions, la production de dihydrogène commence immédiatement et augmente de façon linéaire avec le temps. Bien que la production en valeur absolue d' H_2 augmente avec la concentration en $P_2N-SiW_9Ni_{14}Al_7$, le meilleur TON (256 après 3 h) est atteint pour une concentration intermédiaire de $20 \mu M$ avec un TOF de $27.10^{-3}s^{-1}$ au bout d'une heure.

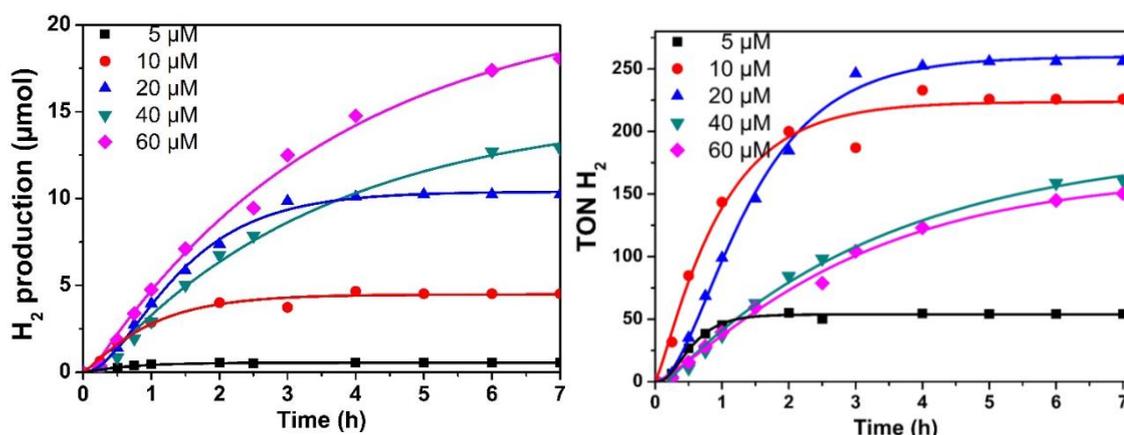


Figure 3.11: Production de dihydrogène en valeur absolue (gauche) et en TON (droite) sous illumination en lumière visible ($420 < \lambda < 800 \text{ nm}$) à différentes concentrations en $P_2N-SiW_9Ni_{14}Al_7$, en présence de TEOA 0,25 M, BNAH 0,1M dans 2 mL d'acétonitrile.

Plusieurs contrôles ont été réalisés pour vérifier la nécessité de tous les composants de notre système. Ainsi, l'hydrogène n'est pas détecté en l'absence de catalyseur, sans irradiation ou en l'absence de BNAH. De plus, dans ces conditions, le $P_2N-SiW_9Ni_{14}Al_7$ est plus performant que le $P_2W_{18}Ni_4$ (Figure 3.12).

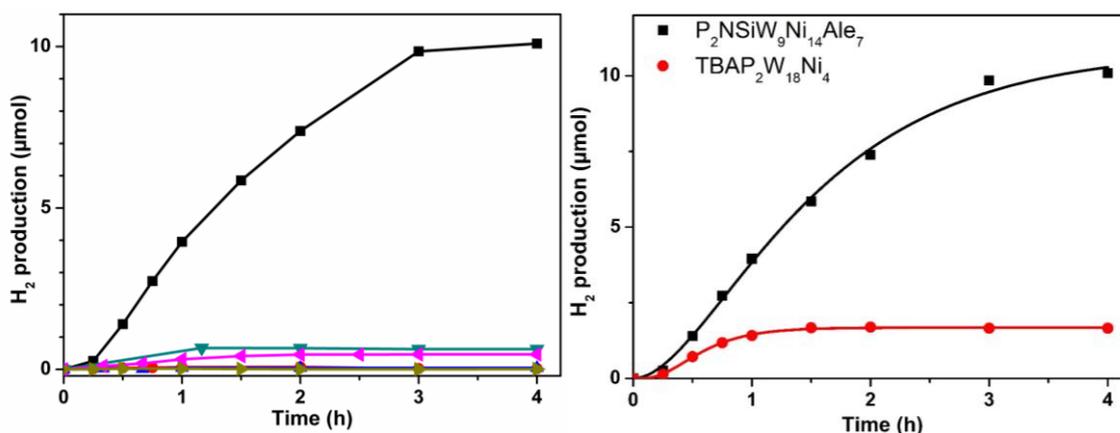


Figure 3.12 : Expériences de contrôle de la production de dihydrogène, dans les conditions habituelles (noir), à gauche, en l'absence de P₂N-SiW₉Ni₁₄Al₇ (bleu), de [Ir] (rouge), en supprimant le BNAH (vert), en remplaçant le BNAH par 8% v/v d'eau (rose) ou en remplaçant P₂N-SiW₉Ni₁₄Al₇ 20 µM par 180 µM de Ni(NO₃)₂ (doré). Les courbes dorée, bleue et rouge se superposent sur l'axe des abscisses. A droite, en rouge, le P₂N-SiW₉Ni₁₄Al₇ est remplacé par la même concentration de P₂W₁₈Ni₄ sous forme de sel de TBA.

Pour comprendre l'apparition du plateau au bout de 3 h, une expérience similaire à l'ajout de persulfate réalisée pour le P₂W₁₈Co₄@MOF-545 a été réalisée ici avec [Ir]. La Figure 3.13 montre qu'en restaurant la quantité initiale de [Ir] en solution, la production de dihydrogène redémarre avec un TON et un TOF semblables à ceux du début de la réaction. Le plateau peut donc être attribué à la dégradation du photo-sensibilisateur, plutôt qu'à une dégradation du catalyseur.

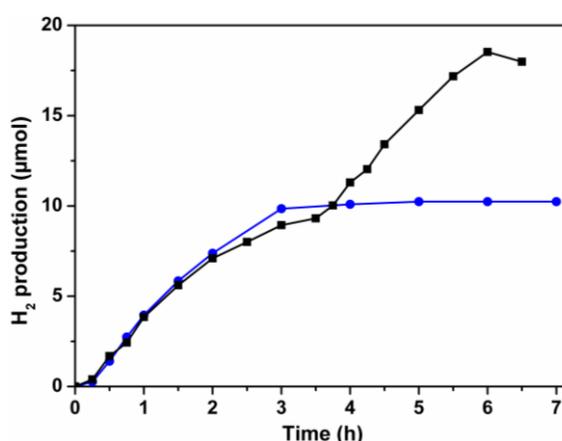


Figure 3.13 : Comparaison de la production de dihydrogène dans les conditions décrites à la Figure 3.11 (bleu) et en réinjectant à 3 h 30 min une solution préalablement dégazée de 400 nmol de [Ir].

Par ailleurs, les spectres infrarouge de $P_2N-SiW_9Ni_{14}Al_7$ avant catalyse et après catalyse et reprécipitation (avec le cation $[Ru(bpy)_3]^{2+}$) (Figure 3.14) sont très proches, confirmant que le POM est stable dans les conditions de catalyse.

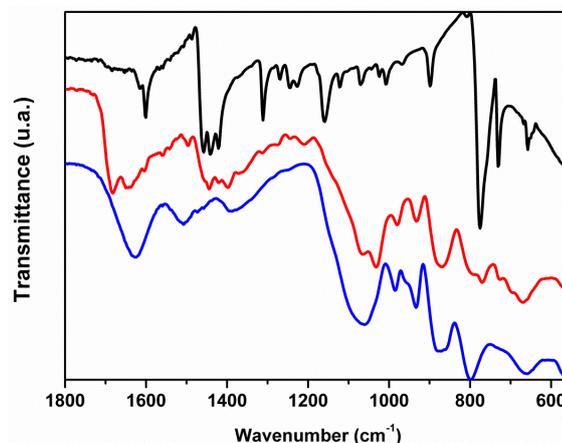


Figure 3.14 : Spectres IR de $Ru(bpy)_3Cl_2$ (noir), du $SiW_9Ni_{14}Al_7$ avant catalyse (bleu) et précipité à l'issue d'une irradiation de 2 h en conditions catalytiques avec un excès de $Ru(bpy)_3Cl_2$ (rouge).

Enfin, comme le montre la Figure 3.12, remplacer le POM par 14 équivalents d'un sel de Ni^{2+} ne permet pas d'obtenir l'activité catalytique recherchée. De plus, l'ajout de 150 mg de mercure dans le système ne modifie pas l'activité catalytique et la mesure par DLS (Dynamic Light Scattering) de la solution après catalyse ne montre pas la formation de nanoparticules de plus de 5 nm. Ainsi l'activité catalytique n'est pas due à du nickel libre en solution sous forme ionique, métallique ou oxyde.

L'absence d'activité catalytique en utilisant 14 équivalents de nickel à la place du POM indique l'importance de la structuration des 14 nickel du POM ainsi qu'une influence du Keggin lacunaire SiW_9 . Christopher Hendon (University of Oregon) a ainsi réalisé des calculs quantiques pour modéliser la forme des orbitales frontières du POM. Il a ainsi pu montrer que les orbitales inoccupées basses en énergie sont composées d'une hybridation d'orbitales atomiques centrées sur les métaux. En particulier, plusieurs d'entre elles sont composées d'un mélange d'orbitales d issues du tungstène et du nickel (voir la Figure 16). Cette observation confirme la synergie entre les atomes de tungstène et ceux des métaux de transition (dans notre cas le nickel) pour la catalyse de réduction des protons, en accord avec la littérature.^{41,42}

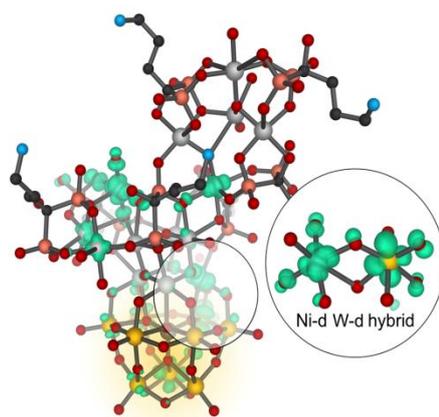


Figure 3.15 : Exemple d'orbitale frontière de la LUMO BV de $\text{SiW}_9\text{Ni}_{14}\text{Al}_7$ composée d'un mélange d'orbitales atomiques d issues du tungstène et du nickel. La densité électronique, en bleu, est tracée pour $0,01 \text{ e}^-/\text{Å}^3$. Sphères jaunes : W, sphères gris clair : Ni, sphères gris foncé : Si, sphères noires : C, sphères rouges : O, sphères bleues : N et sphères oranges : P.

C. Etude Photo-physiques

Afin d'étudier le mécanisme de la réaction de catalyse, Minh-Huong Ha-Thi, Thu-Trang Tran et Thomas Pino de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay ont étudié les propriétés photophysiques du photosensibilisateur en présence de $\text{P}_2\text{N-SiW}_9\text{Ni}_{14}\text{Al}_7$, TEOA et BNAH dans l'acétonitrile.

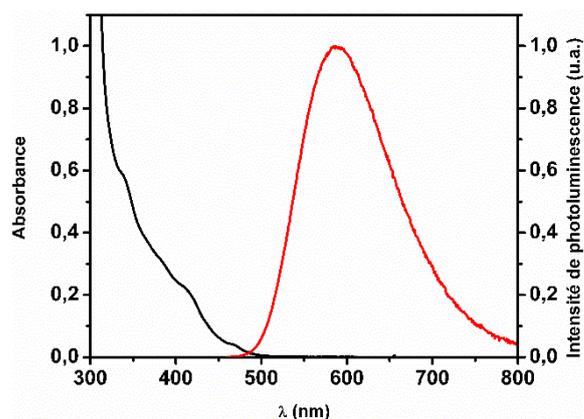


Figure 3.16 : Spectre d'absorbance UV-Vis de [Ir] (noir, gauche) et de photoluminescence après excitation à 435 nm (rouge, droite).

Excité par un laser à 430 nm, [Ir] est fluorescent et son spectre d'émission montre un maximum d'intensité à 585 nm (Figure 3.16). Il est donc possible de suivre la durée de vie de l'état excité [Ir]* en mesurant l'intensité de fluorescence à 585 nm au cours du temps. Ainsi, aux concentrations utilisées pour la réaction de photo-catalyse, la durée de vie de l'état excité [Ir]* seul dans l'acétonitrile est de 520 ± 20 ns, et cette valeur n'est presque pas modifiée par l'ajout en solution de $P_2N-SiW_9Ni_{14}Al_7$ ou de TEOA. En revanche, celle-ci chute drastiquement en présence de BNAH dans la solution, comme le montre la Figure 3.17. Ces données confirment qu'en conditions photocatalytiques, le quenching de [Ir]* se fait de façon majoritaire par le BNAH.

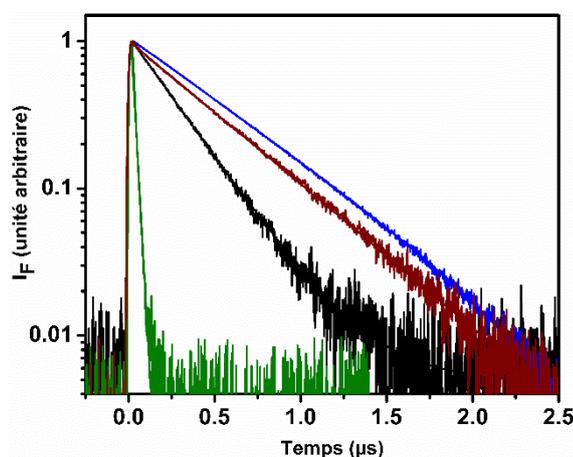


Figure 3.17 : Fluorescence résolue en temps après excitation à 430 nm d'une solution de [Ir] seul dans l'acétonitrile (bleu), additionnée de POM (rouge), de TEOA (noir) ou de BNAH (vert) aux concentrations utilisées en conditions catalytiques.

De plus le quenching de l'état excité peut aussi être suivi en spectroscopie d'absorption transitoire. En effet, après excitation, le spectre d'absorption d'une solution de [Ir] présente un maximum à 500 nm, attribuable à [Ir]*. Les résultats montrent également que le TEOA ou le $P_2N-SiW_9Ni_{14}Al_7$ ont peu d'effet sur le quenching de [Ir]* contrairement au BNAH. De plus, la réaction de quenching de [Ir]* par le BNAH fait apparaître une nouvelle bande d'absorption centrée sur 535 nm en spectroscopie transitoire (Figure 3.19). Cette bande peut être attribuée au photosensibilisateur réduit [Ir]^{•-}.³⁷ Ces résultats permettent d'affirmer que la réaction se fait selon un mécanisme de quenching réducteur tel que proposé en Figure 3.18.

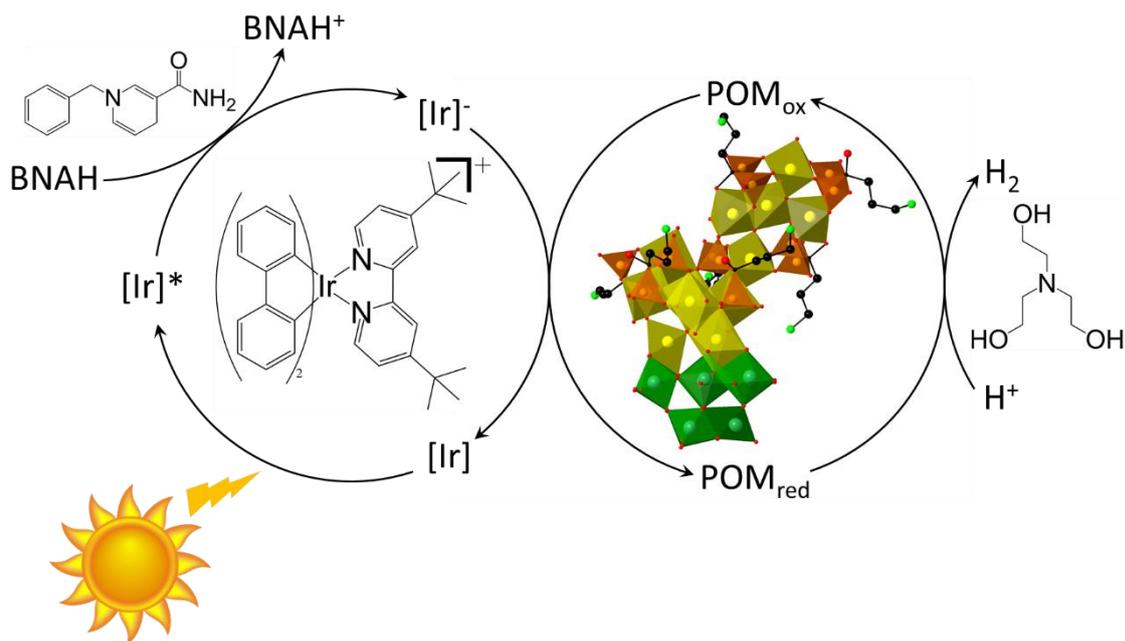


Figure 3.18 : Cycle photo-catalytique de production de dihydrogène par le $P_2N-SiW_9Ni_{14}Al_7$ avec $[Ir]$ comme photosensibilisateur, BNAH comme donneur d'électrons et TEOA comme donneur de protons.

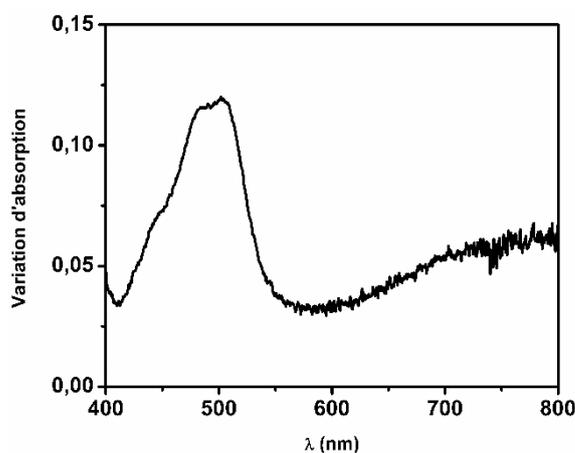


Figure 3.19 : Spectre d'absorption transitoire de $[Ir]$ 20 ns après excitation à 435nm.

