



**HAL**  
open science

# Influence de la nature et de la chimie de surface de nanodiamants sur leur réactivité sous rayonnement ionisant

Florent Ducrozet

► **To cite this version:**

Florent Ducrozet. Influence de la nature et de la chimie de surface de nanodiamants sur leur réactivité sous rayonnement ionisant. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UP-AST131 . tel-04122995

**HAL Id: tel-04122995**

**<https://theses.hal.science/tel-04122995>**

Submitted on 9 Jun 2023

**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.

# Influence de la nature et de la chimie de surface de nanodiamants sur leur réactivité sous rayonnement ionisant

*Influence of the nature and surface chemistry of nanodiamonds on their reactivity under ionizing radiation*

## Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 575,  
Electrical, Optical, Bio-physics and Engineering (EOBE)  
Spécialité de doctorat : Science des matériaux  
Réfèrent : Faculté des sciences d'Orsay  
Graduate School : Sciences de l'Ingénierie et des systèmes

Thèse préparée au **NIMBE** (Université Paris-Saclay, CEA, CNRS)  
et à l'**Institut de Chimie Physique** (Université Paris-Saclay, CNRS),  
sous la direction de **Jean-Charles ARNAULT**, Directeur de recherche,  
la co-direction de **Cécile SICARD-ROSELLI**, Maître de conférences,  
le co-encadrement d'**Emilie BRUN**, Maître de conférences,  
et le co-encadrement de **Hugues GIRARD**, Ingénieur-chercheur

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 17 novembre 2022, par

**Florent DUCROZET**

### Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

<b>Odile STEPHAN</b> Professeure, Université Paris-Saclay	Présidente
<b>Laurent DREESEN</b> Professeur, Université de Liège	Rapporteur & Examineur
<b>Marc DUBOIS</b> Professeur, Université Clermont Auvergne	Rapporteur & Examineur
<b>Corinne CHANEAC</b> Professeure, Sorbonne Université	Examinatrice
<b>Matthieu VIROT</b> Ingénieur-chercheur, CEA Marcoule	Examineur

**Titre :** Influence de la nature et de la chimie de surface de nanodiamants sur leur réactivité sous rayonnement ionisant

**Mots clés :** nanodiamant, chimie de surface, colloïdes, radicaux hydroxyle, électrons hydratés

**Résumé :** Les nanodiamants (NDs) présentent des propriétés physico-chimiques uniques au sein des nanomatériaux carbonés, leur permettant d'être de bons candidats pour des applications dans les domaines de la nanomédecine, des applications quantiques ou de l'énergie. Parmi les différentes méthodes de synthèse des NDs, les deux majoritaires sont la synthèse par détonation (DNDs) et le broyage de diamant massif (MNDs). La chimie de surface de ces nanoparticules peut être homogénéisée par différents traitements, notamment par oxydation (ND-Ox) et par hydrogénation (ND-H). Ces NDs présentent d'excellentes propriétés colloïdales, permettant de les disperser en suspension aqueuse, un prérequis pour de nombreuses applications en solution. Cette thèse s'intéresse à la réactivité de ces différents nanodiamants sous rayonnement ionisant. Des études antérieures ont montré que les suspensions aqueuses de DND-H présentent un effet radiosensibilisant et, plus précisément, un effet surproducteur de radicaux hydroxyle et d'électrons hydratés sous irradiation. Afin de mieux comprendre la réactivité de ces particules, deux axes d'étude se sont imposés. Le premier axe, centré sur le matériau, s'est concentré sur l'obtention d'un meilleur contrôle des nanodiamants générés, de leur chimie de surface à leur organisation colloïdale, en passant par la composition de la phase aqueuse. Pour cela, des caractérisations fines ont été combinées (FTIR, XPS, TGA, BET, XRD, HRTEM, cryo-EM) sur les NDs ayant subi des traitements d'oxydation, d'hydrogénation et de graphitisation de surface. Le second axe, centré sur l'irradiation gamma des suspensions aqueuses des NDs, a été exploré *via* l'utilisation de méthodes de dosage indirectes des radicaux hydroxyle et des électrons hydratés employant la coumarine et les ions nitrate. Ces molécules sondes ont ainsi pu mettre en évidence les différences de réactivité des NDs vis-à-vis des deux espèces selon leur nature (DNDs ou MNDs) et selon leur chimie de surface sous rayonnement gamma.

**Title :** Influence of the nature and surface chemistry of nanodiamonds on their reactivity under ionizing radiation

**Keywords :** nanodiamond, surface chemistry, colloids, hydroxyl radicals, hydrated electrons

**Abstract :** Among carbon nanomaterials, nanodiamonds exhibit unique physico-chemical properties, making them good candidates for applications in nanomedicine, quantic developments or energy. The two major NDs synthesis routes are detonation (DNDs) and milling of bulk diamond (MNDs). Surface chemistry of these nanoparticles can be homogenized by surface treatments such as oxidation (ND-Ox) or hydrogenation (ND-H). NDs have exceptional colloidal properties, allowing them to be used in aqueous suspensions. This work focuses on the reactivity of different nanodiamonds under ionizing radiation. Previous studies highlighted that ND-H suspensions present a radiosensitizing effect and more precisely an overproduction of hydroxyl radicals and hydrated electrons under irradiation. To investigate this property, two main lines of research were developed. First, a better control of NDs surface chemistry, colloidal organization and composition of the aqueous phase was necessary. In order to do so, combined characterization techniques were used (FTIR, XPS, TGA, BET, XRD, HRTEM, cryo-EM) on oxidized, hydrogenated and surface graphitized NDs. Second, the irradiation of aqueous NDs suspensions were studied by performing indirect titrations of hydroxyl radicals and hydrated electrons using coumarin and nitrate ions. These chemical probes allowed to reveal the differences in NDs reactivity under gamma radiation depending on their nature (DNDs or MNDs) and also depending on their surface chemistry.

# Table des matières

---

<b>Table des matières</b> .....	<b>3</b>
<b>Remerciements</b> .....	<b>7</b>
<b>Liste des abréviations</b> .....	<b>11</b>
<b>Présentation de la thèse</b> .....	<b>13</b>
<b>I. Introduction bibliographique</b> .....	<b>17</b>
A. Nanoparticules et nanomatériaux.....	17
B. Matériau diamant.....	18
1. <i>Maille diamant</i> .....	18
2. <i>Propriétés du diamant</i> .....	19
C. Nanoparticules de diamant .....	20
1. <i>Méthodes de synthèse</i> .....	20
2. <i>Chimies de surface des nanodiamants</i> .....	24
3. <i>Applications des nanodiamants</i> .....	28
4. <i>Notations utilisées</i> .....	29
D. Interaction entre rayonnement ionisant et nanodiamants .....	29
1. <i>Qu'est-ce qu'un rayonnement ionisant ?</i> .....	29
2. <i>Radiolyse de l'eau</i> .....	31
3. <i>Interaction entre rayonnement ionisant et nanoparticules</i> .....	35
4. <i>Etudes préalables à ce travail de thèse</i> .....	36
E. Objectifs de la thèse .....	38
<b>II. Synthèse de suspensions de nanodiamants : chimies de surface et propriétés colloïdales</b> .....	<b>41</b>
A. Introduction.....	41
B. Caractérisation des nanodiamants as-received .....	41
1. <i>Distribution en taille des particules</i> .....	42
2. <i>Surface spécifique</i> .....	45
3. <i>Chimie de surface</i> .....	47
4. <i>Composition chimique</i> .....	49
5. <i>Stabilité colloïdale</i> .....	53
6. <i>Bilan des caractérisations des particules as-received</i> .....	56
C. Nanodiamants oxydés par recuit .....	57
1. <i>Chimie de surface</i> .....	59



2.	<i>Composition chimique</i> .....	61
3.	<i>Stabilité colloïdale</i> .....	61
4.	<i>Bilan des caractérisations des particules oxydées</i> .....	62
D.	Nanodiamants hydrogénés .....	63
1.	<i>Chimie de surface</i> .....	64
2.	<i>Composition chimique</i> .....	71
3.	<i>Stabilité colloïdale</i> .....	73
4.	<i>Bilan des caractérisations des particules hydrogénées</i> .....	76
E.	Discussion sur les traitements thermiques et les chimies de surface.....	76
1.	<i>Nanodiamants oxydés</i> .....	76
2.	<i>Nanodiamants hydrogénés</i> .....	77
F.	Caractérisation avancée des colloïdes .....	79
1.	<i>Organisation des particules en suspension</i> .....	79
2.	<i>Composition ionique des suspensions</i> .....	88
G.	Discussion sur la caractérisation des suspensions colloïdales .....	99
1.	<i>Stabilité colloïdale des nanodiamants</i> .....	99
2.	<i>Présence d'ions nitrite dans les suspensions</i> .....	101
H.	Bilan .....	103
<b>III.</b>	<b>Synthèse de nanodiamants de détonation à différents états d'hybridation de surface</b> .....	<b>107</b>
A.	Introduction.....	107
B.	Analyse thermogravimétrique et protocole de caractérisation.....	110
C.	Influence des recuits sur la chimie de surface des particules .....	112
1.	<i>Chimie de surface</i> .....	112
2.	<i>Composition chimique</i> .....	115
D.	Influence des recuits sur l'hybridation du carbone.....	116
1.	<i>Déconvolutions des niveaux de cœur C<sub>1s</sub></i> .....	116
2.	<i>Hybridation du carbone</i> .....	118
3.	<i>Cristallinité et morphologie</i> .....	121
E.	Discussion sur les effets des recuits .....	124
1.	<i>Evolution du carbone hybridé sp<sup>2</sup> sur les nanodiamants</i> .....	125
2.	<i>D'où proviennent les terminaisons hydrogénées ?</i> .....	128
F.	Propriétés colloïdales des particules recuites.....	132
G.	Bilan .....	134
<b>IV.</b>	<b>Réactivité des suspensions de nanodiamants de détonation sous irradiation ....</b>	<b>137</b>
A.	Introduction.....	137

1.	<i>Emission d'électrons par les DND-H</i> .....	138
2.	<i>Interface DND-H et phase aqueuse</i> .....	140
B.	Protocole de dosage indirect des radicaux hydroxyle.....	141
1.	<i>Description du protocole</i> .....	141
2.	<i>Analyse chromatographique de l'hydroxylation de la coumarine en présence de DNDs</i> .....	144
C.	Influence de la chimie de surface des DNDs .....	145
1.	<i>Comportement des DNDs oxydées et recuites sous argon</i> .....	145
2.	<i>Influence des conditions d'hydrogénation</i> .....	146
D.	Génération des radicaux hydroxyle par la réaction de Fenton .....	148
1.	<i>Présentation de la réaction de Fenton et optimisation des protocoles</i> .....	148
2.	<i>Réaction de Fenton en présence de particules ADA-H</i> .....	150
E.	Discussion .....	152
F.	Bilan .....	157
<b>V.</b>	<b>Réactivité des suspensions de nanodiamants issus de broyage sous irradiation</b> <b>161</b>	
A.	Introduction.....	161
B.	Quantification des radicaux hydroxyle en présence de MND-H .....	162
1.	<i>Analyse chromatographique de l'hydroxylation de la coumarine en présence de MNDs</i> .....	162
2.	<i>Mesure des radicaux hydroxyle lors de l'irradiation des suspensions de MND-H</i> .....	162
C.	Quantification des électrons hydratés en présence de MNDs.....	167
1.	<i>Dosage des électrons hydratés par la coumarine sous atmosphère de N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub></i> .....	167
2.	<i>Dosage des électrons hydratés par les ions nitrate</i> .....	170
D.	Effet de l'atmosphère d'irradiation.....	174
E.	Quantifications des radicaux HO• et des électrons hydratés pour les particules MND-Ox....	177
F.	Discussion .....	178
1.	<i>Capture de radicaux hydroxyle et production d'électrons hydratés par les particules MND-H</i> .....	178
2.	<i>Quelles sont les origines des différences de comportement des MNDs et des DNDs sous irradiation ?</i> 181	
3.	<i>Comment optimiser le protocole de dosage des électrons hydratés par les ions nitrate ?</i> .....	183
G.	Bilan .....	184
<b>VI.</b>	<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	<b>187</b>
<b>VII.</b>	<b>Méthodes expérimentales</b> .....	<b>193</b>
A.	Nanodiamants : Sources commerciales et modification de leur chimie de surface .....	193
1.	<i>Nanodiamants</i> .....	193
2.	<i>Recuit des nanodiamants sous atmosphère contrôlée</i> .....	193
B.	Mise en suspension des nanodiamants.....	195
1.	<i>Sonication</i> .....	195

2.	<i>Centrifugation</i> .....	196
3.	<i>Mesure de la concentration des suspensions</i> .....	196
C.	<b>Caractérisation des nanodiamants</b> .....	197
1.	<i>Spectroscopie infrarouge (FTIR)</i> .....	197
2.	<i>Spectroscopie Raman</i> .....	197
3.	<i>Analyse thermogravimétrique (ATG)</i> .....	197
4.	<i>Analyse de la surface spécifique en voie sèche (BET)</i> .....	198
5.	<i>Diffraction des rayons X</i> .....	199
6.	<i>Diffusion dynamique de la lumière et zétamétrie (DLS / PZ)</i> .....	199
7.	<i>Microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR) et cryo-microscopie (cryo-MET)</i> 201	
8.	<i>Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)</i> .....	202
D.	<b>Irradiation gamma des suspensions de nanodiamants et dosages</b> .....	203
1.	<i>Préparation des solutions</i> .....	203
2.	<i>Dispositif et protocole d'irradiation</i> .....	204
3.	<i>Dosimétrie</i> .....	205
4.	<i>Spectroscopie de fluorescence</i> .....	206
5.	<i>Chromatographie en phase liquide haute performance</i> .....	207
6.	<i>Dialyses des suspensions de NDs</i> .....	207
E.	<b>Expériences avec la réaction de Fenton</b> .....	208
	<b>Liste des communications</b> .....	<b>209</b>
A.	<b>Publications</b> .....	209
B.	<b>Communications orales</b> .....	209
C.	<b>Posters</b> .....	209
	<b>Bibliographie</b> .....	<b>211</b>

## Remerciements

---

Après trois années (et même un peu plus !) passées à étudier les nanodiamants sous tous les angles, l'heure est maintenant à l'écriture des dernières lignes de ce manuscrit de thèse, pour remercier toutes celles et ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

---

Je tiens à remercier chaleureusement **Odile Stephan** d'avoir accepté de présider mon jury de soutenance. Je remercie **Laurent Dreesen** et **Marc Dubois** d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail de thèse et **Corinne Chanéac** et **Matthieu Viro**t d'avoir accepté d'en être les examinateurs. Merci pour les riches échanges lors de la soutenance, très pluridisciplinaires, qui laissent une porte ouverte à plein d'idées intéressantes pour la suite !

---

Je tiens à remercier **Jean-Charles Arnault** et **Cécile Sicard-Roselli** d'avoir accepté de co-diriger ce travail de thèse. Merci à toi Jean-Charles pour la confiance que tu m'as accordée en me proposant de poursuivre ce sujet de stage de fin d'école d'ingénieurs en travail de thèse. Je retiendrai une grande disponibilité et beaucoup de temps accordé au conseil et à la relecture de mes différents rapports, articles, présentations et manuscrit. Merci ensuite à toi Cécile pour ton encadrement durant ces trois années. « Alors ? Ça pousse ? Ça capte ? » resteront les phrases marquantes après chaque session d'irradiation. Merci pour la rigueur dans le travail quotidien, pour la confiance que tu m'as accordée et également pour l'aide aux manip, qu'elles soient à température ambiante ou à froid.

Je tiens à remercier **Emilie Brun** et **Hugues Girard** d'avoir co-encadré ce travail de thèse. Merci Emilie d'avoir autant été l'encadrante minutieuse qui m'a beaucoup appris que l'oreille attentive, notamment lors des sessions covoyage, partagées toujours avec plaisir. Je retiendrai longtemps les jolis moments passés, des irradiations aux RX en août 2019 jusqu'à la rédaction, à parcourir des livres de chimie radicalaire en août 2022, parfois à même le sol ! Merci ensuite à toi Hugues pour ces trois riches années à travailler ensemble sur les nanodiamants. C'est toi le tout premier qui m'a introduit à ce sujet et qui m'a formé avec patience aux montages expérimentaux. Je me rappellerai longtemps de mon sentiment de fierté le jour où j'ai lancé seul mon premier plasma dans YODA, un vrai joli moment dans mon parcours scientifique.

Merci à tous les quatre pour m'avoir amené du stage de fin d'école d'ingénieurs jusqu'à la soutenance de thèse de doctorat, le tout en me faisant grandir scientifiquement et humainement.

---

Je tiens à remercier les proches collaborateurs qui ont contribué aux résultats présentés dans ce manuscrit. Merci à **Eric Larquet** et **Ileana Florea** pour leur expertise et pour les moments partagés à immortaliser les nanodiamants par MET-HR et cryo-MET. Grâce à toi Eric, je penserai toujours à exporter mes clichés en « format Martine ». Merci à **Jocelyne Leroy** pour les multiples analyses XPS présentes dans ce manuscrit. Merci à **Charles Rivron**, mon quasi-voisin montrougien, pour les analyses en adsorption de N<sub>2</sub>.

---

En parallèle du pur travail de recherche, j'ai eu le plaisir d'enseigner durant ces trois années en cycle préparatoire ingénieur et en licence de chimie. Je tiens à remercier **Céline Dablemont** et **Emilie Amzallag** qui m'ont permis d'effectuer cette mission en m'accueillant pleinement au sein de leur équipe pédagogique. Cette expérience me laissera des souvenirs indélébiles, qu'ils soient bons (les jours avec de super dynamiques en TD) ou plus hasardeux (le binôme de TP qui a bousillé sa bombe calorimétrique en relâchant de l'oxygène à 20 bar dans la pièce !). Un merci tout particulier à toi Céline pour ton aide depuis le début de cette mission d'enseignement et dans la préparation de la suite.

---

Cette thèse n'aurait pas été celle qu'elle a été sans mes plus proches camarades : mes « co-thésards », que je vais remercier ici par ordre chronologique de nos rencontres.

Je tiens tout d'abord à remercier **Lorris Saoudi**. Rencontré pour la première fois en 2017 lorsqu'il n'était alors qu'un p'tit nouveau à l'école d'ingénieurs, nous n'aurions pas cru à ce moment-là que nous allions nous suivre aussi longtemps ! Merci à toi pour tous ces moments de rigolade au LEDNA, pour nos sessions covoiturage qui ont toujours fini soit en psychanalyse mutuelle soit en remake de Tomorrowland. Merci pour l'entraide scientifique sur les nanodiamants et pour nos discussions animées devant le tableau blanc. Ton prix Nobel pour faire de l'eau à partir des NDs est déjà en discussion dans les plus hautes sphères. J'espère d'ailleurs que tout est bien consigné dans ton journal intime, enfin pardon, cahier de labo. Ce fut un plaisir de partager tous ces moments avec toi et je sais que ton aide m'a été précieuse. J'ai une entière confiance en ta réussite, même quand le parcours est semé d'embûches, car *in fine* ta capacité à voir la beauté dans la science vaincra ! Merci encore et je terminerai par un son caractéristique : « TUTUTUTUUUUU ».

Je tiens ensuite à remercier **Valentin Cassan**. Le parcours de thèse n'est pas forcément de tout repos mais dans toute situation du positif peut être trouvé. Avec toi c'était le cas ! Je retiendrai de notre passage au LCD une superbe entraide et une franche camaraderie partagée dans ce bureau 69. Ce

moment où l'un ou l'autre rentrait dans le bureau en fermant la porte pour gossiper : mon préféré. Je me rappelle également que l'on a partagé quasiment tous les montages expérimentaux avec une super entente, mais parfois également à mon plus grand désespoir... Répète après moi Valentin : « Avant de mettre l'étuve à 120°C pour faire sécher mes polymères je vérifie que les échantillons de Florent ne sont plus dedans afin de ne pas les faire fondre ». C'était un plaisir d'avoir partagé ma première moitié de thèse avec toi et j'espère que l'on aura encore l'occasion de vivre de bons moments ensemble.

Vient ensuite un des paragraphes les plus attendus de ces remerciements. Je tiens à remercier **Anouchka Gatin** pour avoir été ma complice, mon double, ma partenaire de fou rires comme d'irradiations et un soutien de tous les jours. Dur de savoir par où commencer... Peut-être par le commencement ? : « Il est chelou lui à me dire ma belle non ? ». Nous avons vécu tellement de bons moments ensemble durant ce long mais beau parcours. Ton soutien a été primordial lors des hauts et des bas que ces années ont comporté et je te remercie énormément pour cela. Merci pour les sessions irradiations, ô Shirley, reine incontestée du Fricke. Merci pour les innombrables goûters, Joëlle Robuchon, tes menus étaient les meilleurs. Je me rappellerai de nos regards en coin dans le bureau aux heures fatidiques (10h et 16h tapantes, si ce n'est plus tôt). Nous l'aurons d'ailleurs bien métamorphosé ce bureau en 3 ans. Egalement le labo, avec nos sessions régulières de « Bon ça suffit, trop de bazar, toute la forêt d'Orsay morte sur les paillasses, attrape le Cif et moi le balai et ça part ! ». Je pense que Cécile n'en peut d'ailleurs plus de nous rien que pour ça. Merci à toi pour les « Tu préfères », souvent si horribles. Merci pour les parodies, pour les « à demain » sur le parking le soir alors qu'on s'écrivait à peine garés chez nous. Merci pour ce super séjour à Sète, « aux frais de la princesse » ! On se sera vraiment régalez. Je ne pourrai pas tout décrire ici mais j'ai bien conscience que ces années n'auraient pas du tout eu la même saveur sans toi et c'est grâce à ta bonne humeur, ton oreille attentive et ta gentillesse. Je me rassure en me disant que cette amitié, apportée par la thèse, a de beaux jours devant elle (et de toute façon, rendez-vous dans 8 ans pour...). Merci encore pour tout Anouch.

Last but not least, vient le tour de ma dernière co-thésarde : je remercie chaleureusement **Kamilia Henni** pour ces années ensemble. Tu as été un rayon de soleil pendant ces années, avec un rire si communicatif. Merci pour tous les moments de pure rigolade. « Hummm, le café huuuum. Ma benha, c'est très délicieuse, vraiment, haja le top ». Je ne parle même pas de tes vidéos qui me font encore mourir de rire. Lorsque les nanodiamants ne tiennent pas en suspension : « Rooh, quelle perte de temps, quelle perte d'énergie ! ». La reine du HMEB, je suis toujours jaloux de tes magnifiques clichés. Je me console néanmoins en me disant que je resterai vaincu au sprint dans le couloir noir ! Merci également pour toutes les discussions à cœur ouvert que l'on a pu avoir. Tu es une brillante jeune chercheuse et je suis sûr que de belles choses t'attendent par la suite. J'ai beau quitter le laboratoire,

n'oublies pas que je reste toujours disponible pour toi, jusqu'au jour où l'on sera réunis, que je synthétiserai des matériaux et que toi tu les testeras en électroch' ! Merci pour tout ma petite Kam.

---

Je tiens à remercier tous les collègues doctorants que j'ai côtoyés durant ces trois années pour les bons moments passés ensemble. Au LCD **Izabella** (« Sis' ») et **Julien** (j'attends encore le petit pastaga que l'on doit se boire sur le vieux port). Au LEDNA merci tout d'abord à mes prédécesseurs, le trio de choc **Marc, Corentin** et **Antoine**. Ensuite pour les prochains sur la liste, merci à **Juliette** (avec qui on se suit depuis aussi bien longtemps !), **Charlène, Marie, Estéban, Corentin**, et finalement les petits nouveaux **Marie, Léo** et **Adrien**. Côté ICP, merci à **Hana, Jehan, Rika, Jessica, Marija, Salomé, Dounia** et le petit nouveau **Théo**. Merci à **Ayoub** et **Lucie**, les deux acolytes du plateau avec qui, hélas, nous n'avons pas réussi à sortir des catacombes à temps ! Merci également à **Margaux**, notamment pour les cafés partagés, même en HNO. Merci aux stagiaires des deux équipes pour les agréables moments passés ensemble, **Teodor, Dana, Victor** et **Louise**.

Merci finalement aux membres permanents des différents laboratoires pour l'aide apportée et les nombreuses discussions plus ou moins scientifiques. Merci à **Christine, Céline, Samuel, David, Isabelle, Hadrien, Dominique, Pierre, Martine, Emeline, Mathieu, Olivier, Vincent** et d'autres que je dois sans doute oublier !

---

Les derniers mots de ces remerciements seront pour ma famille et mes amis.

Merci à **Lina** et **Hélène** pour avoir été des amies très présentes et des sources quotidiennes de réconfort au cours de ces années. Merci également à la brigade du sud **Olivia, Marine, Nolwenn, Florent** et **Marion** pour notre amitié qui demeure malgré la distance et les années. Merci à la brigade de l'école d'ingénieurs et notamment, parmi eux, mes partenaires de MTX **Kim, Roland** et **Constance**.

Merci à mon frère **Jullian** et à toute ma famille pour leur amour et leur soutien.

Merci finalement à **mes parents** qui m'ont toujours aidé, soutenu et permis d'aller jusqu'au doctorat dans les meilleures conditions. C'est sans nul doute grâce à tout ce que vous avez fait et votre amour que j'en suis là aujourd'hui. Bien que j'aurais fortement souhaité que cet aboutissement soit célébré ensemble, ces quelques mots sont là pour remercier votre implication dès le premier jour. Je pense fort à vous deux en concluant ce manuscrit.

## Liste des abréviations

---

- 7-OH Cou** : Molécule de 7-hydroxycoumarine (ombelliférone)
- ADA-AsR** : DNDs as-received de la source ADAMAS (non modifiées)
- ADA-H** : DNDs hydrogénées de la source ADAMAS
- ADA-Ox** : DNDs de la source ADAMAS ayant subi un traitement d'oxydation
- AFM** : Atomic Force Microscopy – *microscopie à force atomique*
- ATG** : Analyse Thermogravimétrique
- ATR** : Attenuated Total Reflectance – *réflexion totale atténuée*
- BC** : Bande de conduction
- BET** : Brunauer, Emmett et Teller, méthode de détermination de la surface spécifique à partir d'une isotherme d'adsorption
- BV** : Bande de valence
- Cou** : Molécule de coumarine
- Cryo-MET** : cryo-microscopie en transmission
- C-sp<sup>2</sup>** : Carbone hybridé sp<sup>2</sup>
- C-sp<sup>3</sup>** : Carbone hybridé sp<sup>3</sup>
- DLS** : Dynamic Light Scattering – *diffusion dynamique de la lumière*
- DNDs** : Detonation Nanodiamonds – *nanodiamants issus de détonation*
- DRX** : Diffraction des Rayons X
- EDX** : Energy Dispersive X-ray spectroscopy – *spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie*
- EELS** : Electron Energy Loss Spectroscopy – *spectroscopie de perte d'énergie des électrons*
- e<sup>-</sup><sub>hyd</sub>** : Electron hydraté
- ENH** : Electrode normale à hydrogène
- FTIR** : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy – *spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier*
- HPHT** : Haute Pression Haute Température
- HPLC** : High Performance Liquid Chromatography – *chromatographie en phase liquide à haute performance*
- MEB** : Microscopie Electronique à Balayage
- MET-HR** : Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution



**MNDs** : Milled Nanodiamonds – *nanodiamants issus de broyage*

**MND-AsR** : MNDs as-received de la source Van Moppes (non modifiées)

**MND-H** : MNDs hydrogénées de la source Van Moppes

**MND-Ox** : MNDs de la source Van Moppes ayant subi un traitement d'oxydation

**MPCVD** : Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition – *dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes*

**NDS** : Nanodiamants

**NEXAFS** : Near edge X-ray absorption fine structure – *spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X*

**NPo** : Nanoparticule d'or

**OLC** : Onion-Like Carbon – *oignons de carbone*

**PChem-AsR** : DNDs as-received de la source PlasmaChem (non modifiées)

**PChem-H** : DNDs hydrogénées de la source PlasmaChem

**PChem-Ox** : DNDs de la source PlasmaChem ayant subi un traitement d'oxydation

**PZ** : Potentiel zêta

**ROS** : Reactive Oxygen Species – *espèces réactives de l'oxygène*

**RPE** : Résonance Paramagnétique Electronique

**RX** : Rayons X

**SAXS** : Small Angle X-Ray Scattering – *diffusion des rayons X aux petits angles*

**TDMS** : Thermal Desorption Mass Spectrometry – *spectrométrie de masse de thermodésorption*

**XPS** : X-Ray Photoelectron Spectroscopy – *spectroscopie de photoélectrons X*

# Présentation de la thèse

---

Les nanoparticules de diamant, ou nanodiamants (NDs), sont aujourd'hui une catégorie à part entière des nanostructures carbonées, avec les nanotubes de carbone, le graphène ou encore les fullerènes. Deux principales méthodes de synthèse des NDs se distinguent : les nanodiamants issus de détonation (DNDs) et les nanodiamants issus de broyage de diamant de synthèse HPHT, CVD ou naturelle (MNDs). Ces NDs présentent de nombreuses propriétés intéressantes, regroupant des propriétés propres au matériau diamant (dureté, centres fluorescents, comportement semi-conducteur, chimie riche du carbone...) ainsi que d'autres propres à leur taille nanométrique (forte surface spécifique et stabilité colloïdale par exemple). Cela leur permet d'être aujourd'hui de bons candidats pour la nanomédecine, les lubrifiants, les composites ou encore la photocatalyse. Dans les applications biomédicales, les NDs ont notamment été identifiés comme de potentiels candidats pour la radiosensibilisation comme l'a montré une étude *in vitro* (Grall et al., 2015). Des études antérieures ont également mis en évidence un effet surproducteur de radicaux hydroxyle et d'électrons hydratés sous rayonnement ionisant (rayons X et gamma) par les suspensions aqueuses de DNDs à chimie de surface hydrogénée (Kurzyk et al., 2017) (Brun et al., 2020). **Ce travail de thèse porte sur l'étude approfondie de la réactivité des nanodiamants (de détonation et issus de broyage), de différentes chimies de surface, sous rayonnement ionisant.**

Entre la science des matériaux et la chimie sous rayonnement, cette thèse s'est déroulée en collaboration entre deux laboratoires. La modification de la chimie de surface des nanodiamants ainsi que leur mise en suspension colloïdale s'est effectuée au sein de l'équipe « Nanodiamants », d'abord au Laboratoire Capteurs Diamants (CEA/LIST) puis à partir de septembre 2020 au Laboratoire Edifices Nanométriques (UMR 3685 CEA/CNRS, NIMBE). L'irradiation des suspensions aqueuses de nanodiamants ainsi que le dosage des espèces radicalaires et ioniques générées ont été réalisées au sein de l'équipe « Rayonnements Ionisants, Biosystèmes et Nanoparticules » à l'Institut de Chimie Physique (UMR 8000 Université Paris-Saclay/CNRS). Cette collaboration a permis de répondre aux besoins de l'interdisciplinarité de ce travail de thèse. Les caractérisations XPS et de microscopie électronique en transmission (MET-HR et cryo-MET) ont été permises respectivement par des collaborations avec Jocelyne Leroy (UMR 3685 CEA/CNRS, NIMBE), Eric Larquet (Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, UMR 7643 CNRS, Ecole Polytechnique, IP-Paris) et Ileana Florea (Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, UMR 7647, CNRS, Ecole Polytechnique, IP-Paris).

Ce manuscrit aura à cœur de décrire la synthèse et la caractérisation de suspensions aqueuses de nanodiamants de différentes natures (DNDs et MNDs) et de différentes chimies de surface (hydrogénées, oxydées, graphitisées en surface) et d'étudier leur comportement sous irradiation gamma. Pour répondre au mieux à cet objectif, ce manuscrit sera subdivisé en cinq parties.

Nous commencerons par réaliser une introduction bibliographique permettant de décrire le contexte dans lequel cette étude s'inscrit. Nous présenterons dans cette partie les nanoparticules de diamant, leurs méthodes de synthèse ainsi que les traitements de modification de leur chimie de surface. Nous aborderons également les principes fondamentaux de la chimie sous rayonnement ainsi que la radiolyse de l'eau, cette dernière générant les deux espèces radicalaires auxquelles nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce travail : le radical hydroxyle et l'électron hydraté. Finalement, nous présenterons les travaux antérieurs à cette thèse qui ont permis d'établir les problématiques de ce sujet de recherche.

Dans le premier chapitre de résultats, la modification de la chimie de surface des nanodiamants, leur mise en suspension colloïdale ainsi que leur caractérisation approfondie seront étudiées. Dans un premier temps, nous caractériserons les chimies de surface des nanodiamants commerciaux, oxydés et hydrogénés. Ensuite, nous nous intéresserons à l'étude de l'organisation colloïdale des particules en suspension aqueuse. Finalement, nous mettrons en évidence la présence d'ions nitrite dans la phase aqueuse des suspensions et nous explorerons l'impact de la présence des DNDs sur leur formation.

Dans le chapitre suivant, la modification de l'hybridation des atomes de carbone de surface des NDs sera explorée. Les différentes méthodes établies dans la littérature pour générer du carbone hybridé  $sp^2$  à partir de carbone hybridé  $sp^3$  à la surface des NDs seront introduites et nous présenterons les effets des recuits de DNDs sous vide primaire et sous argon sur le taux de carbone  $sp^2$  des particules ainsi que sur leur chimie de surface.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude de la réactivité des nanoparticules de diamant issues de détonation sous rayonnement gamma. Nous présenterons le protocole qui sera utilisé par la suite pour le dosage indirect des radicaux hydroxyle. Les effets de la chimie de surface des DNDs (oxydée, hydrogénée, réduite par recuit sous argon) sur l'évolution de la production des radicaux hydroxyle seront présentés avec un intérêt particulier pour les DNDs à chimie de surface hydrogénée.

Dans le dernier chapitre, la réactivité des nanoparticules de diamant issues de broyage sous rayons gamma sera abordée. Le comportement des MNDs vis-à-vis des radicaux hydroxyle et des électrons hydratés sera étudié pour la première fois selon la chimie de surface des particules et selon l'atmosphère d'irradiation.

Nous concluons finalement sur les travaux présentés et nous donnerons des perspectives de recherche identifiées. Les méthodes expérimentales utilisées au long de ce travail seront présentées à la fin de cet ouvrage.



# I. Introduction bibliographique

L'objectif de ce premier chapitre est d'introduire les éléments de contexte bibliographiques ainsi que des notions scientifiques et expérimentales permettant d'appréhender au mieux les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse.

## A. Nanoparticules et nanomatériaux

Depuis plus d'un demi-siècle, le développement important des techniques de caractérisation, dont la microscopie, a permis d'ouvrir la voie au monde de l'infiniment petit. Comme le discours marquant de Richard Feynman de 1959 l'introduisait bien, de nombreux ordres de grandeur doivent exister entre notre échelle « métrique » et celle des atomes. D'après lui, rien n'empêcherait de réaliser de petites entités complexes, invisibles à l'œil nu. Cela est bel est bien vrai, et des nanoparticules étaient d'ailleurs déjà utilisées depuis des centaines d'années (Louis, 2012), à notre insu, notamment pour les propriétés optiques intéressantes de certaines nanoparticules métalliques employées pour la coloration de vitraux ou céramiques (Colomban, 2009). Depuis les années 1960, l'essor pour les nanosciences n'a cessé de se confirmer. En 2008, une définition plus précise des nanomatériaux a été établie par la norme ISO TS/27687 qui les a catégorisés comme des entités dont au moins l'une des trois dimensions physiques est comprise entre 1 et 100 nm et qui présentent des propriétés spécifiques à l'échelle nanométrique. Il existe une grande variété de nanomatériaux, à base de métaux, oxydes métalliques, silicium ou encore de carbone. Différentes sous-catégories existent selon le nombre de dimensions à l'échelle nanométrique et sont recensées dans le [Tableau I-1](#).

Nombre de dimensions entre 1 et 100 nm	1	2	3
Appellation	Nanofeuillet	Nanofibre/Nanotube	Nanoparticule
Exemples	Graphène Nanoplaquette de CdSe	Nanotube de carbone Nanofibre de polyester	Nanodiamant Nanoparticule d'or

Tableau I-1 : Catégories de nanomatériaux selon le nombre de dimensions à l'échelle nanométrique.

Outre les propriétés spécifiques à chaque nature de matériau, de nouvelles propriétés apparaissent à l'état nanométrique, dû à la forte surface spécifique générée (George & Lamproye, 2014). Un rapport surface sur volume élevé va avoir tendance à promouvoir des propriétés de surface, ce qui peut être très intéressant dans des domaines comme la catalyse, par exemple. De nos jours, la découverte de nouvelles propriétés en laboratoire implique assez rapidement une prise de relais par

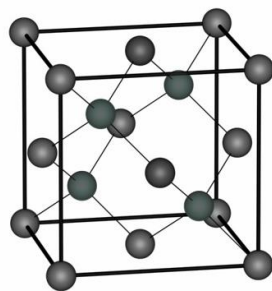
les recherches appliquées en nanotechnologies compte-tenu du fort potentiel économique dans de nombreux domaines tels que la médecine, l'énergie ou encore l'environnement. Les nanomatériaux sont désormais des éléments à part entière de la composition de nombreux produits ou systèmes utilisés dans la vie courante (crème solaires, textiles, emballages, additifs alimentaires...) (Stark et al., 2015). Parallèlement à cette utilisation grandissante des nanomatériaux, de nombreuses inquiétudes sur les effets néfastes que peuvent avoir ces entités se sont développées, notamment en termes de toxicité et d'écotoxicité. En réponse à cela, une démarche « safer by design » accompagne maintenant leur utilisation et encourage depuis plus d'une dizaine d'années une anticipation des risques liés à leur usage, dès leur conception et tout au long de leur cycle de vie (Auplat, 2019) (Brasseur, 2021).

## B. Matériau diamant

Parmi la multitude de nanomatériaux existants, les nanostructures carbonées sont particulièrement étudiées. Nous pouvons citer dans cette dernière catégorie les nanotubes de carbone (NTC), le graphène, les fullerènes et bien entendu les nanodiamants.

### 1. Maille diamant

Le diamant est une des formes allotropiques du carbone, au même titre que le graphite. Les atomes de carbone le constituant sont dans un état d'hybridation  $sp^3$ , organisés selon une structure cubique à faces centrées de type blende, avec quatre atomes supplémentaires en positions tétraédriques ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) comme nous pouvons le voir sur la Figure I-1.



Distance C-C du diamant : 1,54 Å

Energie des liaisons C-C : 360 kJ.mol<sup>-1</sup>

Figure I-1 : Représentation cristallographique de la maille diamant. Les atomes de carbone cristallisent dans le réseau cubique faces centrées avec des atomes de carbone supplémentaires en positions tétraédriques. Figure extraite de (Weerasinghe, 2006).

La maille diamant présente une forte cohésion, corrélée à une importante densité atomique de  $1,8 \times 10^{23}$  atomes/cm<sup>3</sup> (J. C. Sung & Lin, 2019). De plus, elle présente une énergie de liaison covalente entre atomes de carbone très importante de 360 kJ.mol<sup>-1</sup>. Cette structure confère au diamant des propriétés physiques exceptionnelles et notamment sa dureté, de 10 sur l'échelle de Mohs, autrement dit la plus haute valeur de l'échelle. Cela explique d'ailleurs l'origine du terme diamant, du grec ancien « adámas » qui signifie « dur ». Une résultante de cette forte cohésion est également la plus forte

masse volumique du diamant comparée à celle du graphite, de  $3,52$  et  $2,25 \text{ g.cm}^{-3}$  respectivement. Cette configuration cristallographique est également retrouvée pour les nanodiamants, permettant de transférer une partie des propriétés du diamant massif à son analogue nanométrique, telles que la dureté ou encore l'excellente conductivité thermique.

## 2. Propriétés du diamant

### a) Propriétés optiques

La principale propriété optique du diamant est sa transparence sur une large gamme spectrale, de l'UV jusqu'à l'infrarouge. Son indice optique, dépendant de la qualité cristalline, est estimé entre 1,9 et 2,7. Lorsque des impuretés chimiques sont présentes dans la maille, des centres colorés peuvent alors être formés. Le plus connu est le centre « NV » (pour *Nitrogen-Vacancy*) qui est induit par la présence simultanée d'un atome d'azote en substitution du carbone dans la maille diamant et d'une lacune voisine (*Figure I-2-a*). Dans les diamants comportant ces centres NV, une excitation par une lumière bleue ou verte va provoquer une photoluminescence du matériau dans le rouge (*Figure I-2-b*) et le proche infrarouge (*Treussart & Vlasov, 2017*). Ces centres colorés ont par exemple des applications dans les domaines de la photonique ou de la nanomédecine en tant que biomarqueurs.

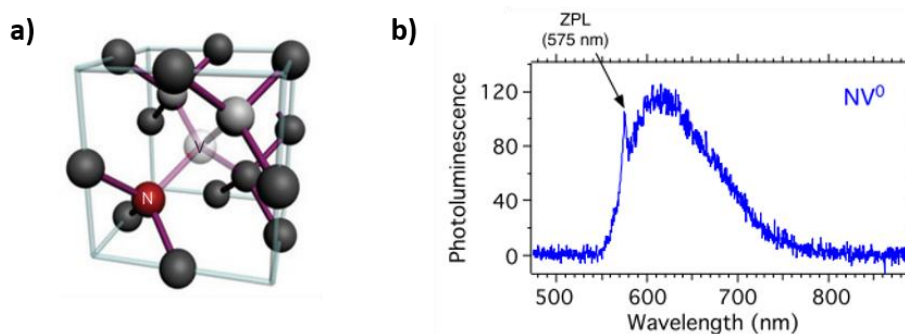


Figure I-2 : a) Structure cristallographique de la maille diamant comportant un centre NV (*Balasubramanian et al., 2009*) et b) Spectre de photoluminescence d'un centre NV sous une excitation laser à 532 nm (*Treussart & Vlasov, 2017*). ZPL : Zero Phonon Line.

### b) Propriétés électroniques

Le diamant est un semi-conducteur à grand gap (*Oyama et al., 2009*), avec une bande interdite de 5,5 eV. La mobilité des porteurs de charge dans la maille diamant est très élevée, évaluée par Isberg et al. jusqu'à  $4500 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour les électrons et jusqu'à  $3800 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour les trous lorsque le diamant est de haute pureté cristalline (*Isberg et al., 2002*). Afin de modifier les propriétés électroniques du diamant, celui-ci peut être dopé, soit pour enrichir la structure en électrons avec des insertions d'atomes de phosphore ou d'azote (dopage n) (*Pinault-Thaury et al., 2019*) soit pour enrichir la structure en trous par l'insertion d'atomes de bore (dopage p) (*Muzyka et al., 2019*). De plus, la



structure de bande du diamant présente des spécificités selon la chimie de surface de celui-ci, comme par exemple la différence d'affinité électronique. L'affinité électronique  $\chi$  est définie en physique du solide comme la différence d'énergie entre le niveau du vide ( $E_{vac}$ ) et le minimum de la bande de conduction ( $E_{BC}$ ) d'un semi-conducteur (*Equation I.1*).

$$\chi = E_{vac} - E_{BC} \quad \text{Equation I.1}$$

Le diamant hydrogéné a la particularité de présenter une affinité électronique négative (NEA pour *Negative Electron Affinity*) (*Zhang et al., 2008*) ce qui signifie que le niveau d'énergie du vide va être inférieur à celui du minimum de la bande de conduction (BC) du matériau considéré. Dans cette configuration, lorsqu'un électron est promu de la bande de valence (BV) à la bande de conduction lors d'un apport d'énergie (supérieure à l'énergie de la bande interdite à 5,5 eV), alors cet électron pourra être éjecté à la surface et être engagé dans de nouvelles réactions à l'interface. A l'inverse, le diamant oxydé va présenter une affinité électronique positive, ne favorisant pas l'émission d'électrons du diamant. Ces structures de bande selon la chimie de surface sont représentées en *Figure I-3*. Nous reviendrons plus tard dans ce manuscrit sur cette structure de bandes.

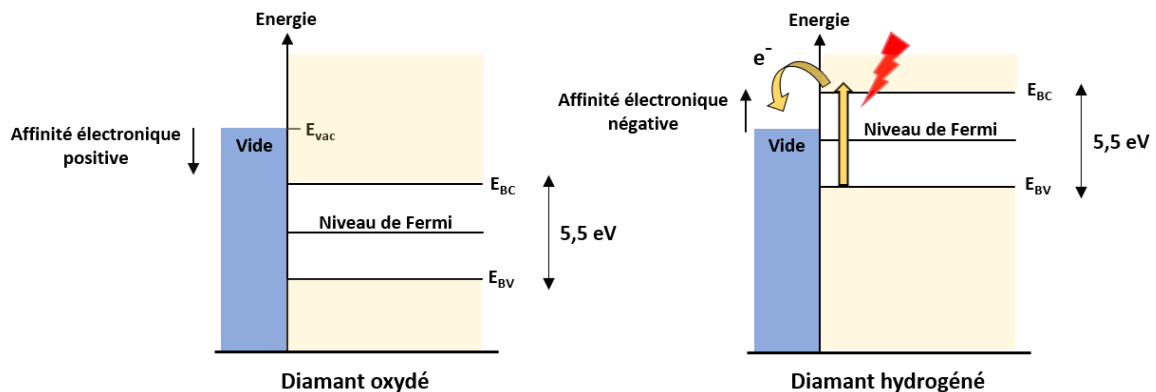


Figure I-3 : Modèle de structure de bandes électroniques du diamant massif à chimie de surface hydrogénée et oxydée.

## C. Nanoparticules de diamant

### 1. Méthodes de synthèse

Le diamant, bien que cinétiquement stable, est métastable d'un point de vue thermodynamique (*Bundy et al., 1996*). A température et pression atmosphériques, l'allotrope stable du carbone est le graphite comme nous pouvons le voir sur le diagramme de phases du carbone présenté en *Figure I-4*. Afin de pouvoir synthétiser du diamant, de fortes pressions et températures sont donc requises. Une fois celui-ci formé, les transformations entre les différentes phases solides nécessitant des énergies d'activation importantes (*Basso et al., 2020*), il peut subsister dans des

domaines de pression et de température qui ne lui sont thermodynamiquement pas favorables. C'est la raison pour laquelle il est possible de trouver du diamant à pression et température atmosphériques. Sur la *Figure I-4* sont représentés les domaines de pression et température atteints pour les différentes méthodes de synthèse.

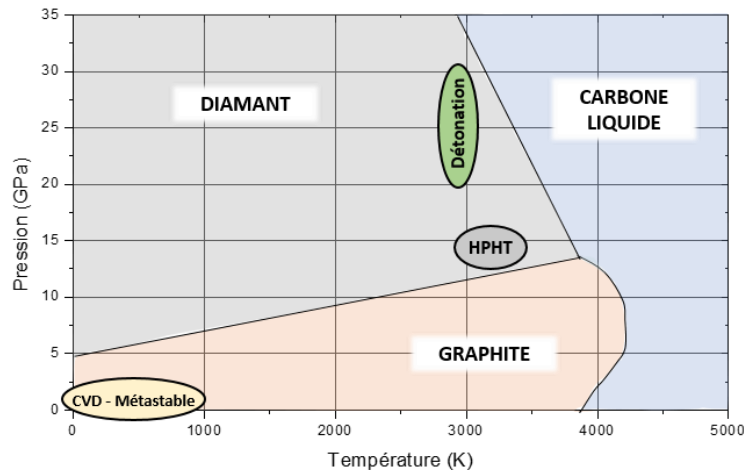
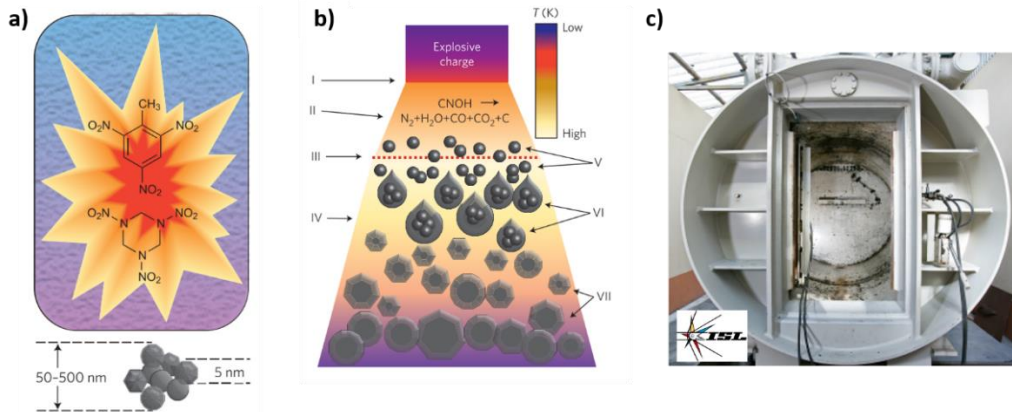


Figure I-4 : Diagramme de phases du carbone et ordres de grandeur des domaines de pression et température atteints lors des synthèses de diamant CVD/HPHT et de DNDs.

#### a) Synthèse par détonation

La synthèse des nanodiamants par détonation a été découverte dans les années 1960 (*Danilenko, 2004*). Cette méthode consiste à atteindre en une fraction de microseconde de fortes conditions de pression et de température par la détonation de précurseurs carbonés, tels que le trinitrotoluène (TNT) et de l'hexogène (RDX) (*Figure I-5-a*). Une fois les atomes de carbone dissociés pendant l'explosion, ceux-ci se condensent et cristallisent pour former des clusters de NDs (*Figure I-5-b*). Dans ce mode de synthèse, la température et la pression diminuant rapidement après l'explosion, la cristallisation des nanodiamants va être arrêtée au bout de quelques microsecondes. Il en résulte ainsi des NDs de diamètres centrés vers 5 nm, avec une faible polydispersité, contenus dans des agglomérats de plusieurs centaines de nanomètres. Ces détonations se réalisent dans des enceintes réactionnelles dédiées et sous atmosphère contrôlée (*Figure I-5-c*). L'inconvénient principal de cette méthode de synthèse est le taux non négligeable d'impuretés présentes dans la « suie » contenant les NDs, qui est récupérée sur les parois de l'enceinte de détonation : métaux (1-8 % m), carbone non diamant (25-85 % m) (*Tinwala & Wairkar, 2019*). Il est donc nécessaire d'effectuer des traitements de purification et de désagglomération après récupération des produits finaux. Cette méthode de synthèse délivrant une grande énergie dans un laps de temps très court, elle induit une structure cristalline très défectueuse des DNDs. De plus, compte-tenu de l'importante présence d'azote dans les composés explosifs, de nombreuses substitutions d'atomes de carbone par des atomes d'azote sont

présentes dans le cœur des particules (Pichot *et al.*, 2010). La synthèse par détonation représente aujourd'hui la méthode la plus répandue pour la production de nanodiamants à large échelle.



### b) Synthèse par broyage de diamant massif

La deuxième méthode la plus utilisée pour synthétiser des nanodiamants consiste à effectuer des étapes de broyage sur du diamant naturel ou de synthèse pour atteindre des tailles nanométriques. Pour le diamant de synthèse, deux méthodes sont utilisées : la croissance dite « HPHT » (pour « haute pression et haute température ») et la croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *Chemical Vapor Deposition*).

La synthèse HPHT repose sur la compression de graphite par l'utilisation de presses hydrauliques, dans un solvant métallique, à des conditions de pression et de température correspondant au domaine de stabilité du diamant (Figure I-6). La température et le temps de traitement vont définir le matériau final obtenu et sa qualité. Le produit principal de la croissance HPHT correspond à des petits cristaux, allant d'une centaine de nanomètres jusqu'à 0,8 mm. Néanmoins, il est possible de produire des monocristaux de diamant pouvant atteindre une taille de plusieurs millimètres. La synthèse HPHT avec ajout de catalyseurs est également connue, permettant de diminuer la température et la pression de formation du diamant. Ce diamant, qui va être de meilleure qualité cristalline que lors d'une synthèse par détonation, va ensuite subir des étapes de broyage mécanique permettant de le réduire à une taille nanométrique (Boudou *et al.*, 2009).

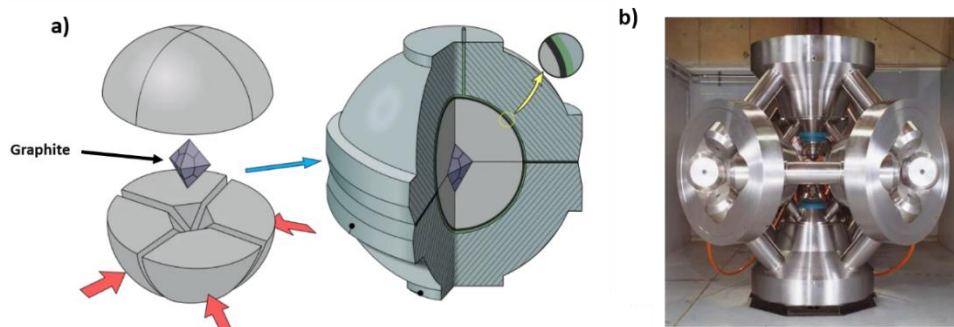


Figure I-6 : a) Représentation schématique de l'insertion du précurseur de graphite dans la presse HPHT. Adapté de (Taurus Gems). b) Exemple de presse utilisée pour les traitements HPHT (Deljanin & Spyromilios, 2016).

La croissance CVD du diamant se base sur l'existence d'une zone dans laquelle le diamant est métastable à l'intérieur de la zone de stabilité du graphite (Angus *et al.*, 1991). D'un point de vue expérimental, une phase gazeuse constituée de dihydrogène et de méthane est rendue réactive chimiquement par la formation d'un plasma (Figure I-7). Les radicaux générés ( $H^{\bullet}$  et  $CH_3^{\bullet}$ ) permettent la croissance du diamant tout en gravant préférentiellement le carbone hybridé  $sp^2$ . Pour former ce plasma, deux types de réacteurs existent : les réacteurs utilisant des filaments à base de métaux réfractaires et les réacteurs par plasma micro-ondes (MPCVD pour *Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition*). Un des principaux avantages de la croissance CVD est l'obtention d'un diamant de haute pureté, particulièrement lorsque le plasma est généré par micro-ondes. Ce procédé permet par ailleurs de réaliser un dépôt de films de diamant sur d'autres matériaux.

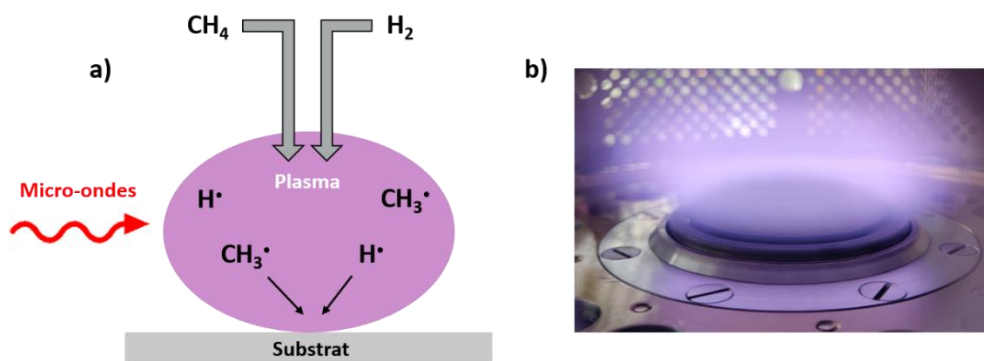


Figure I-7 : a) Principe de fonctionnement de la croissance de diamant par MPCVD et b) Croissance de diamant dans un réacteur CVD (Plassys).

Le broyage de ces cristaux de diamant se réalise classiquement par des étapes de sonication en présence de billes en zirconium ou en carbure de tungstène. Bien que des tris en taille puissent être effectués, par centrifugation notamment, les NDs résultant de cette méthode de synthèse présentent une plus forte polydispersité que ceux formés par détonation. Cette méthode de broyage induit également un aspect très facetté pour ces nanodiamants (Danilenko & Shenderova, 2012).

Une fois les NDs synthétisés, ils doivent ensuite subir des étapes de purification (Aleksenskii, 2014). La méthode la plus étudiée utilise des traitements oxydants de recuit à l'air (Osswald et al., 2006). Des attaques acides peuvent également être réalisées (Pichot et al., 2008) (Hong et al., 2018).

### c) Autres méthodes de synthèse

D'autres méthodes de synthèse des NDs existent mais ne sont pas utilisées pour de la production à grande échelle. Parmi celles-ci nous pouvons citer la synthèse par ablation laser consistant en l'irradiation d'une cible de graphite par un laser à haute puissance (Yang et al., 1998). D'autres méthodes impliquent par exemple l'irradiation d'oignons de carbone par des électrons à haute énergie (1,2 MeV) (Banhart & Ajayan, 1996) (Xiao et al., 2014). Nous pouvons également citer une étude très récente, où une synthèse de nanodiamants a été observée après la compression « choc » par laser (74-125 GPa) de polyéthylène téréphtalate (PET), laissant entrevoir de nouvelles avancées dans les méthodes de synthèse et d'approvisionnement en nanodiamants au cours des prochaines années (He et al., 2022).

## 2. Chimies de surface des nanodiamants

La chimie de surface des nanodiamants est fortement dépendante de leur méthode de synthèse et des procédés de purification employés post-synthèse. Les NDs finalement obtenus présentent un cœur de carbone hybridé  $sp^3$ , de plus ou moins bonne qualité cristalline selon la méthode de synthèse, avec en surface des résidus de carbone hybridé  $sp^2$ , de carbone amorphe et finalement une couche de surface polyfonctionnelle, contenant majoritairement des fonctions oxydées dues aux traitements de purification (Arnault, 2015). Une représentation schématique d'une nanoparticule de diamant est donnée en Figure I-8.

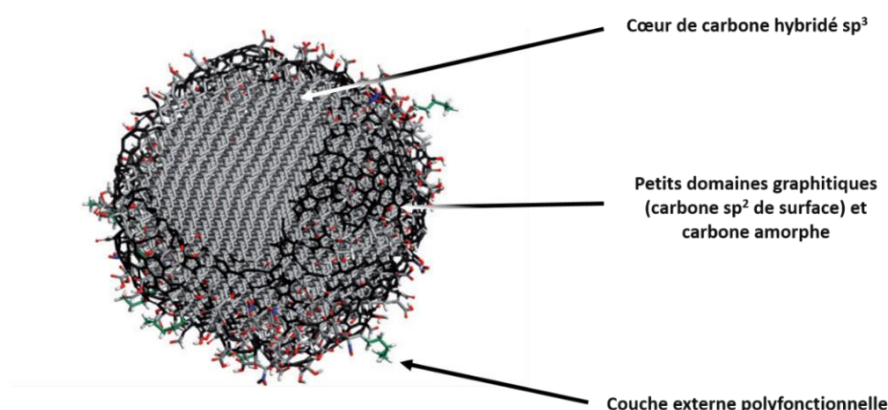


Figure I-8 : Représentation schématique d'une nanoparticule de diamant. Modélisation extraite de (Mochalin et al., 2012).

Afin de parer à cette hétérogénéité de fonctions chimiques de surface, de nombreux traitements ont été développés. Un résumé des principaux traitements de surface ainsi que les méthodes expérimentales associées décrites dans la littérature est présenté en *Figure I-9*. Nous nous concentrerons ici sur les traitements d'oxydation et d'hydrogénation.

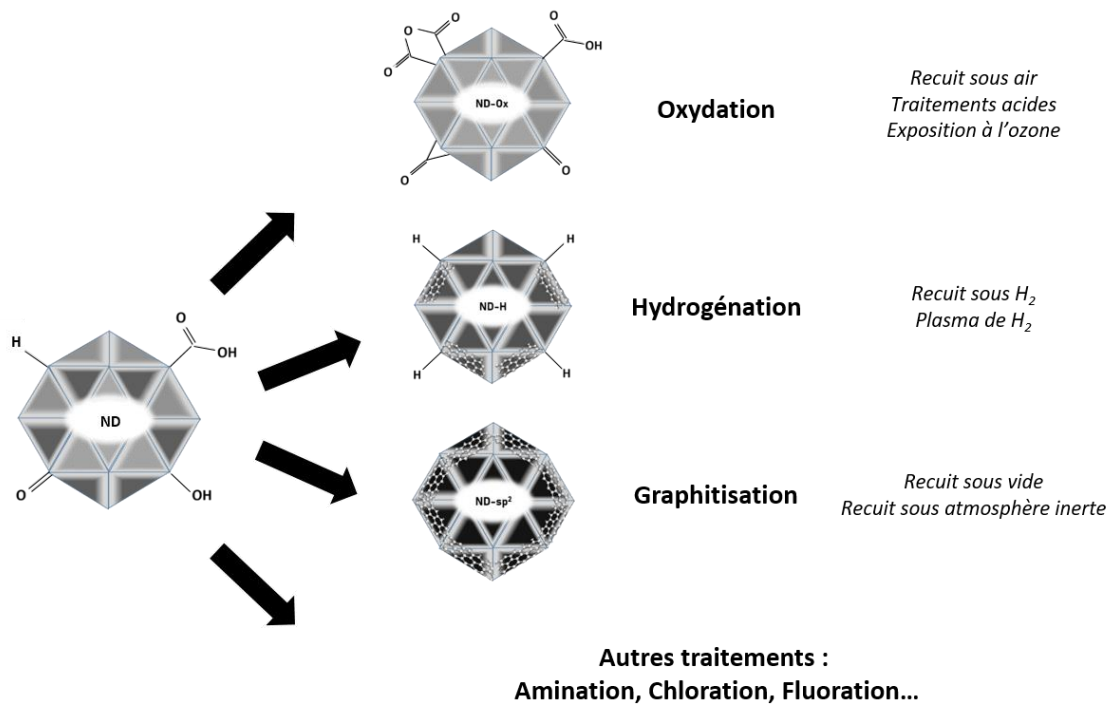


Figure I-9 : Représentation schématique des différents traitements de modification de la chimie de surface des NDs et techniques expérimentales associées.

#### a) Oxydation des nanodiamants

Des traitements oxydants peuvent être réalisés pour retirer le carbone « non-diamant », c'est-à-dire le carbone hybridé  $sp^2$  ou amorphe de surface et favoriser la présence de groupements oxydés de surface tels que des groupements carboxyliques. Il est cependant difficile d'être complètement sélectif sur la nature de fonctions oxydées en présence, bien que des travaux soient menés dans ce sens, notamment par chimie organique (*Shenoy et al., 2022*).

La littérature présente plusieurs méthodes pour oxyder la surface de nanoparticules de diamant parmi lesquelles la plus utilisée est le recuit sous air (*Shenderova et al., 2006*) (*Osswald et al., 2006*). A des températures suffisamment élevées, entre 400 et 600°C généralement, l'atmosphère devient plus oxydante et peut venir « graver » ou éliminer les premières couches de surface des nanodiamants. C'est une technique facile à mettre en œuvre mais qui nécessite de connaître précisément le profil d'oxydation en température du matériau, afin de ne pas réduire le diamètre du cœur diamant. Certains, en revanche, se servent de ce procédé pour réduire volontairement les tailles

de nanodiamants jusqu'à des diamètres inférieurs à 2 nm (Stehlik et al., 2015) (Stehlik et al., 2016). Des travaux se sont également intéressés à l'amélioration de l'efficacité du traitement oxydant par le recuit. Zhang et al. ont par exemple montré que l'oxydation sous air en présence de sel (NaCl) pouvait améliorer l'efficacité du « nettoyage » par le recuit en générant une atmosphère corrosive amplifiant l'effet oxydant (Zhang et al., 2021).

La deuxième méthode d'oxydation la plus utilisée correspond à un traitement acide agressif, souvent par exposition des NDs à un mélange  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  porté à haute température (environ 90°C sous agitation), couplé ou non à de la sonication (Jee & Lee, 2009) (Krueger & Lang, 2012).

Un autre traitement oxydant exploré est l'exposition des particules à l'ozone. La molécule d' $\text{O}_3$  ayant un potentiel d'oxydoréduction élevé ( $E^0(\text{O}_3/\text{O}_2) = 2,08 \text{ V/ENH}$ ), l'oxydation de la surface de NDs est permise sans nécessité de chauffer le milieu réactionnel. Plusieurs équipes ont reporté un procédé d'oxydation de surface des nanodiamants, directement en suspension, par un flux d'ozone avec ou sans chauffage (Shenderova et al., 2011) (Ackermann & Krueger, 2019) (Kume & Mochalin, 2020). Ce procédé n'est d'ailleurs pas propre aux nanodiamants et est également utilisé pour l'oxydation d'autres types de nanoparticules telles que les nanoparticules d'argent (Morozov et al., 2011).

Parmi les surfaces oxydées, nous pouvons citer le cas particulier des surfaces hydroxylées de nanodiamants. Celles-ci peuvent être obtenues par réduction de la surface de nanodiamants carboxylés par de forts réducteurs tels que  $\text{LiAlH}_4$  (Shenderova, et al., 2011) (Petit et al., 2017).

Finalement, d'autres procédés oxydants ont été étudiés mais sont moins utilisés. Nous pouvons citer par exemple l'oxydation par le mélange piranha (Martín et al., 2010). Dans cette étude, un effort a été mis sur l'oxydation et l'hydroxylation de la surface par une variante de la réaction de Fenton qui consiste en la génération de radicaux oxydants (radical hydroxyle  $\text{HO}^\bullet$  et radical perhydroxyle  $\text{HOO}^\bullet$ ) par la dissociation catalytique du peroxyde d'hydrogène. Dans cette étude, un ajout d'acide sulfurique au mélange a été réalisé, générant de l'acide de Caro (acide peroxomonosulfurique,  $\text{H}_2\text{SO}_5$ ), très oxydant, afin de favoriser l'élimination de carbone non diamant et d'impuretés chimiques.

#### *b) Hydrogénation des nanodiamants*

L'hydrogénation des nanodiamants est un traitement de surface permettant de générer des particules aux propriétés singulières. Les différents traitements d'hydrogénation doivent être décrits car ils seront au cœur des différentes études menées et présentées le long de ce manuscrit. L'objectif de ces traitements est d'introduire de manière la plus homogène possible des terminaisons C-H en surface des particules tout en éliminant le carbone non diamant (carbone  $\text{sp}^2$ , amorphe) et en



réduisant les fonctions oxydées présentes. Pour cela, plusieurs procédés sont maintenant connus et certains travaux recensent et décrivent ces techniques ([Arnault & Girard, 2017](#)).

La méthode la plus couramment employée est l'hydrogénation par recuit sous atmosphère de dihydrogène ([Kondo et al., 2013](#)) ([Nehlig et al., 2019](#)). Ce procédé est recensé dans la littérature pour les nanodiamants depuis 2007 avec l'étude de Korolkov et al. qui a réalisé un traitement thermique sous H<sub>2</sub> à 800°C pendant 5h ([Korolkov et al., 2007](#)). D'autres travaux ont été menés, notamment par l'équipe d'Oliver Williams sur les traitements thermiques d'hydrogénation à plus basse température (500°C) ([Williams et al., 2010](#)). Ceux-ci ont essayé de comprendre le mécanisme permettant l'hydrogénation de la surface des DNDs à cette température et proposent un effet catalytique de la dissociation de H<sub>2</sub> par un radical carboné désorbé de la surface des NDs durant le recuit ([Ahmed et al., 2016](#)). L'atmosphère de recuit sous dihydrogène étant réductrice, il est observé dans les différentes études une diminution des groupements oxydés de surface concomitante à la formation de terminaisons hydrogénées. Ce type de recuit peut être effectué à l'aide d'un four tubulaire, qui permet de contrôler le profil thermique de traitement en durée et en température.

Une deuxième technique explorée pour l'hydrogénation de surface est l'utilisation de plasmas d'hydrogène. Des études ont été menées avec des plasmas initiés par micro-ondes ([Girard et al., 2010](#)) ([Girard et al., 2011](#)) ou bien par craquage thermique ([Yeganeh et al., 2007](#)). Un plasma généré par micro-ondes va dissocier les molécules d'H<sub>2</sub> en hydrogène atomique, espèce fortement réductrice qui peut venir graver la surface du nanodiamant et réagir sur les atomes de carbone pour former des terminaisons C-H. Cette propriété est d'ailleurs mise à profit lors de la croissance de films de diamant par CVD ([May, 2000](#)). Avec cette méthode d'hydrogénation également, l'efficacité de la réduction des groupements oxydés de surface a été montrée ([Arnault et al., 2011](#)). La comparaison des traitements d'hydrogénation de surface des nanodiamants (recuit et plasma) a été réalisée par EELS, NEXAFS, infrarouge et XPS et a montré des propriétés physico-chimiques ainsi qu'un taux résiduel de carbone hybridé sp<sup>2</sup> similaires pour les deux traitements ([Thalassinos et al., 2020](#)).

### c) *Autres traitements de surface*

Parmi les autres traitements décrits dans la littérature, la graphitisation des NDs a été étudiée à de nombreuses reprises ([Zeiger et al., 2016](#)). Elle est principalement réalisée par recuit sous vide ou sous atmosphère inerte. Nous reviendrons en détail sur ce traitement de surface dans le [Chapitre III](#). Certaines études ont également nécessité l'élaboration de traitements de chloration de la surface des NDs, le plus souvent comme traitement préalable à des greffages, par recuit sous atmosphère de CCl<sub>4</sub> ([Ando et al., 1996](#)) ou encore par irradiation électronique en présence de précurseurs chlorés ([Zhou et al., 2018](#)). Des traitements de fluoration de la surface de NDs ont également été développés par recuit



sous F<sub>2</sub> ([Panich et al., 2010](#)) ([Herraiz et al., 2020](#)) ([Aleksenskii et al., 2021](#)). L'amination directe de la surface des nanodiamants, bien que prometteuse pour des applications photocatalytiques par exemple ([Zhu et al., 2016](#)), n'a pas encore été décrite dans la littérature ([Krueger, 2017](#)). En effet, les travaux publiés à ce jour se limitent à une amination partielle de la surface par greffage chimique de petites molécules organiques telles que la cystéamine ou l'éthylènediamine par exemple ([Liu et al., 2004](#)).

### 3. Applications des nanodiamants

Les nanodiamants, combinant de nombreuses propriétés du matériau diamant (notamment celles présentées précédemment) à celles liées à l'échelle nanométrique, sont intéressants pour un grand nombre d'applications. De plus, ces propriétés sont souvent intimement liées aux chimies de surface des particules, d'où l'importance de la maîtrise et de la caractérisation des traitements de surface. Nous allons ici citer quelques-unes de ces applications.

La chimie riche du carbone permet aux nanodiamants d'être des candidats pertinents pour les greffages. Pour cela, des fonctionnalisations peuvent s'effectuer à partir des NDs à chimie de surface oxydée, ou ceux ayant subi des traitements de fluoration et de chloration ([Krueger et al., 2008](#)) ([Krueger & Lang, 2012](#)). Ces greffages, par exemple de protéines ([Härtl et al., 2004](#)), de polymères ([Turcheniuk & Mochalin, 2017](#)), d'ARN interférent ([Claveau et al., 2020](#)), d'agents de contraste ou anticorps ([Loh et al., 2018](#)) sont très intéressants pour les applications biomédicales dans l'optique, entre autres, de vectorisation thérapeutique. Cette utilisation est d'autant plus pertinente qu'il a également été montré que le matériau diamant était biocompatible ([Amaral et al., 2008](#)). L'utilisation des centres NV permet également d'utiliser les NDs comme biomarqueurs ([Faklaris et al., 2008](#)). Dans les applications biomédicales, nous pouvons finalement citer l'étude de Wehling et al. qui décrit une activité antibactérienne pour les nanodiamants à surface oxydée ([Wehling et al., 2014](#)).

Certains travaux utilisent plutôt les excellentes propriétés mécaniques et thermiques du diamant pour la réalisation de nouveaux matériaux composites par exemple ([Mochalin & Gogotsi, 2015](#)). En effet, les nanodiamants sont un réel avantage, apportant la dureté du matériau diamant, celui-ci ayant un module d'Young très élevé (> 1000 GPa ([Field, 2012](#))) et une excellente conductivité thermique (de 2200 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour le diamant massif ([Twitche et al., 2001](#))). Les NDs sont également utilisés comme additifs dans les lubrifiants, permettant de réduire les forces de friction ainsi que l'usure dans les huiles de moteur ([Ivanov & Shenderova, 2017](#)).

Nous pouvons finalement présenter les applications des NDs en photocatalyse. En effet, la NEA a également été mesurée pour des nanodiamants hydrogénés ([Bolker et al., 2014](#)) et a déjà été

proposée comme étant à l'origine de l'émission d'électrons hydratés sous illumination UV de suspensions aqueuses de ces NDs-H, permettant par la suite d'être engagés dans diverses réactions de réduction (Zhang & Hamers, 2017) (Maza et al., 2020) (Buchner et al., 2022). Il s'agit d'une propriété sur laquelle nous reviendrons par la suite dans ce travail de thèse.

#### 4. Notations utilisées

Dans ce manuscrit, des conventions de notation seront utilisées pour pouvoir définir les différents échantillons étudiés.

Concernant le mode de synthèse des nanodiamants :

- Les particules de détonation seront notées **DNDs** (pour *detonation nanodiamonds*). Celles de la source commerciale ADAMAS seront abrégées dans leur notation en « **ADA** » et celles de la source PlasmaChem seront abrégées en « **PChem** ».
- Les particules issues de broyage de diamant HPHT seront notées **MNDs** (pour *milled nanodiamonds*)

Concernant la chimie de surface des nanodiamants :

- Les particules n'ayant subi aucun traitement et utilisées telles que reçues de la source commerciale seront notées « **as-received** » et abrégées « **AsR** ». Par exemple, l'échantillon correspondant aux nanodiamants de détonation ADAMAS sur lesquels aucun traitement n'a été réalisé sera noté « ADA-AsR ».
- Les particules ayant subi un traitement de recuit sous air seront notées « **oxydées** » et abrégées en « **Ox** » (exemples : PChem-Ox, MND-Ox...)
- Les particules ayant subi un traitement de recuit sous H<sub>2</sub> ou de plasma d'H<sub>2</sub> seront notées « **hydrogénées** » et abrégées en « **H** » (exemples : ADA-H, MND-H...).

### D. Interaction entre rayonnement ionisant et nanodiamants

#### 1. Qu'est-ce qu'un rayonnement ionisant ?

Un rayonnement électromagnétique est considéré ionisant lorsqu'il est suffisamment énergétique pour provoquer la formation de paires cations-électrons lors de la traversée de la matière. L'électron ainsi éjecté possède une importante énergie cinétique et peut ioniser à son tour la matière (Ferradini & Jay-Gerin, 1999) (Tilquin, 2001). Il existe deux catégories de rayonnements ionisants : les photons de haute énergie et les particules massives. Les photons dit « ionisants » sont les rayons X et

les rayons gamma, qui se distinguent par leur mode de production. Les domaines énergétiques de ces deux rayonnements se recouvrent en partie, avec les rayons gamma atteignant les plus hautes énergies, jusqu'à plusieurs MeV.

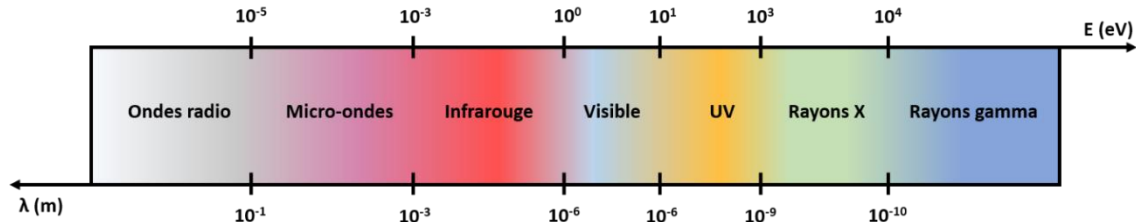


Figure I-10 : Spectre électromagnétique et ordres de grandeurs des énergies et longueurs d'onde des différents rayonnements. D'après (Crooks, 1978).

Les phénomènes induits lors de l'interaction d'un rayonnement avec la matière condensée dépendent essentiellement de l'énergie du rayonnement ainsi que la nature chimique de l'élément traversé.

#### a) Sources de rayonnements ionisants

Deux catégories de sources de rayonnements ionisants se distinguent : les sources électriques et les sources radioactives. Parmi les sources dites continues (par opposition avec les techniques d'irradiation pulsées), les deux plus utilisées sont les générateurs de rayons X et les radioéléments *via* leur désintégration nucléaire. Pour les premiers, l'irradiation est due à l'interaction d'un faisceau d'électrons avec une anticathode (par exemple de molybdène), dans laquelle les électrons sont freinés. Cela provoque ainsi l'émission de rayons X de freinage, aussi appelés Bremsstrahlung. Pour les radioéléments, leur désintégration entraîne l'émission de particules  $\alpha$ ,  $\beta$  concomitamment ou non avec l'émission de photons gamma. Parmi ceux-ci, les plus utilisés pour l'émission de rayons gamma sont le <sup>60</sup>Co et le <sup>137</sup>Cs. Le cobalt 60, qui est la source radioactive utilisée dans le cadre de cette thèse, est un isotope instable du cobalt 59 qui a été enrichi d'un neutron, pour un total de 27 protons et 33 neutrons. Cet isotope radioactif se transforme en nickel 60 par désintégration  $\beta^-$ , transformation accompagnée de l'émission de deux photons gamma de 1,17 et 1,33 MeV. Le rayonnement  $\beta^-$  sera par la suite négligé. Cette source a une période radioactive de 5,3 ans. Le schéma de la désintégration radioactive de ce radioélément est présenté en *Figure I-11*.

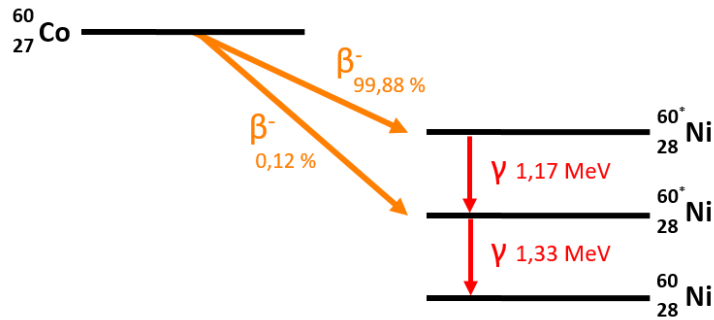


Figure I-11 : Schéma de la désintégration radioactive du cobalt 60 en nickel 60, émettant 2 particules  $\beta^-$  et deux rayons gamma.

### b) Notion de dose

Afin de quantifier la quantité d'énergie déposée dans la matière lors de son irradiation, la notion de dose est utilisée, définie comme l'énergie reçue par unité de masse. Son unité est le gray (Gy) avec pour équivalence  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1}$ . Selon les conditions d'irradiation, l'énergie reçue par unité de temps peut également varier. Afin d'en rendre compte, le débit de dose est défini, en  $\text{Gy.min}^{-1}$ . Pour quantifier la dose reçue par la matière ainsi qu'accéder au débit de dose, des méthodes de dosimétrie existent, qu'elles soient chimiques ou encore calorimétriques (Ross & Klassen, 1996) (Blanc, 1997). Parmi ces méthodes nous pouvons citer la dosimétrie de Fricke qui consiste en l'oxydation d'un sel ferreux sous l'effet du rayonnement (Fricke & Morse, 1929). Un suivi de la formation d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  par absorbance UV-visible permet ensuite d'accéder aux doses reçues *via* le rendement radiolytique de cet ion pour une énergie de rayonnement donnée (VII.D.3).

## 2. Radiolyse de l'eau

Lors de l'irradiation par des rayons X ou gamma, l'énergie est déposée dans le milieu de manière inhomogène. Les dépôts d'énergie le long de la trace du rayonnement peuvent entraîner des ruptures de liaisons, d'où le terme « radiolyse ». Le phénomène de radiolyse se produit pour tout solvant et notamment pour l'eau dans laquelle il fut observé pour la première fois en 1902 (Ferradini & Jay-Gerin, 1999). Ce mécanisme présente une importance dans de nombreux domaines, de la radiobiologie à la stérilisation alimentaire en passant par le fonctionnement des réacteurs nucléaires. La radiolyse de l'eau a été intensément étudiée non seulement car l'eau est un solvant usuel des expériences chimiques mais également pour sa pertinence biologique et thérapeutique (Farhataziz & Rodgers, 1987) (Spinks & Woods, 1990) (Tabata & Tagawa, 1991) (Ferradini & Jay-Gerin, 2000). Les différents étapes physico-chimiques résultant de l'irradiation de l'eau pure sont représentés en Figure I-12.

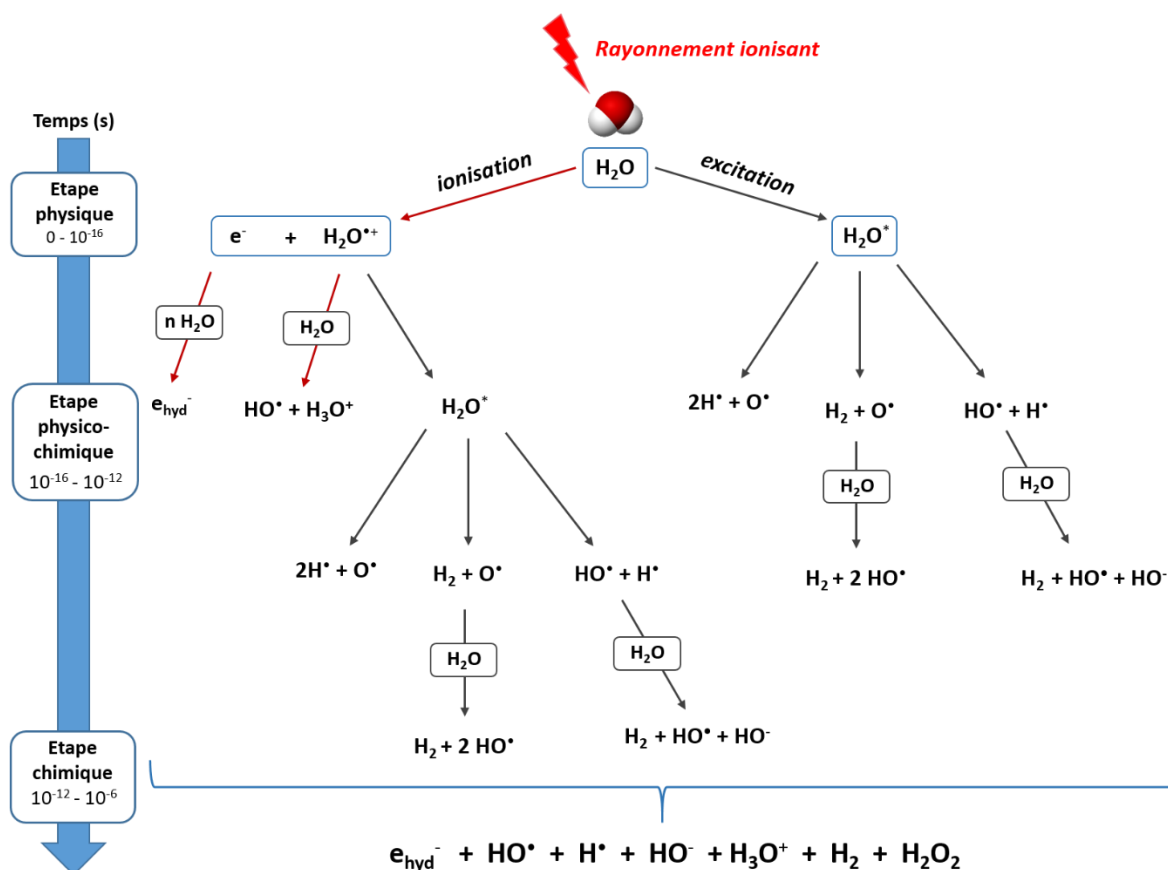


Figure I-12 : Principaux mécanismes de la radiolyse de l'eau. Les flèches en bordeaux indiquent les voies réactionnelles majeures.

Sous l'effet du rayonnement, l'eau est ionisée et excitée électroniquement. L'ionisation aboutit à la formation de cations  $H_2O^{*+}$ , qui vont pouvoir se dissocier, et en électrons qui vont pouvoir se thermaliser puis s'hydrater. Suite à ces différentes cascades réactionnelles, jusqu'à quelques microsecondes, des espèces radioinduites sont générées. Les quantités formées de ces espèces sont traduites par un rendement radiolytique noté G, qui est exprimé soit en nombre de molécules par 100 eV absorbés, soit en quantité de matière par joule absorbé. Les rendements radiolytiques des espèces majoritaires, radicalaires et moléculaires, issues de la radiolyse de l'eau sont présentés dans le [Tableau I-2](#). Ces rendements sont généralement définis 0,1  $\mu$ s après le dépôt d'énergie ([Farhataziz & Rodgers, 1987](#)).

Espèce	HO*	e <sup>-</sup> <sub>hyd</sub>	H*	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
G ( $\mu$ mol.J <sup>-1</sup> )	0,28	0,28	0,06	0,04	0,28	0,07

Tableau I-2 : Rendements radiolytiques primaires des espèces formées par la radiolyse gamma de l'eau en milieu neutre et en absence d'oxygène ([Tilquin, 2001](#)).

Les proportions relatives des espèces dépendent des caractéristiques du rayonnement, notamment de la température, et des propriétés chimiques de la matière irradiée (pH...). Toutes ces espèces

transitoires vont avoir une durée de vie assez courte et vont être à l'origine des effets indirects infligés par l'irradiation. La plupart de ces espèces sont très réactives, en étant de bons oxydants ou de bons réducteurs. Plusieurs couples d'oxydoréduction ainsi que leurs potentiels associés sont recensés dans le [Tableau I-3](#).

Couple oxydant-réducteur	Potentiel d'oxydoréduction (V/ENH)
HO <sup>•</sup> / H <sub>2</sub> O	2,18
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	1,32
O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,94
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / HO <sup>•</sup>	0,48
O <sub>2</sub> / HO <sup>•</sup>	0,36
O <sub>2</sub> / O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	- 0,33
H <sub>2</sub> O / e <sup>-</sup> <sub>hyd</sub>	- 2,87

Tableau I-3 : Potentiels d'oxydoréduction de couples impliqués dans la radiolyse de l'eau en présence d'oxygène à pH 7. Valeurs extraites de (Koppenol & Butler, 1985), (Davies & Dean, 1997).

Nous constatons dans le [Tableau I-2](#) que deux des trois espèces majoritaires sous irradiation sont le radical hydroxyle et l'électron hydraté. Ce sont les deux espèces transitoires et très réactives dont les rendements de formation ont été étudiés dans le cadre de cette thèse.

