

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **27 juin 2025**

Nom de famille et prénom de l'auteur. e : **Madame Aikaterini TSIRKOU**

Titre de la thèse : Photo-catalyse à base de cluster de molybdène (Mo₆) pour l'environnement, l'énergie durable et le recyclage du CO₂.

Résumé



L'objectif de ce travail est d'explorer la réactivité de clusters de molybdène à travers une nouvelle approche qui combine la spectroscopie optique UV-Vis et la spectrométrie de masse à tandem en investiguant les espèces intermédiaires impliquées. La combinaison de ces deux techniques permet la caractérisation des espèces réactives intermédiaires en phase gazeuse. Le montage expérimental, développé au sein du groupe de recherche SpectroBio permet l'isolation et la photoactivation des ions moléculaires en utilisant des sources de lumière couplées à un spectromètre de masse de type piège à ions linéaire. Dans une deuxième configuration, des gaz neutres comme CO₂ et O₂ peuvent être introduits dans le piège à ions ou la réactivité ion-molécules est étudiée. La nécessité de cette étude provient du besoin urgent de procédés photochimiques durables, comme la photocatalyse, qui peut convertir des composés nocifs en composés utiles. Des clusters de molybdène ont été rapportés comme des photocatalyseurs de la réduction du CO₂ en méthanol et ainsi, offrent un terrain fertile pour l'étude de la réactivité photo induite en raison de leurs états redox accessibles et leurs états excités de longue durée. Dans la première partie de cette étude, des modifications en phase solution de cluster de molybdène halogéné ont été examinées. Il a été montré que la substitution de ligand par des groupes d'hydroxyde survient sous la combinaison des conditions basiques et aqueuses et en plus, le procédé est accéléré sous irradiation. Les espèces résultantes ont été caractérisées en phase gaz en utilisant des différentes méthodes d'activation comme la dissociation LID (Laser-Induced Dissociation) et la dissociation CID (Collision-Induced Dissociation). En plus, ces espèces ont été étudiées par spectroscopie UV-Visible qui nous a permis d'observer leur photodissociation et ses propriétés optiques et d'attribuer des caractéristiques spectrales à ces espèces potentiellement photoactives. Un second type de modification chimique de cluster implique la coordination du CO₂, résultante probablement du procédé de vieillissement de la solution utilisée. Malgré les efforts fournis pour promouvoir ces substitutions en solution, son amélioration ne pourrait pas être possible. Les ions photogénérés ont montré une réactivité différente vis-à-vis du CO₂ et de l'O₂. Déjà, l'irradiation des clusters a produit des espèces différentes d'état d'oxydation

variés vu que des espèces riches en électrons, des espèces oxydées et réduites ont été accessibles. La réactivité de ces photofragments (en particulier $[\text{Mo}_6\text{I}_9]^{2-}$) avec CO_2 , forme uniquement des espèces de nombre d'oxygène impair, ce qui va dans le sens d'une activation de la liaison C-O assistée par le cluster. Ceci contraste avec la réactivité avec O_2 qui conduit à des espèces avec un nombre pair d'atomes d'oxygène. La réactivité des clusters complètement déshalogénés avec O_2 a conduit à des espèces fortement oxydées telles que $\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{H}_2\text{O}$ et à la question de la transition du cluster d'un noyau métallique hexanucléaire (Mo_6) à un composé de structure POM (polyoxométalate), similaire aux clusters polyoxométalates de Lindqvist ($[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$). Ce travail, enfin, explore différentes voies de la photoactivité possible des clusters de molybdène mais démontre également l'intérêt du couplage entre la spectrométrie de masse et la spectroscopie laser pour l'exploration des voies de réaction des espèces intermédiaires dans les processus photocatalytiques.

Mots-clés : Spectrométrie de masse, Spectroscopie d'action, Compréhension de mécanismes catalytiques, Photo-réduction du CO_2 , Reactions ion-molécule,