On s'attendrait donc en conditions catalytiques à ce que le POM soit réduit à son tour par les espèces $[Ir]^-$ formées par réaction entre le BNAH et $[Ir]^*$. Néanmoins, le POM réduit n'a pas pu être observé en spectroscopie transitoire. Ceci peut s'expliquer soit par la faible concentration du catalyseur dans le milieu de réaction, soit par la rapidité de la réaction entre le POM réduit et les protons pour produire du dihydrogène, qui limiterait donc la concentration de POM réduit en solution.

IV -P₂W₁₈Ni₄@MOF-545 comme électrocatalyseur hétérogène pour l'HER

Le POM P₂W₁₈Ni₄ a été décrit dans la littérature comme catalyseur pour la réduction des protons, en conditions photochimiques en présence d'un photosensibilisateur à base d'iridium.³⁸⁻⁴⁰ Le matériau P₂W₁₈Ni₄@MOF-545 a été étudié en photocatalyse dans les mêmes conditions mais la production d'hydrogène n'a pas été détectée. Par contre, lorsqu'il est immobilisé sur une électrode, il est capable de produire du dihydrogène par électro-catalyse. La méthode utilisée a été celle des encres électroniques : le P₂W₁₈Ni₄@MOF-545 est écrasé dans de la poudre de carbone (Carbon Vulcan®) qui a pour but d'entourer le MOF, peu conducteur, dans une matrice conductrice. La poudre obtenue est ensuite mise en suspension dans l'eau puis déposée à la surface d'une électrode de carbone vitreux et laissée à sécher. Enfin, une goutte de Nafion est déposée à la surface de l'électrode obtenue, ce qui permet de coller l'encre à la surface de l'électrode tout en permettant des échanges de protons avec la solution. (Figure 3.2).

Dans ces conditions et en utilisant un système à trois électrodes classiques, il est possible d'obtenir en cyclovoltamétrie (CV) la signature du P₂W₁₈Ni₄ (Figure 3.20).³⁹ Deux vagues réversibles sont visibles à -0,55 V et -0,7 V (par rapport à Ag/AgCl sat) que l'on attribue à la réduction des centres tungstène, suivies d'une vague irréversible à -0,9 V.

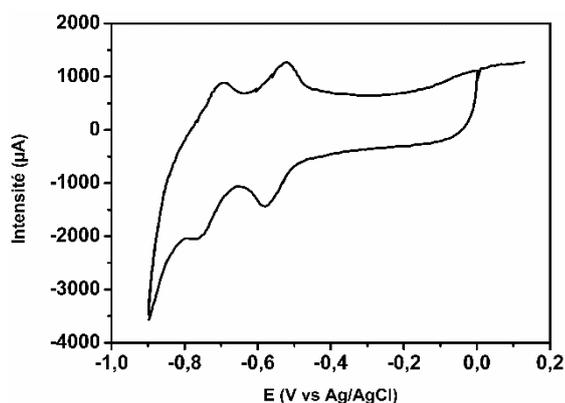


Figure 3.20 : CV d'un dépôt de 2 mg de carbone Vulcan mélangé à 1 mg de P₂W₁₈Ni₄@MOF-545 sur une électrode de carbone vitreux de 10 mm de diamètre dans l'eau à pH = 1,2 (H₂SO₄) et une vitesse de scan de 100 mV s⁻¹.

Enfin, un test d'électro-catalyse a été réalisé. Une électrode fraîche est soumise à une électrolyse en appliquant un potentiel constant de $-0,9$ V par rapport à Ag/AgCl pendant une heure conduisant à la formation de bulles sur l'électrode (Figure 3.21). Malheureusement, les CVs réalisés après l'électrolyse montrent une dégradation du POM : les vagues caractéristiques du $P_2W_{18}Ni_4$ disparaissent. Il semblerait donc que le $P_2W_{18}Ni_4$ soit un pré-catalyseur dans cette réaction et donc que le POM se transforme en un autre composé durant la catalyse.

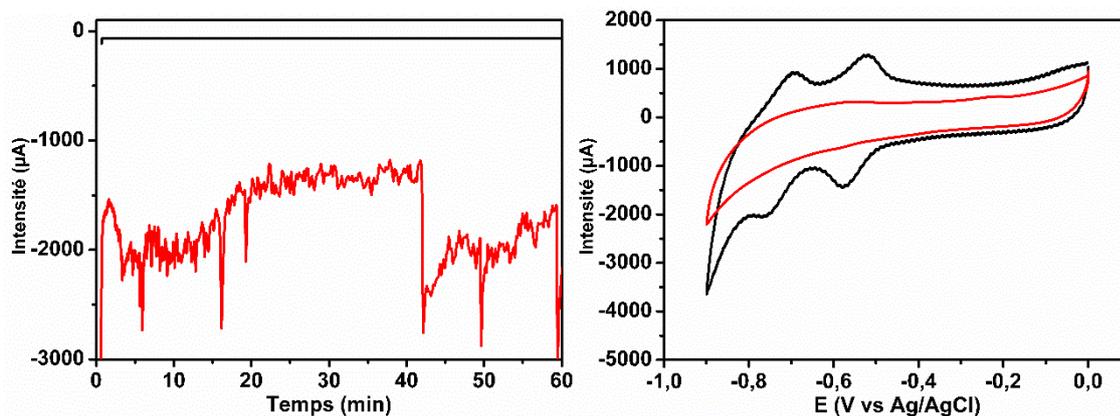


Figure 3.21 : Gauche : Electrolyse réalisée à un potentiel de $-0,9$ V vs Ag/AgCl sur une électrode de carbone vitreux 10 mm (noir) et sur la même électrode après dépôt du $P_2W_{18}Ni_4@MOF-545$ dans le carbone Vulcan (rouge). Droite : Cyclovoltamogrammes du $P_2W_{18}Ni_4@MOF-545$ avant électrolyse (noir) et après électrolyse (rouge) réalisés à 100 mV s⁻¹. Dans les deux cas l'électrolyte est de l'eau à pH = 1,2, ajusté avec H₂SO₄.

IV – Conclusions

Trois systèmes catalytiques différents ont ici été présentés :

- le $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ est un matériau multi-fonctionnel sans métaux nobles capables de catalyser la photo-oxydation de l'eau par le persulfate. Il apporte de plus une stabilisation du catalyseur.
- le $P_2N-SiW_9Ni_{14}Al_7$ couplé à [Ir] pour des réactions photo-catalytiques est un photo-catalyseur de la réduction du proton en dihydrogène.
- Enfin le $P_2W_{18}Ni_4@MOF-545$ pour l'électro-catalyse de réduction des protons. Il semble malheureusement que le matériau initial ne soit qu'un pré-catalyseur.

Il ressort de cette étude que la stabilité des POMs durant la réaction catalytique est un enjeu critique. Il convient donc de réutiliser tout l'attirail de techniques

développées pour caractériser les POMs à l'intérieur des MOFs, ainsi que les POMs dissous en solution. Il y a tout de même une difficulté supplémentaire concernant la quantité de matériau utilisé pour la catalyse, qui est très faible, ce qui complique les analyses post-catalyses. Il est donc fréquemment nécessaire d'augmenter les quantités de catalyseur pendant la réaction ou de multiplier les essais pour accumuler une quantité suffisante du matériau en fin de réaction.

L'exemple du $P_2W_{18}Ni_4@MOF-545$ montre qu'il est possible d'exploiter le POM@MOF en électrochimie. Il pourrait donc être intéressant d'adapter la méthode de dépôt au $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$. Seulement le dépôt par encre électronique limite l'usage des POM@MOFs en électrochimie. En effet, le carbone Vulcan, qui est noir, empêche l'usage de la lumière sur l'électrode. Or il pourrait être intéressant de continuer à exploiter le caractère photo-sensible du MOF dans des mesures de photo-électro-chimie. Nous verrons donc dans le chapitre suivant d'autres façons de préparer le POM@MOF sur la surface d'une électrode transparente pour permettre un travail en présence de lumière.

Annexes

Mesure de l'activité photo-catalytique de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$:

2.5 mg de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ sont mis en suspension dans 10 mL d'une solution tampon de 80 mM de $B(OH)_3$ à pH = 8 (ajusté avec NaOH 1M) contenant 5mM de $Na_2S_2O_8$. Cette suspension est placée dans un bas à ultra-son dans le noir pendant 5 min. Ensuite 2 mL de cette suspension sont placés dans une cellule en quartz de 4,2 mL de volume et scellée par un septum en teflon. Le contenu de la cellule est dégazé à l'azote pendant 15 min et placé dans un thermostat à 20°C. La suspension est alors illuminée et irradiée par une lampe au Xénon 280 W équipé d'un filtre à eau pour couper les infrarouge et d'un filtre à 420 nm pour stopper les ultra-violets. La mesure du dioxygène produit se fait par injection de 50 μ L de gaz issu de la cellule dans une chromatographie en phase gaz (Shimadzu-2014) équipée d'un détecteur de conductivité thermique et d'une colonne Quadrex. La quantification du dioxygène s'est faite par comparaison avec une courbe de calibration. Pour les expériences de recyclage, la suspension est récupérée après 5h d'illumination par centrifugation, rincée à l'eau puis remise en suspension dans 2 mL d'une solution fraîche de $Na_2S_2O_8$ dans le tampon borate.

Mesure de l'activité photo-catalytique de $P_2N-SiW_9Ni_{14}Al_7$:

Les mesures ont été réalisées dans 2 mL d'une solution de 200 μ M d'[Ir], 0,1 M de BNAH, 0,25 M de TEOA dans l'acétonitrile. Cette solution et le catalyseur sont ensuite scellés dans une cellule de quartz, dégazés pendant 15 min à l'azote et irradiée dans les mêmes conditions que pour le $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$.

Mesure photo-physique réalisée sur $P_2N-SiW_9Ni_{14}Al_7$:

Les mesures du spectre UV-Vis ont été réalisées sur un spectromètre Shimadzu UV-1700 et les spectres d'émission sur un spectromètre Jobin-Yvon SPEX Fluoromax-4. Les spectres d'absorption transitoires ont été réalisées à partir de l'excitation par un laser pulsé Nd:YAG à 430 nm et une énergie de 5mJ/pulse. Après excitation le spectre

d'absorption est obtenu par un faisceau sonde émis par un laser blanc LEUKOS et analysé par un spectromètre SPEX 270M. Les mesures de fluorescence en temps résolu ont été réalisées sur le même montage.

Expérience d'électrochimie à partir du $P_2W_{18}Ni_4@MOF-545$:

Les mesures électro-chimiques ont été faites avec un potentiostat SP 300 (Bio-Logic Science Instrument SAS). Toutes les mesures ont été faites à température ambiante dans une solution d'acide chlorhydrique à pH = 1,2 faite à partir d'eau ultra-pure produite par le système Millipore (18.2 M Ω à 25°C). Les solutions étaient dégazées à l'azote pendant 15 min avant chaque expérience. L'électrode de travail utilisée était une électrode de carbone vitreux de 1 cm de diamètre modifiée : sur sa surface est déposée 200 μ L d'une suspension de 2 mg de carbone vulcan et 1 mg de $P_2W_{18}Ni_4@MOF-545$. Ce dépôt est laissé séché puis recouvert de 100 μ L d'une solution de Nafion à 5% dans l'éthanol, puis laissé à sécher à nouveau. La contre électrode utilisée était un fil de platine, et l'électrode de référence une électrode Ag/AgCl/KCl saturée séparée de la solution par un pont salin. Pour les mesures de CPE, les compartiments anodiques et cathodiques sont séparés par du verre fritté de faible porosité.

- (1) Wang, S. S.; Yang, G. Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (11), 4893–4962. <https://doi.org/10.1021/cr500390v>.
- (2) Lv, H.; Geletii, Y. V.; Zhao, C.; Vickers, J. W.; Zhu, G.; Hill, C. L. Chem Soc Rev Polyoxometalate Water Oxidation Catalysts and the Production of Green Fuel W. **2012**, 7572–7589. <https://doi.org/10.1039/c2cs35292c>.
- (3) Sadakane, M.; Steckhan, E. Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 219–238. <https://doi.org/10.1021/cr960403a>.
- (4) Dong, S.; Xi, X.; Tian, M. Study of the Electrocatalytic Reduction of Nitrite with Silicotungstic Heteropolyanion. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *385* (2), 227–233. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03770-4](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03770-4).
- (5) Keita, B.; Nadjo, L. New Aspects of the Electrochemistry of Heteropolyacids. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **2002**, *227* (1–2), 77–98. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)80067-0](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)80067-0).
- (6) Howells, A. R.; Sankarraj, A.; Shannon, C. A Diruthenium-Substituted Polyoxometalate as an Electrocatalyst for Oxygen Generation. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (39), 12258–12259. <https://doi.org/10.1021/ja0495821>.
- (7) Lin, C. G.; Hu, J.; Song, Y. F. Polyoxometalate-Functionalized Nanocarbon Materials for Energy Conversion, Energy Storage, and Sensor Systems. *Adv. Inorg. Chem.* **2017**, *69*, 776–789. <https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2016.12.004>.
- (8) Ensafi, A. A.; Heydari-Soureshjani, E.; Jafari-Asl, M.; Rezaei, B. Polyoxometalate-Decorated Graphene Nanosheets and Carbon Nanotubes, Powerful Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Carbon N. Y.* **2016**, *99*, 398–406. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.12.045>.
- (9) Toma, F. M.; Sartorel, A.; Iurlo, M.; Carraro, M.; Parisse, P.; MacCato, C.; Rapino, S.; Gonzalez, B. R.; Amenitsch, H.; Da Ros, T.; et al. Efficient Water Oxidation at Carbon Nanotube-Polyoxometalate Electrocatalytic Interfaces. *Nat. Chem.* **2010**, *2* (10), 826–831. <https://doi.org/10.1038/nchem.761>.
- (10) Kortz, U.; Holzle, L. R. B.; Brown, S.; Nadjo, L. Efficient Hydrogen-Evolving Cathodes Based on Proton and Electron Reservoir Behaviors of the Phosphotungstate. *Langmuir* **2007**, *23* (19), 9531–9534. <https://doi.org/10.1021/la7016853>.
- (11) Soriano-López, J.; Goberna-Ferrón, S.; Vígara, L.; Carbó, J. J.; Poblet, J. M.; Galán-Mascarós, J. R. Cobalt Polyoxometalates as Heterogeneous Water Oxidation Catalysts. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (9), 4753–4755. <https://doi.org/10.1021/ic4001945>.
- (12) Shah, W. A.; Waseem, A.; Nadeem, M. A.; Kögerler, P. Leaching-Free Encapsulation of Cobalt-Polyoxotungstates in MIL-100 (Fe) for Highly Reproducible Photocatalytic Water Oxidation. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *567* (July), 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.08.002>.
- (13) Salomon, W.; Paille, G.; Gomez-Mingot, M.; Mialane, P.; Marrot, J.; Roch-Marchal, C.; Nocton, G.; Mellot-Draznieks, C.; Fontecave, M.; Dolbecq, A. Effect of Cations on the Structure and Electrocatalytic Response of Polyoxometalate-Based Coordination Polymers. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *acs.cgd.6b01600*. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01600>.
- (14) Dong, B.-X.; Chen, L.; Zhang, S.-Y.; Wu, Y.-C.; Tian, H.; Ge, J.; Song, L.; Teng, Y.-L.; Liu, W.-L. A New 2D Network Constructed from the Extension of Transition-Metal-Grafted ϵ -Keggin Polyoxoanion by a Bridging Organic Carboxylate. *J. Clust. Sci.* **2015**. <https://doi.org/10.1007/s10876-015-0858-x>.
- (15) Nohra, B.; El Moll, H.; Rodriguez Albelo, L. M.; Mialane, P.; Marrot, J.; Mellot-Draznieks, C.; O’Keeffe, M.; Ngo Biboum, R.; Lemaire, J.; Keita, B.; et al. Polyoxometalate-Based Metal Organic Frameworks (POMOFs): Structural Trends, Energetics, and High Electrocatalytic Efficiency for Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13363–13374. <https://doi.org/10.1021/ja201165c>.
- (16) Chen, W. C.; Qin, C.; Wang, X. L.; Li, Y. G.; Zang, H. Y.; Jiao, Y. Q.; Huang, P.; Shao, K. Z.; Su, Z. M.; Wang, E. B. Assembly of Fe-Substituted Dawson-Type Nanoscale Selenotungstate Clusters with Photocatalytic H₂ Evolution Activity. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (87), 13265–13267. <https://doi.org/10.1039/c4cc06447j>.
- (17) Li, S.; Liu, S.; Liu, S.; Liu, Y.; Tang, Q.; Shi, Z.; Ouyang, S.; Ye, J. {Ta₁₂}/{Ta₁₆} Cluster-Containing Polytantalotungstates with Remarkable Photocatalytic H₂ Evolution Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (48), 19716–19721. <https://doi.org/10.1021/ja307484a>.
- (18) Zhang, Z.; Lin, Q.; Zheng, S. T.; Bu, X.; Feng, P. A Novel Sandwich-Type Polyoxometalate Compound with Visible-Light Photocatalytic H₂ Evolution Activity. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (13), 3918–3920. <https://doi.org/10.1039/c0cc04697c>.
- (19) Vonallmen, K.; Moré, R.; Müller, R.; Soriano-López, J.; Linden, A.; Patzke, G. R. Nickel-Containing Keggin-Type Polyoxometalates as Hydrogen Evolution Catalysts: Photochemical Structure-Activity