#### a) Radical hydroxyle

Le radical hydroxyle HO<sup>•</sup> est une des espèces réactives de l'oxygène (ROS pour *Reactive Oxygen Species*). Sa formation à partir des molécules d'eau peut être réalisée en apportant de l'énergie par radiolyse, photolyse ou encore sonolyse et sa durée de vie est très courte, estimée à 10<sup>-7</sup> s (Lesser, 2006). Des méthodes chimiques de production existent également, comme la réaction de Fenton évoquée précédemment. Par ses deux doublets libres sur l'atome d'oxygène, ce radical peut accepter deux liaisons hydrogène, ce qui signifie qu'il va pouvoir se solvater une fois généré dans l'eau (Autrey et al., 2004) et diffuser dans la phase aqueuse (Burns et al., 1984). Il est caractérisé par sa forte réactivité, qui est essentiellement due à son potentiel oxydant important, égal à 2,18 V/ENH pour le couple HO<sup>•</sup>/H<sub>2</sub>O. Les deux réactions majoritaires des radicaux hydroxyle avec les composés organiques sont l'abstraction d'atomes d'hydrogène et l'addition sur des insaturations (von Sonntag, 1989) (Davies & Dean, 1997).

Des techniques expérimentales existent pour détecter et quantifier ces radicaux. Compte-tenu de leur durée de vie, une détection directe impliquerait l'utilisation de dispositifs de radiolyse pulsée avec une détection résolue en temps. Même avec de tels dispositifs, le coefficient d'absorption molaire du radical hydroxyle est faible, de l'ordre de 600 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 235 nm (Herrmann, 2003), rendant sa détection directe très difficile. Une approche indirecte est donc plus appropriée, surtout pour analyser un grand nombre d'échantillons. Pour cela, des molécules sondes doivent être employées et doivent

remplir certains critères. Dans un premier temps, elles doivent être spécifiques du radical HO<sup>•</sup>. Ensuite, la concentration en produit final formé par leur réaction avec ces radicaux doit être proportionnelle à la quantité de radicaux générés. Le produit final doit également pouvoir être détecté de manière assez sensible et la stabilité chimique du composé final doit être suffisamment grande dans le temps pour permettre sa détection. Un grand nombre de molécules sondes du radical HO<sup>•</sup> sont reportées dans la littérature, pour une détection par résonance paramagnétique électronique (RPE) (Mason & Knecht, 1994), absorbance (Singh & Hider, 1988) (Albarran & Schuler, 2003) ou encore par fluorescence (Armstrong & Grant, 1960) (Matthews, 1980). Dans le cadre de ce travail de thèse, nous les doserons de manière indirecte *via* leur réaction avec la molécule de coumarine (benzopyran-2-one). Cette réaction forme des hydroxycoumarines, parmi lesquelles la 7-hydroxycoumarine présente des propriétés de fluorescence. Cela permet ainsi un suivi fluorimétrique indirect de la quantité de HO<sup>•</sup> générée par l'irradiation. Le schéma bilan de la réaction d'hydroxylation de la coumarine est présenté en Figure I-13. Nous reviendrons plus en détail sur ce protocole de dosage dans le Chapitre IV.

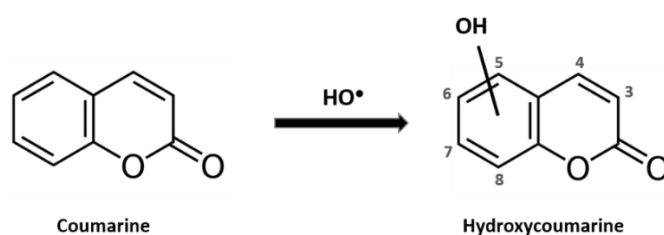


Figure I-13 : Bilan réactionnel de l'hydroxylation de la molécule de coumarine. Les chiffres en gris indiquent les différentes positions d'addition des radicaux HO<sup>•</sup>.

### b) Electron hydraté

L'électron hydraté e<sup>-</sup><sub>hyd</sub> (ou électron aqueux) est la deuxième espèce transitoire d'intérêt que nous étudierons dans le cadre de ce travail. La durée de vie de celui-ci est également très courte, due à sa forte réactivité, estimée entre 10<sup>-10</sup> et 10<sup>-6</sup> s (Siefertmann et al., 2010). Ces radicaux particuliers peuvent être formés par voie chimique (dissolution de métaux alcalins dans les solvants aminés par exemple), électrochimique, par radiolyse ou encore par photolyse (Mostafavi & Lampre, 2008). Dans le cas particulier de la radiolyse de l'eau, celui-ci est formé par l'ionisation des molécules d'eau. Une fois produits, les électrons vont ensuite se thermaliser, en perdant de l'énergie cinétique, et leur charge va orienter les molécules d'eau environnantes pour former une cavité de quelques ångströms de diamètre et ainsi devenir hydratés. Cette espèce nucléophile est le plus fort agent réducteur pouvant être trouvé étant issu de la décomposition de l'eau (Davies & Dean, 1997). Les réactions chimiques dans lesquelles il va être majoritairement engagé sont des réactions de réduction (Hart et al., 1967).

Pour doser les électrons hydratés, des techniques directes et indirectes existent également. Leur détection directe est permise par spectroscopie résolue en temps lors d'expériences d'irradiation pulsée. En effet, le spectre d'absorption dans l'eau des électrons hydratés, connu depuis 1962 (Boag & Hart, 1963), est intense et large, avec un maximum vers 720 nm (Abel et al., 2012). Son coefficient d'absorption molaire est d'environ  $19700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , ce qui rend sa détection bien plus aisée que celle du radical hydroxyle (Torche & Marignier, 2016). Leur dosage indirect est également permis par leur conversion préalable en d'autres radicaux, suivi d'une détection fluorimétrique ou RPE (Sargent & Gardy, 1976).

### 3. Interaction entre rayonnement ionisant et nanoparticules

Il existe différents types d'interaction entre le rayonnement ionisant et la matière. Les trois principales formes d'interaction selon l'énergie d'irradiation et le numéro atomique de l'élément traversé sont représentées en Figure I-14.

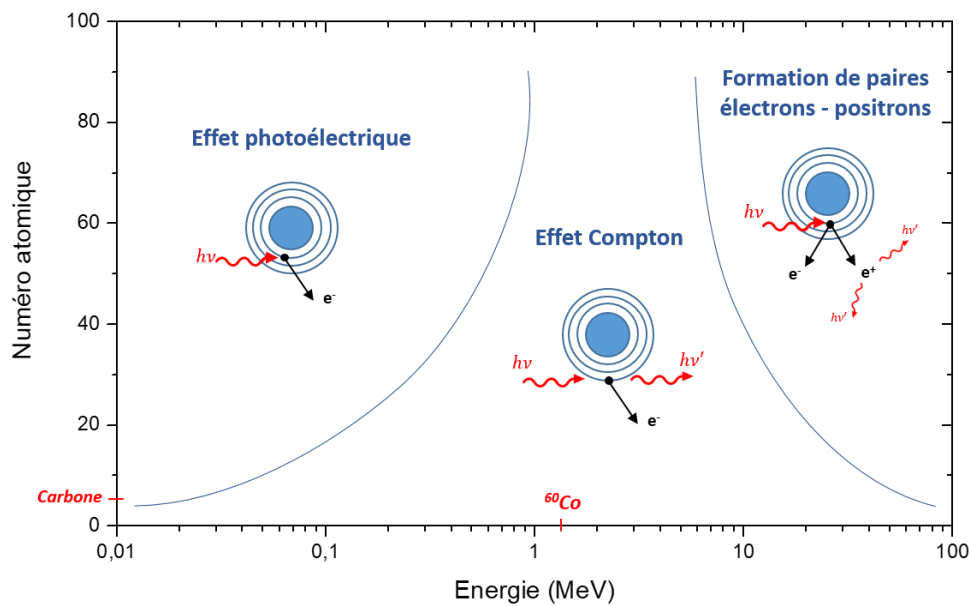


Figure I-14 : Domaines de prédominance des différentes interactions rayonnement-matière sous rayonnement ionisant en fonction du numéro atomique des éléments traversés et de l'énergie du rayonnement. Le numéro atomique du carbone ( $Z = 6$ ) ainsi que l'énergie des rayons gamma du  $^{60}\text{Co}$  ( $E = 1,17-1,33 \text{ MeV}$ ) sont représentés.

L'effet photoélectrique, intervenant à partir de quelques dizaines d'eV à 1 MeV, correspond à l'interaction d'un photon ionisant avec un électron du cortège électronique d'un atome. Cela résulte en l'émission d'un électron secondaire. L'effet Compton correspond à une collision entre un photon du rayonnement ionisant et un des électrons de la couche externe d'un atome, provoquant l'émission d'un électron et d'un photon d'énergies inférieures à celle du photon incident. Finalement, la formation de paires électrons-positrons intervient lorsqu'un rayonnement de haute énergie (au-delà de quelques MeV) passe à proximité d'un noyau atomique.



Pour les matériaux à haut numéro atomique, comme c'est le cas des métaux, les coefficients d'absorption d'énergie massique sont élevés. Il a déjà été proposé que sous rayonnement, cette absorption d'énergie provenant du rayonnement soit à l'origine du caractère radiosensibilisant décrit pour certaines nanoparticules, telles que les nanoparticules d'or (NPO,  $Z = 79$ ) (Hainfeld et al., 2004). Butterworth et al. ont par exemple prédit que la fraction d'énergie transférée aux NPO sous irradiation soit responsable d'une émission d'électrons par effet photoélectrique ou par effet Compton, qui serait ensuite à l'origine d'une radiolyse secondaire en solution (Butterworth et al., 2013), justifiant ainsi des surproductions de radicaux en solution. D'autres travaux ont depuis remis en question l'implication de cette hypothèse par la comparaison du rendement de surproduction par les NPO de radicaux hydroxyle et d'électrons hydratés sous irradiation X et gamma. Les mesures de ces rendements ne sont pas en accord avec les prédictions d'absorption d'énergie par les particules selon le rayonnement utilisé (NIST) et suggèrent donc que l'effet radiosensibilisant décrit pour certaines nanoparticules soit majoritairement la résultante d'un autre mécanisme. L'hypothèse introduite alors est celle d'une organisation particulière des molécules d'eau à l'interface nanoparticule – phase aqueuse qui favoriserait la production des espèces radicalaires précédemment citées sous irradiation (Sicard-Roselli et al., 2014).

Quel comportement attendre pour des nanoparticules carbonées en phase aqueuse ? Le carbone ayant un faible numéro atomique ( $Z = 6$ ), son interaction avec le rayonnement ionisant sera essentiellement de type Compton (Figure I-14). Les coefficients d'absorption d'énergie recensés par le NIST indiquent qu'à partir d'une énergie de rayonnement ionisant de 10 keV, le carbone n'absorbe pas plus d'énergie que les molécules d'eau (NIST), ce qui signifie que la présence de nanodiamants ne devrait pas induire un dépôt d'énergie supplémentaire dans le milieu.

#### 4. Etudes préalables à ce travail de thèse

Les principaux éléments et outils clefs de ce travail de thèse étant décrits, nous allons maintenant présenter les travaux de thèse antérieurs qui ont amené à ce sujet de recherche.

Dans le cadre de sa thèse au Laboratoire Capteurs Diamant, Tristan Petit a mené une étude interdisciplinaire sur les nanodiamants de détonation (Petit, 2013). Les principaux objectifs de sa thèse étaient d'étudier les effets des traitements de surface permettant d'hydrogéner ou graphitiser la surface des DNDs, notamment par des dispositifs de traitement et caractérisation *in situ*, et en étudier ensuite l'interaction avec des cellules humaines *in vitro* et leur potentiel comme radiosensibilisants. Dans ce contexte, des traitements d'hydrogénation de la surface de DNDs par plasma d'hydrogène

généralisés par micro-ondes ont été étudiés et optimisés. Des traitements visant à générer des reconstructions graphitiques de surface ont également été mis au point par recuit sous vide secondaire entre 700 et 900°C et ont permis de mettre en évidence la graphitisation surfacique des DNDs sans altération du cœur des particules. Pour ces deux chimies de surface (hydrogénée et « réduite »), un modèle de transfert de charge de surface en phase aqueuse a été proposé (Petit et al., 2012). Il s'agit d'une propriété similaire au diamant massif hydrogéné où un transfert d'électrons à des adsorbats oxydés de surface intervient et, de fait, génère une accumulation de trous à la surface des particules. Dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Cancérologie Expérimentale, des études *in vitro* sur l'interaction des DNDs avec des lignées cellulaires cancéreuses humaines radio-résistantes ont été menées. Dans ce cadre, il a été mis en évidence une plus grande mort cellulaire lors d'une co-exposition des cellules aux DNDs hydrogénés et à un rayonnement gamma du  $^{137}\text{Cs}$  (Grall et al., 2015). Cet effet radiosensibilisant des DNDs hydrogénés a d'ailleurs fait l'objet d'un brevet international (Petit et al., 2013). L'hypothèse principale établie alors sur l'origine de cette surproduction d'espèces réactives de l'oxygène était celle de l'affinité électronique négative des DNDs hydrogénés, qui permettrait aisément sous irradiation une émission d'électrons des particules générant des radicaux localement, en intracellulaire.

A l'Institut de Chimie Physique, la thèse de Manon Gilles s'est concentrée sur la synthèse de nanoparticules d'or et l'étude de leur surproduction de radicaux hydroxyle et d'électrons hydratés sous rayonnement ionisant (rayons X à 17,5 keV et rayons gamma à 1,17/1,33 MeV) dans un objectif d'optimisation des traitements en radiothérapie (Gilles, 2015). Lors de ce travail, un protocole de dosage indirect des radicaux HO• en présence de NPO a été mis au point et optimisé, utilisant la molécule de coumarine (Sicard-Roselli et al., 2014). Ce protocole a ensuite été adapté pour pouvoir également doser les électrons hydratés (Gilles et al., 2018). Ces travaux ont permis d'ouvrir la voie au dosage de ces espèces générées sous rayonnement en présence d'autres catégories de nanoparticules dans des conditions d'irradiation pertinentes d'un point de vue thérapeutique.

Suite aux premières observations de Tristan Petit, l'exploration d'un point de vue physico-chimique de cet effet radiosensibilisant par les nanodiamants hydrogénés s'est imposée. Pour cela, une collaboration entre les deux équipes a été initiée avec les travaux de thèse de Magdalena Kurzyp. Ces travaux se sont concentrés sur l'irradiation X de suspensions aqueuses de nanodiamants de détonation (Kurzyp, 2017). Dans ce cadre, une surproduction de radicaux HO• par les DNDs hydrogénés par plasma a été mise en évidence. De plus, un comportement différent sous irradiation entre les DNDs à chimies de surface oxydée et hydrogénée a été observé. En effet, sous rayons X, ces DNDs hydrogénés génèrent une surproduction de radicaux hydroxyle de l'ordre de 40 % à 30  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  par rapport à la radiolyse de l'eau seule (Kurzyp et al., 2017). A l'inverse, les DNDs à chimie de surface

oxydée ne présentent aucun effet sous irradiation. Des travaux menés par la suite entre les deux équipes ont permis de mettre en évidence que les DND-H génèrent également une surproduction d'électrons hydratés sous irradiation X, équivalente à celle des radicaux hydroxyle, et que cet effet était également présent sous rayons gamma (Brun et al., 2020). En parallèle de cela, les caractérisations physico-chimiques des DND-H utilisés ont mis en évidence la coexistence de terminaisons hydrogénées et de carbone hybridé  $sp^2$  à la surface des nanodiamants.

## E. Objectifs de la thèse

Suite à ces différents travaux, des questionnements restent en suspens :

- Quels sont les mécanismes physico-chimiques responsables de la surproduction de radicaux et d'électrons hydratés par les nanodiamants sous irradiation ?
- Quels sont les rôles respectifs des terminaisons hydrogénées et du carbone  $sp^2$  dans ces processus ?
- Cet effet de surproduction est-il maintenu pour des particules hydrogénées par recuit et non par plasma ?
- Aurait-on un autre effet en changeant la nature des nanodiamants et notamment en améliorant la qualité cristalline ?

Afin d'essayer de répondre à ces questionnements, ce travail de thèse s'est divisé en deux grands axes.

**Le premier axe porte sur les nanodiamants et leur modification de chimie de surface.** Un travail de fiabilisation des traitements thermiques et une caractérisation fine des particules obtenues par ces traitements doivent être réalisés. Afin de permettre une comparaison avec les travaux antérieurs, les traitements d'hydrogénation et d'oxydation seront étudiés afin de maîtriser au mieux la chimie de surface des particules en termes de terminaisons hydrogénées, fonctions oxydées ou encore taux de carbone  $sp^2$ . En parallèle, afin d'explorer les effets du carbone  $sp^2$  sous irradiation, des traitements de graphitisation de surface par recuit sous vide et sous atmosphère inerte seront réalisés dans l'objectif de générer plus de reconstructions graphitiques de surface pour étudier leur influence sous irradiation. La stabilité et l'organisation colloïdale des différentes particules ainsi obtenues seront analysées ainsi que la composition de la phase aqueuse associée.

**Le second axe est celui de l'étude du comportement sous irradiation des suspensions aqueuses de nanodiamants.** Afin d'apporter de nouveaux éléments de compréhension quant aux phénomènes observés précédemment, les échantillons de nanodiamants issus des traitements thermiques d'hydrogénation, d'oxydation et de recuit sous atmosphère inerte seront étudiés sous rayonnement gamma. Par ailleurs, pour la première fois, nous explorerons l'effet de la nature des

nanodiamants, en comparant le comportement sous irradiation de nanodiamants issus de broyage et de détonation.

Avant de présenter les résultats associés aux travaux de recherche sur ces deux axes, il est nécessaire d'introduire l'aspect colloïdal de cette étude. En effet, les traitements thermiques de surface décrits précédemment sont réalisés en voie sèche, directement sur les poudres de NDs. Cependant, nous travaillons par la suite sur les suspensions aqueuses pour les expériences d'irradiation. La dispersion des particules est réalisée par une première étape de sonication dans l'eau ultra-pure (18,2 M $\Omega$ .cm), à l'aide d'une sonde cup-horn, suivie d'une seconde étape de centrifugation pour éliminer les particules qui ne sont pas dispersées ou les plus gros agglomérats de particules.

Cette distinction entre les particules et leurs suspensions colloïdales correspondantes est également importante lors des caractérisations. Dans l'axe de recherche sur les NDs, seules des techniques de caractérisation combinées vont permettre d'apporter des informations complémentaires sur la chimie de surface, la composition atomique, la cristallinité, la surface spécifique ou encore les propriétés colloïdales des différents nanodiamants. Pour cela, une première série de techniques analytiques a été réalisée sur les poudres de NDs as-received ou traitées : l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), par adsorption-désorption d'azote (méthode BET) et thermogravimétrie (ATG). Une seconde série de techniques a été utilisée sur les particules ayant été mises en suspension : les analyses infrarouge (FTIR), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), l'analyse Raman, la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et la zétamétrie. D'autres techniques sont venues compléter ces caractérisations comme la cryo-microscopie et la microscopie électronique en transmission à haute résolution, toutes deux réalisées à partir des suspensions aqueuses de NDs.



## II. Synthèse de suspensions de nanodiamants : chimies de surface et propriétés colloïdales

---

### A. Introduction

Dans ce premier chapitre, nous allons étudier la synthèse des suspensions aqueuses de nanodiamants de différentes chimies de surface puis en réaliser une caractérisation fine de l'échelle des particules à celle des suspensions. Nous savons qu'une différence de comportement des DNDs est connue sous irradiation selon la chimie de surface ce qui rend crucial la caractérisation poussée des suspensions que nous utilisons. Pour cette étude, différents axes vont être explorés. Premièrement, il va être important de caractériser les effets des traitements thermiques sur les nanodiamants et de sélectionner des échantillons de chimie de surface spécifique pour l'étude ultérieure sous irradiation. Avant ce travail de thèse, les traitements d'hydrogénation étaient essentiellement réalisés par voie plasma. La transition vers les hydrogénations par voie thermique dans ce travail rend d'autant plus nécessaire la caractérisation des traitements effectués sur les nanodiamants. Dans un second temps, il sera pertinent d'étudier les propriétés colloïdales dans l'eau des différentes particules synthétisées et la composition de la phase aqueuse. Les études précédentes s'étant concentrées sur les nanodiamants issus de détonation, un aspect nouveau de ce travail va être de synthétiser et caractériser en parallèle des suspensions de nanodiamants issus de broyage.

Dans ce chapitre, trois sources de nanodiamants seront étudiées : deux sources de nanodiamants issus de détonation (ADAMAS et PlasmaChem) afin de permettre une comparaison des phénomènes pour une même méthode de synthèse et également une source de nanodiamants issus de broyage (Van Moppes) ([VII.A.1](#)).

### B. Caractérisation des nanodiamants as-received

Avant d'effectuer des traitements thermiques pour modifier la chimie de surface des NDs, il est important d'avoir une caractérisation initiale des poudres as-received des trois sources commerciales utilisées dans ce travail de thèse.

## 1. Distribution en taille des particules

Une première caractérisation des nanodiamants consiste à mesurer la taille des particules que nous utilisons. Pour cela, nous avons réalisé des analyses en diffraction des rayons X sur les poudres de NDs et des mesures de taille en microscopie sur les particules mises en suspension.

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une technique d'analyse qui permet d'identifier les phases cristallines présentes dans un échantillon à partir de la mesure des angles de diffraction des rayons X envoyés sur celui-ci. Cette technique permet également d'estimer la taille des domaines cristallins *via* les largeurs des pics de diffraction obtenus. La formule simplifiée qui permet de remonter au diamètre des domaines cristallins des nanoparticules est l'équation de Scherrer ([Equation II.1](#)).

$$d = \frac{K \times \lambda}{H \times \cos(\theta)} \quad \text{Equation II.1}$$

Dans cette formule,  $d$  est le diamètre des nanoparticules,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisés (pour notre analyse, une anode de cuivre est utilisée avec une radiation  $K\alpha$  à  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ),  $K$  est un facteur de forme pris usuellement à 0,89 pour des particules sphériques à symétrie cubique,  $H$  la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré et  $\theta$  l'angle de diffraction de ce pic. Cette formule simplifiée est valable pour des tailles de cristallites allant jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres ce qui est donc acceptable pour les particules que nous utilisons ([Muniz et al., 2016](#)). Les diffractogrammes des différentes sources de particules sont présentés en [Figure II-1](#).

Chacun des diffractogrammes présente trois pics situés à  $2\theta = 44,0^\circ$ ,  $75,5^\circ$  et  $91,5^\circ$ . Ces pics correspondent respectivement à la diffraction des plans cristallins (111), (220) et (311) de la maille diamant et sont ceux couramment reportés dans la littérature pour l'analyse par DRX de nanodiamants ([Zou et al., 2010](#)). Les pics de diffraction sont plus larges pour les nanodiamants de détonation (PChem-AsR et ADA-AsR) que pour les nanodiamants issus de broyage (MND-AsR). Un tel élargissement est caractéristique de la diminution de la taille des cristallites ([Scherrer, 1912](#)) ce qui est en accord avec les différences de diamètre connues entre DNDs et MNDs. Pour les nanodiamants, nous pouvons assimiler la taille des cristallites au diamètre moyen en les supposant cohérents du point de vue cristallin sur tout le diamètre.

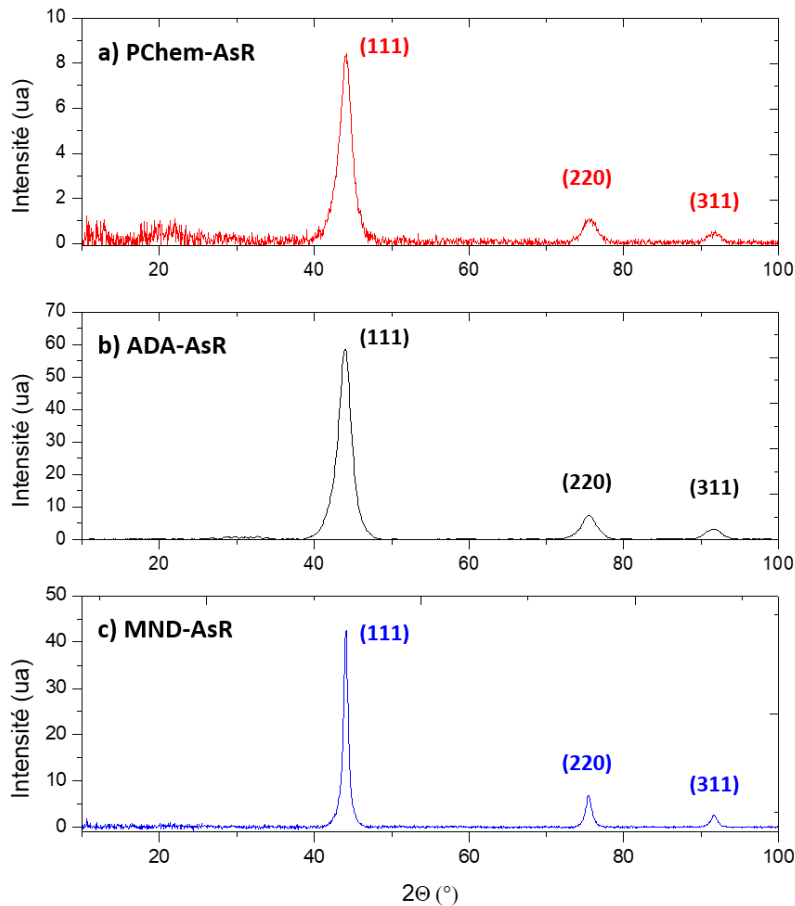


Figure II-1 : Diffractogrammes des particules : a) PChem-AsR, b) ADA-AsR et c) MND-AsR.

Les diamètres moyens obtenus par l'analyse DRX sont 4,3 nm pour les ADA-AsR, 4,5 nm pour les PChem-AsR et 12 nm pour les MND-AsR. Nous pouvons également constater pour tous les échantillons l'absence de pic de diffraction vers  $2\theta = 25^\circ$ , correspondant au plan cristallin (002) du graphite (Xu et al., 2002). Aucune des sources de nanodiamants as-received ne possède donc de couche de carbone  $sp^2$  graphitique organisée (cristalline) à longue distance en surface.

Nous avons ensuite déterminé la distribution en taille des ADA-AsR et PChem-AsR à partir de clichés obtenus par microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR) en mesurant le diamètre de Feret, qui correspond à la plus grande distance entre deux droites parallèles et tangentes à la forme des particules. Une représentation de ce diamètre de Feret ainsi que les distributions en taille des deux sources de DNDs sont données en Figure II-2.



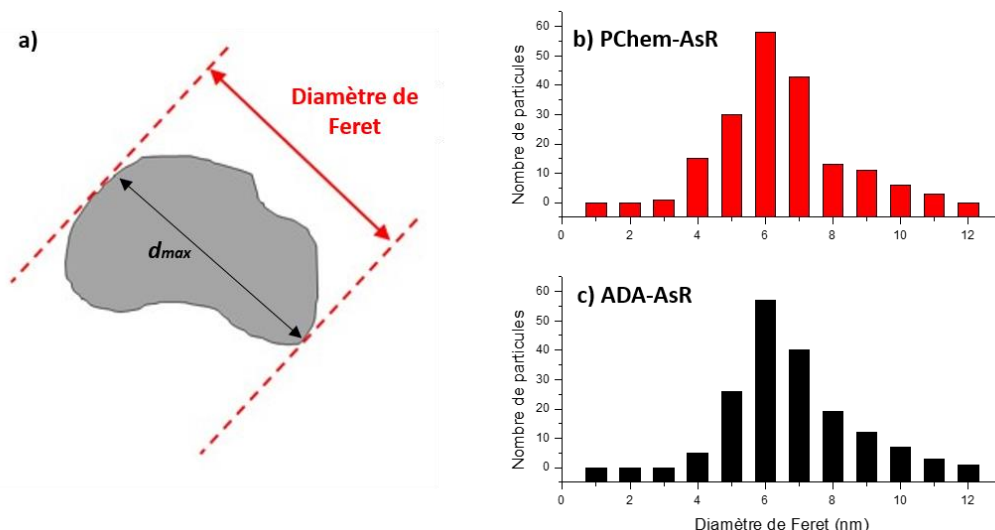


Figure II-2 : a) Représentation du diamètre de Feret d'une particule anisotrope. Distribution en taille des particules b) PChem-AsR et c) ADA-AsR. Mesures réalisées sur 180 et 170 particules pour les PChem-AsR et ADA-AsR respectivement.

Nous constatons que les distributions des particules ADA-AsR et PChem-AsR sont centrées vers 6 nm avec des diamètres moyens à  $6,7 \pm 1,5$  nm et  $6,4 \pm 1,6$  nm respectivement.

Pour les particules issues de broyage, une distribution en taille a été réalisée par l'équipe sur des clichés de cryo-microscopie car une séparation optimale des particules n'a pas été obtenue pour une analyse en MET-HR. Les résultats sont présentés en [Figure II-3](#).

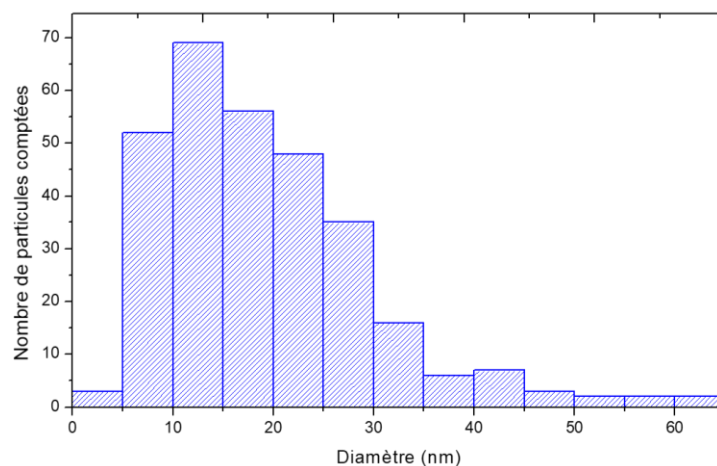


Figure II-3 : Distribution en taille des MND-AsR. Mesures réalisées sur 300 particules.

Nous constatons que la distribution en taille est centrée entre 5 et 30 nm et un diamètre moyen de  $19,2 \pm 10,5$  nm est calculé, ce qui marque une plus forte polydispersité des MNDs par rapport aux DNDs. Il est important de noter ici que la résolution en cryo-microscopie permet difficilement de repérer les plus petites particules (0 à 5 nm). Nous pouvons donc supposer que le diamètre moyen établi par cette analyse doit être surestimé et se rapprocher davantage de la valeur déterminée par DRX (12 nm). Cela suggère néanmoins la présence plus importante de particules de diamètres

inférieurs à 25 nm dans le mélange, ce qui est également décrit dans la littérature pour une autre source commerciale de MNDs annonçant des diamètres allant jusqu'à 50 nm (Rehor & Cigler, 2014).

## 2. Surface spécifique

Pour les nanoparticules, autrement dit pour de la matière ultra-divisée, un paramètre important est la surface spécifique. Aussi appelée aire massique, elle représente la surface totale par unité de masse du matériau et prend en compte toute l'interface du matériau avec le milieu extérieur, porosité ouverte comprise. En diminuant la taille des particules, le rapport surface sur volume augmente et celui-ci va très être important à l'échelle nanométrique. Beaucoup de phénomènes physico-chimiques ayant lieu à l'interface entre un matériau et son environnement (échanges électroniques notamment), il est intéressant d'avoir un ordre de grandeur de ces surfaces pour les échantillons que nous étudions. Afin d'effectuer ces mesures, nous avons utilisé la technique d'adsorption-désorption d'azote. Le principe de la méthode repose sur la mesure de la quantité de gaz inerte adsorbé ( $N_2$  dans notre cas) par le matériau en fonction de la pression en gaz introduite. Le phénomène de physisorption étant réversible, un cycle d'adsorption et désorption du gaz est réalisé pour aboutir à une isotherme caractéristique de la surface spécifique du matériau ainsi que de ses différentes formes de porosité. Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température (77 K pour le  $N_2$ ) sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous le nom de méthode BET (Brunauer et al., 1938). La surface spécifique est calculée à partir de la pente de la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression relative de celui-ci dans le domaine de formation d'une couche monomoléculaire à la surface du matériau. Les isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  des différentes particules as-received sont représentées en [Figure II-4](#).

Différents régimes d'adsorption sont présents sur ces isothermes. D'après la classification de l'IUPAC, les isothermes d'ADA-AsR et MND-AsR sont de type IV, ce qui est caractéristique d'un matériau mésoporeux, c'est-à-dire avec des tailles de pores comprises entre 2 et 50 nm (Sing, 1985). La zone représentée par un encadré sur la [Figure II-4-a](#)) correspond à la gamme de pression relative où une monocouche de  $N_2$  se forme à la surface des nanoparticules et c'est avec la pente de l'isotherme de cette zone que l'on estime, *via* le modèle BET, l'aire spécifique des matériaux.

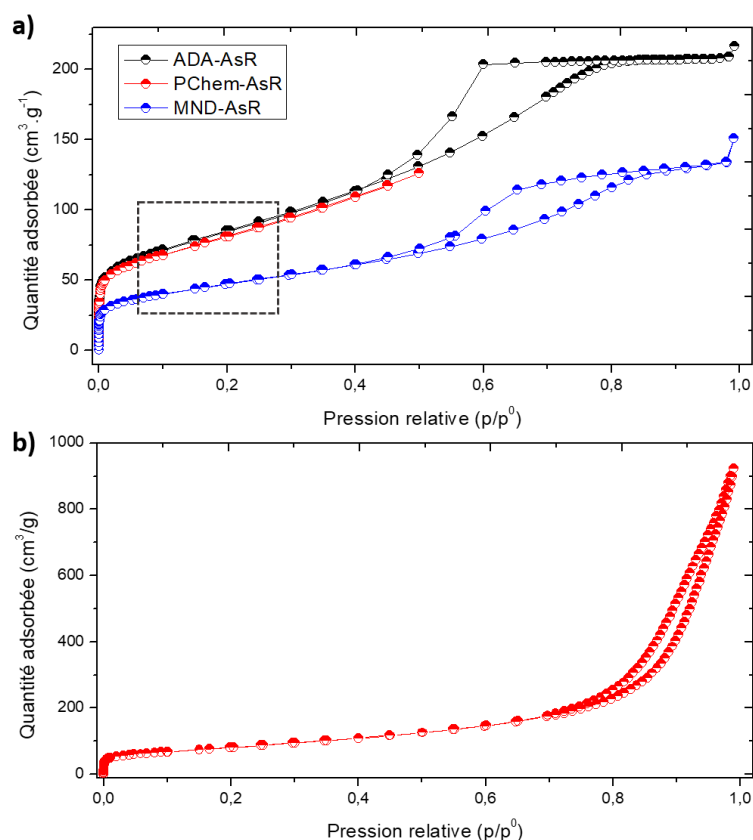


Figure II-4 : a) Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des poudres ADA-AsR, PChem-AsR et MND-AsR. La courbe des PChem-AsR a été coupée à p/p<sup>0</sup> = 0,5 par souci de visualisation et b) Isotherme d'adsorption-désorption entière des poudres PChem-AsR. L'encadré indique la zone des basses pressions relatives utilisée pour la modélisation BET.

Pour les particules PChem-AsR une forte augmentation de la quantité de gaz adsorbée est observée pour les plus hautes pressions relatives, contrairement aux ADA-AsR et MND-AsR. Cela traduit la présence de macropores (> 50 nm) (Lorenz *et al.*, 2019). La présence de ces macropores dans la structure de la poudre ne modifie cependant pas la zone des basses pressions relatives qui est celle d'intérêt dans notre cas pour l'estimation des surfaces spécifiques.

Les surfaces obtenues par la modélisation BET sont de 309, 297 et 170 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour les particules ADA-AsR, PChem-AsR et MND-AsR respectivement. Il est à noter que l'erreur sur l'estimation de la surface spécifique par la modélisation BET est d'environ 10% (Brunauer *et al.*, 1938). Ces résultats apparaissent cohérents car le rapport surface sur volume augmente lorsqu'on diminue la taille des particules et nous retrouvons bien une plus grande surface spécifique en moyenne pour les DNDs par rapport aux MNDs. De plus, ces résultats sont en accord avec la littérature. Des travaux précédents de l'équipe mettaient en avant des surfaces spécifiques comprises entre 300 et 351 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> selon le traitement de surface appliqué aux DNDs (Petit, 2013). D'autres études donnent des surfaces spécifiques similaires pour des DNDs de même taille moyenne (Piña-Salazar *et al.*, 2019) voire légèrement inférieures (Dubois *et al.*, 2009).

En assumant une géométrie sphérique pour les NDs, les surfaces spécifiques et les diamètres des particules sont reliés mathématiquement par l'*Equation II.2* présentée ci-dessous. Le détail des calculs aboutissant à cette expression peut être retrouvé dans les Méthodes Expérimentales (*VII.C.4*).

$$d_{part} = \frac{6 \times 10^3}{S_{spé} \times \rho} \quad \text{Equation II.2}$$

Avec  $d_{part}$  le diamètre moyen (nm),  $S_{spé}$  la surface spécifique ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) et  $\rho$  la masse volumique ( $g \cdot cm^{-3}$ ) des particules. Les résultats des calculs de diamètres sont présentés dans le *Tableau II-1*.

Echantillon	Surface spécifique mesurée ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Masse volumique ( $g \cdot cm^{-3}$ )	Diamètre moyen calculé (nm)
ADA-AsR	309 ± 31	3.5	5,6 ± 0,6
PChem-AsR	297 ± 30	3.18	6,4 ± 0,7
MND-AsR	170 ± 17	3.52	10,0 ± 1,1

Tableau II-1 : Diamètres moyens calculés pour les différents échantillons. Les masses volumiques sont celles fournies par les sources commerciales. L'erreur sur la surface spécifique correspond à l'incertitude de 10 % de la méthode BET.

Nous retrouvons bien, à partir des surfaces spécifiques des particules as-received, des diamètres moyens similaires à ceux déterminés par DRX et microscopie.

### 3. Chimie de surface

La chimie de surface des nanodiamants a été sondée par analyse infrarouge. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, pour *Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*) est une spectroscopie vibrationnelle qui consiste à identifier la nature de liaisons chimiques par leur absorption de photons issus d'un rayonnement infrarouge. La gamme spectrale balayée pour notre étude est la zone  $4000-600 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond au moyen infrarouge et dans laquelle plusieurs modes vibrationnels de liaisons peuvent être excités. La maille diamant du cœur de la particule est transparente à ces longueurs d'onde, ce qui rend l'analyse plus spécifique de la surface des particules ou à des fonctionnalisations et greffages en surface. Chaque nombre d'onde de bande d'absorption correspond à un mode vibrationnel spécifique qui permet de remonter à la nature des liaisons excitées par le rayonnement incident. L'analyse infrarouge étant une technique de caractérisation clef pour étudier la chimie de surface des NDs, elle sera employée régulièrement dans ce travail de thèse. Les attributions présentées dans ce manuscrit sont majoritairement basées sur deux articles de revue de l'analyse infrarouge de nanodiamants qui servent de références pour l'étude des différents signaux retrouvés sur les spectres (*Petit & Puskar, 2018*) (*Volkov et al., 2020*). Pour tous les échantillons, sauf indication contraire, les analyses ont été faites sous air et à température ambiante *via* un dépôt de

suspension de NDs sur un cristal ATR (pour *Attenuated Total Reflectance*) qui est laissé à sécher à l'air en amont de l'acquisition des spectres. Ce mode d'analyse infrarouge est couramment employé pour les particules en suspension (*Petit & Puskar, 2018*). Les bandes localisées vers  $3200-3500\text{ cm}^{-1}$  et  $1620-1640\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux bandes d'élongation et de déformation de liaisons O-H, peuvent être liées à la présence de molécules d'eau et pas uniquement à la contribution de terminaisons hydroxyle en surface de particules (*Ji et al., 1998*) (*Shenderova et al., 2011*). Les spectres infrarouge des différentes particules as-received sont présentés en *Figure II-5*.

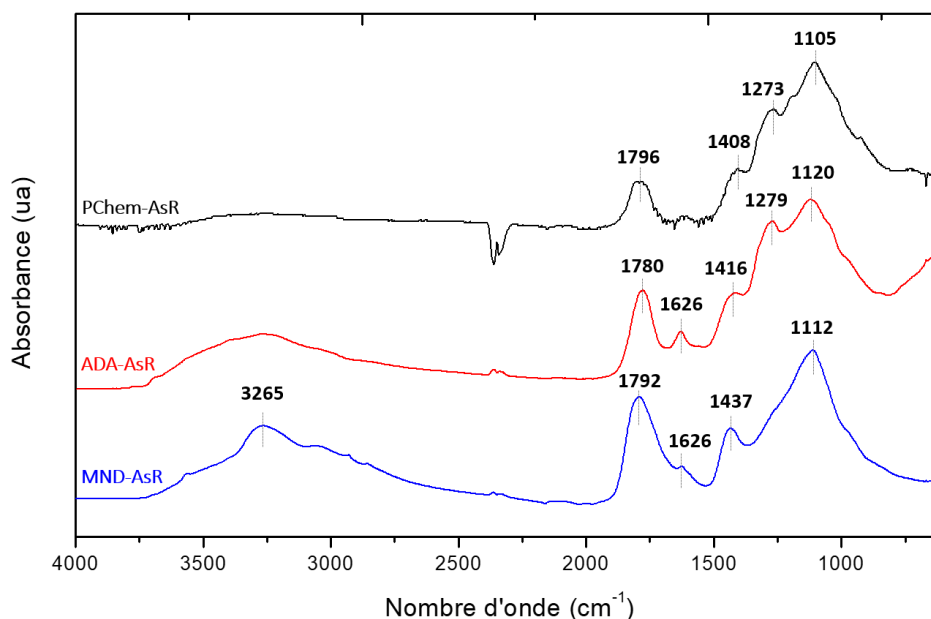


Figure II-5 : Spectres infrarouge des particules PChem-AsR, ADA-AsR et MND-AsR.

Dans la zone  $3600-2700\text{ cm}^{-1}$  sont présentes les bandes d'élongation de liaisons O-H. Elles sont essentiellement dues aux molécules d'eau présentes à la surface des NDs et du cristal ATR. De plus, l'asymétrie de cette bande traduit la présence de liaisons O-H de groupements carboxyliques en surface des particules (*Lin-Vien et al., 1991*). Nous retrouvons cette bande large pour les ADA-AsR et les MND-AsR et elle semble être plus faible relativement pour les PChem-AsR. Dans la zone  $2000-1000\text{ cm}^{-1}$ , plusieurs bandes d'intérêt sont trouvées. Entre  $1650$  et  $1858\text{ cm}^{-1}$  peuvent être présentes des bandes d'élongation de doubles liaisons C=O. Plus on aura des groupements de degrés d'oxydation élevés (tels que les acides carboxyliques, anhydrides...), plus la position de la bande d'élongation C=O sera déplacée vers les plus hauts nombres d'onde dans la gamme définie précédemment. Ainsi, nous constatons la présence d'une bande C=O centrée à  $1796$ ,  $1780$  et  $1792\text{ cm}^{-1}$  pour respectivement les PChem-AsR, ADA-AsR et MND-AsR, qui traduit la présence de groupements carboxyliques en surface des NDs. Entre  $1620$  et  $1640\text{ cm}^{-1}$  est présente la bande de déformation de liaisons O-H, associée à la bande d'élongation vers  $3300\text{ cm}^{-1}$  décrite précédemment. A  $1408\text{ cm}^{-1}$  pour les PChem-AsR et  $1416\text{ cm}^{-1}$  pour les ADA-AsR est présente une autre bande, qui pourrait être attribuée à une bande de

déformation de liaisons C-OH de fonction carboxyle. Pour les MND-AsR, on retrouve une bande à  $1437\text{ cm}^{-1}$  pour laquelle il n'y a pas d'attribution décrite dans la littérature. Les bandes situées à  $1273\text{-}1279\text{ cm}^{-1}$  et  $1105\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$  forment le massif rencontré sur chaque spectre de nanodiamant de détonation à chimie de surface oxydée. Ces bandes correspondent à des vibrations de déformation de simples liaisons C-O des différents groupements oxydés de surface (éthers, hydroxyles...). La bande à  $1273\text{-}1279\text{ cm}^{-1}$  est moins prononcée pour les particules issues de broyage bien qu'un épaulement important du spectre soit présent dans cette zone. L'analyse infrarouge nous permet donc d'attester du caractère oxydé des différentes particules as-received.

#### 4. Composition chimique

La composition chimique des NDs a été sondée par analyse XPS. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS, pour *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) est une méthode d'analyse chimique basée sur l'irradiation d'un échantillon par des rayons X et l'effet photoélectrique en résultant. Dans notre cas, chaque photon X incident a la même énergie dû à l'utilisation d'une anode en aluminium monochromatisée ( $E_{RX} = 1486,6\text{ eV}$ ). Une partie de cette énergie va servir lors de l'interaction avec l'atome à éjecter des électrons des niveaux de cœur. L'énergie nécessaire à cette éjection va dépendre de l'énergie de liaison des électrons et l'excédent d'énergie leur est ensuite transféré sous la forme d'énergie cinétique. D'après le principe de conservation de l'énergie, les énergies cinétiques correspondant aux photoélectrons détectés vont être caractéristiques des niveaux de cœur des éléments sondés. De plus, dans un même niveau de cœur, la variation en énergie de liaison pourra traduire différents types de liaisons ou de degrés d'oxydation de l'élément considéré. L'analyse XPS est une technique couramment utilisée pour l'étude des nanodiamants car elle permet d'accéder à la composition atomique des particules (et des molécules adsorbées), de sonder leur fonctionnalisation par des biomolécules et polymères ou encore d'étudier leur réactivité de surface ([Arnault, 2018](#)). Pour cette analyse, un dépôt de suspension de nanodiamants est effectué sur une couche d'or, afin que le substrat soit suffisamment conducteur, puis laissé à sécher en amont de l'entrée dans le spectromètre. Un spectre global XPS est présenté en [Figure II-6](#) pour les particules ADA-AsR.

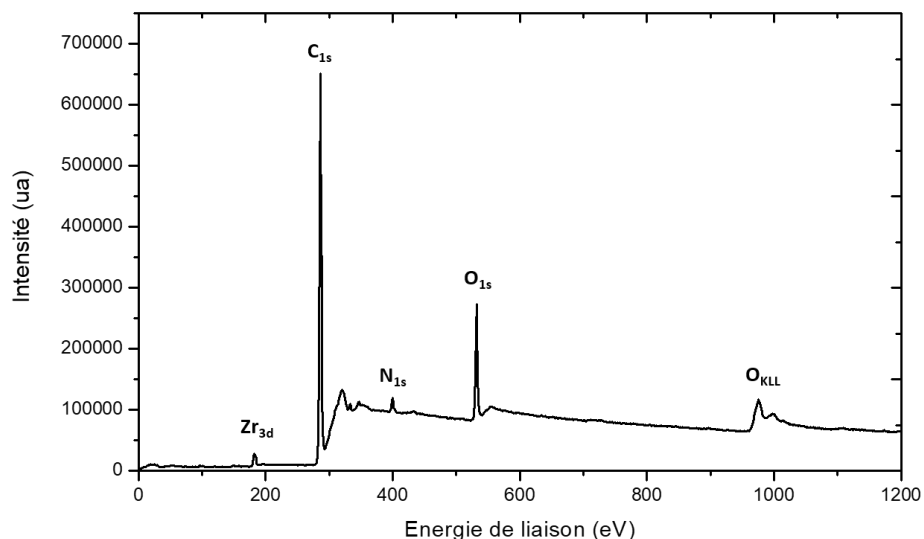


Figure II-6 : Spectre global XPS des particules ADA-AsR. La notation O<sub>KLL</sub> correspond aux transitions Auger de l'oxygène.

Le spectre global met en évidence différents pics de photoémission. Pour les particules ADA-AsR uniquement, le niveau de cœur Zr<sub>3d</sub> du zirconium est détecté. L'énergie de liaison de cette contribution (doublet vers 182 et 185 eV (VII.C.8)) permet d'ailleurs d'affirmer qu'il s'agit d'un oxyde de zirconium (Brenier et al., 1999). Des billes de ZrO<sub>2</sub> étant employées lors de différents procédés post-synthèse pour désagglomérer les particules, la présence de zirconium dans les poudres ADAMAS peut être issue de ces traitements. Nous retrouvons ensuite les trois composantes majoritaires des nanodiamants : le carbone, l'oxygène puis l'azote par leurs niveaux de cœur respectifs C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub> et N<sub>1s</sub>. L'aire sous chacune des bandes étant reliée à la concentration atomique de l'élément, en tenant compte des sections efficaces de photoionisation de chaque élément, nous pouvons effectuer une quantification moyennée des pourcentages atomiques de carbone, oxygène et azote des différents lots de nanodiamants. Les pourcentages atomiques d'oxygène présentés par la suite pour les échantillons de la source ADAMAS sont corrigés de la contribution des atomes d'oxygène des oxydes de zirconium. Le Tableau II-2 présente les quantifications pour les particules as-received. Les particules PChem-AsR n'ayant pas de stabilité colloïdale, comme nous en discuterons par la suite, elles n'ont pas été analysées par XPS.

Echantillon	Carbone (% at)	Oxygène (% at)	Azote (% at)
ADA-AsR	88,8	9,3	1,9
MND-AsR	90,9	9,1	< 0,5

Tableau II-2 : Pourcentages atomiques de carbone, oxygène et azote des particules as-received ADA-AsR, PChem-AsR et MND-AsR extraits des spectres XPS. L'erreur sur les quantifications est estimée à ± 2,5 %.

Nous remarquons que les particules ADA-AsR et MND-AsR présentent un pourcentage atomique d'oxygène similaire, 9,3 et 9,1 % respectivement. L'azote est quantifié à 1,9 % dans les particules ADA-AsR, provenant majoritairement des explosifs utilisés pour leur synthèse (TNT, RDX) (Dolmatov et al., 2020). Pour les particules MND-AsR, aucune contribution n'est détectée au N<sub>1s</sub>, signifiant que la teneur

en azote est inférieure à la limite de détection de l'XPS (< 0,5 % atomique). Il est important de noter cependant que la profondeur d'analyse en XPS reste inférieure à une dizaine de nanomètres et que nous allons donc moins sonder le cœur des particules (en moyenne) pour les MNDs que pour les DNDs.

Les niveaux de cœur présents sur le spectre global peuvent être la résultante de plusieurs contributions correspondant à différents types de liaisons. Afin d'aller plus loin, nous avons donc réalisé des déconvolutions du niveau de cœur  $C_{1s}$  sur chaque échantillon. Le niveau de cœur  $C_{1s}$  des particules ADA-AsR ainsi que ses différentes contributions déconvoluées sont présentés en [Figure II-7](#).

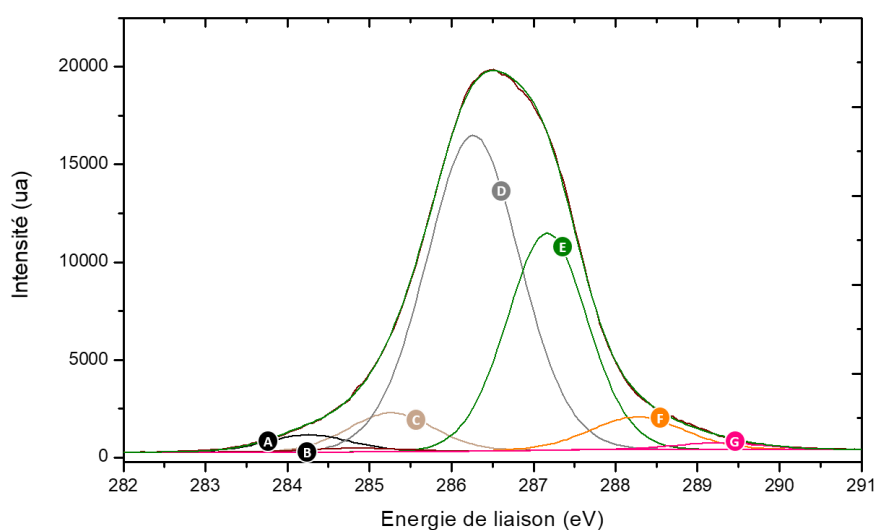


Figure II-7 : Déconvolution du niveau de cœur  $C_{1s}$  pour l'échantillon ADA-AsR. Contributions :  $C\text{-}sp^2$  (A), Asymétrie  $C\text{-}sp^2$  (B),  $C\text{-}sp^3$  (C), Défauts/ $C\text{-}N/CHx$  (D),  $C\text{-}O\text{-}R$  (E),  $C=O$  (F),  $COOH$  (G).

Par comparaison avec les autres caractérisations et en accord avec la littérature, la déconvolution des niveaux de cœur  $C_{1s}$  s'est effectuée à l'aide de 7 composantes. Premièrement, la déconvolution du  $C_{1s}$  nous permet d'être sensible à l'évolution du  $C\text{-}sp^2$  via la somme de deux contributions. La première (A) est une composante placée à - 1 eV par rapport au carbone hybridé  $sp^3$  ([Stehlik et al., 2021](#)) et la seconde (B) est une composante rajoutée afin de prendre en compte l'asymétrie de la composante  $sp^2$  seule, due au caractère conducteur de cette dernière. La position de ce pic d'asymétrie ainsi que sa largeur à mi-hauteur ont été déterminées par analyse XPS d'un échantillon de graphite hautement orienté (HOPG). La contribution C correspond au carbone hybridé  $sp^3$ , c'est-à-dire majoritairement les atomes de carbone du cœur cristallin des nanodiamants. La contribution D, placée à + 1 eV du carbone  $sp^3$  est une bande résultant de plusieurs contributions : les liaisons  $CHx$ , les liaisons  $C\text{-}N$  et également les défauts intrinsèques des nanodiamants. La bande E à + 1,9 eV correspond aux groupements  $C\text{-}O\text{-}H$  et  $C\text{-}O\text{-}C$  des fonctions oxydées de surface. Finalement, les bandes F et G à + 3 et + 4 eV du  $C\text{-}sp^3$  correspondent respectivement aux doubles liaisons  $C=O$  et aux groupements carboxyliques  $COOH$ . Les résultats des déconvolutions pour les particules as-received sont résumées dans le [Tableau II-3](#).



Echantillon	C-sp <sup>2</sup> (%)	C-sp <sup>3</sup> (%)	Défauts/CHx/C-N (%)	C-O-R (%)	C=O (%)	COOH (%)
ADA-AsR	3,5	6	53	31	5,5	1
MND-AsR	8,5	60	21	8	2	0,5

Tableau II-3: Pourcentages des aires des différentes contributions obtenus par déconvolution des niveaux de cœur C<sub>1s</sub> pour les particules as-received. L'erreur sur les déconvolutions est estimée à ± 5 %.

Pour les particules ADA-AsR, la composante majeure (53 %) est le carbone associé aux défauts C-sp<sup>3</sup> et aux liaisons CHx et C-N. Assez curieusement, la composante associée au carbone sp<sup>3</sup> du cœur diamant est assez faible (6 %), alors que l'on pourrait s'attendre à davantage pour des nanodiamants. Ces proportions respectives peuvent traduire le caractère défectueux des particules de détonation as-received. Nous verrons par la suite que des traitements thermiques permettent de modifier les proportions de cette composante. Les composantes associées aux liaisons carbone-oxygène sont également importantes avec 31 % associés aux liaisons C-O-R et 6,5 % au total pour les C=O et COOH ce qui confirme le caractère oxydé de la surface de ces nanodiamants pour lesquels 9,3 % atomique d'oxygène étaient quantifiés. Pour les particules MND-AsR, le taux de carbone sp<sup>2</sup> est à environ 9 % de l'aire totale du C<sub>1s</sub>. Une part beaucoup plus importante correspond au C-sp<sup>3</sup> ici (60 %) tandis que la contribution des défauts/CHx/C-N ne représente que 21% de la déconvolution. Cela traduit la meilleure qualité cristalline des MND provenant de matériau de synthèse HPHT. Le total des liaisons carbone-oxygène pour les MND-AsR est de 10,5 %.

Nous pouvons également analyser les niveaux de cœur O<sub>1s</sub> et N<sub>1s</sub> des particules as-received avec l'exemple des ADA-AsR.

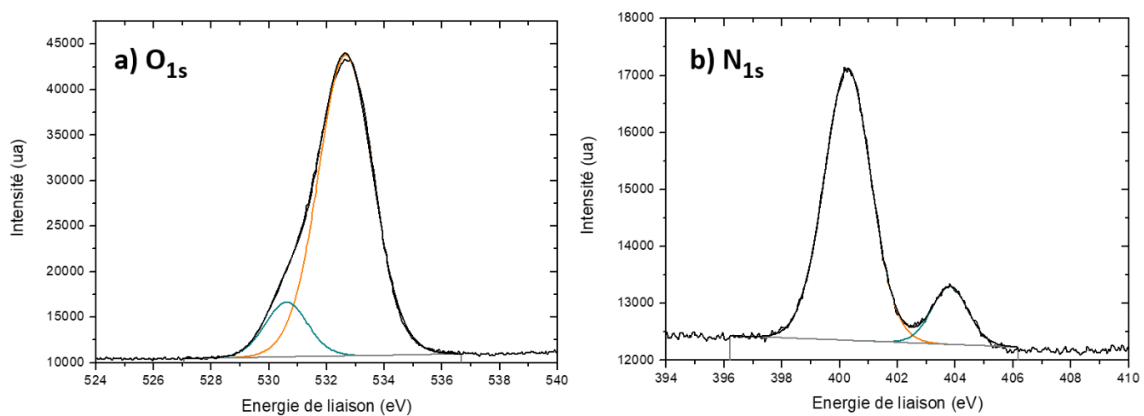


Figure II-8 : Niveaux de cœur a) O<sub>1s</sub> et b) N<sub>1s</sub> du spectre XPS des particules ADA-AsR.

Sur la *Figure II-8-a*) nous voyons le niveau de cœur O<sub>1s</sub> du spectre des ADA-AsR. Cette bande est asymétrique aux basses énergies de liaison car elle résulte non seulement de la contribution des fonctions oxydées de surface mais également de celle des atomes d'oxygène des résidus de ZrO<sub>2</sub> mis en évidence au préalable. La position de cette dernière contribution sur le niveau de cœur O<sub>1s</sub> a été reportée dans la littérature (*Lackner et al., 2019*). Sur la *Figure II-8-b*) nous voyons que le niveau de

cœur  $N_{1s}$  possède deux contributions bien distinctes. Des travaux publiés en 2015 ont étudié cette double structure avec la contribution la plus intense centrée vers 400 eV et la seconde vers 404 eV (Kirmani et al., 2015) (Zhu et al., 2015). Comme le décalage en énergie des bandes  $N_{1s}$  suit le degré d'oxydation des fonctions azotées correspondantes, il a été proposé que la contribution vers 400 eV corresponde à l'azote présent dans le cœur du nanodiamant (liaisons N-C) et/ou des fonctions amine de surface de type C-NH<sub>2</sub>. Aucune fonction amine n'est cependant détectée avec l'analyse infrarouge, laissant plutôt penser à une contribution de l'azote du cœur. La seconde contribution correspondrait à des groupements nitro (liaisons N-O). Cette allure du  $N_{1s}$  avec les intensités relatives entre les deux composantes est retrouvée pour toutes les particules de détonation mais pas pour les particules issues de broyage pour lesquelles l'azote n'est pas détecté. L'analyse XPS nous confirme donc la nature oxydée de la surface des nanodiamants as-received ainsi que le caractère défectueux des DND-AsR.

## 5. Stabilité colloïdale

Afin de caractériser l'état de dispersion colloïdale des poudres de NDs dans l'eau, deux techniques analytiques sont couramment utilisées. Il s'agit de la diffusion dynamique de la lumière (DLS, pour *Dynamic Light Scattering*) et de la zétamétrie (Kriegseis et al., 2020). La diffusion dynamique de la lumière est une technique d'analyse spectroscopique qui permet de déterminer le diamètre hydrodynamique de particules en solution, c'est-à-dire le diamètre des particules auquel est additionnée leur couche de solvatation. Pour cela, un rayon laser incident est envoyé sur la suspension et un détecteur mesure l'intensité de signal rétrodiffusé (détection à 173°) au cours du temps.

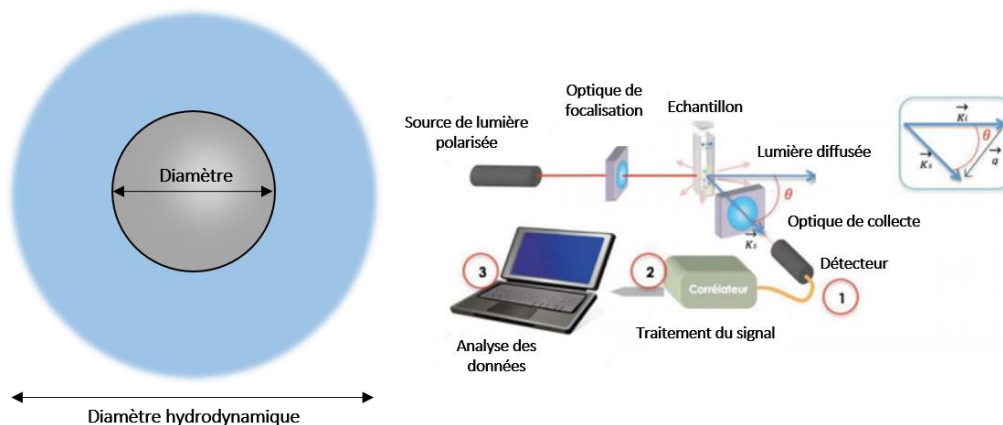


Figure II-9 : Représentation du diamètre hydrodynamique d'une particule avec sa couche de solvatation et schéma expérimental d'une analyse DLS. Schéma de montage extrait de (Mainard & Jacob, 2016).

D'après le mouvement brownien, l'intensité diffusée par des grosses particules variera moins dans le temps que pour les plus petites car ces dernières vont se déplacer plus rapidement. A l'aide des données collectées, après corrélation des signaux, le coefficient de diffusion des nanoparticules peut

être estimé. Le diamètre hydrodynamique des particules est ensuite calculé par la relation de Stokes-Einstein (Equation II.3).

$$D_h = \frac{k_B \times T}{3\pi \times \eta \times D} \quad \text{Equation II.3}$$

Avec  $D_h$  correspondant au diamètre hydrodynamique (m) des particules analysées,  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),  $T$  la température (K),  $\eta$  la viscosité du solvant (Pa.s) et  $D$  le coefficient de diffusion translationnel ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) des particules.

La zétamétrie, elle, permet d'avoir accès au potentiel zêta (PZ, noté  $\zeta$ ) qui représente la différence de potentiel entre la surface de la particule et le plan de cisaillement à la couche de diffusion des nanoparticules comme nous pouvons le voir sur la Figure II-10.

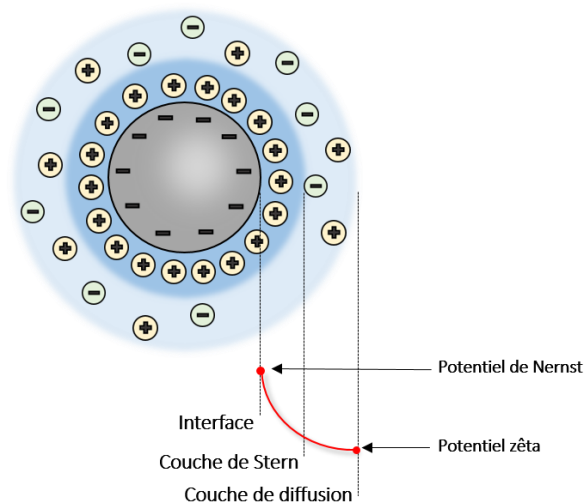


Figure II-10 : Représentation d'une particule chargée avec définition des différentes couches de solvation. Le potentiel zêta est défini comme la différence de potentiel entre l'interface et le plan de cisaillement de la couche de diffusion.

La mesure du potentiel zêta est réalisée *via* l'analyse de la mobilité électrophorétique lors de l'application d'un potentiel dans la suspension analysée. Elle peut se réaliser simultanément à l'analyse DLS dans des cuvettes appropriées. Il est communément accepté dans la littérature que les NDs vont être stables en suspension lorsqu'ils ont un PZ supérieur à 30 mV pour les particules chargées positivement ou un PZ inférieur à -30 mV pour les particules chargées négativement. Cette valeur seuil empirique n'est pas commune à toutes les particules en suspension colloïdale (Weiner et al., 1993). Plus élevé sera le PZ en valeur absolue, meilleure devrait être la stabilisation de ces particules en suspension. L'analyse DLS/zétamétrie n'a pas été réalisée pour les particules PChem-AsR car elles ne présentent pas de stabilité colloïdale. Nous pouvons donc supposer que ces particules ont un potentiel zêta situé dans la gamme [-30,30] mV. Pour les NDs oxydés, la charge de surface négative est apportée par la forte présence de groupements carboxyliques en surface. En effet, au pH quasi neutre des

suspensions aqueuses, les formes carboxylates prédominent, conférant ainsi une charge négative qui favorise la dispersion des particules en suspension. Les résultats pour les particules ADA-AsR et MND-AsR sont présentés en *Figure II-11*.

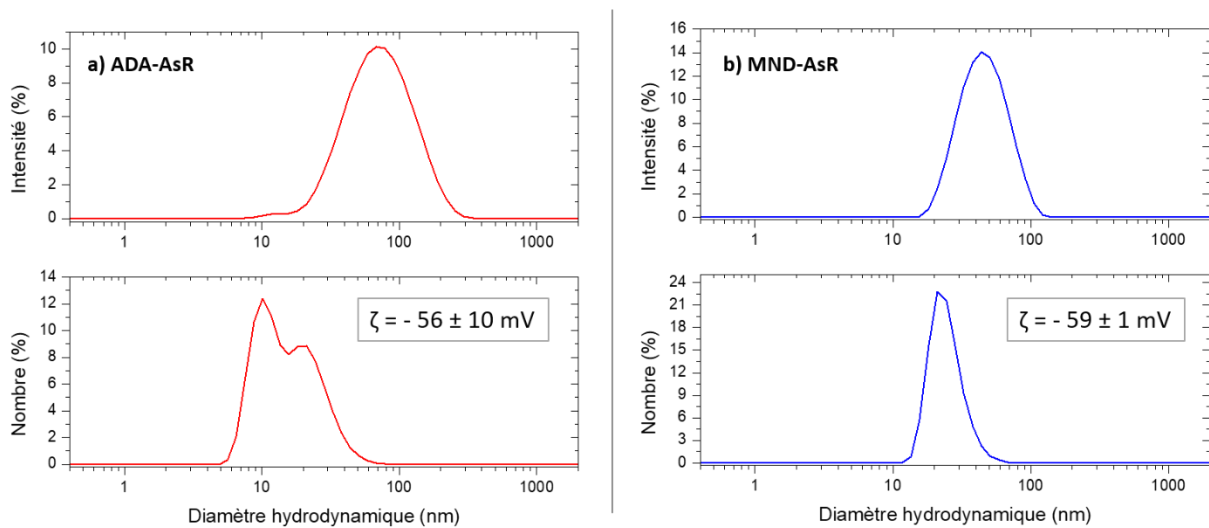


Figure II-11 : Distribution des diamètres hydrodynamiques en intensité et en nombre des particules a) ADA-AsR et b) MND-AsR. Les potentiels zêta de ces NDs sont indiqués en insert. Les distributions en taille ont été extraites des analyses à  $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ .

Les distributions de diamètres hydrodynamiques peuvent être représentées de différentes manières. Sur la *Figure II-11* elles sont données soit en intensité soit en nombre. Les informations extraites des deux représentations ne sont pas identiques. En effet, plus une particule est grosse et plus elle va diffuser la lumière. En considérant l'approximation de Rayleigh, l'intensité de diffusion est proportionnelle au diamètre des particules à la puissance six. Ainsi, là où la distribution en intensité va retranscrire tout le signal diffusé, une sous-estimation de la quantité des plus petites particules peut avoir lieu. C'est pourquoi la diffusion en nombre permet, *via* l'indice de réfraction du matériau analysé, de pondérer l'intensité du signal détectée par le nombre de particules ayant diffusé la lumière. Les distributions en intensité des ADA-AsR et MND-AsR montrent ainsi une distribution uniforme, centrée à  $89 \pm 3$  et à  $48 \pm 2$  nm, respectivement. Les distributions en nombre, elles, sont centrées à  $17 \pm 3$  nm et  $25 \pm 2$  nm respectivement. Nous constatons une plus grande dispersion pour les particules ADA-AsR pour lesquelles deux populations en taille sont identifiées vers 10 et 20 nm. Dans la suite de ce manuscrit, seules les distributions en nombre seront représentées. Pour la mesure du potentiel zêta, il est connu que certains paramètres tels que le pH, la force ionique ou encore la concentration d'analyse des suspensions peuvent venir influencer la valeur mesurée (*Bhattacharjee, 2016*). De fait, les analyses ont toujours été effectuées dans l'eau ultra-pure et sans ajout de sel. L'impact de la concentration en NDs pour l'analyse a été vérifiée (*VII.C.6*). Ainsi, les PZ présentés sont ceux moyennés sur les différentes concentrations d'analyse et sont de  $-56 \pm 10$  mV et  $-59 \pm 1$  mV pour les ADA-AsR

et les MND-AsR respectivement. Dans les deux cas, les valeurs restent bien plus élevées en valeur absolue que 30 mV, confirmant la bonne dispersion colloïdale de ces particules qui restent stables pendant au moins plusieurs mois.

## 6. Bilan des caractérisations des particules as-received

Les nanodiamants des sources commerciales ADAMAS (ADA-AsR), PlasmaChem (PChem-AsR) et Van Moppes (MND-AsR) ont été caractérisés en amont de tout traitement de surface par DRX, adsorption de N<sub>2</sub>, FTIR, XPS, DLS et zétamétrie. Un résumé des principales informations déterminées est donné dans le [Tableau II-4](#).

Echantillon	ADA-AsR	PChem-AsR	MND-AsR
Diamètre moyen (nm)	4,3 (DRX)	4,5 (DRX)	12 (DRX)
	6,7 ± 1.5 (MET-HR)	6,4 ± 1.6 (MET-HR)	19,2 ± 10,5 (cryo-MET)
	5,6 ± 0,6 (BET)	6,4 ± 0,7 (BET)	10,0 ± 1,1 (BET)
Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	309 ± 31	297 ± 30	170 ± 17
Diamètre hydrodynamique moyen (nm)	17 ± 7	-	25 ± 2
Potentiel zêta (mV)	- 56 ± 10	-	- 59 ± 1

Tableau II-4 : Récapitulatif des caractéristiques des particules as-received.

Les différentes caractérisations nous montrent donc que les deux sources de nanodiamants issus de détonation (ADA-AsR et PChem-AsR) ont des diamètres moyens centrés entre 4,3 et 6,7 nm (selon les techniques d'analyse), ce qui correspond bien à ce qui est décrit dans la littérature pour la synthèse par détonation. Toutes deux ont une surface spécifique proche des 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> ce qui est également comparable à ce que l'on peut trouver pour les DNDs. Pour ces deux sources, les particules ont une chimie de surface oxydée, avec des groupements carboxyliques en surface ainsi que des groupements à simples liaisons C-O tels que des fonctions éther, ester ou alcool. Bien que ces caractéristiques soient similaires pour les deux sources de DNDs, les ADA-AsR présentent une bonne stabilité colloïdale avec un potentiel zêta de - 56 ± 10 mV tandis que les PChem-AsR n'en présentent aucune. Il serait intéressant ici d'avoir la caractérisation XPS de ces dernières afin d'avoir plus d'informations sur leur instabilité. Pour les particules MND-AsR, les différentes techniques de caractérisation donnent des diamètres moyens à 10, 12 et 19,2 nm. Compte-tenu des barres d'erreurs expérimentales et du fait que nous n'avons pas la résolution suffisante sur les clichés de cryo-microscopie pour voir les plus petites particules (0 - 5 nm), le diamètre moyen des particules est donc plutôt centré entre 10 et 12 nm, ce qui affine l'information du fournisseur (Van Moppes) qui indique la présence de particules

jusqu'à 50 nm. Le diamètre hydrodynamique de ces particules est centré à 25 nm avec peu de dispersion autour de cette valeur, laissant imaginer à ce stade une dispersion des particules assez uniforme en suspension. De plus, ces particules sont stables en suspension, avec un potentiel zêta de  $-59 \pm 1$  mV.

Les trois méthodes permettant d'accéder aux diamètres moyens des NDs peuvent être commentées. Pour les DNDs, nous remarquons que la valeur trouvée par DRX est plus faible que celles trouvées par microscopie et par calcul à partir de la surface spécifique. Cela peut s'expliquer par le fait qu'en DRX nous regardons des tailles de cristallites et donc uniquement des distances cohérentes du point de vue cristallin. Or, comme nous le savons, les particules issues de détonation sont très défectueuses, ce qui pourrait expliquer ces plus faibles valeurs. De plus, il a été montré que l'utilisation de la formule simplifiée de Scherrer pouvait aboutir à des sous-estimations de taille de cristallites ([Monshi et al., 2012](#)). Il est également intéressant de constater que les diamètres obtenus à partir des surfaces spécifiques sont très proches de ceux mesurés par DRX et microscopie, ce qui témoignerait d'une faible agrégation lors de l'analyse d'adsorption. Pour les MND-AsR, la DRX et le calcul *via* la méthode BET sont en accord, laissant là aussi supposer une faible agrégation des poudres. Maintenant que les particules as-received ont été caractérisées, nous allons investiguer les effets des traitements de surface sur ces NDs.

### C. Nanodiamants oxydés par recuit

Un de nos objectifs est de disposer de nanodiamants de « référence » à chimie de surface oxydée. Les particules as-received présentant déjà un caractère oxydé prononcé, nous souhaitons aller plus loin en contrôlant cette oxydation de surface. Pour cela, nous avons étudié l'effet des recuits sous air sur les NDs présentés précédemment.

Afin d'avoir accès au profil thermique de l'oxydation des nanodiamants issus de détonation, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées. L'analyse thermogravimétrique est une technique de caractérisation qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température ou selon un profil thermique donné. L'analyse peut s'effectuer sous différentes atmosphères selon les informations que l'on cherche à obtenir. Dans le cas des nanodiamants, les analyses thermogravimétriques sous air permettent d'obtenir les profils thermiques d'oxydation des particules en fonction de la température et donc de remonter aux températures de gravure des particules. Les ATG sous argon permettent, elles, d'accéder au profil thermique de désorption des adsorbats et des fonctionnalisations de surface de particules, comme nous le verrons dans le [Chapitre](#)

III. Les ATG sous air pour les particules ADA-AsR et PChem-AsR ont été réalisées et les résultats sont présentés en [Figure II-12](#).

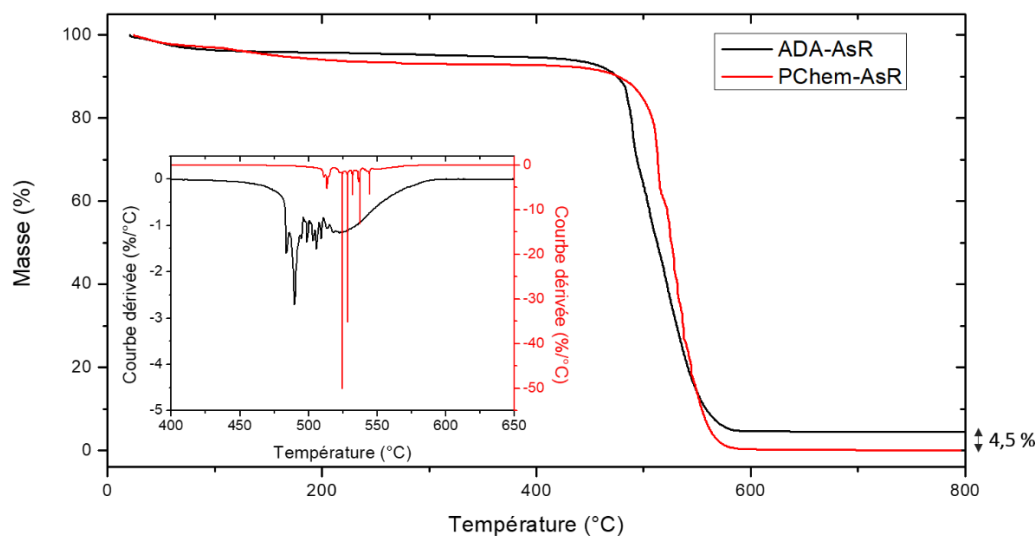


Figure II-12 : Analyses thermogravimétriques des poudres ADA-AsR et PChem-AsR sous flux d'air à pression atmosphérique. L'insert montre les courbes dérivées en fonction de la température entre 400 et 650°C.

Les courbes de perte de masse nous permettent de voir que les profils thermiques d'oxydation sont similaires pour les deux sources de DNDs, avec la gravure de la surface intervenant dans la gamme 450-600°C. L'oxydation des PChem-AsR intervient à une température un peu plus haute que les ADA-AsR mais avec une perte de masse plus brusque, comme le mettent en évidence les courbes dérivées présentées en insert. En se basant sur ces dérivées, les températures des maxima de perte de masse en fonction de la température sont situées à 490 et 525°C pour les ADA-AsR et les PChem-AsR, respectivement. Compte-tenu de la stabilité colloïdale des ADA-AsR il n'est pas nécessaire de les oxyder de manière significative, c'est pourquoi nous les avons recuits par la suite à 460°C. En revanche, nous avons recuit les particules PChem-AsR à 530°C afin de favoriser une oxydation de surface qui pourrait apporter une stabilité colloïdale par la formation de groupements carboxyliques.

L'analyse thermogravimétrique met également en avant la présence d'une masse résiduelle sur la courbe des ADA-AsR. En effet, pour les particules PlasmaChem, une fois la perte de masse terminée, nous sommes en dessous du niveau de détection de la balance de l'ATG, ce qui signifie que nous avons gravé tout l'échantillon. Pour les particules ADAMAS, à partir de 600°C, la courbe présente un palier, stagnant à 4,5 % de la masse initiale de la poudre placée dans le creuset d'analyse. Une analyse en EDX (Energie Dispersive de rayons X, aussi abrégée EDS) a été réalisée sur le résidu. Cette spectroscopie de rayons X permet une analyse élémentaire en fonction de l'énergie des photons X générés par l'interaction de la surface de l'échantillon avec des électrons incidents. Les résultats de l'analyse sont présentés en [Figure II-13](#) et indiquent que le résidu est du zirconium. Nous confirmons donc par cette analyse l'observation faite par XPS précédemment.

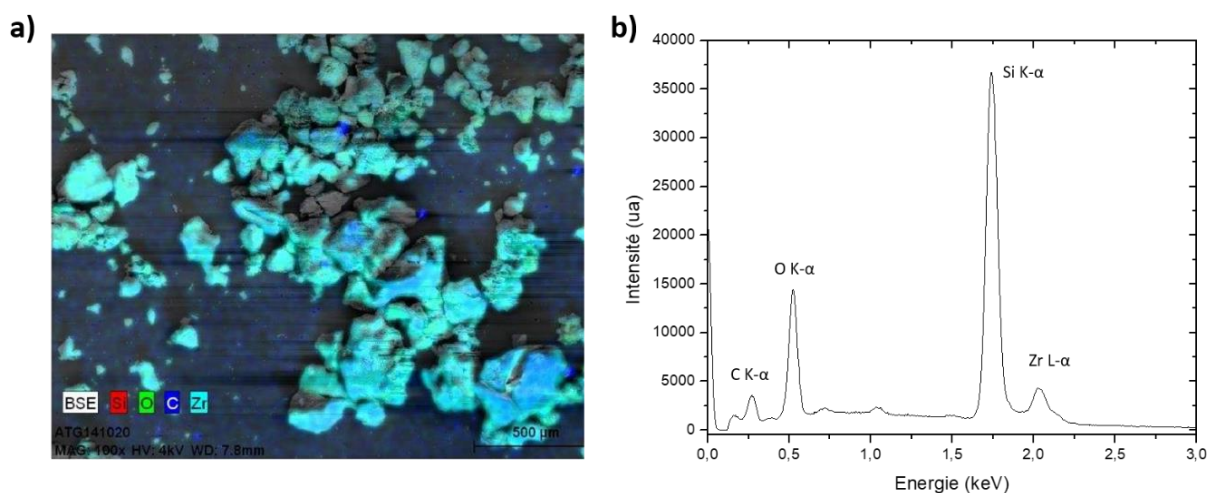


Figure II-13 : a) Cliché MEB-EDX du résidu présent dans les poudres ADA-AsR et b) Spectre EDX correspondant. La contribution importante du silicium correspond au substrat de l'analyse. Les couleurs sur le cliché MEB sont rouge pour le silicium, vert pour l'oxygène, bleu foncé pour le carbone et cyan pour le zirconium.

Pour les nanodiamants issus de broyage, des analyses thermogravimétriques sous air ont été réalisées par Loris Saoudi dans le cadre de son travail de thèse et ont montré un maximum de perte de masse à une température d'environ 528°C. Les particules as-received étant déjà oxydées et ayant une bonne stabilité colloïdale, nous avons effectué par la suite un recuit à 410°C pour les MND-AsR, pouvant éliminer des impuretés chimiques sans trop oxyder la surface.

## 1. Chimie de surface

Nous allons maintenant regarder les évolutions de chimie de surface après oxydation par analyse infrarouge. Les spectres des particules PChem-Ox, ADA-Ox et MND-Ox sont présentés en *Figure II-14*.



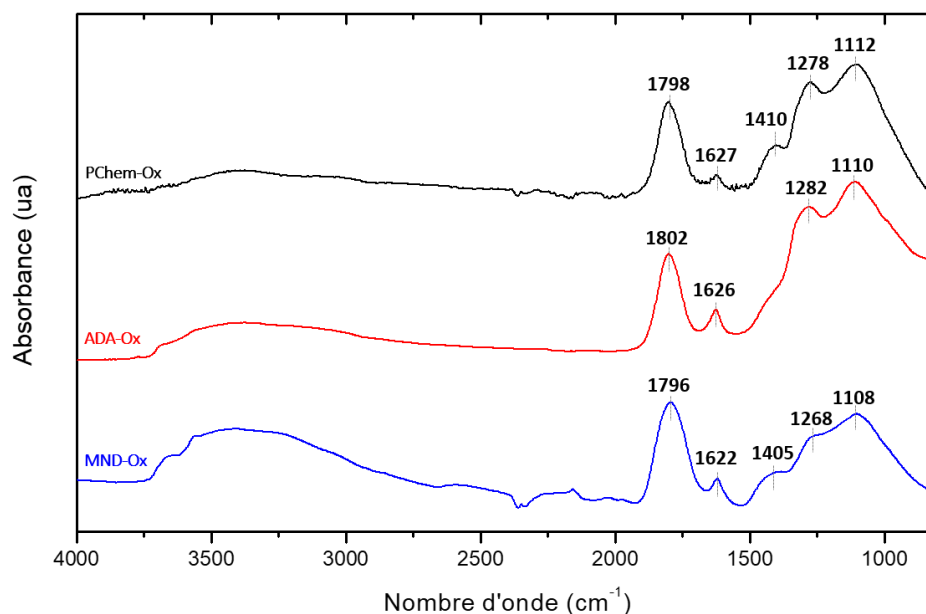


Figure II-14 : Spectres infrarouge des particules PChem-Ox, ADA-Ox et MND-Ox.

Nous remarquons que les différents spectres infrarouge sont très similaires entre eux et avec ceux des particules as-received (Figure II-5). Pour les PChem-Ox, le maximum de la bande de déformation C=O a subi un décalage de  $1796 \text{ cm}^{-1}$  à  $1798 \text{ cm}^{-1}$ . Compte-tenu de la résolution de l'analyse de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , ce décalage n'est pas significatif, nous n'avons donc probablement pas changé de nature de fonctions oxydées de surface. En revanche, l'intensité relative des bandes à  $1796\text{-}1798 \text{ cm}^{-1}$  et  $1105\text{-}1112 \text{ cm}^{-1}$  par rapport au reste du spectre a augmenté, ce qui peut laisser supposer une augmentation de la quantité de groupements carboxyliques de surface pour les PChem-Ox. Le spectre des particules ADA-Ox présente lui un décalage de  $22 \text{ cm}^{-1}$ , de  $1780$  à  $1802 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est significatif. Nous avons donc modifié les fonctions de surface, probablement par une transition de fonctions carboxyle vers des groupements à degré d'oxydation plus élevé comme des anhydrides d'acide (Petit & Puskar, 2018). Le reste du spectre est cette fois-ci assez similaire à celui des ADA-AsR. Le spectre des MND-Ox n'a subi que de faibles modifications par rapport à celui des MND-AsR. La bande C=O a subi un décalage de  $4 \text{ cm}^{-1}$  ce qui n'est pas significatif. Nous pouvons cependant noter ici que l'intensité relative de la bande à  $1108\text{-}1112 \text{ cm}^{-1}$  a diminué avec l'oxydation ce qui pourrait aussi indiquer ici un enrichissement de la surface en groupements carboxyliques. L'analyse infrarouge nous informe donc bien que les particules as-received et oxydées ont des chimies de surface très similaires car toutes deux majoritairement oxydées. Nous notons cependant la modification des fonctions de surface pour l'oxydation des ADA-AsR.

## 2. Composition chimique

Les particules oxydées ont ensuite été analysées par XPS. Les déconvolutions des spectres pour les particules ADA-Ox et PChem-Ox n'ont pas été possibles à cause d'effets de charge des particules, probablement lié à leur caractère isolant. Les résultats des quantifications et de la déconvolution pour les MND-Ox sont présentés dans le [Tableau II-5](#).

Echantillon	Carbone (% at)	Oxygène (% at)	Azote (% at)
ADA-Ox	84,1	14,5	1,4
PChem-Ox	87,1	11	1,9
MND-Ox	91,6	8,4	< 0,5

	C-sp <sup>2</sup>	C-sp <sup>3</sup>	Défauts/CHx/C-N	C-O-R	C=O	COOH
MND-Ox	7	60,7	17,4	7,7	4,2	3

Tableau II-5 : Pourcentages atomiques de carbone, oxygène et azote des particules oxydées et déconvolution des niveaux de cœur C<sub>1s</sub> des MND-Ox. L'erreur sur les quantifications est estimée à ± 2,5 % et sur les déconvolutions à ± 5 %.

Nous constatons des pourcentages atomiques d'oxygène élevés (11-14,5 %) pour les ADA-Ox et les PChem-Ox. La référence du pourcentage des PChem-AsR n'est pas connue mais pour les particules ADAMAS une augmentation de 5,2 % du pourcentage atomique d'oxygène est quantifiée. La déconvolution du C<sub>1s</sub> des MND-Ox nous permet de constater une diminution d'environ 2 % du C-sp<sup>2</sup> ce qui semblerait assez cohérent avec une oxydation des doubles liaisons C=C. La contribution des Défauts/CHx/C-N a également diminué, passant de 21 à 17,4 %. Le total des liaisons carbone-oxygène passe lui de 10,5 à 14,9 %. Le recuit sous air a donc augmenté le pourcentage atomique d'oxygène des DNDs as-received tandis que celui des MNDs reste du même ordre de grandeur, bien que légèrement inférieur, tout en révélant une modification de la nature des liaisons.

