

Doctoral Thesis
University of Burgundy-Franche-Comté (UBFC)
Thesis defense scheduled on 13th July 2023

Metal@Diamondoid Hybrid Nanomaterials: Conception, Structural Characterization and Gas Sensing

Moad BOUZID

Carnot Interdisciplinary Laboratory Burgundy (ICB), *INTERFACES Dpt*

&

Institute of Molecular Chemistry of University of Burgundy (ICMUB)

Organometallics, Catalysis, and Stereochemistry group (OCS)

Doctoral thesis committee members:

Dr. Paola NAVA	ISM2 MCF CNRS-Marseille	Reviewer
Dr. Damien AUREAU	ILV CR CNRS-University of Versailles-Saint Quentin	Reviewer
Dr. Myrtil KAHN	LCC DR CNRS-Toulouse	Examiner
Pr. Marcel BOUVET	ICMUB CNRS-University of Burgundy	Examiner
Pr. Bruno DOMENICHINI	ICB CNRS-University of Burgundy	Thesis supervisor
Pr. Jean-Cyrille HIERSO	ICMUB CNRS-University of Burgundy	Thesis co-supervisor

Titre : Nanomatériaux hybrides Métal@diamantoïdes : Conception, caractérisation structurale et détection de gaz

Mots clés : Diamantoïde, XPS/HaXPES, Hybride organo-métallique, Détection de l'ammoniac

Résumé : Ce travail s'intéresse à l'assemblage par PVD, sous la forme de films minces, de cristaux de diamantoïdes fonctionnalisés avec diverses fonctions ainsi que de leur interaction avec quelques métaux de transition déposés par MOCVD, plus particulièrement avec l'or. Une caractéristique originale relative à l'ensemble des études est relative à l'utilisation systématique de la photoémission pour analyser les réactions chimiques impliquées à la surface des films de diamantoïdes, qu'il s'agisse de leur vieillissement sous air ou de leur interaction avec les métaux. Un résultat principal concerne l'action de l'or sur l'oxyde de phosphine présent à la surface de cristaux de phosphine-diamantanol. Dans ce cas, l'action de déposer de l'or sous une atmosphère d'hydrogène conduit à la réduction de l'oxyde de phosphine et à

l'apparition d'une interaction directe entre les atomes de phosphore et d'or qui se traduit par un enrichissement en électron de l'or. La présence de l'or, sous la forme d'un film continu monoatomique, inhibe alors l'oxydation du phosphore et donc le vieillissement possible des échantillons. En outre, l'hybride Au@PH₂-Diam-OH créé possède des capacités intéressantes en tant que matériau / capteur sensible à l'ammoniac (NH₃). En effet, il présente une excellente durabilité et une bonne reproductibilité, une réponse relative de 150% à 30 ppm et une limite de détection de 6 ppm à température ambiante et à 45% d'humidité relative. L'effet réducteur de l'or a également été observé sur des groupements associant chalcogènes et phosphore.

Title : Metal@Diamondoid Hybrid Nanomaterials: Conception, Structural Characterization and Gas Sensing

Keywords : Diamondoid, XPS/HaXPES, Metal-organic hybrid, Ammonia sensing

Abstract : This work deals with the assembly by PVD of thin films of diamondoid crystals functionalized with various functions as well as their interactions with some transition metals deposited by MOCVD, more particularly with gold. An original feature of all the studies is the systematic use of photoemission to analyze the chemical reactions involved on the surface of the diamondoid films, both in terms of their aging under air and their interaction with metals.

One of the main results concerns here the action of gold on phosphine oxide present on the surface of phosphine-diamantanol crystals. In this case, depositing gold under a hydrogen atmosphere leads to the reduction of the phosphine oxide and to the formation of a direct

interaction between the phosphorus and gold atoms which results in an electron enrichment of the gold atoms. The presence of gold, in the form of a continuous monoatomic film, then inhibits the oxidation of phosphorus and thus the possible aging of the samples. In addition, the Au@PH₂-Diam-OH hybrid created has interesting capabilities as a sensitive material for ammonia (NH₃) sensing. Indeed, it presents an excellent durability, a good reproducibility, a relative response of 150% at 30 ppm and a detection limit of 6 ppm at room temperature under 45% relative humidity.

The reducing effect of gold was also observed on groups associating chalcogen and phosphorus.