- Relationships. *Chempluschem* **2015**, *80* (9), 1389–1398. <https://doi.org/10.1002/cplu.201500074>.
- (20) Arab Fashapoyeh, M.; Mirzaei, M.; Eshtiagh-Hosseini, H.; Rajagopal, A.; Lechner, M.; Liu, R.; Streb, C. Photochemical and Electrochemical Hydrogen Evolution Reactivity of Lanthanide-Functionalized Polyoxotungstates. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (74), 10427–10430. <https://doi.org/10.1039/c8cc06334f>.
- (21) Lv, H.; Chi, Y.; van Leusen, J.; Koegerler, P.; Chen, Z.; Bacsa, J.; Geletii, Y. V.; Guo, W.; Lian, T.; Hill, C. L. ChemInform Abstract: $[\{Ni_4(OH)_3AsO_4\}_4(B-\alpha-PW_9O_{34})_4]^{28-}$: A New Polyoxometalate Structural Family with Catalytic Hydrogen Evolution Activity. *ChemInform* **2016**, *47* (10), 17363–17370. <https://doi.org/10.1002/chin.201610017>.
- (22) Lv, H.; Guo, W.; Wu, K.; Chen, Z.; Bacsa, J.; Musaev, D. G.; Geletii, Y. V.; Lauinger, S. M.; Lian, T.; Hill, C. L. A Noble-Metal-Free, Tetra-Nickel Polyoxotungstate Catalyst for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (40), 14015–14018. <https://doi.org/10.1021/ja5084078>.
- (23) Lv, H.; Gao, Y.; Guo, W.; Lauinger, S. M.; Chi, Y.; Bacsa, J.; Sullivan, K. P.; Wieliczko, M.; Musaev, D. G.; Hill, C. L. Cu-Based Polyoxometalate Catalyst for Efficient Catalytic Hydrogen Evolution. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (13), 6750–6758. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01032>.
- (24) Zhang, G. H.; Yang, W. Bin; Wu, W. M.; Wu, X. Y.; Zhang, L.; Kuang, X. F.; Wang, S. S.; Lu, C. Z. A Sandwich-Type Polyoxometalate for Efficient Noble-Metal-Free Hydrogen Evolution upon Visible Light Irradiation. *J. Catal.* **2019**, *369*, 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.08.023>.
- (25) Schönweiz, S.; Rommel, S. A.; Kübel, J.; Micheel, M.; Dietzek, B.; Rau, S.; Streb, C. Covalent Photosensitizer–Polyoxometalate–Catalyst Dyads for Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22* (34), 12002–12005. <https://doi.org/10.1002/chem.201602850>.
- (26) Matt, B.; Fize, J.; Moussa, J.; Amouri, H.; Pereira, A.; Artero, V.; Izzet, G.; Proust, A. Charge Photo-Accumulation and Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light at an Iridium(III)-Photosensitized Polyoxotungstate. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (6), 1504–1508. <https://doi.org/10.1039/c3ee40352a>.
- (27) Zhang, Z. M.; Zhang, T.; Wang, C.; Lin, Z.; Long, L. S.; Lin, W. Photosensitizing Metal-Organic Framework Enabling Visible-Light-Driven Proton Reduction by a Wells-Dawson-Type Polyoxometalate. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (9), 3197–3200. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00075>.
- (28) Zhang, G.-Y.; Zhuang, Y.-H.; Shan, D.; Su, G.-F.; Cosnier, S.; Zhang, X. A Zirconium Based Porphyrinic Metal-Organic Framework (PCN-222): Enhanced Photoelectrochemical Response and Its Application for Label-Free Phosphoprotein Detection. *Anal. Chem.* **2016**, *acs.analchem.6b03484*. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b03484>.
- (29) Xu, H. Q.; Hu, J.; Wang, D.; Li, Z.; Zhang, Q.; Luo, Y.; Yu, S. H.; Jiang, H. L. Visible-Light Photoreduction of CO₂ in a Metal-Organic Framework: Boosting Electron-Hole Separation via Electron Trap States. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (42), 13440–13443. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08773>.
- (30) Schaming, D.; Costa-Coquelard, C.; Sorgues, S.; Ruhlmann, L.; Lampre, I. Photocatalytic Reduction of Ag₂SO₄ by Electrostatic Complexes Formed by Tetracationic Zinc Porphyrins and Tetracobalt Dawson-Derived Sandwich Polyanion. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *373* (1–2), 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.11.010>.
- (31) Natali, M.; Deponti, E.; Vilona, D.; Sartorel, A.; Bonchio, M.; Scandola, F. A Bioinspired System for Light-Driven Water Oxidation with a Porphyrin Sensitizer and a Tetrametallic Molecular Catalyst. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015* (21), 3467–3477. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500063>.
- (32) Panagiotopoulos, A.; Douvas, A. M.; Argitis, P.; Coutsolelos, A. G. Porphyrin-Sensitized Evolution of Hydrogen Using Dawson and Keplerate Polyoxometalate Photocatalysts. *ChemSusChem* **2016**, *9* (22), 3213–3219. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600995>.
- (33) Vickers, J. W.; Lv, H.; Sumliner, J. M.; Zhu, G.; Luo, Z.; Musaev, D. G.; Geletii, Y. V.; Hill, C. L. Differentiating Homogeneous and Heterogeneous Water Oxidation Catalysis: Confirmation That $[Co_4(H_2O)_2(\alpha-PW_9O_{34})_2]^{10-}$ Is a Molecular Water Oxidation Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (38), 14110–14118. <https://doi.org/10.1021/ja4024868>.
- (34) Huang, Z.; Luo, Z.; Geletii, Y. V.; Vickers, J. W.; Yin, Q.; Wu, D.; Hou, Y.; Ding, Y.; Song, J.; Musaev, D. G.; et al. Efficient Light-Driven Carbon-Free Cobalt-Based Molecular Catalyst for Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (7), 2068–2071. <https://doi.org/10.1021/ja109681d>.
- (35) Schiwon, R.; Klingan, K.; Dau, H.; Limberg, C. Shining Light on Integrity of a Tetracobalt-Polyoxometalate Water Oxidation Catalyst by X-Ray Spectroscopy before and after Catalysis. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (1), 100–102. <https://doi.org/10.1039/C3CC46629A>.
- (36) Paille, G.; Boulmier, A.; Bensaid, A.; Ha-Thi, M. H.; Tran, T. T.; Pino, T.; Marrot, J.; Rivière, E.; Hendon, C. H.; Oms, O.; et al. An Unprecedented $\{Ni_{14}SiW_9\}$ Hybrid Polyoxometalate with High

- Photocatalytic Hydrogen Evolution Activity. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (29), 4166–4169. <https://doi.org/10.1039/c9cc01269a>.
- (37) Bokarev, S. I.; Hollmann, D.; Pazidis, A.; Neubauer, A.; Radnik, J.; Kühn, O.; Lochbrunner, S.; Junge, H.; Beller, M.; Brückner, A. Spin Density Distribution after Electron Transfer from Triethylamine to an [Ir(Ppy)₂(Bpy)]⁺+photosensitizer during Photocatalytic Water Reduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (10), 4789–4796. <https://doi.org/10.1039/c3cp54922d>.
- (38) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J. G. Increasing the Nuclearity of Magnetic Polyoxometalates. Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Salts of the Heteropoly Complexes [Ni₃(H₂O)₃(PW₁₀O₃₉)H₂O]⁷⁻, [Ni₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻, and [Ni₉(OH)₃(H₂O)₆(HPO₄)₂(PW₉O₃₄)₃]¹⁶⁻. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (1), 55–63. <https://doi.org/10.1021/ic9807902>.
- (39) Kong, X. J.; Lin, Z.; Zhang, Z. M.; Zhang, T.; Lin, W. Hierarchical Integration of Photosensitizing Metal-Organic Frameworks and Nickel-Containing Polyoxometalates for Efficient Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (22), 6411–6416. <https://doi.org/10.1002/anie.201600431>.
- (40) Lv, H.; Guo, W.; Wu, K.; Chen, Z.; Bacsá, J.; Musaev, D. G.; Geletii, Y. V.; Lauinger, S. M.; Lian, T.; Hill, C. L. A Noble-Metal-Free, Tetra-Nickel Polyoxotungstate Catalyst for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (40), 14015–14018. <https://doi.org/10.1021/ja5084078>.
- (41) Lopez, X.; Bo, C.; Poblet, J. M. Electronic Properties of Polyoxometalates: Electron and Proton Affinity of Mixed-Addenda Keggin and Wells-Dawson Anions. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12574.
- (42) Lopez, X.; Carbo, J. J. Bo, C.; Poblet, J. M. Structure, Properties and Reactivity of Polyoxometalates : a Theoretical Perspective. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7537.
- (43) Qiushi, Y.; Tan, J. M.; Besson, C.; Geletti, Y. V.; Musaev, D. G.; Kuznetsov, A. E.; Luo, Z.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. G. A Fast Soluble Carbon-Free Molecular Water Oxidation Catalyst Based on Abundant Metals. *Science* **2010**, *328*, 342.

Chapitre 4 Etude des $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ et MOF-545 métallés déposés en couche mince.

I – Les couches minces de MOF-Zr

Le chapitre 3 a montré que nos systèmes à base de POMs encapsulés dans le MOF-545 pouvaient être utilisés soit comme photo-systèmes sous forme de poudre mise en suspension dans l'eau, mais également comme encre électronique déposée sur électrodes.

Cependant, l'emploi d'encres électroniques pose un problème double. D'une part, à cause de la couleur du carbon Vulcan (noir), on perd les propriétés photo-sensibles du ligand porphyrine contenu dans le MOF. D'autre part, l'usage de Nafion comme résine pour fixer l'encre à la surface de l'électrode implique de travailler uniquement dans l'eau, le Nafion étant soluble dans les solvants organiques. Nos efforts se sont donc portés vers la conception de couches minces obtenues par dépôt des POM@MOFs sur des substrats conducteurs transparents, de type oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) ou à l'indium (ITO). Ce chapitre 4 décrit les résultats obtenus concernant la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés de ces couches minces. Cette mise en forme permet d'étudier les propriétés photocatalytiques et électrochimiques des POM@MOFs et présente l'avantage d'être simple et versatile et de pouvoir comparer entre eux les différents POM@MOFs.

A. Les MOFs à base de ligand porphyrine en couche mince

Plusieurs méthodes ont été développées dans la littérature pour la synthèse de MOFs sur les substrats ITO et FTO.¹⁻³ Nous allons nous concentrer ici sur les synthèses impliquant des MOFs à base de ligand porphyrine.

La méthode la plus directe est d'inclure durant la synthèse hydrothermale classique du MOF une surface recouverte de FTO. Dans certains cas le MOF cristallise à la surface de l'électrode, ce qui permet ainsi d'obtenir simplement une couche mince de MOF. Par exemple le MOF-525 en couche mince sur FTO a pu être obtenu et étudié pour l'électro-réduction des nitrites.⁴ La couche obtenue est même suffisamment stable pour être ensuite modifiée par une réaction de post-métallation, qui permet d'inclure des ions Zn^{2+} ou Co^{2+} dans la porphyrine, et étudiée en réduction du CO_2 .⁵ De même le PCN-223-

Fe a été utilisé pour la réduction du dioxygène⁶ et le PCN-224-Ni pour l'oxydation de l'eau⁷ en condition électro-chimique. Il est également possible d'obtenir par cette méthode de nouvelles structures de MOF en changeant par exemple le nœud métallique Zr par du cobalt, du cuivre ou du zinc,^{8,9} de l'aluminium pour l'étude de la réduction du CO₂¹⁰ ou du plomb pour l'oxydation de l'eau.¹¹

Des méthodes de synthèses couche par couche ont également été développées qui permettent d'orienter la synthèse vers de nouvelles structures cristallines de MOF.¹² Notamment, travailler de façon séquentielle en synthétisant les couches par épitaxie les unes après les autres permet de faire varier les ligands utilisés ou de faire des mélanges de ligands. Ainsi des MOFs mixtes BDS-porphyrine métallées au magnésium¹³ ou au palladium pour former une anode capable de générer du photo-courant (de type cellule de Graetzel) a pu être obtenue.¹⁴

La méthode la plus directe est sans doute la synthèse électrochimique, qui consiste à utiliser une électrode composée du métal voulu dans le MOF (Zn, Cu ou Fe) en condition réductrice dans un électrolyte contenant le ligand. L'électrode produit des ions métalliques concentrés à sa surface, ces ions vont pouvoir réagir avec le ligand et former des cristaux de MOF sur l'électrode¹⁵. Cette voie de synthèse a permis d'obtenir, entre autre, le HKUST-1¹⁶, le MIL-100¹⁷ et le MOF-5¹⁸. De même, l'exploitation d'une électrode permet d'obtenir des surfaces recouvertes de groupement carboxylate, par exemple par réalisation de SAM (self-assembled monolayer) sur surface d'or. Une telle surface permet d'y faire croître des précurseurs de nœuds de réseau et donc de démarrer une synthèse de MOF sur la surface. Ainsi ont été obtenu certains des SURMOFs, des MOFs avec une très grande taille de pore¹⁹.

Une dernière méthode, qui sera celle adoptée dans ce chapitre, est le dépôt de MOF par électrophorèse. Elle consiste à placer le MOF en suspension dans un solvant apolaire en présence d'un champ électrique. Les défauts de surface du MOF étant les ligands carboxylate chargés négativement, les particules de MOFs vont migrer en direction de l'électrode chargée positivement et s'y déposer. Cette méthode a d'abord été développée pour l'UiO-66 et le NU-1000 (un MOF qui a la même structure que le MOF-545 mais avec un ligand pyrène porteur de quatre ligands carboxylate à la place de la porphyrine).²⁰ Elle a ensuite été adaptée au MOF-porphyrine avec le MOF-525-Fe qui

a pu être déposé en couche mince par cette méthode et étudié en électro-réduction du CO_2 .²¹

B. Les MOFs pour la photo-électro-catalyse et l'oxydation de l'eau en dioxygène

Plusieurs exemples existent dans la littérature pour la réalisation de photo-anodes pour l'oxydation de l'eau en dioxygène. Il faut pour cela que le MOF comporte un ligand photo-sensible. Il peut s'agir de ligands aromatiques en présence de lanthane qui forment un MOF qui croît à la surface de l'électrode²². D'autres exemples se servent du BDC fonctionnalisé avec des groupements amine, utilisé pour la synthèse de MIL-101(Fe)²³ à partir d'une électrode de fer ou par synthèse solvothermale en présence de titane pour former le MIL-125²⁴.

Dans ces trois exemples, le ligand joue le rôle de photosensibilisateur, et la catalyse d'oxydation de l'eau se fait soit sur le nœud métallique du réseau, soit sur une espèce incorporée dans la porosité du réseau comme des nanoparticules d'oxyde de titane.

Dans notre cas, l'idée est de réaliser une couche mince de MOF-545 sur l'électrode ITO en utilisant la même méthode d'électrophorèse que celle développée pour le NU-1000 mais en utilisant la porphyrine comme ligand photo-sensible puis en incorporant dans le MOF le POM $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$ comme unité catalytique. Une autre voie de synthèse, par simple dépôt d'une solution d'éthanol contenant le matériau $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$ @MOF-545 en suspension et évaporation, a également été explorée à titre de comparaison.

II - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$ @MOF-545 en couche mince

A. Synthèse par électro-dépôt et drop-casting

A partir des poudres de MOF-545 et de $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$ @MOF-545 synthétisées dans le chapitre 2, des couches minces de ces matériaux ont été réalisées sur des électrodes de

verre recouvertes d'ITO (Oxide d'étain (Tin) dopé à l'Indium). Nous avons préféré les électrodes d'ITO aux électrodes de FTO (Oxyde d'étain dopé au Fluor) car il existe dans le commerce des électrodes d'ITO déposé sur une fine couche de PET. L'avantage est la relative transparence aux rayons X du plastique comparé au verre qui nous permettra des études en spectroscopie de rayons X.

Deux méthodes ont été utilisées : i) le matériau est mis en suspension dans l'éthanol par sonication. La suspension est ensuite déposée directement sur la surface de l'électrode par drop-casting, formant la couche mince $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-DC$, ii) le MOF-545 est déposé par électrophorèse à la surface du support puis le POM y est imprégné pour former la couche mince $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$ (Figure 4.1). Le dépôt par électrophorèse (EP) se fait en plongeant deux électrodes d'ITO face à face dans du toluène qui contient une suspension du MOF-545 et en appliquant un potentiel de cellule de 45 V entre les deux électrodes durant 30 minutes (3 fois, Figure 4.27). De par la nature des surfaces du MOF-545, qui exposent principalement les terminaisons de la porphyrine de type carboxylate chargées négativement, les particules de MOF migrent puis se déposent sur l'anode sous l'application du champ électrique. Les électrodes de MOF-545-EP sont ensuite immergées dans une solution de POM pour former $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$ après rinçage à l'eau.

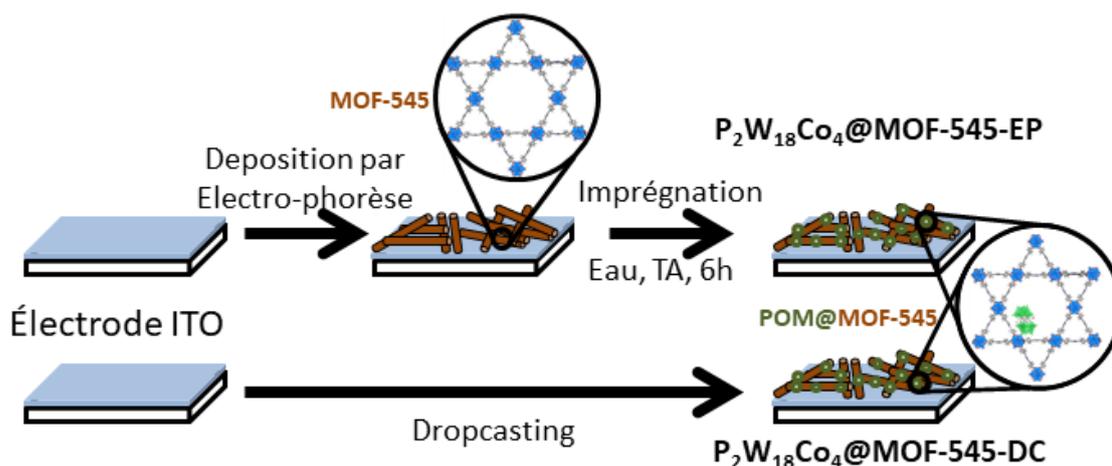


Figure 4.1 : Schéma de synthèse de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-DC$ et $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$

Les images obtenues en MEB des deux types de couches minces (Figure 4.2) montrent que les cristallites de MOF-545 conservent leur allure de bâtonnets d'environ 2 μm de long et 500 nm de large caractéristique de la symétrie d'ordre 6 du MOF-545. De plus, si le $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$ recouvre bien l'intégralité de la surface de

l'électrode de façon plutôt homogène, le dépôt par drop-casting, $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-DC$, conduit plutôt à des agglomérats de particules dispersés sur l'électrode. Une mesure par profilométrie a montré une épaisseur d'environ $20\mu m$ de la couche mince $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$.