## 3. Stabilité colloïdale

Les propriétés colloïdales des particules ayant subi un traitement d'oxydation ont ensuite été analysées. Une fois les étapes de sonication et centrifugation réalisées, seules les PChem-Ox et les MND-Ox ont tenu en suspension. Les particules ADA-Ox en revanche ont rapidement sédimenté, ce qui suggère que la modification de la chimie de surface détectée par analyse infrarouge a induit une perturbation de la stabilité colloïdale et donc une diminution du potentiel zêta. Les résultats pour les PChem-Ox et les MND-Ox sont présentés en [Figure II-15](#).

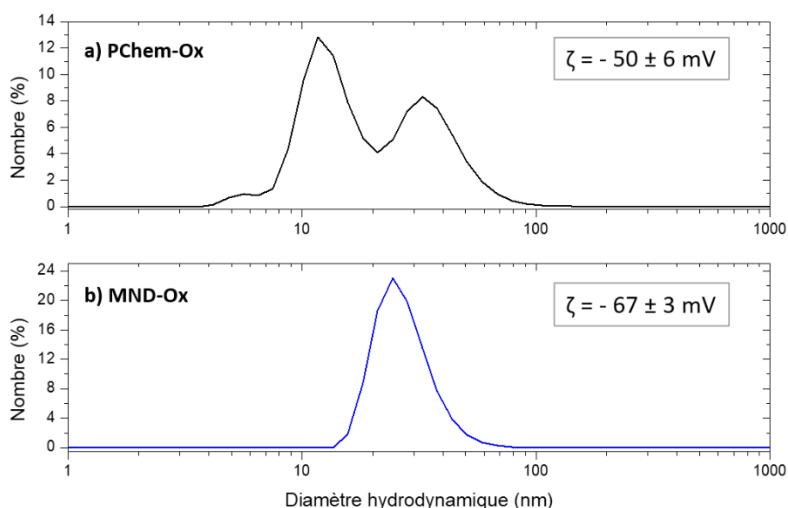


Figure II-15 : Distribution des diamètres hydrodynamiques en nombre des particules a) PChem-Ox et b) MND-Ox et leurs potentiels zêta moyens.

L'analyse DLS montre une large dispersion des diamètres hydrodynamiques pour les particules PChem-Ox avec avec deux principales populations de particules détectées vers 12 et 33 nm. Le potentiel zêta moyen mesuré sur les différentes concentrations d'analyse est de  $-50 \pm 6$  mV. Pour les particules MND-Ox, nous constatons, comme pour leur équivalent as-received, une distribution en taille uniforme, centrée à  $28 \pm 2$  nm. Compte-tenu des barres d'erreur données par l'analyse DLS, les diamètres hydrodynamiques moyens des MND-AsR et MND-Ox sont considérés identiques. Pour ces dernières, le potentiel zêta reste fixe selon la concentration d'analyse (VII.C.6), à  $-67 \pm 3$  mV.

#### 4. Bilan des caractérisations des particules oxydées

Nous pouvons effectuer un premier bilan des particules à chimie de surface oxydée. Pour rappel, les PChem-AsR ne présentent pas de stabilité colloïdale, contrairement aux ADA-AsR. Après les traitements de recuit sous air, la tendance s'est inversée. Pour les particules ADAMAS, nous pouvons confirmer d'après les analyses FTIR que nous avons modifié les fonctions carboxyle de surface, probablement en les oxydant davantage vers les anhydrides d'acide. Ce sont essentiellement les groupements carboxyliques déprotonés qui assurent la stabilité colloïdale en conférant une charge de surface négative aux NDs (Arnault, 2015), ce qui peut être la cause de la déstabilisation des particules ADA-Ox. Pour les PChem-Ox, nous avons une bonne stabilité colloïdale avec un potentiel zêta de  $-50 \pm 6$  mV. Deux hypothèses restent en suspens à ce stade sur la modification qui a induit cette stabilité à partir des PChem-AsR qui, elles, ne présentent pas de stabilité colloïdale. La première serait l'élimination par l'oxydation de carbone  $sp^2$  de surface, qui pourrait être la cause de la déstabilisation des particules as-received. La seconde serait une augmentation du nombre de fonctions carboxyle qui atteindraient une quantité suffisante pour générer une charge de surface stabilisant les particules.

Pour les MNDs, l'oxydation volontairement douce a permis de maintenir une bonne stabilité colloïdale des particules tout en diminuant le taux de carbone  $sp^2$  de surface, de 9 % à 7 % de l'aire totale au  $C_{1s}$ .

L'objectif initial étant d'avoir des références de nanodiamants à chimie de surface oxydée et présentant une bonne stabilité colloïdale, nous retenons donc pour la suite de l'étude les particules PChem-Ox, MND-Ox et les ADA-AsR qui présentent une bonne stabilité colloïdale tout en ayant une chimie de surface oxydée.

#### D. Nanodiamants hydrogénés

Nous allons maintenant présenter les différents traitements d'hydrogénation effectués et les caractérisations des particules ADA-H, PChem-H et MND-H en résultant. Les traitements présentés se limiteront aux hydrogénations par voie thermique, les hydrogénations par plasma micro-ondes ne seront pas présentées dans ce manuscrit.

L'objectif de cette section est d'étudier l'impact de différentes conditions d'hydrogénation (température, pression) sur la chimie de surface des NDs et d'isoler des échantillons qui serviront de « références » de particules hydrogénées pour les expériences de radiolyse. Pour les particules de détonation, les traitements thermiques sous hydrogène ont été réalisés à partir des DNDs as-received, tandis que pour les MND-H le recuit a été effectué sur les MND-Ox. La liste récapitulative des différents traitements effectués selon les sources de NDs est disponible dans le [Tableau II-6](#). Deux conditions différentes ont été choisies pour la température, la pression et la durée de recuit. Au début de ce travail de thèse, les conditions « standard » d'hydrogénation thermique étaient un recuit d'1h30 à 600°C et sous 20 mbar d' $H_2$ . Avec la fiabilisation du montage et des sécurités associées, nous avons pu explorer et comparer les effets des traitements d'hydrogénation jusqu'à 750°C et à pression atmosphérique en  $H_2$ .

Echantillon	Particules utilisées pour le traitement	Température de traitement	Durée du traitement	Pression en H <sub>2</sub>
ADA-H	ADA-AsR	600°C	1h30	20 mbar
		750°C	1h	20 mbar
				Patm
			5h	20 mbar
Patm				
PChem-H	PChem-AsR	600°C	1h30	20 mbar
		750°C	5h	Patm
MND-H	MND-Ox	750°C	5h	Patm

Tableau II-6 : Synthèse des différents traitements d'hydrogénation effectués.

## 1. Chimie de surface

### a) Particules issues de détonation

Nous allons regarder l'influence de la température de traitement, en comparant les spectres infrarouge de particules ADA-H recuites à la même pression (20 mbar) selon les deux conditions testées dans ce travail : 600°C pendant 1h30 et 750°C pendant 1h. Ces spectres sont représentés en [Figure II-16](#).

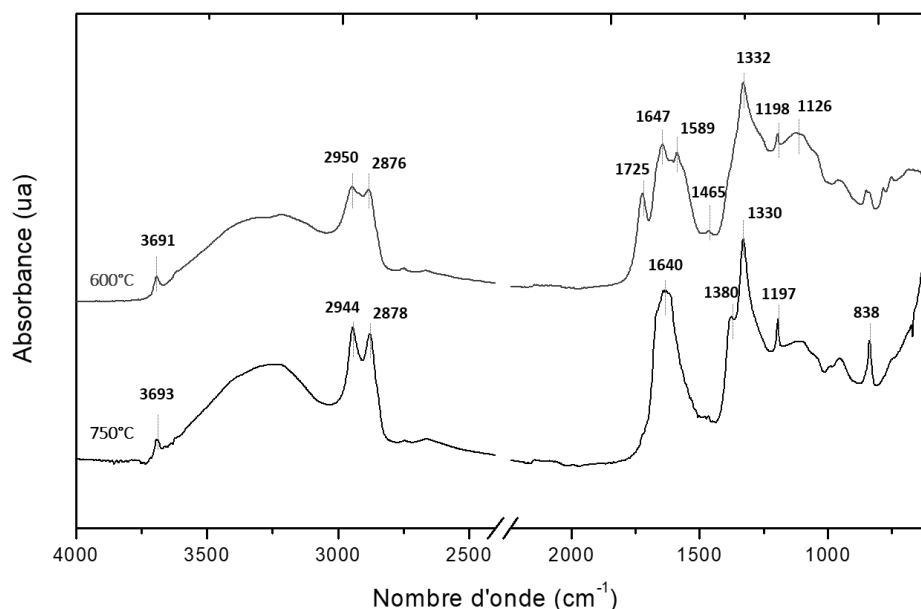


Figure II-16 : Spectres infrarouge des particules ADA-H recuites à 600°C pendant 1h30 et 750°C pendant 1h sous 20 mbar d'H<sub>2</sub>. Une coupure des spectres a été effectuée entre 2240 et 2400 cm<sup>-1</sup> pour éviter la contribution des bandes du CO<sub>2</sub> atmosphérique.

De nouvelles signatures vibrationnelles sont observées sur les spectres des particules hydrogénées par rapport aux particules as-received et oxydées. Nous remarquons la présence de bandes d'élongation de liaisons C-H aliphatiques à 2944-2950 et 2876-2878  $\text{cm}^{-1}$ . L'assignation des bandes d'élongation de liaisons C-H pour les nanodiamants ne fait pas l'objet d'un consensus dans la littérature. En effet, dans les principales tables de liaisons répertoriées sur les analyses infrarouge de NDs, plusieurs bandes de vibration de liaisons C-H sont retrouvées à des nombres d'onde compris entre 2835 et 2955  $\text{cm}^{-1}$ . Selon le type de matériau analysé (DNDs ou MNDs), deux communautés se distinguent dans les attributions de ces bandes. Celle qui travaille sur les particules issues de broyage raisonne plutôt par facettes en justifiant les différentes positions de nombre d'onde par des hydrogénations sur différentes facettes cristallographiques (*Chang et al., 1995*) (*Cheng et al., 2005*) tandis que celle travaillant avec des particules de détonation raisonne plutôt en groupements hydrogénés de type «  $\text{CH}_2$  » et «  $\text{CH}_3$  » (*Jiang & Xu, 1995*) (*Jiang et al., 1996*) (*Shenderova et al., 2011*). Sur les spectres ci-dessus, les positions 2944-2950  $\text{cm}^{-1}$  et 2876-2878  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement à des vibrations antisymétriques et symétriques de groupements «  $\text{CH}_3$  ».

Dans la zone 3800-3000  $\text{cm}^{-1}$ , nous retrouvons la bande large correspondant aux liaisons O-H, qui a perdu son aspect asymétrique par rapport au spectre des ADA-AsR, donnant un premier indice de la réduction de la quantité des groupements carboxyliques de surface. A 3691-3693  $\text{cm}^{-1}$  est présente une bande de faible intensité, que l'on retrouve sur chaque échantillon de nanodiamant hydrogéné. Celle-ci est attribuée à une vibration d'élongation de liaison O-H dite « libre », de molécules d'eau isolées sur une surface hydrophobe telle que celle des nanodiamants hydrogénés (*Spitsyn et al., 2006*) (*Stehlik et al., 2016*) (*Petit et al., 2017*).

Dans la zone 2000-800  $\text{cm}^{-1}$ , plusieurs différences sont retrouvées dans les spectres des deux échantillons. Premièrement, une bande à 1725  $\text{cm}^{-1}$  est présente pour les ADA-H recuits à 600°C et absente pour ceux recuits à 750°C. Celle-ci correspond aux vibrations de déformation de liaisons C=O de groupements carbonyle tels que les cétones ou aldéhydes. Pour une même pression de traitement mais à une température plus basse, nous avons donc un résiduel de liaisons C=O indiquant une moins bonne réduction des fonctions oxydées de surface lors de ce traitement. Ensuite, nous remarquons deux contributions différentes à 1647 et 1589  $\text{cm}^{-1}$  pour le recuit à 600°C alors qu'un seul massif large et centré à 1640  $\text{cm}^{-1}$  est observé pour les particules traitées à 750°C. Nous savons que la contribution de la bande de déformation de liaisons O-H (essentiellement due aux molécules d'eau) est reportée entre 1620 et 1640  $\text{cm}^{-1}$ . Nous pouvons penser cependant, au vu de l'intensité de cette bande en comparaison de la bande d'élongation à 3300  $\text{cm}^{-1}$ , qu'elle ne soit pas la seule contributrice à ce massif. Nous pouvons supposer la présence d'autres groupements non identifiés à des nombres d'onde

légèrement supérieurs, entre 1640 et 1650  $\text{cm}^{-1}$ , zone pour laquelle la littérature des nanodiamants ne donne, à notre connaissance, pas d'attribution définie.

Concernant la bande à 1589  $\text{cm}^{-1}$ , il s'agit d'une bande régulièrement retrouvée, pouvant aller de 1575 à 1590  $\text{cm}^{-1}$ , pour les DNDs hydrogénés et également pour les DNDs recuits sous vide et sous argon comme nous le verrons dans le [Chapitre III](#). Cette bande présente plusieurs attributions dans la littérature pour lesquelles il n'y a pas de consensus. Certaines équipes l'attribuent à une vibration d'élongation de doubles liaisons C=C, de type structure benzénique ([Ackermann & Krueger, 2019](#)). D'autres attribuent cette bande à une vibration de déformation de liaison O-H spécifique à l'interaction de molécules d'eau sur une surface hydrophobe telle que celle des nanodiamants hydrogénés ([Petit et al., 2017](#)). A 1465 et 1380  $\text{cm}^{-1}$  nous retrouvons deux bandes correspondant aux bandes de déformation des terminaisons hydrogénées. La bande à 1465  $\text{cm}^{-1}$  correspond de manière indifférenciée à la bande de déformation antisymétrique de groupement  $\text{CH}_3$  et de la bande de cisaillement de groupement  $\text{CH}_2$ . La bande à 1380  $\text{cm}^{-1}$ , elle, correspond à la bande de déformation symétrique de groupement  $\text{CH}_3$  ([Lin-Vien et al., 1991](#)). Dans la zone 1350-700  $\text{cm}^{-1}$ , nous retrouvons des bandes relevant de « l'empreinte digitale » du nanodiamant, sous-entendu des bandes qui seraient inhérentes au matériau étudié. La bande fine et intense, située à 1332  $\text{cm}^{-1}$ , est souvent associée aux bandes d'élongation de simples liaisons C-C du cœur diamant des particules ([Zagrebina et al., 2015](#)). Bien que nous ne devrions pas voir des liaisons entre atomes identiques en infrarouge, car la variation du moment dipolaire devrait être nulle, la littérature justifie la présence de cette bande par le caractère défectueux des particules de détonation, induisant ainsi des déséquilibres dans les liaisons C-C voisines, les rendant actives en infrarouge ([Jiang et al., 1996](#)). La nature de cette bande serait par ailleurs en accord avec la présence d'une bande harmonique de faible intensité à 2664  $\text{cm}^{-1}$ , que l'on retrouve pour tous les échantillons hydrogénés où la bande à 1330  $\text{cm}^{-1}$  est présente ([Spitsyn et al., 2006](#)). Nous n'observons cette bande que pour les particules à chimie de surface réduite mais nous pouvons supposer qu'elle est également présente pour les particules oxydées, avec une contribution masquée par les bandes des fonctions oxydées. Il est d'ailleurs important de noter que les contributions des liaisons C-O des fonctions oxydées de surface à 1273-1279  $\text{cm}^{-1}$  et 1105-1120  $\text{cm}^{-1}$  ont été fortement réduites. Pour résumer, le recuit à 750°C a permis de générer des terminaisons hydrogénées tout en permettant une meilleure réduction des fonctions oxydées que le recuit à 600°C. C'est donc ensuite à cette température que nous avons comparé les effets de la pression et de la durée d'hydrogénation sur les DNDs. Les spectres correspondants sont présentés en [Figure II-17](#).

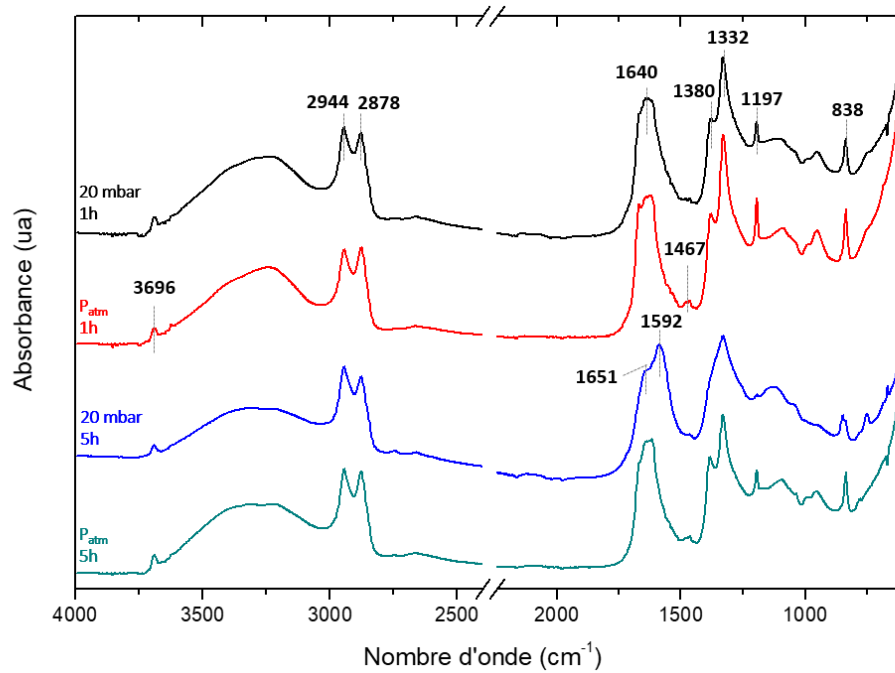


Figure II-17 : Spectres infrarouge des particules ADA-H recuites à 750°C selon la pression et la durée d'hydrogénation. Une coupure des spectres a été effectuée entre 2240 et 2400  $\text{cm}^{-1}$  pour éviter la contribution des bandes du  $\text{CO}_2$  atmosphérique.

Nous constatons des allures très similaires des spectres infrarouge dans les quatre conditions de recuits à 750°C. Les bandes d'élongation C-H à 2944 et 2878  $\text{cm}^{-1}$  des groupements  $\text{CH}_3$  sont présentes pour les quatre spectres, donc indépendamment du temps de traitement entre 1h et 5h et de la pression de traitement entre 20 mbar et pression atmosphérique en  $\text{H}_2$ . Nous pouvons noter l'absence de liaisons C=O de fonctions carbonyle vers 1725  $\text{cm}^{-1}$  pour toutes les conditions de recuit à 750°C. Entre 1500 et 1700  $\text{cm}^{-1}$ , nous notons la présence du même massif que décrit précédemment, centré à 1640  $\text{cm}^{-1}$ . Ce massif est retrouvé pour tous les échantillons. Pour l'échantillon recuit à 20 mbar pendant 5h, la contribution à 1592  $\text{cm}^{-1}$  est détectée, alors qu'elle est uniquement présente à faible intensité dans l'épaule du massif pour les autres échantillons. Finalement, nous constatons sur la [Figure II-17](#) qu'hormis la bande à 1592  $\text{cm}^{-1}$  plus marquée sur l'échantillon recuit sous 20 mbar d' $\text{H}_2$  pendant 5h, les différentes signatures présentes sur les spectres sont fortement similaires, suggérant à ce stade un faible impact sur la chimie de surface de la pression du traitement entre 20 mbar et pression atmosphérique et de la durée de traitement entre 1 et 5h.

Afin de regarder l'effet de la source de DNDs, les particules de la source PlasmaChem ont également été hydrogénées et les spectres infrarouge correspondants sont présentés en [Figure II-18](#). Pour cette source de DNDs, seuls deux traitements ont été effectués : un recuit à 20 mbar pendant 1h30 à 600°C et un recuit à pression atmosphérique pendant 5h à 750°C.



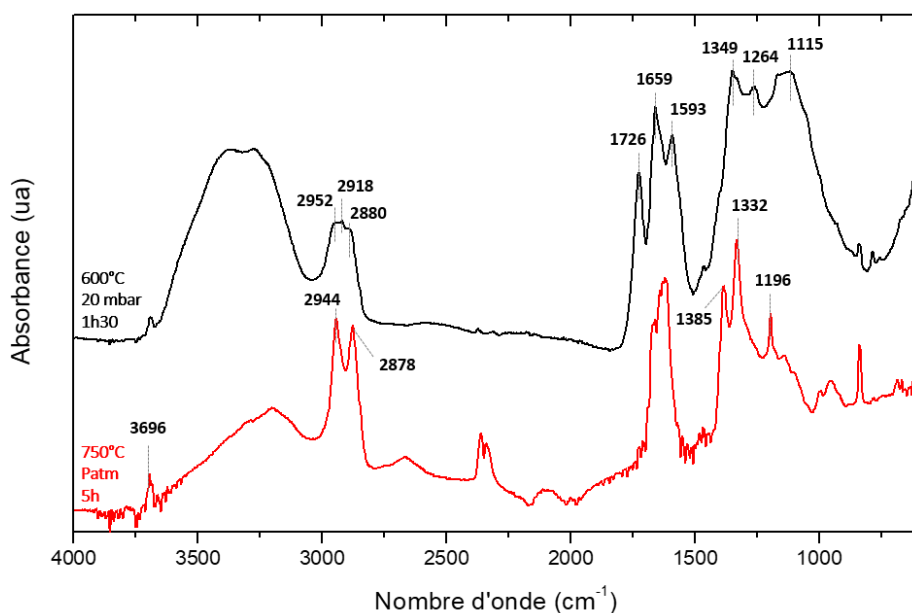


Figure II-18 : Spectres infrarouge des particules PChem-H recuites à 600°C pendant 1h30 à 20 mbar et à 750°C pendant 5h à pression atmosphérique.

Les spectres infrarouge des PChem-H sont très similaires aux spectres des ADA-H. Dans la zone 4000-2500  $\text{cm}^{-1}$  nous retrouvons les contributions des liaisons O-H libres à 3696  $\text{cm}^{-1}$ , les liaisons O-H à 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$  et les bandes de déformation C-H. Pour ces dernières, nous constatons que pour l'échantillon recuit à 600°C les différentes contributions apparaissent dans un massif allant de 2952 à 2880  $\text{cm}^{-1}$ . Pour les particules recuites à 750°C, les deux bandes de groupements  $\text{CH}_3$  sont retrouvées à 2944 et 2878  $\text{cm}^{-1}$ . Dans la zone 2000-1500  $\text{cm}^{-1}$ , nous retrouvons de fortes similarités avec les particules ADAMAS recuites dans les mêmes conditions, avec un résiduel de terminaisons carbonyle à 1726  $\text{cm}^{-1}$  pour le recuit à 600°C et l'absence de cette bande pour le recuit à 750°C. Cela confirme le rôle de la température dans la réduction des fonctions oxydées, indépendamment de la source de DNDs. De plus, nous retrouvons également la contribution à 1593  $\text{cm}^{-1}$  pour le recuit à 600°C qui est absente, ou du moins de faible intensité, dans le spectre des PChem-H traitées à 750°C. Finalement, nous constatons que l'intensité du massif autour de 1100  $\text{cm}^{-1}$  a fortement diminué.

#### b) Particules issues de broyage

Le spectre infrarouge des nanodiamants issus de broyage hydrogénés à 750°C 5h et pression atmosphérique en  $\text{H}_2$  est présenté en [Figure II-19](#). Sur le spectre des MND-H, nous constatons la présence de deux bandes d'élongation de liaisons C-H à 2922 et 2852  $\text{cm}^{-1}$ , soit environ 30  $\text{cm}^{-1}$  plus bas en nombres d'onde que les DND-H. Dans la communauté travaillant avec les NDs issus de broyage, ces bandes sont attribuées respectivement à des terminaisons C-H sur des facettes (100) et (110) ([Cheng et al., 2005](#)).

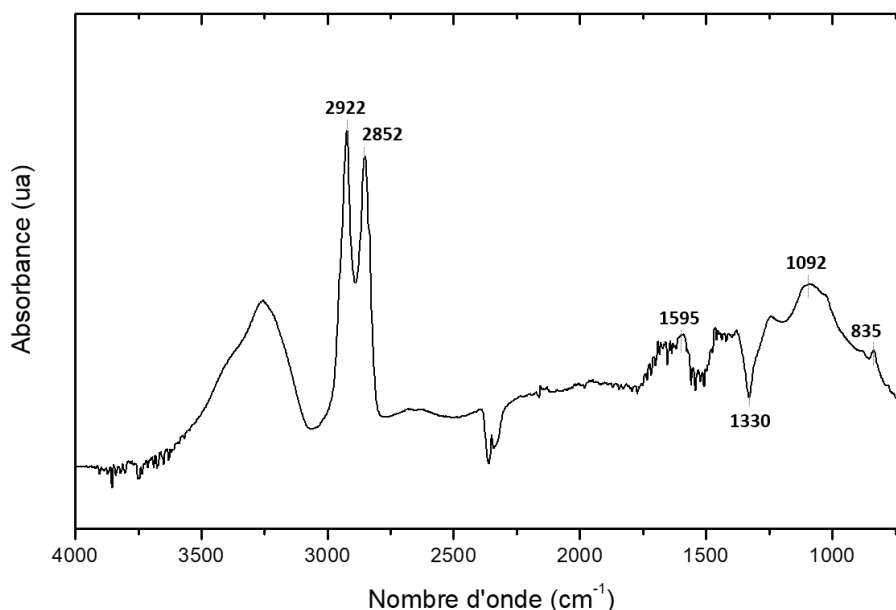


Figure II-19 : Spectre infrarouge des particules MND-H recuites à 750°C pendant 5h à pression atmosphérique.

À 1595  $\text{cm}^{-1}$ , nous pouvons constater la présence d'une bande, qui pourrait correspondre à celle située entre 1575 et 1590  $\text{cm}^{-1}$  sur les particules de détonation. À 1330  $\text{cm}^{-1}$ , là où pour les DNDs une bande intense était présente, une bande négative est observée. Celle-ci étant vraisemblablement causée pour les DNDs par leur nature défectueuse et la présence d'azote dans le cœur, les particules MND ne devraient pas l'avoir car ces dernières présentent une bien meilleure qualité cristalline et une concentration atomique d'azote bien inférieure aux DNDs, comme nous l'observons par analyse XPS. De la littérature très récente est venue discuter l'origine de cette zone de « transparence » dans le spectre infrarouge, qui serait due à un effet Fano, c'est-à-dire une interférence qui serait intimement liée aux fortes concentrations de porteurs de charge que l'on peut trouver en surface de diamant hydrogéné (Kudryavtsev et al., 2022) (Shiryaev et al., 2022) (Ekimov et al., 2022) (Saoudi et al., 2022). Les études publiées sur cette bande sont très récentes et une investigation plus poussée pourra apporter davantage d'informations sur les propriétés électroniques de ces particules.

### c) Analyse détaillée des bandes C-H aliphatiques

Afin d'être encore plus sensible qualitativement aux liaisons de surface, nous pouvons affiner ces analyses infrarouge avec des traitements mathématiques et en particulier avec des dérivations de spectres. En effet, certains algorithmes permettent d'aller plus loin dans l'élucidation des spectres. Parmi eux, l'algorithme Savitzky-Golay est le plus employé en spectroscopie (Savitzky & Golay, 1964). Cette méthode consiste à assimiler localement les spectres, sur de petites plages de nombres d'onde, à des fonctions polynomiales. Les dérivations de spectre permettent de mettre en évidence d'autres propriétés des bandes d'intérêt, autres que les intensités de signaux. Les dérivées d'ordre 1 permettent par exemple d'amplifier les largeurs de bandes et, plus intéressant dans notre cas, les

dérivées d'ordre 2 accentuent les positions des bandes et leur séparation les unes des autres (Denoyer & Dodd, 2006). De plus, elles permettent de réduire les effets de ligne de base et de bruit de fond (Zimmermann & Kohler, 2013). Pour notre étude, ces dérivations nous permettent d'être plus précis sur l'analyse qualitative des liaisons en présence et notamment dans la zone spectrale des bandes d'élongations C-H. Des exemples de spectres infrarouge de suspensions de DND-H et de MND-H, limités à la zone 3300-2500  $\text{cm}^{-1}$ , sont présentés en Figure II-20 avec leurs dérivées secondes respectives.

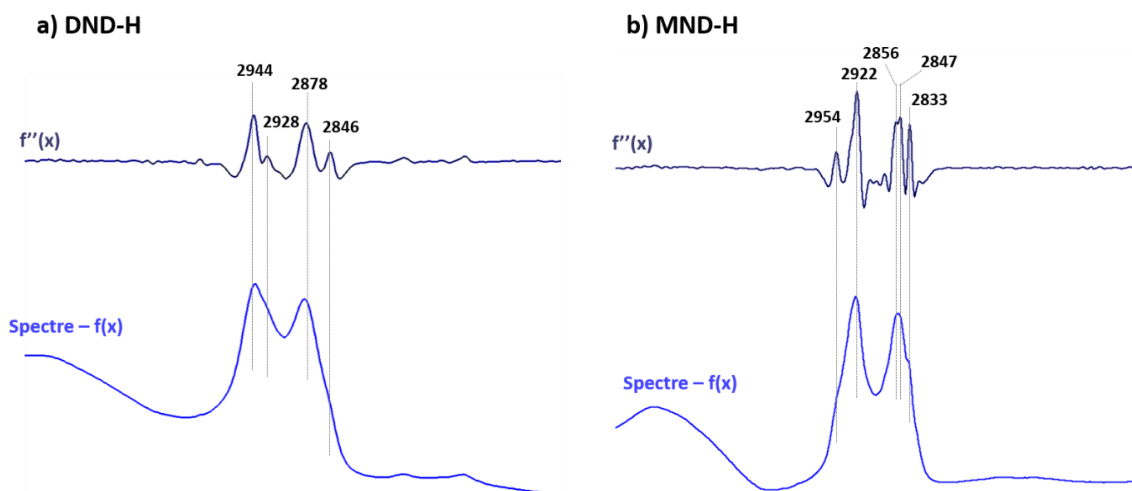


Figure II-20 : Détail de la zone 3300-2500  $\text{cm}^{-1}$  de spectres infrarouge ( $f(x)$ ) et leurs dérivées secondes ( $f''(x)$ ) de suspensions de a) DND-H (ADAMAS, 750°C 1h 20 mbar) et b) MND-H (750°C 5h Patm). Nombre de points utilisés pour l'algorithme de Savitzky-Golay : 9.

Les spectres infrarouge des DND-H et MND-H, discutés précédemment, montrent à chaque fois deux bandes principales, à des nombres d'onde définis et que l'on attribue à des vibrations spécifiques. En réalisant une dérivée seconde par l'algorithme de Savitzky-Golay, nous pouvons observer des bandes aux mêmes fréquences de vibration mais également mettre en évidence de nouvelles, qui étaient tout juste discernables en épaulement de bande sur le spectre original. L'analyse de ces données est résumée dans le Tableau II-7.

Pour les DND-H, nous discernons quatre bandes, comprenant les deux bandes observées précédemment pour les  $\text{CH}_3$  mais également deux nouvelles qui dans la littérature sont attribuées à des vibrations antisymétrique et symétrique de groupements  $\text{CH}_2$  (Lin-Vien et al., 1991). Pour des recuits sous vide ou argon, nous rencontrons d'ailleurs des maxima d'intensité sur ces bandes-là, comme nous en discuterons dans le chapitre suivant. Pour les MND-H, les maxima d'intensité des bandes C-H sont localisés à 2922 et 2852  $\text{cm}^{-1}$  et sont attribués aux C(100):H et aux C(110):H (Figure II-19). Avec la dérivée seconde du spectre, nous détectons cinq bandes.

Echantillon	Positions détectées sur le spectre IR (cm <sup>-1</sup> )	Positions détectées sur la dérivée seconde (cm <sup>-1</sup> )	Attributions
DND-H	2944	2944	v CH <sub>3</sub> <i>as</i>
		2928	v CH <sub>2</sub> <i>as</i>
	2878	2878	v CH <sub>3</sub> <i>s</i>
		2846	v CH <sub>2</sub> <i>s</i>
MND-H	2922	2954	-
		2922	v C(100):H
	2852	2856	v C(110):H
		2847	v C(110):H
		2833	v C(111):H

Tableau II-7 : Bandes de vibrations C-H détectées sur les spectres infrarouge de la Figure II-20 et leurs dérivées secondes respectives.

La première à 2954 cm<sup>-1</sup>, qui était discernable en épaulement sur le spectre initial, ne présente pas d'attribution spécifique à ce jour dans la littérature des NDs. La bande à 2922 cm<sup>-1</sup>, attribuée aux C(100):H, est affinée par le traitement. A 2856 et 2847 cm<sup>-1</sup> est identifié le doublet C(110):H là où une bande unique était visible sur le spectre infrarouge à 2852 cm<sup>-1</sup>. Finalement, une bande est détectée à 2833 cm<sup>-1</sup>, correspondant à des vibrations C(111):H, déjà observée sur des MNDs (*Cheng et al., 2005*). Le traitement par dérivée seconde nous permet donc d'avoir une analyse plus complète sur les liaisons en présence. Ces bandes détectées après traitement des spectres pouvaient être attendues mais étaient de trop faible intensité.

Ce traitement a été présenté ici avec le cas particulier de la zone spectrale des liaisons C-H aliphatiques mais peut être employé sur d'autres zones du spectre. Des précautions restent nécessaires à l'emploi de cette méthode. Il faut que le spectre enregistré ait un rapport signal sur bruit acceptable car de petites fluctuations peuvent interférer dans la dérivation et augmenter le bruit dans le signal dérivé. De plus, il ne faut pas considérer des bandes dans le spectre dérivé dont l'amplitude est du même ordre de grandeur que le rapport signal sur bruit du spectre.

## 2. Composition chimique

Nous allons maintenant analyser les effets des traitements d'hydrogénation par XPS. Les résultats des quantifications atomiques sont présentés dans le *Tableau II-8*. Seul l'échantillon recuit à 750°C et à pression atmosphérique pendant 1h n'a pas été analysé.

Echantillon	Carbone (% at)	Oxygène (% at)	Azote (% at)
<i>ADA-H</i>			
<b>600°C 20 mbar 1h</b>	95,9	2,2	1,9
<b>750°C 20 mbar 1h</b>	96,5	1,8	1,7
<b>750°C 20 mbar 5h</b>	96,8	1,4	1,8
<b>750°C Patm 5h</b>	96,5	2	1,5
<i>PChem-H</i>			
<b>600°C 20 mbar 1h</b>	94	4	2
<b>750°C Patm 5h</b>	97	1,5	1,5
<i>MND-H</i>			
<b>750°C Patm 5h</b>	98,5	1,5	< 0,5

Tableau II-8 : Pourcentages atomiques de carbone, oxygène et azote des particules hydrogénées ADA-H, PChem-H et MND-H extraits des spectres XPS. L'erreur sur les quantifications est estimée à  $\pm 2,5$  %.

Nous remarquons tout d'abord la diminution importante de la concentration en oxygène avec les traitements d'hydrogénation. Pour les particules ADAMAS, le pourcentage atomique diminue de 9,3 % pour les ADA-AsR à une valeur comprise entre 1,4 et 2,2 % selon les traitements. En passant de 600°C à 750°C, dans les mêmes conditions de recuit (20 mbar 1h), le pourcentage passe de 2,2 à 1,8 %, pouvant suggérer une meilleure réduction des fonctions oxydées de surface. De même, en augmentant la durée de recuit de 1h à 5h dans les mêmes conditions (750°C 20 mbar), ce pourcentage diminue, passant de 1,8 à 1,4 %. Plus curieusement, pour des recuits effectués à une même température et durant la même durée (750°C 5h), le passage de 20 mbar à la pression atmosphérique en H<sub>2</sub> aurait plutôt tendance à laisser un peu plus d'oxygène en surface des ADA-H. Pour les particules PlasmaChem, la différence entre le recuit à 600°C sous 20 mbar d'H<sub>2</sub> et à 750°C à pression atmosphérique est beaucoup plus marquée, avec une diminution de 4 à 1,5 % d'oxygène et donc une meilleure réduction des fonctions oxydées initialement présentes. Finalement, pour les particules MND hydrogénées, le taux d'oxygène a également chuté, de 8,4 % pour les MND-Ox à 1,5 % pour les MND-H. Concernant le taux d'azote, il oscille pour les ADA-H entre 1,9 et 1,5 %, ce qui est significatif, sans qu'une tendance nette par rapport aux différents traitements soit identifiée. La plus faible valeur est celle obtenue par le recuit sous pression atmosphérique tandis que pour les traitements sous 20 mbar d'H<sub>2</sub> le pourcentage reste situé dans la gamme 1,7-1,9 %. Pour les PChem-H, une diminution de 2 à 1,5 % est quantifiée entre les deux conditions effectuées, ce qui est très similaire aux particules ADAMAS (1,9 et 1,5 %). Finalement, aucun pourcentage d'azote n'est détecté pour les particules issues de broyage, comme pour les MND-AsR et MND-Ox (< 0,5 % atomique).

Les déconvolutions des niveaux de cœur C<sub>1s</sub> des différents échantillons hydrogénés ont ensuite été réalisées. Les résultats sont présentés dans le [Tableau II-9](#). Le niveau de cœur C<sub>1s</sub> de

l'échantillon ADA-H recuit à 750°C sous 20 mbar pendant 1h s'est avéré être non exploitable dû à un effet de charge.

Echantillon	C-sp <sup>2</sup>	C-sp <sup>3</sup>	Défauts/CHx/C-N	C-O-R	C=O + COOH
<i>ADA-H</i>					
<b>600°C 20 mbar 1h</b>	5,5	51,5	40	2	1
<b>750°C 20 mbar 5h</b>	5	50,5	41	2,5	1
<b>750°C Patm 5h</b>	3	56,3	36	4	0,7
<i>PChem-H</i>					
<b>600°C 20 mbar 1h</b>	3,8	60	29,9	5,5	0,8
<b>750°C Patm 5h</b>	4,4	51,5	35,9	6,9	1,3
<i>MND-H</i>					
<b>750°C Patm 5h</b>	3	82,7	7,9	4,8	1,6

Tableau II-9 : Déconvolution des niveaux de cœur C<sub>1s</sub> pour les particules ADA-H, PChem-H et MND-H. L'erreur sur les déconvolutions est estimée à ± 5 %.

Plusieurs informations sont à extraire de ces déconvolutions. Premièrement, pour les particules ADAMAS, nous pouvons constater que la contribution correspondant au carbone sp<sup>3</sup> a fortement augmenté, passant de 6 % pour les ADA-AsR ([Tableau II-3](#)) à un pourcentage compris entre 50,5 et 56,2 % selon les traitements. Cela est à mettre en regard de la diminution de la contribution des Défauts/CHx/C-N qui passent de 53 % à 36-41 % de l'aire du C<sub>1s</sub>. La contribution totale des fonctions oxydées (C-O-R, C=O, COOH) diminue de 37,5 % pour les ADA-AsR à 3-4,7 % pour les ADA-H ce qui est en accord avec la diminution du pourcentage atomique d'oxygène issus des niveaux de cœur O<sub>1s</sub> et qui nous permet de confirmer la réduction des fonctions oxydées de surface par l'hydrogénation thermique des DNDs. De plus, nous remarquons avec ces traitements qu'il n'est pas possible de s'affranchir complètement de la présence de carbone sp<sup>2</sup> malgré les différentes conditions d'hydrogénation, avec un résiduel entre 3 et 5,5 % du C<sub>1s</sub>. Les mêmes tendances se retrouvent pour les particules PChem-H. Pour les particules MND-H nous constatons que le traitement d'hydrogénation a également contribué à la diminution du taux de carbone sp<sup>2</sup>, de 7 à 3 %. De plus, le total des liaisons carbone-oxygène diminue de 14,9 à 6,4 %, confirmant bien l'effet vu chez les DNDs.

### 3. Stabilité colloïdale

Les distributions en taille des particules hydrogénées en suspension aqueuse, ainsi que leurs potentiels zêta, ont ensuite été analysés. Il a été montré que les nanodiamants hydrogénés présentent un potentiel zêta positif ([Vul et al., 2017](#)) ([Jirásek et al., 2018](#)) ([Nehlig et al., 2019](#)). L'origine de ce PZ positif ne fait toujours pas l'objet d'un consensus. Deux principales hypothèses se démarquent. Petit et al. ont proposé comme explication à la charge positive un modèle d'échanges électrochimiques à la

surface des particules (*Petit et al., 2012*). Cette proposition se base sur la propriété d'affinité électronique négative des NDs hydrogénés qui serait responsable, sous air et en suspension aqueuse des particules, d'un transfert d'électrons entre les NDs et des espèces oxygénées adsorbées en surface des particules (telles que O<sub>2</sub>). Sur cette même hypothèse, Maier et al. ont proposé que les ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> en surface de diamant massif hydrogéné jouent le rôle d'accepteurs électroniques, permettant ainsi de charger la surface des particules en trous (*Maier et al., 2000*). Un tel transfert d'électrons permettrait d'équilibrer les niveaux de Fermi des particules avec le potentiel chimique des particules dans l'eau et ainsi de favoriser l'apparition d'un potentiel zêta positif. Une autre équipe propose que le carbone sp<sup>2</sup>, sous la forme de feuillets graphitiques, soit à l'origine de ce potentiel zêta positif lorsqu'il est protoné (*Ginés et al., 2017*). De plus, cette même équipe montre une basicité des nanodiamants hydrogénés qui serait due à l'extraction de protons de molécules d'eau par les NDs. Malgré cette incertitude quant à l'origine de ce potentiel zêta positif, l'information importante à retenir dans le cadre de ce travail est qu'une suspension stable de NDs hydrogénés aura un PZ supérieur à 30 mV.

Il est important de noter que lors des travaux précédents de l'équipe, la stabilité colloïdale des DNDs hydrogénés était limitée de quelques jours à quelques semaines (*Kurzyk, 2017*). Cela représentait un inconvénient important pour les différentes expériences, notamment pour l'étude de leur comportement sous irradiation. Cette limitation a été solutionnée lors de ce travail de thèse par le changement de la méthode de stockage des suspensions (*VII.B.2*). La concentration d'analyse ayant un plus fort impact pour les particules hydrogénées que pour les oxydées (*VII.C.6*), toutes les analyses de DLS et zétamétrie présentées ci-après ont été réalisées à la même concentration, choisie à 0,5 mg.mL<sup>-1</sup>.

Les distributions de diamètres hydrodynamiques en nombre des NDs hydrogénés sont similaires à leurs analogues à chimie de surface oxydée. Pour les DNDs, à l'exception des ADA-H 750°C Patm 1h, différentes populations en taille sont mesurées, oscillant entre 7 et 50 nm. Pour les MND-H, nous constatons à nouveau une distribution en taille uniforme, centrée à 31 ± 3 nm. Les diamètres hydrodynamiques mesurés pour les particules hydrogénées sont similaires entre les DNDs et les MNDs ce qui peut laisser suggérer, à ce stade, des agglomérats de particules du même ordre de grandeur.

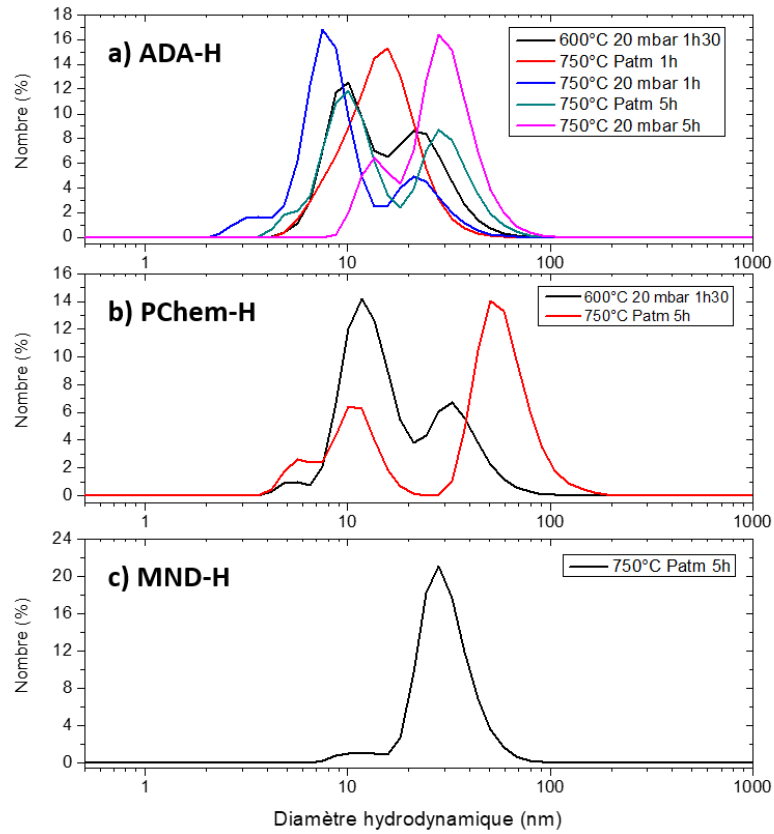


Figure II-21 : Distribution des diamètres hydrodynamiques en nombre des particules : a) ADA-H, b) PChem-H, c) MND-H. Concentration d'analyse : 0,5 mg.mL<sup>-1</sup>. Distributions moyennées sur 30 spectres.

Les potentiels zêta associés à ces différents échantillons sont présentés en [Figure II-22](#).

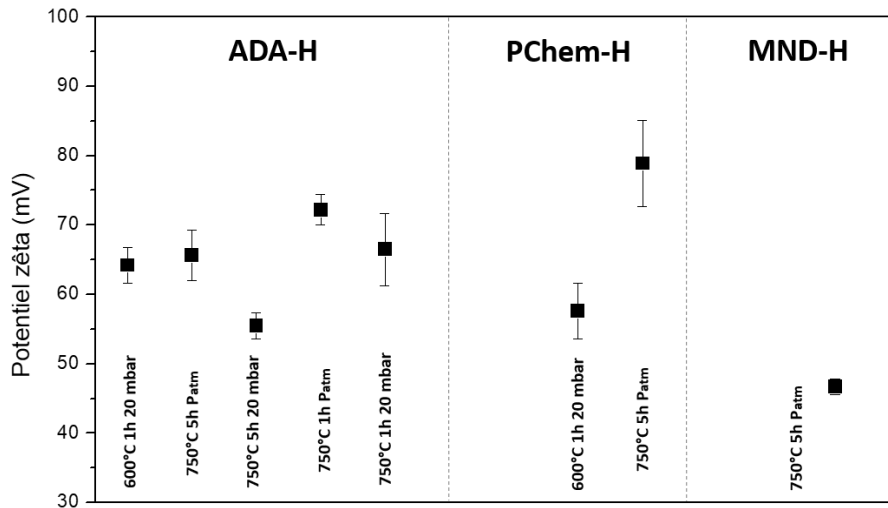


Figure II-22 : Comparaison des potentiels zêta des suspensions hydrogénées selon la source de particules. Concentration d'analyse : 0,5 mg.mL<sup>-1</sup>. Valeurs moyennées sur 30 mesures.

Nous remarquons que toutes les suspensions présentent une bonne stabilité colloïdale. Leurs potentiels zêta sont positifs, bien supérieurs à 30 mV. Aux barres d'erreur près, peu de différences subsistent entre les différentes suspensions d'ADA-H et PChem-H dont la valeur moyenne du potentiel zêta est  $66 \pm 8$  mV. Pour les MND-H, le PZ s'est avéré être inférieur pour une même concentration



d'analyse, à  $47 \pm 1$  mV. Ces suspensions ont une stabilité colloïdale sur plusieurs mois. Ainsi, pour l'échantillon ADA-H 750°C 5h Patm, seule une diminution de 5 % du PZ est mesurée au bout de trois mois. A titre de comparaison, des diminutions d'environ 30 % du PZ de différentes particules ADA-H recuites à 600°C avaient été mesurées au bout de 12 jours dans les précédentes conditions de stockage, il s'agit donc d'un réel apport de ce travail.

#### 4. Bilan des caractérisations des particules hydrogénées

A la suite de ces caractérisations, plusieurs conclusions peuvent être établies sur les traitements d'hydrogénation effectués. Les analyses FTIR et XPS indiquent sans ambiguïté la réduction des fonctions oxydées de surface avec l'hydrogénation et cela pour toutes les sources de NDs. Les analyses infrarouge mettent en évidence l'importance de la température de recuit (entre 600 et 750°C) avec une meilleure efficacité dans la désorption des fonctions oxydées, notamment des terminaisons carbonyle, à la plus haute température. Concernant les signatures directes de l'hydrogénation, nous observons en infrarouge l'apparition de bandes d'élongation de liaisons C-H aliphatiques. Selon la source de nanodiamants, issus de détonation ou de broyage, les signatures évoluent avec des groupements CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub> pour les DNDs et des terminaisons hydrogène dépendantes des facettes, C(100):H, C(110):H et C(111):H pour les MNDs. L'analyse XPS permet d'observer que la contribution du carbone sp<sup>3</sup> cristallin du cœur des NDs devient prédominante sur celle associée aux défauts cristallins, liaisons CH<sub>x</sub> et C-N, liée à une guérison des défauts par le recuit. Pour les MND-H nous constatons que le traitement d'hydrogénation a diminué significativement le taux de carbone sp<sup>2</sup>, de 7 à 3 % du niveau de coeur C<sub>1s</sub>. Finalement, les propriétés colloïdales des différentes particules hydrogénées sont assez similaires, avec un potentiel zêta oscillant entre 60 et 80 mV pour les ADA-H et PChem-H et un peu moins de 50 mV pour les MND-H, avec une stabilité sur plusieurs mois.

### E. Discussion sur les traitements thermiques et les chimies de surface

Dans cette première partie de chapitre, nous avons modifié et caractérisé la chimie de surface de nanodiamants en réalisant des traitements thermiques soit d'oxydation, *via* des recuits sous air, soit d'hydrogénation, *via* des recuits sous H<sub>2</sub>. La stabilité colloïdale de ces particules en suspension aqueuse a ensuite été évaluée et nous pouvons maintenant discuter des effets de ces traitements.

#### 1. Nanodiamants oxydés

Les différentes caractérisations effectuées sur les particules as-received ont montré une surface majoritairement oxydée avec un pourcentage atomique d'oxygène assez élevé, d'environ 9 %. Cela est en accord avec les traitements réalisés au préalable car, comme nous l'avons décrit dans

l'introduction générale, les nanodiamants subissent des étapes de purification oxydantes après leur synthèse qui vont avoir tendance à fonctionnaliser leur surface avec différents types de fonctions oxydées. Cependant, nous voyons bien avec les exemples des PChem-AsR et des ADA-Ox que la seule présence de fonctions oxydées ne suffit pas à la stabilité colloïdale des particules. L'hybridation du carbone de surface ou la nature défectueuse de la particule peuvent probablement avoir un rôle dans la dispersion des particules et doivent être maîtrisés. D'après les caractérisations, nous avons mis en évidence que les particules as-received PlasmaChem nécessitent un « nettoyage » oxydant pour générer une charge de surface suffisamment négative pour être stables en suspension. *A contrario*, nous avons montré que les particules ADA-AsR étaient très stables, avec un potentiel zêta moyen de  $-56 \pm 10$  mV. Celles-ci devaient posséder une quantité optimale de terminaisons carboxyliques puisqu'en oxydant leur surface par recuit sous air nous perdons cette stabilité, probablement en changeant la nature des fonctions de surface comme semble nous l'indiquer l'analyse infrarouge avec le décalage de la bande de déformation C=O entre les [Figure II-5](#) et [Figure II-14](#). Pour aller plus loin et confirmer ces hypothèses, nous pourrions essayer de doser les fonctions carboxyle de surface pour les deux sources de NDs. Dans certains travaux, les auteurs ont cherché à avoir une quantification de ces groupements en appliquant la méthode de titration de Boehm aux nanodiamants, méthode qui permet de déterminer la quantité de groupements carboxyliques de surface par des dosages acido-basiques en utilisant différentes bases telles que  $\text{NaHCO}_3$  ([Schmidlin et al., 2012](#)).

Pour les particules issues de broyage, les échantillons MND-AsR et MND-Ox présentent tous les deux une bonne stabilité colloïdale avec des potentiels zêta respectifs moyens de  $-59 \pm 1$  mV et  $-67 \pm 3$  mV. Ici, la température d'oxydation ( $410^\circ\text{C}$ ) a été choisie bien en amont de la température de gravure déterminée par analyse ATG ( $\approx 528^\circ\text{C}$ ), nous avons donc probablement gardé une forte quantité de terminaisons carboxyle, en évitant d'oxyder trop la surface et nous avons en parallèle diminué la quantité de carbone  $\text{sp}^2$  à la surface (passage de 8,9 à 7 % des niveaux de cœur  $\text{C}_{1s}$ ). Cette tendance est d'ailleurs confirmée par Saoudi et al. lors d'un recuit sous air à plus haute température ( $480^\circ\text{C}$ ) effectué sur les MND-AsR, où un résiduel de 4,8 % de C- $\text{sp}^2$  est mesuré ([Saoudi et al., 2022](#)).

A la suite de ces observations, nous avons donc choisi de retenir comme références de nanodiamants oxydés les échantillons ADA-AsR, PChem-Ox et MND-Ox.

## 2. Nanodiamants hydrogénés

Nous avons ensuite étudié différentes conditions d'hydrogénation pour les DNDs et MNDs. Au début de ce travail de thèse, les conditions « standard » d'hydrogénation thermique étaient un recuit d'1h30 à  $600^\circ\text{C}$  et sous 20 mbar d' $\text{H}_2$ . Nous avons pu explorer dans ce travail de thèse les effets des traitements d'hydrogénation jusqu'à  $750^\circ\text{C}$  et à pression atmosphérique en  $\text{H}_2$ . Une tendance

identique est observée sur l'effet de la température pour les deux sources de DNDs ADAMAS et PlasmaChem avec des évolutions similaires des spectres infrarouge correspondants. Pour les recuits à 600°C, nous constatons une forte réduction des fonctions carboxyle de surface qui laissent une bande C=O à 1725-1726 cm<sup>-1</sup>, traduisant la présence résiduelle de terminaisons carbonyle en surface de particules. Cette bande est cependant éliminée des spectres des particules recuites à 750°C. Nous pouvons donc affirmer ici que l'augmentation de la température de 600 à 750°C a permis de réduire plus efficacement les fonctions oxydées de surface. A l'inverse, pour une même température de recuit (750°C), les spectres infrarouge ne montrent pas de différence notable lors du changement de la durée de traitement entre 1h et 5h et lors du passage d'un recuit de 20 mbar à un recuit à pression atmosphérique en H<sub>2</sub>. Cette observation permet de penser que la température est le facteur clef dans la réduction de la surface des nanodiamants. Pour les particules issues de broyage, seul un recuit à partir de 700°C permet de stabiliser les MND-H en suspension aqueuse en réduisant drastiquement les fonctions oxydées (Saoudi et al., 2022), suggérant là également l'importance de la température de recuit.

Les spectres infrarouge des nanodiamants hydrogénés, DNDs comme MNDs, montrent des bandes d'élongation C-H intenses avec deux maxima apparents à différents nombres d'onde selon le type de particules. Il est intéressant de noter dans un premier temps que ces bandes correspondent à des vibrations de liaisons C-H aliphatiques et non pas à des terminaisons hydrogénées sur des reconstructions aromatiques par exemple, qui seraient situées à des nombre d'onde supérieurs à 3000 cm<sup>-1</sup> (Lin-Vien et al., 1991). Nous avons vu avec les traitements de dérivation des spectres que plusieurs bandes contribuent aux vibrations d'élongation C-H aliphatiques. Selon le mode de synthèse des nanodiamants, la littérature attribue différemment les bandes C-H. Pour les DNDs, les bandes C-H à 2940-2955 cm<sup>-1</sup> et 2870-2880 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à des vibrations d'élongation antisymétriques et symétriques de groupements CH<sub>3</sub> tandis que les bandes à 2920-2930 cm<sup>-1</sup> et 2850-2855 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations d'élongation antisymétriques et symétriques de groupements CH<sub>2</sub> (Tableau II-7). Pour les particules MND-H, nous retrouvons plus de contributions dans le massif des bandes d'élongation C-H. La littérature recense plutôt les attributions des terminaisons hydrogénées par facettes pour ces nanodiamants avec les liaisons C-H des facettes (100) à 2930 et 2916 cm<sup>-1</sup>, les facettes (110) à 2857 et 2845 cm<sup>-1</sup> et les facettes (111) à 2835 cm<sup>-1</sup> (Petit & Puskar, 2018). Cela se justifie car ces particules sont issues de broyage de matériau de synthèse HPHT et présentent un caractère beaucoup plus facetté que les particules de détonation. De plus, il a été montré sur matériau massif que la quantité d'hydrogène en surface était en effet dépendante des facettes du diamant, avec une densité de liaisons C-H de 2,2 x 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> pour les facettes (110), 1,8 x 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> pour les facettes (111) et 1,6 x 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> pour les facettes (001) (Cui et al., 1999) (Hirama et al., 2008). Ces différentes densités

peuvent traduire plusieurs types de groupements hydrogénés selon les facettes, ce qui pourrait correspondre à la pluralité de groupements aliphatiques détectés également chez les DNDs avec les groupements CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>.

Pour la suite de l'étude, nous retenons donc plusieurs références de nanodiamants hydrogénés :

- Des DNDs hydrogénés avec un résiduel de fonctions oxydées : les échantillons ADA-H et PChem-H traités à 600°C 1h sous 20 mbar pendant 1h.
- Des DNDs hydrogénés avec une surface réduite : les échantillons ADA-H traités à 750°C pendant 5h à 20 mbar et à pression atmosphérique et pour les PChem-H ceux traités à 750°C pendant 5h à pression atmosphérique.
- Pour les MNDs hydrogénés, l'échantillon traité à 750°C pendant 5h à pression atmosphérique.

## F. Caractérisation avancée des colloïdes

Après avoir caractérisé finement la chimie de surface des nanodiamants et leur stabilité colloïdale, nous allons affiner l'étude de leurs propriétés colloïdales en suspension. Cette étude approfondie est d'autant plus pertinente que le comportement des particules sous rayonnement ionisant peut être dépendant de leur chimie de surface mais également de leur dispersion. Comme nous l'avons montré, les nanodiamants oxydés comme hydrogénés présentent une bonne stabilité en suspension aqueuse et cela durant plusieurs mois. Cependant, les dispersions de diamètres hydrodynamiques déterminés en DLS indiquent bien que les particules ne sont pas isolées parfaitement les unes des autres, ce qui serait pourtant utile pour un grand nombre d'applications notamment en biologie (*Chao et al., 2007*). Il est connu que les nanodiamants ont tendance à s'agglomérer. Nous allons donc dans cette partie caractériser l'arrangement colloïdal des différentes suspensions de nanodiamants. Ensuite, nous allons nous intéresser à la composition de la phase aqueuse coexistant avec les nanodiamants, suite aux différentes étapes de mise en suspension des particules.

### 1. Organisation des particules en suspension

Plusieurs travaux dans la littérature ont été menés avec l'objectif de comprendre le mécanisme d'agglomération des nanodiamants en suspension dans l'eau. Pendant de nombreuses années, les forces de Van Der Waals étaient désignées responsables de ces interactions inter-particulaires mais l'hypothèse a été écartée lorsque différents groupes ont montré que ces agglomérats résistaient aux différents modes de dispersion, même ceux très énergétiques, tels que la sonication (*Krüger et al.,*

2005) (Ōsawa, 2008). Les modélisations de Barnard et al. ont mis en lumière l'hypothèse de fortes interactions coulombiennes qui seraient à l'origine de l'agglomération des NDs (Barnard & Sternberg, 2007) (Barnard, 2008). D'après ces calculs, différents potentiels de surface pourraient coexister sur une même particule, selon les facettes cristallographiques, ce qui engendrerait certaines interactions préférentielles entre particules. Ainsi, les facettes (100) présenteraient un potentiel de surface positif tandis que les facettes (111) auraient un potentiel neutre ou bien négatif. Il est proposé que ces différences de potentiel de surface soient à l'origine, non seulement de l'organisation de nanodiamants entre eux, mais également avec d'autres molécules (Ōsawa et al., 2009). Ces modélisations ayant été réalisées sur des nanodiamants de taille inférieure à 2 nm de diamètre, nous pouvons présager de la nature encore plus complexe des interactions électrostatiques de surface pour les DNDs d'environ 5 nm et d'autant plus pour les particules issues de broyage.

En complément des calculs théoriques, différents schémas d'agglomération ont été observés en cryo-microscopie électronique à transmission pour les DNDs (Chang et al., 2011) (Chang et al., 2019) (El-Demrdaş et al., 2021) (Yoshikawa et al., 2022). Cette technique prend de l'importance dans les études des nanodiamants car elle permet non seulement d'avoir un très bon aperçu de la polydispersité des particules, de leur morphologie mais surtout de leur arrangement collectif en suspension. Afin d'accéder à l'arrangement colloïdal des suspensions, pour déceler de potentielles différences selon les traitements et selon les sources de NDs, nous avons donc effectué des observations en cryo-microscopie. Pour ne pas abimer la glace et induire des modifications sur les nanodiamants, un mode d'imagerie en faible dose a été utilisé. Premièrement, la focalisation est réalisée sur une zone éloignée d'environ 1  $\mu\text{m}$  de la zone à observer afin de limiter l'exposition de la zone d'intérêt au faisceau d'électrons. Deuxièmement, les images sont réalisées avec une moyenne de 20  $e^- \cdot \text{\AA}^{-2}$  pour une exposition totale d'une seconde, ce qui est permis par la caméra DDE (*Direct Detection Electron*) qui permet de fait de limiter l'exposition des zones observées au faisceau.

#### a) *Nanodiamants issus de détonation*

Pour les nanodiamants issus de détonation, les observations ont été réalisées sur les particules ADAMAS as-received et hydrogénées selon trois conditions différentes : 600°C 1h 20 mbar, 750°C 5h 20 mbar et 750°C 5h pression atmosphérique. Sauf mention contraire, les observations ont toutes été réalisées à une concentration en particules de 0,6  $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ . En *Figure II-23*, nous avons l'observation avec un faible grandissement d'une zone de la grille utilisée pour l'échantillon d'ADA-AsR, avec la glace d'eau formée dans les porosités. Nous constatons que les DNDs sont bien présents dans toutes les zones d'observation. Les particules figées en suspension et qui seront présentées dans les figures



suivantes se situent au centre ou en bordure de ces trous de glace. Les observations à plus fort grandissement pour ces particules sont présentées en [Figure II-24](#).

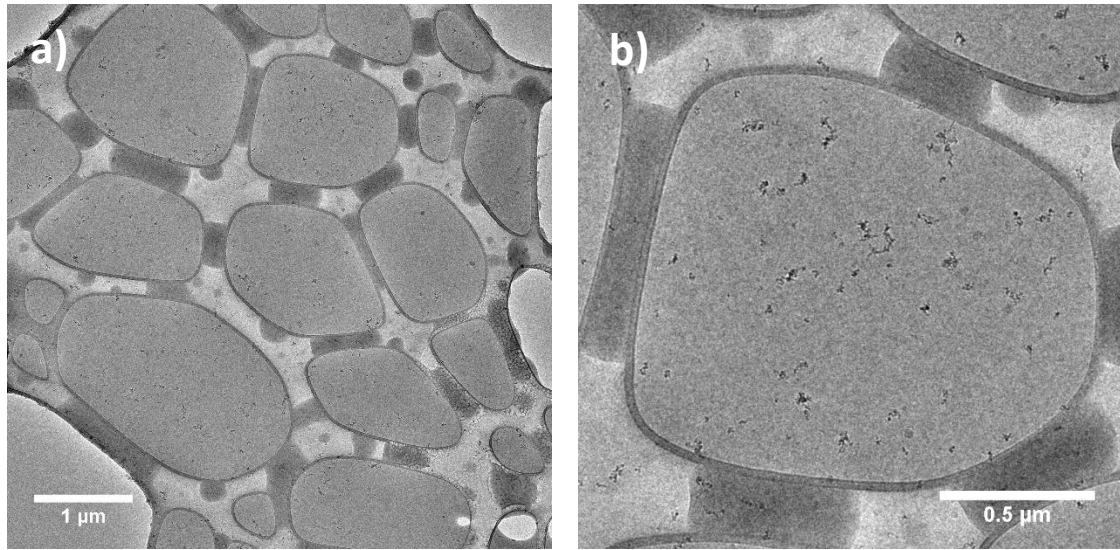
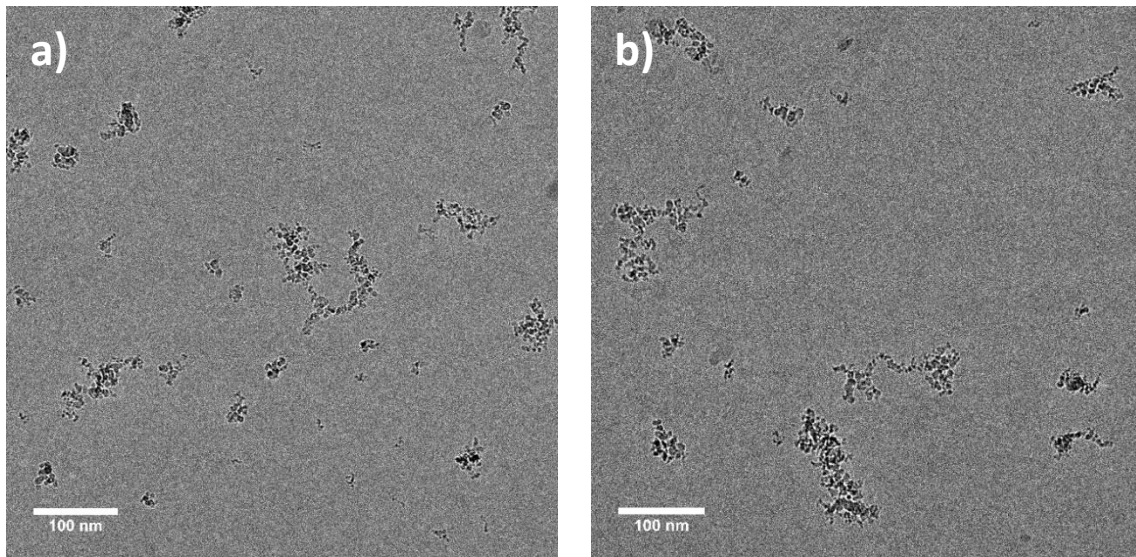


Figure II-23 : a) Cliché d'une zone d'étude avec présence de trous dans la grille contenant la glace de suspension d'ADA-AsR et b) zoom sur un des trous de la grille.





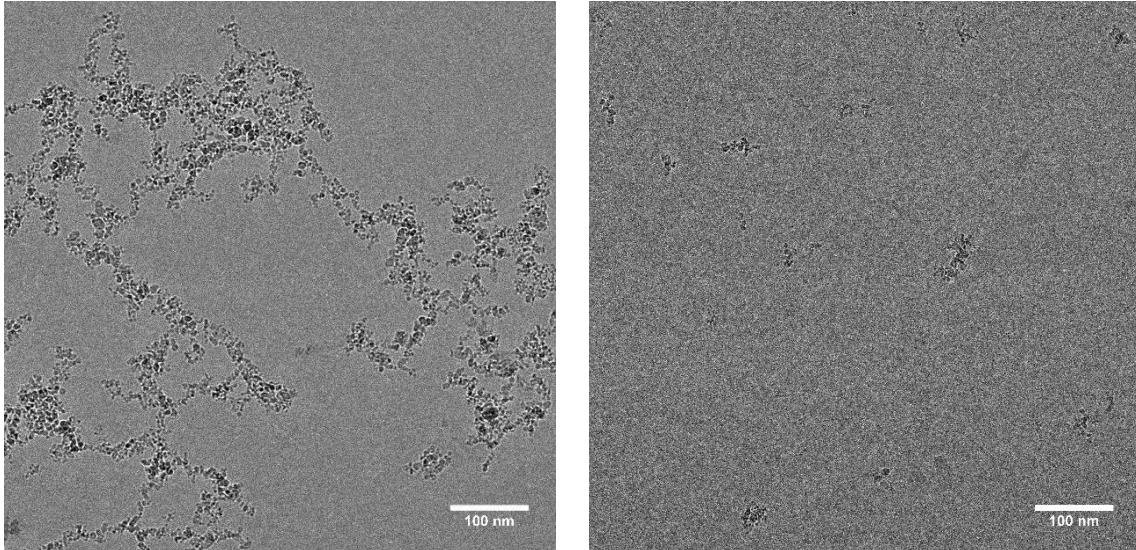


Figure II-24 : Observations en cryo-MET d'une suspension d'ADA-AsR.

L'observation des clichés de la suspension d'ADA-AsR révèle plusieurs informations. Tout d'abord, nous constatons la présence d'agglomérats de particules de plusieurs tailles et de plusieurs géométries. Des petits regroupements de quelques particules sont trouvés (*Figure II-24-d*) mais de très gros agglomérats constitués de plusieurs centaines de particules interconnectées sont également observés (*Figure II-24-c*). Ces structures colloïdales de DNDs à chimie de surface oxydée sont en accord avec celles décrites par Shery Chang (*El-Demrashed et al., 2021*). Les particules hydrogénées ont ensuite été observées pour étudier la dépendance de l'organisation colloïdale à la chimie de surface pour les DNDs.

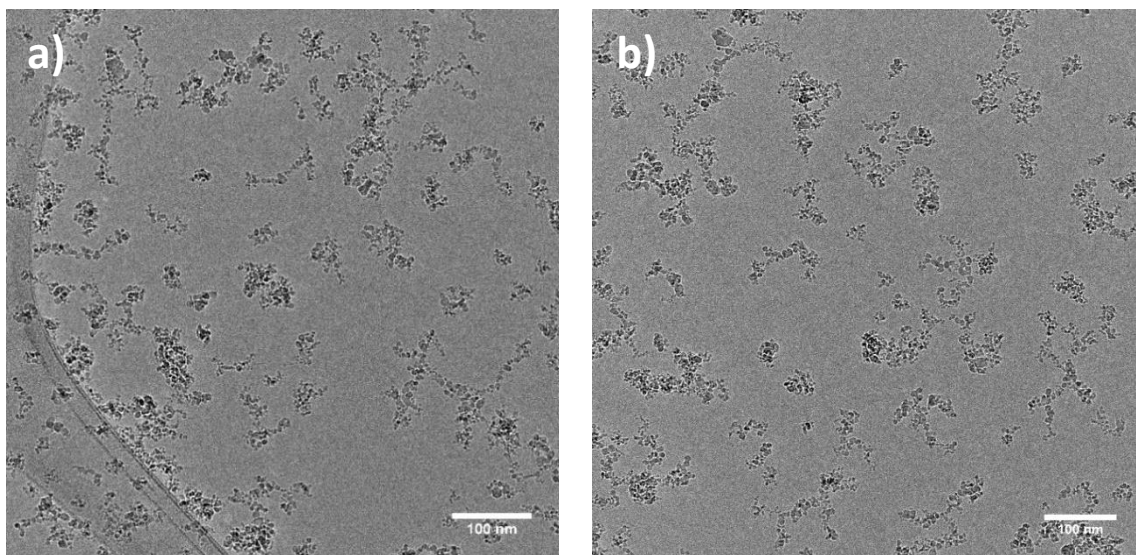


Figure II-25 : Observations en cryo-MET de suspensions d'ADA-H 600°C 1h30 20 mbar.

En *Figure II-25* et *Figure II-26* sont présentés les clichés cryo-MET des particules ADAMAS hydrogénées sous différentes conditions. Nous remarquons les mêmes motifs d'agglomération que pour les



particules oxydées. Certaines particules forment des agglomérats plutôt sphériques, dont quelques-uns sont bien visibles sur la [Figure II-26-c](#)), et d'autres forment des chaînes organisées, qui ne tiennent parfois que par une ou deux particules, comme on peut le voir sur la [Figure II-26-d](#)).

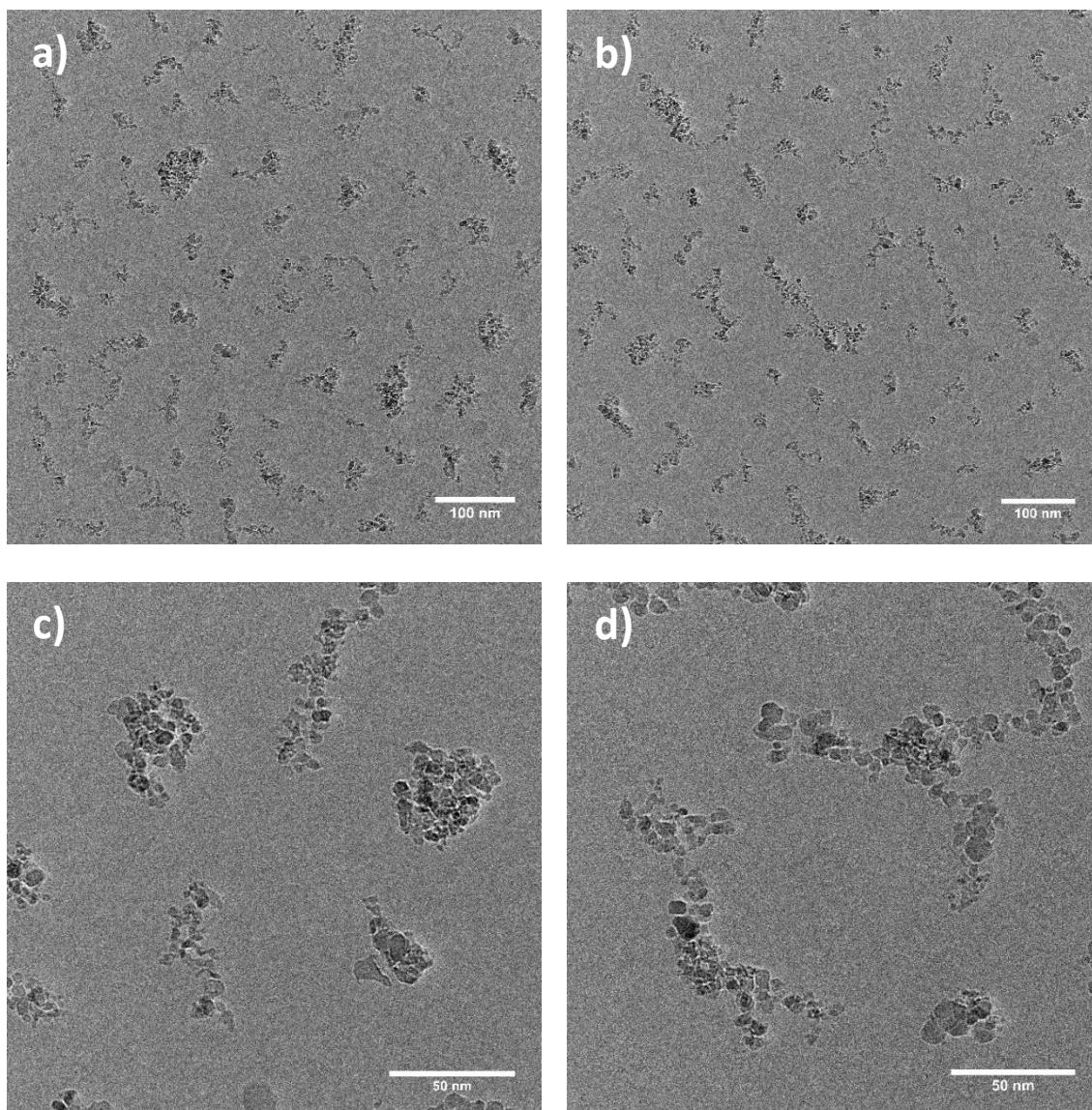


Figure II-26 : Observations en cryo-MET de suspensions d'ADA-H 750°C 5h 20 mbar.

Une autre série d'observations a été réalisée dans l'objectif de se rapprocher des conditions expérimentales de radiolyse ([VII.D.2](#)), c'est-à-dire à des concentrations de suspension beaucoup plus faibles, de l'ordre de  $20 \mu\text{g.mL}^{-1}$ . L'objectif était de voir si les schémas d'agglomération étaient identiques à plus forte dilution des suspensions aqueuses d'ADA-H. Pour travailler à cette concentration, l'utilisation de nouvelles grilles a été nécessaire. En effet, sur des grilles classiques et à cette nouvelle concentration, les particules ne se situent qu'au niveau des filaments de carbone, entre



les trous de glace, suggérant un effet d'interaction à faible concentration entre les filaments de carbone et les particules. Les arrangements de particules retrouvés au centre des trous de glace étant plus représentatifs de l'organisation colloïdale en suspension, la stratégie choisie a été de passer sur des grilles « Quantifoil ». Ces grilles présentent des trous circulaires réguliers comme le montre la [Figure II-27-a](#)) et possèdent un film mince de carbone amorphe continu d'environ 3 nm sur toute la surface, trous inclus. Ainsi, les particules sont déposées en toute localisation sur une couche fine de carbone. Sur les clichés de cette figure sont rassemblées les observations de deux échantillons : les particules ADA-H traitées à 600°C 1h30 20 mbar et à 750°C 5h pression atmosphérique.

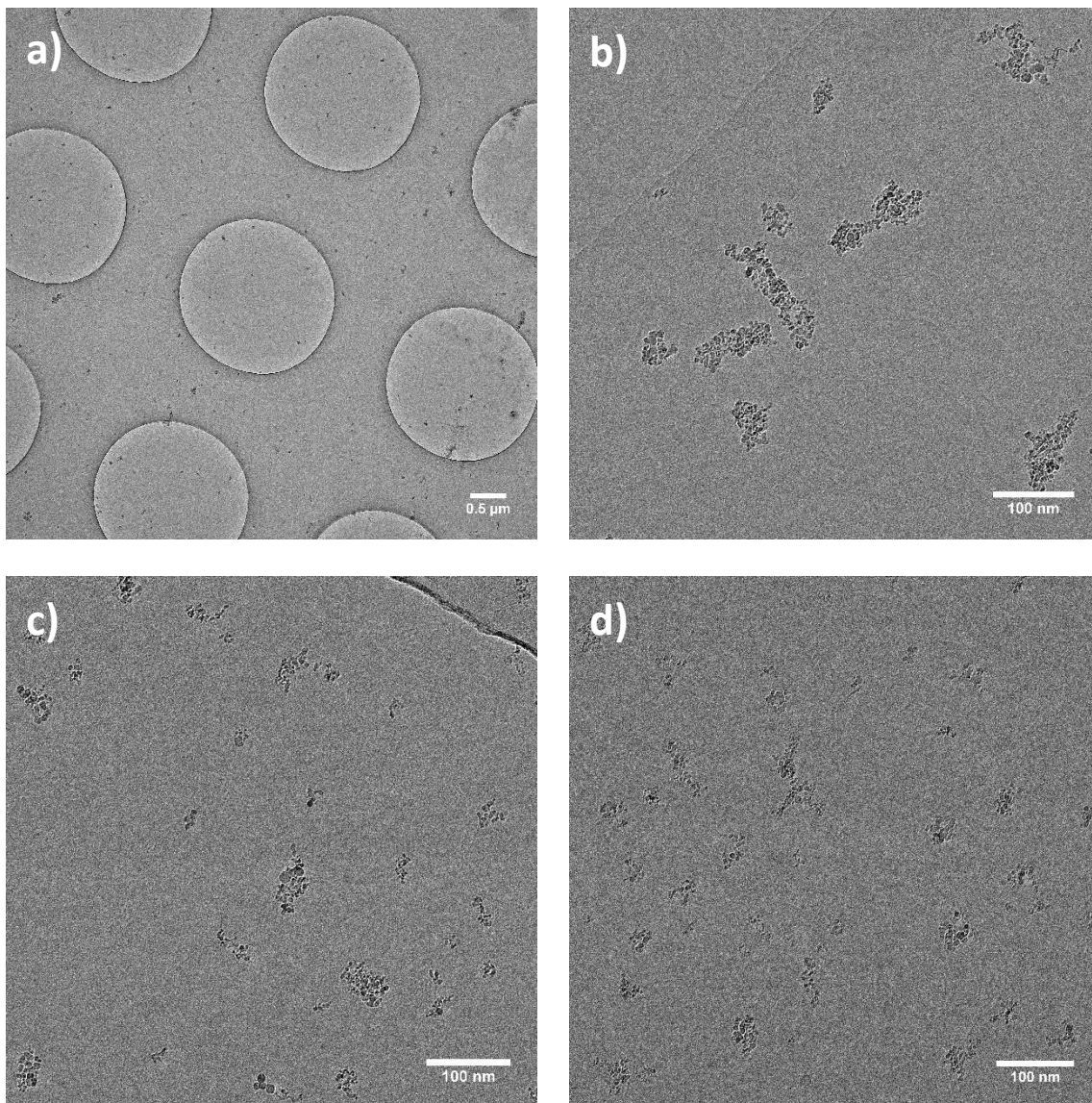


Figure II-27 : Observations en cryo-MET sur grilles Quantifoil de suspensions d'ADA-H à  $20 \mu\text{g.mL}^{-1}$ . a) et b) ADA-H 600°C 1h30 20 mbar, c) et d) ADA-H 750°C 5h Patm.

Nous pouvons observer pour les deux types d'hydrogénation les mêmes motifs d'agglomération à cette concentration qu'à  $0,6 \text{ mg.mL}^{-1}$  avec la présence de regroupements de particules sphériques et de chaînes de particules, de différentes tailles. Cette observation est importante car il n'est pas

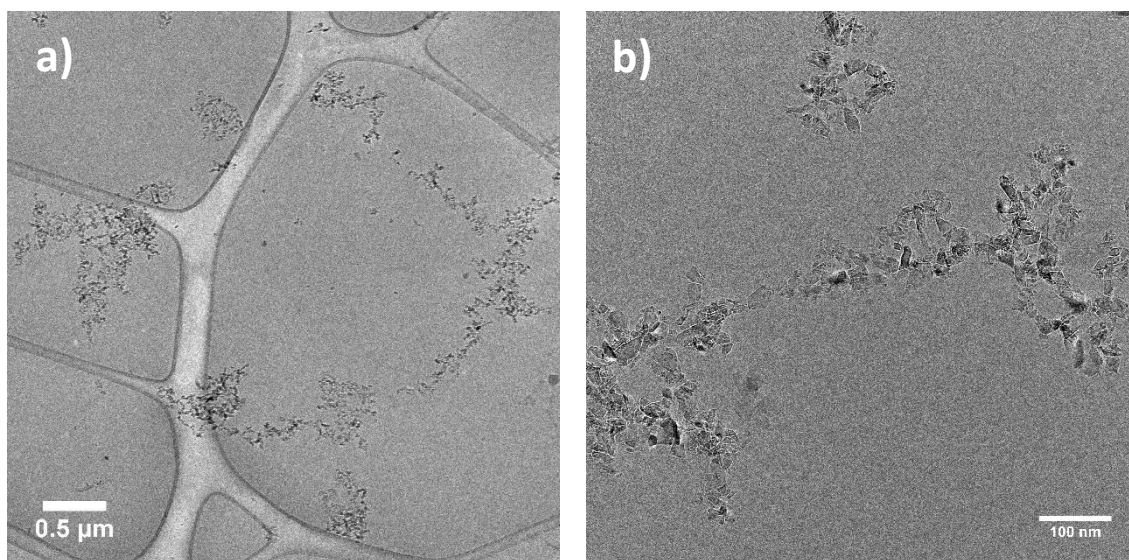


possible de réaliser une analyse DLS à cette concentration en nanodiamants. Ainsi, les particules sont donc toujours dispersées de manière similaire à  $20 \mu\text{g.mL}^{-1}$  et  $0,6 \text{ mg.mL}^{-1}$ .

b) *Nanodiamants issus de broyage*

A notre connaissance, il n'y a pas eu à ce jour de travaux publiés sur l'organisation colloïdale de suspensions de MNDs, oxydées comme hydrogénées. Avec leur polydispersité et leur aspect facetté très prononcés, il était raisonnable de penser que si les interactions entre particules sont dépendantes des facettes, nous devrions avoir des schémas d'agglomération très marqués pour ces particules. Les observations des MND-H sont disponibles en [Figure II-28](#) et pour les MND-Ox en [Figure II-29](#).

Sur la [Figure II-28-a\)](#), nous constatons la présence de plusieurs modes d'agglomération de ces particules. Une présence de particules plutôt isolées, ou tout au moins regroupées en petits agglomérats plutôt sphériques, peut être observée au centre de l'image tandis que coexistent avec ces particules de longues chaînes de centaines de MNDs interconnectées. Les autres clichés montrent plus en détail plusieurs zones de la grille où de longues chaînes de NDs sont retrouvées. Ces observations permettent particulièrement d'apprécier la nature facettée de ces particules. La résolution n'est cependant pas suffisante pour affirmer si les attachements entre particules se réalisent selon des facettes définies.





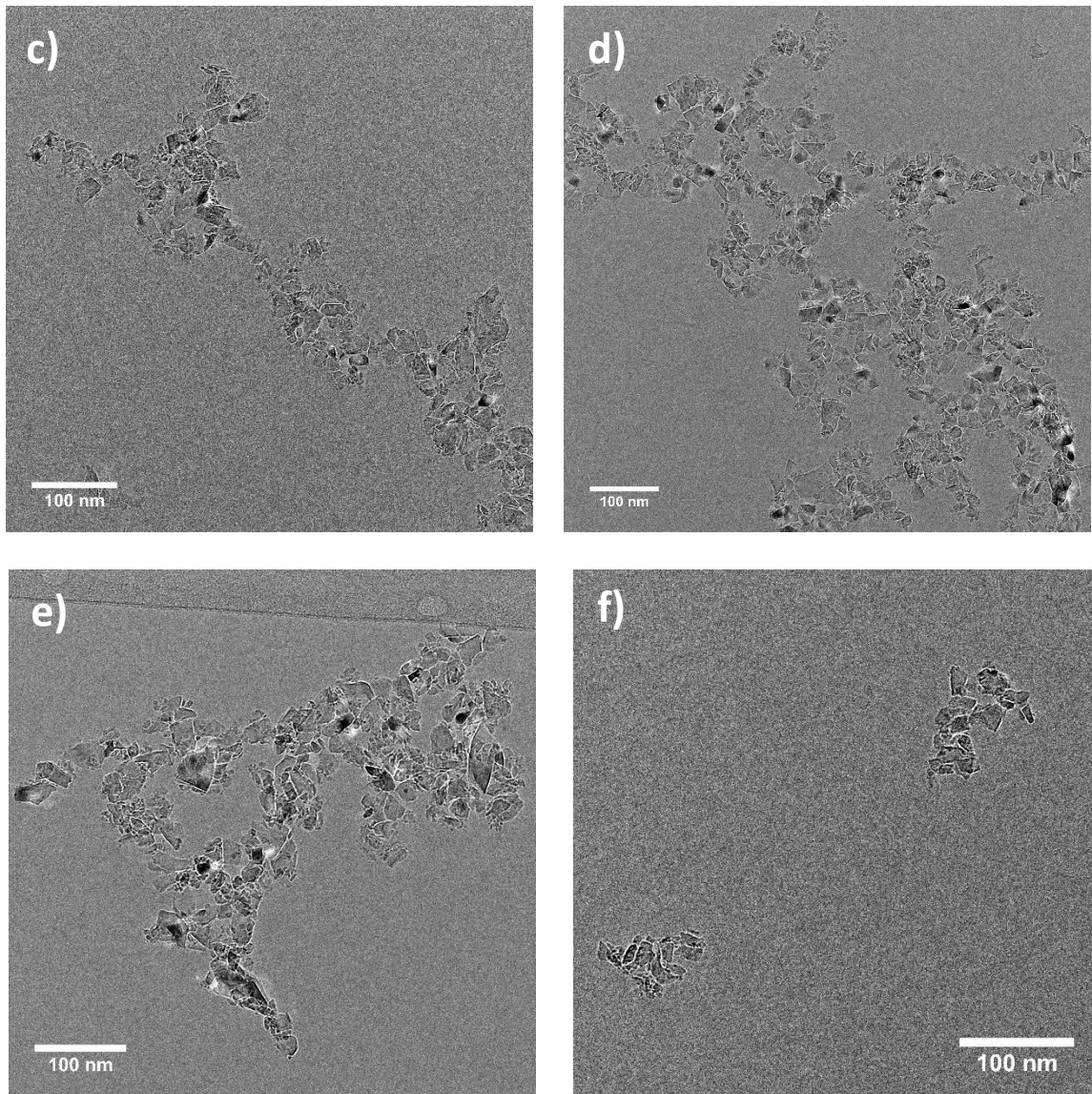


Figure II-28 : Observations en cryo-MET d'une suspension de MND-H (750°C 5h  $P_{atm}$ ).

Comme nous pouvons l'observer sur les clichés a) à e) de la [Figure II-28](#), les particules MND-H forment de longues chaînes de particules pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres, voire de l'ordre de grandeur du micron, selon les directions. Ces chaînes ne tiennent parfois qu'à une particule comme les clichés b) et c) le mettent bien en évidence. Les clichés d) et e) montrent que l'on retrouve également des structures moins linéaires, avec des repliements des chaînes à différents points de contact. Le cliché f) est présent pour montrer que, bien que ce soit de manière très minoritaire, nous retrouvons des particules en agglomérats plus sphériques, comme nous pouvions l'observer pour les DNDs.



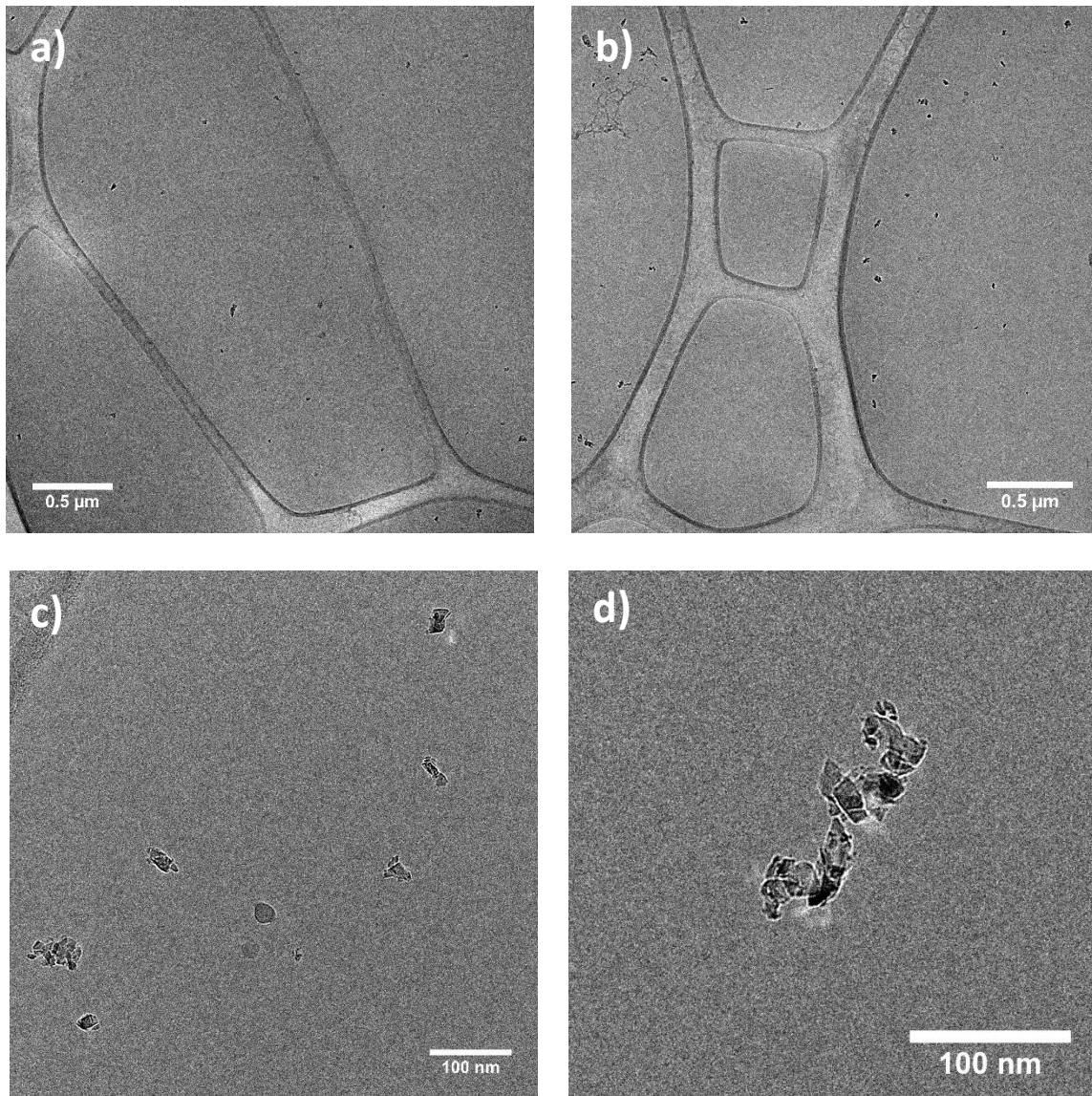


Figure II-29 : Observations en cryo-MET d'une suspension de MND-Ox.

Pour les MND-Ox, le premier constat qui peut être fait à faible grandissement sur la [Figure II-29-a\)](#) est la concentration apparente de particules plus faible que pour les MND-H, alors que nous partions de suspensions de même concentration pour la préparation des grilles. Nous supposons à ce stade une plus grande affinité des particules oxydées pour le papier utilisé dans l'étape de « *blotting* » de la préparation de la grille ([VII.C.7](#)). De nombreuses particules restaient néanmoins présentes pour permettre d'étudier l'arrangement de ces particules. Une grande différence a été notée pour ces particules oxydées, avec l'absence de formation de longues chaînes sur toutes les zones de la grille MET parcourues pour l'analyse. Des petits agglomérats de particules d'une centaine de nanomètres sont retrouvés dispersés, comme nous pouvons bien le voir sur les clichés a) et b) de la [Figure II-29](#).

Pour résumer, l'analyse en cryo-microscopie a apporté deux informations importantes. Tout d'abord, l'arrangement colloïdal des nanodiamants de détonation et issus de broyage ne sont pas les

mêmes en suspension, avec de plus longs réseaux de particules interconnectées pour les MNDs. De plus, la chimie (et par extension la charge) de surface des particules ne semble pas jouer sur la diversité des structures pour les DNDs tandis que pour les MNDs des structures différentes sont retrouvées entre les surfaces oxydées et hydrogénées.

## 2. Composition ionique des suspensions

Après avoir analysé la chimie de surface des différents nanodiamants ainsi que leurs propriétés colloïdales, il reste à s'intéresser à la composition de la phase aqueuse entourant ces particules. Comme introduit précédemment, dans le procédé de mise en suspension des nanodiamants dans l'eau, des étapes de sonication et centrifugation sont nécessaires pour disperser les NDs et retirer les plus gros agglomérats. Pour arriver à cette dispersion de particules dans l'eau ultra-pure, des ultrasons à haute puissance sont requis, sans que de valeur seuil soit définie dans la littérature. Dans notre cas, nous avons utilisé un sonicateur à sonde cup-horn, permettant la sonication indirecte de l'échantillon à travers son contenant (*VII.B.1*). A ces puissances d'ultrasons délivrés, non seulement les NDs vont être dispersés mais nous allons également faire de la sonochimie involontaire sur les particules et le solvant, dans notre cas l'eau. Dans cette partie, nous allons donc rappeler quelques principes de la sonochimie de l'eau et nous allons ensuite présenter certains de ces effets sonolytiques sur les suspensions de nanodiamants.

### a) Sonochimie de l'eau

Lorsque des ultrasons sont propagés à travers un milieu liquide, des phénomènes de cavitation acoustique interviennent. Cette cavitation est un processus physique durant lequel il y a formation, croissance et implosion de bulles de gaz suspendues dans la phase liquide (*Flint & Suslick, 1991*). Dans les bulles de cavitation, de manière très locale, de très fortes températures sont atteintes, de l'ordre de plusieurs milliers de degrés Celsius (*Peng et al., 2020*). Ces bulles sont générées sur des intervalles de temps très courts dans tout le volume soniqué. Lorsque l'énergie libérée par l'explosion des bulles est supérieure à l'enthalpie de dissociation de l'eau, une dissociation de ces molécules est provoquée et aboutit à la génération de radicaux hydroxyle  $\text{HO}^\bullet$  et hydrogène  $\text{H}^\bullet$  (*Equation II.4*). La formation de radicaux hydroxyle par voie sonolytique a été très étudiée par le passé et sert par ailleurs de méthode de mesure indirecte de puissance des ultrasons (*Mark et al., 1998*). En parallèle, lorsque la sonication est effectuée sous air, c'est-à-dire sous un mélange gazeux essentiellement composé de dioxygène et de diazote, l'excitation de ces gaz dissous en solution provoque également leur dissociation (*Equations II.5 et II.6*). Des réactions radicalaires interviennent ensuite, aboutissant à la formation de radicaux nitryle  $\text{NO}_2^\bullet$  et nitroxyle  $\text{NO}^\bullet$  (*Equations II.7 et II.8*). Finalement, ces radicaux réagissent avec les

radicaux hydroxyle générés par la dissociation de l'eau pour former de l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  et de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (Equations II.9 et II.10). En l'absence de composés à oxyder préférentiellement, les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  restants se recombinent pour donner du peroxyde d'hydrogène (Equation II.11) avec une constante de vitesse de réaction élevée ( $5,5 \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  (Buxton et al., 1988)).



Ces différentes étapes réactionnelles sont proposées dans les études de plusieurs équipes (Supeno & Kruus, 2000) (Han et al., 2014) mais restent sujettes à débat. A titre d'exemple, l'équipe de von Sonntag propose un mécanisme similaire, comportant le passage par un intermédiaire peroxyde d'azote  $\text{ONOO}^\bullet$  (Mark et al., 2000).  $\text{HNO}_3$  et  $\text{HNO}_2$  sont totalement dissociés dans l'eau ( $\text{HNO}_3$  étant un acide fort et  $\text{pKa}(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,35$  à  $25^\circ\text{C}$ ), amenant ainsi *in fine* l'introduction de nouvelles espèces en suspension : des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ , nitrite  $\text{NO}_2^-$ , nitrate  $\text{NO}_3^-$  et du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La sonication sous air ambiant induit donc une diminution du pH de la solution traitée, comme cela a pu être étudié par fluorescence par exemple (Han et al., 2014), et l'introduction d'ions azotés dans le volume traité. Il est intéressant de noter que les travaux existants montrent que l'électron hydraté n'est pas un des produits sonolytiques primaires (Anbar & Pecht, 1964) (Haïssinsky & Klein, 1968). Suite à cela, la question de la présence de ces espèces dans les suspensions de NDs synthétisées dans nos conditions expérimentales s'est légitimement posée.

#### b) Protocole de dosage des ions nitrite

Afin d'étudier les effets de la sonolyse sur la formation de ces espèces en présence de nanodiamants, un protocole de dosage permettant de quantifier les ions nitrite et nitrate a dû être choisi, qui soit à la fois sensible et aisé à mettre en application dans nos conditions expérimentales. La littérature n'est pas unanime sur les rendements de formation de ces deux ions au cours d'un même traitement de sonication. Certains travaux suggèrent des tendances similaires avec un rapport 1:1 (Supeno & Kruus, 2000) (Koda et al., 2004) et d'autres suggèrent une différence selon les temps ou les puissances de sonication (Mead et al., 1976) (Kwedi-Nsah & Kobayashi, 2020). Compte-tenu de la nature chargée de ces espèces, des méthodes électrochimiques de dosage sont abondantes avec des possibilités de détection par voltamétrie, potentiométrie, impédancemétrie ou encore chromatographie ionique (Yilong et al., 2015). Cependant, afin de traiter un grand nombre



d'échantillons, les méthodes électrochimiques ne sont pas les plus adaptées. De plus, nous ne disposons pas de ces équipements avec un accès facilité. La chromatographie ionique, pertinente pour cette détection, n'est pas envisageable dans nos conditions expérimentales comme nous le verrons par la suite. Une méthode de dosage chimique était donc plus adaptée, qu'elle soit spectrophotométrique ou fluorimétrique. Pour cela, une grande variété de protocoles sont aujourd'hui connus, qui reposent en partie sur la réactivité importante de l'ion nitrite du point de vue chimique (*Moorcroft et al., 2001*). Cela n'est pas le cas de l'ion nitrate, plus stable, pour lequel moins de techniques de dosage chimique permettent la quantification. Nous avons donc, dans le cadre de cette étude, décidé de nous intéresser uniquement à l'évolution de la concentration d'ions nitrite avec les différents traitements sonolytiques.

Afin de quantifier les ions  $\text{NO}_2^-$ , des méthodes spectrophotométriques sont bien connues, telles que le protocole de Griess qui consiste en la diazotation de la sulfanilamide par les ions nitrite et la réaction subséquente avec un dérivé de l'éthylènediamine pour obtenir un colorant de couleur rose (*Griess, 1879*). Nous avons préféré à cette méthode un dosage par fluorescence qui allie une forte sensibilité, un traitement simultané de nombreux échantillons et une optimisation du temps de réaction et de quantification. Parmi les dosages fluorimétriques les plus étudiés, nous pouvons citer la méthode de quenching de fluorescence de la Rhodamine B par les ions nitrite (*Pugen et al., 2011*), leur réaction en milieu acide avec la 4-hydroxycoumarine (*Ohta et al., 1986*) ou encore leur réaction en milieu acide avec le 2,3-diaminonaphthalène (*Wiersma, 1970*). Ces trois protocoles ont été essayés et nous avons choisi d'utiliser le dernier pour l'optimiser pour nos conditions expérimentales. Cette méthode de dosage se base sur la réaction de la molécule de 2,3-diaminonaphthalène (2,3-DAN) en milieu acide avec les ions  $\text{NO}_2^-$  pour faire une réaction de diazotation qui aboutit à la formation de la molécule de 2,3-naphthotriazole (2,3-NAT) (*Damiani, 1986*) (*Misko et al., 1993*) (*Carré et al., 1999*). Cette dernière étant fluorescente à pH basique ( $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 403 \text{ nm}$ ), elle permet la détection indirecte de la quantité d'ions nitrite ayant réagi avec le 2,3-DAN. Un schéma réactionnel de cette réaction est disponible en *Figure II-30*.

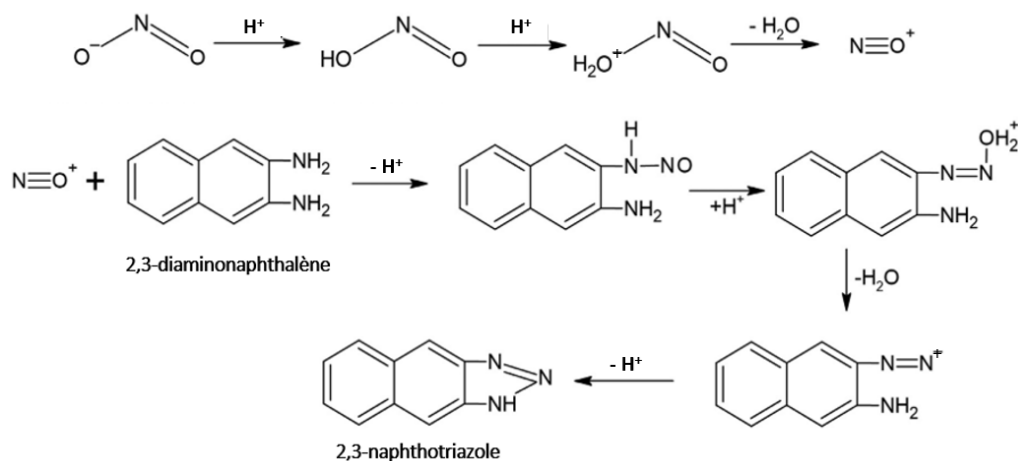


Figure II-30 : Principales étapes de la réaction entre les ions nitrite et le 2,3-DAN aboutissant à la formation du 2,3-NAT. Extrait de (Bhatt et al., 2021).

Cette méthode a d'ailleurs également été utilisée pour étudier la génération d'ions nitrite par la formation *in situ* de 2,3-NAT par sonication d'une solution aqueuse de 2,3-DAN. (Hirano & Kobayashi, 2015). Il est important de noter que ce dosage est sélectif et que la concentration d'ions nitrate en présence n'interfère pas sur la concentration en ions nitrite quantifiée. Le dosage par le 2,3-DAN permet de doser jusqu'à 10 nM d'ions nitrite, rendant ce protocole de dosage 50 à 100 fois plus sensible que le dosage spectrophotométrique de Griess (Misko et al., 1993).

Ce protocole a été optimisé pour nos conditions expérimentales à partir des différentes publications citées. Celui-ci permet de traiter directement dans des microplaques d'analyse de fluorescence des échantillons contenant des ions nitrite en ajoutant une solution de 2,3-DAN acidifiée puis une solution de soude dans un rapport de concentrations rendant optimale la fluorescence du 2,3-NAT. Pour les échantillons contenant des nanodiamants, une solution de NaCl est d'abord rajoutée aux échantillons, puis une centrifugation est effectuée (20000 g, 5 min) afin de faire précipiter les NDs et ne garder que le surnageant avec les ions pour l'analyse. L'ajout en grosse quantité de sel, indispensable à la précipitation des NDs, est la raison pour laquelle la chromatographie ionique n'a pas été envisagée, afin de ne pas saturer la colonne utilisée.

### c) Formation d'ions nitrite dans nos conditions de sonication

Dans l'optique de vérifier l'impact de la sonication en présence de nanodiamants sur la composition ionique de la suspension, il a dans un premier temps fallu s'assurer de maîtriser les paramètres pouvant jouer un rôle dans la génération des ions nitrite. D'après la littérature, les principaux facteurs pouvant jouer sur leur quantité sont la température, la puissance des ultrasons délivrés et le temps d'exposition aux ultrasons (Kwedi-Nsah & Kobayashi, 2020). Ces facteurs peuvent par ailleurs induire des modifications du pH de la solution soniquée. Pour la température et la



puissance des ultrasons, les paramètres ont été fixés afin de pouvoir comparer les différents échantillons entre eux. Une température de 10°C, assurée par un système de refroidissement, et une amplitude de 60 % de la puissance envoyée par une sonde Cup-Horn (750 W) ont été choisies car correspondant aux conditions usuellement utilisées au sein de l'équipe pour disperser les NDs. La puissance n'étant pas délivrée de manière homogène dans toute la solution, autrement dit la densité de puissance étant différente selon la position dans l'échantillon, il a fallu vérifier l'impact du volume de solution traitée par les ultrasons sur la concentration en nitrites. Les résultats de cette vérification sont présentés en *Figure II-31*.

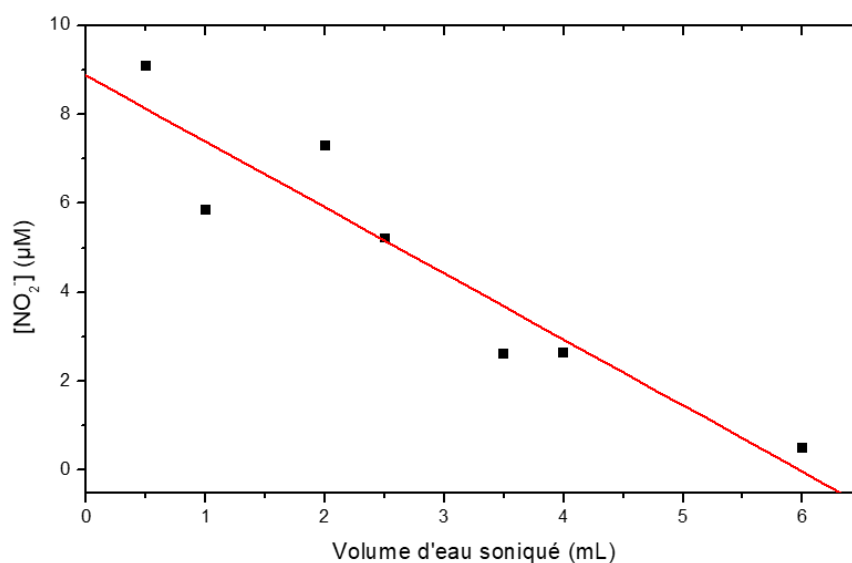


Figure II-31 : Concentration d'ions nitrite en fonction du volume d'eau soniqué.

Nous pouvons remarquer qu'en augmentant le volume d'eau soniqué, la concentration en NO<sub>2</sub><sup>-</sup> diminue, ce qui soutient la diminution globale de l'énergie déposée par unité de volume lorsqu'on augmente le volume d'eau soniqué. Pour mener l'étude, le volume d'eau a donc été fixé, choisi à 4 mL car correspondant à un volume moyen utilisé pour les mises en suspension dans ce travail de thèse. A ce volume, la concentration moyenne en ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> formée est de 3 µM. Pour les expériences suivantes, cette valeur initiale sera plus faible car la sonication sera effectuée dans un flacon avec bouchon à septum, ce qui éloigne légèrement le flacon de la source d'ultrasons et ainsi fait diminuer la concentration en ions nitrite à environ 1,5 µM. Finalement, nous pouvons noter que dans nos conditions de sonication, la variation de pH s'est avérée minime (moins d'une unité de pH après 30 minutes de sonication) et ne présentait pas un risque de perturbation de la mise en suspension.

#### d) *Influence de la présence de nanodiamants pendant la sonication*

Ces expériences ont été réalisées avec les particules issues de détonation ADAMAS caractérisées précédemment. Nous pouvons d'ores et déjà dire qu'il serait intéressant de l'étendre à

d'autres catégories de nanodiamants tels que les nanodiamants issus de broyage. Une fois les différents paramètres initiaux fixés, nous avons donc réalisé les premières mesures de concentration de  $\text{NO}_2^-$  pour les sonications en présence de NDs. Ainsi, plusieurs masses de ADA-AsR et de ADA-H (750°C 5h Patm) ont été soniquées dans l'eau ultra-pure pour un même volume final. Après sonication, un volume d'échantillon est prélevé et un dosage au 2,3-DAN est réalisé. Les résultats de ces dosages sont présentés en [Figure II-32](#).

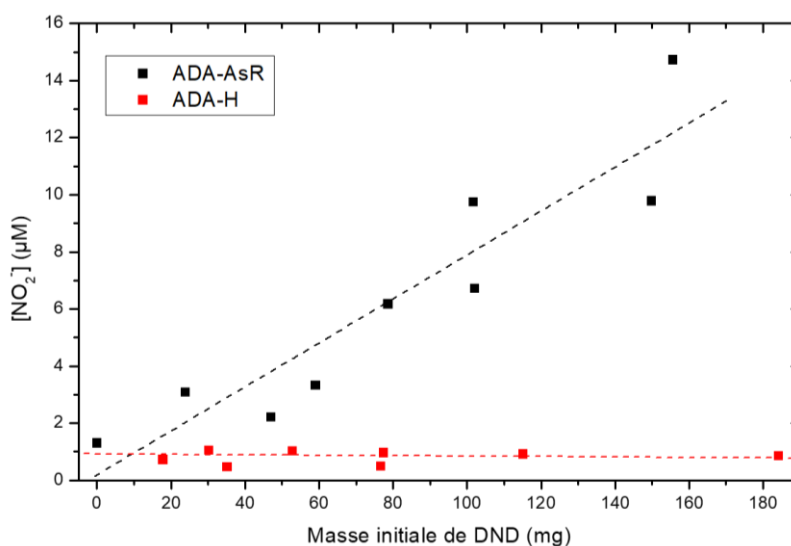


Figure II-32 : Evolution de la concentration en  $\text{NO}_2^-$  en fonction de la masse initiale d'ADA-AsR et ADA-H dans le flacon soniqué.

Pour les particules ADA-AsR, la quantité d'ions  $\text{NO}_2^-$  mesurée augmente linéairement avec la masse initiale de nanodiamants. Pour environ 100 mg de nanodiamants, ce qui représenterait une concentration finale théorique de  $25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  si toutes les particules étaient dispersées dans la solution, la régression linéaire donne environ  $8 \text{ }\mu\text{M}$  de  $\text{NO}_2^-$ . La dispersion des points non négligeable autour de la courbe de régression souligne l'aspect expérimental très sensible, notamment de la position du flacon contenant les poudres de NDs et de la densité de puissance que celui-ci reçoit. Par ailleurs, avec les particules ADA-H, il est important de noter que la concentration de  $\text{NO}_2^-$  mesurée en présence de nanodiamants semble stable avec les différentes masses initiales et reste faible.

Afin de vérifier si la masse de DNDs utilisée lors de la sonication a un effet sur la chimie de surface des particules après sonication, des analyses infrarouge ont été effectuées. Pour les particules ADA-AsR aucune modification n'a été détectée sur les spectres. Les analyses pour les particules ADA-H sont présentées en [Figure II-33](#).

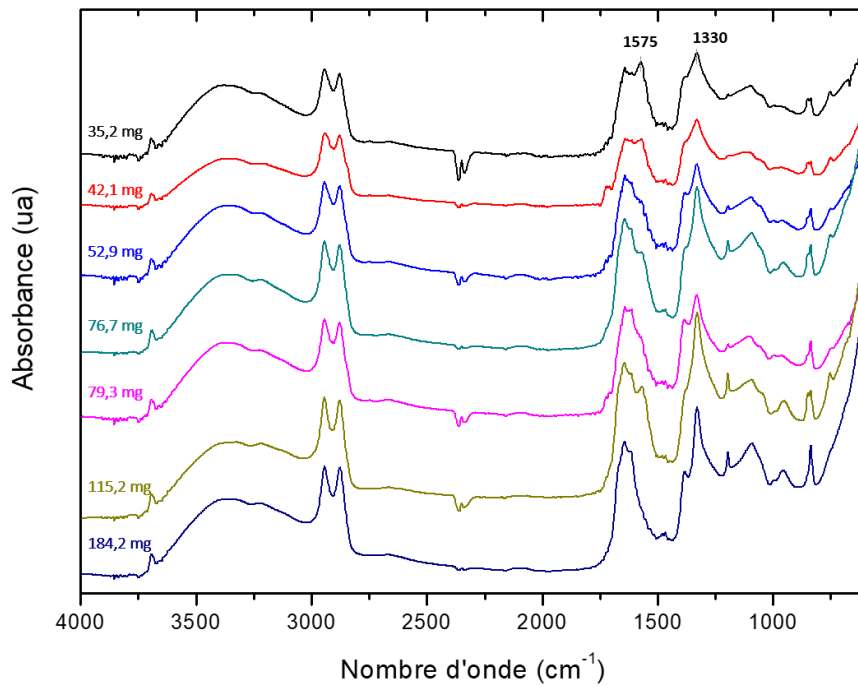


Figure II-33 : Spectres infrarouge des suspensions d'ADA-H selon la masse initiale soniquée.

Des signatures identiques entre 4000 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  sont observées sur les différents spectres infrarouge des ADA-H. Cependant, des différences sont présentes dans la zone du massif contenant les contributions à 1630 et 1575  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité relative de cette dernière semble varier selon la masse de DNDs soniquée. Pour aller plus loin, le rapport d'intensité de cette bande avec la bande à 1330  $\text{cm}^{-1}$  est représenté en *Figure II-34*. En effet, si la bande à 1330  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux défauts structuraux dans le cœur de la particule, nous pouvons supposer que, pour un même lot de particules, traitées avec le même recuit thermique, son intensité devrait être identique.

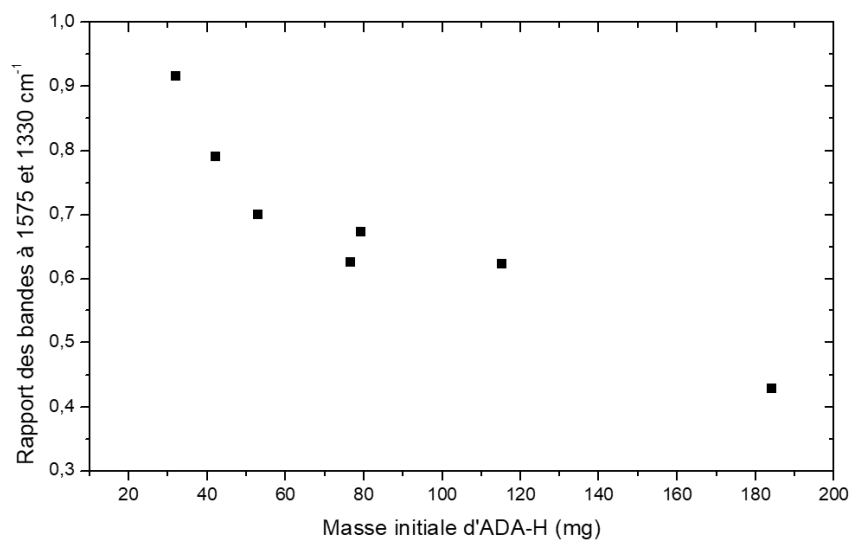


Figure II-34 : Evolution du rapport d'intensité des bandes à 1575 et 1330  $\text{cm}^{-1}$  selon la masse d'ADA-H soniquée.

Nous constatons une diminution de ce rapport lors de l'augmentation de la masse d'ADA-H soniquée. Chaque échantillon ayant une concentration différente en NDs, nous avons vérifié que l'effet de dilution n'était pas la cause de cette différence lors de l'analyse. Comme discuté précédemment, cette bande à  $1575\text{ cm}^{-1}$  ne présente pas d'attribution communément admise dans la littérature des NDs. Nous pouvons cependant noter que jusqu'à  $1575\text{ cm}^{-1}$  sont reportées les vibrations de groupements nitro aliphatiques et aromatiques (Larkin, 2018). Une hypothèse que nous pouvons proposer suite à cette observation est qu'une partie des ions nitrite générés lors de la sonication réagisse à la surface des nanodiamants hydrogénés pour former des groupements nitroso avec des liaisons C-NO ou C-NO<sub>2</sub> de surface. Dans cette hypothèse, plus il y aurait de particules lors de la sonication, plus le nombre d'ions nitrite ou nitrate se greffant à la surface des nanodiamants serait faible, rapporté à la surface totale des DNDs. Une étude plus approfondie sur cette observation serait nécessaire afin de confirmer l'origine de cette bande et de sa variation, notamment par analyse XPS détaillée du niveau de cœur N<sub>1s</sub> de chacun des échantillons par exemple.

Pour les particules as-received, il est intéressant d'explorer plus en détail cette surproduction d'ions nitrite afin de comprendre les mécanismes sous-jacents. D'après les mécanismes sonolytiques décrits précédemment comme étant responsables de leur formation, nous pouvons nous demander si l'introduction d'ADA-AsR dans le flacon n'a pas induit une augmentation de la quantité de bulles de cavitation par des effets de surface. En admettant cela, les différentes espèces radicalaires devraient être surproduites et notamment les radicaux hydroxyle HO• (Equation II.4). Nous avons donc employé la méthode de dosage indirecte dont nous allons nous servir dans les [Chapitre IV](#) et [Chapitre V](#) pour le dosage de ces radicaux générés par la radiolyse des suspensions de NDs. Cette méthode consiste en la réaction d'une molécule sonde, la coumarine (Cou), avec les radicaux HO• et la formation subséquente d'hydroxycoumarines parmi lesquelles la 7-hydroxycoumarine (7-OH Cou) est fluorescente ( $\lambda_{\text{exc}} = 326\text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 450\text{ nm}$ ). Le suivi de l'évolution de la fluorescence de la 7-OH Cou permet donc de faire un suivi indirect de la production ou de la capture de radicaux hydroxyle. Ce protocole de dosage sera explicité plus en détail à partir du [Chapitre IV](#). Différentes masses initiales d'ADA-AsR en présence de 0,5 mM de coumarine ont été soniquées dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats de dosage de la 7-OH Cou sont présentés en [Figure II-35](#).

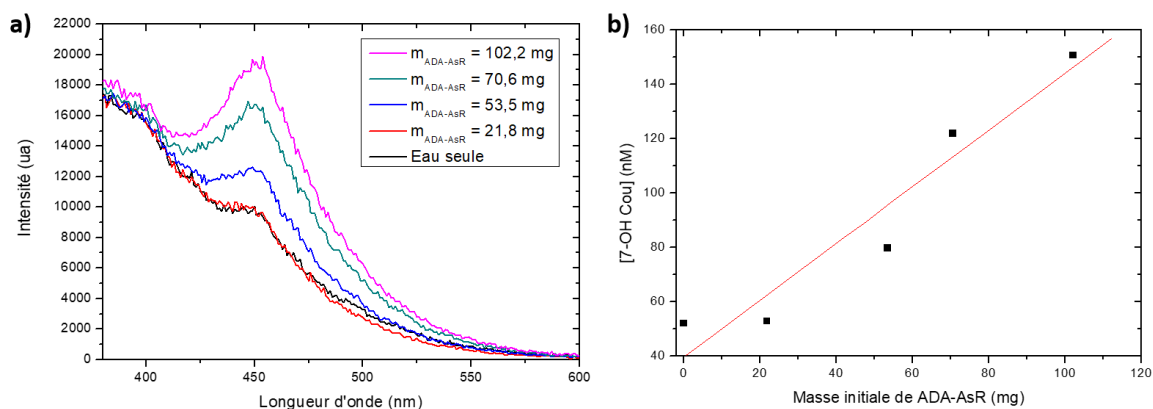


Figure II-35 : a) Spectres de fluorescence de la 7OH-Cou selon la masse initiale d'ADA-AsR soniquée en présence de coumarine à 0,5 mM et b) Concentration de 7-OH Cou selon la masse initiale d'ADA-AsR soniquée.

Nous constatons que la concentration de 7-hydroxycoumarine augmente lorsqu'on augmente la masse initiale en ADA-AsR. Nous avons donc bien une surproduction de radicaux hydroxyle pendant la sonication induite par l'introduction de ces nanodiamants, confortant l'hypothèse précédemment émise.

#### e) Méthodes d'élimination des ions $\text{NO}_2^-$ et $\text{NO}_3^-$

A la suite de ces observations, une question s'est posée : est-il possible d'avoir des suspensions de nanodiamants qui ne contiendraient pas d'ions nitrite et potentiellement d'ions nitrate ? Afin d'éliminer ces ions, deux options peuvent être envisagées. Nous pouvons essayer d'éviter leur formation *in situ* pendant la sonication ou nous pouvons essayer de les éliminer de la suspension après le traitement aux ultrasons. Pour la première option, suite aux équations établies précédemment, une méthode pour éviter la présence de ces ions serait d'éliminer un des deux gaz (ou les deux) étant à l'origine de la formation de ces espèces, à savoir  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ . Pour l'élimination après la sonication, des traitements de dialyse peuvent être envisagés sur les suspensions.

Nous avons tout d'abord exploré la première méthode, en réalisant les sonications de nanodiamants sous atmosphère contrôlée. Plusieurs travaux ont d'ores et déjà été menés pour étudier la concentration d'ions nitrite et nitrate formés lors de la sonication sous différentes atmosphères (Mead et al., 1976) (Kwedi-Nsah & Kobayashi, 2020). Ces études montrent qu'en soniquant sous  $\text{N}_2$  pur,  $\text{O}_2$  pur ou encore argon, nous pouvons limiter voire éviter la formation de  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$ . Dans ces deux études, l'efficacité du dégazage au diazote semblait légèrement inférieure à celle des deux autres gaz, nous avons donc choisi de soniquer les échantillons sous argon et sous dioxygène. Afin de maximiser l'évacuation de l'air, les échantillons ont été dégazés une heure avant le traitement et le dégazage a été maintenu durant la sonication. Les résultats de ces expériences pour les ADA-AsR sont

présentés en [Figure II-36](#). Les points de la sonication effectuée sous air sont reportés ici pour visualiser l'évolution de la concentration en  $\text{NO}_2^-$  avec le dégazage.

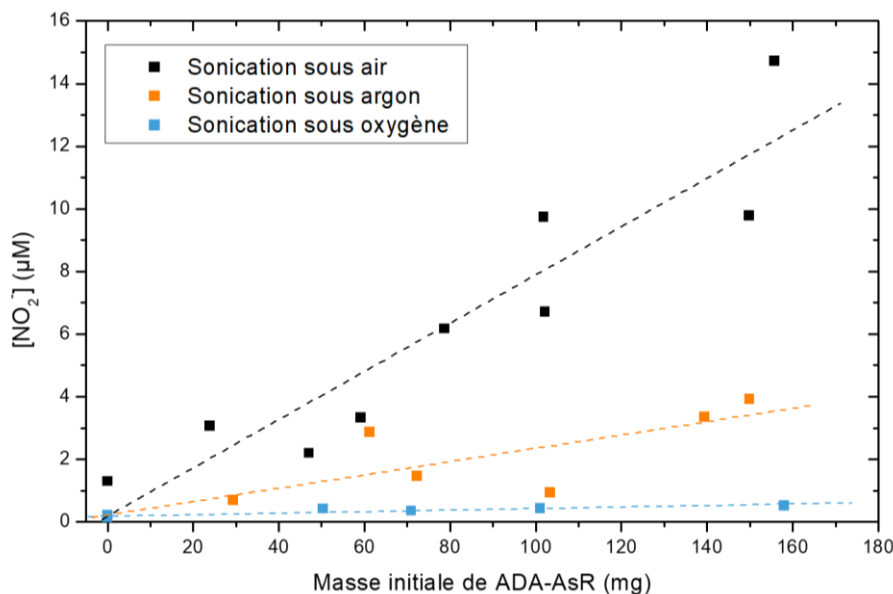


Figure II-36 : Evolution de la concentration en ions nitrite en fonction de la masse initiale de poudre ADA-AsR selon l'atmosphère de sonication.

En absence de nanodiamants, c'est-à-dire le point à masse initiale égale à 0 mg, nous voyons que nous sommes en accord avec la littérature. En effet, dans les mêmes conditions expérimentales, nous avons 1,3  $\mu\text{M}$  de  $\text{NO}_2^-$  formés sous air et 0,16 et 0,11  $\mu\text{M}$  sont formés respectivement sous argon et sous  $\text{O}_2$ . En introduisant les ADA-AsR, nous constatons toujours la surproduction d'ions nitrite lorsque la masse initiale augmente, mais l'effet est fortement diminué sous argon et sous  $\text{O}_2$  par rapport à la sonication réalisée sous air. Par ailleurs, la sonication sous dioxygène s'avère plus efficace que sous argon pour éviter la formation des  $\text{NO}_2^-$ . Une expérience identique a été effectuée avec les particules hydrogénées ADA-H. Ainsi, pour une masse initiale en ADA-H similaire ( $116 \pm 1$  mg), les concentrations en  $\text{NO}_2^-$  quantifiées sont de 0,91  $\mu\text{M}$  sous air, 0,33  $\mu\text{M}$  sous argon et 0,16  $\mu\text{M}$  sous  $\text{O}_2$ . La meilleure efficacité du dégazage sous dioxygène est également confirmée. L'effet du dégazage est donc démontré et cela pour les sonications des nanodiamants des deux chimies de surface.

En parallèle de cela, nous voulions vérifier si l'atmosphère de sonication induisait des différences sur la chimie de surface finale des nanodiamants en suspension. Des analyses infrarouge ont donc également été réalisées ici.

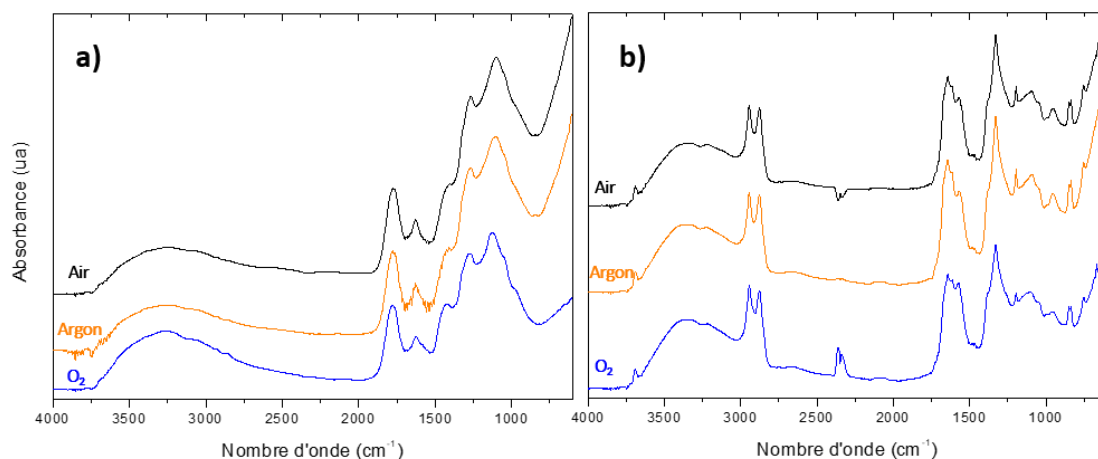


Figure II-37 : Spectres infrarouge de suspensions a) d'ADA-AsR et b) ADA-H selon l'atmosphère de sonication. Les spectres d'ADA-AsR présentés correspondent aux points à  $155 \pm 5$  mg et les spectres d'ADA-H présentés correspondent aux points à  $116 \pm 1$  mg.

Pour les particules as-received tout comme pour les particules hydrogénées, l'atmosphère de sonication n'a pas induit de modification visible sur le spectre infrarouge, pour des masses équivalentes au moment de la sonication. Si l'atmosphère contribue à la formation d'autres espèces, ou si des espèces oxydantes sont formées en plus grande quantité sous  $O_2$  par exemple, ces dernières ne contribuent pas à modifier de manière importante la chimie de surface des DNDs, dans la limite des modifications auxquelles l'analyse infrarouge est sensible. Nous pouvons également noter que pour une même masse initiale en DNDs, les concentrations des suspensions finales étaient similaires pour les différentes atmosphères de sonication. La stabilité colloïdale ne semble pas avoir été impactée par les dégazages et une étude de la tenue dans le temps de ces suspensions est en cours par DLS et zétamétrie.

Nous avons ensuite investigué la méthode d'élimination des ions après sonication par dialyse. Le principe des dialyses, bien connu dans les domaines de biologie et biochimie, consiste en la séparation de particules en suspension colloïdale, ions dissous et molécules par diffusion à travers des membranes semi-perméables. L'idée est donc d'effectuer des dialyses des suspensions de nanodiamants contre de l'eau ultra-pure pour favoriser la sortie des ions  $NO_2^-$  et  $NO_3^-$  à travers la membrane. Dans la littérature, des dialyses de suspensions de nanodiamants ont déjà été employées après sonication pour retirer du sel ( $NaHCO_3$ ) qui avait été utilisé pour favoriser la désagrégation des poudres (Stehlik et al., 2021). Dans notre cas, nous avons réalisé deux dialyses, une sur une suspension d'ADA-AsR et une autre sur une suspension d'ADA-H, toutes deux ayant été soniquées sous air. Pour cela nous avons utilisé des membranes à dialyse semi-perméables avec une porosité d'environ 2 nm, qui ne doit donc pas laisser passer les DNDs (VII.D.6). Après plusieurs cycles de lavage, les suspensions ont été récoltées et analysées. Pour la suspension d'ADA-H, la dialyse n'a pas affecté la stabilité

colloïdale de la suspension comme nous pouvons le voir sur la distribution de diamètres hydrodynamiques avant et après traitement en [Figure II-38](#).

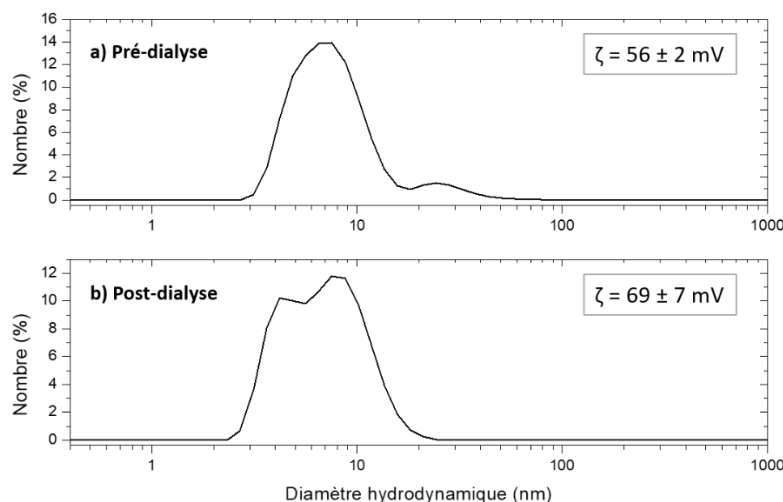


Figure II-38 : Distribution de diamètres hydrodynamiques en nombre des particules ADA-H et leurs potentiels zêta moyens. Les distributions de diamètres ont été extraites des analyses à  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$ .

Le potentiel zêta mesuré, lui, augmente après les cycles de lavage. Compte-tenu de la sensibilité de la concentration d'analyse des DNDs hydrogénées sur les résultats en zétamétrie ([VII.C.6](#)), nous pouvons nous demander si après la dialyse la concentration n'a pas été légèrement modifiée par les transferts. Les ions nitrite ont été dosés dans la suspension avant et après dialyse et dans les deux cas, une concentration de  $1,5 \mu\text{M}$  a été trouvée. La dialyse n'a donc pas permis d'éliminer les ions  $\text{NO}_2^-$  des suspensions d'ADA-H. Pour la suspension d'ADA-AsR en revanche, les cycles de lavage ont induit une agglomération et une précipitation des particules dans la membrane à dialyse et cela sur trois expériences différentes réalisées. D'après ces observations, la dialyse n'est pas une technique efficace pour obtenir des suspensions colloïdales stables sans ions  $\text{NO}_2^-$ .

## G. Discussion sur la caractérisation des suspensions colloïdales

### 1. Stabilité colloïdale des nanodiamants

La stabilité colloïdale dans l'eau des nanodiamants de différentes chimies de surface est primordiale pour pouvoir mener à bien l'étude des propriétés de ces particules sous rayonnement ionisant. Nous avons caractérisé dans ce chapitre les diamètres hydrodynamiques et potentiels zêta des différentes suspensions de nanodiamants as-received, oxydés et hydrogénés, pour celles présentant une stabilité colloïdale après l'étape de mise en suspension. Nous avons en parallèle



observé l'organisation des nanodiamants en suspension par cryo-microscopie qui a permis de figer les agglomérats tels qu'ils sont en suspension.

La caractérisation par DLS nous confirme ce qui est connu dans la littérature, c'est-à-dire qu'une fois dispersés, les nanodiamants forment des agglomérats de plusieurs dizaines ou centaines de particules en suspension. Les distributions des diamètres hydrodynamiques dans notre étude sont centrées autour des mêmes valeurs, entre 15 et 30 nm pour les DNDs et MNDs ce qui correspond aux valeurs moyennes couramment retrouvées dans la littérature, qu'importe la chimie de surface de celles-ci. L'analyse concomitante du potentiel zêta nous indique que ces structures sont stables en suspension et présentent un potentiel zêta bien supérieur à 30 mV en valeur absolue. Avec cette seule caractérisation, nous pourrions penser que la chimie de surface ou la nature des particules (DNDs et MNDs) n'influe pas sur le diamètre hydrodynamique moyen mesuré.

Les observations en cryo-microscopie apportent ici des informations supplémentaires cruciales. Grâce à ces observations, nous nous rendons tout d'abord compte que les nanodiamants de détonation présentent des structures anisotropes, similaires pour les ADA-AsR et les ADA-H, avec formation d'agglomérats sphériques de particules et de petites chaînes de particules qui ne tiennent qu'à une particule à certains endroits. En revanche, nous constatons que l'organisation colloïdale des MNDs est différente de celle des DNDs. Les particules MND-H forment de longues chaînes de plusieurs centaines de particules, très linéaires pour certaines et interconnectées pour d'autres. D'un autre côté, l'observation des particules MND-Ox n'a mis en évidence aucune structure en chaîne mais plutôt des agglomérats isolés comme les DNDs. Pour rappel, certains travaux mettaient en avant le rôle des fonctions oxydées, et notamment des ponts C-O-C, dans l'agglomération des particules ([Katsiev et al., 2021](#)). D'autres travaux proposaient plutôt une interaction coulombienne entre facettes ([Barnard, 2008](#)). Nous observons ici des agglomérations identiques pour les particules oxydées et hydrogénées (DNDs) ou bien plus d'agglomération pour les particules hydrogénées (MNDs) et nous savons, *via* l'analyse infrarouge, que ces pontages oxydés sont nettement réduits pour les NDs-H. L'hypothèse des potentiels de facettes reste donc la plus probable. Cela nécessiterait une étude plus poussée pour comprendre quels sont les mécanismes réels d'interaction des particules et comment nous pourrions influencer ces structures en suspension.

La comparaison de ces différentes techniques de caractérisation nous permet de regarder d'un œil plus critique l'utilisation de la DLS pour caractériser la dispersion des nanodiamants en suspension. Si nous prenons l'exemple des particules MND-H, l'analyse DLS donne une distribution en diamètre hydrodynamique en nombre centrée sur une trentaine de nanomètres. Or nous savons par l'observation en cryo-microscopie que cette même suspension présente des enchainements de

particules de plusieurs centaines de nanomètres voire plusieurs micromètres. Selon les chaînes observées, lorsqu'elles sont linéaires, la « largeur » de la structure ne correspond en effet qu'au diamètre d'une particule, mais la répartition est complètement anisotrope (largeurs de l'ordre de la dizaine de nanomètres et longueurs pouvant aller jusqu'à plusieurs micromètres). Il est donc erroné d'avoir une distribution de diamètres hydrodynamiques si faibles. Les approximations de mesure de l'analyse DLS ne permettent donc pas une réelle mesure des dimensions des regroupements de nanodiamants en suspension. Malgré ces observations, il est pertinent de garder les analyses DLS et zétamétrie en analyse « de routine », pour s'assurer que les distributions en taille et en potentiel zêta ne sont pas complètement en dehors des gammes décrites précédemment selon les types de NDs. Cependant, cette approche ne doit pas être utilisée pour obtenir des informations structurales ou pour conclure de manière certaine des différences en termes de diamètres hydrodynamiques. Il serait intéressant de compléter ces expériences par des analyses en SAXS afin d'estimer la surface de contact entre les particules et le solvant, dans notre cas l'eau. Cela pourrait apporter de nouvelles informations pertinentes sur ces questions d'agglomération en suspension aqueuse.

## 2. Présence d'ions nitrite dans les suspensions

Les analyses réalisées ont permis de mettre en évidence que l'étape de sonication, condition nécessaire à la dispersion des poudres de nanodiamants, introduisait des ions nitrite lorsqu'elle est réalisée sous air. L'introduction d'ions  $\text{NO}_2^-$  et potentiellement d'ions  $\text{NO}_3^-$  n'est pas sans effet sur les suspensions. Les ions nitrite sont des capteurs de radicaux hydroxyle et, à l'inverse, les ions nitrate sont des capteurs d'électrons. Nous avons mesuré une concentration d'ions nitrite formés dans nos conditions expérimentales d'environ 3  $\mu\text{M}$ . Compte-tenu de nos concentrations de travail en NDs lors des expériences de radiolyse (< 30  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  généralement), cette concentration d'ions  $\text{NO}_2^-$  ne devrait pas avoir un fort impact sur les espèces générées. En revanche, cette étude souligne l'importance des conditions de sonication choisies sur la concentration finale en ions présente. Par ailleurs, les ions nitrate sont des ions chaotropes, c'est-à-dire qu'à partir d'une certaine concentration ils peuvent interférer avec les interactions intramoléculaires faibles, comme les liaisons hydrogène, les forces de van der Waals et l'effet hydrophobe et ainsi venir déstabiliser les suspensions colloïdales ([Bastos-González et al., 2016](#)).

Nous avons ensuite mis en évidence que lorsque la sonication est effectuée en présence de nanodiamants à chimie de surface oxydée (ici les ADA-AsR), une surproduction de la concentration de radicaux hydroxyle et d'ions nitrite est induite. À la suite de ces observations, nous avons émis l'hypothèse que la présence des nanodiamants as-received augmente le nombre de bulles de cavitation où sont formées ces espèces. Cette hypothèse s'appuie sur d'autres travaux qui ont montré

que l'ajout de particules en solution soumises à des ultrasons servent de points de nucléation pour ces bulles (Miyoshi et al., 2005) (Tuziuti et al., 2005). Cet effet a déjà été utilisé avec des nanoparticules d'or (Shanei & Shanei, 2017) ou encore de silice (Yildirim et al., 2018) afin d'augmenter les effets des bulles de cavitation lors du traitement de tumeurs par ultrasons notamment. Si l'augmentation du nombre de bulles est inhérente à la présence de particules en solution au moment de la sonication, nous ne devrions pas avoir de différence de surproduction d'ions  $\text{NO}_2^-$  selon la chimie de surface des nanodiamants. Or, les analyses ont montré que lorsqu'on augmente la masse initiale de DNDs hydrogénés, aucune variation de la concentration en ions nitrite n'est observée. Plusieurs hypothèses peuvent ici être émises. Les ADA-AsR et les ADA-H n'ont pas la même charge de surface. Comme présenté précédemment, les particules as-received ont un potentiel zêta négatif tandis que les particules hydrogénées ont un potentiel zêta positif. Cela va avoir un impact sur les couches de solvation formées en surface de ces particules. Ainsi, les ADA-AsR devraient avoir des cations en contact direct avec la surface, c'est-à-dire les ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  si nous sommes en solution aqueuse réellement pure (Aleksenskii et al., 2011). Pour les ADA-H, nous devrions retrouver préférentiellement des anions dans la première couche de solvation. Ces anions peuvent être les ions hydroxyde de l'eau mais également les ions nitrite et nitrate présents. Une représentation visuelle de ces différences de répartitions ioniques selon la charge de surface des particules est proposée en Figure II-39.

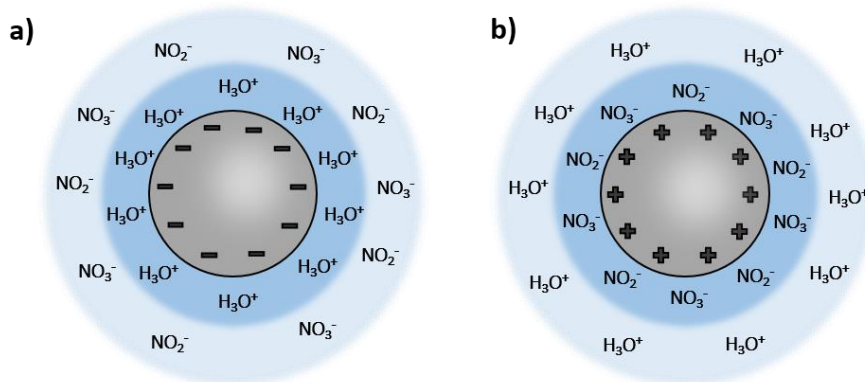


Figure II-39 : Proposition de répartition des ions à l'interface ND-eau selon la charge de surface des nanodiamants a) à surface chargée négativement (ND-Ox) et b) à surface chargée positivement (ND-H). Les ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  ainsi que les molécules de gaz adsorbées ne sont pas représentés ici.

Dans le cas des particules hydrogénées, les anions sont donc adsorbés plus fortement à la surface des particules que dans le cas des particules oxydées. Cela pourrait signifier que les ions surproduits par la sonication restent en surface des particules malgré l'ajout de NaCl et la centrifugation des nanodiamants. Ainsi, nous ne doserions pas les ions  $\text{NO}_2^-$  surproduits par les ADA-H. Une autre hypothèse pourrait être la réactivité de surface des ADA-H vis-à-vis des espèces radicalaires générées par la sonolyse. Par manque de temps, l'expérience de dosage des radicaux hydroxyle  $\text{HO}^\bullet$  n'a pas pu

être réalisée avec les ADA-H. De plus, il faut noter que cette expérience nécessite une quantité importante de particules hydrogénées. Il aurait été intéressant de vérifier si nous avons également une surproduction de ces espèces ou un effet de capture, pouvant être synonyme de perturbation de la cascade de réactions radicalaires impliquant la formation des ions  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$ . Des expériences complémentaires doivent donc être menées pour comprendre la réactivité de surface des ADA-H vis-à-vis de ces ions.

Dans l'objectif d'avoir des suspensions de NDs dépourvues d'ions  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$ , deux méthodes ont été explorées. La méthode de dégazage *in situ* en amont et durant la sonication avec de l'argon ou de l'oxygène pur a permis d'avoir des suspensions avec une quantité diminuée voire négligeable d'ions nitrite. Nous avons constaté que le dégazage à l'argon était moins efficace que le dégazage sous dioxygène. La quantité de gaz dissoute dans l'eau n'est pas la cause de cette différence car l'argon a une solubilité de  $62 \text{ mg.L}^{-1}$  et le dioxygène  $45 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  et les conditions de dégazage sont identiques. La pureté des gaz est également à exclure compte-tenu de la haute pureté de ceux utilisés (VII.B.1). L'origine de cette différence, visible pour les particules oxydées et hydrogénées, n'est donc pas élucidée et nous retiendrons préférentiellement le dégazage à l'oxygène pour éviter la formation d'ions dans les suspensions. Enfin, les dialyses des suspensions de nanodiamants après l'étape de sonication n'ont pas montré de résultats probants. La dialyse des suspensions d'ADA-H a permis de conserver la stabilité colloïdale des particules mais n'a pas permis d'éliminer les ions nitrite de la suspension et la suspension d'ADA-AsR a perdu sa stabilité colloïdale lors des cycles de lavage, ne permettant pas de retenir cette technique pour éliminer ces ions. Pour éviter la présence des ions nous choisirons donc la méthode de dégazage en amont et durant l'étape de sonication.

## H. Bilan

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté les caractérisations des différentes particules as-received et les effets des traitements d'oxydation et d'hydrogénation sur celles-ci. Nous souhaitons également explorer ce que nous avons réellement dans les suspensions de NDs tant au niveau de l'arrangement colloïdal des particules que de la composition de la phase aqueuse entourant les nanodiamants. Différents aspects sont à retenir pour les expériences et caractérisations ultérieures.

Bien que la littérature propose des études riches des effets des traitements d'oxydation et d'hydrogénation des nanodiamants, nous avons réalisé une caractérisation fine avec des techniques d'analyse complémentaires des différentes sources de nanodiamants as-received et traités par voie thermique sous air et sous  $\text{H}_2$ . Pour l'hydrogénation, nous avons mis en évidence que **la température**

**est le facteur premier dans la réduction des fonctions oxydées de surface** et que **l'impact de la pression et de la durée de traitement (à 750°C) n'était pas significatif.**

En parallèle de cette caractérisation des chimies de surface, nous avons mis en évidence différentes organisations colloïdales en suspension selon la nature des nanodiamants avec **des petites chaînes et agglomérats sphériques pour les DNDs oxydés et hydrogénés** tandis que les suspensions de **MND-H présentent de longues chaînes linéaires et interconnectées** et les suspensions de **MND-Ox présentent des agglomérats plutôt isolés et sphériques**. Ces observations en cryo-microscopie ont permis de mettre en avant les limites de l'analyse DLS qui présente, sauf cas d'agglomération important tendant vers la sédimentation, les mêmes distributions en diamètre hydrodynamique moyen indépendamment de la nature des nanodiamants et de leur chimie de surface.

Finalement, nous avons mis en évidence **la présence d'ions nitrite dans les suspensions de nanodiamants**, dont la formation était connue des sonochimistes mais absente des communications concernant les suspensions de NDs, malgré l'impact important que peuvent avoir ces espèces selon les applications visées. Nous avons montré que l'introduction de nanodiamants de détonation à chimie de surface oxydée induisait la surproduction de radicaux hydroxyle et d'ions nitrite. **Les DND-Ox pourraient agir comme des points de nucléation pour les bulles de cavitation**, comme cela a pu être montré pour d'autres types de nanoparticules. **Pour les DNDs à chimie de surface hydrogénée, aucune surproduction d'ions nitrite n'a été détectée.** Deux hypothèses ont été proposées. La surface des DND-H étant chargée positivement, les anions pourraient y être plus fortement adsorbés, rendant difficile le dosage des espèces surproduites. Une seconde hypothèse serait celle de la réaction de ces ions avec la surface des DND-H, formant des groupements nitro ou nitroso, qui pourraient potentiellement avoir un rôle dans la présence de la bande située à 1575-1590  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres infrarouge des particules hydrogénées. Finalement, parmi les deux méthodes explorées pour éviter la présence des  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$  dans les suspensions, nous retenons celle du **dégazage sous oxygène pur en amont et *in situ* durant la sonication**. L'absence de  $\text{N}_2$  empêche la formation radicalaire de ces espèces et ce dégazage n'a pas d'influence sur la chimie de surface des particules soniquées.







### III. Synthèse de nanodiamants de détonation à différents états d'hybridation de surface

---

#### A. Introduction

Un des questionnements à l'origine de ce travail de thèse était le rôle de l'hybridation des atomes de carbone de surface sur les effets observés sous rayonnement ionisant. Nous savons que les différents traitements de surface évoqués précédemment, notamment l'hydrogénation, laissent un résiduel de carbone hybridé  $sp^2$  à la surface des nanodiamants. Nous pouvons donc nous demander si le carbone  $sp^2$  a une contribution dans la surproduction de radicaux hydroxyle et d'électrons hydratés observée pour les nanodiamants de détonation hydrogénés. De plus, au-delà de cette étude, les surfaces légèrement graphitisées de NDs peuvent être intéressantes pour de nombreuses applications (greffage, catalyse) mais restent peu documentées, rendant leur étude d'autant plus pertinente. Nous allons donc dans ce chapitre nous intéresser à la modification de l'état d'hybridation des atomes de carbone de surface de nanodiamants induite par un traitement thermique. Nous nous limiterons ici au cas des nanodiamants de détonation en utilisant les particules de la source ADAMAS.

En préambule de cette étude, il convient de rappeler en quoi l'état d'hybridation du carbone est intéressant selon les propriétés physico-chimiques recherchées. Celui-ci est relié au nombre de liaisons dans lesquelles ces atomes sont engagés et à la nature électronique de ces liaisons. Une hybridation  $sp^3$  est définie lorsque chaque atome est en configuration tétraédrique, relié à 4 atomes voisins. Les atomes de carbone dans la maille diamant sont hybridés  $sp^3$ . Pour une hybridation  $sp^2$  en revanche, chaque atome de carbone est lié à trois autres atomes avec une géométrie planaire. C'est le cas pour des matériaux comme le graphène ou encore, avec des repliements, le cas des nanotubes de carbone (NTC) ou des fullerènes. Une représentation schématique de ces hybridations avec des exemples de matériaux carbonés correspondants est représentée en [Figure III-1](#).

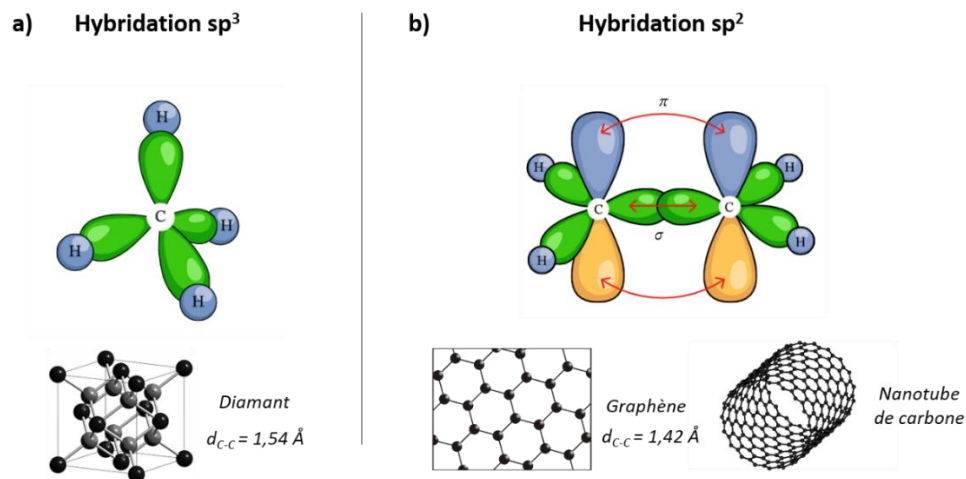


Figure III-1 : Représentation des hybridations  $sp^3$  et  $sp^2$  du carbone : a) Hybridation  $sp^3$  avec l'exemple du méthane, géométrie tétraédrique retrouvée dans la maille diamant ; b) Hybridation  $sp^2$  avec l'exemple de l'éthylène, géométrie plane que l'on peut retrouver dans le graphène. (Nagwa) (Field, 2012)

Bien que ces représentations d'hybridation orbitales soient des modèles, elles permettent de visualiser plus aisément les notions géométriques et électroniques que nous pouvons retrouver dans les matériaux carbonés cités. Par sa configuration électronique, le carbone possède 4 électrons de valence. Un matériau hybridé  $sp^2$  possède des électrons  $\pi$  qui peuvent être délocalisés, conférant au matériau de nouvelles propriétés, notamment de conductivité électronique. Ces atomes de C- $sp^2$ , s'il y en a, sont généralement localisés en surface de nanodiamants *via* des domaines graphitiques de types fulléréniques (Mochalin et al., 2012). Cette affirmation a été prédite par des calculs *ab initio* (Raty et al., 2003) mais également confirmée par des observations en microscopie électronique en transmission (Chang et al., 2018). Le diamant massif et non dopé, lui, a un caractère isolant (semi-conducteur à large bande interdite) avec les quatre liaisons  $\sigma$  de sa maille tétraédrique. Dans le cœur du nanodiamant, les quatre atomes voisins sont majoritairement d'autres atomes de carbone, à l'exception de certaines impuretés chimiques substituées à un atome de carbone, comme cela peut être le cas pour l'azote (provenant des processus de synthèse) ou bien du bore et du phosphore lors d'un dopage par exemple (Shakhov et al., 2017).

A partir de ces différences de propriétés entre C- $sp^3$  et C- $sp^2$ , de nombreux travaux ont été menés pour étudier la formation de structures dites oignons de carbone (en anglais « *onion-like carbon* » : OLC), structures en couches concentriques carbonées hybridées  $sp^2$ , à partir de nanodiamants de détonation. La littérature concernant la génération de ces structures OLC à partir de NDs est assez riche. La méthode la plus explorée est la transition de phase par voie thermique, c'est à dire par recuit à haute température (> 1100°C) de nanodiamants. Cette voie a été étudiée sous plusieurs atmosphères de recuit : vide (Mykhaylyk et al., 2005), argon (Zeiger et al., 2015), azote (Xie et al., 2010), hélium (Palkar et al., 2007) ou encore hydrogène (Aleksenskii et al., 2000). D'autres

équipes ont montré qu'il était également possible de passer des nanodiamants aux structures OLC, de manière réversible, par irradiation laser (Xiao et al., 2014). Ces structures, par leur forte conductivité électrique conférée par le carbone  $sp^2$ , sont au centre de nombreuses études pour leur utilisation comme supercondensateurs (Pech et al., 2010). Zeiger et al. ont publié en 2016 une revue sur la formation des OLC pour des applications dans le stockage d'énergie (Zeiger et al., 2016). Celle-ci permet de faire une synthèse des principales différences de propriétés physico-chimiques que l'on peut retrouver entre les DNDs et les OLC dont quelques-unes sont présentées en Figure III-2.

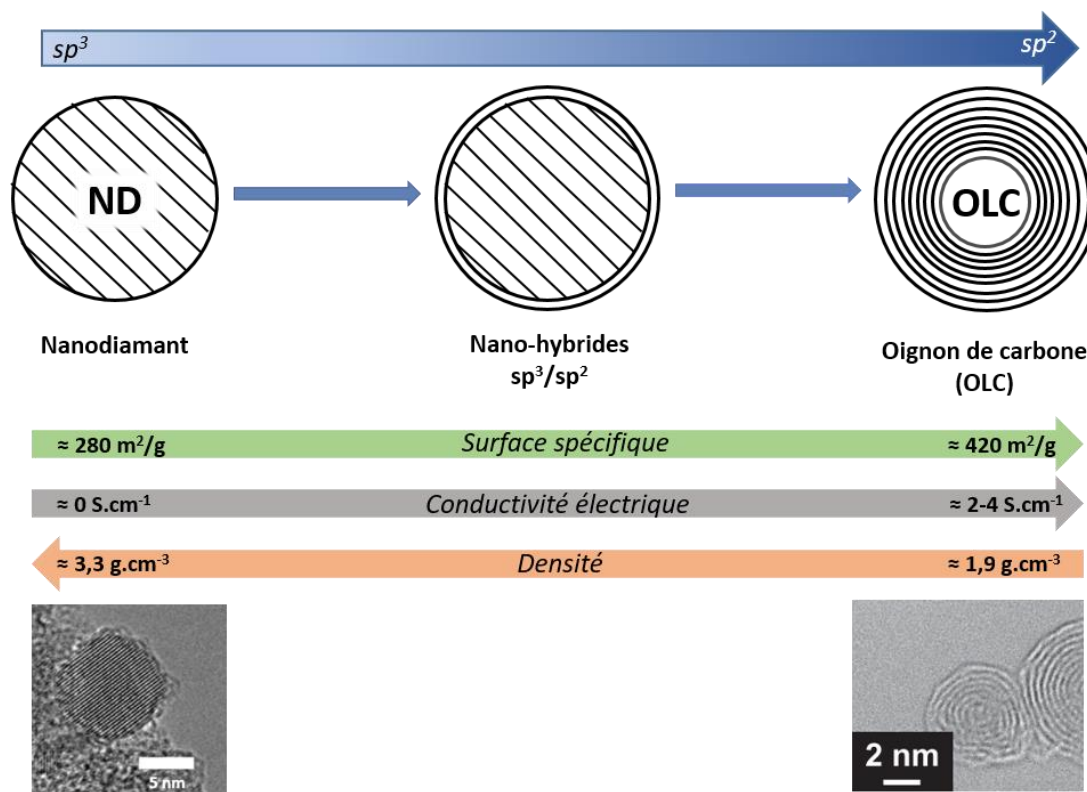


Figure III-2 : Evolution du processus de graphitisation du nanodiamant à la structure OLC et évolution de différentes propriétés avec le niveau d'hybridation. Schéma adapté et données extraites de (Zeiger et al., 2015) (Zeiger et al., 2016).

Ces structures résultent d'une transition progressive de carbone  $sp^3$  en carbone  $sp^2$  de la surface des nanodiamants vers le cœur, à des températures qui dépendent de l'atmosphère de recuit. Bien que cette formation d'OLC a été largement documentée, les étapes intermédiaires et notamment les toutes premières étapes de formation de carbone  $sp^2$  à la surface des nanodiamants de détonation restent assez peu étudiées. Parmi les études existantes, Krueger et al. se sont intéressés à la génération de nano-hybrides avec une à quelques monocouches de C- $sp^2$  à la surface de nanodiamants de détonation afin d'homogénéiser la surface des DNDs pour réaliser par la suite des fonctionnalisations (arylation) *via* les domaines aromatiques générés (Liang et al., 2011). Ces travaux reportent l'utilisation d'un recuit sous vide dans la gamme de température 750-925°C sous vide primaire (Krueger & Lang, 2012). Nous pouvons également citer les travaux de thèse de Tristan Petit, qui a montré que pour des

recuits sous vide secondaire à une température inférieure à 900°C, des domaines graphitiques étaient générés sans altération du cœur diamant des NDs (*Petit et al., 2011*) (*Arnault et al., 2014*). A ces mêmes températures de traitement, des effets catalytiques des nano-hybrides ont également été montrés (*Zhang et al., 2010*) illustrant là-aussi l'intérêt d'étudier les toutes premières étapes de graphitisation des DNDs.

Comme énoncé précédemment, toutes ces études de graphitisation ont été menées sous différentes atmosphères et différents montages expérimentaux, renforçant la difficulté de comparaison de ces travaux et ne permettant pas de conclure catégoriquement sur l'influence d'une atmosphère par rapport à une autre dans le changement d'hybridation de surface. Afin d'essayer de répondre à ces questionnements, nous avons décidé d'explorer cette génération de reconstructions graphitiques par voie thermique sur le même four tubulaire que celui utilisé pour les oxydations et hydrogénations (*VII.A.2*). Les recuits ont été effectués sur la poudre ADA-AsR, dans un four tubulaire durant 4 h, dans un cas sous vide primaire à  $10^{-1}$  mbar et de l'autre sous argon à pression atmosphérique. Ces deux atmosphères ont été choisies car ce sont celles les plus communément rencontrées dans les traitements de graphitisation de NDs dans la littérature. Les températures de recuit vont de 800 à 950°C et ce choix de gamme de température sera discuté ci-après.

## B. Analyse thermogravimétrique et protocole de caractérisation

Comme nous avons pu le voir dans le *Chapitre II*, la surface des particules ADA-AsR est majoritairement oxydée (*Figure II-5*). Une étape préalable à la génération de carbone  $sp^2$  à la surface des nanodiamants est donc la réduction des fonctions oxydées présentes à la surface des nanodiamants. Afin d'accéder au profil thermique des particules recuites sous atmosphère inerte (et non pas oxydante comme sous air), une analyse thermogravimétrique sous argon a été réalisée sur les poudres d'ADA-AsR et est présentée en *Figure III-3*.

L'analyse met en évidence deux pertes de masses majeures lors du recuit. Grâce à la courbe dérivée, les températures des maxima de ces pertes de masse sont accessibles. La première a son maximum vers 130°C et la deuxième vers 600°C. Afin d'attribuer ces pertes de masses, des comparaisons avec la littérature sont nécessaires. Koscheev et al. se sont appliqués à analyser les nanodiamants par spectrométrie de masse de thermodésorption (TDMS pour *Thermal Desorption Mass Spectrometry*) qui permet de détecter les différentes espèces désorbées par les nanodiamants lors de leur recuit sous vide *via* la détection d' $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  et  $H_2$  (*Koscheev et al., 2008*) (*Petrova et al., 2012*) (*Arnault et al., 2014*). Il s'agit d'une méthode permettant d'avoir une notion qualitative mais également quantitative des groupements initialement présents en surface (*Koscheev, 2012*).

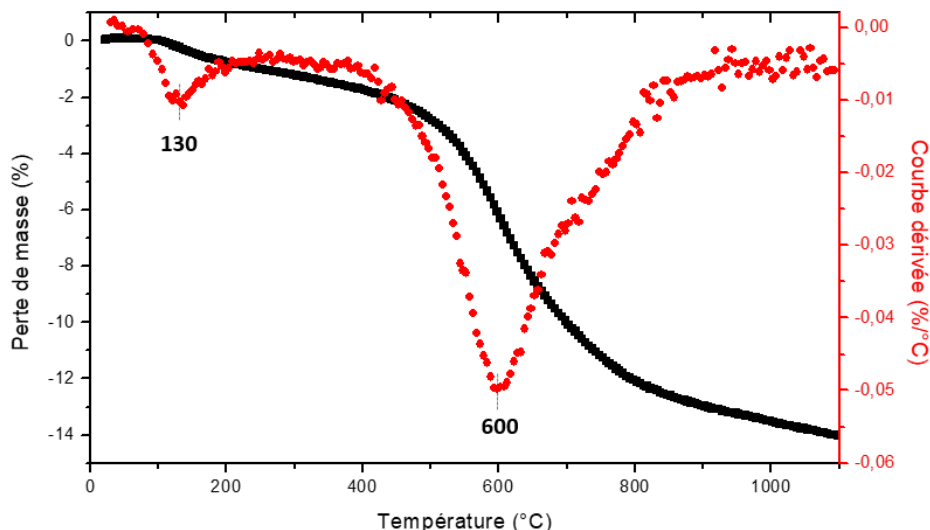


Figure III-3 : Analyse thermogravimétrique des poudres d'ADA-AsR sous flux d'argon à pression atmosphérique.  
En noir : perte de masse ; en rouge : dérivée de la perte de masse par la température.

D'après ces analyses, la désorption des molécules d'eau présentes à la surface des nanodiamants intervient à partir de 100°C et un maximum de désorption a été mis en évidence à 130°C pour des DNDs de la source PlasmaChem. Ensuite, par la détection de CO et CO<sub>2</sub>, ont été montrées les décompositions des fonctions acide carboxylique (entre 200 et 400°C), anhydride d'acide (entre 400 et 600°C), lactone (entre 400 et 700°C), hydroxyle (entre 600 et 700°C), ester (vers 700°C) et carbonyle (entre 700 et 900°C) (*Koshcheev, 2009*). Au regard de ces résultats, nous pouvons attribuer dans notre analyse thermogravimétrique la première perte de masse à la perte de molécules d'eau adsorbées à la surface des DNDs et la deuxième à la perte des fonctions oxydées, indifférenciées, de surface. D'après la courbe dérivée, à partir de 800°C, la majorité des fonctions oxydées ont été désorbées, laissant lors du recuit une chimie de surface devant comporter des liaisons pendantes, ce qui est propice à une dimérisation des liaisons et donc formation de carbone sp<sup>2</sup>. C'est la raison pour laquelle cette étude sur les premiers stades de graphitisation s'est effectuée à partir de 800°C.

Les traitements thermiques ont donc été réalisés sous vide primaire et sous argon entre 800 et 950°C (*VII.A.2*) pour rester dans la gamme de température identifiée précédemment comme correspondant à la formation de premières couches de C-sp<sup>2</sup>. Pour cela, les particules ADA-AsR ont été recuites sous ces deux atmosphères avec une rampe de montée en température d'environ 70°C/min jusqu'à la température étudiée. Un palier de 30 minutes a été effectué à 300°C pour les recuits sous argon afin de favoriser la désorption d'impuretés chimiques. Une fois les différents traitements thermiques effectués, les poudres ont été soniquées dans l'eau ultra-pure dans deux buts : essayer d'éliminer les plus gros agglomérats afin d'homogénéiser les particules et apprécier la dispersion colloïdale de ces objets avec un protocole de mise en suspension identique à celui des particules oxydées et hydrogénées. Les échantillons décrits ci-après ayant une stabilité colloïdale plutôt faible

dans le temps selon les conditions de traitement, il est utile de préciser dès à présent que directement après l'étape de sonication, le surnageant a été séparé des poudres non dispersées et aucune autre étape de traitement n'a été effectuée. De fait, les analyses décrites par la suite ont été effectuées sur les mélanges agités des solutions de nanodiamants.

La caractérisation de ces particules recuites s'est faite en deux temps. Premièrement, les effets des recuits sur la chimie de surface et la composition des DNDs ont été étudiés par FTIR et XPS. Ensuite, l'influence des recuits sur l'état d'hybridation du carbone et la cristallinité des particules a été sondée par déconvolution des niveaux de cœur  $C_{1s}$  en XPS, spectroscopie Raman et observations en microscopie électronique en transmission haute résolution.

## C. Influence des recuits sur la chimie de surface des particules

### 1. Chimie de surface

Des analyses en spectroscopie infrarouge ont été menées afin d'accéder à la chimie de surface des particules recuites. Ici également, ces analyses ont été faites sous air et à température ambiante. Sur la [Figure III-4](#) sont présentés les spectres infrarouge des DNDs recuits sous les deux atmosphères. Le spectre des ADA-AsR a été reporté ici pour faciliter l'appréciation de l'évolution de la chimie de surface. Pour rappel, parmi les principales signatures de ce spectre, une contribution importante des bandes d'élongation O-H dans la zone  $2700-3700\text{ cm}^{-1}$  est présente, correspondant aux molécules d'eau adsorbées sur les particules ainsi que les fonctions hydroxyle des groupements carboxyliques de surface. L'autre composante marquée est une bande d'élongation C=O prédominante à  $1780\text{ cm}^{-1}$  correspondant également aux groupements carboxyliques de surface.

Pour les DNDs recuits sous vide nous pouvons constater que cette bande d'élongation C=O est décalée vers les plus bas nombres d'onde, de  $1780$  à  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Ce décalage traduit une réduction chimique des fonctions oxydées, avec une modification des groupements carboxyliques en cétones et aldéhydes ([Petit & Puskar, 2018](#)). De plus, l'intensité relative de cette nouvelle bande à  $1720\text{ cm}^{-1}$  diminue avec la température de recuit. La bande à  $1120\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond aux vibrations d'élongation des simples liaisons carbone-oxygène de groupements hydroxyle, éther ou encore lactone, diminue également avec la température de recuit.

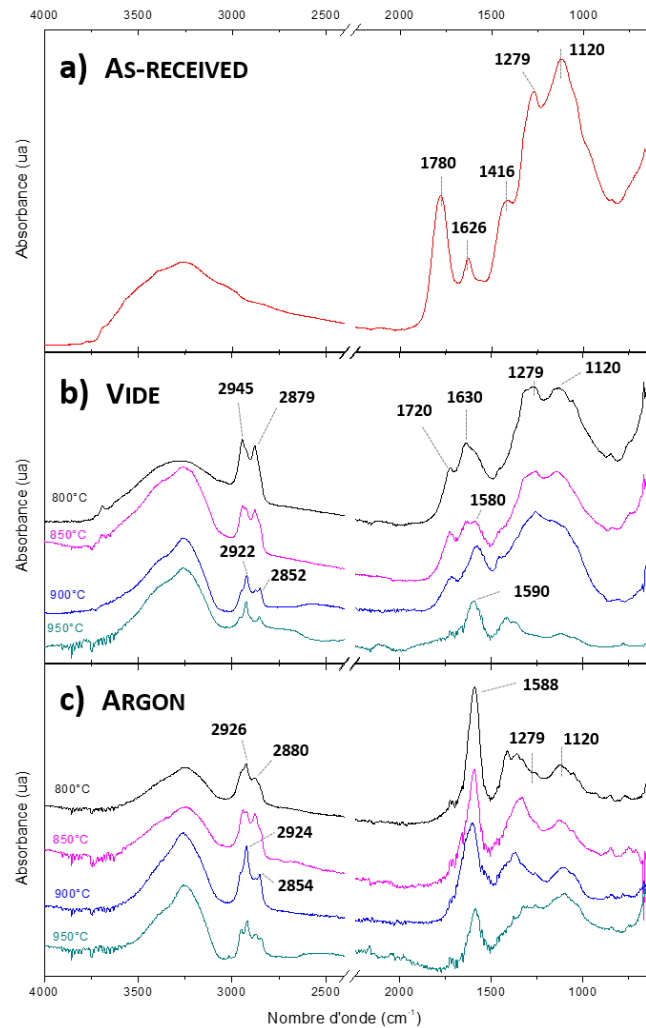


Figure III-4 : Spectres infrarouge des particules : a) ADA-AsR, b) recuites sous vide et c) recuites sous argon. Une correction de ligne de base a été effectuée pour les échantillons traités à 900 et 950°C sous vide. Une coupure des spectres a été effectuée entre 2240 et 2400  $\text{cm}^{-1}$  pour éviter la contribution des bandes du  $\text{CO}_2$  atmosphérique.

De manière plus surprenante, des bandes d'élongation C-H sont visibles dès 800°C, alors qu'il n'y a pas eu introduction de précurseur d'hydrogène dans ces traitements. Pour les particules recuites sous vide à 800 et 850°C, ces bandes sont situées à 2945 et 2879  $\text{cm}^{-1}$  et sont identiques aux bandes d'élongation C-H que l'on retrouve sur les spectres de DNDs ayant subi une hydrogénation volontaire de la surface, attribuées à des groupements  $\text{CH}_3$  comme nous avons pu le montrer au chapitre précédent (Figure II-20). Pour les particules recuites à 900 et 950°C, on observe un décalage des maxima de ces bandes C-H à 2922 et 2852  $\text{cm}^{-1}$ . Celles-ci sont ici attribuées aux vibrations antisymétrique et symétrique de groupements  $\text{CH}_2$  (Jiang et al., 1996) (Shenderova et al., 2011). Finalement, nous remarquons également la présence de la bande vers 1580  $\text{cm}^{-1}$  dont les attributions dans la littérature ont été présentées précédemment et pour lesquelles il n'y a pas de consensus. Pour les recuits sous vide, celle-ci est présente à 800°C dans l'épaule de la bande de déformation O-H à 1630  $\text{cm}^{-1}$ . Avec l'augmentation de la température de recuit, l'intensité de la bande à 1580  $\text{cm}^{-1}$  devient supérieure à celle à 1630  $\text{cm}^{-1}$  et sa position varie dans la gamme 1580–1590  $\text{cm}^{-1}$ .



Pour les particules recuites sous argon, la bande C=O est également décalée à  $1720\text{ cm}^{-1}$  mais est juste discernable, moins intense donc que pour les particules traitées sous vide. De manière similaire, les bandes à  $1120$  et  $1279\text{ cm}^{-1}$  sont relativement moins intenses que pour les mêmes températures sous vide. Pour les signatures C-H, des bandes similaires aux spectres des particules recuites sous vide sont retrouvées. Pour ces recuits, aucune tendance claire n'est notée avec la température en ce qui concerne les maxima de bandes entre les groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ . Outre le jeu d'intensités maximales variables, les quatre contributions sont présentes dans chaque cas, laissant supposer la présence de différents types de terminaisons hydrogénées pour chaque échantillon. Finalement, pour la bande à  $1580\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ , elle est prédominante ici, beaucoup plus prononcée que sous vide. De plus, son intensité diminue avec la température de recuit.