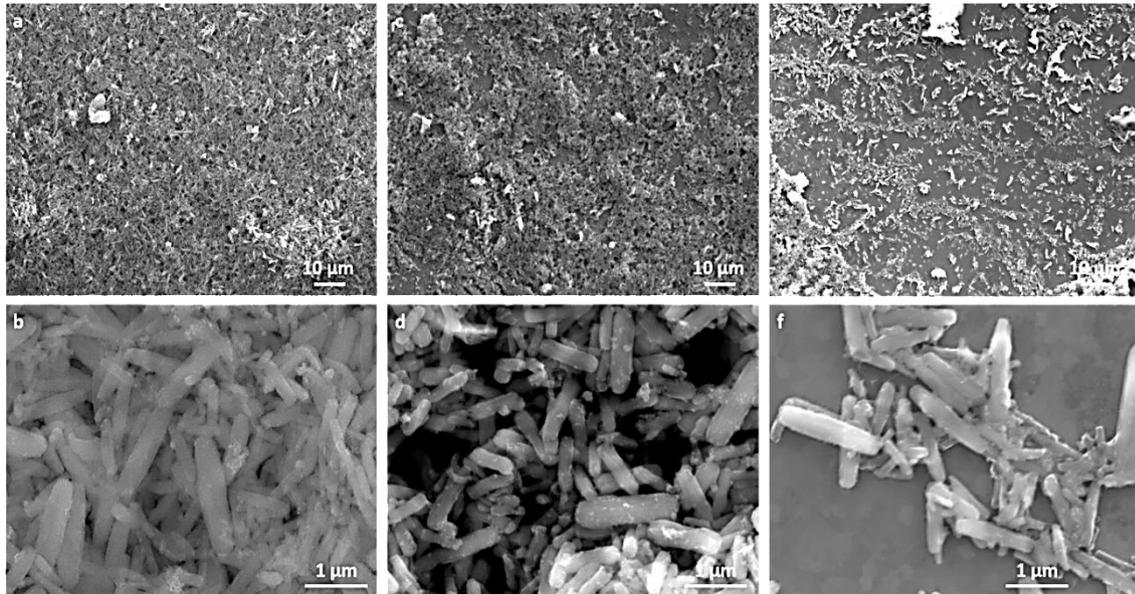


Figure 4.2 : Images de MEB de a,b) MOF-545-EP, c,d) $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$ et e,f) $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-DC$.

La comparaison du diagramme de DRX enregistré sur la poudre de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ avec celui enregistré sur la couche mince $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$ (Figure 4.3) confirme que le matériau ne perd pas sa cristallinité, avec notamment l'absence de pics additionnels. En revanche, à cause de la finesse de la couche, les pics aux grands angles ($2\theta = 4,8$ ou $7,3^\circ$) sont élargis et possèdent des intensités relatives plus faibles, comme cela a été reporté sur d'autres couches minces.^{5,25} Le diagramme de diffraction de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-DC$ n'a pas pu être enregistré en raison de la trop faible quantité de matériau disponible sur l'électrode.

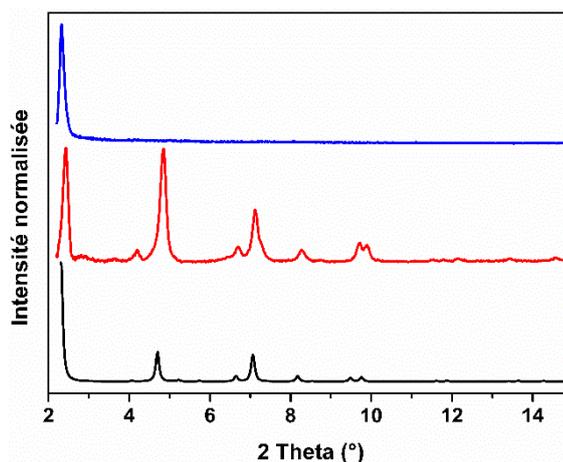


Figure 4.3 : Diagrammes DRX sur poudre du MOF-545 simulé (noir), mesuré sur la poudre de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ (rouge) et sur la couche mince $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$.

La spectroscopie d'absorption de rayons X au seuil de l'énergie de la raie K du cobalt a permis de montrer l'absence de différence significative entre le POM $P_2W_{18}Co_4$, la poudre de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ compactée et les deux couches minces (Figure 4.4). On retrouve d'ailleurs sur la transformée de Fourier du spectre EXAFS les distances caractéristiques du POM telles que décrites dans le chapitre 2. Vu la faible quantité de matériau sur les couches minces et exposée au faisceau X, les spectres des couches minces sont bruités, et la transformée de Fourier de l'EXAFS conduit à des pics plus larges que ceux obtenus pour le $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ sous forme de poudre. Mais la première sphère de coordination à 1,5 Å reste présente et diffère de celles obtenues pour différents oxydes de cobalt (en annexe). Enfin, le spectre XANES indique bien l'absence de changement de degré d'oxydation du cobalt, la pente du saut et la valeur du maximum d'absorption étant les mêmes que celles observées dans le POM isolé.

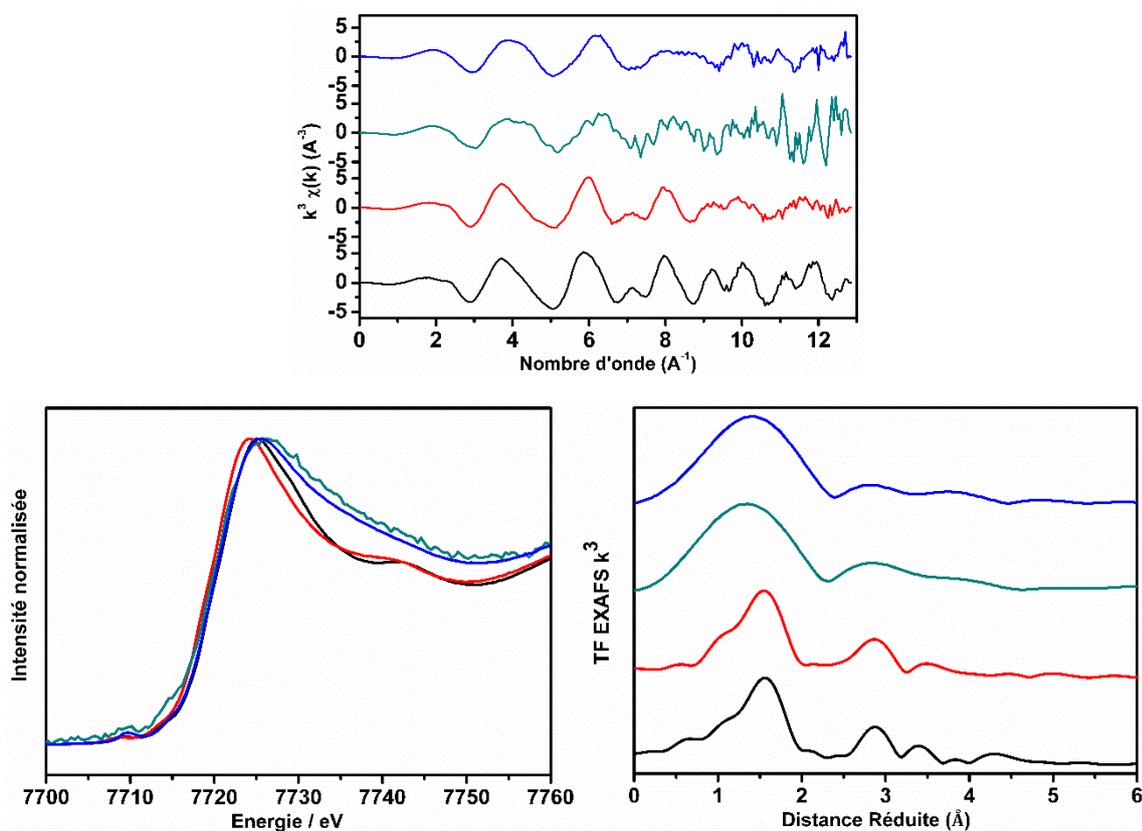


Figure 4.4 : Spectres EXAFS (haut), XANES (gauche) et transformée de Fourier du spectre EXAFS (droite), pour P₂W₁₈Co₄ (noir), la poudre de P₂W₁₈Co₄@MOF-545 (rouge), P₂W₁₈Co₄@MOF-545-DC (vert) et P₂W₁₈Co₄@MOF-545-EP (bleu).

Enfin, la surface ITO de l'électrode étant conductrice, il est possible de réaliser des études électro-chimiques sur les couches minces du POM@MOF. La comparaison des CVs (Figure 4.5) mesurés soit avec une électrode ITO nue dans une solution de P₂W₁₈Co₄, soit directement avec les couches minces P₂W₁₈Co₄@MOF-545-EP et P₂W₁₈Co₄@MOF-545-DC mettent toutes les trois en évidence une vague réversible d'oxydo-réduction, attribuée à la transformation Co^{II}/Co^{III} et caractéristique du POM.²⁶ Dans le cas de P₂W₁₈Co₄@MOF-545-DC, une étude autour de cette vague en faisant varier la vitesse de balayage du potentiel (Figure 4.6) montre que les intensités cathodiques et anodiques sont linéaires avec la vitesse de balayage. Il s'agit donc bien d'un phénomène de surface qui n'implique pas une espèce présente en solution.

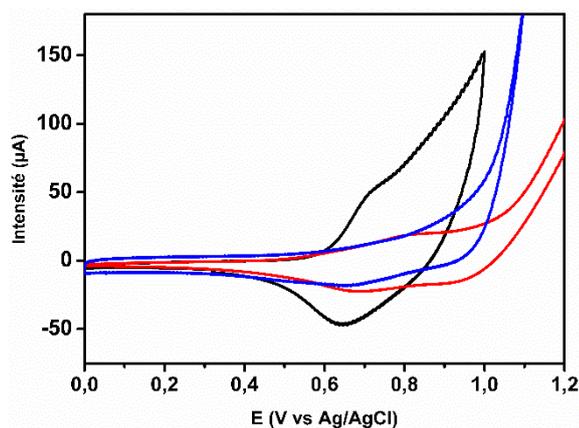


Figure 4.5 : CVs d'une solution 5 mM de $P_2W_{18}Co_4$ (noir), $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-DC$ (rouge) et $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$ (bleu) enregistrés à 20 mV s^{-1} dans l'eau tamponnée par 80 mM de $B(OH)_3$ à $\text{pH} = 8$ (ajusté avec $NaOH$).

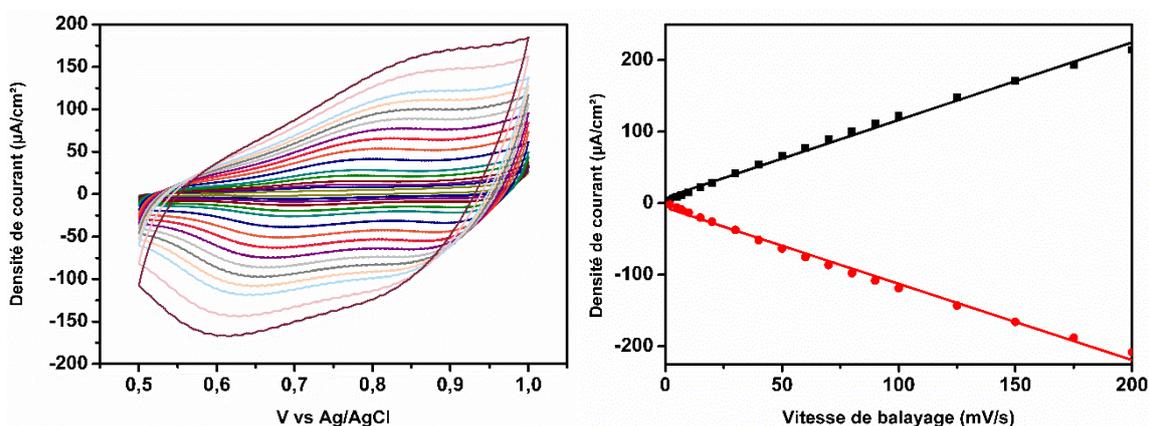


Figure 4.6 : CVs de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-DC$ (gauche) centrée sur la vague réversible à 0,7 V à différentes vitesses de balayage (de 2 à 200 mV s^{-1}) et la densité de courant mesurée au maximum du pic cathodique et anodique en fonction de la vitesse de balayage du potentiel (droite). Les coefficients de corrélation (r^2) sont respectivement de 0,9946 et 0,9936 pour les courants d'oxydation et de réduction.

B. Etudes électro- et photo- catalytiques

Des LSVs (Linear Sweep Voltametry), techniques qui consistent à augmenter lentement le potentiel d'une électrode et à mesurer l'intensité produite pour déterminer ici le potentiel de début d'oxydation de l'eau, ont été mesurées sur les électrodes d'ITO

nues ou supportant le MOF-545 ou le $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ (Figure 4.7). Un phénomène similaire pour les couches minces de type EP et DC est visible : sur l'électrode d'ITO nue, l'oxydation de l'eau commence à 1,2 V, de même que pour le MOF-545 déposé sur l'électrode, indiquant l'absence d'effet catalytique du MOF. On remarque que le courant est plus faible pour l'électrode recouverte de MOF que pour l'ITO, le MOF étant un isolant électrique (il est en effet poreux et l'alternance ligand-métal limite les transferts électroniques le long de la structure). En revanche, le composite $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ présente un début de vague catalytique vers 0,95 V pour les deux méthodes de dépôt, en accord avec la littérature²⁷ et également avec des LSVs enregistrées sur le POM en solution. Ces mesures confirment donc que le POM est l'espèce catalytique, laquelle montre un overpotential calculé de 390 mV.

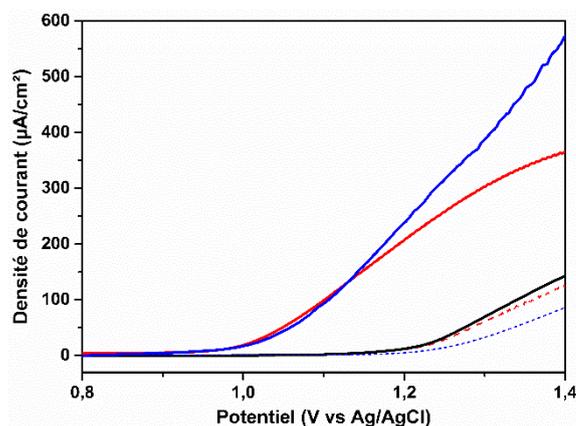


Figure 4.7 : LSVs d'une électrode ITO nue (noire), supportant du MOF-545 (trait tireté) ou du $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ (trait plein) déposé par EP (bleu) ou par DC (rouge), enregistré à 5 mV s^{-1} dans un tampon borate 80 mM à pH=8.

Pour confirmer les propriétés catalytiques des couches minces, des expériences d'Electrolyse en Potentiel Controlé (CPE) ont été réalisées à 1,2 V vs Ag/AgCl, potentiel pour lequel l'ITO ou le MOF ne sont pas capables d'oxyder l'eau (Figure 4.8). Dès le début de l'électrolyse, des bulles de gaz se forment à la surface de l'électrode. Par chromatographie en phase gaz, ce gaz a pu être identifié comme du dioxygène et quantifié, les résultats sont présentés dans la Figure 4.9. La production de dioxygène est ainsi linéaire au cours du temps, en accord avec le courant mesuré qui est constant. Après 2 h, le rendement faradique (correspondant à quatre fois la production de dioxygène divisée par le nombre d'électrons fournis par le générateur) est d'environ

100% pour les deux dépôts. De même, les TONs (TOFs) calculés après 2 h et ramenés à la quantité de POM sont de 200 ($28 \cdot 10^{-3} s^{-1}$) pour $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$ et de 140 ($194 \cdot 10^{-3} s^{-1}$) pour $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-DC$. Les quantités de POMs ont été estimées en pesant la quantité de matériau déposé sur 20 électrodes et en faisant l'hypothèse que le taux de POM immobilisé par maille de MOF est similaire à celui de la poudre de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$.

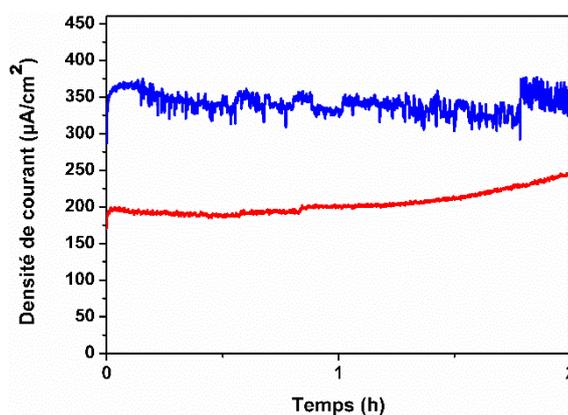


Figure 4.8 : Densité de courant en fonction du temps lors de la CPE à 1,22V vs Ag/AgCl dans le tampon borate à pH=8 pour $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$ (bleu) et $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-DC$ (rouge).