Afin de vérifier si cette bande est due à des O-H de molécules d'eau adsorbées sur une surface hydrophobe tel que proposé dans la littérature (*Petit et al., 2017*), nous avons tenté une approche par effet isotopique. La poudre recuite à  $800^\circ\text{C}$  sous vide a été divisée en deux et dispersée soit dans  $\text{H}_2\text{O}$  soit dans  $\text{D}_2\text{O}$ . Les vibrations de déformation O-D subissant un décalage isotopique de  $430\text{ cm}^{-1}$  en nombre d'onde par rapport aux vibrations O-H, la contribution à  $1580\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$  devrait être absente s'il s'agit d'une contribution de molécules d'eau. La comparaison des spectres est présentée en *Figure III-5*.

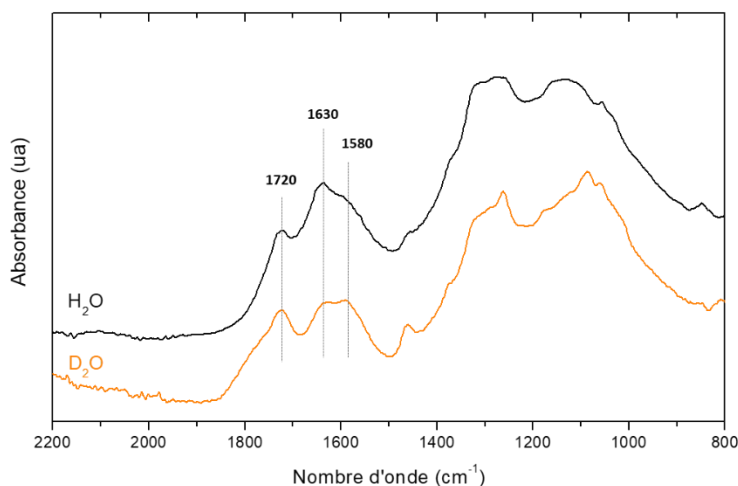


Figure III-5 : Détail des spectres infrarouge de particules recuites à  $800^\circ\text{C}$  sous vide et dispersées dans  $\text{H}_2\text{O}$  et dans  $\text{D}_2\text{O}$  dans la zone  $2200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ .

Nous pouvons constater que les différentes signatures présentes dans le spectre des particules dispersées dans l'eau se retrouvent dans le spectre des particules dispersées dans  $\text{D}_2\text{O}$ , avec des intensités qui varient modérément. L'intensité relative de la bande à  $1630\text{ cm}^{-1}$  est diminuée dans le  $\text{D}_2\text{O}$  mais reste présente, ne laissant pas suggérer une contribution seule de liaisons O-H de molécules d'eau mais potentiellement aussi de terminaisons hydroxyle. Concernant la bande à  $1580\text{ cm}^{-1}$ , nous

constatons qu'elle est toujours présente dans le spectre de la poudre dispersée dans le D<sub>2</sub>O ce qui ne semble pas aller dans le sens de liaisons O-H de molécules d'eau du solvant adsorbées. Il est néanmoins imprudent de formuler une conclusion définitive car l'analyse infrarouge étant réalisée sous air, nous ne pouvons pas exclure le fait que des molécules d'eau atmosphérique, ne provenant donc pas du solvant, ne contribuent pas également à la présence de cette bande. Il faudrait idéalement réaliser cette expérience dans un dispositif de spectroscopie infrarouge à atmosphère et hygrométrie contrôlées.

L'analyse infrarouge nous permet d'attester d'une réduction des fonctions oxydées initiales par les recuits sous les deux atmosphères avec un résiduel de fonctions carbonyle toujours présent pour les échantillons traités sous vide. Avec les recuits, des vibrations de C-H aliphatiques sont détectées laissant suggérer une génération de terminaisons hydrogénées avec les traitements sous vide et sous argon.

## 2. Composition chimique

Des analyses XPS ont été effectuées sur chaque échantillon afin d'accéder aux pourcentages atomiques des différents éléments. Les résultats pour le carbone, l'oxygène et l'azote sont présentés dans le [Tableau III-1](#). Les pourcentages des ADA-AsR ont été reportés ici pour faciliter l'appréciation de l'évolution.

	Température de recuit (°C)	Carbone (% at)	Oxygène (% at)	Azote (% at)
<b>ADA-AsR</b>	-	88.8	9.3	1.9
<b>Vide</b>	800	92.6	5.7	1.7
	850	93.4	5.3	1.3
	900	92.7	6.1	1.2
	950	93.5	5.2	1.3
<b>Argon</b>	800	93.4	5.1	1.5
	850	94.9	3.6	1.5
	900	93.6	5.0	1.4
	950	94.7	3.9	1.4

Tableau III-1 : Pourcentages atomiques de carbone, oxygène et azote des particules ADA-AsR et recuites extraits des quantifications sur les niveaux de cœur C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub> et N<sub>1s</sub> des spectres XPS. L'erreur sur les quantifications est estimée à ± 2,5 %.

Pour les particules recuites sous vide, les mesures d'aire sous les pics des O<sub>1s</sub> montrent la diminution du pourcentage atomique d'oxygène de 9,3 à 5,7 % à 800°C ce qui témoigne d'une perte de

groupements oxydés, indifférenciés ici, avec le recuit. Ce pourcentage oscille ensuite entre 5,2 et 6,1 % avec les plus hautes températures de traitement. Ces pourcentages atomiques d'oxygène sont probablement dus à de la ré-oxydation spontanée des particules après recuit par contact avec l'air et par la mise en solution aqueuse. En effet, d'après (Petit, 2013), après un recuit sous vide secondaire à 750°C pendant 3h, un pourcentage atomique d'oxygène de 0,5 % était quantifié par XPS *in situ* et, après une remise à l'air de l'échantillon, le pourcentage atomique avait augmenté jusqu'à 6,5 %. Le pourcentage atomique d'azote dans les échantillons, lui, diminue dès le recuit à 850°C puis reste stable. Pour les échantillons recuits sous argon, le pourcentage atomique d'oxygène est en moyenne inférieur à ceux des recuits sous vide, oscillant entre 3,6 et 5,1 % selon les températures. Le pourcentage d'azote diminue là-aussi entre les ADA-AsR et les particules recuites et reste ensuite stable pour les 4 températures. Les quantifications atomiques confirment donc une réduction du taux d'oxygène dans les particules recuites avec en moyenne moins d'oxygène résiduel avec les recuits sous argon. Le taux d'azote total, à l'intérieur et en surface des particules, diminue après un recuit à 800-850°C et reste ensuite stable.

## D. Influence des recuits sur l'hybridation du carbone

### 1. Déconvolutions des niveaux de cœur C<sub>1s</sub>

Les déconvolutions du C<sub>1s</sub> permettent de remonter aux types de liaisons dans lesquelles les atomes de carbone sont engagés. Il s'agit donc d'une analyse pertinente ici afin de distinguer le carbone hybridé sp<sup>3</sup> du carbone hybridé sp<sup>2</sup> et surtout d'effectuer un suivi du taux de C-sp<sup>2</sup> comme nous pouvons le voir sur les déconvolutions réalisées sur les spectres des particules recuites à 800°C et 900°C sous vide en Figure III-6.

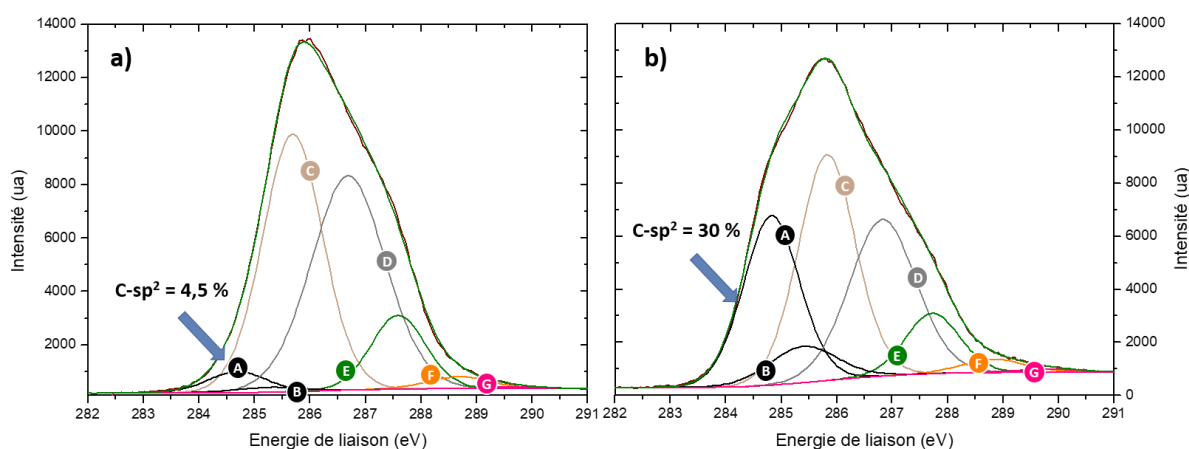


Figure III-6 : Evolution des niveaux de cœur C<sub>1s</sub> des échantillons recuits sous vide : a) à 800°C et b) à 900°C. Contributions : C-sp<sup>2</sup> (A), Asymétrie C-sp<sup>2</sup> (B), C-sp<sup>3</sup> (C), Défauts/C-N/CH<sub>x</sub> (D), C-O-R (E), C=O (F), COOH (G).

Le traitement de chacun des spectres permet de suivre l'évolution des hybridations du carbone en [Figure III-7](#) et les valeurs numériques pour chacune des composantes sont reportées dans le [Tableau III-2](#).

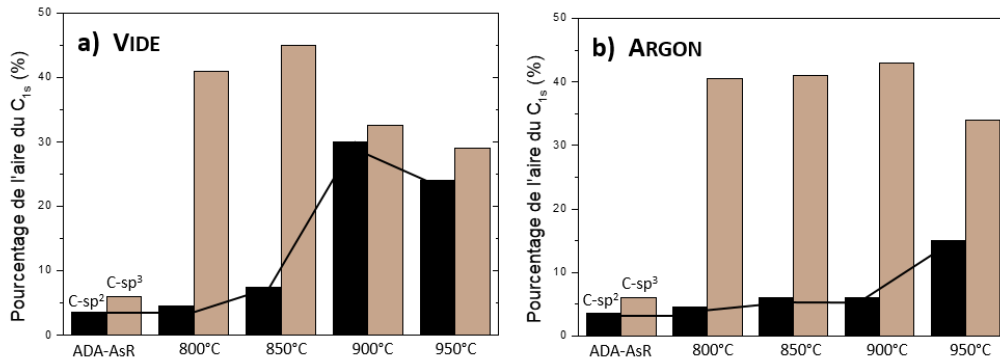


Figure III-7 : Evolution des composantes C-sp<sup>2</sup> et C-sp<sup>3</sup> du C<sub>1s</sub> pour les particules ADA-AsR et recuites : a) sous vide et b) sous argon. Le trait noir suit l'évolution du taux de C-sp<sup>2</sup>.

La déconvolution du niveau C<sub>1s</sub> des particules ADA-AsR montre 3,5 % de carbone hybridé sp<sup>2</sup>. Pour les particules traitées sous vide, le recuit à 800°C engendre une faible augmentation de ce pourcentage, jusqu'à 4,5 % qui augmente ensuite à 7,5 % à 850°C. Une forte transition intervient entre 850 et 900°C avec l'augmentation à 30 % de l'aire du C<sub>1s</sub>. Étonnamment, cette quantité diminue légèrement entre 900 et 950°C. Ce résultat suggère soit un problème expérimental, soit une stagnation du taux de C-sp<sup>2</sup> entre 900 et 950°C, à l'incertitude expérimentale du recuit près. Pour aller plus loin, un recuit supplémentaire a été effectué à 1100°C dont l'analyse a révélé un taux de 29% de C-sp<sup>2</sup>, confirmant ainsi la stagnation entre 900 et 1100°C. Cet échantillon recuit à 1100°C sera discuté à nouveau par la suite ([E.1](#)). Pour les échantillons recuits sous argon, le pourcentage de C-sp<sup>2</sup> augmente également avec la température de recuit mais plus faiblement que sous vide. Un pourcentage de 15 % de C-sp<sup>2</sup> est atteint pour le recuit à 950°C. L'évolution des autres composantes du C<sub>1s</sub> sont présentées ci-après.

	T recuit (°C)	C-sp <sup>2</sup> (%)	C-sp <sup>3</sup> (%)	Défauts/CHx/C-N (%)	C-O-R (%)	C=O (%)	COOH (%)
<b>ADA-AsR</b>	-	3,5	6	53	31	5,5	1
<b>Vide</b>	800	4,5	41	41,5	10,5	2	0,5
	850	7,5	45	35	10	2	0,5
	900	30	32,5	26,5	8,5	2	0,5
	950	24	29	30	14,5	2	0,5
<b>Argon</b>	800	4,5	40,5	46	7,5	1	0,5
	850	6	41	47,5	4	1	0,5
	900	6	43	40	9,5	1	0,5
	950	15	34	41	8,5	1	0,5

Tableau III-2 : Pourcentages des composantes du C<sub>1s</sub> pour les particules ADA-AsR et recuites sous vide et argon. L'erreur sur les déconvolutions est estimée à ± 5 %.

Pour les particules recuites sous vide, le pourcentage correspondant au C-sp<sup>3</sup> augmente drastiquement, de 6 à 41 % pour le recuit à 800°C et ensuite à 45 % pour celui à 850°C. Une baisse est ensuite quantifiée avec les recuits à 900 puis 950°C (32,5 et 29 % respectivement). En parallèle, le pourcentage associé aux contributions de défauts cristallins, liaisons CH<sub>x</sub> et C-N diminue jusqu'au recuit à 900°C. Seul l'échantillon à 950°C a un taux légèrement supérieur à celui à 900°C. Le pourcentage des liaisons carbone-oxygène (C-O-R, C=O et COOH confondues) passe de 37,5 % pour les particules initiales à 13 %, 12,5 %, 11 % et 17 % pour les DNDs recuites à 800, 850, 900 et 950°C respectivement. Ici encore, la tendance différente de l'échantillon à 950°C peut laisser supposer une insertion involontaire d'oxygène durant le traitement thermique pour cet échantillon.

Lorsque les particules sont recuites sous argon, les mêmes tendances générales se retrouvent. Les pourcentages moyens de C-sp<sup>3</sup> sont du même ordre de grandeur que sous vide, avec 40,5 à 43 % de la déconvolution attribuée à cette composante entre 800 et 900°C et avec une chute à 34 % à 950°C. La composante Défauts/CH<sub>x</sub>/C-N diminue en moyenne également, avec un passage de 46 à 41 % entre 800 et 950°C. En ce qui concerne les groupements oxydés, les composantes C-O-R et C=O sont moins importantes que sous vide, confortant le plus faible pourcentage atomique d'oxygène. Toutes contributions de liaisons carbone-oxygène confondues, 9%, 5,5 %, 11 % et 10 % sont estimés pour les DNDs recuites à 800, 850, 900 et 950°C respectivement. Nous notons que pour cette atmosphère de traitement, la diminution de la contribution des liaisons carbone-oxygène ne semble pas corrélée avec la température de recuit. L'inversion de la tendance entre la contribution des Défauts/CH<sub>x</sub>/C-N et celle du C-sp<sup>3</sup> entre les particules initiales et recuites laisse supposer un effet de « guérison » des défauts cristallins avec la température dont nous discuterons par la suite.

## 2. Hybridation du carbone

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse conventionnelle pour les matériaux carbonés qui permet l'identification des types de liaisons carbonées et qui peut également permettre de remonter à des cohérences de domaines cristallographiques (*Ferrari & Robertson, 2004*). De nombreuses études ont été menées sur l'interprétation des spectres Raman de nanoparticules de diamant, très régulièrement couplées avec d'autres techniques analytiques permettant de remonter à des informations sur l'hybridation du carbone ainsi que sur la chimie de surface des particules étudiées (*Mochalin et al., 2009*) (*Mermoux, 2017*). Les différentes bandes d'intérêt des spectres des ADA-AsR et celles recuites à 950°C sous vide sont présentées en *Figure III-8*.

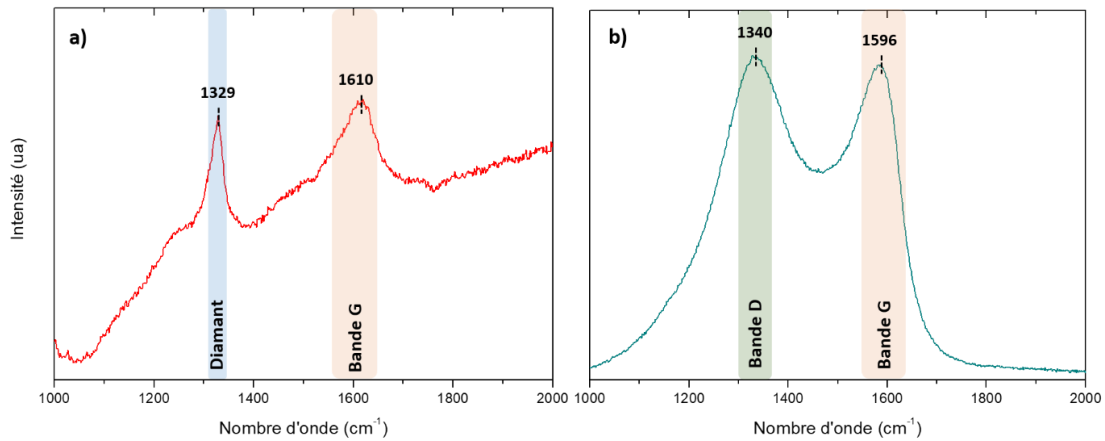


Figure III-8 : Spectres Raman des particules a) ADA-AsR et b) recuites sous vide à 950°C. Aucune correction de ligne de base n'a été réalisée.

Sur la *Figure III-8-a*), le spectre Raman des particules ADA-AsR est présenté. Celui-ci montre deux bandes majoritaires dans la zone 1000-2000  $\text{cm}^{-1}$ . Tout d'abord, la bande correspondant au premier ordre du diamant est visible à 1329  $\text{cm}^{-1}$ . Un décalage est observé par rapport au diamant massif où ce pic se situe à 1332  $\text{cm}^{-1}$ . Ce décalage, ainsi que l'élargissement de la bande, sont dus à un confinement de phonons dans la maille cristalline résultant de la taille nanométrique des particules sondées (*Aleksenskii et al., 1997*) (*Osswald et al., 2009*). La dénomination « premier ordre » fait référence au phénomène d'harmonique et donc à l'existence d'un second ordre situé vers 2665  $\text{cm}^{-1}$ . La zone correspondant aux seconds ordres ne sera pas étudiée ici. La deuxième bande, plus large, centrée à 1610  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre des ADA-AsR est la bande dite « G » du carbone. Celle-ci résulte de la superposition de plusieurs bandes dont le carbone hybridé  $\text{sp}^2$ , centré à 1590  $\text{cm}^{-1}$ , et les liaisons O-H de molécules d'eau ou terminaisons hydroxyle à 1640  $\text{cm}^{-1}$  (*Mochalin et al., 2009*). Ce spectre Raman possède une forte photoluminescence, provenant des nanodiamants, qui est visible par la déviation de la ligne de base du signal. C'est un phénomène reporté préalablement dans la littérature lors de l'utilisation de lasers dans le visible pour l'étude de DNDs et étroitement lié au caractère défectueux des particules (*Vlasov & Shenderova, 2014*). Sur la *Figure III-8-b*) est présenté le spectre Raman des particules recuites à 950°C sous vide. Sur celui-ci, la bande du premier ordre du diamant n'est plus visible. Une nouvelle bande, plus large, est présente avec un maximum à 1340  $\text{cm}^{-1}$ . Il s'agit de la bande dite « D » du carbone, correspondant aux atomes de carbone désorganisés. La bande G est maintenant centrée à 1596  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes d'intérêt étant identifiées, nous pouvons étudier l'évolution de ces composantes avec les différents recuits.

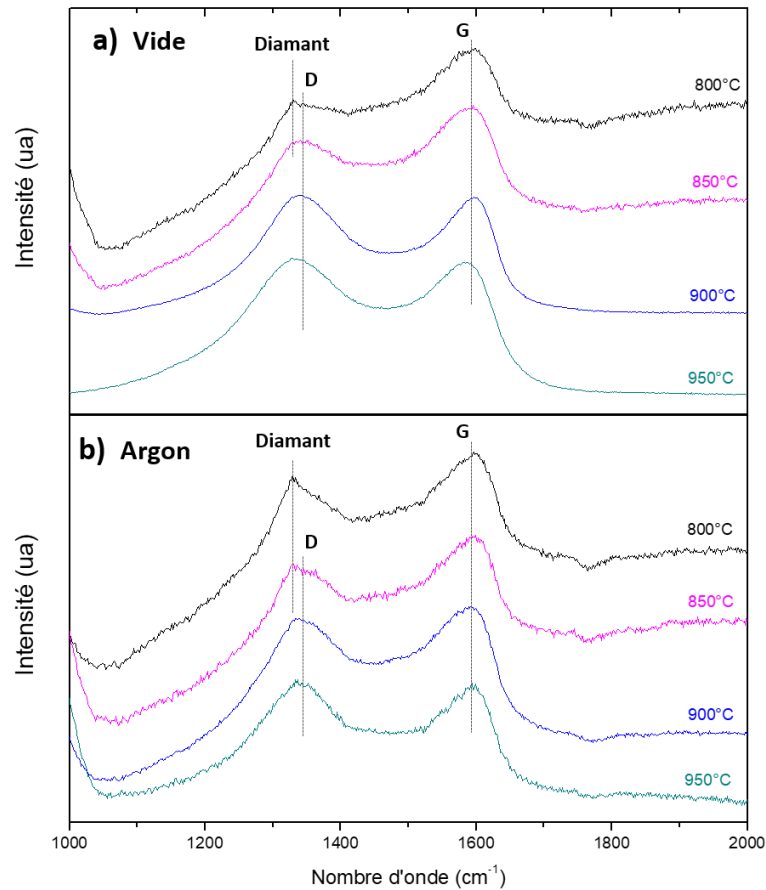


Figure III-9: Spectres Raman des particules recuites en fonction de la température de traitement : a) sous vide et b) sous argon. En pointillés sont indiquées de gauche à droite les positions de la bande du premier ordre du diamant à  $1329\text{ cm}^{-1}$ , la bande D à  $1340\text{ cm}^{-1}$  et la bande G à  $1596\text{ cm}^{-1}$ .

D'après la *Figure III-9*, avec l'augmentation de la température de recuit, la bande D supplante celle du premier ordre du diamant et cela pour les deux atmosphères et dès les premières températures de recuit. Cette dernière reste seulement discernable pour les recuits à  $800^{\circ}\text{C}$  pour les deux atmosphères ainsi qu'à  $850^{\circ}\text{C}$  pour le recuit sous argon. La bande G, elle, est centrée à  $1596\text{ cm}^{-1}$  dès la première température de recuit et le reste jusqu'à  $950^{\circ}\text{C}$ . Aucune évolution de la bande G n'est visible de  $800$  à  $950^{\circ}\text{C}$  et cela pour les deux atmosphères de recuit. La photoluminescence de fond, qui diminue avec la température de recuit, est inégale selon les échantillons et complexifie l'analyse approfondie et la déconvolution des différentes bandes. Une telle déconvolution serait pourtant intéressante car il est théoriquement possible de remonter à des indications sur l'ordre à longue distance des reconstructions  $\text{sp}^2$  via les largeurs à mi-hauteur des bandes G (*Yoshida et al., 2006*). En effet, lorsqu'une quantité suffisante de carbone hybridé  $\text{sp}^2$  cristallin est générée, ce qui est le cas si l'on a plusieurs monocouches de C- $\text{sp}^2$  par exemple, un affinement de la bande G devrait survenir, ce qui n'est pas observé ici. Cette observation Raman des DNDs avec un laser dans le visible montre une exaltation de la contribution à  $1596\text{ cm}^{-1}$  de la bande G, ce qui est attendu car le carbone  $\text{sp}^2$  diffuse intensément dans le visible, d'un facteur 50 par rapport au carbone  $\text{sp}^3$  (*Knight & White, 1989*).



Ainsi, la spectroscopie Raman (avec une excitation à 532 nm) nous permet de détecter la présence de carbone  $sp^2$  sur les particules sondées mais ne permet pas d'être sensible à l'évolution de la quantité de celui-ci avec la température ou l'atmosphère de recuit. Cela pourrait s'expliquer par du  $C-sp^2$  généré qui ne serait pas cohérent à longue distance. Autrement dit, dans la gamme de température étudiée, les reconstructions  $sp^2$  seraient disjointes les unes des autres à la surface. Il serait intéressant comme perspective, compte-tenu de ces résultats, de caractériser ces échantillons en spectroscopie Raman avec une excitation dans l'UV (typiquement 325 nm) qui est plus sensible au carbone « diamant ». Cette longueur d'onde d'analyse n'est pas disponible au laboratoire, contrairement au laser à 532 nm, mais permettrait d'aboutir à une analyse plus fine sur les points évoqués ci-dessus. De plus, l'analyse Raman dans l'UV des nanodiamants permet de s'affranchir des effets indésirables de photoluminescence (Mermoux et al., 2014). D'autres précautions sont néanmoins à prendre avec l'analyse dans l'UV qui peut, selon la puissance du laser, plus facilement induire des modifications de l'échantillon observé.

### 3. Cristallinité et morphologie

La microscopie électronique en transmission à haute résolution est une méthode privilégiée pour l'analyse de la morphologie et la structure atomique de nanomatériaux. Les objectifs de ces observations sont multiples. Sur un nombre assez élevé de particules il est d'abord intéressant de savoir si les recuits ont « consommé » du cœur diamant au profit de reconstructions graphitiques, c'est-à-dire si plusieurs couches concentriques de carbone  $sp^2$  sont présentes sur les bords des particules. Ensuite, il est pertinent de vérifier si une tendance claire est détectée quant aux tailles et morphologies des particules traitées.

Afin de mener à bien ces observations, des précautions ont dû être prises lors de l'analyse en MET-HR. Des graphitisations de nanodiamants sous faisceau électronique comme celui d'un MET peuvent survenir (Iakoubovskii et al., 2008), pouvant induire des erreurs dans l'interprétation des images de microscopie. Il a donc été important ici, comme en cryo-microscopie, d'effectuer les analyses avec un mode faible dose qui permet non seulement de focaliser l'image dans une autre zone que celle étudiée mais également de disperser les électrons pour une dose finale de  $20 e^- \cdot \text{Å}^{-2}$  pour une exposition d'une seconde. La résolution est aussi permise dans ces conditions par l'utilisation de la caméra DDE (VII.C.7). De plus, en microscopie électronique en transmission, pour l'étude de nanoparticules notamment, une défocalisation est couramment effectuée afin de favoriser un contraste permettant de distinguer les bords des objets étudiés. Plusieurs choix de défocalisation peuvent être faits, l'exemple le plus connu étant la défocalisation de Scherzer qui est une valeur de défocalisation dépendant de paramètres propres aux microscopes utilisés. Dans notre cas, nous avons

travaillé avec la défocalisation étendue de Scherzer, qui représente un compromis de contraste optimal pour l'étude en microscopie à transmission haute résolution. Pour le microscope utilisé dans cette étude, avec une tension de 300 kV pour l'observation, la défocalisation étendue de Scherzer était à  $|1,2 \times \Delta f_{\text{Scherzer}}| = 80$  à 90 nm par rapport au plan focal des particules observées. Cependant, une défocalisation telle que celle retenue engendre un contraste sur les premières rangées atomiques qui peut conduire à l'interprétation erronée de la présence de reconstructions concentriques, caractéristiques de carbone  $sp^2$ , à la surface de nanodiamants. Ainsi, il est primordial d'effectuer plusieurs focalisations d'une même particule afin de pouvoir confirmer la présence ou non de ces reconstructions. Nous avons fait le choix de retenir deux images par zone observée : une défocalisée vers le Scherzer étendu afin d'observer en contraste suffisant les contours des particules et l'autre au plan focal de la zone en question pour confirmer la nature du carbone en surface. Les deux types de focalisation sont présentées en [Figure III-10](#).

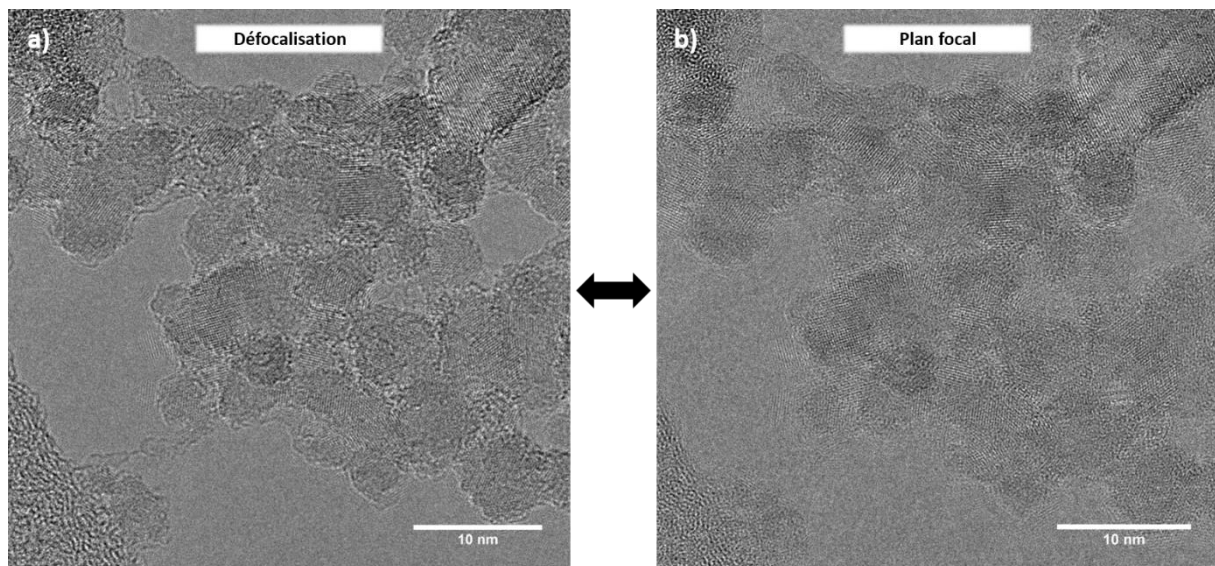


Figure III-10 : Clichés MET-HR d'une même zone avec des particules ADA-AsR à deux focalisations différentes : a) Défocalisation au Scherzer b) Plan focal

L'observation avec la défocalisation nous permet d'apprécier les contours des différentes particules, leur empilement et de se situer dans la zone observée. La [Figure III-10-a\)](#) nous permet de voir que la majorité des particules observées ont une forme quasi-sphérique et des tailles mesurées entre 2 et 10 nm, ce qui correspond à la distribution en taille des particules ADAMAS présentée au [Chapitre II](#). La [Figure III-10-b\)](#), cliché réalisé au plan focal, nous permet d'observer les plans atomiques qui s'étendent jusqu'aux bords des particules.

L'ensemble des clichés des neuf échantillons ne pouvant pas être présentés, une sélection a été faite avec les particules ADA-AsR, les particules recuites à 800°C sous vide et argon et les particules

recuites sous vide à 950°C afin d'avoir les extrêmes des températures de traitement. Ces clichés sont présentés en *Figure III-11*.

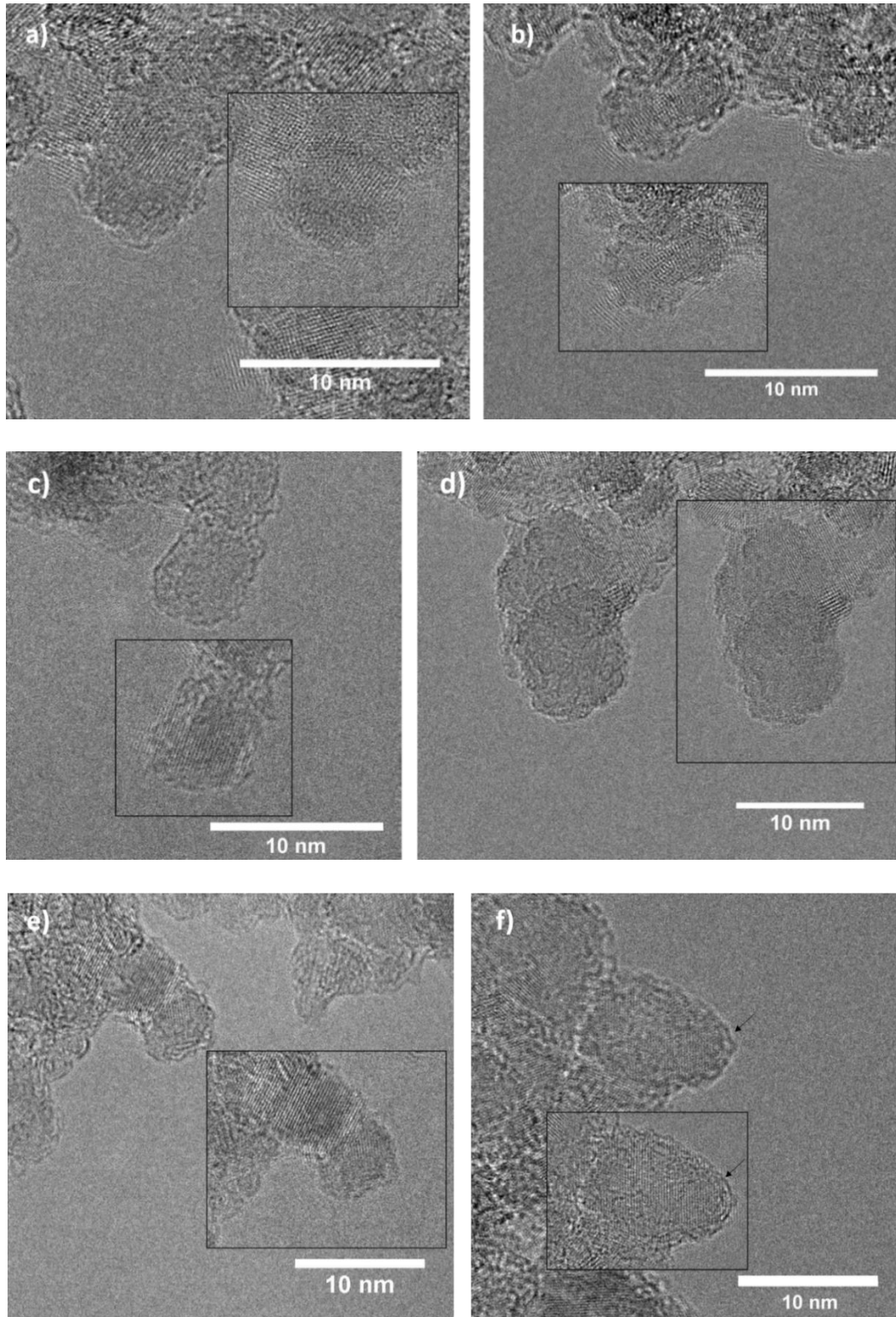


Figure III-11 : Clichés MET-HR des particules as-received et recuites sous vide : a) et b) ADA-AsR, c) 800°C vide, d) 800°C Argon, e) et f) 950°C vide. Les clichés présents dans les encadrés représentent les mêmes zones d'observation à une autre focalisation.



Les clichés a) et b) de la [Figure III-11](#) montrent deux zones différentes de particules ADA-AsR. Dans les deux zones, nous observons grâce aux différentes focalisations que les plans atomiques du cœur diamant vont bien jusqu'aux bords des particules, confirmant l'absence de reconstructions graphitiques pour ces DNDs initialement. La même constatation peut être faite pour les clichés c) et d) montrant respectivement des particules recuites à 800°C sous vide et sous argon. Pour les particules recuites, avec les mêmes vérifications à plusieurs focalisations, aucune reconstruction n'a été détectée pour les échantillons traités à 800 et 850°C. En effet, les rangées atomiques du cœur diamant sont bien discernables jusqu'aux bords des particules. Il en est de même pour les échantillons recuits à 900 et 950°C sous argon. Grâce à ce jeu de focalisations, l'analyse a été menée sur tous les échantillons et aucune reconstruction graphitique n'a été détectée pour les échantillons recuits de 800 à 900°C sous les deux atmosphères, ainsi que pour l'échantillon recuit à 950°C sous argon. Les clichés e) et f) présentent deux zones différentes de particules recuites à 950°C sous vide. Pour ces DNDs, la majorité des zones observées a présenté le même type de cristallinité que pour les particules observées précédemment, comme c'est le cas sur le cliché e) où nous pouvons observer les rangées atomiques du diamant jusqu'au bord des particules. Néanmoins, pour certaines d'entre elles, la première couche de surface présente une signature fullerénique, concentrique, caractéristique du carbone  $sp^2$  reconstruit, comme visible sur le cliché f). Ces reconstructions sont visibles aux deux focalisations retenues, excluant un effet de contraste. Sur ces particules, nous constatons par ailleurs que le cœur diamant est bien préservé et que la modification observée est bien périphérique. L'épaisseur de ces reconstructions est estimée, par analyse des clichés, entre 0,45 et 0,58 nm ce qui est un peu supérieur à la distance interplans du graphite (0,33-0,34 nm).

Pour résumer, les observations en microscopie nous ont permis de vérifier que pour les particules recuites, sous vide comme sous argon, le cœur diamant était préservé. Des reconstructions de surface concentriques ont été observées pour certaines particules et seulement pour les plus hautes températures de recuit sous vide. Ces particules ne présentaient pas de taille ou de morphologie différente des particules initiales ou recuites à des températures inférieures à 900°C.

## **E. Discussion sur les effets des recuits**

Les descriptions des différentes caractérisations nous ont permis d'évaluer les modifications induites par les recuits sur la chimie de surface des nanodiamants ainsi que sur leur état d'hybridation. Nous avons réussi à faire varier le taux de C- $sp^2$ , cependant, les différentes analyses ne semblent pas en accord sur la quantité générée à la surface des particules. De plus, ces recuits ont induit l'apparition de terminaisons hydrogénées. Nous allons discuter ces deux principaux points.

## 1. Evolution du carbone hybridé $sp^2$ sur les nanodiamants

Nous avons réussi à modifier l'hybridation de surface des nanodiamants issus de détonation. La déconvolution des niveaux de cœur  $C_{1s}$  en XPS a mis en évidence une augmentation du carbone hybridé  $sp^2$  de 3,5% pour les particules initiales à 30 % pour les particules recuites à 900°C sous vide. Cependant, si 30% des atomes de carbone sont engagés dans des liaisons  $sp^2$ , non seulement l'ordre cristallin graphitique devrait être retrouvé à longue distance sur les DNDs mais les reconstructions devraient avoir endommagé le cœur diamant en occupant plusieurs couches concentriques d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ . En effet, il est estimé que pour un nanodiamant d'environ 5 nm, environ 15 % de ses atomes sont à la surface (*Shenderova & McGuire, 2015*). La spectroscopie Raman nous a permis de détecter une présence de carbone  $sp^2$  dans les particules recuites mais le caractère large de la bande G ainsi que l'absence d'évolution de son diamètre ne suggérait pas un ordre à longue distance du C- $sp^2$  généré et cela même pour les plus hautes températures de recuit. Finalement, les observations en MET-HR nous ont permis de voir que, pour tous les échantillons, nous n'avions pas de reconstructions graphitiques sur plusieurs couches et cela même pour les échantillons concernés par les plus hauts taux de C- $sp^2$  en XPS. Ces derniers présentaient un cœur diamant intact et, pour certaines particules, une monocouche concentrique était discernable mais restait très périphérique.

Les travaux de Baer et Engelhard sont venus aider à la compréhension de ces analyses d'apparence non concordantes. Ceux-ci se sont intéressés au lien qui existait entre le diamètre des matériaux analysés et le signal XPS en résultant (*Baer et al., 2005*) (*Baer & Engelhard, 2010*). D'un point de vue géométrique, pour des nanoparticules de petite taille, la fraction de photoélectrons provenant de la surface du matériau est plus importante que la proportion venant du cœur. Ils ont mis en évidence cet effet pour les particules de taille nanométrique dont le rayon a une valeur proche de la profondeur d'échappement des photoélectrons dans le matériau. Cette profondeur a été estimée à environ 2-3 nm pour le carbone diamant pour des photons issus d'une anode Al K- $\alpha$  (*Tanuma et al., 2011*). Des représentations sont disponibles en *Figure III-12*.

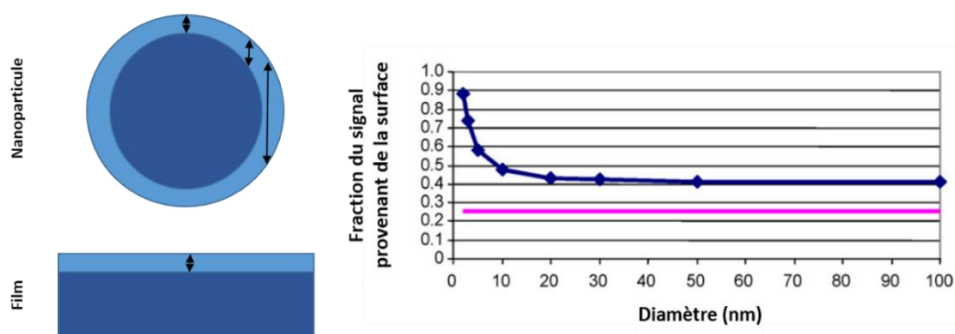


Figure III-12 : Comparaison de la fraction de signal XPS provenant de la surface entre des nanoparticules en fonction de leur diamètre (points bleus) et un film (ligne rose). Les représentations correspondantes sont présentées à gauche. Les flèches noires correspondent à des exemples de trajets possibles des photoélectrons dans la surface du matériau considéré.

Graphie extrait et traduit de (Baer & Engelhard, 2010).

D'après les valeurs calculées par Baer et Hengelhard, pour des nanoparticules dont le diamètre moyen est centré à 6 nm, les premiers 0,5 nm sont exaltés d'un facteur 2,5. Compte-tenu de cela, différents pourcentages des déconvolutions des niveaux de cœur  $C_{1s}$  doivent être corrigés. En supposant que le carbone hybridé  $sp^2$  est uniquement situé en surface des particules, ce que les observations en MET-HR soutiennent, alors les 30 % de  $C-sp^2$  quantifiés pour les particules recuites sous vide reviennent en réalité à 12 % de  $C-sp^2$ . Ces 12 % ne correspondant pas tout à fait à une monocouche en surface, ce pourcentage corrigé est en accord avec les observations en microscopie. Entre 800 et 900°C nous avons augmenté la quantité de carbone hybridé  $sp^2$ , probablement par domaines disjoints et donc sans cohérence à longue distance, et une monocouche a été obtenue pour les plus hautes températures de recuit, seulement sous vide où la transition de phase a été plus efficace, mais pas sur toutes les particules. Afin de vérifier l'accord de notre étude avec la littérature, nous avons effectué un recuit supplémentaire à 1100°C sous vide. Cet échantillon a été analysé par XPS et observé par MET-HR.

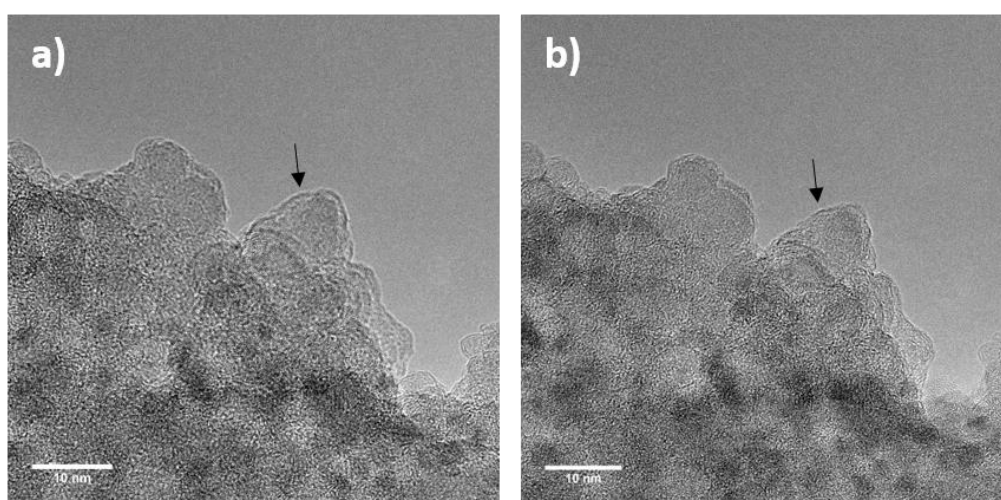


Figure III-13 : Observations MET-HR d'une zone avec des particules recuites à 1100°C sous vide: a) Défocus au Scherzer étendu et b) Plan focal. Les flèches noires pointent la monocouche organisée de  $C-sp^2$  générée.

La [Figure III-13](#) présente une zone comportant plusieurs nanodiamants recuits. Pour cet échantillon, l'observation de particules isolées s'est avérée plus complexe, avec beaucoup d'empilements hors plan. Pour toutes les zones explorées néanmoins, une couche défectueuse de surface avec du carbone  $sp^2$  organisé était observable avec un contraste continu à la périphérie des particules. La déconvolution des niveaux de cœur  $C_{1s}$  de cet échantillon est présentée en [Figure III-14](#). Nous pouvons remarquer, en comparaison avec les échantillons traités sous vide à 800 et 900°C en [Figure III-6](#), que l'enveloppe du  $C_{1s}$  n'a pas la même forme.

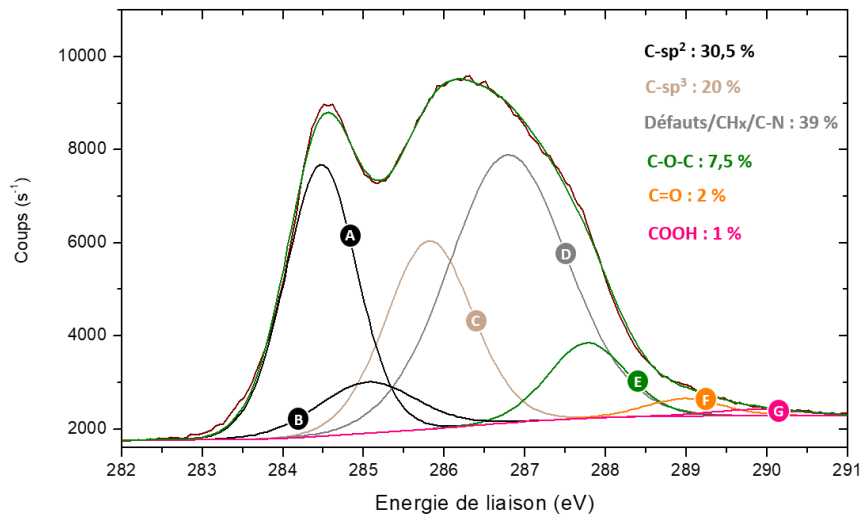


Figure III-14 : Déconvolution du  $C_{1s}$  pour l'échantillon recuit à 1100°C sous vide et pourcentages correspondants. Contributions : C- $sp^2$  (A), Asymétrie C- $sp^2$  (B), C- $sp^3$  (C), Défauts/C-N/CHx (D), C-O-R (E), C=O (F), COOH (G).

La contribution associée au C- $sp^2$  a subi un décalage de -1,3 eV par rapport au C- $sp^3$  vers les plus basses énergies de liaison, ce qui peut traduire une meilleure organisation des domaines de C- $sp^2$ . Cependant, ce décalage n'a pas induit une augmentation du taux de C- $sp^2$  par rapport à l'échantillon recuit à 900°C, stagnant à environ 30% de la déconvolution. Cela reste en accord avec la monocouche observée en MET-HR. Ce recuit supplémentaire est en accord avec la littérature, où de l'organisation à longue distance de carbone  $sp^2$  a été reportée à cette température ([Zeiger et al., 2016](#)).

A l'issue de cette étude, un point intéressant restant à étudier vis-à-vis du changement d'hybridation de surface est l'aspect cinétique de ces transformations. Pour discuter ce point, une analyse thermogravimétrique supplémentaire est présentée en [Figure III-15](#).



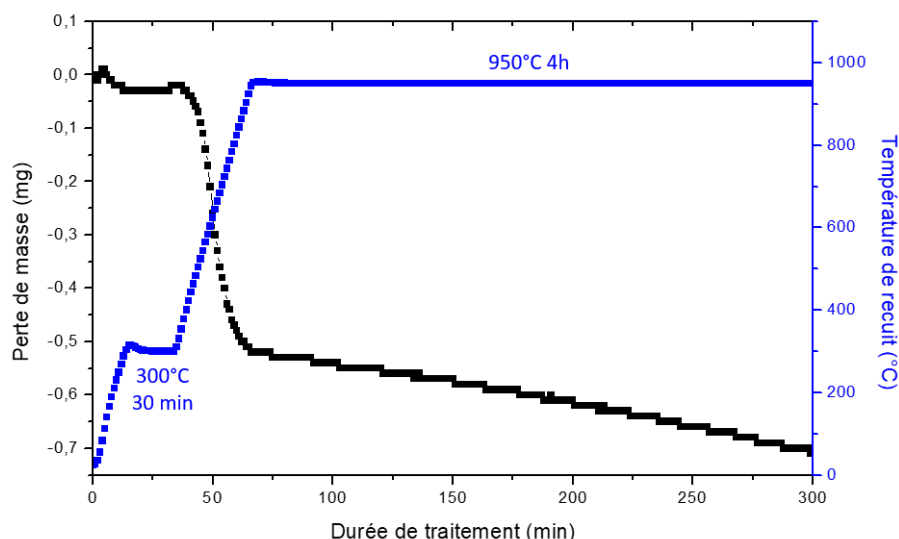


Figure III-15 : Analyse thermogravimétrique des particules ADA-AsR lors du recuit à 950°C pendant 4h

La [Figure III-15](#) présente une analyse thermogravimétrique avec le même schéma thermique de recuit que lors du traitement dans le four tubulaire, à savoir un premier palier à 300°C puis un palier de 4h à la température finale, ici 950°C. Les pertes de masse identifiées en [Figure III-3](#) sont également présentes, aux mêmes températures (130°C et 600°C pour les maxima). L'information supplémentaire ici est la perte de masse qui s'intensifie même lors du palier de température à 950°C. Cette même observation a été réalisée pour un recuit à 800°C (non présenté ici). Cela suggère qu'une ou des espèces continuent de désorber lors du recuit. D'après les analyses TDMS, après 800°C les groupements carbonyle continuent de désorber et à partir de 900°C les atomes d'hydrogène désorbent ([Koshcheev, 2009](#)). Nous pouvons supposer que les groupements comportant ces espèces (cétones, aldéhydes, terminaisons hydrogénées) perdent en quantité avec la durée de recuit. Cette analyse met en avance un aspect intéressant qui n'a pas été exploré au cours de cette étude qui est la cinétique de génération de reconstructions C-sp<sup>2</sup>. Nous pouvons nous demander si la perte de masse observée durant les 4 heures d'ATG continuerait en augmentant la durée du traitement et si oui pendant combien de temps. De plus, cette cinétique peut être différente selon la température de traitement et sans doute en fonction de l'atmosphère de recuit. Finalement, une diminution de la contribution des défauts avec la température de recuit a été montrée. Cet effet a déjà été remarqué dans le chapitre précédent entre les particules as-received et les particules recuites sous hydrogène ([Tableau II-9](#)). Nous pouvons ici suggérer un « guérison » des défauts par les recuits, qui serait également à l'origine de la diminution de la photoluminescence de fond dans les spectres Raman.

## 2. D'où proviennent les terminaisons hydrogénées ?

Comme il a été montré précédemment, les recuits sous vide et sous argon dans la gamme de température 800-950°C ont engendré l'apparition de signatures C-H, détectées par spectroscopie

infrarouge. En outre, les maxima de ces signatures d'hydrogénation sont localisés à différents nombres d'onde selon les différents échantillons. L'absence d'introduction de précurseur hydrogéné (tel que H<sub>2</sub>) lors du recuit pose la question de l'origine de ces terminaisons. En tenant compte de ces éléments et des expériences réalisées, nous pouvons émettre deux hypothèses. D'une part, Dolmatov et al. suggèrent la présence d'hydrogène dans le cœur des nanodiamants qui serait issu des procédés de synthèse (Dolmatov et al., 2020). Un phénomène d'exodiffusion pourrait alors survenir avec la température, par analogie avec le diamant massif, amenant des atomes d'hydrogène piégés dans le cœur des nanodiamants vers leur surface et générant ces terminaisons C-H. D'autre part, les atomes d'hydrogène des groupements oxydés présents initialement à la surface des nanodiamants (principalement les groupements carboxyliques) qui pourraient rester à proximité des particules une fois ces groupements réduits par la température et réagiraient à la surface avec les liaisons pendantes laissées par le recuit. Nous avons décidé de nous concentrer sur cette dernière hypothèse. Pour cela, nous avons commencé par effectuer un recuit sous atmosphère d'argon à 500°C, c'est-à-dire avant le maximum de désorption des fonctions oxydées d'après l'analyse ATG. La poudre résultante a été soniquée dans l'eau ultra-pure de manière identique aux autres échantillons. Le spectre infrarouge correspondant est présenté en *Figure III-16*.

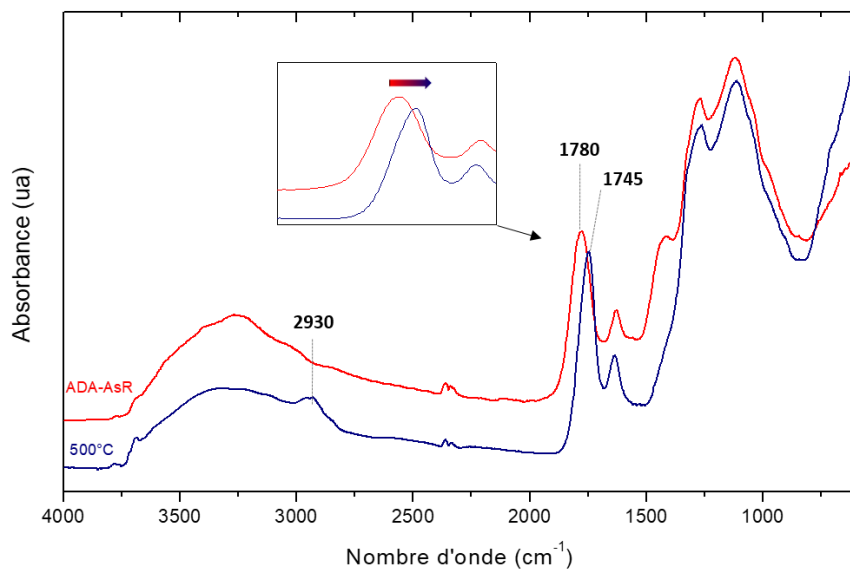


Figure III-16 : Comparaison des spectres infrarouge des particules ADA-AsR et des particules recuites à 500°C sous argon. L'encadré présente le détail de la région 1600-2000 cm<sup>-1</sup>.

La comparaison des spectres infrarouge des particules initiales et des particules recuites sous argon à 500°C révèle deux informations importantes. Tout d'abord, vers les plus hauts nombres d'onde, nous remarquons un début d'apparition de bandes d'élongation C-H avec un maximum vers 2930 cm<sup>-1</sup>. Du côté des plus faibles nombres d'onde, une allure similaire des deux courbes est retrouvée, à l'exception d'un décalage de la bande d'élongation C=O de 1780 à 1745 cm<sup>-1</sup>. Comme énoncé précédemment, ce

décalage est témoin d'un début de réduction des groupements oxydés de surface mais qui n'est pas encore total ( $1720\text{ cm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$  d'après la [Figure III-4](#)). Cette observation est donc en accord avec l'analyse thermogravimétrique. Il est également intéressant de préciser que les particules recuites à  $500^\circ\text{C}$  sous argon n'ont aucune stabilité colloïdale. Nous devons avoir perdu à  $500^\circ\text{C}$  les groupements carboxyliques qui, par leur déprotonation à pH neutre, assurent une importante charge de surface négative ce qui se traduit par une sédimentation rapide des particules. Grâce à cette expérience, le début de réduction des fonctions oxydées semble être corrélé avec l'apparition des C-H. Afin d'aller plus loin, des expériences de recuits supplémentaires ont été réalisées dans le cadre du stage de Master 2 de Teodor Jianu. Ces recuits ont été effectués sous vide primaire de  $200$  à  $800^\circ\text{C}$  et dans les mêmes conditions de traitement et de mise en solution. Les résultats des analyses infrarouge sont présentés en [Figure III-17](#).

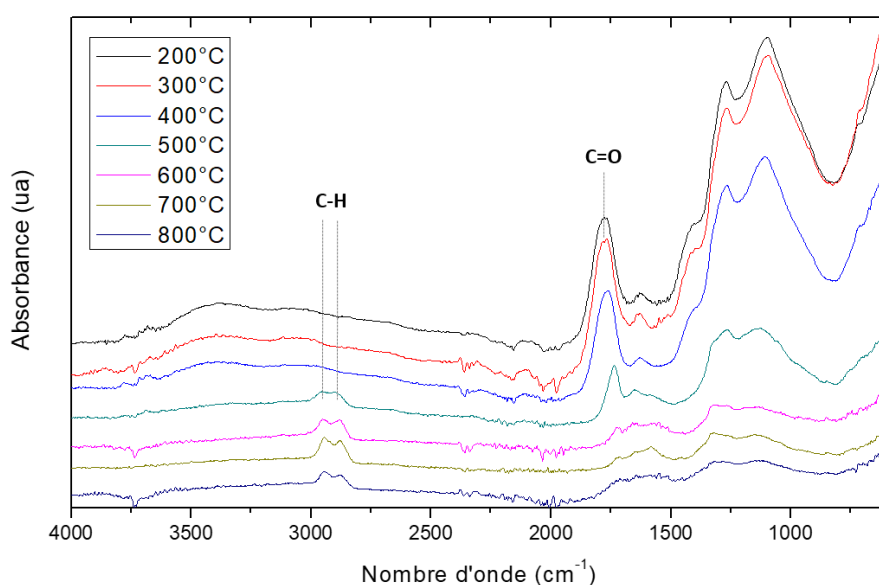


Figure III-17 : Spectres infrarouge de particules recuites de  $200$  à  $800^\circ\text{C}$  sous vide. Spectres réalisés avec un spectromètre infrarouge Alpha (Bruker) avec un flux d'azote sur la surface du cristal diamant ATR. Les intensités relatives des spectres n'ont pas été modifiées.

Ces recuits apportent un éclairage complémentaire au recuit effectué sous argon à  $500^\circ\text{C}$ . Nous pouvons constater que les signatures hydrogénées deviennent détectables seulement à partir du recuit à  $500^\circ\text{C}$  et restent ensuite présentes pour toutes les températures de recuit supérieures jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ , ce qui est en accord les expériences réalisées précédemment. Ensuite, nous pouvons remarquer le décalage progressif et la diminution d'intensité de la bande d'élongation C=O qui permet d'apprécier la réduction progressive des fonctions oxydées avec la température. La bande d'élongation C=O subissant un décalage de nombre d'onde lorsque les fonctions chimiques dans lesquelles ces liaisons interviennent sont oxydées ou réduites, il est intéressant de regarder l'évolution de la position des bandes correspondantes de chaque échantillon. En effet, celles-ci sont impliquées dans des

groupements oxydés contenant de l'hydrogène et particulièrement des groupements carboxyliques. En [Figure III-18](#) est représentée la position de cette bande d'élongation C=O en fonction de la température de recuit avec les valeurs issues des spectres infrarouge précédents.

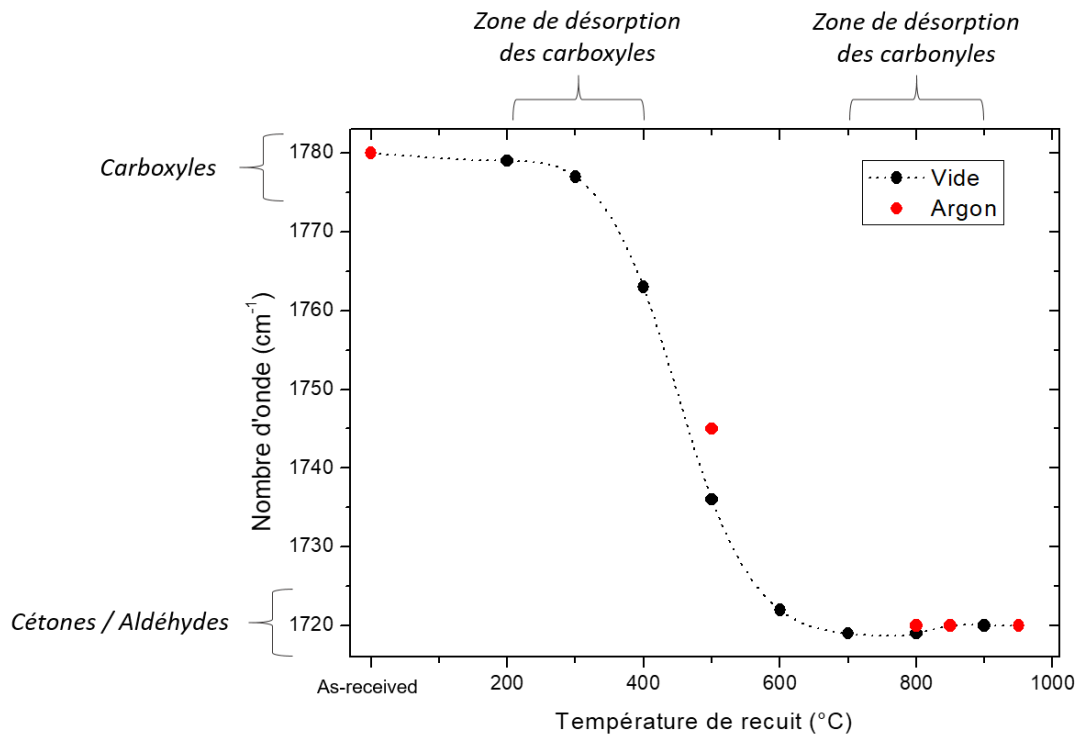


Figure III-18 : Evolution de la position du maximum de la bande d'élongation C=O selon la température et atmosphère de recuit. Les zones de désorption indiquées sont celles identifiées par TDMS ([Koshcheev, 2009](#)) et les plages de nombres d'onde celles reportées dans ([Petit & Puskar, 2018](#)).

Nous pouvons remarquer que cette signature C=O est au même nombre d'onde pour les particules as-received et pour les particules recuites jusqu'à 300°C sous vide, ce qui est en accord avec l'ATG, ne laissant pas supposer de réduction des fonctions oxydées de surface dans cette gamme de température. D'après la littérature précédemment citée sur les analyses TDMS des nanodiamants, nous pouvons constater qu'une fois la zone de désorption des carboxyles (estimée entre 200 et 400°C) passée, la réduction des groupements contenant des C=O est brusque, avec une pente maximale située entre 400 et 500°C. Pour rappel, de manière concomitante à ce maximum de réduction, les signatures hydrogénées aliphatiques commencent à être visibles. Au-dessus de 600°C la position de la bande ne varie plus, signifiant un arrêt de la réduction des groupes fonctionnels sur des fonctions cétones et aldéhydes. Il convient de préciser que la [Figure III-18](#) ne s'intéresse qu'à la position des bandes C=O et non pas à leur intensité relative. Celle-ci diminue lorsque l'augmentation de la température de recuit est poursuivie ([Figure III-4](#)), ce qui est également en accord avec les analyses TDMS qui situent la désorption de groupements carbonyles entre 700°C et 900°C. Rappelons finalement que l'arrêt de la réduction regardée ci-dessus à 600°C ne contredit pas l'analyse thermogravimétrique en [Figure III-3](#)

car nous ne regardons ici que les liaisons C=O et non pas l'ensemble des fonctions oxydées de surface. Finalement, cette analyse met également en avant que pour les deux atmosphères de recuit la tendance semble être similaire, insistant sur le rôle de la température sur ces modifications de surface. Ces analyses suggèrent un lien direct entre la désorption des fonctions carboxyliques (et par extension les fonctions oxydées contenant de l'hydrogène) et l'apparition de terminaisons C-H sur les nanodiamants. Nous ne pouvons cependant pas complètement mettre de côté l'hypothèse d'exodiffusion de l'hydrogène du cœur du nanodiamant car nous ne connaissons pas la valeur seuil de ce phénomène pour des nanodiamants de diamètre centré à 6 nm. Ces expériences remettent également en perspective des travaux précédents de l'équipe sur l'hydrogénation, la deutération et la tritiation de la surface des DNDs par des recuits sous H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> et T<sub>2</sub> entre 450 et 550°C, températures clefs identifiées précédemment (Nehlig et al., 2019). Lors de cette étude, les recuits sous D<sub>2</sub> de PChem-AsR avaient révélé la formation de liaisons C-D à la surface des particules mais également la formation de liaisons C-H sans aucune insertion de précurseur d'hydrogène. Ces formations de C-H étaient limitées par une pré-oxydation des poudres en amont. Nous pouvons nous demander si lors de cette étude, les atomes d'hydrogène des terminaisons C-H provenaient également de la réduction des fonctions oxydées initialement présents en surface.

## F. Propriétés colloïdales des particules recuites

Pour rappel, un des objectifs initiaux de cette étude était d'avoir des DNDs stables en suspension aqueuse à taux de C-sp<sup>2</sup> variable pour l'étude ultérieure sous irradiation. Pour ces expériences, ces suspensions doivent être stables dans le temps et avec des objets suffisamment dispersés, c'est-à-dire avec peu de gros agglomérats en solution et un potentiel zêta au moins supérieur à 30 mV (en valeur absolue) pour les différentes chimies de surface.

Après l'étape des recuits, nous avons pu constater que les poudres de DNDs n'avaient pas le même aspect. Les poudres recuites sous vide ont présenté un caractère électrostatique très important, ce qui était nettement moins le cas pour les poudres recuites sous argon. De plus, pour les particules recuites à partir de 900°C, la poudre était noire, plus foncée que pour les autres recuits. Cela pourrait aller de pair avec une plus grande quantité de C-sp<sup>2</sup> (Eidelman et al., 2005). Une fois les différentes poudres soniquées dans l'eau ultra-pure, différents comportements ont été observés. Après des premiers tests, aucune centrifugation n'a été effectuée car une sédimentation trop brusque de différents échantillons était provoquée. Les résultats DLS de ces expériences ne seront donc pas présentés ici, mais permettent de confirmer la présence de gros agglomérats. Les potentiels zêtas (PZ), eux, sont disponibles en *Figure III-19*. Pour les traitements sous vide, l'échantillon recuit à 800°C s'est révélé d'aspect assez limpide. Son PZ était égal à  $46 \pm 4$  mV ce qui est une valeur témoignant d'une

dispersion satisfaisante des particules à l'instant t de la mesure. Le PZ est ensuite descendu à  $38 \pm 4$  mV pour l'échantillon traité à  $850^\circ\text{C}$  et à  $28 \pm 1$  mV pour l'échantillon traité à  $900^\circ\text{C}$ . Concernant les recuits sous argon, la diminution du potentiel zêta a été moins brusque passant de  $50 \pm 2$  mV à  $43 \pm 6$  mV puis  $42 \pm 1$  mV pour les traitements à  $800$ ,  $850$  et  $900^\circ\text{C}$  respectivement. Les deux échantillons recuits à  $950^\circ\text{C}$ , sous vide et argon, ont sédimenté directement après sonication, ne permettant pas de prélever un surnageant dans les premiers instants et d'effectuer une analyse de zétamétrie. Leur PZ devait donc être d'ores et déjà inférieur à  $+30$  mV. Contrairement aux particules as-received de potentiel zêta négatif, ces particules recuites (indépendamment de l'atmosphère) ont toutes présenté un potentiel zêta positif, ce qui est en accord avec les expériences de Tristan Petit et Magdalena Kurzyp lors de leurs travaux de thèse (Petit, 2013) (Kurzyp, 2017).

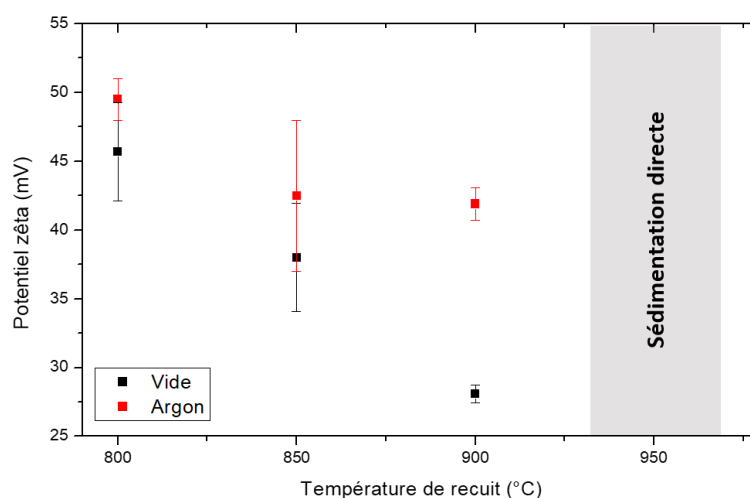


Figure III-19 : Potentiel zêta des particules recuites sous vide et sous argon. Analyses effectuées à des concentrations entre  $0.1$  et  $0.4 \text{ mg.mL}^{-1}$ .

Comme le potentiel zêta de l'échantillon traité à  $900^\circ\text{C}$  sous vide pouvait le laisser prévoir, l'échantillon a sédimenté peu après les analyses en zétamétrie. La Figure III-20 permet de se rendre compte visuellement de cette différence de stabilité entre les échantillons recuits entre  $800$  et  $900^\circ\text{C}$  sous vide.

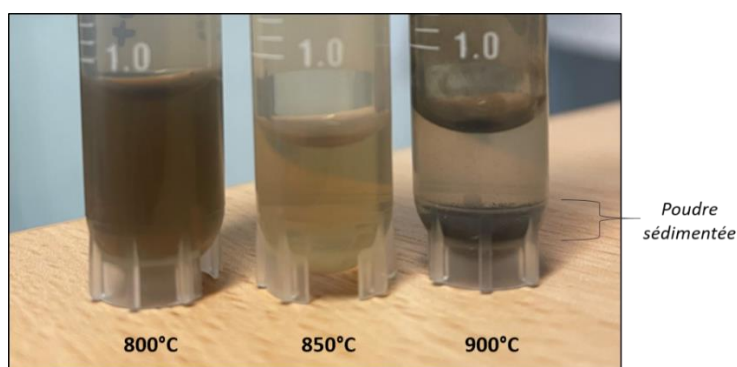


Figure III-20 : Aspect des solutions de DNDs recuites sous vide dans la gamme  $800$ - $900^\circ\text{C}$  quelques heures après la sonication.

L'augmentation de la température de recuit a donc défavorisé la bonne dispersion des poudres ainsi que leur stabilité colloïdale. Les échantillons recuits à 800 et 850°C sous les deux atmosphères ont présenté des potentiels zêtas supérieurs à 35 mV ce qui peut permettre leur analyse ultérieure sans agitation car sans sédimentation apparente. Cependant les résultats DLS (non présentés ici) confirment la présence de gros agglomérats dans les solutions. Pour les échantillons recuits à 900 et 950°C sous les deux atmosphères, la sédimentation des particules en sortie de sonication a été soit directe soit est intervenue dans un court délai. L'analyse de ces DNDs s'est donc faite par agitation des solutions. Pour l'étude ultérieure en radiolyse, seuls les échantillons recuits à 800 et 850°C peuvent donc être utilisés, compte-tenu de l'état d'agglomération plus important que pour les particules oxydées ou hydrogénées.

## G. Bilan

Dans cette partie, nous souhaitons étudier plus en détail les mécanismes régissant les premiers stades de formation de carbone hybridé  $sp^2$  à la surface des nanodiamants afin d'avoir des particules à rapport  $C-sp^2/C-sp^3$  maîtrisé pour l'étude ultérieure de la réactivité de ces objets sous irradiation. Pour cela, nous avons fait le choix, en accord avec la littérature, d'étudier l'influence de l'atmosphère de recuit. Trois points clefs sont à retenir.

Tout d'abord, **nous avons généré une quantité croissante de carbone  $sp^2$  avec la température de recuit sous vide primaire et sous argon**. Par ailleurs, cette génération de domaines  $sp^2$  a été **plus importante sous vide que sous argon**, à températures équivalentes. Les observations microscopiques et les analyses Raman ont permis de montrer que dans cette gamme de température, **nous n'endommageons pas le cœur diamant des particules** et que **les domaines  $sp^2$  générés ne semblaient pas cristallins à longue distance**. L'absence de concordance apparente entre les pourcentages issus des déconvolutions des niveaux de cœur  $C_{1s}$  et les analyses Raman et observations en MET-HR ont permis de vérifier l'effet nanométrique décrit par Baer et Hengelhard en XPS. Finalement, à 900°C sous vide, la formation d'une quasi-monocouche de carbone commence à être observée pour certaines particules, sans impact notable sur la taille ou la morphologie de celles-ci. Cette étude sur la transition  $C-sp^3$  vers  $C-sp^2$  met en lumière l'importance de l'utilisation de techniques de caractérisation complémentaires. Nous pouvons également souligner le fait que les analyses Raman avec un laser à 532 nm ne sont pas un choix optimal pour l'étude de la variation de ratio  $C-sp^2/C-sp^3$  sur les nanodiamants du fait des différences importantes de diffusion de ces deux hybridations de carbone à cette longueur d'onde.



Ensuite, **nous avons induit la formation de terminaisons hydrogénées par les recuits sous les deux atmosphères**. Les maxima des bandes C-H détectées en infrarouge étant variables, il est probable que différentes natures de terminaisons hydrogénées peuvent coexister ou prédominer selon les températures, les atmosphères et les durées de traitement. A ce jour, aucune tendance claire n'est observée sur cet aspect. De plus, **ces recuits ont réduit les fonctions oxydées de surface**, confirmé par FTIR, XPS et ATG. **L'origine de ces terminaisons hydrogénées semble intimement corrélée avec cette réduction des groupements oxydés**, importante entre 400 et 500°C, concomitante avec un début de détection de ces vibrations C-H entre ces deux températures.

Finalement, la stabilité colloïdale des particules recuites s'est trouvée très limitée. Les échantillons recuits à 800 et 850°C sous vide et entre 800 et 900°C sous argon ont présenté un potentiel zêta supérieur à 30 mV, ce qui n'était pas le cas pour les particules traitées à 900°C sous vide. Les particules traitées à 950°C sous les deux atmosphères ont sédimenté brutalement après sonication, laissant supposer que leur potentiel zêta était également inférieur à 30 mV. En conséquence, **seuls les échantillons recuits entre 800 et 850°C présentaient une stabilité colloïdale suffisante pour l'étude ultérieure en irradiation**. Nous pouvons également remarquer que ces tendances en termes de potentiel zêta et de sédimentation pourraient être corrélées au taux de C-sp<sup>2</sup> mesuré par XPS. En effet, les échantillons recuits à 950°C sous argon et à 900 et 950°C sous vide sont les seuls ayant un pourcentage de C-sp<sup>2</sup> supérieur ou égal à 15 % de la déconvolution des C<sub>1s</sub>. **Le carbone hybridé sp<sup>2</sup> étant hydrophobe, son augmentation pourrait être à l'origine de cette observation expérimentale**.

Suite à cette étude, des questions restent en suspens et méritent des investigations supplémentaires. Tout d'abord, concernant la bande à 1580-1590 cm<sup>-1</sup> présente sur les spectres infrarouge des particules recuites sous vide et sous argon mais également sur les spectres des particules hydrogénées du [Chapitre II](#), aucune des analyses n'a permis de confirmer les propositions d'attribution établies dans la littérature. Concernant l'attribution de cette bande à des liaisons sp<sup>2</sup> C=C, cette hypothèse est mise à mal par les analyses XPS. En effet, comme discuté précédemment, les taux de carbone sp<sup>2</sup> sont plus importants pour les recuits sous vide que pour ceux sous argon. Or, ce sont pour les recuits sous argon que la bande infrarouge en question s'est révélée prédominante. Ensuite, afin de confirmer la corrélation entre la réduction des fonctions oxydées de surface et l'apparition des terminaisons hydrogénées, il serait intéressant, par exemple, d'envisager une approche par effet isotopique. En deutérant les fonctions carboxyliques des particules as-received, nous pourrions regarder lors d'un recuit sous vide ou argon si ce sont des bandes C-H ou C-D qui apparaissent lors des analyses infrarouge.



## IV. Réactivité des suspensions de nanodiamants de détonation sous irradiation

---

### A. Introduction

Nous allons maintenant nous intéresser au deuxième axe d'étude de ce travail de thèse, correspondant à l'irradiation des suspensions de nanodiamants. L'impact de la présence des NDs sur la radiolyse de l'eau sera étudié à travers la quantification des radicaux hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ) et des électrons hydratés ( $\text{e}^-_{\text{hyd}}$ ). Ces deux espèces sont extrêmement réactives, du fait de leurs potentiels d'oxydo-réduction très élevés ( $E^0(\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}) = 2,18 \text{ V/ENH}$  et  $E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{e}^-_{\text{hyd}}) = - 2,87 \text{ V/ENH}$  respectivement). Ces propriétés font des radicaux hydroxyle et des électrons hydratés d'excellents agents oxydants et réducteurs pouvant être par exemple utilisés pour les premiers dans les procédés d'oxydation avancés pour la dépollution des sols (*M. Cheng et al., 2016*) et à des fins photocatalytiques pour les seconds (*Gengler et al., 2013*).

Différentes études sont venues explorer le comportement des DNDs vis-à-vis des radicaux. Certaines présentent un effet « antioxydant » des DNDs ou, autrement dit, capteur de radicaux. Santacruz-Gomez et al. se sont intéressés à l'impact de la présence de DNDs à chimie de surface oxydée sur le comportement des globules rouges sous rayons gamma entre 50 et 100 Gy (*Acosta-Elías et al., 2015*) (*Santacruz-Gomez et al., 2016*) (*Santacruz-Gomez et al., 2018*). Ils proposent que les DND-Ox agissent comme des agents réducteurs en captant les espèces radicalaires générées par la radiolyse de l'eau. En 2019, Lin et al. ont étudié l'activité antioxydante des DNDs et des fullerènes (*Lin et al., 2019*). Ils ont également montré un effet capteur de radicaux DPPH $^\bullet$  entre 0,1 et 5 mg.mL $^{-1}$  de DND-Ox. Bedar et al., eux, ont intégré des nanodiamants oxydés à des membranes polymériques et ont reporté une augmentation de la résistance mécanique et structurale de ces membranes lors d'une forte irradiation gamma (100-1000 Gy) en présence de DNDs (*Bedar et al., 2020*). Ils ont proposé que cette résistance soit la conséquence de l'interaction des particules avec les radicaux, et notamment des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$ , sans qu'il n'y ait d'expérience réalisée pour confirmer la cause de cet effet. Plus récemment, Osipov et al. ont proposé qu'une très importante irradiation gamma (13 MGy) de DNDs à chimie de surface oxydée induise des liaisons pendantes à la surface des particules et que ces liaisons réagissent avec les espèces radicalaires formées lors de l'irradiation pour venir *in fine* oxyder davantage la surface, sans que là non plus des preuves expérimentales ne soient apportées pour venir appuyer cette hypothèse (*Osipov et al., 2021*). Ces différents travaux cités, uniquement réalisés sur

des DNDs à chimie de surface oxydée, proposent un effet plutôt capteur de radicaux des nanodiamants de détonation. De plus, les doses d'irradiation utilisées pour la majorité sont très élevées et éloignées d'une pertinence biologique ou thérapeutique.

En parallèle de ces études, les travaux précédents de l'équipe ont pu mettre en évidence d'autres effets des suspensions de DNDs sous irradiation. Dans le cadre de la thèse de Magdalena Kurzyp, une surproduction de radicaux hydroxyle et d'électrons hydratés par rapport à la radiolyse de l'eau seule a été démontrée en présence de DNDs à chimie de surface hydrogénée et sous irradiation X (17,5 keV). Ce n'était pas le cas pour les DNDs à chimie de surface oxydée qui ne présentent pas d'influence sur les quantités détectées de ces espèces (Kurzyp et al., 2017) (Kurzyp, 2017). Une autre étude a ensuite montré que les DNDs-H hydrogénés par plasma présentent une surproduction des deux espèces d'environ 50 % à 20  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  et un effet surproducteur de radicaux HO $\bullet$  sous irradiation gamma (1,17/1,33 MeV) également (Brun et al., 2020).

Plusieurs hypothèses ont été proposées concernant l'origine de cette surproduction de radicaux et d'électrons hydratés.

### 1. Emission d'électrons par les DND-H

La première hypothèse est celle d'une émission d'électrons par les nanodiamants hydrogénés sous irradiation. Il est établi que les NDs à chimie de surface hydrogénée présentent une affinité électronique négative (Bolker et al., 2014), c'est-à-dire qu'avec un apport d'énergie supérieur à la bande interdite ( $\approx 5,5$  eV), une émission d'électrons est favorisée à l'interface (I.C.2.b)). La largeur de la bande interdite correspond à une longueur d'onde d'environ 225 nm, c'est-à-dire un rayonnement situé dans l'UV. Nous pouvons supposer qu'un processus similaire à un phénomène photocatalytique se produit, où des électrons sont promus de la bande de valence à la bande de conduction du nanodiamant. En supposant cela, des trous ( $h^+$ ) sont alors également générés à la BV. Même si les électrons éjectés des NDs ne produisent pas de radiolyse secondaire dans notre cas, les trous, qui peuvent diffuser à la surface, pourraient engendrer une oxydation (Li & Waegele, 2022), notamment des molécules d'eau ou des ions hydroxyde en radicaux hydroxyle selon les Equations IV.1 et IV.2.



Ces réactions ont été communément acceptées pour plusieurs matériaux semi-conducteurs et notamment pour les nanoparticules de TiO $_2$  qui, lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement UV assez énergétique, génèrent des électrons et des trous, ces derniers provoquant une surproduction de radicaux hydroxyle (Hirakawa & Nosaka, 2002) (Fujishima et al., 2008). Par ailleurs, cette

surproduction de radicaux  $\text{HO}^\bullet$  a, entre autres, été mise en évidence par l'utilisation de la coumarine (Czili & Horváth, 2008). Cependant, dans nos expériences, les irradiations ont été effectuées avec des rayons X et gamma et non sous illumination UV. Si cette hypothèse explique le phénomène de surproduction, cela voudrait dire que des dépôts d'énergie peuvent être réalisés par les rayonnements ionisants sur les nanodiamants, au cours de leur ralentissement par effet Compton notamment, les passant ainsi dans un état excité. Nous pourrions également penser à une excitation par l'effet Čerenkov. Celui-ci intervient lorsque les électrons ont une vitesse supérieure à la vitesse de la lumière dans le milieu considéré, provoquant une émission de photons polychromatiques, majoritairement dans la gamme énergétique des rayons UV (Rich et al., 1953) (Blanc, 1997). Cependant, celui-ci peut être négligé pour les expériences avec les DNDs car il n'est présent que pour une irradiation gamma d'énergie supérieure à 0,4 MeV. Or, les études préalables de l'équipe ont montré que le phénomène de surproduction est présent de manière similaire sous irradiation X et gamma. Ainsi, en considérant cette hypothèse pour les DND-H, le mécanisme qui pourrait se produire est résumé dans la Figure IV-1.

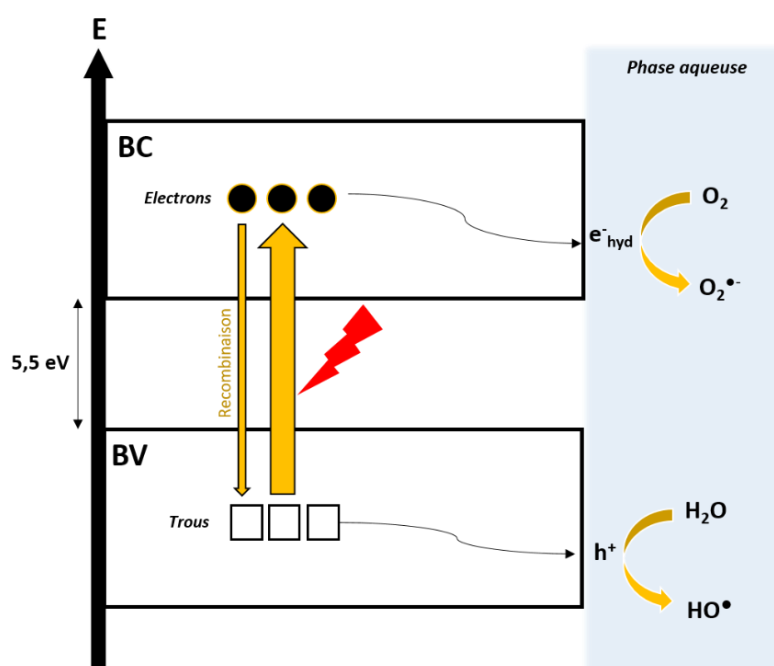


Figure IV-1 : Proposition réactionnelle de modèle de bandes de DND-H avec génération d'électrons et de trous sous irradiation. Ces deux espèces, une fois diffusées à la surface, participeraient à des réactions d'oxydoréduction avec la phase aqueuse présente.

Les électrons ainsi émis pourraient migrer en surface et oxyder par exemple les molécules de dioxygène lors des expériences sous air, pour donner l'anion superoxyde. Les trous, eux, migreraient en surface pour produire des radicaux hydroxyle.

## 2. Interface DND-H et phase aqueuse

La seconde hypothèse serait un phénomène à l'interface entre les nanodiamants et la phase aqueuse des suspensions. En effet, il est reporté dans la littérature que l'organisation de l'eau en surface des nanodiamants n'est pas la même que dans la phase aqueuse (*Ji et al., 1998*) (*Petit et al., 2015*). Les liaisons hydrogène en surface de DNDs ont été étudiées expérimentalement (par FTIR, Raman, spectroscopie d'absorption X) et théoriquement (*Stehlik, Glatzel, et al., 2016*) (*Petit et al., 2017*) (*Laptinskiy et al., 2019*) (*Saberi-Movahed & Brenner, 2021*) en fonction de la chimie de surface des particules. Ces études mettent en avant que les DNDs à chimie de surface hydrogénée ont tendance à diminuer l'énergie des liaisons hydrogène des molécules d'eau en surface et perturber de fait leur arrangement (*Figure IV-2*).

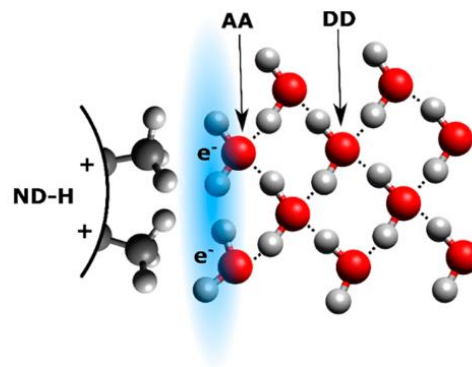


Figure IV-2 : Représentation schématique de l'arrangement des molécules d'eau en surface de nanodiamants à chimie de surface hydrogénée. Image extraite de (*Petit et al., 2017*). AA et DD = Accepteur et donneur de liaisons hydrogène.

Ainsi, nous pourrions supposer que sous irradiation les molécules d'eau à l'interface se dissocient plus aisément et forment plus de radicaux hydroxyle et d'électrons hydratés qu'en solution aqueuse pure. Un mécanisme interfacial similaire a été proposé pour expliquer la surproduction de ces deux espèces par les nanoparticules d'or (NPO) (*Sicard-Roselli et al., 2014*). D'autres équipes ont également mis en évidence une surproduction de radicaux hydroxyle pour d'autres catégories de nanoparticules en proposant des phénomènes ayant lieu à l'interface. Un effet catalytique de surface a été proposé pour l'augmentation de la production de radicaux hydroxyle lors de la réaction de Fenton par les nanoparticules d'oxyde de fer (*Voinov et al., 2011*) ou les nanoparticules d'argent (*He et al., 2012*).

L'objectif principal de ce chapitre va donc être d'apporter de nouveaux éléments de compréhension sur cet effet de surproduction en diversifiant les chimies de surface. Les expériences précédentes réalisées par l'équipe ont montré des effets similaires sous rayons X et sous rayons gamma. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes donc limités à un type de rayonnement ionisant. Ainsi, les suspensions aqueuses de nanodiamants ont été irradiées à l'aide d'une source continue au  $^{60}\text{Co}$ , émettrice de rayons gamma à 1,17 et 1,33 MeV (*VII.D.2*) afin de rester dans une

gamme énergétique pertinente d'un point de vue thérapeutique et proche du rayonnement gamma utilisé lors des études *in vitro* (source au  $^{137}\text{Cs}$  à 0,66 MeV) (Grall *et al.*, 2015).

## B. Protocole de dosage indirect des radicaux hydroxyle

### 1. Description du protocole

Dans le cadre de ce travail de thèse, la détection de la formation de radicaux hydroxyle s'est effectuée de manière indirecte *via* la réaction d'hydroxylation de la molécule de coumarine, qui va agir comme sonde fluorimétrique. Guillaume Louit, dans le cadre de ses travaux de thèse, s'est appliqué à étudier le mécanisme associé à cette réaction d'hydroxylation (Louit, 2003) et le bilan réactionnel est représenté en Figure IV-3. La première étape de ce mécanisme est une réaction d'addition du radical  $\text{HO}^\bullet$  sur une des doubles liaisons de la coumarine (Gopakumar *et al.*, 1977). Cette réaction a une constante de vitesse de réaction très élevée, proche de la limite de diffusion dans l'eau, égale à  $1,05 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ensuite, parmi les deux voies réactionnelles proposées, la première correspond à une réaction de dismutation et la seconde à une réaction d'addition/élimination en présence de dioxygène. Il est donc important de noter que les quantités d'hydroxycoumarines formées ne seront pas les mêmes dans des conditions d'irradiation aérobies ou anaérobies.

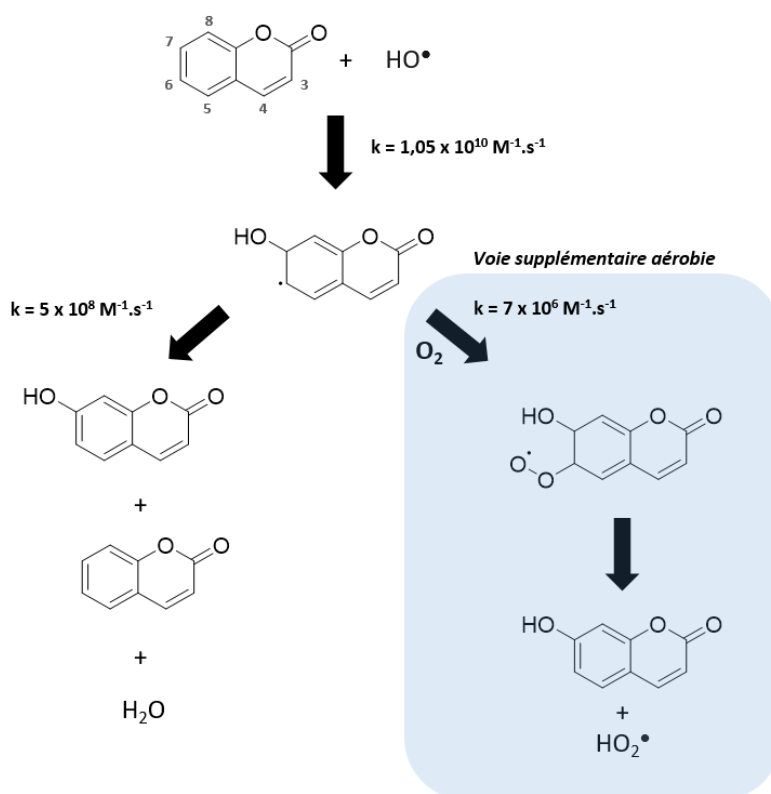


Figure IV-3 : Mécanisme d'hydroxylation de la coumarine par le radical  $\text{HO}^\bullet$ . Schéma inspiré de (Louit *et al.*, 2005b). Les chiffres en gris correspondent aux différentes positions d'hydroxylation possibles. Le mécanisme est présenté ici pour la formation de 7-OH Cou mais est *a priori* valable pour toutes les hydroxycoumarines.



Louit et al. ont montré que les six positions d'hydroxylation de la coumarine sont accessibles (Louit et al., 2005a). Parmi ces hydroxycoumarines, la 7-hydroxycoumarine présente une forte fluorescence (Creaven et al., 1965) (Bababunmi et al., 1975) quand les autres présentent des rendements de fluorescence négligeables. Cette molécule représente environ 6 % des produits d'oxydation de la coumarine (Louit, 2003). La concentration en radicaux hydroxyle formés peut donc être quantifiée via l'analyse fluorimétrique de la concentration de 7-hydroxycoumarine ( $\lambda_{exc} = 326 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$ ). La méthode mise au point par l'équipe (Sicard-Roselli et al., 2014) pour accéder au rendement de formation de 7-hydroxycoumarine (G(7-OH Cou)) est présentée en Figure IV-4.

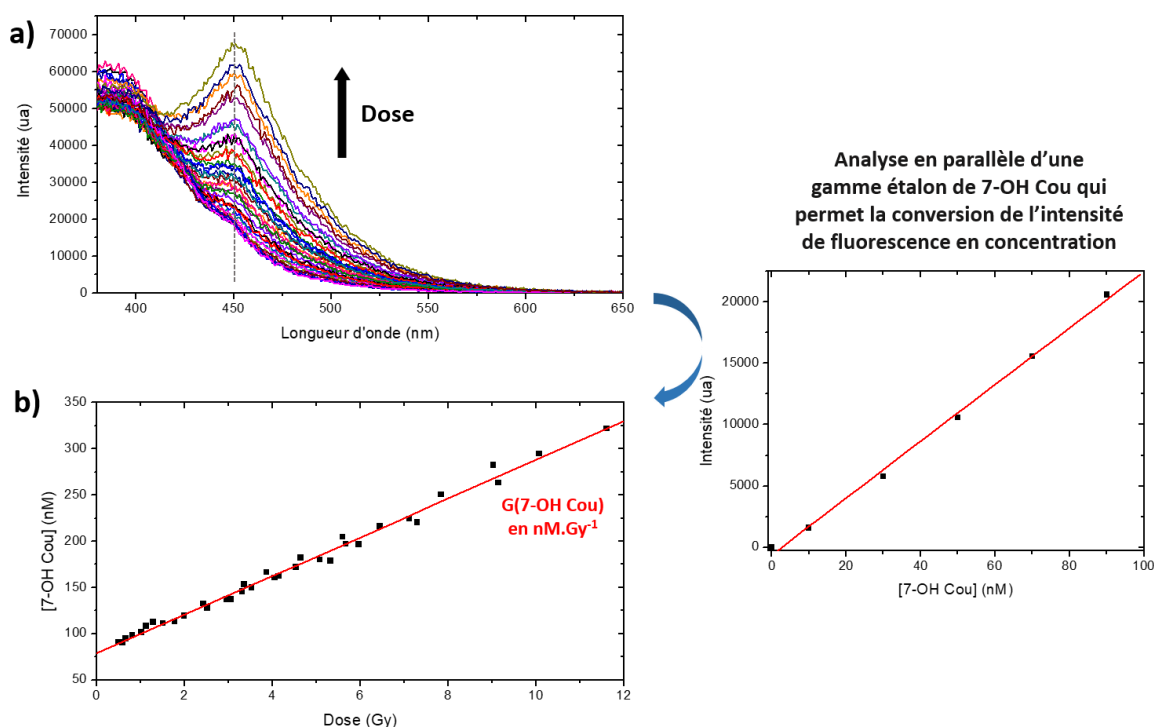


Figure IV-4 : Etablissement du rendement de formation de 7-hydroxycoumarine à partir des spectres de fluorescence des échantillons de coumarine irradiée et une concentration donnée en nanodiamants. a) Spectres de fluorescence des échantillons irradiés à dose croissante avec [Cou] = 0,5 mM et b) Concentration de 7-hydroxycoumarine formée en fonction de la dose.

Pour étudier l'impact de la présence de nanodiamants sur la production de radicaux hydroxyle, des échantillons contenant 0,5 mM de coumarine et une concentration donnée en NDs sont irradiés jusqu'à une dizaine de grays maximum. Nous sommes ici bien sensibles à des concentrations d'espèces radicalaires formées très faibles. Grâce à une gamme étalon (Figure IV-4), un rendement de formation de 7-hydroxycoumarine est obtenu. Pour une concentration en NDs donnée, il est important d'irradier au moins une vingtaine d'échantillons à différentes doses afin d'avoir une statistique correcte et une valeur de G(7-OH Cou) avec le moins d'incertitude possible. Ainsi, en réalisant cette expérience sur un nombre important de concentrations en NDs, la tendance d'évolution du G(7-OH Cou) est obtenue. Les résultats peuvent alors être présentés de différentes manières. La plus simple correspond à celle

du rendement de formation de 7-OH Cou en fonction de la concentration en nanodiamants. C'est la représentation choisie pour illustrer les résultats dans le [Chapitre V](#). Une autre possibilité est de représenter cette évolution par un ratio avec le rendement de l'irradiation de la coumarine seule, sans NDs :  $G(\text{HO}^\bullet)^{\text{avec NDs}}/G(\text{HO}^\bullet)^{\text{sans NDs}}$ . La méthode pour passer d'une représentation à l'autre est explicitée en [Figure IV-5](#). Une régression linéaire est effectuée sur la partie linéaire initiale de la courbe, correspondant *a priori* au seul phénomène de surproduction de radicaux, et l'ordonnée à l'origine obtenue correspond au rendement de formation de la radiolyse de l'eau pure. A partir d'une certaine surproduction de radicaux hydroxyle, les recombinaisons entre radicaux vont intervenir plus rapidement que leur réaction avec la coumarine, ce qui explique qu'un plateau soit observé à partir d'une certaine concentration en particules. La représentation en ratio de surproduction a été utilisée dans les études préalables sur les NPo et les DNDs ([Gilles et al., 2018](#)) ([Kurzyk et al., 2017](#)) ([Brun et al., 2020](#)). C'est celle qui sera choisie dans ce chapitre afin de faciliter la comparaison avec les travaux précédents.

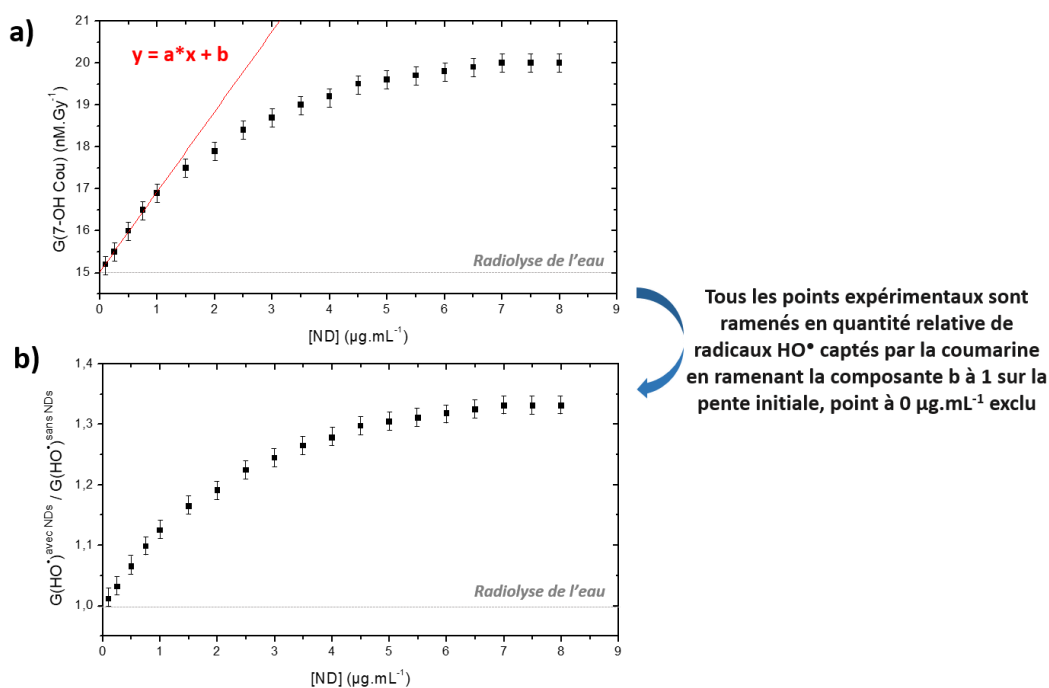


Figure IV-5 : Représentations graphiques de l'impact des nanodiamants sur la quantité de radicaux hydroxyle produite. a) Représentation schématisée d'une courbe de rendement de 7-hydroxycoumarine en fonction de la concentration en NDs et b) Représentation schématisée d'une courbe de surproduction de radicaux hydroxyle par rapport à la radiolyse de l'eau seule en fonction de la concentration en NDs.

Il est important de noter dès maintenant que l'utilisation d'une méthode de dosage indirecte telle que celle-ci implique de potentielles réactions de compétitions. Compte-tenu de la constante de vitesse de réaction de la coumarine ( $1,05 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ), une solution à 0,5 mM va réagir avec les radicaux HO<sup>•</sup> en environ 190 ns. C'est-à-dire que si un autre composé réagit plus rapidement que la coumarine, nous ne serons pas sensibles à l'ensemble des radicaux générés. De fait, les rendements de 7-

hydroxycoumarine mesurés sont des rendements apparents et dépendent des conditions expérimentales choisies.

## 2. Analyse chromatographique de l'hydroxylation de la coumarine en présence de DNDs

Dans cette étude, nous allons suivre l'évolution de la formation de 7-hydroxycoumarine comme sonde de la formation de radicaux hydroxyle. Afin de vérifier que le mécanisme d'hydroxylation de la coumarine est bien le même en présence et en absence de nanodiamants, nous devons vérifier que la concentration des différentes hydroxycoumarines est bien proportionnelle à la dose de rayonnement et que nous n'introduisons pas un biais en ne regardant que la 7-OH Cou *via* sa fluorescence. Pour cela, une technique séparative doit être employée. Nous avons donc réalisé des analyses chromatographiques en phase liquide sur les solutions de coumarine irradiées comme cela a pu être effectué dans d'autres travaux (Louit, 2003) (Gilles, 2015). Les analyses pour les solutions de coumarine seule et de coumarine avec des particules ADA-H (600°C 1h30 20 mbar et 750°C 5h 20 mbar) sont présentées en Figure IV-6.

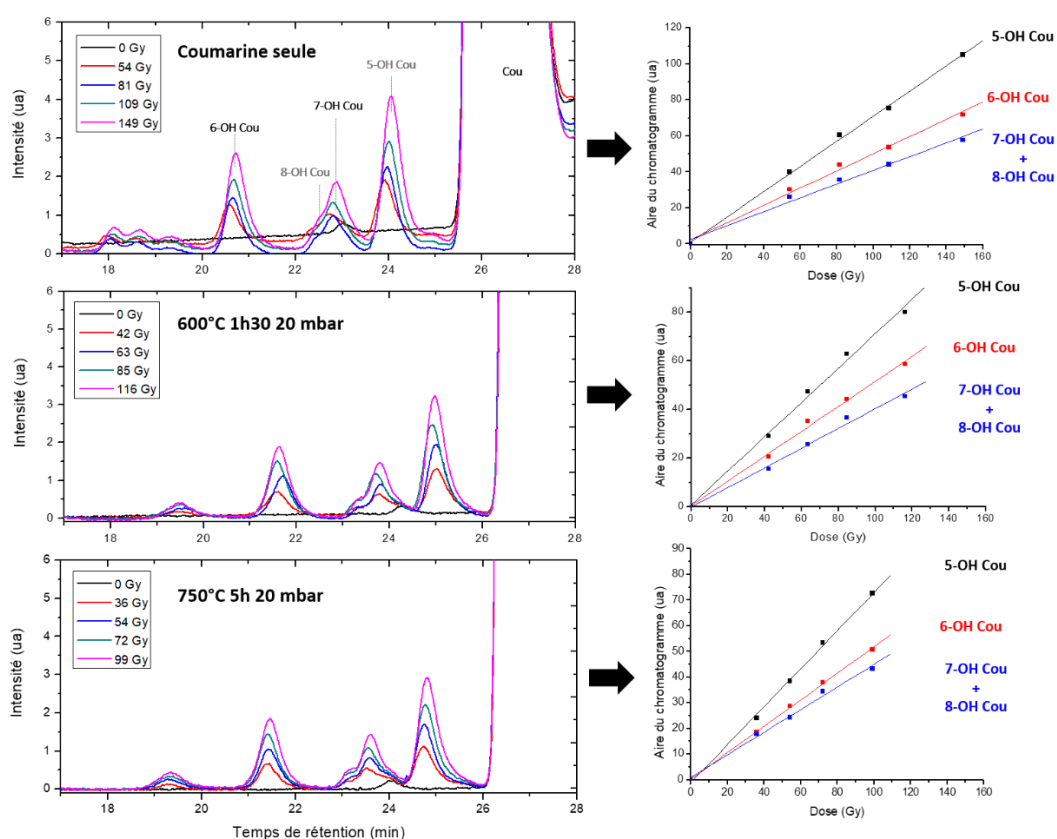


Figure IV-6 : Chromatogrammes des solutions de coumarine seule et en présence de suspension d'ADA-H en fonction de la dose (gauche) et évolution des aires des pics des différentes hydroxycoumarines identifiées en fonction de la dose (droite). [Cou] = 0,5 mM et [ADA-H] = 15 µg.mL<sup>-1</sup>. Absorbance réalisée à 280 nm. Les composés écrits en noir sont les composés pour lesquels des solutions de standard ont été analysées. Les composés écrits en gris sont déduits d'après (Louit, 2003) pour des profils chromatographiques similaires. Chromatogrammes réalignés au pic de coumarine.

Dans un premier temps, nous pouvons voir que nous avons les mêmes profils chromatographiques, ce qui signifie que nous avons les mêmes produits d'oxydation principaux avec et sans ADA-H. Ensuite, les différentes hydroxycoumarines présentent les mêmes intensités relatives, ce qui signifie que la même régiosélectivité est mise en jeu. Finalement, les quantités des différentes hydroxycoumarines augmentent bien toutes avec la dose, ce qui signifie que l'évolution de la 7-hydroxycoumarine reflète bien l'oxydation globale de la coumarine par les radicaux HO<sup>•</sup>. Nous pouvons donc conclure que le protocole de dosage reste valide avec les particules que nous utilisons.

### C. Influence de la chimie de surface des DNDs

Nous allons maintenant étudier les évolutions de production de radicaux hydroxyle en présence de nanodiamants selon les différents traitements de surface réalisés.

#### 1. Comportement des DNDs oxydées et recuites sous argon

Dans un premier temps, nous allons étudier l'influence des particules de la source ADAMAS, d'une part à chimie de surface oxydée (ADA-AsR) et d'autre part à chimie de surface « réduite », c'est-à-dire un des échantillons caractérisés dans le chapitre précédent pour lequel un potentiel zêta au-dessus de 30 mV était obtenu. Nous avons choisi l'échantillon recuit sous argon à 850°C. Les résultats pour ces deux chimies de surface sont présentés en *Figure IV-7*.

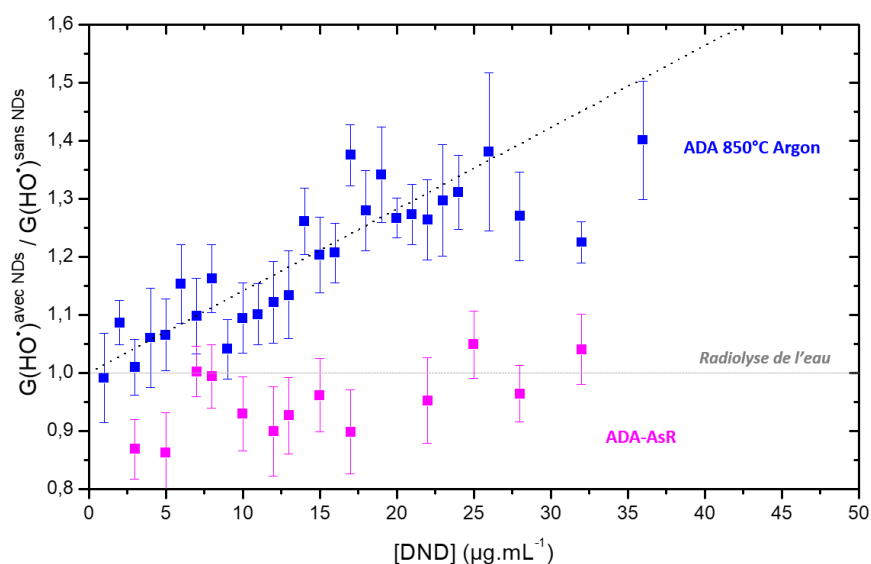


Figure IV-7 : Evolution du ratio de radicaux hydroxyle captés par la coumarine en fonction de la concentration en ADA-AsR et en particules ADAMAS recuites à 850°C sous argon.

Pour les particules ADA-AsR, aucune surproduction de radicaux n'est détectée lors de l'augmentation de la concentration en particules. La quantité de radicaux captés reste du même ordre de grandeur que pour la coumarine seule, aux barres d'erreur près. Nous pouvons donc conclure qu'elles

présentent le même comportement que les PChem-Ox (Kurzyk et al., 2017) (Brun et al., 2020). Pour les particules ADAMAS recuites sous argon à 850°C, le comportement diffère. La quantité de radicaux HO• augmente de manière linéaire avec la concentration en particules jusqu'à 20-25 µg.mL<sup>-1</sup> (à 35 % de surproduction) puis un palier est atteint. Pour la première fois, un effet surproducteur de radicaux est montré pour les DNDs ayant subi un recuit sous argon.

## 2. Influence des conditions d'hydrogénation

Nous avons ensuite étudié les particules ayant subi différents traitements d'hydrogénation. Les études préalables ont montré que les particules hydrogénées par plasma surproduisent des radicaux hydroxyle (Brun et al., 2020). Les objectifs sont ici de vérifier si cet effet est toujours présent pour des hydrogénations par recuit et si les conditions de recuit influencent la production de radicaux. Pour cela, les particules ADA-H et PChem-H ayant été recuites à 600°C pendant 1h30 à 20 mbar et celles à 750°C pendant 5h à pression atmosphérique ont été irradiées. Pour les particules ADA-H, nous avons également irradié la suspension de particules recuites à 750°C pendant 5h sous 20 mbar d'H<sub>2</sub>. Les résultats pour les particules ADA-H sont présentés en Figure IV-8.

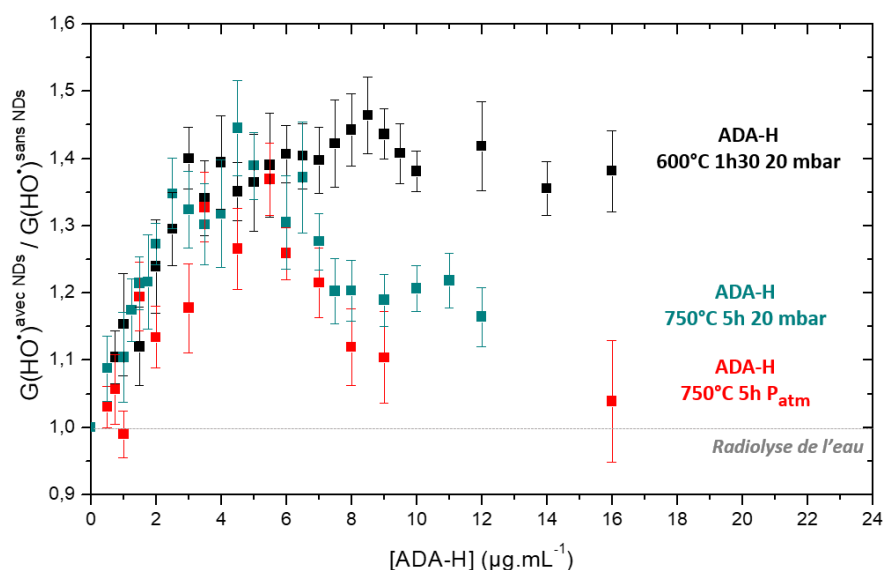


Figure IV-8 : Evolution du ratio de radicaux hydroxyle captés par la coumarine en fonction de la concentration en ADA-H selon les différentes conditions d'hydrogénation.

Nous pouvons observer une augmentation linéaire de la quantité de radicaux captés par la coumarine jusqu'à 4-5 µg.mL<sup>-1</sup> pour chaque échantillon d'ADA-H. Les DNDs ayant subi un recuit sous hydrogène présentent donc un effet surproducteur au même titre que les particules hydrogénées par plasma. Plusieurs tendances se distinguent ensuite. Pour les particules recuites à 600°C pendant 1h30, la surproduction se poursuit jusqu'à 8,5 µg.mL<sup>-1</sup> où un palier est atteint. En revanche, pour les particules recuites à 750°C, qu'elles aient été recuites sous 20 mbar ou à pression atmosphérique en H<sub>2</sub>, une

diminution du G(7-OH Cou) est observée avec la concentration en particules. Pour l'échantillon ADA-H recuit à 750°C pendant 5h et à pression atmosphérique, à  $16 \mu\text{g.mL}^{-1}$ , une quantité de radicaux  $\text{HO}^\bullet$  équivalente à celle pour l'eau pure est quantifiée. Cette diminution est présente pour les deux échantillons recuits à 750°C avec une diminution un peu plus importante pour l'échantillon recuit à pression atmosphérique. Cela met en évidence un autre phénomène en compétition avec la surproduction des radicaux  $\text{HO}^\bullet$ . Afin de vérifier si ces évolutions sont bien liées à la chimie de surface des particules et non à la source utilisée, nous avons réalisé les mêmes irradiations sur les particules PChem-H. Les résultats sont présentés en *Figure IV-9*.

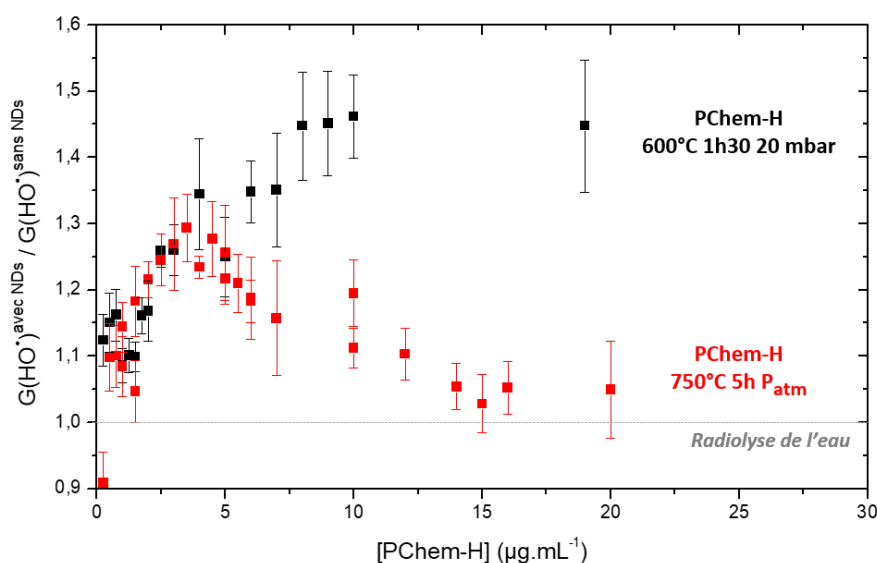


Figure IV-9 : Evolution du ratio de radicaux hydroxyle captés par la coumarine en fonction de la concentration en PChem-H selon les différentes conditions d'hydrogénation.

Pour des traitements d'hydrogénation identiques, les nanodiamants PChem-H présentent les mêmes tendances que les particules ADA-H. Une surproduction équivalente de radicaux hydroxyle est observée jusqu'à environ  $4 \mu\text{g.mL}^{-1}$  pour les deux échantillons puis l'évolution varie selon les conditions d'hydrogénation. Pour les particules recuites à 600°C pendant 1h30 et sous 20 mbar, la surproduction est linéaire jusqu'à  $4 \mu\text{g.mL}^{-1}$ , à 35 % de surproduction de radicaux par rapport à la radiolyse de l'eau, puis la surproduction commence à s'atténuer jusqu'à atteindre un plateau vers  $7-8 \mu\text{g.mL}^{-1}$ . Pour les particules recuites à 750°C pendant 5h et à pression atmosphérique, le rendement de formation de 7-OH Cou diminue et à  $15 \mu\text{g.mL}^{-1}$  il est du même ordre de grandeur que celui de la radiolyse de l'eau. Les effets observés sont donc indépendants de la source de nanodiamants de détonation mais dépendent apparemment du traitement d'hydrogénation effectué.

Pour résumer, la phase de surproduction de radicaux hydroxyle semble être identique à toutes les particules hydrogénées, pour toutes les conditions de traitement. Ces différentes expériences mettent en revanche en évidence des phénomènes prédominants différents en fonction de la

concentration de DNDs irradiés. La phase de diminution du ratio de rendement de production, elle, semble être dépendante du traitement reçu par les particules. Cette diminution semble traduire une réactivité des radicaux hydroxyle propre aux chimies de surface des DND-H. Nous avons donc ensuite axé nos expériences sur cette réactivité, sans irradiation.

## D. Génération des radicaux hydroxyle par la réaction de Fenton

Afin d'explorer la réactivité des nanodiamants issus de détonation avec les radicaux hydroxyle, nous avons choisi de générer ces derniers par une autre méthode que la radiolyse de l'eau afin d'éviter l'apport d'énergie de l'irradiation gamma. Pour cela, la réaction de Fenton a été choisie, permettant de générer des radicaux HO• par voie chimique.

### 1. Présentation de la réaction de Fenton et optimisation des protocoles

La réaction de Fenton est une réaction chimique permettant la génération de radicaux HO• par la dissociation catalytique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fenton, 1894). Elle est notamment utilisée pour des applications dans le traitement des contaminants dans l'eau (Wols & Hofman-Caris, 2012), en biologie (Prousek, 2007) ou encore pour l'oxydation de certains matériaux (Martín et al., 2010). Deux principaux modèles réactionnels ont été proposés dans la littérature pour décrire la réaction de Fenton et sont présentés dans le *Tableau IV-1* (Kremer, 2019).

Les modèles de Haber et Weiss (Haber & Weiss, 1934) et de Barb et al. (Barb et al., 1949) proposent tous les deux une première étape où un ion Fer(II) réagit avec une molécule de peroxyde d'hydrogène pour s'oxyder en ion Fer(III) et former un ion hydroxyde et un radical hydroxyle (Equation IV.3). Ensuite, le radical HO• réagit avec l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en excès et forme le radical perhydroxyle HOO• et de l'eau (Equation IV.4). Les deux modèles diffèrent ensuite, notamment quant à la régénération des ions Fe<sup>2+</sup>. Nous pouvons noter que comme nous travaillons en milieu neutre et que le pKa du couple HO<sub>2</sub>•/O<sub>2</sub>• est de 4,8 (Bielski et al., 1985), l'espèce majoritaire du couple qui sera générée est l'anion superoxyde O<sub>2</sub>• (Equation IV.4).



$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^\bullet + \text{HO}^-$	<i>Equation IV.3</i>
$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	<i>Equation IV.4</i>
<i>Modèle de Haber et Weiss</i>	
$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	<i>Equation IV.5a</i>
$\text{HO}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$	<i>Equation IV.6a</i>
<i>Modèle de Barb et al.</i>	
$\text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$	<i>Equation IV.5b</i>
$\text{HO}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$	<i>Equation IV.6b</i>
$\text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	<i>Equation IV.7b</i>

Tableau IV-1 : Propositions de schémas réactionnels de la réaction de Fenton d'après les modèles de Haber et Weiss et Barb et al.

Afin de vérifier que la réaction de Fenton puisse être utilisable dans nos conditions expérimentales, nous avons réalisé une expérience en présence de 0,5 mM de coumarine. Le suivi temporel de l'intensité de fluorescence de la 7-hydroxycoumarine à 450 nm a été réalisé à partir de l'ajout du peroxyde d'hydrogène au mélange et le résultat est présenté en *Figure IV-10*.

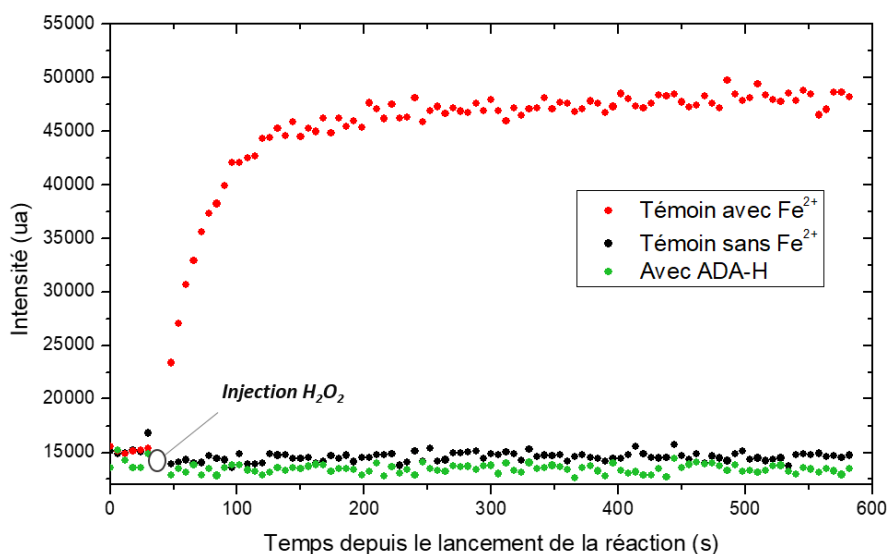


Figure IV-10 : Suivi temporel de la fluorescence de la 7-hydroxycoumarine d'une réaction de Fenton avec un témoin sans ions  $\text{Fe}^{2+}$  (points noirs), avec ions  $\text{Fe}^{2+}$  (points rouges) et sans ions  $\text{Fe}^{2+}$  mais avec des particules ADA-H 600°C 1h30 20 mbar (points verts).  $[\text{ADA-H}] = 20 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,58 \text{ mM}$ .

La courbe de suivi cinétique (témoin positif avec les ions  $\text{Fe}^{2+}$ ) montre une augmentation rapide de la concentration de 7-OH Cou, suivi d'une augmentation plus modérée et linéaire avec le temps. Nous retrouvons une allure identique à la courbe simulée de formation de dioxygène présentée dans (*Kremer, 2019*). En effet, d'après le *Tableau IV-1*,  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{O}_2$  sont deux produits de la réaction de Fenton, ils devraient donc présenter des allures similaires de formation. Les deux domaines de la courbe sont

attribués dans la littérature aux deux phases réactionnelles de la réaction de Fenton. Dans un premier temps, la phase d'initiation débute, où il va y avoir une consommation rapide des ions  $\text{Fe}^{2+}$  pour la dissociation catalytique du peroxyde d'hydrogène (*Equation IV.3*). Dans un second temps commence la phase dite de propagation, consistant à la régénération des espèces radicalaires jusqu'au moment où un des réactifs devient limitant. Comme il s'agit d'une réaction catalytique, la concentration en ions Fer(II) va conditionner de manière importante la quantité de radicaux hydroxyle générés. Afin d'essayer de se rapprocher le plus possible des expériences de radiolyse avec les nanodiamants, nous avons établi qu'une concentration d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  de 0,2 mM permettait d'obtenir une quantité finale de 7-OH Cou du même ordre de grandeur que lors des expériences d'irradiation (*VII.E*). Enfin, il était également important de vérifier que les nanodiamants ne provoquent pas la dismutation du peroxyde d'hydrogène, sans avoir besoin de présence de catalyseur métallique. Pour cela, nous avons remplacé les ions Fer(II) par 20  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  de particules ADA-H et procédé comme précédemment. Les résultats sur la *Figure IV-10* montrent que la présence des nanodiamants n'induit pas de dismutation de l' $\text{H}_2\text{O}_2$  par des phénomènes d'oxydoréduction à la surface des particules.

## 2. Réaction de Fenton en présence de particules ADA-H

Maintenant que les différentes conditions expérimentales ont été présentées, nous pouvons étudier la réactivité des DNDs vis-à-vis des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  générés par la réaction de Fenton. Pour cela, des réactions de Fenton ont été réalisées en présence de coumarine à 0,5 mM et d'une concentration variable en particules ADA-H 600°C 1h30 20 mbar. Les résultats sont présentés en *Figure IV-11*.

Sur le graphe a) de la *Figure IV-11* les cinétiques de fluorescence de la 7-OH Cou selon les différentes concentrations en ADA-H sont présentées. Nous pouvons voir que lorsque la concentration en particules est augmentée, la fluorescence de la 7-OH Cou est diminuée, suggérant que la présence des ADA-H limite sa formation. Sur le graphe b), des régressions linéaires ont été effectuées sur les 100 premières secondes du suivi temporel pour chaque échantillon et correspondent à la vitesse de formation de 7-OH Cou. En regardant ainsi dans les temps courts depuis l'initiation de la réaction, nous pouvons voir que l'effet des particules intervient dès la phase d'initiation de la réaction de Fenton et donc que la coumarine capte une partie des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  issus directement de la dismutation du peroxyde d'hydrogène. Nous pouvons ainsi voir que lorsque la concentration en ADA-H est augmentée, cette vitesse de formation est réduite, indiquant que probablement les particules ont constitué une autre voie de capture des radicaux.

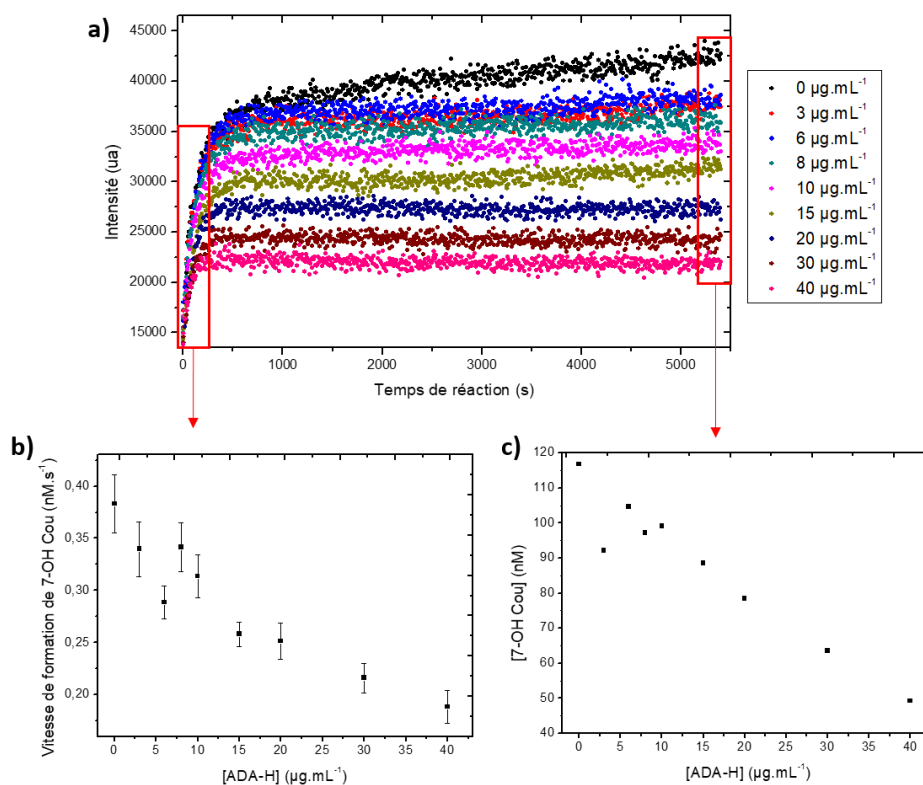


Figure IV-11 : a) Suivi temporel de la fluorescence de la 7-hydroxycoumarine en fonction de la concentration en particules ADA-H 600°C 1h30 20 mbar, b) vitesses de formation de 7-OH Cou dans les 100 premières secondes de la réaction de Fenton et c) Concentration en 7-OH Cou pour chacun des échantillons à la fin du suivi cinétique et après précipitation des DNDs et centrifugation.  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,58 \text{ mM}$ .

Après le suivi cinétique, afin de s'assurer que la présence des particules n'influe pas sur la fluorescence observée, les échantillons ont été récupérés et une solution de NaCl a été ajoutée, suivie d'une centrifugation pour retirer les DNDs. Les surnageants ont été récoltés et le graphe c) montre que la diminution de fluorescence avec la concentration en particules n'était pas due à un potentiel effet de quenching de fluorescence par les ADA-H. Nous pouvons constater que les vitesses de formation de 7-OH Cou dans la phase d'initiation tout comme leur concentration après plus d'1h20 de réaction diminuent avec la concentration en particules. Nous avons réalisé la même expérience pour les particules ADA-H recuites à 750°C pendant 5h et sous pression atmosphérique en H<sub>2</sub>. Une diminution de la concentration de 7-OH Cou formée est également observée pour ces particules. Les régressions linéaires des pentes d'intensité de fluorescence en fonction de la concentration après précipitation et centrifugation sont de  $-1,53 \pm 0,16 \text{ nM.mL.}\mu\text{g}^{-1}$  pour les ADA-H 600°C 1h30 20 mbar et  $-1,37 \pm 0,12 \text{ nM.mL.}\mu\text{g}^{-1}$  pour les ADA-H 750°C 5h Patm. Les pentes sont donc quasiment identiques, aux barres d'erreur près. Nous ne sommes donc pas sensibles ici à une différence de réactivité des radicaux

hydroxyle avec les ADA-H selon les deux conditions de recuit. Cette expérience nous permet de proposer un effet de capture des radicaux hydroxyle par les nanodiamants hydrogénés.

## E. Discussion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la production et la réactivité des radicaux hydroxyle sous irradiation en présence de DNDs. Ces expériences ont apporté de nouvelles informations sur les phénomènes explorés avant ce travail de thèse sous irradiation X et gamma.

Cette étude a permis de confirmer les résultats antérieurs concernant la différence de comportement sous irradiation entre les chimies de surface oxydées et hydrogénées. Les expériences avec les ADA-AsR et les ADA-H/PChem-H ont respectivement mis en évidence une absence d'effet par rapport à la radiolyse de l'eau seule et un effet de surproduction de radicaux hydroxyle, indépendamment de la source commerciale de DNDs. Un premier apport de ce travail a été de montrer que cette surproduction est indépendante des conditions d'hydrogénation thermique parmi les trois conditions de recuit testées : 600°C 1h30 20 mbar, 750°C 5h Patm et 20 mbar. Pour aller plus loin, nous avons comparé les points expérimentaux des particules PChem-H hydrogénés par recuit et des PChem-H hydrogénés par plasma des études antérieures (*Brun et al., 2020*). Ces deux traitements ont été réalisés depuis les mêmes sources initiales (PChem-AsR). La comparaison est présentée en *Figure IV-12*.

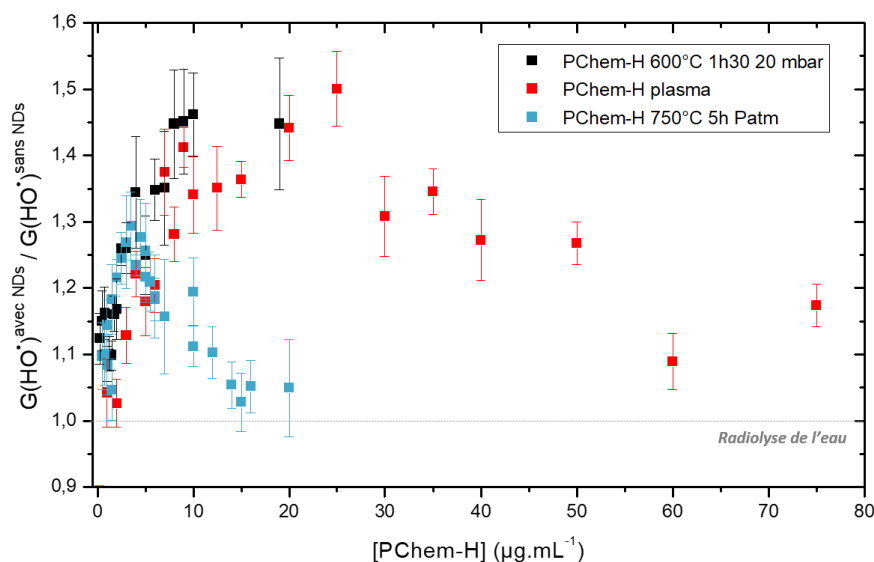


Figure IV-12 : Evolution du ratio de radicaux hydroxyle captés par la coumarine en fonction de la concentration en PChem-H thermique (600°C 1h30 20 mbar et 750°C 5h Patm) et PChem-H plasma (points issus de la Figure 5A de la référence (*Brun et al., 2020*)).

D'après les courbes ci-dessus, les PChem-H hydrogénées par voie plasma présentent une pente initiale légèrement inférieure à celles des PChem-H hydrogénées par voie thermique, proche néanmoins étant

donné les barres d'erreur respectives des deux expériences. Le taux de carbone hybridé  $sp^2$  pour les différentes particules hydrogénées par recuit a été quantifié entre 3 et 5,5 % de la déconvolution des niveaux de cœur  $C_{1s}$  en XPS, c'est-à-dire entre 1,2 et 2,2 % une fois le pourcentage corrigé par le facteur d'amplification du signal provenant de la surface mis en évidence précédemment pour nos DNDs (III.E.1). Pour ces expériences, aucun effet de la présence de  $C-sp^2$  n'est notable dans cette faible gamme de variation. Des études antérieures par tritiation de la surface des nanodiamants ont permis de mettre en avant que le traitement par recuit permettait de mettre jusqu'à dix fois plus de tritium en surface des DNDs que le traitement par plasma (Nehlig et al., 2019). Les conditions de recuit ne sont pas exactement les mêmes entre cette étude et la nôtre, mais en supposant qu'une telle différence subsiste et que l'on puisse assimiler la réactivité du tritium vis-à-vis de la surface des DNDs à celle de l'hydrogène, alors soit la variation de la quantité d'hydrogène en surface des particules n'induit pas de différence significative de surproduction, soit nous avons dans les deux cas une quantité suffisante de terminaisons hydrogénées pour que l'effet soit présent dans des proportions similaires.

Cette proposition est cependant à nuancer avec les résultats de l'irradiation des particules recuites à 850°C sous argon. La comparaison des résultats entre ces dernières et leurs analogues hydrogénées à 600°C est présentée en Figure IV-13.

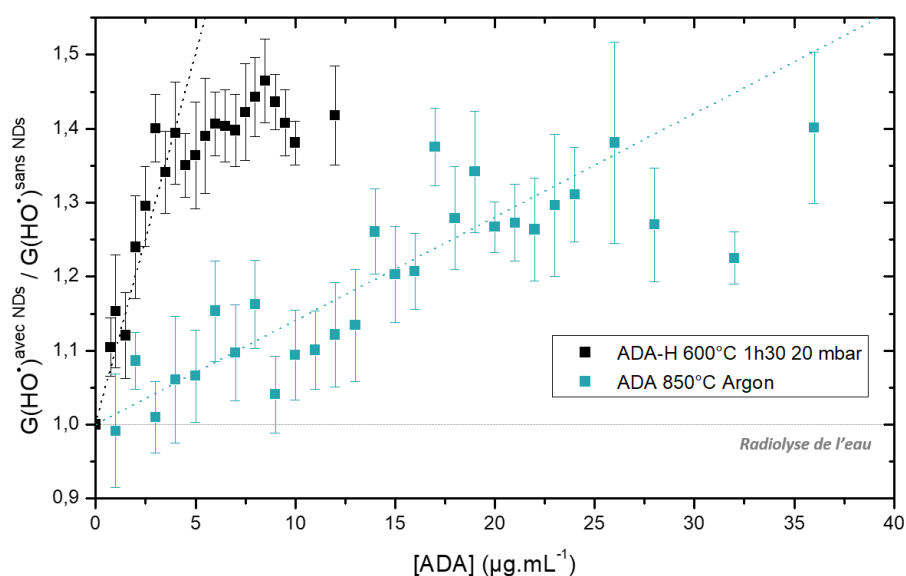


Figure IV-13 : Evolution du ratio de radicaux hydroxyle captés par la coumarine en fonction de la concentration en ADA-H thermique (600°C 1h30 20 mbar) et particules ADAMAS recuites sous argon à 850°C.

La comparaison de ces deux courbes met en évidence une différence de surproduction importante entre les deux échantillons, dont les traitements ont été effectués sur les mêmes particules initiales (ADA-AsR). Nous pouvons noter que la mise en évidence d'une surproduction de radicaux  $\text{HO}^{\bullet}$  par des DNDs recuites sous argon est un apport de ce travail. Néanmoins, nous pouvons observer que l'efficacité de surproduction est nettement réduite lors du recuit sous argon comparé au recuit sous

hydrogène dans les conditions expérimentales définies. Les pourcentages corrigés de carbone  $sp^2$  en surface de ces particules sont de 2,2 et 2,4 % pour les ADA-H 600°C et ADA 850°C Argon respectivement, c'est-à-dire quasiment identiques. Il semble donc que le taux de C- $sp^2$  ne soit pas responsable de la surproduction de radicaux hydroxyle sous irradiation. Le taux d'oxygène résiduel ne semble pas non plus être la cause de cet effet car similaire pour les deux échantillons. En revanche, comme nous avons pu le montrer dans les [Chapitres II et III](#), les recuits sous hydrogène et sous argon génèrent des terminaisons hydrogénées aliphatiques à la surface des nanodiamants, avec une majorité de groupements  $CH_3$  ([Figure II-16](#) et [Figure III-4](#)). Nous n'avons cependant pas de quantification des terminaisons hydrogénées de surface générées par les deux traitements, ne nous permettant pas de conclure sur l'impact de la quantité de celles-ci sur la différence de surproduction. Il est également important de rappeler à ce stade que les particules recuites sous argon ont présenté une moins bonne stabilité colloïdale dans le temps par rapport aux particules hydrogénées, ce qui a été, entre autres, mis en évidence par un potentiel zêta initial plus faible d'environ 20 mV et une présence de plus gros agglomérats ([III.F](#)).

L'effet de surproduction n'est cependant pas le seul phénomène en présence dans nos expériences. Nous voyons bien sur la [Figure IV-12](#) que la surproduction n'est pas linéaire, elle atteint un maximum vers  $20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  à 45 % de surproduction pour les particules hydrogénées par plasma ou par le recuit à 600°C. Ensuite, le G(7-OH Cou) diminue avec la concentration. C'est également ce qui est observé pour les particules recuites à 750°C, mais cette diminution intervient à une concentration beaucoup plus faible en DNDs. Brun et al. ont déjà proposé qu'une autre réaction interfère avec la surproduction des radicaux. Une augmentation de la concentration en coumarine en solution lors des irradiations avait alors permis de montrer qu'une compétition avait lieu entre la coumarine et un autre capteur de radicaux  $HO^\bullet$  ([Brun et al., 2020](#)). Nous proposons aujourd'hui que cette diminution traduise la réactivité des radicaux hydroxyle avec les surfaces des DND-H. En générant les radicaux par voie chimique et non plus par irradiation, un unique effet de diminution du rendement de formation de 7-OH Cou a été mis en évidence pour les deux conditions d'hydrogénation principales sur les particules ADA-H. Cela signifie que les nanodiamants hydrogénés limitent la formation de 7-OH Cou lors de la réaction de Fenton. D'après les équations de réaction, cela signifierait que les nanodiamants captent les radicaux  $HO^\bullet$  et cela dès la phase d'initiation ([Figure IV-11](#)). Les expériences de Fenton ont donc mis en évidence l'aspect capteur de radicaux  $HO^\bullet$  des DND-H. De plus, les radicaux hydroxyle sont connus pour réagir avec les composés organiques avec une constante de vitesse proche de la limite de diffusion ([Mitroka et al., 2010](#)). Les deux réactions prépondérantes des radicaux  $HO^\bullet$  sont les réactions d'abstraction d'hydrogène et d'addition sur les insaturations ([von Sonntag, 1989](#)) ([Davies & Dean, 1997](#)). Des exemples de ces deux réactions sont représentés en [Figure IV-14](#).

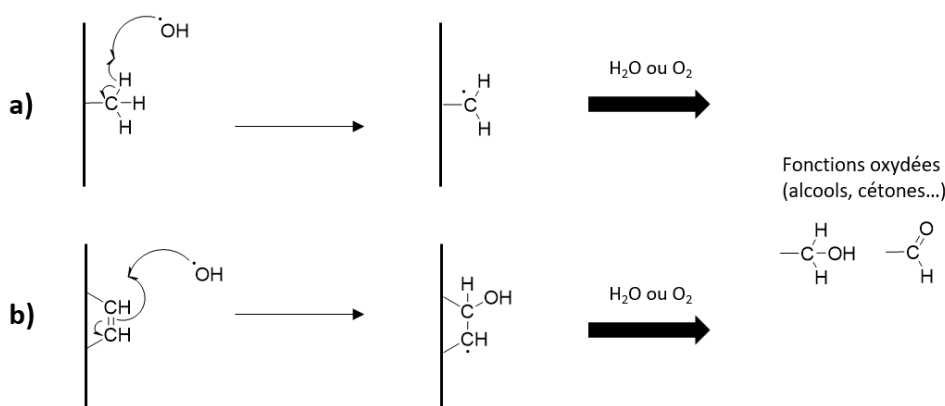


Figure IV-14 : Exemples de réactions du radical hydroxyle a) abstraction d'hydrogène d'un groupement méthyle et b) addition sur une insaturation. Le radical carboné généré peut ensuite subir des étapes d'oxydation.

Ces réactions sont fortement documentées, notamment pour l'abstraction d'atomes d'hydrogène d'alcanes (Droege & Tully, 1986) ou d'alcools par exemple (Luo et al., 1997) (Moc & Simmie, 2010). Cette forte réactivité est également appuyée par le fort potentiel de réduction du couple HO•/H<sub>2</sub>O, égal à 2,18 V (Koppenol & Butler, 1985). Cela signifierait que les radicaux hydroxyle générés sous irradiation pourraient attaquer les terminaisons hydrogénées ou bien le carbone sp<sup>2</sup> résiduel de surface.

Nous avons voulu aller plus loin pour essayer de confirmer cette proposition. Aux concentrations de travail de radiolyse (< 30 µg.mL<sup>-1</sup>) il n'est pas envisageable d'effectuer des analyses infrarouge pour étudier les modifications induites. Néanmoins, nous avons effectué une expérience d'irradiation sur des particules ADA-H 750°C 1h 20 mbar qui présentent la même chimie de surface que leurs analogues recuites pendant 5 h (II.D). La concentration des particules ADA-H irradiées et la dose totale ont été augmentées pour garder un rapport entre la concentration de particules et le nombre de radicaux HO• générés du même ordre de grandeur. La comparaison des spectres infrarouge avant et après irradiation à 1200 Gy est présentée en Figure IV-15. En supposant que les modifications induites par l'irradiation ne sont que surfaciques, la quantité de défauts structuraux du cœur diamant ne devrait pas être impactée. C'est pour cela que pour les graphes b) et c), les spectres ont été normalisés à 1330 cm<sup>-1</sup>, comme nous l'avons déjà réalisé précédemment (II.F.2.d)). Nous pouvons observer une diminution des bandes d'élongation C-H à 2944 et 2878 cm<sup>-1</sup> et en parallèle une augmentation importante de l'intensité de la bande à 1098 cm<sup>-1</sup> correspondant aux simples liaisons carbone-oxygène. L'analyse XPS de l'échantillon irradié a également permis d'observer une augmentation du pourcentage atomique d'oxygène de 1,5 à 3 %. Cela signifie que l'irradiation a provoqué une diminution de la quantité de terminaisons hydrogénées concomitamment à une oxydation de la surface des particules. Cela confirmerait donc que pour les DNDs hydrogénés, un effet



capteur de radicaux hydroxyle coexisterait avec l'effet surproducteur mis en évidence précédemment, aboutissant *in fine* à l'oxydation de la surface des DND-H.

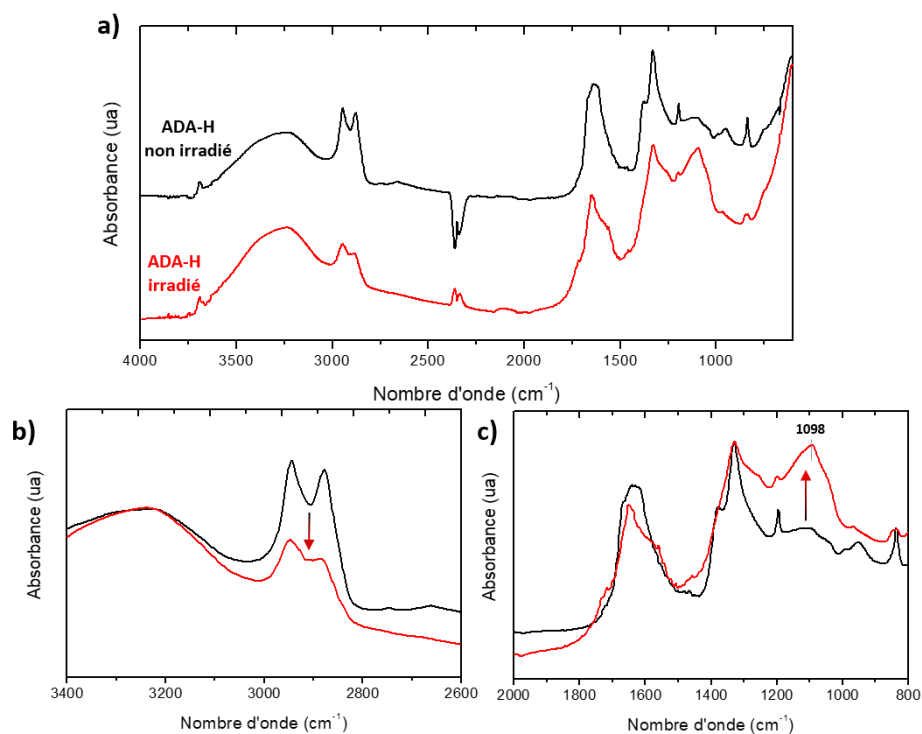


Figure IV-15 : Comparaison des spectres infrarouge des particules ADA-H 750°C 1h 20 mbar avant et après irradiation à environ 1200 Gy : a) Spectres entiers, b) Détail de la zone 3400-2600  $\text{cm}^{-1}$  avec normalisation des spectres à 1330  $\text{cm}^{-1}$  et c) Détail de la zone 2000-800  $\text{cm}^{-1}$  avec normalisation des spectres à 1330  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous voyons sur la [Figure IV-12](#) que l'efficacité de capture n'est pas identique selon le traitement d'hydrogénation. Un contraste important est relevé avec les échantillons recuits à 750°C (ADA-H comme PChem-H), pour lesquels la prédominance de l'effet de capture commence à beaucoup plus faible concentration ( $\approx 4 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ). Le carbone hybridé  $\text{sp}^2$  ne semble pas être à l'origine de cette différence car, comme nous l'avons mentionné précédemment, les pourcentages corrigés sont similaires. L'organisation colloïdale en suspension des particules ne semble pas être non plus à l'origine de cette différence puisque les mêmes motifs d'agglomération lors des analyses en cryo-microscopie ont été observés ([Figure II-26](#)). En revanche, comme nous avons pu le montrer par analyses infrarouge et XPS, la différence principale entre les deux conditions de recuit est la meilleure réduction des fonctions oxydées de surface et l'absence de liaisons C=O pour les particules recuites à 750°C. Ces fonctions carbonyle étaient également détectées pour les particules hydrogénées par plasma ([Brun et al., 2020](#)). Autrement dit, c'est la première fois que des nanodiamants hydrogénés avec une chimie de surface aussi réduite ont été étudiés sous irradiation. La quantité de fonctions oxydées résiduelles pourrait donc influencer l'effet de capture observé. Cette interprétation peut être également corrélée au mécanisme proposé d'abstraction d'hydrogène de surface par les radicaux  $\text{HO}^\bullet$ . En effet, la vitesse d'abstraction va être diminuée lorsque des groupements attracteurs d'électrons voisins vont être

présents, tels que des fonctions carbonyle (*von Sonntag, 1989*). Parmi ces groupements attracteurs d'électrons peuvent par ailleurs être retrouvés les cétones, aldéhydes, acides carboxyliques ou encore les groupements nitro (*Anglada et al., 2018*). Nous savons que pour les particules recuites à 600°C une quantité non négligeable de fonctions carbonyle sont présentes en surface (*Figure II-16*). En réalisant toutes nos expériences à 0,5 mM de coumarine, nous ne sommes sensibles qu'à la quantité de radicaux HO• ayant réagi en environ 190 ns avec la coumarine. Si l'attaque des terminaisons hydrogénées n'est pas favorisée pour les surfaces de DNDs présentant des résiduels de fonctions oxydées, une plus grande quantité de radicaux hydroxyle aura réagi au bout de 190 ns avec la coumarine. Cela pourrait donc expliquer la différence de comportement entre les particules recuites à 600 et 750°C. Pour aller plus loin, il serait intéressant d'avoir des notions quantitatives non seulement des terminaisons hydrogénées de surface mais également des fonctions oxydées résiduelles.

Quelle serait alors la chimie de surface idéale pour les DNDs ? Si l'objectif est d'avoir une surproduction de radicaux hydroxyle tout en préservant la surface des nanodiamants de l'oxydation, alors une surface comportant des résiduels de fonctions oxydées pourrait être pertinente. Il serait intéressant pour aller plus loin de faire varier progressivement la quantité de fonctions oxydées à partir de DND-H à chimie de surface totalement réduite (recuit à 750°C) et d'en étudier le comportement sous irradiation.

## F. Bilan

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement de nanodiamants de détonation de différentes chimies de surface sous irradiation gamma.

Dans un premier temps, nous pouvons noter que la meilleure stabilité dans le temps des suspensions par rapport aux études préalables a permis d'avoir des expériences reproductibles, ce qui est important car les expériences d'irradiation sont fragmentées dans le temps. De plus, la gamme de doses utilisée dans ce travail a été diminuée par rapport aux précédentes études, ce qui souligne la sensibilité de la méthode de dosage utilisée.

Nous avons dans un premier temps confirmé que sous irradiation les particules ADA-AsR ne présentent aucun effet supplémentaire par rapport à la radiolyse de l'eau, confirmant ainsi **que les DNDs à chimie de surface oxydée n'induisent pas de surproduction de radicaux HO•, indépendamment de la source de nanodiamants.**

Dans un second temps, les expériences sur les DNDs ayant subi un traitement d'hydrogénation par recuit sous H<sub>2</sub> ont montré qu'**un effet de surproduction de radicaux hydroxyle est observé pour ces particules qui semble être indépendant de la source de particules et des conditions**

**d'hydrogénation (température entre 600 et 750°C et thermique/plasma).** Une différence est en revanche remarquée pour les particules recuites à 850°C sous argon, où la surproduction de radicaux HO• est plus faible. Celle-ci ne peut pas être expliquée par le taux de carbone sp<sup>2</sup> ce qui répond à un de nos questionnements au début de ce travail de thèse. N'ayant pas de notion quantitative des terminaisons hydrogénées de surface, il est difficile de conclure sur l'impact de la quantité de celles-ci sur l'effet observé. Un autre apport de ce travail a été de mettre en évidence que lorsque la concentration en particules est augmentée, **un effet capteur de radicaux devient prépondérant**, correspondant à une **oxydation de la surface des NDs**. Cet effet, en revanche, semble être **dépendant du traitement d'hydrogénation effectué**, avec une **meilleure efficacité de capture pour les particules ayant eu la meilleure réduction des fonctions oxydées de surface**.

Finalement nos expériences ne nous auront pas permis d'éliminer une des deux hypothèses initiales, à savoir la génération d'électrons et de trous par les DND-H par photoémission ou bien un mécanisme interfacial, les deux pouvant être reliées à la quantité de terminaisons hydrogénées de surface. Néanmoins, ce travail aura pu non seulement nuancer le rôle du carbone sp<sup>2</sup> sur l'effet de surproduction, mais a également montré l'importance de la coexistence de terminaisons hydrogénées et de fonctions oxydées sur la réactivité des radicaux hydroxyle vis-à-vis de la surface des DNDs. Il serait maintenant intéressant de poursuivre l'exploration de l'importance du ratio terminaisons hydrogénées et fonctions oxydées de surface et, ensuite, de voir si la surproduction d'électrons hydratés mise en évidence dans les travaux antérieurs est également liée à ces facteurs.





## V. Réactivité des suspensions de nanodiamants issus de broyage sous irradiation

---

### A. Introduction

Après avoir analysé le comportement des nanodiamants issus de détonation, nous allons étudier la réactivité des suspensions aqueuses de nanodiamants issus de broyage (MNDs) sous rayonnement gamma.

Comme nous l'avons vu précédemment, les MNDs se rapprochent beaucoup plus du diamant massif que leurs analogues DNDs, particulièrement par leur qualité cristalline car il s'agit de nanodiamants issus directement de diamant HPHT. De plus, une forte polydispersité caractérise ces particules, ainsi qu'un arrangement colloïdal différent, comme nous l'avons mis en évidence précédemment (*II.F.1*). De fait, un comportement différent sous rayonnement de ces particules peut être attendu. Contrairement aux particules issues de détonation, la réactivité des MNDs sous rayonnement ionisant n'a pas fait l'objet, à notre connaissance, de recherches dans la littérature. En revanche, une étude menée sous illumination UV sur des nanodiamants de très haute qualité cristalline se démarque (*Zhang & Hamers, 2017*). Cette équipe a illuminé des suspensions aqueuses de nanodiamants issus de synthèse naturelle, de diamètre moyen centré à 125 nm, avec des rayons UV d'énergie supérieure à 5,5 eV, afin d'essayer de réduire les molécules de CO<sub>2</sub> en CO. Il a été ainsi mis en évidence de manière indirecte une émission d'électrons hydratés par ces nanodiamants. L'étude des nanodiamants issus de synthèse HPHT sous rayonnement de plus haute énergie est donc intéressante pour voir si cet effet est maintenu.

Comme il s'agit d'un nouveau matériau d'étude, son comportement vis-à-vis de la production de radicaux hydroxyle et d'électrons hydratés sous rayons gamma est inconnu. Nous allons donc étudier l'influence de la présence des MNDs sur la quantité de radicaux HO• générée en utilisant la coumarine comme présenté dans le *Chapitre IV*. Nous nous intéresserons ensuite à la production des électrons hydratés. Pour le dosage de ces derniers, nous travaillerons dans un premier temps avec la coumarine sous atmosphère d'un mélange N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>, comme mis au point par l'équipe sur les nanoparticules d'or (*Gilles et al., 2018*). Dans un second temps, nous présenterons une nouvelle méthode de dosage des électrons hydratés par les ions nitrate, plus facile à mettre en œuvre et qui comporte moins d'étapes intermédiaires. Finalement, nous étudierons l'effet de l'atmosphère d'irradiation sur les phénomènes observés.

## B. Quantification des radicaux hydroxyle en présence de MND-H

### 1. Analyse chromatographique de l'hydroxylation de la coumarine en présence de MNDs

Comme précédemment (IV.B.2), il convient de vérifier que le protocole de dosage par la coumarine est toujours valide avec les particules MNDs. Les profils chromatographiques de la coumarine seule et en présence de 20  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  de MND-H irradiés à différentes doses sont présentés en Figure V-1.

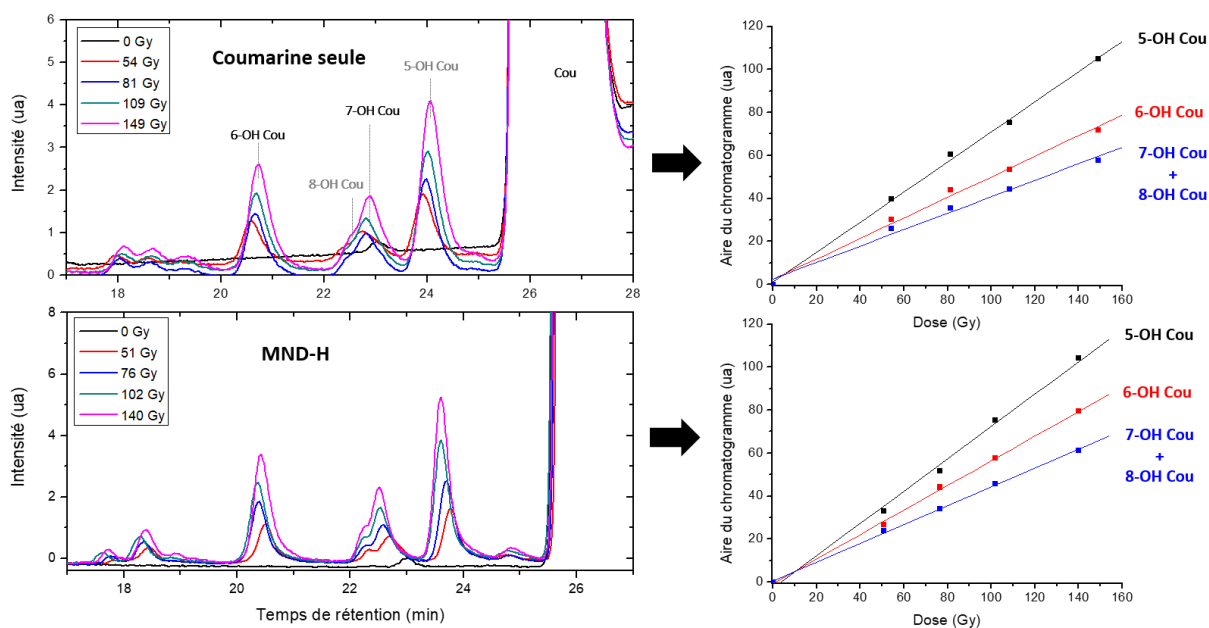


Figure V-1 : Chromatogrammes des solutions de coumarine seule et en présence de MND-H en fonction de la dose (gauche) et évolution des aires des différentes hydroxycoumarines identifiées en fonction de la dose (droite). [Cou] = 0,5 mM et [MND-H] = 20  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Absorbance réalisée à 280 nm. Les composés écrits en noir sont les composés pour lesquels des solutions de standard ont été analysées. Les composés écrits en gris sont déduits d'après (Loutit *et al.*, 2003). Chromatogrammes réalignés au pic de coumarine.

Les concentrations des différentes hydroxycoumarines détectables lors de la séparation chromatographique augmentent toutes linéairement avec la dose et selon le même profil en présence ou absence des MND-H. Le protocole de dosage par la 7-hydroxycoumarine reste donc bien valable pour l'étude des MNDs.

### 2. Mesure des radicaux hydroxyle lors de l'irradiation des suspensions de MND-H

Les MND-H ont été irradiés en présence de 0,5 mM de coumarine. Les résultats des rendements de production de 7-hydroxycoumarine sont présentés en Figure V-2. Dans ce chapitre,



nous préférons une présentation des résultats directement en rendement de production de 7-hydroxycoumarine (G(7-OH Cou))

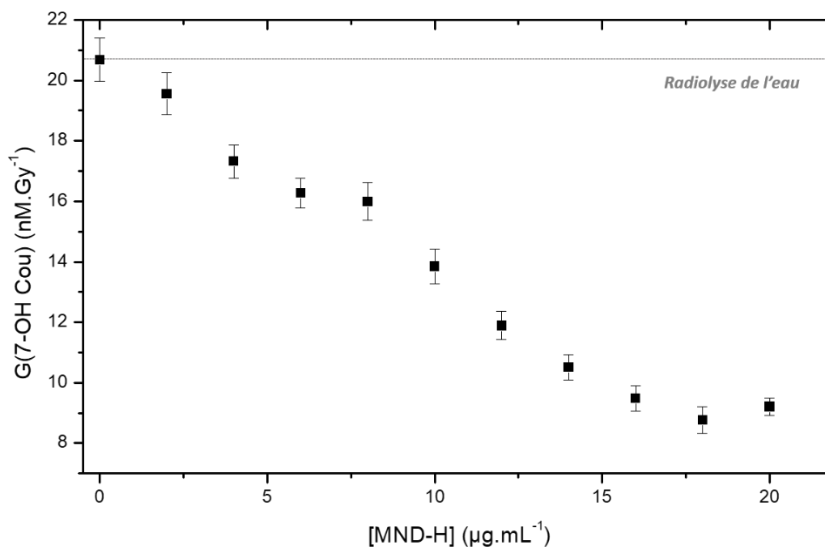


Figure V-2 : Evolution du rendement de formation de 7-OH Cou en fonction de la concentration en MND-H. [Cou] = 0,5 mM.

Le rendement de formation G(7-OH Cou) diminue linéairement avec la concentration en MND-H. Pour la première fois, seul un effet de capture de radicaux HO<sup>•</sup> par les nanodiamants semble être détecté pour des particules hydrogénées. A 15 µg.mL<sup>-1</sup>, deux fois moins de radicaux HO<sup>•</sup> sont captés par la coumarine. Cette expérience a été réalisée sur deux lots de MND-H hydrogénés dans les mêmes conditions et des tendances similaires ont été retrouvées. Etant donné cet effet inattendu, nous avons voulu dans un premier temps vérifier qu'il n'était pas dû à un contaminant introduit avec les MND-H. Pour cela, nous avons exposé des particules MND-H (20 µg.mL<sup>-1</sup>) à 0,5 mM de coumarine pendant 1h15, puis les particules ont été précipitées par ajout de sel (NaCl à 1% final) et une centrifugation a été réalisée. Le surnageant a été irradié pour pouvoir être comparé aux précédents points expérimentaux. Les résultats sont présentés en [Figure V-3](#).

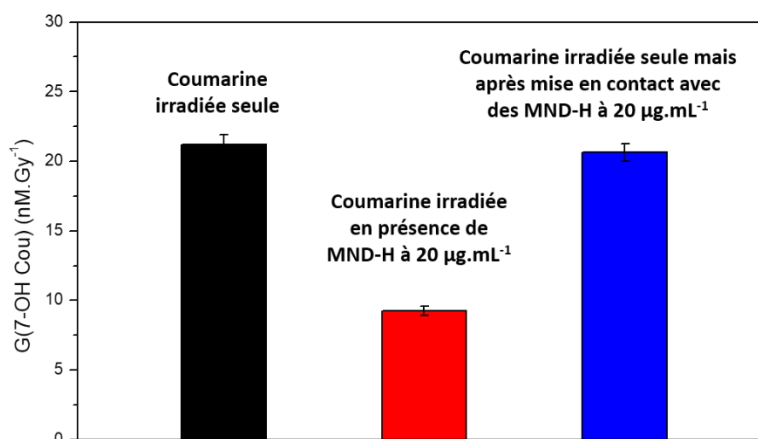


Figure V-3 : Effet de la mise en contact pendant 1h15 des MND-H et de la coumarine sur le rendement de formation de 7-hydroxycoumarine sous irradiation.

Nous voyons bien que la seule mise en contact entre les MND-H et la coumarine n'est pas responsable de l'effet observé car le même rendement de formation de 7-OH Cou est obtenu après retrait des particules. Nous n'avons donc pas de contaminant en présence.

Afin de vérifier qu'il s'agit bien d'un effet capteur de radicaux HO<sup>\*</sup> par les MND-H, nous avons mis en compétition cette capture, en faisant varier la concentration de coumarine en solution entre 0,2 et 1,5 mM. En effet, connaissant la constante de vitesse de réaction de la coumarine avec les radicaux hydroxyle ( $1,05 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Louit, 2003)), cela signifie que pour des concentrations en coumarine de 0,2, 0,5, 1 et 1,5 mM la réaction se fera en environ 480, 190, 95 et 65 ns respectivement. Les résultats de ces expériences sont présentées en Figure V-4.

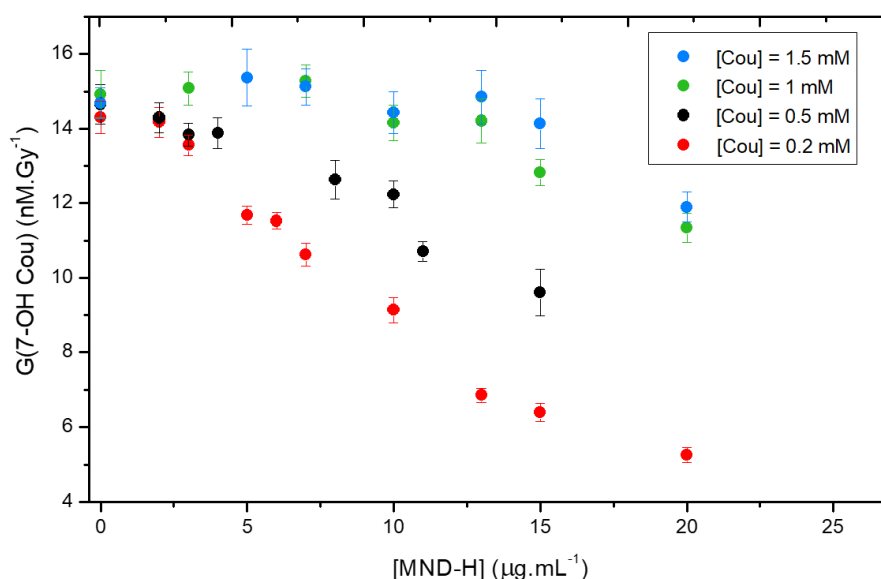


Figure V-4 : Evolution du rendement de formation de 7OH-Cou en fonction de la concentration en MND-H à différentes concentrations de coumarine.

Nous pouvons observer que lorsque la concentration en coumarine initialement en solution avec les MND-H augmente, le rendement de 7OH-Cou est plus élevé, à concentration égale en particules. Cela confirme donc une compétition entre les MND-H et la coumarine pour leur réaction avec les radicaux hydroxyle formés sous irradiation. De plus, aucune surproduction par rapport à la radiolyse de l'eau seule n'est détectée. Pour les nanodiamants issus de broyage, l'effet surproducteur de radicaux observé pour les DNDs hydrogénés ne semble donc pas être présent.

Louit et al. ont utilisé la coumarine pour établir des constantes de vitesse de réaction entre les radicaux hydroxyle et des espèces antioxydantes (Louit et al., 2009). La relation mathématique établie, adaptée aux notations des nanodiamants, correspond à l'Equation V.1.

$$\frac{G(7OHCou)^{sans\ NDs}}{G(7OHCou)^{avec\ NDs}} = 1 + k_{MND} \times \frac{[MND]}{k_{Cou} \times [Cou]} \quad \text{Equation V.1}$$

Dans cette équation,  $G(7OHCou)^{sans\ NDs}$  correspond au rendement de production de 7-OH Cou en absence de nanodiamants,  $G(7OHCou)^{avec\ NDs}$  au rendement de formation de 7-OH Cou en présence de nanodiamants à la concentration [MND],  $k_{MND}$  correspond à la constante de vitesse de réaction apparente des MND-H avec les radicaux  $HO^\bullet$ ,  $k_{Cou}$  correspond à la constante de vitesse de réaction de la coumarine avec les radicaux  $HO^\bullet$  et [Cou] correspond à la concentration de coumarine en présence. Ainsi, en traçant le rapport des rendements de formation avec cette équation, la constante de vitesse apparente  $k_{MND}$  des MND-H avec les radicaux  $HO^\bullet$  est obtenue. En utilisant tous les points expérimentaux de la [Figure V-4](#), nous pouvons établir la courbe présentée en [Figure V-5](#).

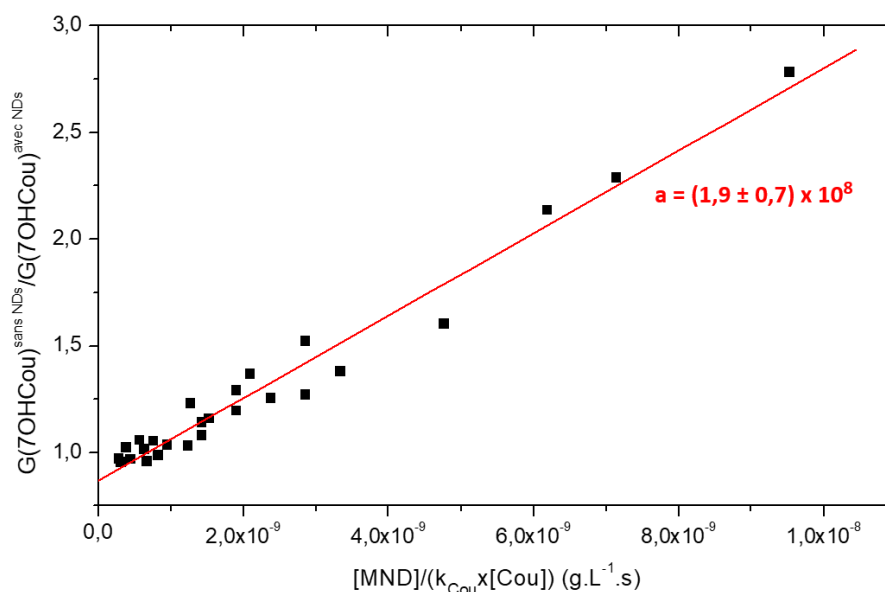


Figure V-5 : Ratio des rendements de formation de 7-OH Cou sans et avec NDs en fonction du produit  $[MND]/(k_{Cou} \times [Cou])$ . En rouge sont indiquées la pente de la régression linéaire ainsi que l'erreur sur la régression.

La régression linéaire permet d'estimer une constante de vitesse de réaction des MND-H avec les radicaux hydroxyle de  $(1,9 \pm 0,7) \times 10^8 \text{ L.g}^{-1}\text{.s}^{-1}$ . La conversion des concentrations massiques des suspensions de NDs en concentrations molaires étant complexe, notamment dû à la polydispersité des particules, il est difficile de convertir cette constante de vitesse de réaction en  $M^{-1}\text{.s}^{-1}$  et ainsi la comparer plus largement à d'autres espèces. Néanmoins, nous pouvons noter qu'une autre équipe a récemment utilisé cette même méthodologie pour estimer la constante de vitesse de réaction de suspensions de MXènes (nanofeuillets composés d'un métal de transition et d'atomes de carbone) avec les radicaux  $HO^\bullet$  et ceux-ci ont trouvé une valeur de  $1,58 \times 10^8 \text{ L.g}^{-1}\text{.s}^{-1}$  ([Que et al., 2022](#)). Bien que les constantes de vitesses soient en unités massiques, compte-tenu de la masse volumique similaire entre les MNDs et les MXènes de type  $Ti_3C_2T_x$  ( $3,52 \text{ (VII.A.1)}$  et  $3,2 \text{ g.cm}^{-3}$  ([Ling et al., 2014](#) respectivement), nous pouvons dire que ces constantes sont du même ordre de grandeur.

Afin d'explorer les phénomènes intervenant à la surface des nanodiamants lors de cette capture, nous avons réalisé des caractérisations chimiques après irradiation, de la même manière que pour les DND-H. Nous avons augmenté la concentration de l'échantillon de MND-H tout en augmentant la dose reçue par l'échantillon, afin de garder un rapport du même ordre de grandeur entre la concentration de particules et le nombre de radicaux HO• générés, et ainsi permettre une analyse de l'échantillon après irradiation. Un échantillon de MND-H à 5,65 mg.mL<sup>-1</sup> a donc été irradié à un même débit de dose pendant 15 h pour une dose totale d'environ 1200 Gy. Sur la [Figure V-6](#) sont présentées des photographies de la suspension avant et après irradiation.

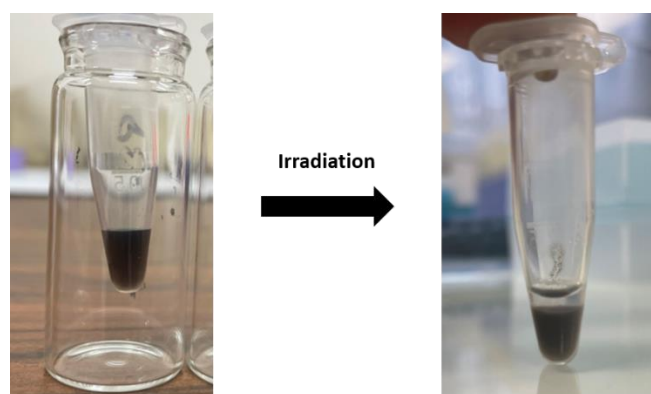


Figure V-6 : Aspect des suspensions de MND-H avant et après irradiation pendant 15h.

La première observation faite après l'irradiation a été la perte de la stabilité colloïdale de la suspension de MND-H. Une telle altération de la stabilité colloïdale des NDs n'était visible, à doses similaires, ni pour les DNDs de ce travail de thèse ni dans les travaux antérieurs ([Brun et al., 2020](#)). Il s'agit là d'un comportement particulier des MNDs hydrogénés après interaction avec le rayonnement ionisant. L'échantillon irradié a été analysé par FTIR et XPS (en agitant au préalable pour mélanger le surnageant et le sédiment). Les spectres infrarouge des particules avant et après irradiation sont présentés en [Figure V-7](#). L'analyse infrarouge des échantillons avant et après irradiation nous permet de détecter des modifications du spectre des MND-H. Dans la zone 4000-2000 cm<sup>-1</sup> peu de différences sont détectées. A 1710 cm<sup>-1</sup>, une nouvelle bande est présente sur le spectre des particules irradiées, qui pourrait correspondre à une vibration d'élongation de doubles liaisons C=O de fonctions cétones ou aldéhydes. A l'inverse, la bande large initialement présente à 1662 cm<sup>-1</sup> semble avoir une intensité relative plus faible. Un autre point notable est la disparition de la bande négative caractéristique du spectre des MND-H à 1330 cm<sup>-1</sup>, qui serait liée à la conductivité de surface des particules ([II.D.1.b](#)). Le massif à 1100-1200 cm<sup>-1</sup> semble également avoir une intensité relative plus importante, ce qui signifierait une augmentation de simples liaisons carbone-oxygène engagées dans des fonctions de type ester, éther ou encore hydroxyle ([Petit & Puskar, 2018](#)).