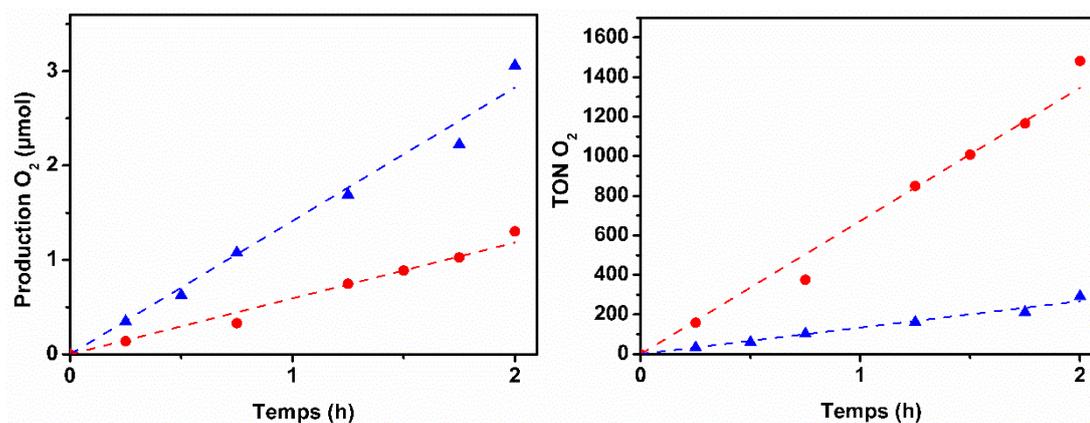


Figure 4.9 : Production de dioxygène en valeur absolue (gauche) et ramenée à la quantité de POM (droite) durant une CPE à 1,2 V vs Ag/AgCl dans le tampon borate à pH=8 pour $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$ (bleu) et $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-DC$ (rouge).

Les expériences de contrôle (Figure 4.10) indiquent bien que dans ces conditions la plaque d'ITO nue est incapable de produire du courant, de même que le MOF-545 déposé sur ITO. En effet, une CPE réalisée sur une couche mince de MOF-545 immergée dans une solution de nitrate de cobalt produit un courant qui est très faible devant le

courant obtenu par le POM@MOF, même si la quantité de cobalt en solution est plus grande que la quantité de cobalt déposé en tant que POM sur nos couches minces (75 contre 28 nmol). Cela semble indiquer que le cobalt libre en solution est catalytiquement moins actif dans ces conditions que le cobalt contenu dans le POM immobilisé à la surface de l'électrode.

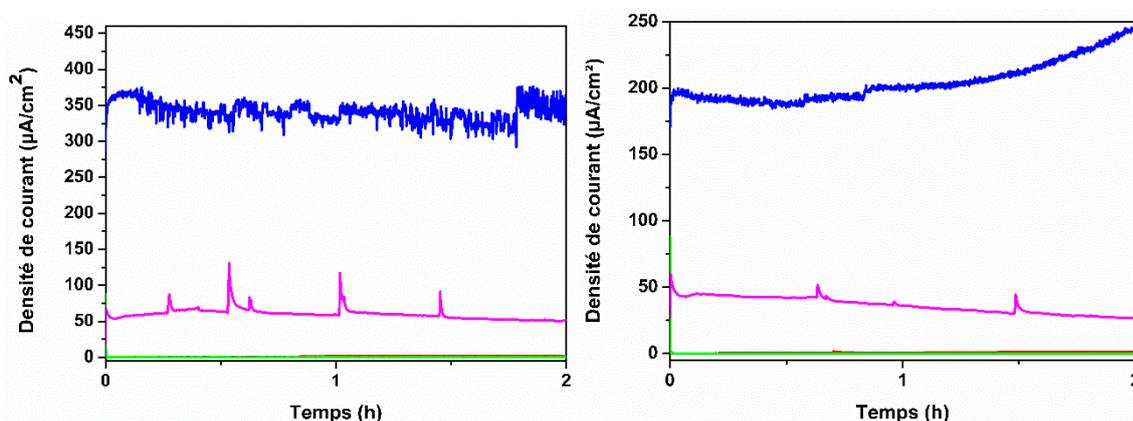


Figure 4.10 : CPE de contrôle à 1,2V vs Ag/AgCl dans le tampon borate à pH=8 pour le $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$ (gauche) et $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-DC$ (droite). En bleu l'électrode $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$, en vert le MOF-545 déposé seul sur ITO, en rose l'électrode ITO nue et en rose le MOF-545 déposé seul sur ITO dans une solution de $Co(NO_3)_2$.

De plus, l'activité catalytique observée ne peut ainsi pas être attribuée à une dégradation du POM ou au relargage du cobalt en solution. Les mesures DLS réalisées sur l'électrolyte après la CPE montrent l'absence de particules de taille inférieure à 100 nm, et donc invalident l'hypothèse de formation de nanoparticules de cobalt pendant la réaction²⁸.

Parallèlement, l'activité catalytique des couches minces pour l'OER a été aussi étudiée en photochimie, sous irradiation par une lampe au Xénon 280 W munie de filtres pour ne garder que la lumière visible, dans une solution de persulfate de sodium en tampon borate à pH = 8. A nouveau, l'objectif est d'utiliser les porphyrines du MOF comme photo-sensibilisateurs et le POM comme catalyseur.

Comme montré sur la Figure 4.11, la production de dioxygène commence dès l'exposition à la lumière et augmente linéairement avec le temps (TOF de $69 \cdot 10^{-3}s^{-1}$ et $277 \cdot 10^{-3}s^{-1}$ pour les dépôts EP et DC, respectivement). Les TONs obtenus sont bien supérieurs (221 pour EP et 962 pour DC) à celui obtenu avec de la poudre de

P₂W₁₈Co₄@MOF-545 en suspension. Ce résultat peut s'expliquer de deux façons : la quantité plus faible de POM déposée sur la surface de l'électrode comparée à celle présente dans les 0,5 mg de poudre, ce qui a pour effet de monter le TON, ainsi que le meilleur éclairage du matériau quand il est déposé sur l'électrode comparé à une suspension. En effet tout le matériau sur une couche mince est concentré devant la fenêtre optique du montage de la lampe, alors que la poudre en suspension peut parfois ne pas être éclairée ou être masquée par un autre grain de poudre au hasard de l'agitation.

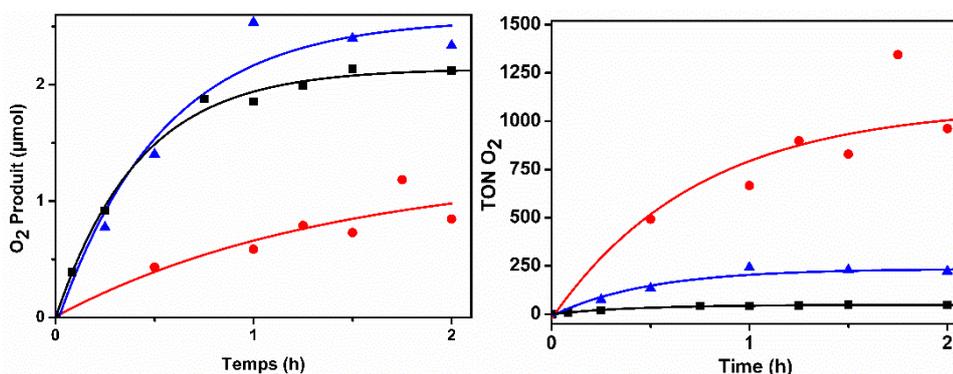


Figure 4.11 : Production de dioxygène en valeur absolue (gauche) et ramenée à la quantité de POM (droite) en fonction du temps par P₂W₁₈Co₄@MOF-545-EP (bleu), P₂W₁₈Co₄@MOF-545-DC (rouge) et 0,5 mg de la poudre de P₂W₁₈Co₄@MOF-545 dans les conditions de photo-catalyse (5 mM Na₂S₂O₈ dans 2 mL de tampon borate 80 mM pH = 8, 420 < λ < 800nm, 280 W).

Un plateau est observé pour P₂W₁₈Co₄@MOF-545-EP après une production d'environ 2,5 µmol de dioxygène au bout d'une heure. Mais l'injection dans la cellule d'une solution concentrée de persulfate de façon à restituer la quantité initiale en donneur d'électron permet à ce moment-là de redémarrer la réaction avec un TOF similaire (Figure 4.12). Comme cela a pu être observé pour la poudre P₂W₁₈Co₄@MOF-545,²⁹ la limite du système ne vient pas d'une dégradation du POM@MOF, mais de l'épuisement du réactif limitant, ici le persulfate.

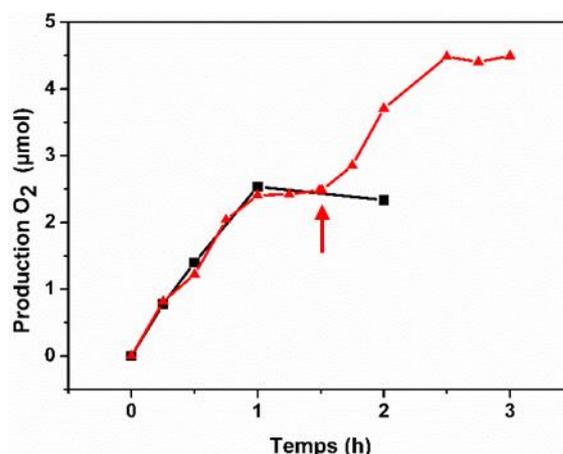


Figure 4.12 : Production de dioxygène par $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$ dans les conditions photocatalytiques sans restaurer (noir) et en restaurant (rouge) la quantité initiale de $Na_2S_2O_8$ en solution au bout d'une heure et demi.

Les expériences de contrôle montrent que tous les composants du système sont nécessaires à la production de dioxygène. Tout comme en électro-catalyse, remplacer le POM déposé sur l'électrode par un excès d'ions cobalt en solution ne permet pas d'expliquer l'activité observée, et les mesures de DLS indiquent l'absence de particules de tailles inférieures à 100 nm en solution après la catalyse.

	Matériau	Sel	Lumière	donneur d'électron	O ₂ (nmol)
1	MOF-545-EP	-	Oui	$Na_2S_2O_8$ 5mM	112
2	MOF-545-EP	$Co(NO_3)_2$ 5 µM	Oui	$Na_2S_2O_8$ 5mM	600
3	MOF-545-DC	-	Oui	$Na_2S_2O_8$ 5mM	97
4	MOF-545-DC	$Co(NO_3)_2$ 5 µM	Oui	$Na_2S_2O_8$ 5mM	351
5	Bare electrode	-	Oui	$Na_2S_2O_8$ 5mM	43
6	$P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$	-	Oui	-	58
7	$P_2W_{18}Co_4@MOF-545-DC$	-	Oui	-	65
8	$P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$	-	-	$Na_2S_2O_8$ 5mM	85
9	$P_2W_{18}Co_4@MOF-545-DC$	-	-	$Na_2S_2O_8$ 5mM	91

Tableau 8 : Expériences de contrôle des expériences de photo-catalyse pour la production de dioxygène. Sauf mention contraire, les mesures se font à partir de 2 h dans les conditions photocatalytiques décrites sur la Figure 4.11.

Un avantage du $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ déposé sur ITO par rapport à la poudre en suspension dans les solvants est la facilité de recyclage du matériau. L'électrode peut être récupérée, rincée à l'eau et replongée dans une solution fraîche de persulfate dans le tampon borate. Pour les deux types de couches minces EP et DC, la perte d'activité mesurée est faible, 5 % pour EP et 16 % pour le DC.

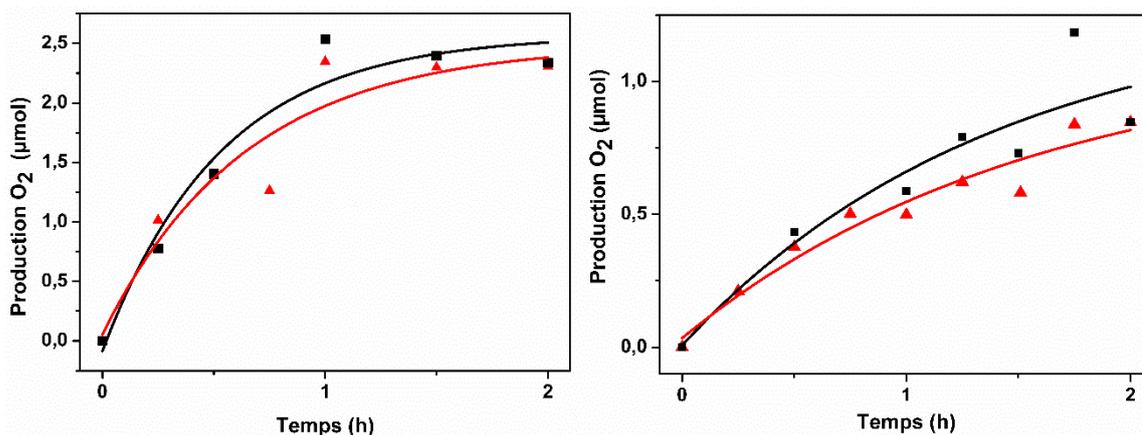


Figure 4.13 : Production de dioxygène dans les conditions photocatalytiques pour P₂W₁₈Co₄@MOF-545-EP (gauche) et P₂W₁₈Co₄@MOF-545-DC (droite) lors d'un premier cycle de catalyse (noir) et après avoir renouvelé la solution de catalyse et dégazé (rouge).

C. Etudes de stabilité du matériau catalytique

Pour étudier la stabilité des deux types de couches minces durant les réactions de catalyse, deux méthodes ont été utilisées : une caractérisation électrochimique et la spectroscopie d'absorption des rayons X.

Les CVs enregistrés sur P₂W₁₈Co₄@MOF-545-EP et P₂W₁₈Co₄@MOF-545-DC conservent une vague réversible aux alentours de 0,7 V après un cycle électrocatalytique ou photo-catalytique (Figure 4.14).

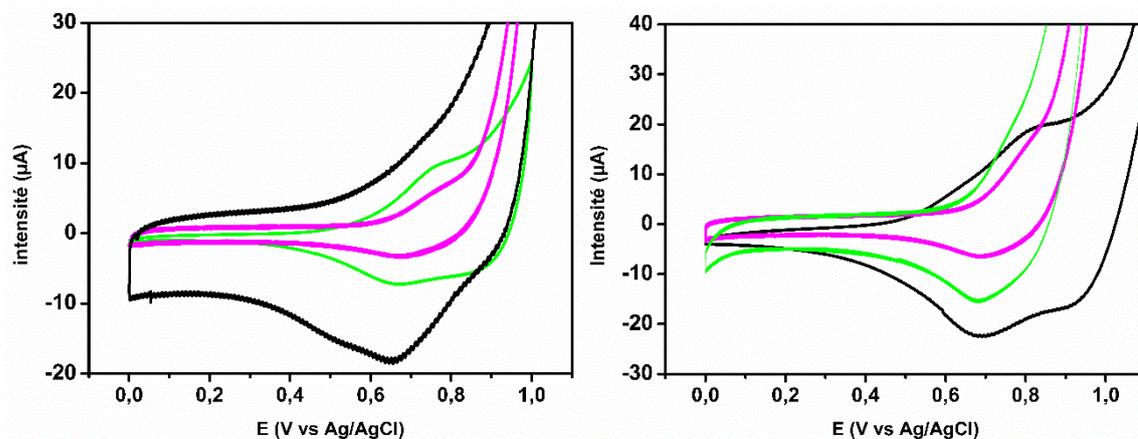


Figure 4.14 : CVs de P₂W₁₈Co₄@MOF-545-EP (gauche) et P₂W₁₈Co₄@MOF-545-DC (droite) avant catalyse (noir), et après électro-catalyse (vert) ou photo-catalyse (rose), enregistré dans le tampon borate 80mM pH = 8 à 20 mV s⁻¹.

De même, les spectres XANES, EXAFS et les transformées de Fourier de l'EXAFS sont similaires avant et après catalyse pour $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$ (Figure 4.15) et pour $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-DC$ (Figure 4.16). La principale différence est un petit décalage visible sur le XANES du maximum d'absorption d'environ 1 eV vers les plus hautes énergies sur les spectres enregistrés après un cycle de catalyse par rapport au matériau avant catalyse. La région avant le saut ne montrant pas de nouveaux pics, on peut éliminer l'hypothèse d'un changement d'oxydation du cobalt. Ce changement peut être attribué à une légère modification de l'environnement du cobalt en excluant une modification majeure de structure, comme l'indique les spectres EXAFS et leur transformée de Fourier qui sont identiques avant et après catalyse.

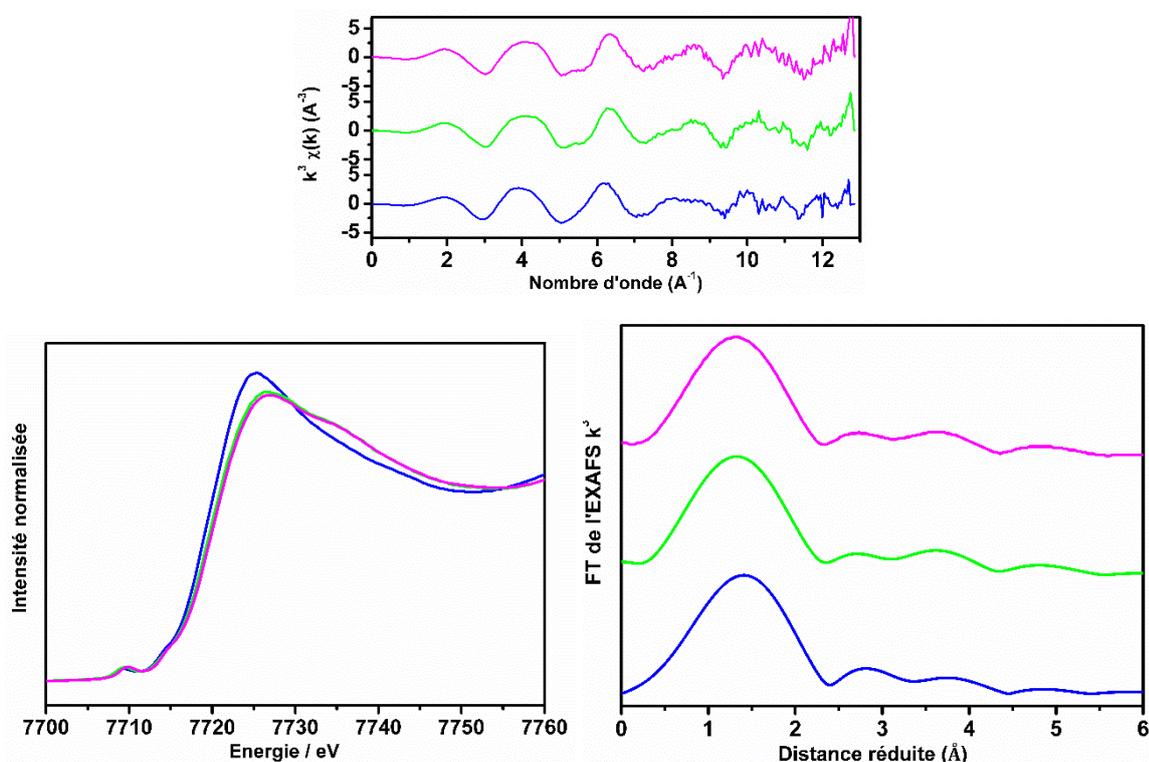


Figure 4.15: Spectres EXAFS (haut), XANES (gauche) et transformée de Fourier du spectre EXAFS (droite), pour $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$ avant catalyse (bleu), après électrocatalyse (vert) ou photo-catalyse (rose).