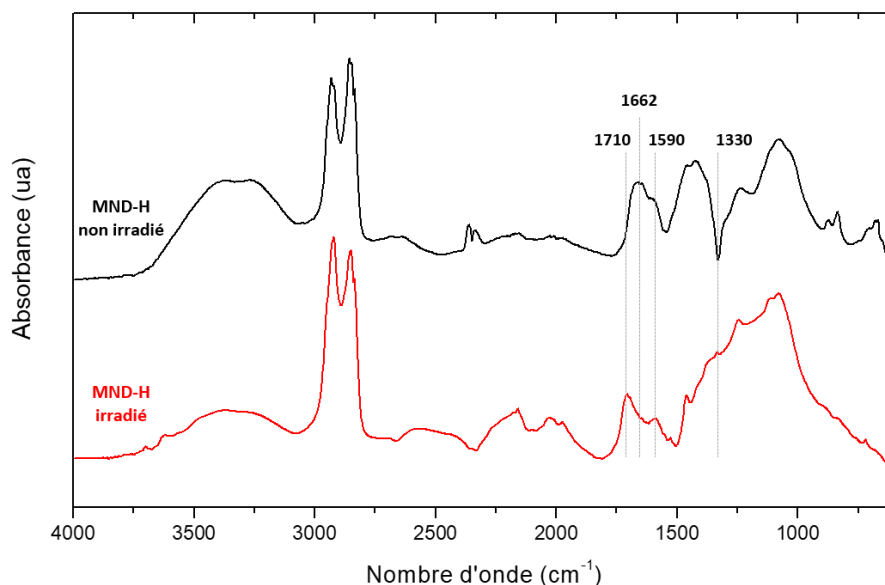


Figure V-7 : Comparaison des spectres infrarouge des particules MND-H avant et après irradiation à environ 1200 Gy. Une correction de ligne de base a été effectuée pour l'échantillon non irradié.

La caractérisation XPS de cet échantillon montre une augmentation du pourcentage atomique d'oxygène de 1,5 à 2,5 %. Il n'est pas surprenant de voir aussi peu de modifications car l'apport en radicaux HO• (environ 340 µM) reste faible en comparaison de la surface spécifique des particules. Néanmoins, les deux analyses semblent s'accorder sur le fait que les radicaux hydroxyle ont bien réagi avec la surface des MND-H en venant l'oxyder, avec vraisemblablement plus de fonctions oxydées à doubles liaisons carbone-oxygène (cétones, aldéhydes) pour les MNDs que pour les DNDs.

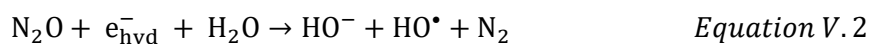
### C. Quantification des électrons hydratés en présence de MNDs

Nous allons maintenant nous intéresser à la production des électrons hydratés en présence des MNDs sous irradiation.

#### 1. Dosage des électrons hydratés par la coumarine sous atmosphère de N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>

##### a) Présentation du protocole

La première méthode de dosage indirect des électrons hydratés présentée ici a été mise au point par l'équipe sur les NPo puis sur les DNDs (Gilles *et al.*, 2018) (Brun *et al.*, 2020). Elle est divisée en deux étapes réactionnelles. Dans un premier temps, les échantillons contenant la coumarine et les nanodiamants à différentes concentrations sont dégazés dans un mélange composé à 79 % de N<sub>2</sub>O et à 21 % d'O<sub>2</sub>. Les électrons hydratés générés vont réagir avec le protoxyde d'azote selon l'Equation V.2 pour donner un ion hydroxyde, un radical hydroxyle et du diazote.



Cette réaction a une constante de vitesse élevée, égale à  $9,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Buxton et al., 1988). De plus, le  $\text{N}_2\text{O}$  a une très bonne solubilité dans l'eau, de l'ordre de 25 mM (Haynes, 2014) et donc un électron hydraté va réagir avec le protoxyde d'azote en environ 4,5 ns. Par ailleurs, les radicaux  $\text{H}^\bullet$  générés par la radiolyse de l'eau peuvent également réagir avec  $\text{N}_2\text{O}$  pour former un radical hydroxyle et du diazote.



Cependant, la réaction présentée dans l'Equation V.3 a une constante de vitesse de réaction de  $2,1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Buxton et al., 1988) et le rendement radiolytique des radicaux  $\text{H}^\bullet$  par irradiation gamma est faible en comparaison de celui des électrons hydratés (0,06 contre  $0,28 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$  respectivement (Tilquin, 2001)) ce qui signifie qu'elle reste minoritaire dans nos conditions de réaction.

La seconde étape consiste en la réaction des radicaux hydroxyle avec la coumarine selon les mêmes modalités que lors du protocole décrit précédemment (IV.B). Le rendement en  $\text{HO}^\bullet$  sous atmosphère de  $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2$  lors de la radiolyse gamma de l'eau étant égal à la somme des rendements radiolytiques des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et des électrons hydratés, comme présenté dans l'Equation V.4, le rendement de production d'électrons hydratés se déduit ensuite de la différence entre le rendement en radicaux hydroxyle sous  $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2$  et celui sous air.

$$G(\text{HO}^\bullet)_{\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2} = G(\text{HO}^\bullet)_{\text{air}} + G(e_{\text{hyd}}^-)_{\text{air}} \quad \text{Equation V.4}$$

Cette méthode de dosage est très sensible mais elle comporte plusieurs inconvénients expérimentaux. Plusieurs étapes sont rajoutées à un protocole qui consiste déjà en la détection indirecte des radicaux hydroxyle, induisant ainsi plus d'incertitudes expérimentales. Par ailleurs, ce protocole nécessite un dégazage en amont de chaque échantillon et cela limite le nombre d'échantillons pouvant être irradiés au sein d'une même session.

#### b) Dosage des électrons hydratés en présence des MND-H

Nous avons appliqué ce protocole pour les particules MND-H afin de voir l'influence de ces particules sur la production des électrons hydratés. Avant de faire ces expériences, la stabilité des suspensions de MND-H après dégazage a été vérifiée. Sachant que les particules sont stables en présence d' $\text{O}_2$ , nous avons vérifié qu'elles l'étaient toujours sous  $\text{N}_2\text{O}$  pur. Pour cela, un dégazage de 40 minutes au  $\text{N}_2\text{O}$  a été réalisé, l'échantillon a été remis à l'air et immédiatement un suivi par zétamétrie a été réalisé. Les résultats sont présentés en Figure V-8.

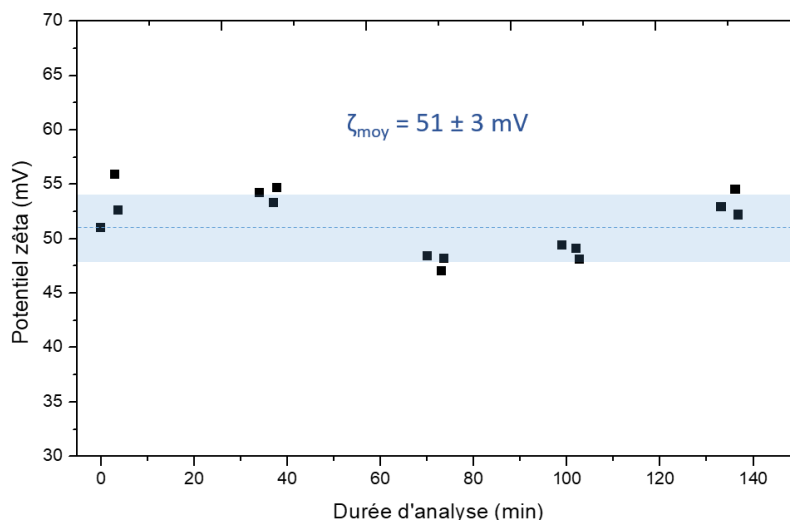


Figure V-8 : Suivi temporel du potentiel zêta d'une suspension de MND-H après 40 minutes de dégazage au  $N_2O$ . Concentration d'analyse :  $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ . L'encadré bleu correspond à l'écart-type de  $\pm 3$  mV.

La valeur moyenne du potentiel zêta mesuré sur plus de 2h est de  $51 \pm 3$  mV, ce qui est toujours similaire à la valeur avant dégazage de  $47 \pm 1$  mV. De plus, aucune agglomération n'est simultanément détectée par DLS. L'analyse nous permet de conclure que le dégazage n'a pas induit de perturbation de la stabilité colloïdale. Les résultats des expériences d'irradiation des particules MND-H sous atmosphère de  $N_2O/O_2$  sont présentés en Figure V-9.

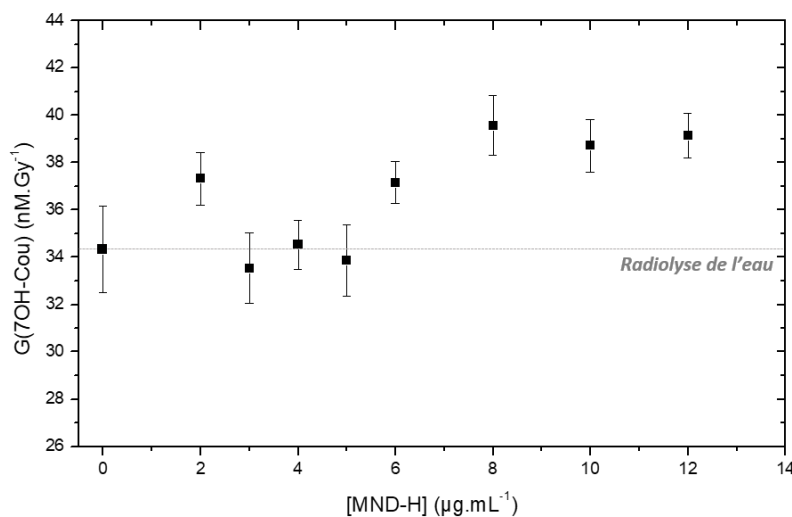


Figure V-9 : Evolution du rendement de formation de 7OH-Cou en fonction de la concentration en MND-H sous atmosphère de  $N_2O/O_2$ . [Cou] =  $0,5 \text{ mM}$ .

Lors de cette expérience, une légère augmentation du rendement de formation de 7-OH Cou est observable, d'environ 14 % à  $12 \text{ µg.mL}^{-1}$ . D'après l'Equation V.4, le résultat présenté sur la Figure V-9 est donc l'addition des rendements radiolytiques des radicaux hydroxyle et électrons hydratés sous air. Or, nous savons d'après la Figure V-4 que ces particules capturent les radicaux  $HO^\bullet$  sous air. Ce résultat semble donc suggérer que le  $G(e^-_{\text{hyd}})$  est positif et croissant avec la concentration, ce qui



impliquerait une surproduction d'électrons hydratés par les particules MNDs-H. Cette conclusion met en avant l'intérêt de développer un protocole de dosage spécifique des électrons hydratés qui soit sélectif de cette espèce transitoire et qui permette de s'affranchir des réactions des radicaux hydroxyle.

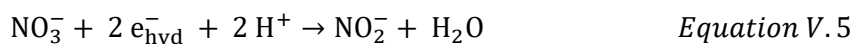
## 2. Dosage des électrons hydratés par les ions nitrate

### a) Présentation du protocole

Dans le cadre de ce travail de thèse, un des objectifs était de mettre au point un protocole de dosage des électrons hydratés sous irradiation qui soit non seulement spécifique à cette espèce mais qui permette également d'éviter les différentes étapes expérimentales imposées par le protocole coumarine-N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>. Pour cela, nous avons décidé d'utiliser une molécule sonde qui soit sensible directement à l'électron hydraté et non plus au radical hydroxyle. Les ions nitrate ont été choisis car ils sont de bons capteurs d'électrons, avec une constante de vitesse de réaction élevée ( $9,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Buxton *et al.*, 1988)), et possèdent une grande solubilité (921 g.L<sup>-1</sup>).

La littérature sur la radiolyse de solutions aqueuses d'ions nitrate est riche (Hyder, 1964) (Faraggi *et al.*, 1971) (Goldstein & Czapski, 1996) (Cook *et al.*, 2001) (Cripps *et al.*, 2011) (Yakabuskie *et al.*, 2011) (Horne *et al.*, 2016). Les mécanismes proposés dans ces travaux sont souvent multiples et toutes les références ne s'accordent pas sur la totalité des mécanismes réactionnels. Aussi, ceux présentés dans le schéma réactionnel récapitulatif en Figure V-10 sont ceux les plus souvent reportés et qui sont les plus probables dans nos conditions expérimentales. Lors de l'irradiation d'une solution aqueuse d'ions nitrate, ces derniers vont réagir avec les électrons hydratés produits pour donner le radical NO<sub>3</sub>•<sup>2-</sup> (Etape ①). Celui-ci va ensuite réagir avec les molécules d'eau environnantes pour donner le radical nitryle NO<sub>2</sub>• et deux ions hydroxyde (Etape ②). Finalement, le radical nitryle va réagir avec un nouvel électron hydraté pour former l'ion nitrite NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (Etape ③). La réaction de l'électron hydraté avec le dioxygène (Etape ④) a une constante de vitesse plus élevée que celle avec les ions nitrate. Sous air, la concentration d'O<sub>2</sub> dissoute dans l'eau ultra-pure à 25°C étant de 0,5 mM (Gilles, 2015), les électrons vont capter les molécules de dioxygène pour former l'anion superoxyde O<sub>2</sub>•<sup>-</sup> en environ 105 ns. Compte-tenu de cela, des concentrations supérieures à 1 mM en ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> vont être nécessaires pour favoriser la réaction de ces derniers avec les électrons hydratés dans les échantillons irradiés.

Pour résumer, la réaction des ions nitrate en ions nitrite est une réduction à deux électrons. Le bilan, écrit pour le pH de nos suspensions, est présenté dans l'Equation V.5.



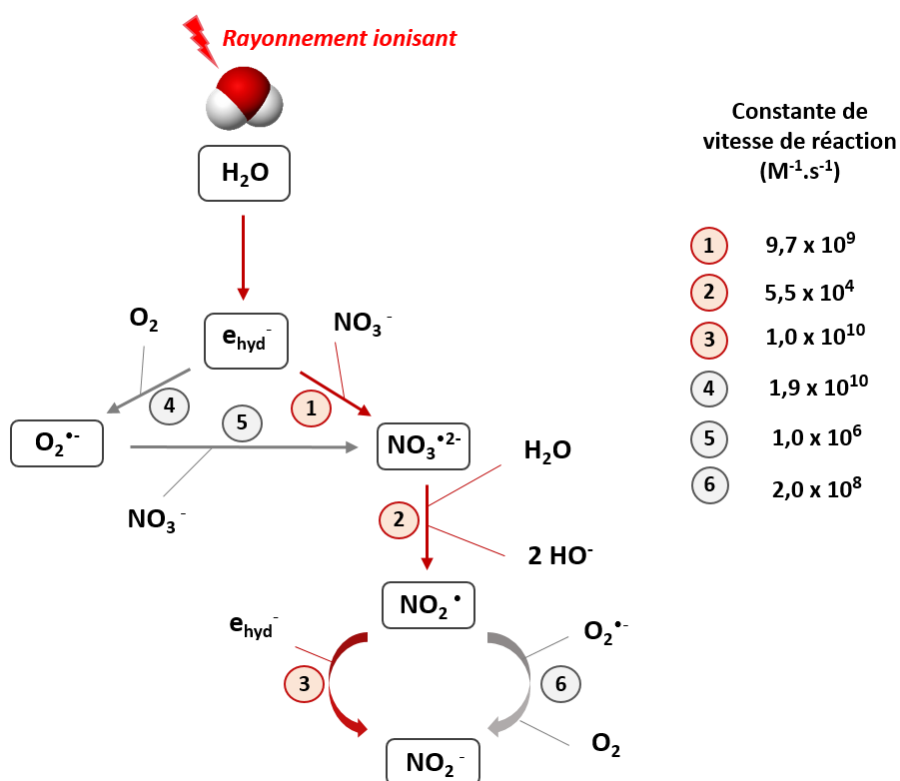


Figure V-10 : Schéma réactionnel de la formation d'ions nitrite à partir de la radiolyse d'une solution aqueuse d'ions nitrate. Les flèches en bordeaux indiquent les voies réactionnelles majeures en tenant compte de nos concentrations expérimentales. Références : (Buxton *et al.*, 1988), (Logager & Sehested, 1993), (Goldstein & Czapski, 1996), (Yakubuskie *et al.*, 2011), (Cripps *et al.*, 2011).

Grâce au protocole de dosage optimisé des ions nitrite au 2,3-diaminonaphthalène (II.F.2.b)), l'objectif est d'accéder à la quantité d'électrons hydratés formés *via* la quantification des ions nitrite formés sous irradiation. Pour valider notre protocole, l'expérience a d'abord été réalisée sur des solutions d'ions nitrate irradiées, en l'absence de nanodiamants.

Si nous nous intéressons à l'aspect quantitatif de ce dosage, nous avons établi à l'Equation V.4 que la réduction des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> fait intervenir deux électrons hydratés. Or, lors de la radiolyse de l'eau par irradiation gamma, 0,28 μmol.J<sup>-1</sup> d'électrons hydratés vont être produits, ce qui correspond à une concentration d'électrons de 0,28 μM pour une dose d'un gray. En supposant une capture totale des électrons par les ions nitrate, cela voudrait dire que nous devrions avoir une formation d'ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> de 0,14 μM.Gy<sup>-1</sup>.

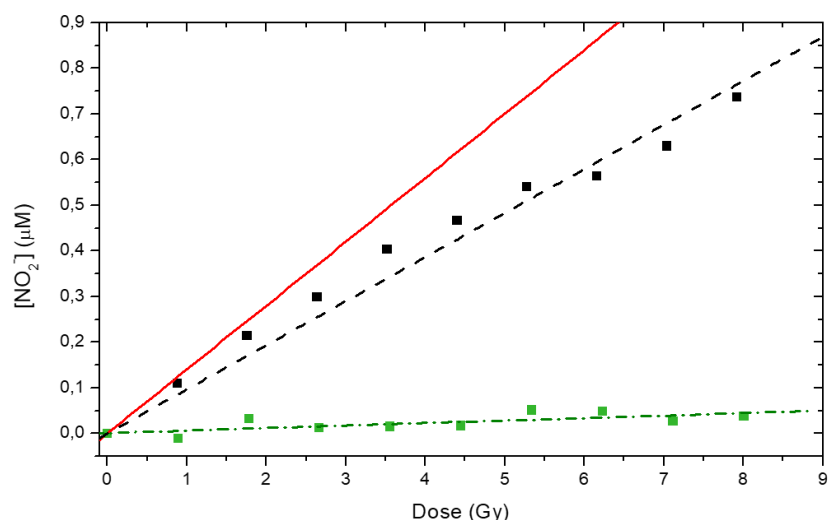


Figure V-11 : Evolution de la concentration d'ions nitrite lors de l'irradiation de solutions de nitrate de sodium (points noirs) et de nitrate d'argent (points verts).  $[\text{NO}_3^-] = 3 \text{ mM}$  pour les deux solutions irradiées. La courbe rouge théorique correspond à une formation d'ions  $\text{NO}_2^-$  de  $0,14 \mu\text{M}\cdot\text{Gy}^{-1}$ .

Sur la [Figure V-11](#) sont présentées les concentrations d'ions  $\text{NO}_2^-$  dosées après l'irradiation de solutions de nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) et de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) à 3 mM sous air. Lors de l'irradiation d'une solution de nitrate de sodium, nous observons une augmentation linéaire de la concentration en ions nitrite formée jusqu'à au moins 8 Gy. La constante de vitesse de réaction des ions  $\text{Na}^+$  avec les électrons hydratés étant égale à  $2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , leur réaction va être négligeable. Les ions  $\text{NO}_3^-$  vont donc préférentiellement réagir avec les électrons hydratés pour former des ions  $\text{NO}_2^-$  de manière proportionnelle avec la dose. Afin de s'assurer que la production d'ions nitrite ne soit pas due à la réaction d'autres espèces présentes en solution, nous avons choisi de mettre en compétition la réaction de l'étape ① de la [Figure V-10](#) avec un autre bon capteur d'électrons. Pour cela, nous avons utilisé une solution de nitrate d'argent, car les ions argent  $\text{Ag}^+$  ont une constante de vitesse de réaction avec les électrons hydratés plus élevée ( $3,7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  ([Buxton et al., 1988](#))) que celle des ions nitrate et donc, à concentration égale, les ions  $\text{Ag}^+$  doivent être réduits plus rapidement que les ions  $\text{NO}_3^-$  (9 ns contre 34 ns pour une concentration de 3 mM). Il s'agit bien de ce que nous observons sur la [Figure V-11](#) où aucune formation d'ions nitrite n'est détectée pour l'irradiation de la solution de nitrate d'argent. Cette expérience confirme donc le lien direct entre la réaction des ions  $\text{NO}_3^-$  avec les électrons hydratés et la formation d'ions  $\text{NO}_2^-$  par radiolyse dans nos conditions expérimentales. Ainsi, le dosage des ions nitrite devrait nous permettre une mesure quantitative des électrons générés dans l'échantillon. Afin d'évaluer cet aspect quantitatif, une droite théorique a été tracée, correspondant à une capture totale des électrons hydratés par les ions  $\text{NO}_3^-$ . Nous pouvons observer que la pente correspondant aux points expérimentaux est plus faible que la courbe théorique. Cela signifie que soit nous ne sommes pas sensibles dans ces conditions expérimentales à tous les électrons hydratés

produits par la radiolyse de l'eau soit qu'une partie des ions nitrite formés sont sujets à des réactions secondaires avant l'étape de dosage.

*b) Dosage des électrons hydratés en présence des MND-H*

L'objectif est maintenant d'irradier des suspensions aqueuses de NDs pour étudier la production des électrons sous air. Par souci de temps, ces expériences n'ont pu être réalisées qu'avec les MND-H. Une concentration de 2 mM en ions  $\text{NO}_3^-$  a été choisie pour favoriser la réaction avec les électrons hydratés tout en limitant la concentration en sel pour ne pas perturber la stabilité colloïdale des suspensions. Les résultats de cette expérience sont présentés en *Figure V-12*. Il est important de préciser que les échantillons ont été irradiés avec les mêmes débits de dose moyens et avec des doses totales similaires aux expériences avec coumarine.

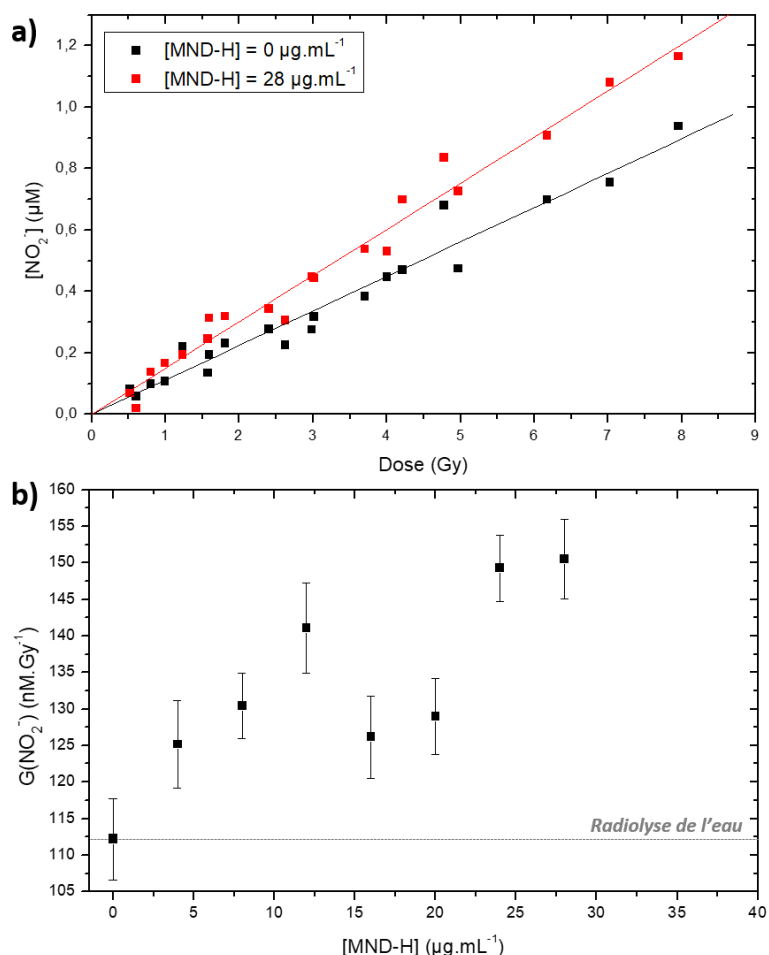


Figure V-12 : a) Concentration d'ions nitrite dosés selon la dose d'irradiation pour les échantillons de coumarine seule et avec des MND-H à  $28 \mu\text{g.mL}^{-1}$  et b) Evolution du rendement de formation d'ions  $\text{NO}_2^-$  en fonction de la concentration en MND-H.  $[\text{NO}_3^-] = 2 \text{ mM}$

Comme nous pouvons le voir en *Figure V-12-a)*, la production d'ions nitrite est linéaire avec la dose d'irradiation, avec et sans MND-H. Lorsque les particules MND-H sont ajoutées, une augmentation du rendement en ions nitrite est observée de 0 à  $28 \mu\text{g.mL}^{-1}$  comme nous pouvons le

voir en [Figure V-12-b](#)). A  $12 \mu\text{g.mL}^{-1}$ , l'augmentation du  $G(\text{NO}_2^-)$  est d'environ 27 % par rapport à la radiolyse de l'eau pure. Cette expérience indique une meilleure réduction des ions nitrate en ions nitrite en présence de MND-H et donc une surproduction d'électrons par rapport à la radiolyse de l'eau seule, ce que l'expérience sous  $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2$  suggérait. Nous pouvons noter que les deux points à 16 et  $20 \mu\text{g.mL}^{-1}$  semblent aberrants. Une erreur expérimentale peut être à l'origine du rendement plus faible trouvé. Cette expérience est à compléter avec d'autres concentrations et notamment par de nouveaux points dans la gamme  $15\text{-}20 \mu\text{g.mL}^{-1}$ .

Nous savons également d'après le [Chapitre II](#) que des ions nitrite et nitrate sont déjà présents en suspension suite à l'étape de sonication des suspensions. Après un dosage de ceux-ci dans les suspensions de MND-H avant irradiation, et étant donné les facteurs de dilution importants des suspensions de NDs pour les expériences en radiolyse ( $< 30 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ), la concentration des ions  $\text{NO}_2^-$  présents initialement en suspension est négligeable et inférieure à la limite de détection par notre protocole de dosage.

#### D. Effet de l'atmosphère d'irradiation

Nous venons de mettre en évidence une surproduction d'électrons hydratés et une capture de radicaux hydroxyle en présence de MND-H sous atmosphère oxygénée. Afin d'aller plus loin dans l'exploration des mécanismes à l'origine de ces phénomènes se produisant sous irradiation, nous avons fait varier l'atmosphère d'irradiation des échantillons. Les résultats d'irradiation sous atmosphère de  $\text{N}_2$ , d' $\text{O}_2$  et de  $\text{N}_2\text{O}$  sont présentés en [Figure V-13](#), [Figure V-15](#) et [Figure V-16](#).

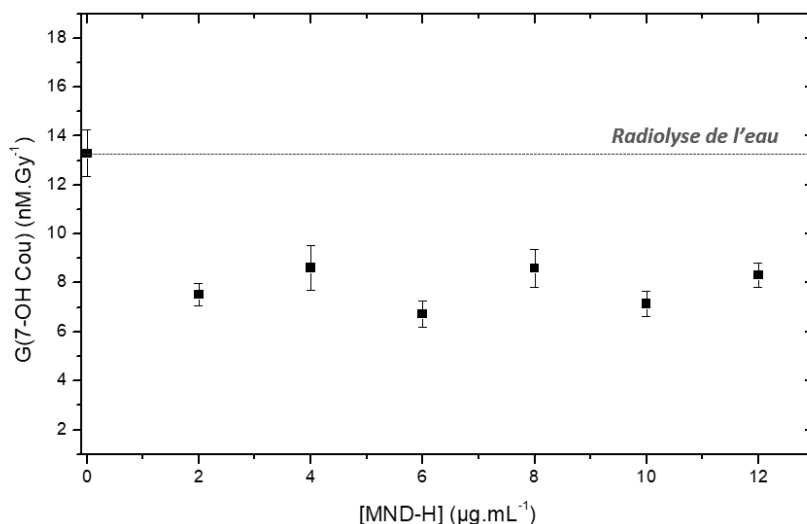


Figure V-13 : Evolution du rendement de formation de 7OH-Cou en fonction de la concentration en MND-H sous atmosphère de  $\text{N}_2$ . [Cou] = 0,5 mM.

Lors du dégazage des échantillons au diazote, un comportement différent est observé par rapport à l'expérience sous air. Malgré un point un peu plus haut à  $0 \mu\text{g.mL}^{-1}$ , nous observons que le rendement

de formation de 7-hydroxycoumarine semble indépendant de la concentration en MND-H. Cette expérience suggèrerait que sous  $N_2$ , les particules ne captent plus les radicaux  $HO^\bullet$  comme observé précédemment sous air. Nous avons également voulu écarter l'hypothèse d'une instabilité des suspensions de MND-H sous atmosphère de  $N_2$ . Pour cela, nous avons réalisé un suivi zétamétrique après 40 minutes de dégazage au  $N_2$  comme pour le  $N_2O$ . Les résultats sont présentés en [Figure V-14](#).

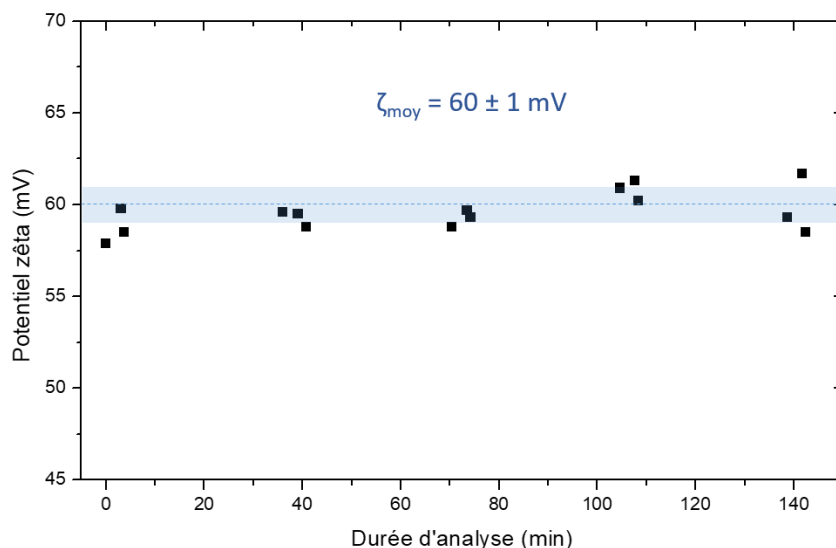


Figure V-14 : Suivi temporel du potentiel zêta d'une suspension de MND-H après 40 minutes de dégazage au  $N_2$ . Concentration d'analyse :  $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ . L'encadré bleu correspond à l'écart-type de  $\pm 1$  mV.

Nous pouvons constater que, comme pour le dégazage au  $N_2O$ , le potentiel zêta reste inchangé plus de deux heures après le dégazage au diazote. De plus, aucune agglomération n'est détectée en DLS, ne suggérant pas une déstabilisation colloïdale dans les mesures présentées précédemment. Le phénomène de capture semble donc être dépendant de l'atmosphère d'irradiation, avec un effet marqué sous air et une suppression (ou forte diminution) de cet effet sous  $N_2$ . L'air étant composé majoritairement de  $N_2$  et d' $O_2$ , l'effet de capture serait donc plutôt relié à la présence de dioxygène. Nous avons donc ensuite réalisé des expériences d'irradiation avec dégazage des échantillons sous  $O_2$  pur. Les résultats sont présentés en [Figure V-15](#).

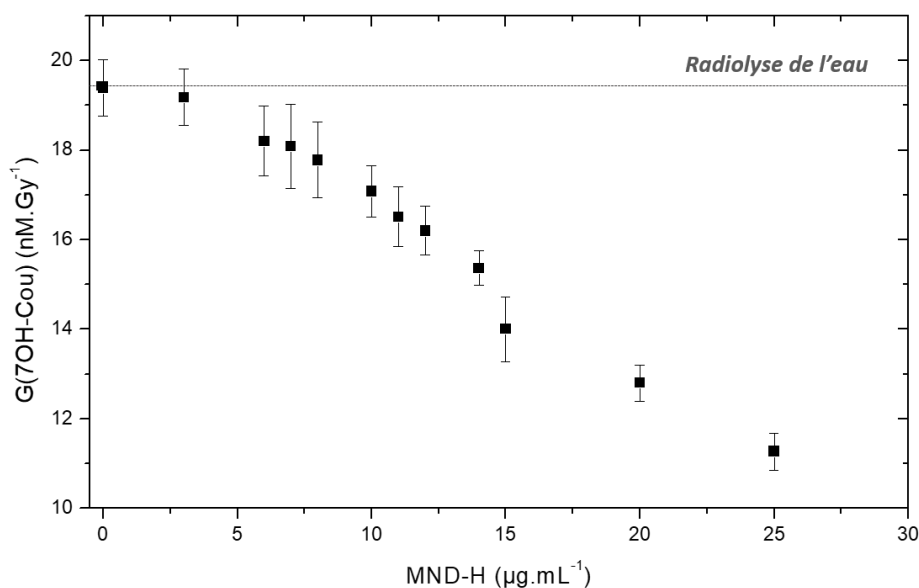


Figure V-15 : Evolution du rendement de formation de 7OH-Cou en fonction de la concentration en MND-H sous atmosphère d'O<sub>2</sub>. [Cou] = 0,5 mM.

L'irradiation des particules MND-H sous atmosphère d'O<sub>2</sub> présente une diminution quasiment linéaire du G(7-OH Cou) avec la concentration comme l'expérience réalisée sous air. La régression linéaire de ces points donne une pente de  $-0,36 \pm 0,02 \text{ nM.Gy}^{-1} \cdot (\mu\text{g.mL}^{-1})^{-1}$  tandis que celle du même lot de MND-H lors de l'irradiation sous air donne  $-0,31 \pm 0,03 \text{ nM.Gy}^{-1} \cdot (\mu\text{g.mL}^{-1})^{-1}$  (Figure V-4). D'après des mesures réalisées *via* une électrode à dioxygène lors d'études antérieures de l'équipe, la concentration en dioxygène dissous des échantillons dégazés est quadruplée par rapport aux échantillons laissés sous air (Gilles, 2015). Nous pouvons donc conclure ici que l'augmentation de la quantité d'O<sub>2</sub> dissous n'a pas amplifié l'effet de capture des radicaux hydroxyle, entre 0,5 et 25 mM en dioxygène dissous.

Nous avons finalement réalisé des irradiations des MND-H sous une atmosphère de N<sub>2</sub>O pur afin de s'affranchir d'un potentiel effet du dioxygène lors des expériences sous N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>. Comme indiqué dans l'Equation V.2, le protoxyde d'azote dissous capte les électrons hydratés générés pour former des radicaux hydroxyle, en parallèle du diazote et des ions HO<sup>-</sup>. Lors d'une irradiation sous N<sub>2</sub>O pur, compte-tenu de l'absence d'O<sub>2</sub>, les différents rendements radiolytiques sont reliés par l'Equation V.6.

$$G(\text{HO}^*)_{\text{N}_2\text{O}} = G(\text{HO}^*)_{\text{N}_2} + G(e_{\text{hyd}}^-)_{\text{N}_2} \quad \text{Equation V.6}$$

Les résultats de l'irradiation des suspensions de MND-H sous N<sub>2</sub>O sont présentés en Figure V-16.



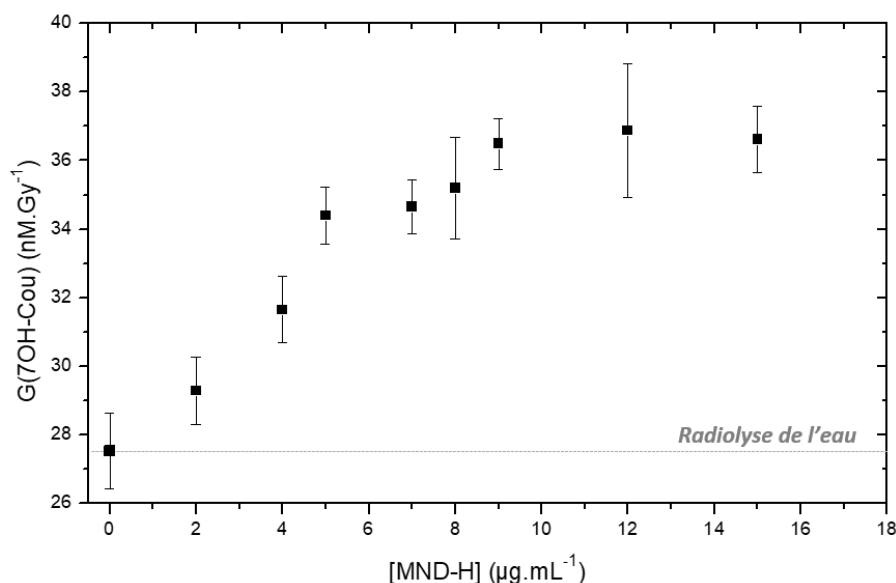


Figure V-16 : Evolution du rendement de formation de 7OH-Cou en fonction de la concentration en MND-H sous atmosphère de N<sub>2</sub>O. [Cou] = 0,5 mM.

Pour cette expérience, une augmentation linéaire du rendement de formation de 7-hydroxycoumarine est observée, jusqu'à environ 9 µg.mL<sup>-1</sup> où un palier est atteint à environ 36 % de surproduction, jusqu'à 15 µg.mL<sup>-1</sup> minimum. Compte-tenu de l'Equation V.6 et de l'absence d'effet de capture des radicaux hydroxyle observé sous N<sub>2</sub> en Figure V-13, nous mettons également en avant dans cette expérience d'irradiation sous N<sub>2</sub>O pur la surproduction des électrons hydratés sous irradiation. La comparaison de l'intensité de surproduction détectée sous atmosphère de N<sub>2</sub>O et du mélange N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> montrent à nouveau une dépendance de la présence de dioxygène dans le milieu sur l'effet capteur de radicaux hydroxyle. En revanche, une surproduction d'électrons hydratés est observée en présence et en absence d'O<sub>2</sub>, ce qui suggérerait bien deux phénomènes distincts.

### E. Quantifications des radicaux HO<sup>•</sup> et des électrons hydratés pour les particules MND-Ox

Finalement, nous pouvons étudier l'effet de la chimie de surface des MNDs sur la réactivité des radicaux hydroxyle et électrons hydratés générés sous irradiation. Pour cela, les particules MND-Ox ont été irradiées sous air et sous N<sub>2</sub>O dans les mêmes conditions que leurs analogues à chimie de surface hydrogénée. Les résultats sont présentés en Figure V-17.

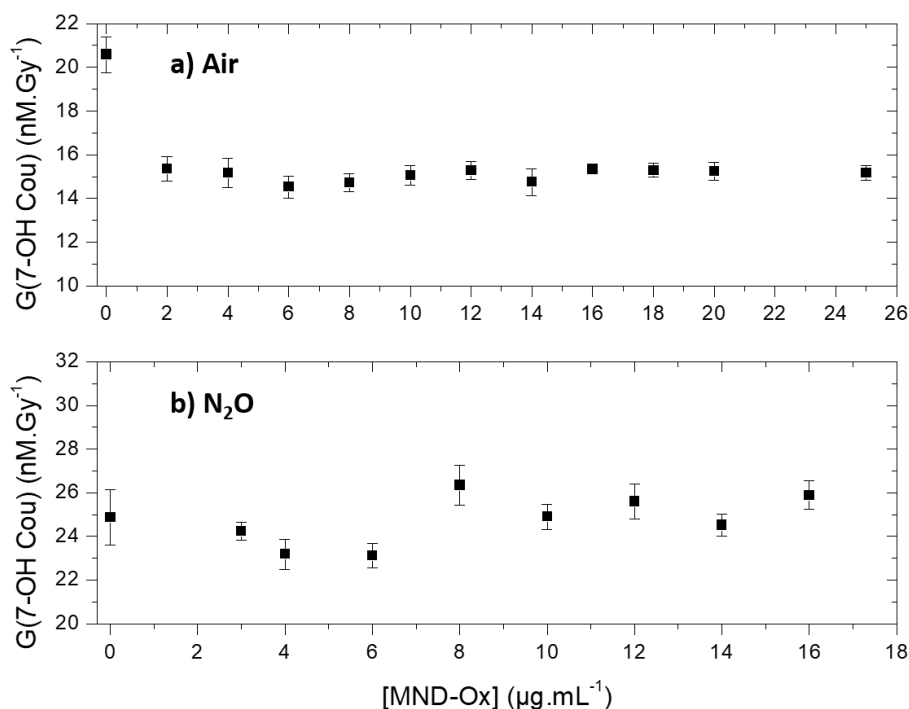


Figure V-17 : Evolution du rendement de formation de 7OH-Cou en fonction de la concentration en MND-Ox lors de l'irradiation a) sous air et b) sous atmosphère de N<sub>2</sub>O. [Cou] = 0,5 mM.

Pour l'expérience d'irradiation sous air, le rendement de formation en 7-hydroxycoumarine ne varie pas lors de l'augmentation de la concentration des particules. Les MND-Ox ne semblent donc ni surproduire ni capter les radicaux HO<sup>•</sup>. La même expérience sous atmosphère de N<sub>2</sub>O donne un résultat similaire. Comme établi dans l'Equation V.6, sous N<sub>2</sub>O, le G(7-OH Cou) correspond à l'addition des rendements radiolytiques des radicaux et des électrons hydratés sous N<sub>2</sub> (absence de dioxygène). Pour réellement conclure sur l'absence de surproduction d'électrons, il faudrait donc également réaliser l'expérience d'irradiation des MND-Ox avec de la coumarine sous N<sub>2</sub>. Néanmoins, compte-tenu de l'invariance du G(7-OH Cou) sous air, nous pouvons supposer que ces particules sont inertes vis-à-vis de la radiolyse, tout comme leurs analogues DNDs (Brun et al., 2020) et qu'elles ne vont pas avoir un effet capteur de radicaux HO<sup>•</sup> sous N<sub>2</sub>, seul cas de figure qui indiquerait une surproduction d'électrons.

## F. Discussion

### 1. Capture de radicaux hydroxyle et production d'électrons hydratés par les particules MND-H

Nous avons mis en évidence dans ce chapitre l'impact de la présence de particules MNDs hydrogénées et oxydées sur la quantité de radicaux hydroxyle et d'électrons hydratés produits sous rayonnement gamma. Pour la première fois depuis les études de l'équipe sur le comportement des

NPo et DNDs sous irradiation, la corrélation entre la surproduction des radicaux HO• et celle des électrons hydratés n'est plus présente. Les suspensions de MND-H ont révélé une surproduction d'électrons hydratés sous rayonnement gamma. Cela a été mis en évidence par deux expériences avec la coumarine sous atmosphères de N<sub>2</sub>O et mélange N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> en comparaison avec les mêmes expériences sous air et sous N<sub>2</sub>. Pour une meilleure visualisation, des régressions linéaires ont été effectuées sur les différentes courbes de rendement de production de 7-OH Cou, dans leur partie linéaire. Celles-ci ont été représentées avec leur écart-type dans la [Figure V-18](#). En utilisant ensuite les [Equations V.4](#) et [V.6](#), les rendements de production des électrons hydratés (G(e<sup>-</sup>)) selon la concentration en particules ont été calculés et sont représentés graphiquement.

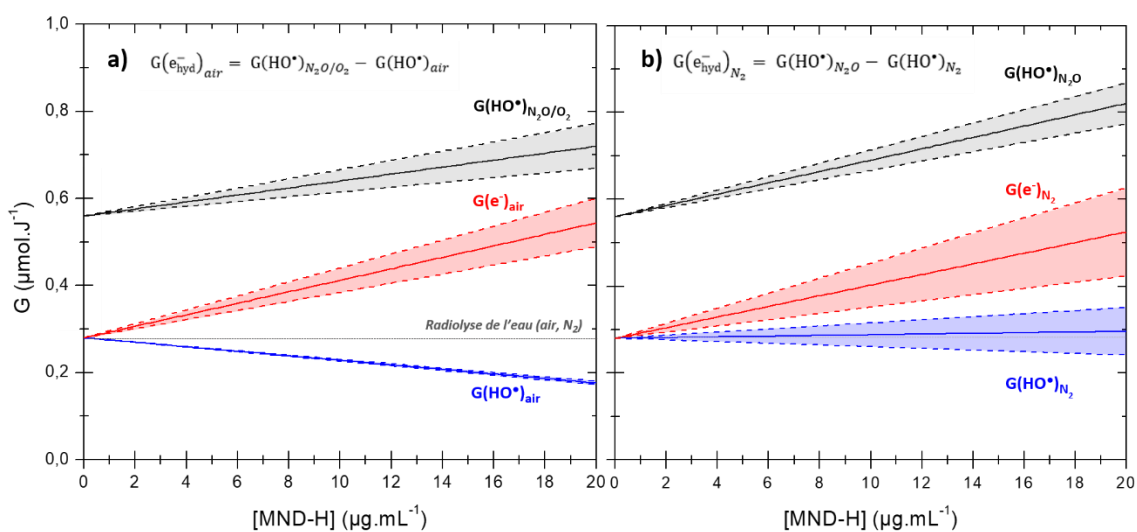


Figure V-18 : Rendements de production apparents des radicaux hydroxyle et des électrons hydratés selon l'atmosphère d'irradiation : a) en présence de dioxygène et b) en absence de dioxygène. Les zones encadrées correspondent aux écarts-types des régressions linéaires réalisées sur les courbes d'évolution de G(7-OH Cou) selon les atmosphères. Les régressions linéaires ont été ramenées à 0 μg.mL<sup>-1</sup> aux rendements radiolytiques de l'eau sous irradiation gamma : 0,28 μmol.J<sup>-1</sup> sous air et sous N<sub>2</sub> et 0,56 μmol.J<sup>-1</sup> sous N<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>.

Cette représentation graphique permet de visualiser que le  $G(e_{\text{hyd}}^-)$  apparent est croissant avec la concentration en MND-H, ce qui indique une surproduction d'électrons hydratés par ces particules. A 20 μg.mL<sup>-1</sup>, cette surproduction par rapport à la radiolyse de l'eau pure est de 89 ± 39 % en absence de dioxygène et de 93 ± 21 % en présence de dioxygène. Compte-tenu des barres d'erreurs, la surproduction d'électrons semble donc être indépendante de la présence d'O<sub>2</sub>.

Si nous reprenons les deux hypothèses d'interaction des nanodiamants avec le rayonnement ionisant établies pour les DNDs ([IV.E](#)), nous pourrions exclure celle d'une radiolyse « amplifiée » à l'interface NDs - phase aqueuse car cela impliquerait une génération similaire d'électrons hydratés et de radicaux hydroxyle. Or, seuls les premiers sont surproduits. La seconde hypothèse, à savoir une émission d'électrons par les MND-H sous l'effet du rayonnement, est d'autant plus envisageable que ces nanodiamants présentent une bien meilleure qualité cristalline que les DNDs et donc des

similitudes plus importantes en terme de propriétés électroniques sont attendues avec le diamant hydrogéné massif. Pour ces particules, l'excitation pourrait se faire soit *via* les dépôts d'énergie du rayonnement gamma atténué dans la phase aqueuse, soit *via* les rayons UV de l'effet Čerenkov. En effet, n'ayant pas d'informations sur la réactivité de ces particules sous rayons X, nous ne pouvons pas présager ici de l'impact de l'effet Čerenkov sur l'excitation électronique des particules.

Dans cette hypothèse, les électrons promus à la bande de conduction puis à la surface des particules participeraient à des réactions de réduction, comme nous avons pu l'observer avec la transformation des ions  $\text{NO}_3^-$  en ions  $\text{NO}_2^-$  mais également par réaction de ces électrons avec le  $\text{N}_2\text{O}$ . En revanche, aucun phénomène d'oxydation seul n'est observé sous air, c'est-à-dire que nous n'observons pas de production de radicaux hydroxyle sous irradiation avec ces particules. Compte-tenu de cela, soit l'hypothèse d'une excitation électronique est erronée car les trous n'auraient pas de réactivité apparente, soit nous pouvons supposer que des radicaux hydroxyle sont effectivement générés mais que ceux-ci auraient une réactivité très importante avec la surface des MND-H. Cette proposition est plausible car nous savons que ces nanodiamants présentent effectivement un effet capteur de radicaux hydroxyle (*Figure V-4*). Cette seconde hypothèse impliquerait qu'une concentration bien supérieure à 1,5 mM soit requise pour devenir plus compétitifs que la surface des MND-H.

Les expériences sous différentes atmosphères d'irradiation ont permis de montrer que la présence de dioxygène semble être nécessaire à cet effet de capture. Zhang et al. ont observé des tendances similaires lors de l'illumination UV de nanodiamants issus de broyage de diamant naturel hydrogéné (*Zhang & Hamers, 2017*). Ils proposent le même mécanisme que celui que nous proposons pour les DNDs, à savoir que la surface du nanodiamant hydrogéné peut s'oxyder par abstraction des atomes d'hydrogène par les radicaux hydroxyle générés par l'illumination. Les liaisons pendantes laissées par cette étape, très réactives, viendraient réagir avec des molécules de dioxygène ou des molécules d'eau pour générer des fonctions oxydées à la surface des NDs. Bien que ce mécanisme ressemble en beaucoup d'aspects à ce que nous observons sous rayonnement gamma, il n'explique pas l'effet d'atmosphère observé sur le phénomène de capture des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  dans les différentes expériences. L'irradiation sous  $\text{N}_2$  ne modifiant pas les rendements radiolytiques des radicaux hydroxyle et des électrons hydratés de la phase aqueuse par rapport à l'irradiation sous air, la différence observée est bien due à l'interaction des molécules de gaz et des nanodiamants.

Il a été montré sur le diamant massif hydrogéné (*Kubovic & Kasu, 2010*) mais également sur des nanodiamants (*Chakrapani et al., 2007*) que l'atmosphère à laquelle la surface hydrogénée est exposée peut jouer un rôle sur le transfert de charge à la surface. En effet, une exposition de la surface

hydrogénée à  $O_3$ ,  $O_2$  ou encore  $NO_2$  augmente la quantité de porteurs de charges positifs (trous) en surface tandis qu'une exposition à  $N_2$  ou  $N_2O$  n'induit aucune modification. Nous pourrions donc proposer que selon le gaz présent à la surface des MND-H ( $O_2$  ou  $N_2$ ), la configuration électronique de surface soit différente et que cela puisse favoriser ou retarder la réaction des radicaux  $HO^\bullet$  avec la surface. Pour tester cette hypothèse, il serait intéressant d'effectuer les irradiations sous  $N_2$  à différentes concentrations de coumarine afin de regarder à différents temps de réaction si l'effet de capture commence à être marqué. Nous pourrions également envisager une approche par effet isotopique, soit en mettant en suspension les MND-H dans le  $D_2O$  soit en dégazant les échantillons avec de l'oxygène 17 ou 18. Cela pourrait permettre de détecter après irradiation des liaisons deutérées formées ou de suivre l'évolution des atomes d'oxygène marqués dans la formation des fonctions oxydées de surface. Enfin, afin de vérifier l'impact du rayonnement Čerenkov sur l'excitation électronique des MND-H, des expériences sous illumination UV des mêmes particules peuvent être envisagées afin de vérifier si la surproduction d'électrons est toujours observée.

En considérant ces différentes hypothèses, le bilan réactionnel proposé de l'interaction entre les MND-H et le rayonnement gamma est représenté en *Figure V-19*.

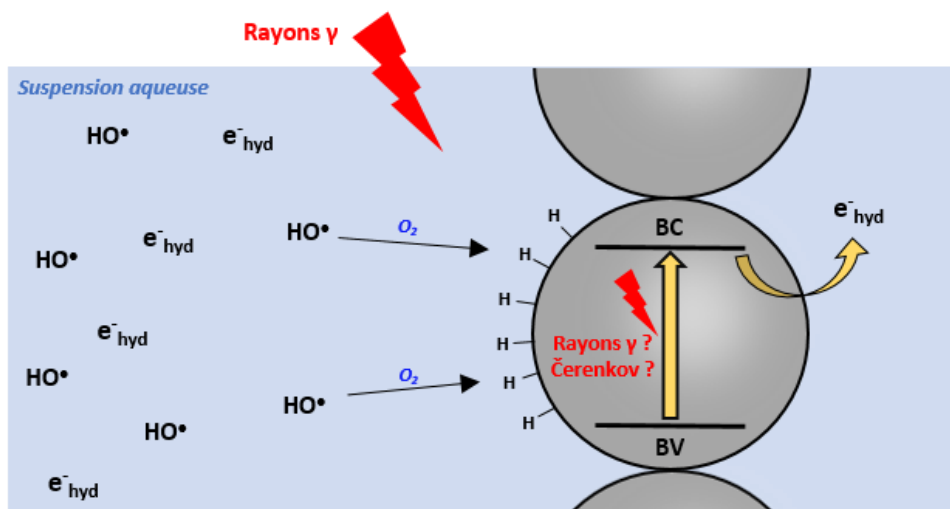


Figure V-19 : Proposition réactionnelle de l'irradiation d'une suspension aqueuse de MND-H en présence de dioxygène.

## 2. Quelles sont les origines des différences de comportement des MNDs et des DNDs sous irradiation ?

Pour la première fois, les particules MNDs ont été étudiées sous irradiation gamma, dans des conditions expérimentales similaires à l'étude des DNDs, ce qui permet leur comparaison.

Pour les particules à chimie de surface oxydée, aucune surproduction de radicaux hydroxyle ou d'électrons hydratés n'est observée pour les MND-Ox comme pour les DND-Ox. L'absence de réactivité sous rayonnement ionisant ne semble donc pas être liée uniquement aux nanodiamants de détonation

oxydés mais bien aux chimies de surface oxydées indépendamment de la nature des nanodiamants. Il est intéressant de noter que les MND-Ox présentent 7 % de C-sp<sup>2</sup> mesurés en XPS (non corrigés) ce qui ne semble pas avoir induit d'effet vis-à-vis des ADA-AsR (3,5 % non corrigés).

Pour les particules hydrogénées en revanche, des différences majeures sont observées. En effet, pour un même traitement thermique à 750°C pendant 5h à pression atmosphérique en H<sub>2</sub>, les DND-H présentent un effet surproducteur de radicaux hydroxyle (ADA-H comme PChem-H) quand les MND-H présentent uniquement un effet capteur. Nous pouvons donc nous demander si les différences connues entre ces particules peuvent justifier la présence ou non de cet effet de surproduction. Dans un premier temps, au niveau chimique, les caractérisations nous ont montré que les fonctions oxydées de surface avaient été réduites par l'hydrogénation pour les deux échantillons, avec une disparition des liaisons C=O des spectres infrarouge (*Figure II-17* et *Figure II-19*). Tout comme l'efficacité de réduction de ces fonctions n'avait pas induit de différence dans l'intensité de la courbe de surproduction entre plusieurs échantillons DND-H, elle ne semble pas non plus être à l'origine de cette différence d'effets entre DNDs et MNDs. Concernant les terminaisons hydrogénées, étant donnée la distinction d'attribution des vibrations de liaisons C-H en infrarouge entre les DNDs et les MNDs (groupements hydrogénés versus terminaisons par facettes), il est difficile de savoir quels groupements chimiques sont réellement en surface des MND-H. Or, des groupements C-H primaires, secondaires et tertiaires ne vont pas avoir la même affinité pour les radicaux hydroxyle et cela pourrait donc induire une différence dans l'efficacité de capture observée.

Une grande différence est retrouvée en termes de surface accessible et d'organisation colloïdale. En effet, les analyses d'adsorption de N<sub>2</sub> nous ont déjà permis de mettre en évidence au stade de poudre une forte différence de surface spécifique, avec 1,7 à 2 fois plus de surface par unité de masse pour les DNDs que pour les MNDs (*Figure II-4*). Ensuite, en solution, les observations de cryo-microscopie ont mis en évidence que les motifs d'agglomération ne sont pas du tout les mêmes entre les DND-H et les MND-H. Les DND-H forment des petites chaînes et des agglomérats globulaires (*Figure II-26*) tandis que les MND-H forment de longues chaînes interconnectées, pouvant aller jusqu'à plusieurs microns (*Figure II-28*) (*Saoudi et al., 2022*). Nous pouvons nous demander si cette forte diminution de surface de contact avec l'eau entre les deux natures de NDs n'induit pas une plus faible surproduction de radicaux HO• pour les MND-H, tandis qu'en parallèle leur organisation colloïdale fortement interconnectée favoriserait la capture des radicaux générés. Il serait alors intéressant de mesurer précisément la différence de surface de contact entre les nanodiamants et l'eau, pour les différentes catégories de nanodiamants (DNDs/MNDs) mais également en fonction des chimies de surface. Pour cela, des analyses SAXS peuvent être envisagées. Cette différence de surface spécifique est notamment due aux diamètres moyens plus élevés des MNDs par rapport aux DNDs ainsi qu'à leur

plus grande polydispersité. Nous ne connaissons pas à ce stade le rôle des plus petites particules par rapport aux plus grosses, tant sur la construction des chaînes en suspension que sur la réactivité sous rayonnement. Il serait là aussi très intéressant d'arriver à effectuer un tri en taille des particules MNDs afin d'étudier leur réactivité en fonction de la taille moyenne des particules. Finalement, une différence semble également se dégager concernant la conductivité de surface des particules. Lors des analyses infrarouge et XPS, les MND-H présentent des comportements qui se rapprochent des mêmes propriétés de conductivité de surface que le diamant massif hydrogéné, tandis que les DND-H ne les présentent pas (Saoudi et al., 2022). Ces études sont très récentes et il sera très intéressant de continuer d'explorer ces réactivités électroniques afin de mieux comprendre les mécanismes en jeu à l'interface des MNDs en suspension aqueuse.

### 3. Comment optimiser le protocole de dosage des électrons hydratés par les ions nitrate ?

Un autre objectif de cette thèse était de développer une méthode de dosage des électrons hydratés générés par l'irradiation qui permette de s'affranchir des inconvénients du protocole coumarine sous atmosphère de N<sub>2</sub>O ou N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>. Pour cela nous avons utilisé les ions nitrate, qui sont de bons capteurs d'électrons. Néanmoins, nous avons mis en évidence que le dosage des ions nitrite après irradiation par le protocole au 2,3-diaminonaphthalène ne nous permettait pas d'être sensible à la totalité des électrons formés par la radiolyse de l'eau, même en l'absence de nanodiamants. Comme proposé précédemment, les ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> formés par la réduction des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> peuvent subir des réactions secondaires. Notamment, ils peuvent réagir avec les radicaux hydroxyle générés par la radiolyse de l'eau selon les équations ci-dessous (Logager & Sehested, 1993) (Cripps et al., 2011).

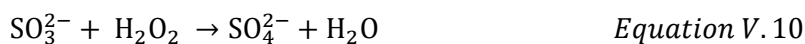


Ces deux réactions ont des constantes de vitesse de réaction de 1,1 x 10<sup>10</sup> et 4,5 x 10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> respectivement. Compte-tenu des concentrations de produits formés, ces réactions devraient être minoritaires dans un premier temps, mais pour les plus fortes doses de rayonnement et avec la surproduction d'ions nitrite en présence des MND-H, elles ne sont pas à négliger. L'ajout d'ions sulfite (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) pourrait être profitable. Tout d'abord, ces ions réagissent avec les radicaux hydroxyle selon l'Equation V.9 avec une constante de vitesse de réaction de 5,5 x 10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (Buxton et al., 1988), ce qui pourrait permettre de limiter voire éviter les réactions des Equations V.7 et V.8. De plus, ces ions ont une constante de vitesse de réaction inférieure à 10<sup>6</sup> M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> avec les électrons hydratés, ce qui signifie qu'ils ne devraient en revanche pas influencer la réduction des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.





Par ailleurs, les ions sulfite sont également connus pour réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour former des ions sulfate et de l'eau (*Equation V.10*), ce qui peut être notamment utilisé pour arrêter la réaction de Fenton en cours de progression (*Wang et al., 2013*).



Nous savons que de l' $\text{H}_2\text{O}_2$  est formé lors de la radiolyse de l'eau et, compte-tenu du potentiel d'oxydoréduction de celui-ci avec l'eau (1,32 V/ENH) il pourrait également favoriser une ré-oxydation des ions nitrite vers les ions nitrate. L'ajout d'ions  $\text{SO}_3^{2-}$  pourrait donc éliminer le peroxyde d'hydrogène formé sous irradiation. Finalement, du point de vue du dosage des ions nitrite, il serait intéressant d'étudier l'impact du délai entre l'irradiation et la mise en réaction avec le 2,3-diaminonaphthalène ou alors de faire réagir les ions nitrite générés *in situ* avec le 2,3-DAN comme cela a été réalisé sous sonication (*Hirano & Kobayashi, 2015*) afin d'éviter d'autres réactions secondaires des ions  $\text{NO}_2^-$ .

## G. Bilan

Dans ce dernier chapitre de résultats, nous avons étudié le comportement de suspensions aqueuses de nanodiamants issus de broyage sous irradiation gamma. Pour cela, nous avons dosé les radicaux hydroxyle et les électrons hydratés en présence des particules MND-H et MND-Ox synthétisées et caractérisées précédemment.

Dans un premier temps, nous avons mis en évidence un effet de **capture des radicaux hydroxyle par les particules MND-H**. Cette réaction, observée lors de compétitions avec la coumarine, présente une constante de vitesse de réaction apparente de  $1,9 \pm 0,7 \times 10^8 \text{ L.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Aucun effet de surproduction n'est détecté pour les MND-H, ce qui marque une différence notable avec les DND-H. De plus, cet effet capteur est dépendant de l'atmosphère d'irradiation. En effet, il est visible pour des expériences sous air mais il ne l'est plus lorsque les échantillons sont saturés en diazote. Ainsi, **cet effet semble être favorisé par la présence de dioxygène**. De plus, la concentration en dioxygène dissous lorsque les échantillons sont laissés sous air donne déjà un effet maximal car le dégazage des échantillons au dioxygène n'induit pas une amplification de cette capture. Enfin, cette capture de radicaux hydroxyle mise en avant par la diminution du rendement de formation de 7-hydroxycoumarine correspond vraisemblablement à **un phénomène d'oxydation de la surface des nanodiamants hydrogénés**, comme le suggèrent les analyses infrarouge et XPS sur les échantillons plus concentrés.

Dans un second temps, nous avons mis en évidence **une surproduction d'électrons hydratés par les MND-H** par plusieurs expériences. Les protocoles employant la coumarine sous atmosphère de

$N_2O$  ou  $N_2O/O_2$ , en comparaison des expériences sous air et  $N_2$  ont permis de conclure que des électrons devaient être surproduits pour expliquer le bilan positif des radicaux hydroxyle quantifiés. Cette émission d'électrons, en revanche, **n'est pas dépendante de la présence de dioxygène**. Afin d'avoir une expérience directement sensible aux électrons hydratés, **un protocole de dosage a été mis au point, s'appuyant sur la réduction des ions nitrate en ions nitrite par les électrons hydratés**. Cette méthode a également permis de mettre en évidence une surproduction d'électrons par les MND-H.

Finalement, **la chimie de surface des particules MNDs est également de première importance**. En effet, tout comme leurs analogues DNDs à chimie de surface oxydée, les particules MND-Ox semblent être inertes face au rayonnement gamma et **aucun effet de capture de radicaux ou de surproduction d'électrons hydratés n'est détecté**.

Suite à cette toute nouvelle étude, de nombreux points restent à explorer. En premier lieu, il faudrait mener une étude plus approfondie de la dépendance de l'effet de capture à la présence de dioxygène. Cela devrait être envisagé par de nouvelles séries d'expériences sous  $N_2$ , en faisant varier la concentration de coumarine, mais également par l'approche par effet isotopique discutée précédemment. Ensuite, il serait intéressant d'explorer l'effet de la taille des particules MND sur les effets capteurs et surproducteurs de radicaux hydroxyle. Finalement, une ouverture intéressante de cette étude serait l'exploration des propriétés de surproduction d'électrons hydratés sous illumination UV. Une tel axe de recherche permettrait non seulement de conclure sur l'impact potentiel de l'effet Čerenkov dans nos expériences mais serait plus largement utile dans une perspective d'utilisation des MND-H pour des applications photocatalytiques.



## VI. Conclusion générale et perspectives

---

L'objectif principal de ce travail de thèse était d'étudier la réactivité sous rayonnement ionisant de suspensions aqueuses de nanodiamants de différentes natures et de différentes chimies de surface. Cet intérêt pour le comportement des nanodiamants sous rayonnement ionisant est né des perspectives d'emploi de ceux-ci comme agents radiosensibilisants (*Grall et al., 2015*). Depuis, la mise en évidence de la surproduction d'électrons hydratés a ouvert la voie à d'autres domaines d'étude, tel que le vaste champ d'applications en énergie et catalyse. Pour mener à bien ce travail, des recherches ont été menées à plusieurs niveaux. Premièrement, nous avons travaillé à l'échelle des particules de NDs, en modifiant leur chimie de surface par différents traitements thermiques. Dans un second temps, l'étude s'est portée sur les suspensions aqueuses de nanodiamants dont nous avons étudié l'organisation colloïdale ainsi que l'influence des étapes de mise en suspension sur la composition de la phase aqueuse. Finalement, le dernier niveau d'étude a été celui de l'irradiation de ces suspensions aqueuses sous rayonnement gamma. Ces recherches ont permis d'apporter de nombreux éléments de compréhension sur la réactivité de ces particules lors des traitements thermiques et sous rayonnement ionisant dont nous allons faire une synthèse.

A l'échelle des particules, nous avons réalisé différents traitements de surface et une caractérisation fine des effets de ceux-ci, en particulier en terme de chimie de surface. Les premières caractérisations (DRX, BET, comptage microscopique) nous ont permis de confirmer que nous travaillons avec deux natures de matériaux bien différentes avec une différence significative de surface spécifique : d'un côté les DNDs sont des particules de faible polydispersité et de qualité cristalline défectueuse et de l'autre les MNDs présentent une assez forte polydispersité mais avec une qualité cristalline bien supérieure, plus proche de celle du diamant massif. Un travail important sur l'hydrogénation par recuit a été effectué, qui a commencé essentiellement dans l'équipe avec ce travail de thèse. Nous avons observé que ces recuits induisaient bien la formation de terminaisons hydrogénées aliphatiques à la surface des particules, pour les DNDs comme pour les MNDs. Il a été montré que **la température de recuit sous hydrogène semblait être le paramètre clef gouvernant l'efficacité de réduction des groupements oxydés de surface**, tandis que la pression (entre 20 mbar et pression atmosphérique) et la durée de recuit (entre 1h et 5h) ne semblent pas avoir d'influence majeure sur la chimie de surface générée. Dans un second temps, afin d'étudier l'impact du taux de carbone  $sp^2$  sur la surproduction de radicaux sous irradiation, nous avons exploré les toutes premières étapes de graphitisation des nanodiamants de détonation par recuit sous vide primaire et sous argon à pression atmosphérique. Nous avons réussi à augmenter la quantité de C- $sp^2$  en surface des DNDs et

nous avons mis en évidence que **les recuits sous vide génèrent plus efficacement des reconstructions graphitiques, à températures identiques, que les recuits sous argon**. Nous avons également montré que ces traitements induisent la **formation de terminaisons hydrogénées aliphatiques à la surface des NDs** alors qu'aucun précurseur d'hydrogène n'est introduit. L'hypothèse principale quant à l'origine de leur formation est la **réduction de la chimie de surface oxydée des particules as-received** par la température, libérant des atomes d'hydrogène qui réagiraient ensuite à la surface des NDs. L'éventail de caractérisations utilisées a permis d'obtenir une caractérisation fine de la composition et de la chimie de surface des particules. L'étude de graphitisation a d'ailleurs particulièrement souligné l'importance de travailler avec des techniques d'analyse complémentaires, comme nous avons pu le voir avec la mise en évidence d'un effet « nano » lors de l'analyse XPS des particules issues de détonation, en accord avec les observations en MET-HR.

A l'échelle des suspensions, nous avons dans un premier temps analysé l'organisation et la stabilité colloïdale des particules par cryo-MET, DLS et zétamétrie. Toute cette étude a été permise par l'obtention de suspensions stables (pour les particules oxydées comme hydrogénées) sur plusieurs mois, ce qui est un réel apport de ce travail. De plus, la stabilité colloïdale de MNDs hydrogénés n'avait pas été étudiée avant très récemment ([Saoudi et al., 2022](#)), ce qui a permis dans le cadre de ce travail de comparer les deux natures de nanodiamants. Pour la première fois, l'organisation des DNDs à chimie de surface hydrogénée et des MNDs a été observée par cryo-microscopie. Cette analyse a permis de mettre en évidence **des schémas d'agglomération différents selon la nature des particules. Les DNDs, indépendamment de la chimie de surface, forment des agglomérats sphériques et des petites chaînes en suspension. Les MNDs en revanche ne s'organisent pas de la même manière selon la chimie de surface. Les MND-H forment de longues chaînes de particules, interconnectées, pouvant aller jusqu'à plusieurs microns tandis que les particules MND-Ox, elles, sont plutôt isolées les unes des autres**. La comparaison de ces observations avec les analyses DLS a mis en avant les limites de ces dernières. En effet, les distributions de diamètres hydrodynamiques, calculées en considérant des géométries sphériques, sont aberrantes par rapport aux motifs d'agglomération observés, particulièrement pour les MND-H. L'analyse DLS de nanodiamants doit donc être réalisée avec précaution et n'être utilisée que pour avoir un ordre d'idée global de l'état de dispersion colloïdale et de la stabilité des particules, en complément de l'analyse zétamétrique. Dans un second temps, nous avons montré **la création d'ions nitrite lors de l'étape de sonication des nanodiamants pour leur mise en suspension aqueuse**. Cette réaction radicalaire, connue de la communauté des sonochimistes, n'a jusqu'alors pas été mentionnée dans la littérature relative aux nanodiamants, alors même que la présence de ces ions dans la phase aqueuse des suspensions peut avoir un impact non négligeable sur la stabilité et la réactivité des suspensions. De plus, nous avons mis en évidence **une surproduction**

**d'ions nitrite lorsque la masse initiale de DND-Ox soniqués augmente**, pour un même volume d'eau. Nous avons émis l'hypothèse que la surface des particules pourrait servir de points de nucléation de bulles de cavitation générées par les ultrasons. Un tel effet n'a pas été observé avec les DNDs hydrogénés pour lesquels nous avons proposé une interaction de certaines espèces formées avec la surface, induisant une perturbation dans la formation et/ou le dosage de ces ions. Enfin, nous avons montré que **la présence de ces ions peut être évitée par un dégazage (préférentiellement à l'O<sub>2</sub>) en amont et *in situ* lors de la sonication des particules** dans l'eau ultra-pure, sans altération de la chimie de surface ni de la stabilité colloïdale.

Finalement, l'irradiation des suspensions aqueuses de NDs générées a permis de confirmer, compléter et apporter de nouveaux éléments sur la réactivité des nanodiamants par rapport aux études antérieures. Il a d'abord été montré que sous irradiation gamma **les nanodiamants à chimie de surface oxydée n'induisent pas de surproduction de radicaux hydroxyle et d'électrons hydratés, indépendamment de la source de DNDs et de la nature de matériau entre les DNDs et les MNDs**. Pour les NDs hydrogénés en revanche, une différence nette a été mise en évidence selon la nature du matériau. Dans un premier temps, nous avons montré que **les DNDs hydrogénés par voie thermique présentent un effet de surproduction, similaire à celui mesuré pour les DNDs hydrogénés par plasma**. L'efficacité de surproduction ne semble pas être impactée par la qualité de la réduction des fonctions oxydées de surface ni par le taux de carbone sp<sup>2</sup> résiduel. **Face à cette surproduction, un effet de capture de radicaux hydroxyle par la surface des NDs a été démontré**. Cette capture, correspondant à une oxydation de surface, devient prépondérante sur la surproduction lorsque la concentration en particules augmente. Cet effet semble, lui, être dépendant de l'efficacité de la réduction des fonctions oxydées initiales, ce qui pourrait être relié aux différentes cinétiques d'abstraction d'atomes d'hydrogène par les radicaux hydroxyle. Dans un second temps, nous avons montré que la nature du matériau a un rôle important dans la réactivité des nanodiamants sous irradiation. En effet, pour la première fois, des suspensions aqueuses de MNDs ont été étudiées sous rayonnement gamma. **Aucun effet de surproduction de radicaux hydroxyle n'a été détecté dans nos conditions expérimentales par les MND-H, contrairement aux DND-H. En revanche, un effet capteur de ces radicaux a été montré**, dont la constante de vitesse de réaction a été estimée à  $(1,9 \pm 0,7) \times 10^8 \text{ L.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Cet effet capteur semble être dépendant de l'atmosphère d'irradiation, favorisé en présence de dioxygène. Enfin, différentes approches ont révélé une **surproduction d'électrons hydratés par les MND-H**, et cela en conditions aérobies ou anaérobies.

Ce travail de thèse aura également ouvert de nouvelles questions. A court terme, plusieurs expériences pourraient être envisagées.

A l'échelle du matériau, **une investigation poussée de l'origine de la bande à 1580 cm<sup>-1</sup> en analyse infrarouge est nécessaire**. Prépondérante sur les particules recuites sous argon, présente en différentes proportions sur les DNDs recuites sous hydrogène ou vide, l'étude de l'origine de celle-ci pourrait apporter des éléments de compréhension notamment sur la mise en suspension des particules.

Ensuite, bien que des efforts aient été mis dans la caractérisation qualitative approfondie de la surface des nanodiamants, ce travail a fait ressortir **la nécessité de se diriger vers de l'analyse quantitative des fonctions de surface des particules utilisées**. L'étude d'irradiation a suggéré l'importance des résiduels de fonctions oxydées sur l'effet de capture des radicaux hydroxyle, il serait donc intéressant de développer cet aspect en quantifiant les groupements oxydés, par exemple par le dosage de Boehm. Il est également important d'aller vers une quantification des terminaisons hydrogénées de surface. Cela pourrait passer par de nouvelles séries d'expériences par tritiation. Celles-ci sont néanmoins difficiles à mettre en œuvre sur un grand nombre d'échantillons. D'autres techniques analytiques peuvent être envisagées, très spécifiques, telles que l'analyse élémentaire d'hydrogène ou la caractérisation par ERDA (pour *Elastic Recoil Detection Analysis*) par microsonde nucléaire. Cette dernière permet un dosage précis en hydrogène sans nécessité d'utiliser de standards. Des premières mesures de la quantité d'hydrogène des NDs ont été réalisées par l'équipe et doivent se poursuivre.

Finalement, nous devons à court terme comprendre **l'effet du dioxygène sur le comportement des NDs sous irradiation**. Pour cela, il serait dans un premier temps pertinent d'étudier le comportement des DND-H lors de leur irradiation sous atmosphère de N<sub>2</sub>, ce qui n'a pour l'instant jamais été réalisé. Il serait également judicieux de réaliser des expériences d'irradiation de DND-H et MND-H sous atmosphère d'oxygène 17 ou 18, afin de voir le devenir du dioxygène lors de l'irradiation et son rôle dans les phénomènes de surproduction et de capture. Finalement, nous avons montré que pour les deux natures de matériau, la chimie de surface hydrogénée était progressivement oxydée par les radicaux hydroxyle générés. Cela signifie que si les terminaisons hydrogénées sont à l'origine de l'effet de surproduction, celui-ci pourrait avoir une durée limitée dans le temps. Il serait donc nécessaire d'étudier les cinétiques d'oxydation de surface pour estimer la viabilité de l'effet de surproduction des particules dans le temps, selon les chimies de surface.

A plus long terme, plusieurs axes de recherche différents peuvent être envisagés.

Il serait intéressant de s'intéresser à **des nanodiamants ayant d'autres chimies de surface**, comme les NDs à surface hydroxylée ou aminée. Les traitements d'hydroxylation de la surface des NDs sont déjà connus et permettent de générer des NDs stables en suspension dans l'eau et avec une



charge de surface positive (*Shenderova, Panich, et al., 2011*) (*Petit et al., 2017*). Les nanodiamants à surface directement aminée, eux, n'ont pas encore été reportés dans la littérature. Une étude complète paramétrique serait donc nécessaire pour générer des NDs avec cette chimie de surface qui seraient stables en suspension aqueuse. Par analogie avec le diamant massif, une telle étude pourrait être menée par recuit sous ammoniac des NDs ou par exposition des NDs à un plasma d'ammoniac. Cette chimie de surface serait pertinente car il a été montré que les surfaces de diamant aminées présentent une NEA, une charge positive de surface et que celles-ci peuvent émettre des électrons hydratés en phase aqueuse sous illumination UV (*Zhu et al., 2016*).

Une deuxième perspective de recherche serait de se diriger vers **des techniques de caractérisation locale**, telles que de la microscopie à force atomique (AFM) couplée à de l'analyse infrarouge ou Raman. Des premiers essais durant cette thèse en AFM-IR sur des MND-Ox ont montré que la répartition des différentes fonctions oxydées n'était pas homogène à la surface des particules. Nous pourrions ainsi regarder les effets des différents traitements thermiques sur les différentes facettes pour obtenir une meilleure compréhension non seulement des mécanismes d'agglomération en suspension aqueuse mais également de réactivité préférentielle sous irradiation.

Finalement, un axe de recherche qui peut être envisagé est l'étude de **la réactivité des nanodiamants sous illumination UV**. En effet, comme nous l'avons évoqué précédemment, des premiers travaux ont montré une émission d'électrons hydratés dans l'eau sous illumination UV (*Zhang & Hamers, 2017*) (*Maza et al., 2020*). L'étude sous UV pourrait non seulement répondre à des questionnements de ce travail de thèse, comme l'implication du rayonnement Čerenkov dans les effets observés avec les MND-H, mais dans un plus large horizon pourrait ouvrir la voie à de potentielles applications photocatalytiques des NDs. Un effort de recherche conséquent est actuellement déployé pour la photoréduction ou la photoélectroréduction du CO<sub>2</sub> en produits valorisables, une perspective dans laquelle les NDs peuvent avoir leur place.



## VII. Méthodes expérimentales

### A. Nanodiamants : Sources commerciales et modification de leur chimie de surface

#### 1. Nanodiamants

Dans ce travail de thèse, deux natures de nanodiamants ont été utilisées : des nanodiamants issus de détonation (DNDs) ainsi que des nanodiamants issus de broyage de diamant massif synthétisé par haute pression-haute température (MNDs).

Pour les DNDs, nous avons utilisé les poudres des sources commerciales ADAMAS Nanotechnologies (Etats-Unis) et PlasmaChem (Allemagne). Pour les MNDs, la source commerciale est VanMoppes (Suisse) et les poudres utilisées sont commercialisées sous le nom de SYP 0-0,05 (tailles de particules comprises entre 0 et 50 nm). Le [Tableau VII-1](#) résume les principales caractéristiques données par les fournisseurs. Un seul pot de particules a été utilisé pour chaque source commerciale pour les expériences présentées dans ce manuscrit.

Source de NDs	ADAMAS Nanotechnologies	PlasmaChem	Van Moppes
Produit	NDMN5nmN	PL-D-G02	SYP 0-0,05
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	3,5	3,18	3,52
Pureté	-	> 99,8 %	> 99,9 %

Tableau VII-1 : Récapitulatif des différentes poudres de nanodiamants utilisées. Informations données par les différents fournisseurs.

#### 2. Recuit des nanodiamants sous atmosphère contrôlée

Les traitements de recuit des nanodiamants ont été réalisés dans un four tubulaire de la compagnie Carbolite Gero (Sheffield, UK) équipé d'éléments chauffants en carbure de silicium. La précision de la température dans la zone de chauffe a été mesurée à l'aide d'un thermocouple et l'erreur mesurée par rapport à la valeur de consigne est de  $\pm 1,5^\circ\text{C}$ . Afin de maintenir au mieux la température souhaitée au centre du four, de la laine de quartz est placée à chaque extrémité du tube de protection ([Figure VII-1](#)).

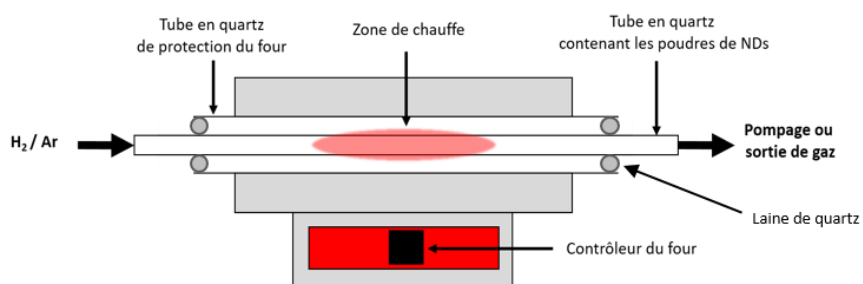
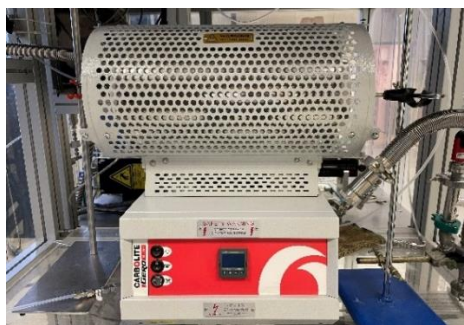


Figure VII-1 : Photographie et schéma du four tubulaire utilisé pour les recuits sous atmosphère contrôlée.

Dans le chapitre 2, nous avons présenté des traitements d'oxydation et hydrogénation :

- Pour les recuits sous air, environ 100 mg de poudre de NDs sont disposées dans un creuset en alumine et celui-ci est placé au centre du four. Aucune connectique n'est installée et le chemin n'est pas obstrué par de la laine de quartz afin de laisser l'air circuler dans tube principal.
- Pour les hydrogénations, la même quantité moyenne de poudre est utilisée et placée au centre d'un tube en quartz (Figure VII-1) les différentes conditions de recuit sous  $H_2$  (pureté > 99.9992%) sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Source	Température	Durée	Pression	Flux	Rampes
<b>ADAMAS</b>	600°C	1h30	20 mbar	10 SCCM	A
	750°C	1h	20 mbar	50 SCCM	B
	750°C	1h	Patm	50 SCCM	B
	750°C	5h	20 mbar	50 SCCM	B
	750°C	5h	Patm	50 SCCM	B
<b>PlasmaChem</b>	600°C	1h30	20 mbar	10 SCCM	A
	750°C	5h	Patm	50 SCCM	B
<b>Van Moppes</b>	750°C	5h	Patm	50 SCCM	B

Tableau VII-2 : Paramètres expérimentaux des différentes hydrogénations réalisées. 1 SCCM = 1 mL.min<sup>-1</sup>. Les rampes désignées A et B sont explicitées en Figure VII-2.

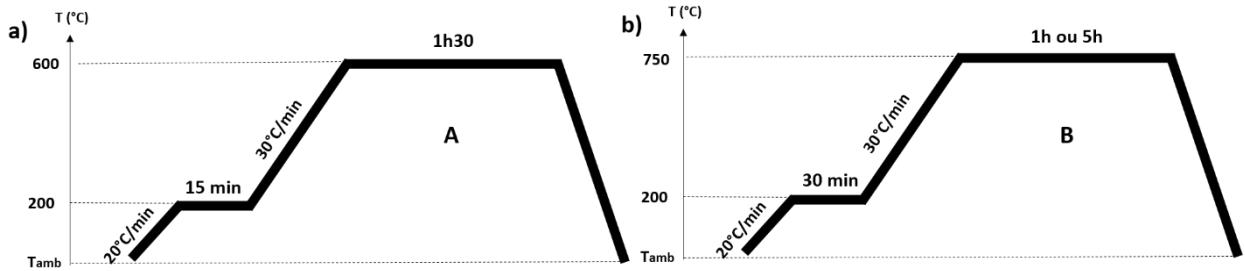


Figure VII-2 : Profils thermiques de traitement pour les recuits sous hydrogène du *Chapitre II*. Le refroidissement s'effectue sans consigne de rampe particulière.

Dans le chapitre 3 nous avons présenté des recuits sous vide primaire et sous argon :

- Pour les recuits sous vide primaire ( $10^{-1}$  mbar), le pompage est lancé environ 30 minutes avant le début du traitement dans le tube afin de désorber les impuretés de surface. Le vide est ensuite maintenu durant tout le traitement thermique jusqu'au retour à température ambiante.
- Pour les recuits sous argon (pureté > 99,9997 %), un palier de 30 minutes à 300°C est respecté afin d'éliminer les impuretés de surface en l'absence de pompage.

Les profils de traitement thermique sous les deux atmosphères sont présentés ci-dessous.

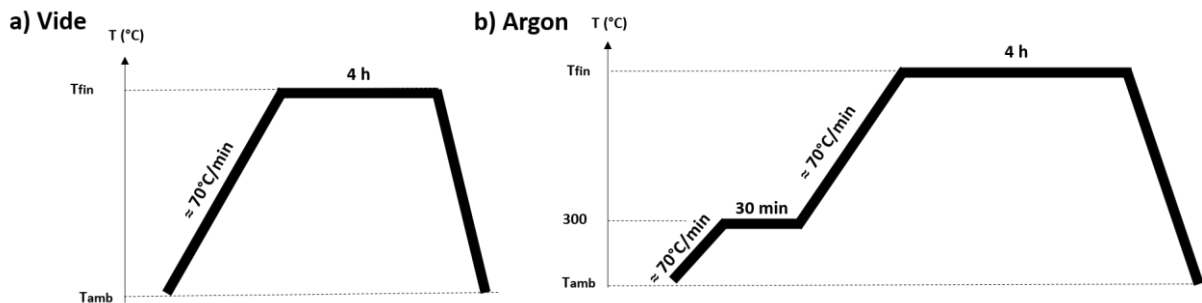


Figure VII-3 : Profils thermiques de traitement pour les recuits sous vide et sous argon du *Chapitre III*.  $T_{fin}$  correspond aux différentes températures de recuits étudiées (500, 800, 850, 900, 950 et 1000°C).