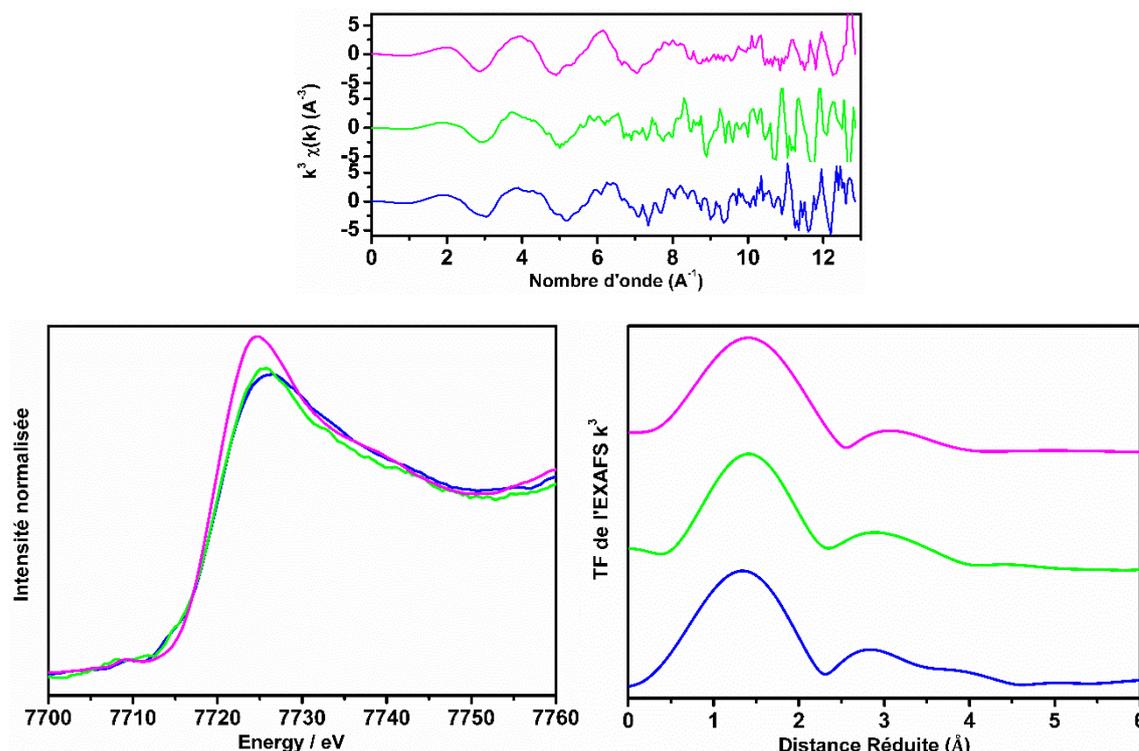


Figure 4.16 : Spectres EXAFS (haut), XANES (gauche) et transformée de Fourier du spectre EXAFS (droite), pour P₂W₁₈Co₄@MOF-545-DC avant catalyse (bleu), après électro-catalyse (vert) ou photo-catalyse (rose).

D. Test en photo-électro-chimie

Le P₂W₁₈Co₄@MOF-545-EP est donc un matériau électro- et photo-catalytique pour l'oxydation de l'eau en dioxygène. Nous avons ensuite envisagé de le tester en photo-électro-catalyse. L'objectif est ici d'utiliser le potentiostat comme pompe à électrons, et la lumière comme source de potentiel.

La LSV réalisée sur une électrode EP en alternant les périodes d'illumination et d'obscurité est présentée sur la Figure 4.17 : **LSV de P₂W₁₈Co₄@MOF-545-EP, enregistrée dans B(OH)₃ 80 mM à pH = 8 à 0,33 mV s⁻¹. Toutes les dix minutes, l'échantillon est placé devant le faisceau d'une lampe au xénon 280 W, filtré entre 420 < λ < 800 nm pendant cinq minutes (indiqué par un soleil).** On peut y voir que dès 0,6 V par rapport à Ag/AgCl l'intensité réagit à la présence de lumière par une augmentation de courant.

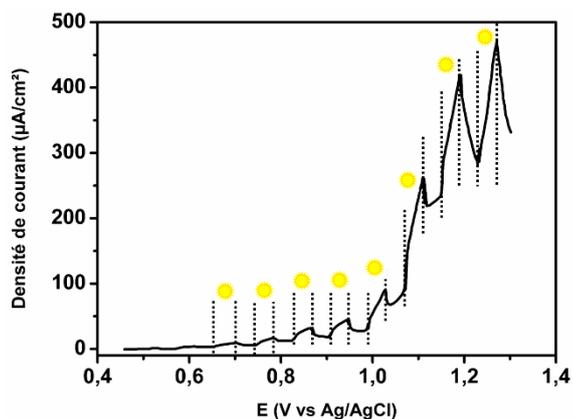


Figure 4.17 : LSV de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$, enregistrée dans $B(OH)_3$ 80 mM à $pH = 8$ à $0,33 \text{ mV s}^{-1}$. Toutes les dix minutes, l'échantillon est placé devant le faisceau d'une lampe au xénon 280 W, filtré entre $420 < \lambda < 800 \text{ nm}$ pendant cinq minutes (indiqué par un soleil).

Le même résultat peut être observé en travaillant en CPE : pour un potentiel fixé, l'électrode est alternativement éclairée ou laissée dans l'obscurité (Figure 4.18).

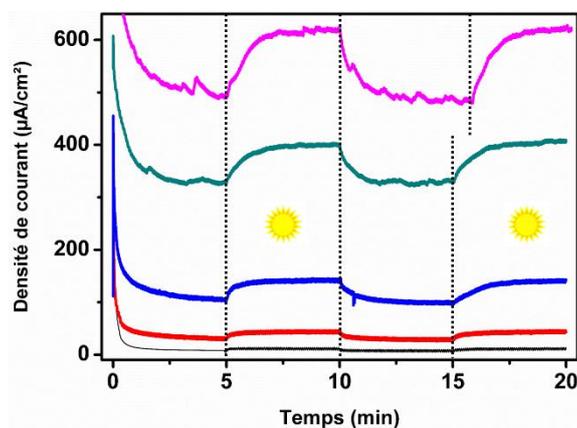


Figure 4.18 : CPE de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545-EP$ à 0,9 V (noir), 1 V (rouge), 1,1 V (bleu), 1,2 V (vert) et 1,3 V (rose) dans le tampon borate à $pH = 8$. Entre 0 et 5 min, 15 et 20 min, l'électrode est plongée dans le noir. Entre 5 et 10 min, ainsi qu'entre 15 et 20 min, l'électrode est éclairée.

III – MOF-545-M, mesure des niveaux d'énergie des orbitales frontières

Dans le but d'optimiser l'utilisation du MOF-545 comme photo-sensibilisateur, il est important d'étudier les niveaux d'énergie des orbitales frontières de la porphyrine contenue dans le MOF. En effet, comme le montre la Figure 4.19, dans le cas d'une oxydation par exemple, ces niveaux d'énergies sont essentiels : La HO (orbitale la plus Haute Occupée) doit être suffisamment oxydante pour pouvoir activer le catalyseur, et la BV (orbitale la plus Basse Vacante) suffisamment réductrice pour réduire l'accepteur sacrificiel d'électron. Et à l'inverse pour de la catalyse photo-réductrice, la BV doit pouvoir oxyder l'accepteur d'électron et la HO activer le catalyseur.

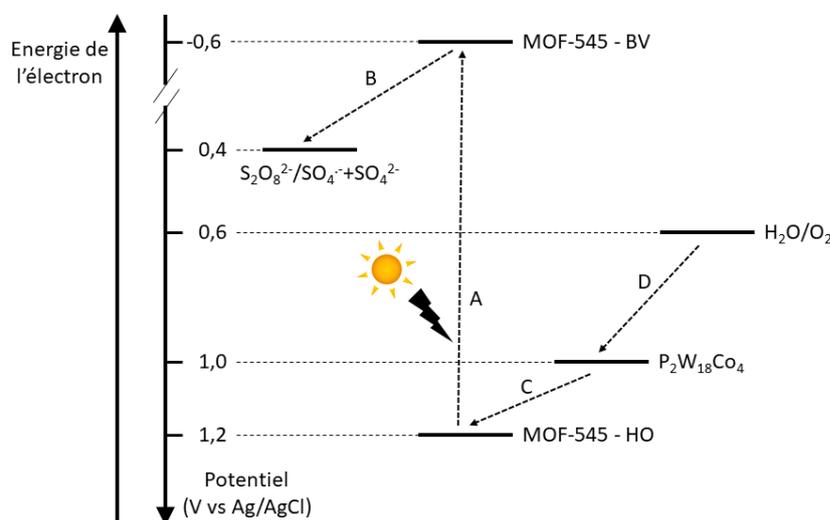


Figure 4.19 : Schéma du mécanisme de photo-catalyse pour l'oxydation de l'eau par le P₁W₁₈Co₄@MOF-545. En A : absorption d'un photon et promotion d'un électron, B : oxydation du MOF par le persulfate, C : oxydation du POM par le MOF, D : oxydation de l'eau par le POM.

Pour obtenir les niveaux d'énergies de ces orbitales, nous allons utiliser une combinaison de deux techniques : les spectroscopies d'impédance et UV-Vis. Les mesures d'impédance ont été réalisées au LISE (Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques) avec Vincent Vivier.

A. Principes des mesures d'impédances

L'impédance Z est une grandeur complexe qui généralise la loi d'Ohm -valable en courant continu - aux courants alternatifs. Pour une tension sinusoïdale $U \sin(\omega t)$ de

pulsation ω aux bornes d'un dipôle électrique traversé par une intensité $I \sin(\omega t + \varphi)$, Z aura pour module U/I et pour argument le déphasage φ .

Les surfaces d'électrodes sont souvent assimilées à l'addition d'une résistance et d'un condensateur, modélisé par un Elément à Phase Constante (CPE). L'impédance est ainsi modélisée par l'expression :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$$

Avec α compris entre 0 et 1. Pour $\alpha = 0$, le CPE devient une résistance et pour $\alpha = 1$ un condensateur. Cette équation peut aussi s'écrire :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q\omega^\alpha} \times \left[\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) - j\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]$$

La spectroscopie d'impédance est une technique qui, à une tension continue donnée, va ajouter une tension sinusoïdale de faible amplitude et de pulsation ω connue. Le spectromètre mesure l'amplitude et le déphasage de l'intensité obtenue et donc la valeur de $Z(\omega)$.

En utilisant le modèle CPE, l'amplitude de l'impédance devient :

$$|Z_{CPE}(\omega)| = \frac{1}{Q\omega^\alpha}$$

Soit en logarithme :

$$\log(|Z_{CPE}(\omega)|) = -\alpha \log(Q\omega)$$

En coordonnée logarithme, le tracé de l'amplitude de l'impédance en fonction de la fréquence est une droite de pente $-\alpha$. Une fois α estimée, le coefficient Q peut facilement être calculé à partir de la partie imaginaire (par exemple) de la CPE :

$$Q = -\frac{1}{Z_j(\omega) \times \omega^\alpha} \times \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)$$

Enfin, une étude plus poussée de la nature de la surface d'une électrode permet de remonter à partir du paramètre Q à une grandeur ayant la dimension d'une capacitance, la capacitance effective C_{eff} ³⁰ :

$$C_{eff} = Q^{\frac{1}{\alpha}} \left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_T} \right)^{(\alpha-1)/\alpha}$$

Avec R_e la résistance de la surface à haute fréquence et R_t celle à basse fréquence. Dans notre cas R_t est très grande devant R_e (tellement grande qu'elle n'a pas pu être mesurée), on simplifiera :

$$C_{eff} = Q^{\frac{1}{\alpha}} R_e^{(1-\alpha)/\alpha}$$

Cette capacitance est intéressante car elle est impliquée dans le cas des semi-conducteurs, dans l'équation de Mott-Schottky :

$$\frac{1}{C^2} = K(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e})$$

avec C la capacitance, K une valeur dépendant de la constante diélectrique du semi-conducteur étudié, de sa surface exposée et de sa concentration en dopant, V le potentiel appliqué, V_{fb} le potentiel pour lequel le semi-conducteur n'est pas polarisé (FB = Flat-Band), k_B la constante de Boltzmann, T la température et e la charge de l'électron.

En négligeant $k_B T/e$ (égal à 26 mV à 25 °C), l'équation de Mott-Schottky prévoit que l'inverse du carré de l'impédance d'un semi-conducteur en fonction du potentiel appliqué est une droite qui croise l'axe des abscisses au potentiel de flat-band. Or dans le cas de semi-conducteurs de type n, il est généralement admis que ce potentiel de flat-band est assimilable au niveau énergétique du début de la bande de conduction.³¹⁻³³ Dans le cas du MOF, que l'on assimile à un semi-conducteur moléculaire, il s'agit du niveau d'énergie de l'orbitale la plus Basse Vacante (BV).

Il est donc possible d'avoir accès, par une méthode électrochimique, à l'énergie de la BV. En combinant cette étude à des mesures de band-gap par absorption UV-Visible, nous allons donc pouvoir étudier l'influence de l'ion métallique présent dans la porphyrine du MOF-545 sur les niveaux d'énergie des orbitales frontières, et donc essayer de classer les MOFs métallés et prédire lesquels sont les plus à même d'intervenir en tant que photo-sensibilisateur pour une réaction de réduction ou d'oxydation.

B. Mesures réalisées sur MOF-545-M

Nous pouvons à titre d'exemple regarder la façon de traiter les résultats de mesures d'impédance réalisées sur le MOF-545 à 0,2 V. Les valeurs d'impédance de l'électrode pour des fréquences allant de 100 kHz à 10 Hz sont représentées sur la Figure 4.20. Si on omet le comportement à très haute fréquence (attribué à des phénomènes liés au caractère isolant du MOF), on peut y lire la valeur de résistance à haute fréquence $R_e = 1420 \Omega$.

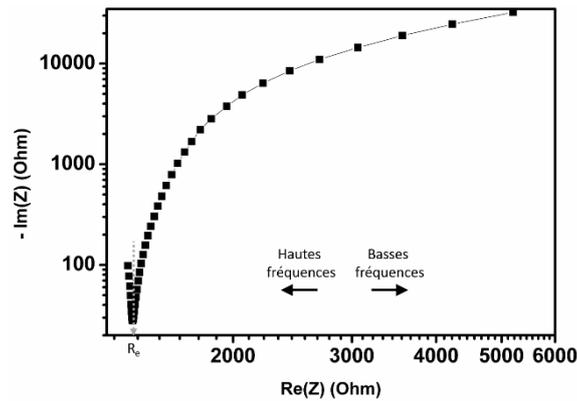


Figure 4.20 : Diagramme de Nyquist réalisé à partir d'une électrode ITO recouverte de MOF-545 dans un tampon borate 80 mM à pH = 8 et à 0,2 V.

La deuxième étape est le calcul du paramètre α à partir du graphe du module de l'impédance en fonction de la fréquence sur une échelle logarithmique (Figure 4.21). On remarque à nouveau que l'électrode a un comportement atypique à haute fréquence. En revanche, à basse fréquence, les points forment une droite ($r^2 = 0.9971$) de coefficient directeur $-\alpha = -0,839$.

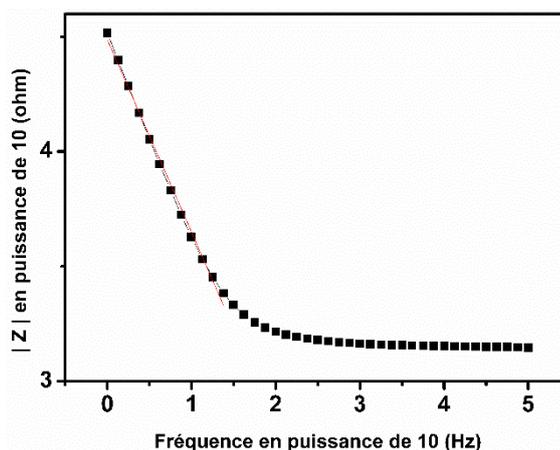


Figure 4.21 : Module de l'impédance d'une électrode de MOF-545 déposé sur ITO et polarisée à 0,2V en fonction de la fréquence.

La valeur de α permet de remonter à celle de Q (Figure 4.22). A nouveau, à basse fréquence, la valeur de Q est relativement constante. En faisant la moyenne des valeurs obtenues sur la plage de fréquences 1 - 1000 Hz, on obtient une valeur de $Q = 8,04 \times 10^{-6}$, soit une capacité effective pour le MOF-545 à 0,2 V $C_{eff} = 3,41 \times 10^{-6}$ F.

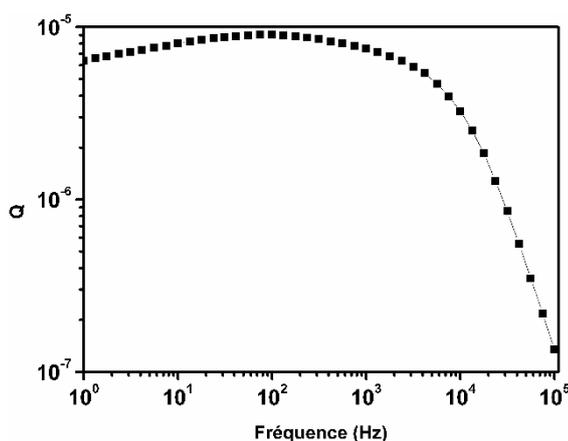


Figure 4.22 : Estimation de la pseudo-capacitance Q de l'électrode MOF-545 polarisée à 0,2V en fonction de la fréquence.

En réalisant cette analyse pour différents potentiels entre 0,2 et 0,8 V on obtient les valeurs de C_{eff} correspondantes qui permettent de tracer la courbe de Mott-Schottky (Figure 4.23). On obtient effectivement une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses est la valeur du niveau d'énergie de la BV du MOF-545. Il est ensuite possible de répéter cette série de mesures avec les versions métallées du MOF-545, notées MOF-545-M, à la différence que la plage de potentiel exploitable est limitée au-delà de 0,4 V. En effet, les MOF-545 métallés par des métaux de transition ont une activité redox au-delà de ce potentiel, et cette activité perturbe les mesures d'impédances qui ne sont plus

exploitables. Mais il est toujours possible de récupérer des séries de points qui forment des droites et d'en extraire la valeur du niveau d'énergie de la BV.

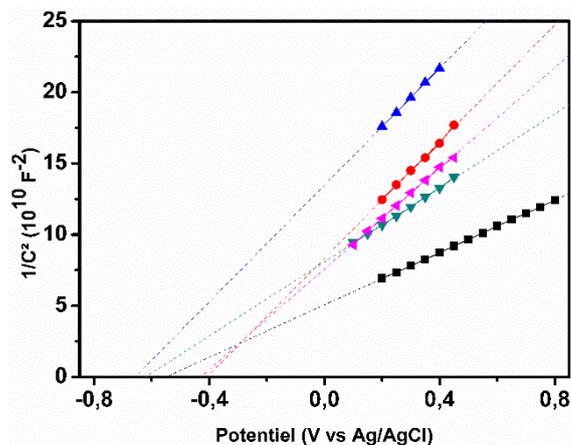


Figure 4.23 : Courbe de Mott-Schottky pour les MOF-545-M en drop-casting (M = ∅ noir, Cu vert, Fe rose, Co rouge, Mn bleu) dans le tampon borate 80 mM à pH = 8.

Pour avoir accès au band gap optique du matériau, nous avons procédé par spectroscopie UV-Vis (Figure 4.24). En effet, dans le cas de matériaux semi-conducteurs, l'énergie du photon absorbé de plus grande longueur d'onde correspond à l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction. Dans notre cas, il s'agit de l'écart HO-BV.

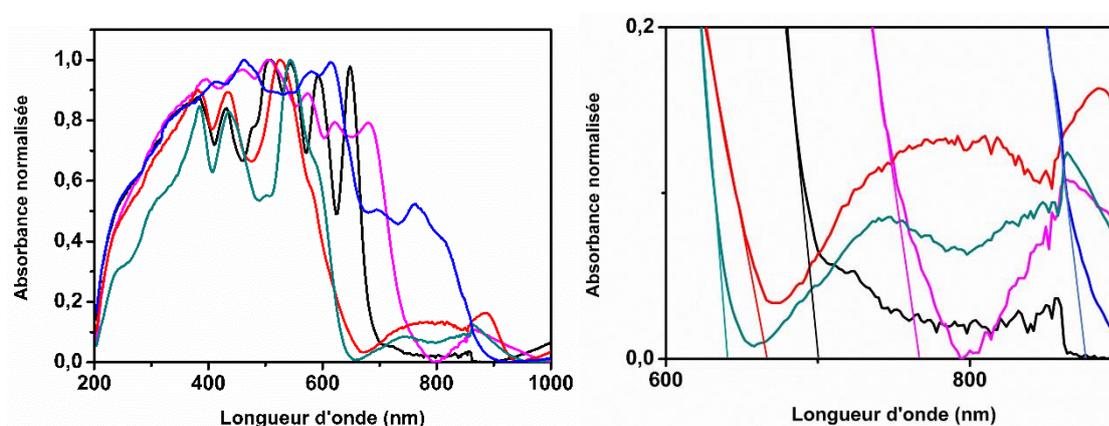


Figure 4.24 : Spectres d'absorption UV-Vis des MOF-545-M (M = ∅ noir, Cu vert, Fe rose, Co rouge, Mn bleu) avec à droite un zoom détaillant le début d'absorption pour chaque MOF.

Le Tableau 9 et la Figure 4.25 résument les résultats obtenus avec le niveau d'énergie de la HO que l'on peut alors calculer ($E(HO) = E(BV) + E(\text{band gap})$). On se rend alors compte que tous les MOFs, métallés ou non, à part celui au manganèse, ont théoriquement un potentiel suffisant pour photosensibiliser le POM $P_2W_{18}Co_4$ pour lequel la catalyse d'oxydation de l'eau commence à 1 V par rapport à Ag/AgCl. En

revanche, dans cette liste, le MOF au manganèse semble être le plus approprié pour photo-sensibiliser des réactions de photo-réduction de même que le MOF au cobalt pour des réactions de photo-oxydation.

MOF-545-M	BV (V)	Début d'absorption (nm)	Bandgap (eV)	HO (V)
∅	-0,55	670	1,85	1,3
Cu	-0,62	630	1,97	1,35
Fe	-0,43	710	1,75	1,32
Co	-0,41	640	1,94	1,53
Mn	-0,66	790	1,57	0,91

Tableau 9 : Récapitulatif des mesures de niveau d'énergie de la BV issues de la Figure 4.23 et de bandgap à partir de la figure Figure 4.24 et niveau d'énergie de la HO calculé pour les MOF-545 métallés. Tous les potentiels sont rapportés à Ag/AgCl.

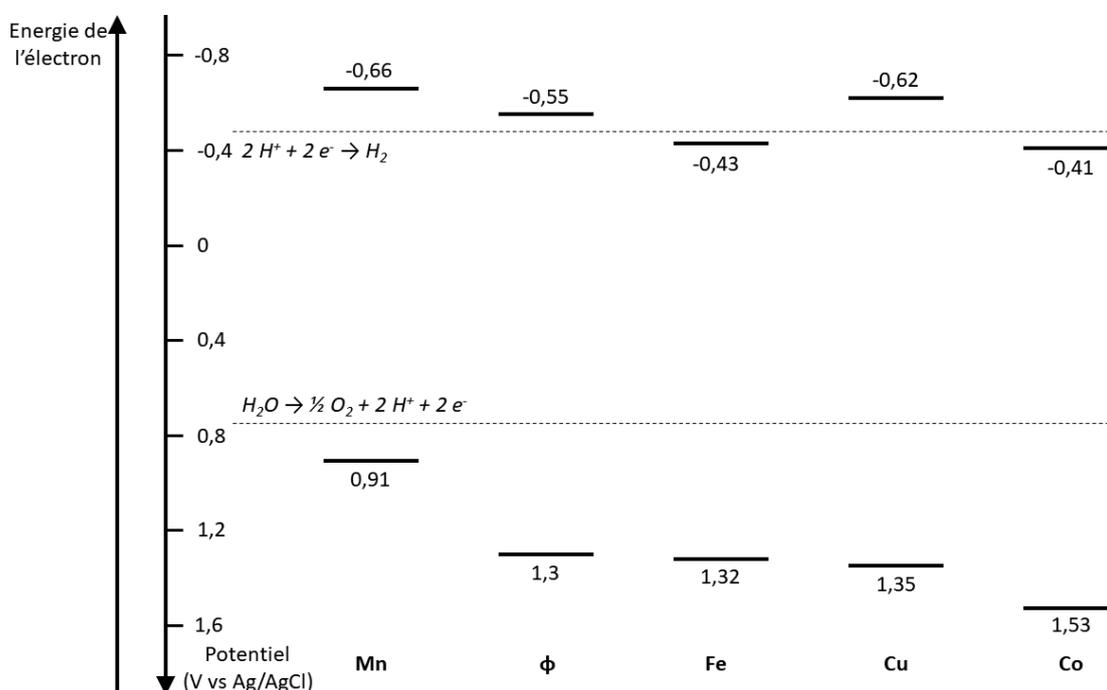


Figure 4.25 : Récapitulatif des mesures de niveau d'énergie de la BV issues de la Figure 4.23 et de bandgap à partir de la Figure 4.24 et niveau d'énergie de la HO calculé pour les MOF-545 métallés. Tous les potentiels sont rapportés à Ag/AgCl.

IV – Conclusions et Perspectives

En conclusion, nous avons développé deux méthodes de dépôt des POM@MOF-545 sur de l'ITO, une électrode transparente et conductrice. Malgré le caractère isolant du MOF, il a été possible d'exploiter le P2W18Co4@MOF-545 comme photo-catalyseur et comme électro-catalyseur. Dans les deux cas, le matériau présente de bons TONs en raison de la faible quantité de matériau catalytique (POM) et l'exposition d'une plus

grande quantité de MOF à la lumière. De plus des études en absorption des rayons X sur la raie d'énergie K du cobalt ont permis de montrer la stabilité du POM immobilisé dans le MOF dans les conditions de catalyse.

Les essais en photo-électro-catalyse ont montré un effet de la lumière sur l'intensité obtenue pour un potentiel donné, mais les densités de courant restent relativement faibles.

Enfin, avoir isolé le MOF sur une surface conductrice a permis de réaliser des mesures en spectroscopies d'impédance et d'avoir accès aux niveaux d'énergie des orbitales frontières pour le MOF non-métallé et pour différents MOF métallés. Il s'avère alors que le MOF-545 métallé au cobalt semble être un meilleur photo-sensibilisateur que le MOF seul pour la réaction d'oxydation de l'eau. En outre, le MOF au manganèse semble être le plus approprié pour photo-sensibiliser des réactions de photo-réduction. Il s'agit donc des prochains essais à réaliser.

Annexe

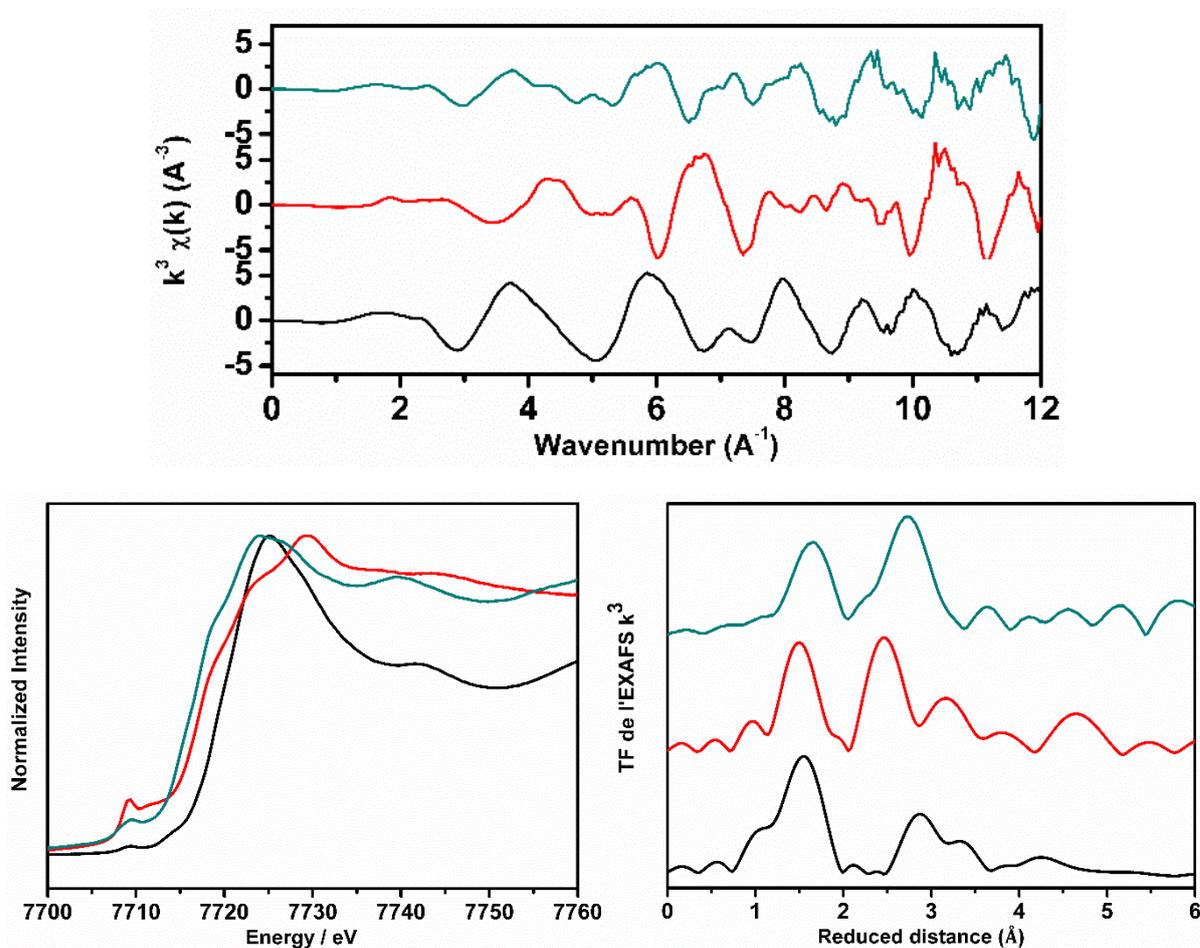


Figure 4.26 : Spectres EXAFS (haut), XANES (gauche) et transformée de Fourier du spectre EXAFS (droite), pour P2W18Co4 (noir), Co3O4 (rouge) et Co(OH)2 (vert) enregistrés au seuil de la raie K du cobalt.

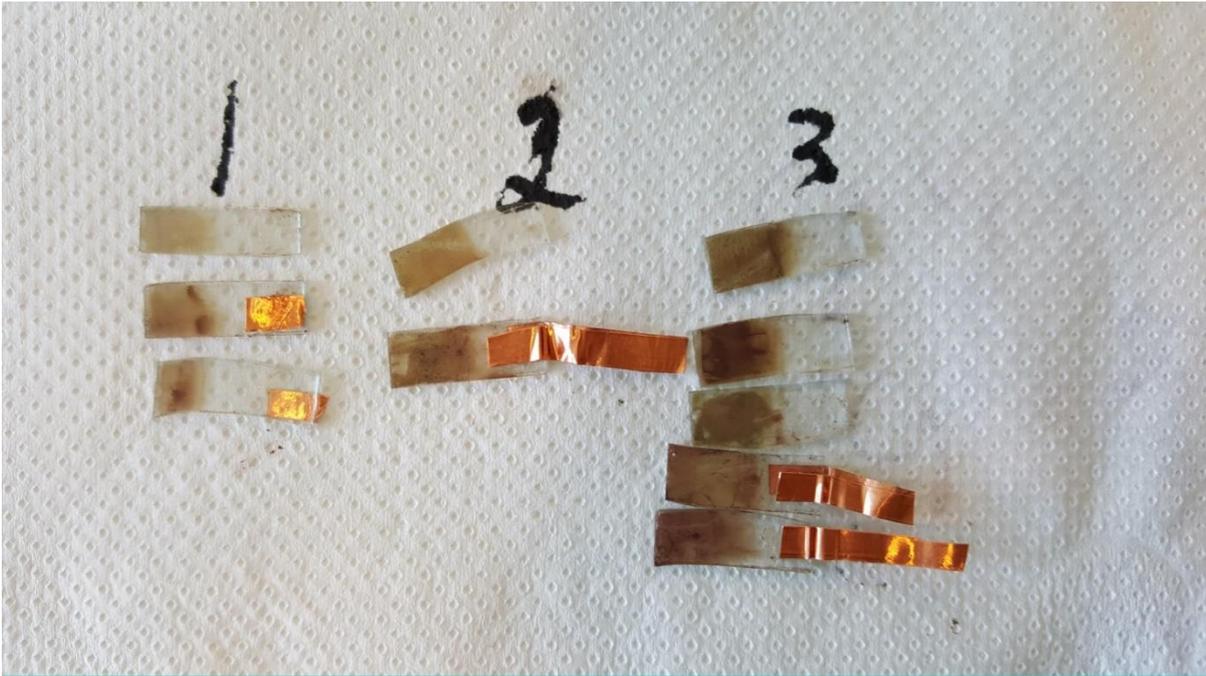


Figure 4.27 : MOF-545 déposé par électrophorèse sur une plaque ITO après 1, 2 ou 3 cycle de polarisation de 30 min.

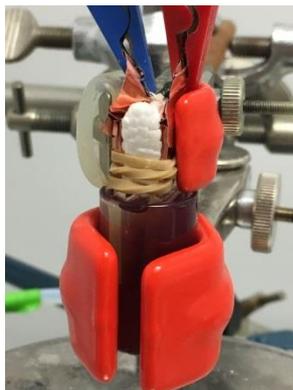


Figure 4.28 : Montage du dépôt par électrophorèse du MOF-545 sur l'électrode d'ITO.



Figure 4.29 : Photos du montage photo-électro-chimique. A gauche la lampe en face de la cellule, au milieu système de fixation de la plaque ITO permettant de l'éclairer par la face de verre tout en immergeant la face conductrice dans l'électrolyte et à droite la cellule étanche à deux compartiments.

Méthodes Expérimentales :

Les plaques ITO ont été achetées chez SOLEMS et découpées pour obtenir des rectangles de 6*20 mm.

Synthèse de P₂W₁₈Co₄@MOF-545-EP :

2 électrodes d'ITO sont plongées dans une suspension d'1 mg de MOF-545 dans 4 mL de toluène. Les deux plaques sont maintenues face à face à 3 mm d'écart (Figure 4.28). Une différence de tension de 45 V est alors appliquée entre les deux électrodes pendant 30 min, trois fois. Entre chaque cycle la suspension de MOF est renouvelée. Le MOF-545-EP est ainsi obtenu. En immergeant ce dernier dans une solution à 5 mM de P₂W₁₈Co₄ dans le tampon borate à pH = 8 pendant 5 h, le P₂W₁₈Co₄@MOF-545-EP est obtenu après rinçage à l'eau.

Synthèse de P₂W₁₈Co₄@MOF-545-DC :

P₂W₁₈Co₄@MOF-545-DC a été réalisé en déposant 10 µL d'une suspension faite à partir d'1 mg de P₂W₁₈Co₄@MOF-545 dans 1 mL d'éthanol sur une électrode d'ITO.

Mesure d'activité photo-catalytique :

Les électrodes ont été fixées à la paroi de la cellule photo-chimique en quartz d'un volume de 4,2 mL. La cellule est ensuite remplie de 2 mL d'une solution à 5 mM de Na₂S₂O₈ dans le tampon borate à 80 mM pH = 8. Le système est scellé par un septum de téflon et dégazé pendant 15 min à l'azote. Enfin la cellule est placée dans un thermostat à 20°C pour y être irradié par une lampe au Xénon 280 w équipé d'un filtre contre les UV de longueur d'onde inférieure à 420 nm et d'un filtre à haut pour couper les infrarouges. La production de dioxygène était suivie par chromatographie en phase gaz.

Mesure d'activité électro-catalytique :

Toutes les études électro-chimiques ont été réalisées avec un potentiostat SP 300 de chez Bio-Logic Science Instrument SAS. Elles ont été faites à température ambiante dans un tampon borate à 80 mM à pH = 8 ajusté avec NaOH 1M. Avant chaque expérience la cellule est dégazée à l'azote pendant 15 minutes, puis scellée et rendue étanche à l'air. Les compartiments cathodiques et anodiques étaient séparés par du verre fritté de faible porosité. La contre-électrode était un fil de platine et l'électrode de référence Ag/AgCl/KCl saturé, séparé de la solution par un pont salin. Le contact électrique entre l'électrode de travail (la plaque d'ITO éventuellement modifiée) et le potentiostat était réalisée par du scotch de cuivre. La production de dioxygène était suivie par chromatographie en phase gaz.

Etude photo-électro-chimique :

Le montage photo-électro-chimique est présenté en photo à la Figure 4.29. Il s'agit du montage d'électro-chimie placé devant la lampe au Xénon, avec une cellule spécifique présentant une ouverture sur laquelle il est possible de fixer l'électrode d'ITO, de l'éclairer par l'arrière et de la mettre en contact avec la solution par l'avant.

- (1) Bétard, A.; Fischer, R. A. Metal-Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 1055–1083. <https://doi.org/10.1021/cr200167v>.
- (2) Genesio, G.; Maynadié, J.; Carboni, M.; Meyer, D. Recent Status on MOF Thin Films on Transparent Conductive Oxides Substrates (ITO or FTO). *New J. Chem.* **2018**, *42* (4), 2351–2363. <https://doi.org/10.1039/c7nj03171h>.
- (3) Liu, J.; Wöll, C. Surface-Supported Metal-Organic Framework Thin Films: Fabrication Methods, Applications, and Challenges. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (19), 5730–5770. <https://doi.org/10.1039/c7cs00315c>.
- (4) Kung, C. W.; Chang, T. H.; Chou, L. Y.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Ho, K. C. Porphyrin-Based Metal-Organic Framework Thin Films for Electrochemical Nitrite Detection. *Electrochem. commun.* **2015**, *58*, 51–56. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.06.003>.
- (5) Kung, C.-W.; Chang, T.-H.; Chou, L.-Y.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Ho, K.-C. Post Metalation of Solvothermally Grown Electroactive Porphyrin Metal-organic Framework Thin Films. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (12), 2414–2417. <https://doi.org/10.1039/C4CC09272D>.
- (6) Usov, P. M.; Huffman, B.; Epley, C. C.; Kessinger, M. C.; Zhu, J.; Maza, W. A.; Morris, A. J. Study of Electrocatalytic Properties of Metal-Organic Framework PCN-223 for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (39), 33539–33543. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01547>.
- (7) Epley, C. C.; Kessinger, M. C.; Stratakes, B.; Morris, A. J.; Ahrenholtz, S. R.; Maza, W. A.; Zhu, J.; Usov, P. M. Cooperative Electrochemical Water Oxidation by Zr Nodes and Ni-porphyrin Linkers of a PCN-224 MOF Thin Film. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (43), 16818–16823. <https://doi.org/10.1039/c6ta05877a>.
- (8) Wang, Y.; Zhao, M.; Ping, J.; Chen, B.; Cao, X.; Huang, Y.; Tan, C.; Ma, Q.; Wu, S.; Yu, Y.; et al. Bioinspired Design of Ultrathin 2D Bimetallic Metal-Organic-Framework Nanosheets Used as Biomimetic Enzymes. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (21), 4149–4155. <https://doi.org/10.1002/adma.201600108>.
- (9) Ahrenholtz, S. R.; Epley, C. C.; Morris, A. J. Solvothermal Preparation of an Electrocatalytic Metalloporphyrin MOF Thin Film and Its Redox Hopping Charge-Transfer Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (6), 2464–2472. <https://doi.org/10.1021/ja410684q>.
- (10) Kornienko, N.; Zhao, Y.; Kley, C. S.; Zhu, C.; Kim, D.; Lin, S.; Chang, C. J.; Yaghi, O. M.; Yang, P. Metal-Organic Frameworks for Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (44), 14129–14135. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08212>.
- (11) Dai, F.; Fan, W.; Bi, J.; Jiang, P.; Liu, D.; Zhang, X.; Lin, H.; Gong, C.; Wang, R.; Zhang, L.; et al. A Lead-porphyrin Metal-organic Framework: Gas Adsorption Properties and Electrocatalytic Activity for Water Oxidation. *Dalt. Trans.* **2015**, *45* (1), 61–65. <https://doi.org/10.1039/c5dt04025f>.
- (12) So, M. C.; Jin, S.; Son, H.-J.; Wiederrecht, G. P.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. Layer-by-Layer Fabrication of Oriented Porous Thin Films Based on Porphyrin-Containing Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (42), 15698–15701. <https://doi.org/10.1021/ja4078705>.
- (13) So, M. C.; Beyzavi, M. H.; Sawhney, R.; Shekhah, O.; Eddaoudi, M.; Al-Juaid, S. S.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Post-Assembly Transformations of Porphyrin-Containing Metal-Organic Framework (MOF) Films Fabricated via Automated Layer-by-Layer Coordination. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (1), 85–88. <https://doi.org/10.1039/c4cc05727a>.
- (14) Liu, J.; Zhou, W.; Liu, J.; Howard, I.; Kilibarda, G.; Schlabach, S.; Couptry, D.; Addicoat, M.; Yoneda, S.; Tsutsui, Y.; et al. Photoinduced Charge-Carrier Generation in Epitaxial MOF Thin Films: High Efficiency as a Result of an Indirect Electronic Band Gap? *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (25), 7441–7445. <https://doi.org/10.1002/anie.201501862>.
- (15) Al-Kutubi, H.; Gascon, J.; Sudh??lter, E. J. R.; Rassaei, L. Electrosynthesis of Metal-Organic Frameworks: Challenges and Opportunities. *ChemElectroChem* **2015**, *2* (4), 462–474. <https://doi.org/10.1002/celec.201402429>.
- (16) Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastré, J. Metal-Organic Frameworks - Prospective Industrial Applications. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (7), 626–636. <https://doi.org/10.1039/b511962f>.
- (17) Campagnol, N.; Van Assche, T.; Boudewijns, T.; Denayer, J.; Binnemans, K.; De Vos, D.; Fransaeer, J. High Pressure, High Temperature Electrochemical Synthesis of Metal-Organic Frameworks: Films of MIL-100 (Fe) and HKUST-1 in Different Morphologies. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (19), 5827–5830. <https://doi.org/10.1039/c3ta10419b>.
- (18) Yang, H. M.; Song, X. L.; Yang, T. L.; Liang, Z. H.; Fan, C. M.; Hao, X. G. Electrochemical Synthesis of Flower Shaped Morphology MOFs in an Ionic Liquid System and Their Electrocatalytic Application to the Hydrogen Evolution Reaction. *RSC Adv.* **2014**, *4* (30), 15720–15726.

- <https://doi.org/10.1039/c3ra47744d>.
- (19) Liu, J.; Lukose, B.; Shekhah, O.; Arslan, H. K.; Weidler, P.; Gliemann, H.; Bräse, S.; Grosjean, S.; Godt, A.; Feng, X.; et al. A Novel Series of Isorecticular Metal Organic Frameworks: Realizing Metastable Structures by Liquid Phase Epitaxy. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 1–5. <https://doi.org/10.1038/srep00921>.
- (20) Hod, I.; Bury, W.; Karlin, D. M.; Deria, P.; Kung, C. W.; Katz, M. J.; So, M.; Klahr, B.; Jin, D.; Chung, Y. W.; et al. Directed Growth of Electroactive Metal-Organic Framework Thin Films Using Electrophoretic Deposition. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (36), 6295–6300. <https://doi.org/10.1002/adma.201401940>.
- (21) Hod, I.; Sampson, M. D.; Deria, P.; Kubiak, C. P.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. Fe-Porphyrin-Based Metal-Organic Framework Films as High-Surface Concentration, Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Reduction of CO₂. *ACS Catal.* **2015**, *5* (11), 6302–6309. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01767>.
- (22) Gong, Y. N.; Ouyang, T.; He, C. T.; Lu, T. B. Photoinduced Water Oxidation by an Organic Ligand Incorporated into the Framework of a Stable Metal-Organic Framework. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (2), 1070–1075. <https://doi.org/10.1039/c5sc02679b>.
- (23) Dong, Y. J.; Liao, J. F.; Kong, Z. C.; Xu, Y. F.; Chen, Z. J.; Chen, H. Y.; Kuang, D. Bin; Fenske, D.; Su, C. Y. Conformal Coating of Ultrathin Metal-Organic Framework on Semiconductor Electrode for Boosted Photoelectrochemical Water Oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *237* (March), 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.059>.
- (24) Zhang, L.; Cui, P.; Yang, H.; Chen, J.; Xiao, F.; Guo, Y.; Liu, Y.; Zhang, W.; Huo, F.; Liu, B. Metal-Organic Frameworks as Promising Photosensitizers for Photoelectrochemical Water Splitting. *Adv. Sci.* **2015**, *3* (1), 1500243–1500248. <https://doi.org/10.1002/advs.201500243>.
- (25) Maza, W. A.; Ahrenholtz, S. R.; Epley, C. C.; Day, C. S.; Morris, A. J. Solvothermal Growth and Photophysical Characterization of a Ruthenium(II) Tris(2,2'-Bipyridine)-Doped Zirconium UiO-67 Metal Organic Framework Thin Film. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (26), 14200–14210. <https://doi.org/10.1021/jp5034195>.
- (26) Shah, W. A.; Waseem, A.; Nadeem, M. A.; Kögerler, P. Leaching-Free Encapsulation of Cobalt-Polyoxotungstates in MIL-100 (Fe) for Highly Reproducible Photocatalytic Water Oxidation. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *567* (July), 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.08.002>.
- (27) Han, J.; Wang, D.; Du, Y.; Xi, S.; Chen, Z.; Yin, S.; Zhou, T.; Xu, R. Polyoxometalate Immobilized in MIL-101(Cr) as an Efficient Catalyst for Water Oxidation. *Applied Catal. A, Gen.* **2016**, No. 521, 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.015>.
- (28) Finke, R. G.; Droege, M. W.; Domaille, P. J. Rational Syntheses, Characterization, Two-Dimensional 183W NMR, and Properties of P4W18M4(H2O)2O6810- and P4W30M4(H2O)2O_n216- (M = Co, Cu, Zn). *Inorg. Chem.* **1987**, *9* (5), 3886–3896. <https://doi.org/10.1021/ic00270a014>.
- (29) Mialane, P.; Mellot-Draznieks, C.; Dolbecq, A.; Roch-Marchal, C.; Fontecave, M.; Lassalle-Kaiser, B.; Paille, G.; Gomez-Mingot, M. A Fully Noble Metal-Free Photosystem Based on Cobalt-Polyoxometalates Immobilized in a Porphyrinic Metal–Organic Framework for Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (10), 3613–3618. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11788>.
- (30) Hirschorn, B.; Orazem, M. E.; Tribollet, B.; Vivier, V.; Frateur, I.; Musiani, M. Determination of Effective Capacitance and Film Thickness from Constant-Phase-Element Parameters. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (21), 6218–6227. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065>.
- (31) Xu, H. Q.; Hu, J.; Wang, D.; Li, Z.; Zhang, Q.; Luo, Y.; Yu, S. H.; Jiang, H. L. Visible-Light Photoreduction of CO₂ in a Metal-Organic Framework: Boosting Electron-Hole Separation via Electron Trap States. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (42), 13440–13443. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08773>.
- (32) Maeda, K.; Sekizawa, K.; Ishitani, O. A Polymeric-Semiconductor-Metal-Complex Hybrid Photocatalyst for Visible-Light CO₂ Reduction. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (86), 10127–10129. <https://doi.org/10.1039/c3cc45532g>.
- (33) Zhang, Z.; Long, J.; Yang, L.; Chen, W.; Dai, W.; Fu, X.; Wang, X. Organic Semiconductor for Artificial Photosynthesis: Water Splitting into Hydrogen by a Bioinspired C₃N₃S₃ Polymer under Visible Light Irradiation. *Chem. Sci.* **2011**, *2* (9), 1826–1830. <https://doi.org/10.1039/c1sc00257k>.

Chapitre 5 : Conclusions et perspectives

Cette thèse se situe dans le domaine de la production des carburants solaires et en particulier dans la recherche de nouveaux catalyseurs hétérogènes efficaces, sélectifs, recyclables et sans métaux nobles capables de réaliser la réaction de dissociation de l'eau en hydrogène et en oxygène en utilisant l'énergie solaire.

Les synthèses et caractérisations de quatre nouveaux matériaux composites POM@MOF-545 ont été présentées pour les POMs $P_2W_{18}Co_4$, $P_2W_{18}Ni_4$, PW_{12} et $PW_{11}Co$. Les synthèses ont été réalisées par imprégnation en condition aqueuse et suivies par dosage colorimétrique ou par RMN et EDS. Les matériaux composites obtenus ont pu être caractérisés par une palette de techniques physico-chimiques ce qui a révélé la puissance de la spectroscopie d'absorption X et de la RMN en phase solide pour prouver la stabilité du POM dans le réseau du MOF. Les mesures par EDS et les analyses élémentaires par ICP ont permis quant à elles de doser la quantité de POM présent dans le MOF. Il apparaît alors que les POMs chargés 10- ($P_2W_{18}Co_4$ et $P_2W_{18}Ni_4$) conduisent à un taux de POM final de 0,6 par maille, les POMs chargés 3- (PW_{12} et PMo_{12}) de 2 par maille et le POM chargé 5- ($PW_{11}Co$) de 1,2 POM par maille. Il se dégage alors de cette étude que la charge totale apportée par le POM est fixe et égale à une valeur de 6-. D'autres travaux menés actuellement au laboratoire étudient la possibilité d'incorporer une plus grande quantité de POM dans le MOF-545 soit en modifiant les paramètres d'imprégnation, soit en essayant de réduire la taille des cristallites de MOF. La synthèse de POM@MOFs in-situ pour obtenir des composites POM@MOF-525, qu'il est impossible d'obtenir par une synthèse par imprégnation, est également explorée.

Nous nous sommes également intéressés à l'activité catalytique des POMs. Tout d'abord le $P_2W_{18}Co_4$ a été étudié pour l'oxydation de l'eau en dioxygène. Nous avons montré que la porphyrine du MOF-545 était capable de photo-sensibiliser le POM, et donc que le $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ constituait une plateforme hétérogène sans métaux nobles capable de photo-catalyser l'OER. Dans un deuxième temps nous avons étudié des POMs au nickel pour la catalyse de réduction du proton. Le $P_2W_{18}Ni_4$ hétérogénéisé dans le MOF-545 a pu être immobilisé à la surface d'une électrode de carbone vitreux et être utilisé pour l'électro-catalyse de la réduction du proton. Enfin le nouveau POM $SiW_9Ni_{14}Al_7$ a été étudié pour la réduction du proton en catalyse homogène, avec des bons résultats en termes de stabilité et de TON comparé au $P_2W_{18}Ni_4$. Augmenter la nucléarité des métaux de transition de la première période contenu dans les POMs semble donc une piste

efficace pour améliorer leur activité catalytique. Les études se poursuivent au laboratoire sur l'insertion de nouveaux POMs ou de petits complexes de coordination dans le but d'améliorer les propriétés catalytiques du $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$, ou bien d'étudier d'autres réactions de catalyse comme la photo-réduction du CO_2 .

Enfin, le matériau composite $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ a été étudié sous forme de couche mince, sur une surface d'ITO. Cette mise en forme est une étape indispensable pour des applications pratiques. Le dépôt a été effectué de deux façons différentes, par drop-casting du POM@MOF ou par électrophorèse du MOF puis imprégnation par le POM. Les couches minces obtenues présentent une activité meilleure que la poudre en suspension en photo-oxydation de l'eau, et il est également possible de les utiliser comme électrocatalyseurs. La spectroscopie d'absorption des rayons X a permis de montrer que le POM encapsulé était stable dans ces conditions à l'inverse des études similaires rapportées sur le POM en solution. Un test en photo-électro-chimie montre que l'électrode produit un faible photo-courant. Pour finir, une étude systématique des niveaux d'énergie des orbitales frontières par spectroscopie d'impédance a montré que le MOF le plus adapté pour la photosensibilisation des réactions d'oxydation est celui métallé au cobalt. Cette étude ouvre la voie vers une optimisation du photosystème $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$.

En conclusion ce travail de thèse a permis de montrer pour la première fois que l'association de POMs et de MOF porphyrine-zirconium constitue une stratégie innovante et intéressante pour le développement futur de catalyseurs stables et recyclables et ne contenant pas de métaux nobles pour la photo(électro)lyse de l'eau.

ANNEXES : Articles publiés au 30 mai 2019