## B. Mise en suspension des nanodiamants

### 1. Sonication

Afin de disperser les poudres de NDs as-received ou à chimie de surface modifiée dans l'eau, celles-ci sont introduites dans un tube en plastique de 15 mL et un volume d'environ 4 mL d'eau ultra-pure y est ajouté. Le flacon est ensuite installé dans un dispositif de sonication Cup Horn (Bioblock Scientific, 20 kHz) équipé d'un système de refroidissement (fixé à 10°C) Minichiller (Huber). Les

paramètres de sonication usuels utilisés sont : 30 minutes, salves d'ultrasons d'1 seconde ON et une seconde OFF à 60% d'amplitude de la puissance de la sonotrode (750 W).

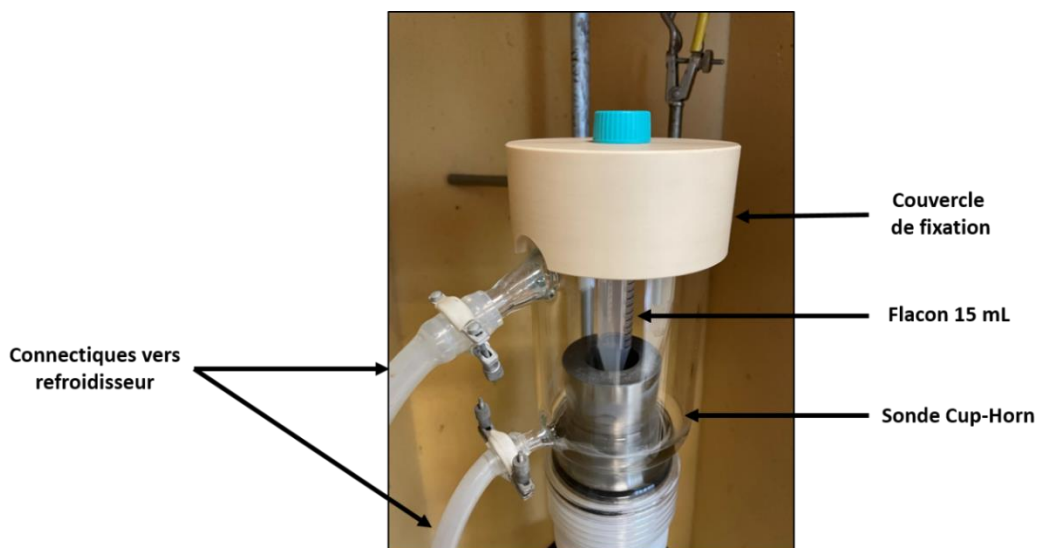


Figure VII-4 : Photographie du dispositif de sonication à sonde Cup-Horn.

Afin de favoriser la reproductibilité des traitements, un dispositif sur mesure a été fabriqué pour fixer la position du flacon durant les sonications. Pour les expériences de sonication réalisées sous atmosphères contrôlées (argon, O<sub>2</sub>) (II.F.2.e), les tubes de 15 mL sont fermés à l'aide de bouchons à jupe rabattable de 14,9 mm de diamètre équipés de septums. Le dégazage est effectué pendant 1h en amont de la sonication via une aiguille plongée dans la solution et le flux de gaz est ensuite maintenu durant la sonication avec l'aiguille dans l'espace de tête du flacon. Ces expériences ont été réalisées avec de l'argon (pureté > 99,995 %) et de l'oxygène (pureté > 99.9991%).

## 2. Centrifugation

Après l'étape de sonication, une étape de centrifugation est effectuée, hormis pour les échantillons recuits sous vide et sous argon, comme spécifié dans le [Chapitre III](#). Une série d'une ou deux centrifugations ont été réalisées à 2400 g pendant 40 minutes (Megafuge 16, ThermoScientific). Entre chaque centrifugation, le surnageant est isolé des particules sédimentées, pour ne garder que les particules qui présentent une stabilité colloïdale à 2400 g. Une fois les suspensions centrifugées, celles-ci sont stockées dans des cryotubes en plastique de 4 mL.

## 3. Mesure de la concentration des suspensions

La mesure de concentration massique des suspensions est réalisée via un dépôt de 20 µL de suspension sur un substrat de silicium. Le dépôt est laissé à sécher dans un endroit propre afin d'éviter

le dépôt d'impuretés à la surface du substrat. Le résidu sec est alors pesé à l'aide d'une microbalance de précision (résolution 0,1 µg).

## C. Caractérisation des nanodiamants

### 1. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les analyses infrarouge ont été effectuées sur un spectromètre Vertex 70 (Bruker) équipé d'un module ATR à cristal diamant (MIRacle, PIKE Technologies) et d'un détecteur MCT (tellurure de mercure-cadmium) refroidi à l'azote liquide. Les analyses ont été réalisées à partir de suspensions, par un dépôt de 2 µL à la surface du cristal, laissé séché à l'air ambiant. L'acquisition est ensuite réalisée avec 128 scans, une résolution de 4 cm<sup>-1</sup> et le diaphragme ouvert à 3 nm. Selon les figures, une coupure de spectre est réalisée entre 2240 et 2400 cm<sup>-1</sup> pour éviter les contributions des bandes du CO<sub>2</sub> atmosphérique à 2340 et 2360 cm<sup>-1</sup>. Le traitement de données ainsi que les dérivations de spectres ont été réalisées à l'aide du logiciel OPUS 8.5 (Bruker).

### 2. Spectroscopie Raman

Les analyses Raman ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Xplora (Horiba) équipé d'un laser à 532 nm (laser vert) à une puissance de 0,79 mW. Pour chaque analyse, un dépôt de 10 µL de suspension de nanodiamants est réalisé sur un morceau de silicium et laissé séché à l'air ambiant avant analyse. L'acquisition est ensuite réalisée pour chaque échantillon à plusieurs positions sur le substrat pour tenir compte d'une éventuelle inhomogénéité de dépôt. Les enregistrements de spectres sont réalisés avec un temps d'acquisition de 60 secondes et 10 accumulations. Le spectre final correspond à une moyenne des spectres des différentes positions. Un filtre de correction d'intensité (mode ICS pour *Intensity Correction System*) est activé pour chaque acquisition.

### 3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur deux dispositifs différents.

- Les analyses sous air des particules ADA-AsR et PChem-AsR (*II.C*) ont été réalisées sur un dispositif d'ATG Discovery TGA-55 (TA Instruments). Pour chaque échantillon, une masse de 10 mg de poudre a été placée dans un creuset en alumine et chauffée sous air avec un flux de 90 mL.min<sup>-1</sup>. Les rampes et températures utilisées pour les analyses de la *Figure II-12* sont présentées en *Figure VII-5*.

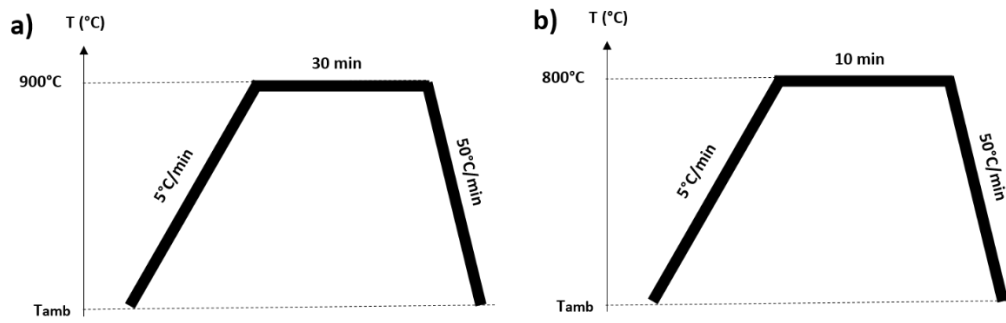


Figure VII-5 : Profils d'analyse thermogravimétrique sous air pour les particules a) ADA-AsR et b) PChem-AsR.

- Les analyses sous argon des poudres ADA-AsR (III.B) ont été réalisées avec un dispositif d'ATG-DSC STA 449 C (Netzsch). Pour chaque analyse, environ 8 mg de poudre sont placés dans un creuset en alumine et chauffés sous argon avec un flux de  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

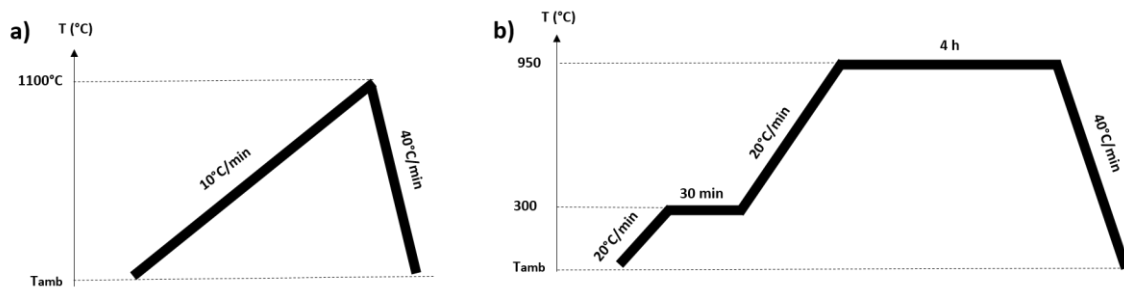


Figure VII-6 : Profils d'analyse thermogravimétrique sous argon pour les particules ADA-AsR.

#### 4. Analyse de la surface spécifique en voie sèche (BET)

La surface spécifique des nanodiamants en voie sèche a été mesurée à l'aide d'un dispositif d'adsorption-désorption 3Flex (Micromeretics). 60 à 160 mg d'échantillons ont été utilisés selon les catégories de particules (DNDs ou MNDs). Les échantillons sont dégazés préalablement à l'analyse pendant 6h à 200°C à l'aide d'un dispositif VacPrep06 (Micromeretics). L'analyse est ensuite réalisée sous  $\text{N}_2$ . L'établissement de la droite BET s'est faite à partir de l'isotherme d'adsorption dans la gamme de pression relative comprise entre 0,05 et 0,35 et le modèle de Rouquerol a été utilisé pour affiner la sélection des points dans cet intervalle.

Les calculs utilisés dans le [Chapitre II \(II.B.2\)](#) pour la détermination du diamètre moyen des particules as-received d'après leurs surfaces spécifiques (aires massiques) sont présentés ci-dessous.  $S_{\text{spé}}$  correspond à la surface spécifique,  $A_{\text{part}}$  l'aire de la surface,  $m_{\text{part}}$  la masse,  $V_{\text{part}}$  le volume,  $r_{\text{part}}$  le rayon et  $d_{\text{part}}$  le diamètre des nanodiamants.

$$S_{\text{spé}} = \frac{A_{\text{part}}}{m_{\text{part}}} \quad \text{Equation VIII.1}$$



En assumant une géométrie sphérique pour les nanodiamants :

$$S_{spé} = \frac{4 \times \pi \times r_{part}^2}{V_{part} \times \rho} \quad \text{Equation VIII.2}$$

$$S_{spé} = \frac{4 \times \pi \times r_{part}^2}{\frac{4}{3} \times \pi \times r_{part}^3 \times \rho} = \frac{3}{r_{part} \times \rho} \quad \text{Equation VIII.3}$$

Afin d'avoir le rayon en nm, la surface spécifique en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et la masse volumique en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  l'expression est multipliée par un facteur  $10^3$ .

$$S_{spé} = \frac{3 \times 10^3}{r_{part} \times \rho} = \frac{6 \times 10^3}{d_{part} \times \rho} \leftrightarrow d_{part} = \frac{6 \times 10^3}{S_{spé} \times \rho} \quad \text{Equation VIII.4}$$

## 5. Diffraction des rayons X

La structure cristalline des nanodiamants a été déterminée grâce à un diffractomètre D2-Phaser (Bruker) équipé d'une anode Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) comme source de rayons X. La gamme d'angles de diffraction enregistrée est de 10 à 100°. Pour l'analyse, environ 10 mg de poudre de NDs sont placés au centre d'un substrat en silicium équipé d'une cloche de protection transparente aux rayons X. Le diffractogramme du porte-échantillon seul a été soustrait au diffractogramme de l'échantillon. Les estimations de tailles de cristallites ont été effectuées à partir des largeurs à mi-hauteur du pic de diffraction (111) du diamant à 44° via le logiciel de traitement Diffrac.EVA (Bruker). L'estimation de la taille du cœur cristallin des NDs est effectuée à partir de la formule simplifiée de Scherrer.

## 6. Diffusion dynamique de la lumière et zétamétrie (DLS / PZ)

Les mesures DLS et zétamétrie des suspensions aqueuses de NDs ont été effectuées sur un dispositif d'analyse Zetasizer Nano ZS (Malvern) dans des cellules DTS1070. Les valeurs moyennes des diamètres hydrodynamiques et potentiels zêta sont calculées sur un total de 30 mesures réalisées à 25°C et selon un angle de rétrodiffusion de 173°. Pour les distributions de diamètres hydrodynamiques les analyses ont été réalisées à 0,5  $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ , l'indice de réfraction des nanodiamants a été fixé à 2,417 et l'absorption à 0 (Nobmann, 2014).

Pour les mesures de potentiel zêta, 150 V ont été appliqués (équation de Smoluchowski). Afin de vérifier l'influence de la concentration d'analyse sur les valeurs de PZ, des mesures ont été

effectuées sur les ADA-AsR, MND-AsR (Figure VII-7-a), PChem-Ox, MND-Ox entre 0,2 et 1 mg.mL<sup>-1</sup> (Figure VII-7-b) et sur les ADA-H 750°C 5h Patm entre 0,1 et 1,3 mg.mL<sup>-1</sup> (Figure VII-7-c).

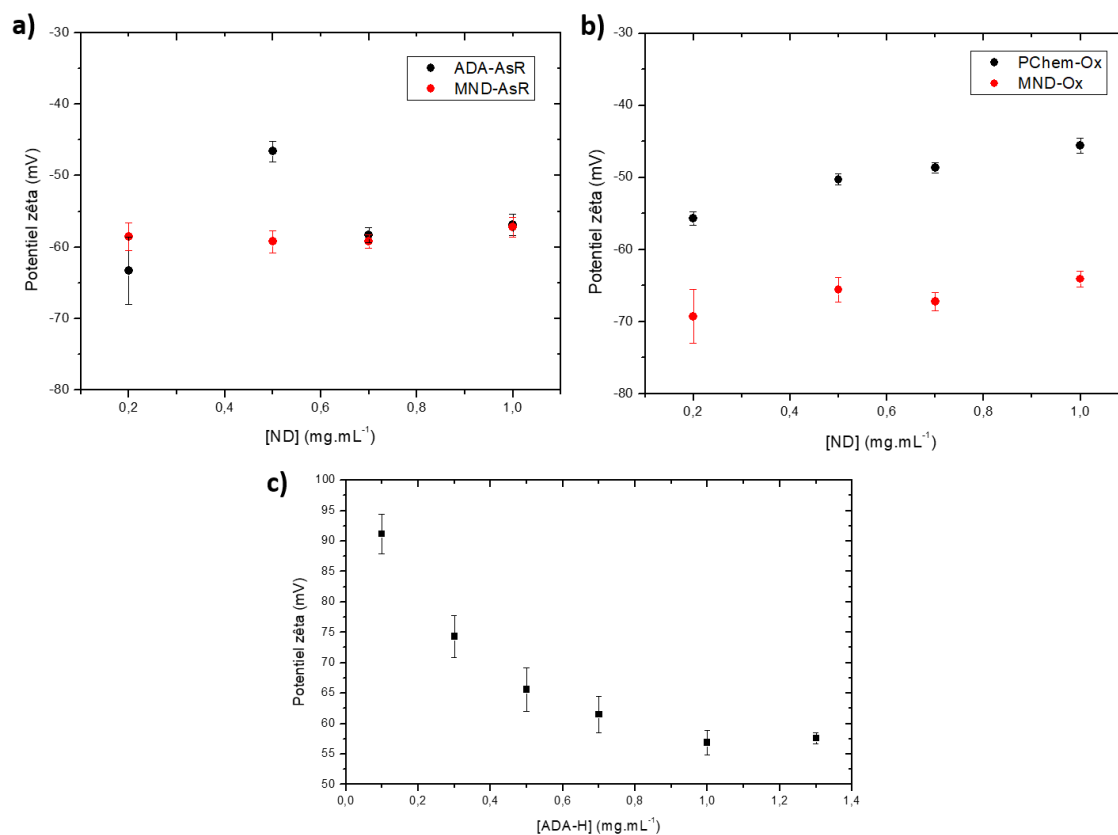


Figure VII-7 : Evolution du potentiel zêta selon la concentration d'analyse pour les particules a) ADA-AsR et MND-AsR, b) PChem-Ox et MND-Ox, c) ADA-H 750°C 5h Patm.

Les analyses montrent que pour les MND-AsR et MND-Ox, l'écart sur les mesures selon la concentration d'analyse reste inférieur à 3,5 %. Les écarts sont ensuite de 36 % pour les ADA-AsR et 22 % pour les PChem-Ox. Pour les DNDs hydrogénées, une chute du PZ est observée avec une stabilisation à partir de 1 mg.mL<sup>-1</sup>. De fait, pour les particules hydrogénées, les potentiels zêta sont toujours comparés entre eux à la même concentration, choisie à 0,5 mg.mL<sup>-1</sup>.

## 7. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR) et cryo-microscopie (cryo-MET)

Les expériences de microscopie électronique en transmission à haute résolution et de cryo-microscopie électronique en transmission ont été menées avec Eric Larquet sur la plateforme Cimex de l'Ecole Polytechnique. Pour les deux techniques, les observations ont été réalisées sur un microscope G3 Titan Themis 300 (ThermoFisher Scientific). La lentille objectif C-Twin du microscope possède des constantes d'aberration  $C_s$  et  $C_c$  de 2,7 mm et une distance focale de 3,5 mm. Un condenseur de 150  $\mu\text{m}$  et une taille de sonde (spot size) de 5 ont été utilisées pour l'illumination. La tension d'accélération a été choisie à 300 kV. Afin d'éviter toute modification des NDs induite par le faisceau d'électrons, un mode faible dose a été utilisé, consistant premièrement en la réalisation de la mise au point d'acquisition dans une zone située à 1  $\mu\text{m}$  de la zone à imager et deuxièmement en diffusant le faisceau pour un total de  $20 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-2}$  et un temps d'exposition limité à 1 s. Cela est notamment rendu possible par une caméra d'acquisition DDE (pour *Direct Detection Electron*) Falcon3 EC 4k/4k.

- Pour les observations en microscopie électronique en transmission à haute résolution, un dépôt de 5  $\mu\text{L}$  de suspension de NDs a été réalisé sur une grille de cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'un film de carbone poreux (type « holey carbon ») et laissé sécher à l'air ambiant. Les observations ont été réalisées à un grandissement de 520 K soit au plan focal des particules, soit avec une défocalisation proche du Scherzer étendu, c'est-à-dire à une gamme de défocalisation de - 80 à - 90 nm.
- Pour les observations en cryo-microscopie en transmission, un dépôt de 5  $\mu\text{L}$  de suspension (à  $0,6 \text{ mg.mL}^{-1}$  ou  $20 \mu\text{g.mL}^{-1}$  selon les observations) de NDs a été réalisé sur des grilles « holey carbon » que décrit précédemment et également sur des grilles « Quantifoil » qui sont des grilles possédant un film de carbone avec des pores réguliers et également une couche continue de carbone assez fine (3 nm) pour permettre l'acquisition de l'image. Une fois le dépôt réalisé sur les grilles, celles-ci sont soumises à une étape de « blotting » avec du papier filtre, afin d'éliminer l'excédent d'eau et laisser une couche fine de suspension en surface des grilles. Ces dernières sont ensuite plongées dans l'éthane liquide (- 89°C) pour vitrifier la couche d'eau contenant les suspensions. L'échantillon est ensuite inséré dans le microscope et l'observation est réalisée à - 181°C grâce à un boîtier cryogénique Gatan Elsa (698). La gamme de défocalisation utilisée est entre - 0.3 à - 0.4  $\mu\text{m}$ . Les grandissements utilisés sont de 5400 K pour les clichés larges des zones et ensuite 54 K et 200 K pour les autres.

## 8. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Pour l'analyse XPS, 10  $\mu\text{L}$  de suspension sont déposés sur un substrat d'or et séchés à l'étuve ou à température ambiante. La concentration de dépôt est choisie entre 1 et 5  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  afin d'éviter des effets de charge trop importants sous faisceau. Les substrats d'or ont été préparés à partir d'un wafer de silicium, sur lequel sont déposées une couche d'accroche en chrome puis une couche d'or, toutes deux formées par évaporation. Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre Kratos Analytical Axis Ultra DLD équipé d'une anode Al  $K\alpha$  ( $E_{\text{RX}} = 1486,6 \text{ eV}$ ) comme source de rayons X et possédant un système de compensation de charge. L'angle d'irradiation a été choisi à  $90^\circ$  de la surface de l'échantillon. Les spectres ont été enregistrés à 160 eV pour le spectre global et 40 eV pour les niveaux de cœur  $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$  et  $N_{1s}$ . Une énergie de passage de 10 eV a été utilisée pour les niveaux de cœur  $C_{1s}$  résolus. Les énergies de liaisons ont été calibrées par rapport au niveau de cœur  $\text{Au}_{4f\ 7/2}$  du substrat, localisé à 84 eV.

Pour la déconvolution du  $C_{1s}$  des différents échantillons, une correction du fond de Shirley a été effectuée. Les différentes contributions ont été déconvoluées avec des fonctions de Voigt, en rapport Gaussien/Lorentzien à 30 %. Les décalages en énergie des différentes contributions du niveau  $C_{1s}$  sont rappelés ci-après.

Contribution du $C_{1s}$	Décalage en énergie de liaison par rapport au $C\text{-sp}^3$
$C\text{-sp}^2$	- 1 eV
Asymétrie $C\text{-sp}^2$	- 0,4 eV
$C\text{-sp}^3$	-
Défauts / CHx / C-N	+ 1 eV
C-O-R	+ 1,9 eV
C=O	+ 3 eV
COOH	+ 4 eV

Tableau VII-3 : Contributions des niveaux de cœur  $C_{1s}$  et décalages en énergie des différentes contributions par rapport au carbone  $\text{sp}^3$ . Les liaisons C-O-R comprennent les liaisons C-O-H et les liaisons C-O-C.

Pour les particules de la source commerciale ADAMAS, le niveau de cœur du zirconium a été détecté sur le spectre XPS global, lié à la présence de  $\text{ZrO}_2$  résiduel, probablement issu des traitements de désagglomération des DNDs. En complément, le détail de ce niveau de cœur est présenté en [Figure VII-8](#). Sur les échantillons de cette source, le pourcentage atomique d'oxygène a donc été corrigé de la présence de cet oxyde de zirconium en retirant la contribution à 530,4 eV des niveaux de cœur  $O_{1s}$ .

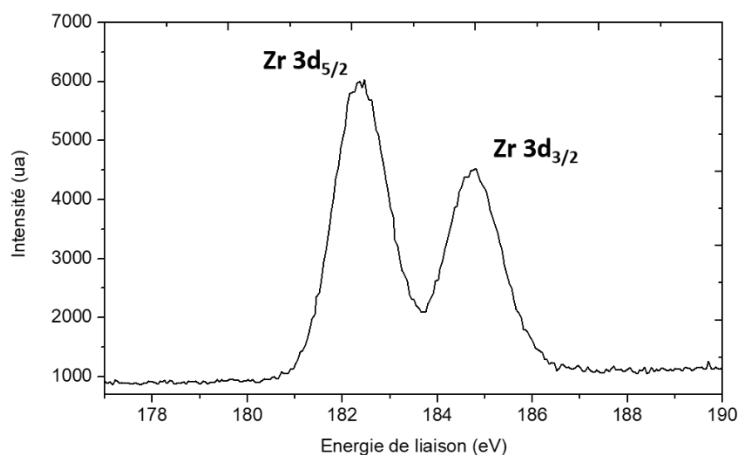


Figure VII-8 : Détail de l'analyse XPS des particules ADA-AsR du niveau de coeur Zr 3d : doublet Zr 3d<sub>3/2</sub> et Zr 3d<sub>5/2</sub>

## D. Irradiation gamma des suspensions de nanodiamants et dosages

### 1. Préparation des solutions

#### a) Coumarine et 7-hydroxycoumarine

Pour les expériences d'irradiation, des solutions de coumarine (Sigma,  $\geq 99\%$ ) et de 7-hydroxycoumarine (Umbelliferone, Aldrich, 99%) ont été préparées dans l'eau ultra-pure (18,2 M $\Omega$ .cm). Les concentrations des solutions sont vérifiées par absorbance UV-Visible à 277 et 320 nm respectivement en utilisant la loi de Beer-Lambert.

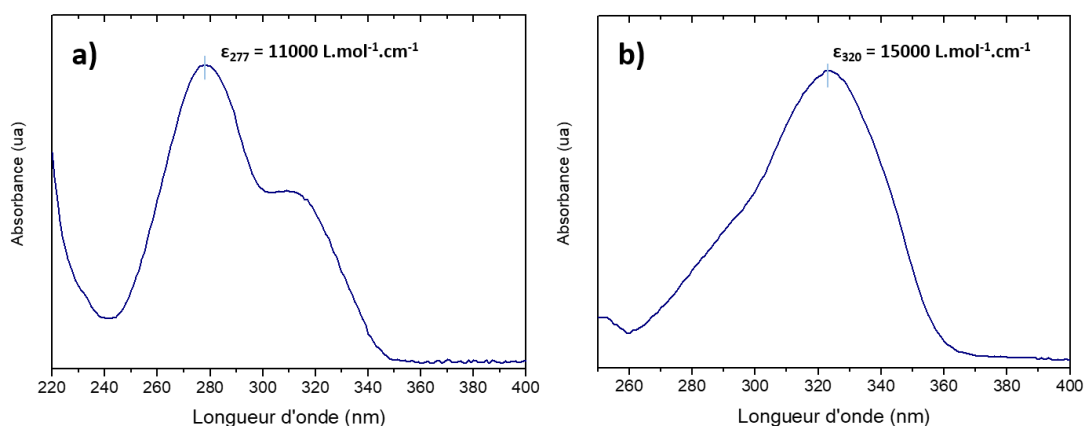
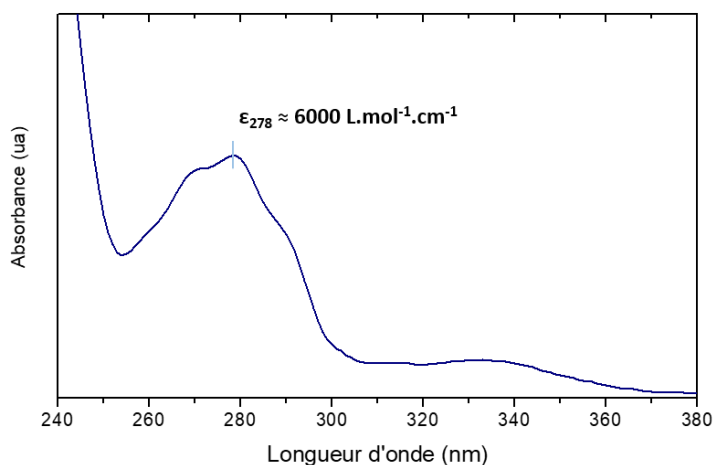


Figure VII-9 : Spectres UV des solutions de a) coumarine et b) 7-hydroxycoumarine. Les valeurs de coefficients d'extinction molaire sont celles utilisées pour les mesures de concentrations des solutions.

b) 2,3-diaminonaphthalène

Le dosage des nitrites est effectué à l'aide d'une solution de 2,3-diaminonaphthalène (2,3-DAN, Sigma-Aldrich,  $\geq 95\%$ ). La solution est préparée à une concentration finale de 0,16 mM en 2,3-DAN et 0,63 M en HCl dans l'eau ultra-pure. Le mélange est laissé à agiter plusieurs jours dû à la faible solubilité du 2,3-DAN dans l'eau. Au besoin, une centrifugation est effectuée si de gros cristaux non dissous restent dans la solution. Cette solution est stable et utilisable sur plusieurs mois, lorsqu'elle est gardée dans un endroit réfrigéré et à l'abri de la lumière. A chaque nouvelle préparation de solution, la concentration en 2,3-DAN a été vérifiée par spectrophotométrie UV-Visible à 278 nm.



## 2. Dispositif et protocole d'irradiation

Les irradiations gamma ont été réalisées avec une source continue panoramique de cobalt 60 (IL60PL Cis-Bio International). Les solutions à irradier sont contenues dans des tubes de 1,5 mL et sont placés sur des portoirs disposés sur une table d'irradiation à différentes positions, selon le débit de dose souhaité. Pour nos expériences, nous avons utilisé des positions correspondant à des débits de dose compris entre 0,5 et 2 Gy.min<sup>-1</sup>.

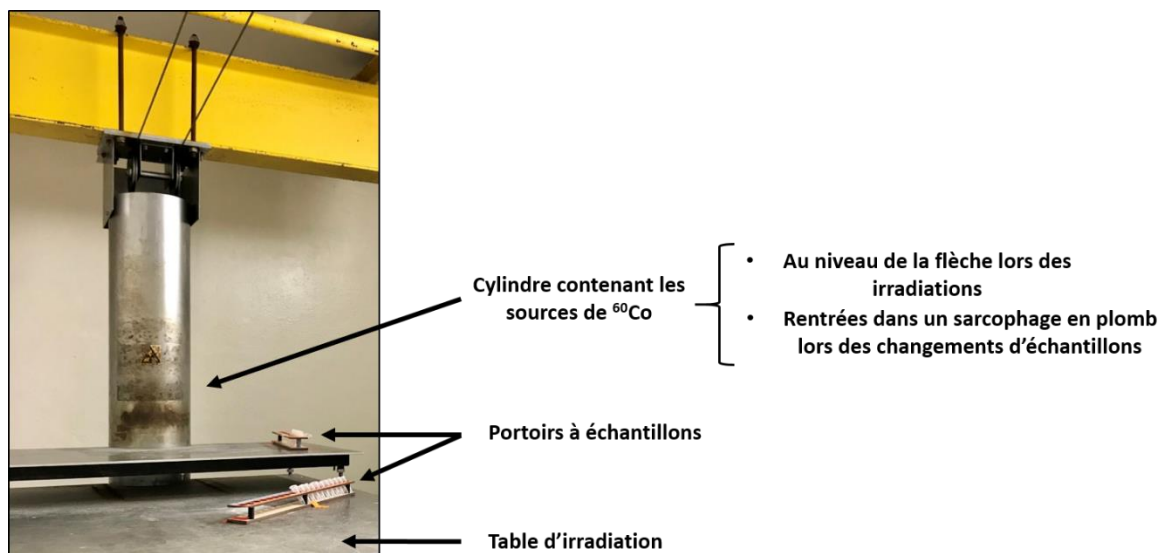


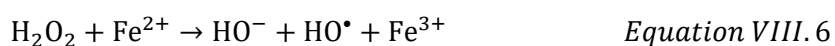
Figure VII-11 : Photographie et description du dispositif d'irradiation gamma.

Les suspensions irradiées présentent une concentration en NDs comprise entre 0 et  $50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  et une concentration en coumarine entre 0,2 et 1,5 mM selon les expériences. Pour l'expérience de dosage d'électrons hydratés par la réduction des ions  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{NO}_2^-$ , les nanodiamants ont été ajoutés à une solution de nitrate de sodium pour une concentration finale en MND-H entre 0 et  $28 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  et une concentration finale en ion nitrate à 2 mM. Pour les expériences sous atmosphère contrôlée, les suspensions de nanodiamants ont été dégazées pendant 40 minutes sous  $\text{N}_2$  (pureté  $\geq 99,999\%$ ),  $\text{N}_2\text{O}$  (pureté  $\geq 99,99\%$ ),  $\text{O}_2$  (pureté  $\geq 99,995\%$ ), et un mélange à façon à 79 %  $\text{N}_2\text{O}$  et 21 %  $\text{O}_2$ . Les échantillons sont ensuite irradiés pour une dose finale comprise entre 0 et une dizaine de grays.

### 3. Dosimétrie

Dans le but de déterminer la dose reçue par les échantillons, nous avons utilisé la dosimétrie de Fricke, qui est une méthode chimique basée sur l'oxydation d'un sel de fer(II) en fer(III) par l'interaction avec les radicaux hydroxyle formés par l'irradiation. Pour cela, une solution dite de Fricke est préparée contenant 0,4 M d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 6 mM de sel de Mohr ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ) et 1 mM de chlorure de potassium (KCl). Afin d'assurer sa saturation en dioxygène, la solution est préparée un à trois jours en amont de l'irradiation et laissée à agiter.

Les réactions responsables de l'oxydation du Fer(II) sous rayonnement gamma sont décrites ci-dessous :





$$G(\text{Fe}^{3+}) = G(\text{HO}^\bullet) + 3G(\text{HO}_2^\bullet) + 2G(\text{H}_2\text{O}_2) \quad \text{Equation VIII.9}$$

La quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  formée, proportionnelle à la dose de rayonnement reçue, est ensuite suivie par absorption UV-visible à 304 nm. La dose  $D$  est alors calculée d'après l'Equation VIII.10 :

$$D = \frac{\Delta A_{304} \times 10^9}{G(\text{Fe}^{3+}) \times \epsilon_{304} \times \rho \times l} \quad \text{Equation VIII.10}$$

Avec :

- $\Delta A_{304}$ , la différence d'absorbance de  $\text{Fe}^{3+}$  mesurée à 304 nm entre l'échantillon irradié et celui non irradié.
- $\epsilon_{304}$ , le coefficient d'absorption molaire de  $\text{Fe}^{3+}$  à 304 nm, égal à  $2196 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .
- $G(\text{Fe}^{3+})$ , le rendement radiolytique en  $\text{Fe}^{3+}$ , égal à  $1,61 \mu\text{mol.J}^{-1}$  pour les rayons gamma d'une source de  $^{60}\text{Co}$  (Spinks & Woods, 1990).
- $\rho$ , la masse volumique de la solution irradiée, égale à  $1024 \text{ kg.m}^{-3}$  pour une solution 0,4 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Hoshi et al., 1992).
- $l$ , le chemin optique parcouru, égal à 1 cm avec les cuvettes utilisées pour l'analyse.

#### 4. Spectroscopie de fluorescence

Une fois les échantillons irradiés, les nanodiamants sont immédiatement précipités par addition d'une solution concentrée de NaCl à 1 % (m/v) pour induire leur agglomération puis sont retirés de la solution par centrifugation (20000 g, 5 min) et le surnageant est prélevé pour le dosage. Les analyses fluorimétriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrofluorimètre à microplaques Synergy H1 (Biotek) à 25°C. Pour la quantification des radicaux hydroxyle, 100  $\mu\text{L}$  de surnageant ont directement été déposés dans des microplaques noires de 96 puits pour être analysés selon les paramètres présentés dans le Tableau VII-4. Pour le dosage des ions nitrite, les surnageants ont été mélangés avec la solution de 2,3-DAN dans un ratio volumique (2:1). Le mélange est laissé à réagir pendant 10 minutes à une trentaine de degrés. Ensuite, une solution de soude est ajoutée pour une concentration finale en NaOH de 0,44 M. 100  $\mu\text{L}$  du mélange final sont ensuite placés dans des microplaques pour être analysés selon les paramètres présentés ci-dessous.



	Dosage des radicaux hydroxyle	Dosage des ions nitrite
<b>Espèce fluorescente quantifiée</b>	7-hydroxycoumarine	2,3-naphthotriazole
<b>Longueur d'onde d'excitation</b>	326 nm	360 nm
<b>Longueur d'onde d'émission maximale</b>	449-451 nm	402-404 nm
<b>Gamme enregistrée</b>	380-700 nm	388-650 nm

Tableau VII-4 : Paramètres d'analyse pour les différents dosages par fluorescence réalisés.

Des solutions étalons de 7-hydroxycoumarine (0 - 120 nM) dans la coumarine (entre 0,2 et 1,5 mM selon les expériences) sont analysées avec les échantillons pour pouvoir réaliser des droites de calibration. De la même manière, pour le dosage des ions nitrite, le protocole de dosage est appliqué en parallèle à des solutions de nitrite de sodium (0 - 1  $\mu$ M). Les dilutions dues à l'ajout de sel sont prises en compte dans les calculs de concentration en 7-hydroxycoumarine en ions  $\text{NO}_2^-$ .

## 5. Chromatographie en phase liquide haute performance

Les différentes analyses chromatographiques en phase liquide haute performance ont été réalisées sur un appareil HP 1100 Series (Agilent). Les NDs ont d'abord été retirés des échantillons comme décrit précédemment et un volume de 100  $\mu$ L de surnageant est injecté. Les produits d'oxydation de la coumarine sont séparés de la coumarine non oxydée en phase inverse (Kromasil C18 5  $\mu$ m 250 x 4.6 mm. 100 Å - 5  $\mu$ m) avec un gradient de deux solvants d'élution : A (89% d'eau (v/v), 10% de méthanol (v/v) et de l'acide acétique 1% (v/v)) et B (89% méthanol (v/v), 10% d'eau (v/v) et d'acide acétique à 1% (v/v)). Les échantillons ont été soumis au gradient suivant avec un débit de 0,8 mL.min<sup>-1</sup>: 0% B pendant 5 min, 0-30% B en 5 min, 30-50% B en 20 min et 50-100% B en 5 min. La détection a été réalisée par absorbance UV, enregistrée à 280 nm. Des solutions de standard de 3-hydroxycoumarine, 4-hydroxycoumarine, 6-hydroxycoumarine et 7-hydroxycoumarine ont été injectées avec le même gradient pour permettre l'identification des pics chromatographiques.

## 6. Dialyses des suspensions de NDs

Les dialyses des suspensions de DNDs ont été réalisées contre de l'eau ultra-pure (18,2 M $\Omega$ .cm) à l'aide de kits flacons à membranes poreuses (Pur-A-Lyzer™ Midi 3500). 800  $\mu$ L de suspension sont introduits dans des tubes de dialyse Pur-A-Lyzer™ Midi 3500 (Sigma-Aldrich) après rinçage et ces derniers sont placés dans un bécher rempli d'environ 400 mL d'eau ultra-pure (18,2 M $\Omega$ .cm). Le flacon

est mis à agiter pendant environ 5 jours avec un remplacement régulier de l'eau contenue dans le bécher.

## E. Expériences avec la réaction de Fenton

Pour les expériences de réaction de Fenton, du peroxyde d'hydrogène à 30 % et du sulfate de fer(II) heptahydrate ont été utilisés. Les réactions ont été initiées dans des suspensions de DND-H à différentes concentrations et à une concentration de coumarine à 0,5 mM. Le suivi temporel de la fluorescence a été réalisé avec le spectrofluorimètre à microplaques Synergy H1 (Biotek). L'ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$  pour démarrer les réactions de Fenton a été réalisé par un module d'injection directement dans les cuves microplaques pour permettre une lecture immédiate de la fluorescence.

Dans l'objectif de se rapprocher le plus possible des expériences de radiolyse, une optimisation de la concentration initiale d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  a été réalisée. Lors des expériences d'irradiation, la concentration maximale de 7-OH Cou atteinte est d'environ 120 nM. Sur la [Figure VII-12](#) sont présentées les suivis temporels de fluorescence de 7-OH Cou à 350 nm pour quatre concentrations d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ . L'analyse d'un échantillon de 7-OH Cou à 120 nM en parallèle a permis d'identifier que la condition expérimentale à 0,2 mM d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  est celle qui permet d'avoir, après 20 minutes de réaction, une quantité de 7-OH Cou formée la plus proche des quantités formées de 7-hydroxycoumarine lors des expériences de radiolyse.

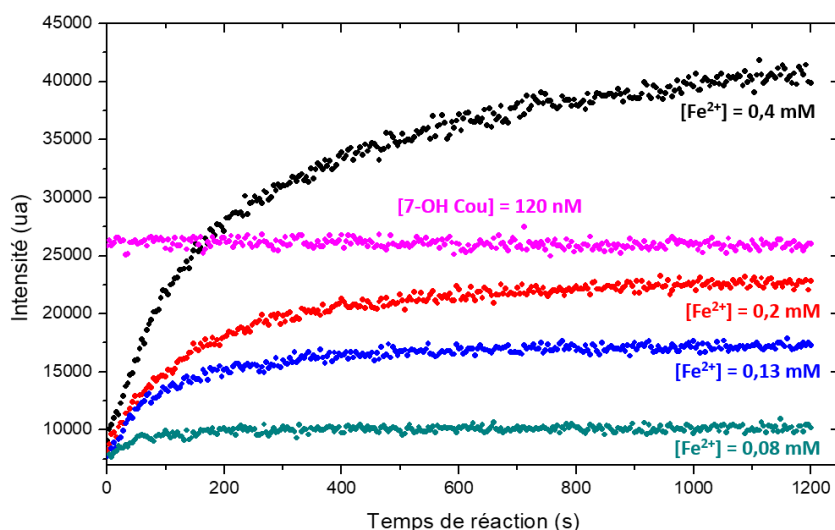


Figure VII-12 : Suivi temporel de la fluorescence de la 7-hydroxycoumarine selon la concentration en ions Fer(II) initiale. L'intensité de fluorescence de 120 nM de 7-OH Cou est reportée ici pour comparaison. [Cou] = 0,5 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,58 mM.

## Liste des communications

---

### A. Publications

- Ducrozet, F., Girard, H. A., Leroy, J., Larquet, E., Florea, I., Brun, E., Sicard-Roselli, C., & Arnault, J. C. (2021). *New Insights into the Reactivity of Detonation Nanodiamonds during the First Stages of Graphitization*. *Nanomaterials*, 11(10), 2671.
- Ducrozet, F. et al, *Generation of nitrite ions during sonication of detonation nanodiamonds in water*, en rédaction.
- Ducrozet, F. et al, *Hydrogenated milled nanodiamonds emit solvated electrons while scavenging hydroxyl radicals under gamma irradiation*, en rédaction.

### B. Communications orales

- Ducrozet, F., Girard, H. A., Brun, E., Sicard-Roselli, C., Arnault, J. C., *Influence of annealing atmosphere on DNDs' surface graphitization and impact on their colloidal stability in water*, 15<sup>th</sup> International Conference Advanced Carbon NanoStructures (ACNS), 2021, en ligne.
- Ducrozet, F., Girard, H. A., Brun, E., Sicard-Roselli, C., Arnault, J. C., *New insights on the first stages of DND graphitization: from surface chemistry to colloidal stability*, 31<sup>st</sup> International Conference on Diamond and Carbon Materials (ICDCM), 2021, en ligne.
- Ducrozet, F., Sicard-Roselli, C., Girard, H. A., Brun, E., Arnault, J. C. *Impact of nanodiamonds' surface chemistry on their radical overproduction under ionizing radiation*, Rencontres de Chimie Physique (RCP21), 2021, Sète.
- Ducrozet, F., Girard, H. A., Leroy, J., Larquet, E., Florea, I., Brun, E., Sicard-Roselli, C., Arnault, J.C., *XPS investigation of surface graphitized nanodiamonds: evidence of a nano effect*, *Advances in Nanodiamonds for Sensing, Biomedical and Other Novel Applications*, Spring MRS (2022), en ligne.

### C. Posters

- F. Ducrozet, C. Sicard-Roselli, H.A. Girard, E. Brun, J-C. Arnault, *Impact of nanodiamonds' surface chemistry on their radical overproduction under ionizing radiation*, Ecole Résidentielle Interdisciplinaire en Nanosciences et Nanotechnologies (ERIN2 C'Nano), 2021, Erquy.
- J-C. Arnault, H.A. Girard, F. Ducrozet, L. Saoudi, J. Leroy, E. Larquet, *Caractérisation en spectroscopie de photoémission de la chimie de surface de nanodiamants produits par*

*différents modes de synthèse*, Journées Nationales des Spectroscopies de PhotoEmission  
2022.

## Bibliographie

---

### A

---

- Abel, B., Buck, U., Sobolewski, A. L., & Domcke, W. (2012). On the nature and signatures of the solvated electron in water. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *14*(1), 22–34. <https://doi.org/10.1039/C1CP21803D>
- Ackermann, J., & Krueger, A. (2019). Efficient surface functionalization of detonation nanodiamond using ozone under ambient conditions. *Nanoscale*, *11*(16), 8012–8019. <https://doi.org/10.1039/C9NR01716J>
- Acosta-Elías, M., Sarabia-Sainz, A., Pedroso-Santana, S., Silva-Campa, E., Santacruz-Gomez, K., Angulo-Molina, A., Castaneda, B., Soto-Puebla, D., Barboza-Flores, M., Melendrez, R., Álvarez-García, S., & Pedroza-Montero, M. (2015). Carboxylated nanodiamond and re-oxygenation process of gamma irradiated red blood cells. *Physica Status Solidi (A)*, *212*(11), 2437–2444. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532197>
- Ahmed, A.-I., Mandal, S., Gines, L., Williams, O. A., & Cheng, C.-L. (2016). Low temperature catalytic reactivity of nanodiamond in molecular hydrogen. *Carbon*, *110*(September), 438–442. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.019>
- Albarran, G., & Schuler, R. H. (2003). Concerted effects in the reaction of OH radicals with aromatics: radiolytic oxidation of salicylic acid. *Radiation Physics and Chemistry*, *67*(3–4), 279–285. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(03\)00052-5](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(03)00052-5)
- Aleksenskii, A. E. (2014). Technology of Preparation of Detonation Nanodiamond. In *Technology of Preparation of Detonation Nanodiamond* (Vol. 1).
- Aleksenskii, A. E., Baidakova, M. V., Vul', A. Y., Davydov, V. Y., & Pevtsova, Y. A. (1997). Diamond-graphite phase transition in ultradisperse-diamond clusters. *Physics of the Solid State*, *39*(6), 1007–1015. <https://doi.org/10.1134/1.1129989>
- Aleksenskii, A. E., Baidakova, M. V., Vul', A. Y., Dideikin, A. T., Siklitskii, V. I., & Vul', S. P. (2000). Effect of hydrogen on the structure of ultradisperse diamond. *Physics of the Solid State*, *42*(8), 1575–1578. <https://doi.org/10.1134/1.1307073>
- Aleksenskii, A. E., Bleuel, M., Bosak, A., Chumakova, A., Dideikin, A., Dubois, M., Korobkina, E., Lychagin, E., Muzychka, A., Nekhaev, G., Nesvizhevsky, V., Nezvanov, A., Schweins, R., Shvidchenko, A., Strelkov, A., Turlybekuly, K., Vul', A., & Zhernenkov, K. (2021). Effect of Particle Sizes on the Efficiency of Fluorinated Nanodiamond Neutron Reflectors. *Nanomaterials*, *11*(11), 3067. <https://doi.org/10.3390/nano11113067>
- Aleksenskii, A. E., Eydelman, E. D., & Vul, A. Y. (2011). Deagglomeration of Detonation Nanodiamonds. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, *3*(1), 68–74. <https://doi.org/10.1166/nnl.2011.1122>
- Amaral, M., Dias, A. G., Gomes, P. S., Lopes, M. A., Silva, R. F., Santos, J. D., & Fernandes, M. H. (2008). Nanocrystalline diamond: In vitro biocompatibility assessment by MG63 and human bone marrow cells cultures. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, *87A*(1), 91–99. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31742>
- Anbar, M., & Pecht, I. (1964). The Sonolytic Decomposition of Organic Solutes in Dilute Aqueous

- Solutions. II. The Sonolysis of Isopropyl Alcohol. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(6), 1462–1465. <https://doi.org/10.1021/j100788a032>
- Ando, T., Nishitani-Gamo, M., Rawles, R. E., Yamamoto, K., Kamo, M., & Sato, Y. (1996). Chemical modification of diamond surfaces using a chlorinated surface as an intermediate state. *Diamond and Related Materials*, 5(10), 1136–1142. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(96\)00529-8](https://doi.org/10.1016/0925-9635(96)00529-8)
- Anglada, J. M., Crehuet, R., Adhikari, S., Francisco, J. S., & Xia, Y. (2018). Reactivity of hydropersulfides toward the hydroxyl radical unraveled: disulfide bond cleavage, hydrogen atom transfer, and proton-coupled electron transfer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(7), 4793–4804. <https://doi.org/10.1039/C7CP07570G>
- Angus, J. C., Wang, Y., & Sunkara, M. (1991). Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and Diamond-Like Phases. *Annual Review of Materials Science*, 21(1), 221–248. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.21.080191.001253>
- Armstrong, W. A., & Grant, D. W. (1960). The Aqueous Benzoate System as a Sensitive Dosimeter for Ionizing Radiations. *Canadian Journal of Chemistry*, 38(6), 845–850. <https://doi.org/10.1139/v60-121>
- Arnault, J.-C. (2015). Surface Modifications of Nanodiamonds and Current Issues for Their Biomedical Applications. In *Novel Aspects of Diamond - From Growth to Applications* (pp. 85–122). [https://doi.org/10.1007/978-3-319-09834-0\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-09834-0_4)
- Arnault, J.-C., Petit, T., Girard, H. A., Chavanne, A., Gesset, C., Sennour, M., & Chaigneau, M. (2011). Surface chemical modifications and surface reactivity of nanodiamonds hydrogenated by CVD plasma. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(24), 11481. <https://doi.org/10.1039/c1cp20109c>
- Arnault, J.-C., Petit, T., Girard, H. A., Gesset, C., Combis-Schlumberger, M., Sennour, M., Koscheev, A., Khomich, A. A., Vlasov, I., & Shenderova, O. (2014). Surface graphitization of ozone-treated detonation nanodiamonds. *Physica Status Solidi (A)*, 211(12), 2739–2743. <https://doi.org/10.1002/pssa.201431397>
- Arnault, J. C. (2018). X-ray Photoemission Spectroscopy applied to nanodiamonds: From surface chemistry to in situ reactivity. *Diamond and Related Materials*, 84(November 2017), 157–168. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.03.015>
- Arnault, J. C., & Girard, H. A. (2017). Hydrogenated nanodiamonds: Synthesis and surface properties. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 21(1), 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2016.06.007>
- Auplat, C. (2019). Safer by design et nanotechnologies. *Nanosciences et Nanotechnologies*, 33(0). <https://doi.org/10.51257/a-v1-nm8014>
- Autrey, T., Brown, A. K., Camaioni, D. M., Dupuis, M., Foster, N. S., & Getty, A. (2004). Thermochemistry of Aqueous Hydroxyl Radical from Advances in Photoacoustic Calorimetry and ab Initio Continuum Solvation Theory. *Journal of the American Chemical Society*, 126(12), 3680–3681. <https://doi.org/10.1021/ja039827u>

## B

- 
- Bababunmi, E. A., French, M. R., Rutman, R. J., Bassir, O., & Dring, L. G. (1975). A Study of the Fluorescence of 5-Hydroxycoumarin 5-Methoxycoumarin and Aflatoxin B1. *Biochemical Society Transactions*, 3(6), 940–943. <https://doi.org/10.1042/bst0030940>

- Baer, D. R., & Engelhard, M. H. (2010). XPS analysis of nanostructured materials and biological surfaces. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 178–179(C), 415–432. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.09.003>
- Baer, D. R., Engelhard, M. H., Gaspar, D. J., Matson, D. W., Pecher, K. H., Williams, J. R., & Wang, M. (2005). Challenges in Applying Surface Analysis Methods to Nanoparticles and Nanostructured Materials. *Journal of Surface Analysis*, 12(2), 101–108.
- Balasubramanian, G., Neumann, P., Twitchen, D., Markham, M., Kolesov, R., Mizuochi, N., Isoya, J., Achard, J., Beck, J., Tissler, J., Jacques, V., Hemmer, P. R., Jelezko, F., & Wrachtrup, J. (2009). Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond. *Nature Materials*, 8(5), 383–387. <https://doi.org/10.1038/nmat2420>
- Banhart, F., & Ajayan, P. M. (1996). Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation. *Nature*, 382(6590), 433–435. <https://doi.org/10.1038/382433a0>
- Barb, W. G., Baxendale, J. H., George, P., & Hargrave, K. R. (1949). Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide. *Nature*, 163(4148), 692–694. <https://doi.org/10.1038/163692a0>
- Barnard, A. S. (2008). Self-assembly in nanodiamond agglutinates. *Journal of Materials Chemistry*, 18(34), 4038. <https://doi.org/10.1039/b809188a>
- Barnard, A. S., & Sternberg, M. (2007). Crystallinity and surface electrostatics of diamond nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*, 17(45), 4811–4819. <https://doi.org/10.1039/b710189a>
- Basso, L., Cazzanelli, M., Orlandi, M., & Miotello, A. (2020). Nanodiamonds: Synthesis and Application in Sensing, Catalysis, and the Possible Connection with Some Processes Occurring in Space. *Applied Sciences*, 10(12), 4094. <https://doi.org/10.3390/app10124094>
- Bastos-González, D., Pérez-Fuentes, L., Drummond, C., & Faraudo, J. (2016). Ions at interfaces: the central role of hydration and hydrophobicity. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 23, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.05.010>
- Bedar, A., Goswami, N., Singha, A. K., Kumar, V., Debnath, A. K., Sen, D., Aswal, V. K., Kumar, S., Dutta, D., Keshavkumar, B., Ghodke, S., Jain, R., Singh, B. G., Tewari, P. K., Bindal, R. C., & Kar, S. (2020). Nanodiamonds as a state-of-the-art material for enhancing the gamma radiation resistance properties of polymeric membranes. *Nanoscale Advances*, 2(3), 1214–1227. <https://doi.org/10.1039/C9NA00372J>
- Bhatt, R., Mishra, A., & Bajpai, A. K. (2021). Role of diamionaphthalene based polymers as sensors in detection of biomolecules: A review. *Results in Materials*, 9(January), 100174. <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2021.100174>
- Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential - What they are and what they are not? *Journal of Controlled Release*, 235, 337–351. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>
- Bielski, B. H. J., Cabelli, D. E., Arudi, R. L., & Ross, A. B. (1985). Reactivity of HO<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> – 2 Radicals in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14(4), 1041–1100. <https://doi.org/10.1063/1.555739>
- Blanc, D. (1997). *Les rayonnements ionisants - détection, dosimétrie, spectrométrie*.
- Boag, J. W., & Hart, E. J. (1963). Absorption Spectra in Irradiated Water and Some Solutions: Absorption Spectra of 'Hydrated' Electron. *Nature*, 197(4862), 45–47. <https://doi.org/10.1038/197045a0>
- Bolker, A., Saguy, C., & Kalish, R. (2014). Transfer doping of single isolated nanodiamonds, studied by

- scanning probe microscopy techniques. *Nanotechnology*, 25(38). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/38/385702>
- Boudou, J.-P., Curmi, P. A., Jelezko, F., Wrachtrup, J., Aubert, P., Sennour, M., Balasubramanian, G., Reuter, R., Thorel, A., & Gaffet, E. (2009). High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds. *Nanotechnology*, 20(23), 235602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/23/235602>
- Brasseur, G. (2021). *Safer by design : envisager tous les risques dès la conception*. 26–27.
- Brenier, R., Mugnier, J., & Mirica, E. (1999). XPS study of amorphous zirconium oxide films prepared by sol–gel. *Applied Surface Science*, 143(1–4), 85–91. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00901-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00901-5)
- Brun, E., Girard, H. A., Arnault, J.-C., Mermoux, M., & Sicard-Roselli, C. (2020). Hydrogen plasma treated nanodiamonds lead to an overproduction of hydroxyl radicals and solvated electrons in solution under ionizing radiation. *Carbon*, 162, 510–518. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.063>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Buchner, F., Kirschbaum, T., Venerosy, A., Girard, H., Arnault, J.-C., Kiendl, B., Krueger, A., Larsson, K., Bande, A., Petit, T., & Merschjann, C. (2021). Early dynamics of the emission of solvated electrons from nanodiamonds in water. *ChemRxiv. Cambridge: Cambridge Open Engage*, 1–9. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2021-f754f>
- Bundy, F. P., Bassett, W. A., Weathers, M. S., Hemley, R. J., Mao, H. U., & Goncharov, A. F. (1996). The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon*, 34(2), 141–153. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00170-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00170-4)
- Burns, W. G., Sims, H. E., & Goodall, J. A. B. (1984). Radiation chemical diffusion kinetic calculations with prescribed and non-prescribed diffusion. *Radiation Physics and Chemistry (1977)*, 23(1–2), 143–180. [https://doi.org/10.1016/0146-5724\(84\)90105-5](https://doi.org/10.1016/0146-5724(84)90105-5)
- Butterworth, K. T., McMahon, S. J., Taggart, L. E., & Prise, K. M. (2013). Radiosensitization by gold nanoparticles: Effective at megavoltage energies and potential role of oxidative stress. *Translational Cancer Research*, 2(4), 269–279. <https://doi.org/10.3978/j.issn.2218-676X.2013.08.03>
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., & Ross, A. B. (1988). Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$  – in Aqueous Solution). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17(2), 513–886. <https://doi.org/10.1063/1.555805>

## C

- 
- Carré, M.-C., Mahieuxe, B., André, J.-C., & Viriot, M.-L. (1999). Fluorimetric nitrite analysis using 2,3-diaminonaphthalene: an improvement of the method. *Analisis*, 27(10), 835–838. <https://doi.org/10.1051/analisis:1999101>
- Chakrapani, V., Angus, J. C., Anderson, A. B., Wolter, S. D., Stoner, B. R., & Sumanasekera, G. U. (2007). Charge Transfer Equilibria Between Diamond and an Aqueous Oxygen Electrochemical Redox Couple. *Science*, 318(5855), 1424–1430. <https://doi.org/10.1126/science.1148841>



- Chang, H.-C., Lin, J.-C., Wu, J.-Y., & Chen, K.-H. (1995). Infrared spectroscopy and vibrational relaxation of CH<sub>x</sub> and CD<sub>x</sub> stretches on synthetic diamond nanocrystal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, *99*(28), 11081–11088. <https://doi.org/10.1021/j100028a007>
- Chang, L.-Y., Ōsawa, E., & Barnard, A. S. (2011). Confirmation of the electrostatic self-assembly of nanodiamonds. *Nanoscale*, *3*(3), 958. <https://doi.org/10.1039/c0nr00883d>
- Chang, S. L. Y., Dwyer, C., Ōsawa, E., & Barnard, A. S. (2018). Size dependent surface reconstruction in detonation nanodiamonds. *Nanoscale Horizons*, *3*(2), 213–217. <https://doi.org/10.1039/C7NH00125H>
- Chang, S. L. Y., Williams, D., Roldan Gutierrez, M., Dwyer, C., & Barnard, A. (2019). Aggregation Behavior of Detonation Nanodiamond in Solution. *Microscopy and Microanalysis*, *25*(S2), 1740–1741. <https://doi.org/10.1017/S1431927619009437>
- Chao, J.-I., Perevedentseva, E., Chung, P.-H., Liu, K.-K., Cheng, C.-Y., Chang, C.-C., & Cheng, C.-L. (2007). Nanometer-Sized Diamond Particle as a Probe for Biolabeling. *Biophysical Journal*, *93*(6), 2199–2208. <https://doi.org/10.1529/biophysj.107.108134>
- Cheng, C. L., Chen, C. F., Shaio, W. C., Tsai, D. S., & Chen, K. H. (2005). The CH stretching features on diamonds of different origins. *Diamond and Related Materials*, *14*(9), 1455–1462. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.03.003>
- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., & Liu, Y. (2016). Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal*, *284*, 582–598. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>
- Claveau, S., Nehlig, É., Garcia-Argote, S., Feuillastre, S., Pieters, G., Girard, H. A., Arnault, J.-C., Treussart, F., & Bertrand, J.-R. (2020). Delivery of siRNA to Ewing Sarcoma Tumor Xenografted on Mice, Using Hydrogenated Detonation Nanodiamonds: Treatment Efficacy and Tissue Distribution. *Nanomaterials*, *10*(3), 553. <https://doi.org/10.3390/nano10030553>
- Colomban, P. (2009). *Nanoparticules et couleurs, une tradition millénaire*. 37–41.
- Cook, A. R., Dimitrijevic, N., Dreyfus, B. W., Meisel, D., Curtiss, L. A., & Camaioni, D. M. (2001). Reducing Radicals in Nitrate Solutions. The NO<sub>3</sub><sup>-</sup> System Revisited. *The Journal of Physical Chemistry A*, *105*(14), 3658–3666. <https://doi.org/10.1021/jp0038052>
- Creaven, P. J., Parke, D. V., & Williams, R. T. (1965). A spectrofluorimetric study of the 7-hydroxylation of coumarin by liver microsomes. *Biochemical Journal*, *96*(2), 390–398. <https://doi.org/10.1042/bj0960390>
- Cripps, R. C., Jäckel, B., & Güntay, S. (2011). On the radiolysis of iodide, nitrate and nitrite ions in aqueous solution: An experimental and modelling study. *Nuclear Engineering and Design*, *241*(8), 3333–3347. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.06.031>
- Crooks, J. E. (1978). *The Spectrum in Chemistry*. Academic Press Inc; First Edition.
- Cui, J. B., Ristein, J., & Ley, L. (1999). Dehydrogenation and the surface phase transition on diamond (111): Kinetics and electronic structure. *Physical Review B*, *59*(8), 5847–5856. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.5847>
- Czili, H., & Horváth, A. (2008). Applicability of coumarin for detecting and measuring hydroxyl radicals generated by photoexcitation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, *81*(3–4), 295–302. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.001>

## D

---

- Damiani, P. (1986). Fluorometric determination of nitrite. *Talanta*, *33*(8), 649–652. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(86\)80151-5](https://doi.org/10.1016/0039-9140(86)80151-5)
- Danilenko, V., & Shenderova, O. A. (2012). Advances in Synthesis of Nanodiamond Particles. In *Ultananocrystalline Diamond* (Second Edi, Issue Cvd, pp. 133–164). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3465-2.00005-0>
- Danilenko, V. V. (2004). On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. *Physics of the Solid State*, *46*(4), 595–599. <https://doi.org/10.1134/1.1711431>
- Davies, M. J., & Dean, R. T. (1997). *Radical-Mediated Protein Oxidation : From Chemistry to Medicine* (Vol. 74).
- Deljanin, B., & Spyromilios, J. C. G. (2016). *Stable Enhancements and Unstable Treatments of Coloured Diamonds. 2nd Mediteranean Gem and Jewellery Conference*.
- Denoyer, L. K., & Dodd, J. G. (2006). Smoothing and Derivatives in Spectroscopy Spectral Enhancement and Band Resolution Techniques Smoothing and Derivatives in Spectroscopy. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, 2173–2184. <https://doi.org/10.1002/9780470027325.s4501>
- Dolmatov, V. Y., Ozerin, A. N., Kulakova, I. I., Bochechka, O. O., Lapchuk, N. M., Myllymäki, V., & Vehanen, A. (2020). Detonation nanodiamonds: new aspects in the theory and practice of synthesis, properties and applications. *Russian Chemical Reviews*, *89*(12), 1428–1462. <https://doi.org/10.1070/RCR4924>
- Droege, A. T., & Tully, F. P. (1986). Hydrogen atom abstraction from alkanes by hydroxyl radical. 5. n-Butane. *The Journal of Physical Chemistry*, *90*(22), 5937–5941. <https://doi.org/10.1021/j100280a096>
- Dubois, M., Guérin, K., Petit, E., Batisse, N., Hamwi, A., Komatsu, N., Giraudet, J., Pirotte, P., & Masin, F. (2009). Solid-state NMR study of nanodiamonds produced by the detonation technique. *Journal of Physical Chemistry C*, *113*(24), 10371–10378. <https://doi.org/10.1021/jp901274f>

## E

---

- Eidelman, E. D., Siklitsky, V. I., Sharonova, L. V., Yagovkina, M. A., Vul', A. Y., Takahashi, M., Inakuma, M., Ozawa, M., & Ōsawa, E. (2005). A stable suspension of single ultrananocrystalline diamond particles. *Diamond and Related Materials*, *14*(11–12), 1765–1769. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.08.057>
- Ekimov, E., Shiryaev, A. A., Grigoriev, Y., Averin, A., Shagieva, E., Stehlik, S., & Kondrin, M. (2022). Size-Dependent Thermal Stability and Optical Properties of Ultra-Small Nanodiamonds Synthesized under High Pressure. *Nanomaterials*, *12*(3), 351. <https://doi.org/10.3390/nano12030351>
- El-Demrashed, S. A., Nixon-Luke, R., Thomsen, L., Tadich, A., Lau, D. W. M., Chang, S. L. Y., Greaves, T. L., Bryant, G., & Reineck, P. (2021). The effect of salt and particle concentration on the dynamic self-assembly of detonation nanodiamonds in water. *Nanoscale*, *13*(33), 14110–14118. <https://doi.org/10.1039/D1NR04847C>

## F

- 
- Faklaris, O., Garrot, D., Joshi, W., Druon, F., Boudou, J. P., Sauvage, T., Georges, P., Curmi, P. A., & Treussart, F. (2008). Detection of single photoluminescent diamond nanoparticles in cells and study of the internalization pathway. *Small*, 4(12), 2236–2239. <https://doi.org/10.1002/sml.200800655>
- Faraggi, M., Zehavi, D., & Anbar, M. (1971). Radiolysis of aqueous nitrate solutions. *Transactions of the Faraday Society*, 67(6), 701. <https://doi.org/10.1039/tf9716700701>
- Farhataziz, & Rodgers, M. A. J. (1987). *Radiation Chemistry Principles and Applications*.
- Fenton, H. J. H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc., Trans.*, 65, 899–910. <https://doi.org/10.1039/CT8946500899>
- Ferradini, C., & Jay-Gerin, J.-P. (1999). La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses : historique et actualité. *Canadian Journal of Chemistry*, 77(9), 1542–1575. <https://doi.org/10.1139/cjc-77-9-1542>
- Ferradini, C., & Jay-Gerin, J. (2000). The effect of pH on water radiolysis: A still open question — A minireview. *Research on Chemical Intermediates*, 26(6), 549–565. <https://doi.org/10.1163/156856700X00525>
- Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2004). Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824), 2477–2512. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>
- Field, J. E. (2012). The mechanical and strength properties of diamond. *Reports on Progress in Physics*, 75(12), 126505. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/75/12/126505>
- Flint, E. B., & Suslick, K. S. (1991). The Temperature of Cavitation. *Science*, 253(5026), 1397–1399. <https://doi.org/10.1126/science.253.5026.1397>
- Fricke, H., & Morse, S. (1929). XIII. The action of X-rays on ferrous sulphate solutions. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 7(41), 129–141. <https://doi.org/10.1080/14786440108564721>
- Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. (2008). TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63(12), 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>

## G

- 
- Gengler, R. Y. ., Badali, D. S., Zhang, D., Dimos, K., Spyrou, K., Gournis, D., & Miller, R. J. D. (2013). Revealing the ultrafast process behind the photoreduction of graphene oxide. *Nature Communications*, 4(1), 2560. <https://doi.org/10.1038/ncomms3560>
- George, S., & Lamproye, N. (2014). Caractérisation des nano-objets. *Caractérisation et Propriétés de La Matière*, 33(0). <https://doi.org/10.51257/a-v1-k70>
- Gilles, M. (2015). *Quantification des espèces radicalaires produites en présence de nanoparticules d'or soumises à un rayonnement ionisant*.

- Gilles, M., Brun, E., & Sicard-Roselli, C. (2018). Quantification of hydroxyl radicals and solvated electrons produced by irradiated gold nanoparticles suggests a crucial role of interfacial water. *Journal of Colloid and Interface Science*, *525*, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.017>
- Ginés, L., Mandal, S., Ashek-I-Ahmed, Cheng, C. L., Sow, M., & Williams, O. A. (2017). Positive zeta potential of nanodiamonds. *Nanoscale*, *9*(34), 12549–12555. <https://doi.org/10.1039/c7nr03200e>
- Girard, H. A., Arnault, J. C., Perruchas, S., Saada, S., Gacoin, T., Boilot, J.-P., & Bergonzo, P. (2010). Hydrogenation of nanodiamonds using MPCVD: A new route toward organic functionalization. *Diamond and Related Materials*, *19*(7–9), 1117–1123. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.03.019>
- Girard, H. A., Petit, T., Perruchas, S., Gacoin, T., Gesset, C., Arnault, J. C., & Bergonzo, P. (2011). Surface properties of hydrogenated nanodiamonds: a chemical investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *13*(24), 11517. <https://doi.org/10.1039/c1cp20424f>
- Goldstein, S., & Czapski, G. (1996). Formation of Peroxynitrite from the Nitrosation of Hydrogen Peroxide by an Oxygenated Nitric Oxide Solution. *Inorganic Chemistry*, *35*(20), 5935–5940. <https://doi.org/10.1021/ic960438t>
- Gopakumar, K., Kini, U. R., Ashawa, S. C., Bhandari, N. S., Krishnan, G. U., & Krishnan, D. (1977). Gamma irradiation of coumarin in aqueous solution. *Radiation Effects*, *32*(3–4), 199–203. <https://doi.org/10.1080/00337577708233075>
- Grall, R., Girard, H. A., Saad, L., Petit, T., Gesset, C., Combis-Schlumberger, M., Paget, V., Delic, J., Arnault, J.-C., & Chevillard, S. (2015). Impairing the radioresistance of cancer cells by hydrogenated nanodiamonds. *Biomaterials*, *61*, 290–298. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.05.034>
- Griess, P. (1879). Bemerkungen zu der Abhandlung der HH. Weselsky und Benedikt „Ueber einige Azoverbindungen“. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, *12*(1), 426–428. <https://doi.org/10.1002/cber.187901201117>

## H

- 
- Haber, F., & Weiss, J. (1934). The catalytic compensation of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc R Soc London*, *147*, 332–351.
- Hainfeld, J. F., Slatkin, D. N., & Smilowitz, H. M. (2004). The use of gold nanoparticles to enhance radiotherapy in mice. *Physics in Medicine and Biology*, *49*(18), N309–N315. <https://doi.org/10.1088/0031-9155/49/18/N03>
- Haïssinsky, M., & Klein, R. (1968). N° 16. — Recherches sur la sonolyse de l'eau et des solutions aqueuses. *Journal de Chimie Physique*, *65*, 326–335. <https://doi.org/10.1051/jcp/1968650326>
- Han, Y., Shchukin, D., Schneider, J., & Möhwald, H. (2014). Fluorescence indicative pH drop in sonication. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *445*, 30–33. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.061>
- Hart, E. J., Fielden, E. M., & Anbar, M. (1967). Reactions of carbonylic compounds with hydrated electrons. *The Journal of Physical Chemistry*, *71*(12), 3993–3998. <https://doi.org/10.1021/j100871a039>

- Härtl, A., Schmich, E., Garrido, J. A., Hernando, J., Catharino, S. C. R., Walter, S., Feulner, P., Kromka, A., Steinmüller, D., & Stutzmann, M. (2004). Protein-modified nanocrystalline diamond thin films for biosensor applications. *Nature Materials*, 3(10), 736–742. <https://doi.org/10.1038/nmat1204>
- Haynes, W. M. (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*.
- He, W., Zhou, Y.-T., Wamer, W. G., Boudreau, M. D., & Yin, J.-J. (2012). Mechanisms of the pH dependent generation of hydroxyl radicals and oxygen induced by Ag nanoparticles. *Biomaterials*, 33(30), 7547–7555. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.06.076>
- He, Z., Rödel, M., Lütgert, J., Bergermann, A., Bethkenhagen, M., Chekrygina, D., Cowan, T. E., Descamps, A., French, M., Galtier, E., Gleason, A. E., Glenn, G. D., Glenzer, S. H., Inubushi, Y., Hartley, N. J., Hernandez, J.-A., Heuser, B., Humphries, O. S., Kamimura, N., ... Kraus, D. (2022). Diamond formation kinetics in shock-compressed C–H–O samples recorded by small-angle x-ray scattering and x-ray diffraction. *Science Advances*, 8(35), 1–8. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abo0617>
- Herraiz, M., Batisse, N., Dubois, M., Nesvizhevsky, V. V., Cavallari, C., Brunelli, M., Pischedda, V., & Radescu, S. (2020). A Multitechnique Study of Fluorinated Nanodiamonds for Low-Energy Neutron Physics Applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(26), 14229–14236. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03083>
- Herrmann, H. (2003). Kinetics of Aqueous Phase Reactions Relevant for Atmospheric Chemistry. *Chemical Reviews*, 103(12), 4691–4716. <https://doi.org/10.1021/cr020658q>
- Hirakawa, T., & Nosaka, Y. (2002). Properties of O<sub>2</sub>•<sup>-</sup> and OH• Formed in TiO<sub>2</sub> Aqueous Suspensions by Photocatalytic Reaction and the Influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Some Ions. *Langmuir*, 18(8), 3247–3254. <https://doi.org/10.1021/la015685a>
- Hirama, K., Takayanagi, H., Yamauchi, S., Yang, J. H., Kawarada, H., & Umezawa, H. (2008). Spontaneous polarization model for surface orientation dependence of diamond hole accumulation layer and its transistor performance. *Applied Physics Letters*, 92(11), 112107. <https://doi.org/10.1063/1.2889947>
- Hirano, K., & Kobayashi, T. (2015). Quantitatively chemo-fluorometry diagnostic to nitrite ion in ultrasound aqueous medium containing 2,3-diaminonaphthalene. *Ultrasonics Sonochemistry*, 26(2), 345–350. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.03.014>
- Hong, S. P., Ha, S. W., & Lee, S. W. (2018). Atmospheric-pressure chemical purification of detonation-synthesized nanodiamond by using perchloric acid: Intensive parametric study to control sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> carbon ratio. *Diamond and Related Materials*, 81(November 2017), 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.11.006>
- Horne, G. P., Donoclift, T. A., Sims, H. E., Orr, R. M., & Pimblott, S. M. (2016). Multi-Scale Modeling of the Gamma Radiolysis of Nitrate Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(45), 11781–11789. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06862>
- Hoshi, M., Uehara, S., Yamamoto, O., Sawada, S., Asao, T., Kobayashi, K., Maezawa, H., Furusawa, Y., Hieda, K., & Yamada, T. (1992). Iron(II) Sulphate (Fricke Solution) Oxidation Yields for 8-9 and 13-6keV X-rays from Synchrotron Radiation. *International Journal of Radiation Biology*, 61(1), 21–27. <https://doi.org/10.1080/09553009214550581>
- Hyder, M. L. (1964). The Radiolysis of Aqueous Nitrate Solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(9), 2697–2703. <https://doi.org/10.1021/j100791a053>

---

## I

- Iakoubovskii, K., Mitsuishi, K., & Furuya, K. (2008). High-resolution electron microscopy of detonation nanodiamond. *Nanotechnology*, *19*(15), 155705. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/15/155705>
- Isberg, J., Hammersberg, J., Johansson, E., Wikström, T., Twitchen, D. J., Whitehead, A. J., Coe, S. E., & Scarsbrook, G. A. (2002). High Carrier Mobility in Single-Crystal Plasma-Deposited Diamond. *Science*, *297*(5587), 1670–1672. <https://doi.org/10.1126/science.1074374>
- Ivanov, M., & Shenderova, O. (2017). Nanodiamond-based nanolubricants for motor oils. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, *21*(1), 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2016.07.003>

---

## J

- Jee, A.-Y., & Lee, M. (2009). Surface functionalization and physicochemical characterization of diamond nanoparticles. *Current Applied Physics*, *9*(2), e144–e147. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.12.045>
- Ji, S., Jiang, T., Xu, K., & Li, S. (1998). FTIR study of the adsorption of water on ultradispersed diamond powder surface. *Applied Surface Science*, *133*(4), 231–238. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00209-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00209-8)
- Jiang, T., & Xu, K. (1995). FTIR study of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation. *Carbon*, *33*(12), 1663–1671. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00115-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00115-1)
- Jiang, Tianlai, Xu, K., & Ji, S. (1996). FTIR studies on the spectral changes of the surface functional groups of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation after treatment in hydrogen, nitrogen, methane and air at different temperatures. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, *92*(18), 3401. <https://doi.org/10.1039/ft9969203401>
- Jirásek, V., Stehlík, Š., Štenclová, P., Artemenko, A., Rezek, B., & Kromka, A. (2018). Hydroxylation and self-assembly of colloidal hydrogenated nanodiamonds by aqueous oxygen radicals from atmospheric pressure plasma jet. *RSC Advances*, *8*(66), 37681–37692. <https://doi.org/10.1039/c8ra07873d>

---

## K

- Katsiev, K., Solovyeva, V., Mahfouz, R., Abou-Hamad, E., Peng, W., Idriss, H., & Kirmani, A. R. (2021). Fresh insights into detonation nanodiamond aggregation: An X-ray photoelectron spectroscopy, thermogravimetric analysis, and nuclear magnetic resonance study. *Engineering Reports*, *3*(3), 1–10. <https://doi.org/10.1002/eng2.12375>
- Kirmani, A. R., Peng, W., Mahfouz, R., Amassian, A., Losovyj, Y., Idriss, H., & Katsiev, K. (2015). On the relation between chemical composition and optical properties of detonation nanodiamonds. *Carbon*, *94*, 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.038>
- Knight, D. S., & White, W. B. (1989). Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *Journal of Materials Research*, *4*(2), 385–393. <https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0385>



- Koda, S., Tanaka, K., Sakamoto, H., Matsuoka, T., & Nomura, H. (2004). Sonochemical Efficiency during Single-Bubble Cavitation in Water. *The Journal of Physical Chemistry A*, *108*(52), 11609–11612. <https://doi.org/10.1021/jp0461908>
- Kondo, T., Neitzel, I., Mochalin, V. N., Urai, J., Yuasa, M., & Gogotsi, Y. (2013). Electrical conductivity of thermally hydrogenated nanodiamond powders. *Journal of Applied Physics*, *113*(21), 214307. <https://doi.org/10.1063/1.4809549>
- Koppenol, W. H., & Butler, J. (1985). Energetics of interconversion reactions of oxyradicals. *Advances in Free Radical Biology & Medicine*, *1*(1), 91–131. [https://doi.org/10.1016/8755-9668\(85\)90005-5](https://doi.org/10.1016/8755-9668(85)90005-5)
- Korolkov, V. V., Kulakova, I. I., Tarasevich, B. N., & Lisichkin, G. V. (2007). Dual reaction capacity of hydrogenated nanodiamond. *Diamond and Related Materials*, *16*(12), 2129–2132. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.07.018>
- Koscheev, A. (2012). Gas Desorption from Detonation nanodiamonds During Temperature-Programmed Pyrolysis. In *Carbon Nanomaterials for Gas Adsorption* (Issue May). <https://doi.org/10.4032/9789814364195>
- Koscheev, A. P., Gorokhov, P. V., Gromov, M. D., Perov, A. A., & Ott, U. (2008). The chemistry of the surface of modified detonation nanodiamonds of different types. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, *82*(10), 1708–1714. <https://doi.org/10.1134/S0036024408100129>
- Koshcheev, A. P. (2009). Thermodesorption mass spectrometry in the light of solution of the problem of certification and unification of the surface properties of detonation nano-diamonds. *Russian Journal of General Chemistry*, *79*(9), 2033–2044. <https://doi.org/10.1134/S1070363209090357>
- Kremer, M. L. (2019). New kinetic analysis of the Fenton reaction: Critical examination of the free radical – chain reaction concept. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, *44*(4), 289–299. <https://doi.org/10.1177/1468678319860991>
- Kriegseis, S., Vogl, A. Y., Aretz, L., Tonnesen, T., & Telle, R. (2020). Zeta potential and long-term stability correlation of carbon-based suspensions for material jetting. *Open Ceramics*, *4*(September), 100037. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100037>
- Krueger, A. (2017). Current issues and challenges in surface chemistry of nanodiamonds. In *Nanodiamonds* (6th ed., pp. 183–242). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-32-343029-6.00008-8>
- Krueger, A., Stegk, J., Liang, Y., Lu, L., & Jarre, G. (2008). Biotinylated Nanodiamond: Simple and Efficient Functionalization of Detonation Diamond. *Langmuir*, *24*(8), 4200–4204. <https://doi.org/10.1021/la703482v>
- Krueger, Anke, & Lang, D. (2012). Functionality is key: Recent progress in the surface modification of nanodiamond. *Advanced Functional Materials*, *22*(5), 890–906. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102670>
- Krüger, A., Kataoka, F., Ozawa, M., Fujino, T., Suzuki, Y., Aleksenskii, A. E., Vul', A. Y., & Ōsawa, E. (2005). Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration. *Carbon*, *43*(8), 1722–1730. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.020>
- Kubovic, M., & Kasu, M. (2010). Enhancement and Stabilization of Hole Concentration of Hydrogen-Terminated Diamond Surface Using Ozone Adsorbates. *Japanese Journal of Applied Physics*, *49*(11), 110208. <https://doi.org/10.1143/JJAP.49.110208>
- Kudryavtsev, O. S., Bagramov, R. H., Satanin, A. M., Shiryayev, A. A., Lebedev, O. I., Romshin, A. M.,

- Pasternak, D. G., Nikolaev, A. V., Filonenko, V. P., & Vlasov, I. I. (2022). Fano-type Effect in Hydrogen-Terminated Pure Nanodiamond. *Nano Letters*, 22(7), 2589–2594. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c04887>
- Kume, A., & Mochalin, V. N. (2020). Sonication-assisted hydrolysis of ozone oxidized detonation nanodiamond. *Diamond and Related Materials*, 103(August 2019), 107705. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107705>
- Kurzyp, M. (2017). *Hydrogenated nanodiamond as radiosensitizer : chemical and physical investigations of the involved mechanisms.*
- Kurzyp, M., Girard, H. A., Cheref, Y., Brun, E., Sicard-Roselli, C., Saada, S., & Arnault, J. C. (2017). Hydroxyl radical production induced by plasma hydrogenated nanodiamonds under X-ray irradiation. *Chemical Communications*, 53(7), 1237–1240. <https://doi.org/10.1039/c6cc08895c>
- Kwedi-Nsah, L.-M., & Kobayashi, T. (2020). Sonochemical nitrogen fixation for the generation of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions under high-powered ultrasound in aqueous medium. *Ultrasonics Sonochemistry*, 66(2), 105051. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105051>

## L

---

- Lackner, P., Zou, Z., Mayr, S., Diebold, U., & Schmid, M. (2019). Using photoelectron spectroscopy to observe oxygen spillover to zirconia. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(32), 17613–17620. <https://doi.org/10.1039/C9CP03322J>
- Laptinskiy, K. A., Bokarev, A. N., Dolenko, S. A., Plastun, I. L., Sarmanova, O. E., Shenderova, O. A., & Dolenko, T. A. (2019). The energy of hydrogen bonds in aqueous suspensions of nanodiamonds with different surface functionalization. *Journal of Raman Spectroscopy*, 50(3), 387–395. <https://doi.org/10.1002/jrs.5524>
- Lesser, M. P. (2006). Oxidative Stress in Marine Environments : Biochemistry and Physiological Ecology. *Annual Review of Physiology*, 68(1), 253–278. <https://doi.org/10.1146/annurev.physiol.68.040104.110001>
- Li, J., & Waegle, M. M. (2022). Advances in understanding the role of surface hole formation in heterogeneous water oxidation. *Current Opinion in Electrochemistry*, 33, 100932. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100932>
- Liang, Y., Meinhardt, T., Jarre, G., Ozawa, M., Vrdoljak, P., Schöll, A., Reinert, F., & Krueger, A. (2011). Deagglomeration and surface modification of thermally annealed nanoscale diamond. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354(1), 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.10.044>
- Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G., & Grasselli, J. G. (1991). *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules.*
- Lin, Q., Xu Xu, R. H. J., Yang, N., Karim, A. A., Loh, X. J., & Zhang, K. (2019). UV Protection and Antioxidant Activity of Nanodiamonds and Fullerenes for Sunscreen Formulations. *ACS Applied Nano Materials*, 2(12), 7604–7616. <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b01698>
- Ling, Z., Ren, C. E., Zhao, M.-Q., Yang, J., Giammarco, J. M., Qiu, J., Barsoum, M. W., & Gogotsi, Y. (2014). Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(47), 16676–16681. <https://doi.org/10.1073/pnas.1414215111>



- Liu, Y., Gu, Z., Margrave, J. L., & Khabashesku, V. N. (2004). Functionalization of nanoscale diamond powder: Fluoro-, alkyl-, amino-, and amino acid-nanodiamond derivatives. *Chemistry of Materials*, 16(20), 3924–3930. <https://doi.org/10.1021/cm048875q>
- Logager, T., & Sehested, K. (1993). *Formation and Decay of Peroxynitrous Acid : A Pulse Radiolysis Study*. 6664–6669. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/j100127a016>
- Loh, K. P., Ho, D., Chiu, G. N. ., Leong, D. T., Pastorin, G., & Chow, E. K. (2018). Clinical Applications of Carbon Nanomaterials in Diagnostics and Therapy. *Advanced Materials*, 30(47), 1802368. <https://doi.org/10.1002/adma.201802368>
- Lorenz, M., Paganini, C., Storti, G., & Morbidelli, M. (2019). Macroporous Polymer–Protein Hybrid Materials for Antibody Purification by Combination of Reactive Gelation and Click-Chemistry. *Materials*, 12(10), 1580. <https://doi.org/10.3390/ma12101580>
- Louis, C. (2012). Gold Nanoparticles in the Past: Before the Nanotechnology Era. In *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology* (pp. 1–27). IMPERIAL COLLEGE PRESS. [https://doi.org/10.1142/9781848168077\\_0001](https://doi.org/10.1142/9781848168077_0001)
- Louit, G., Hanedanian, M., Taran, F., Coffigny, H., Renault, J.-P., & Pin, S. (2009). Determination of hydroxyl rate constants by a high-throughput fluorimetric assay: towards a unified reactivity scale for antioxidants. *The Analyst*, 134(2), 250–255. <https://doi.org/10.1039/B813871K>
- Louit, G. (2003). *Développement de sondes fluorescentes du radical hydroxyle : caractérisation et modélisation de la réactivité de molécules dérivées de la coumarine avec HO•*.
- Louit, G., Foley, S., Cabillic, J., Coffigny, H., Taran, F., Valleix, A., Renault, J. P., & Pin, S. (2005a). The reaction of coumarin with the OH radical revisited: Hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography. *Radiation Physics and Chemistry*, 72(2–3), 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.09.007>
- Louit, G., Foley, S., Cabillic, J., Coffigny, H., Taran, F., Valleix, A., Renault, J. P., & Pin, S. (2005b). The reaction of coumarin with the OH radical revisited: hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography. *Radiation Physics and Chemistry*, 72(2–3), 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.09.007>
- Luo, N., Kombo, D. C., & Osman, R. (1997). Theoretical Studies of Hydrogen Abstraction from 2-Propanol by OH Radical. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(5), 926–936. <https://doi.org/10.1021/jp962021e>

## M

- 
- Maier, F., Riedel, M., Mantel, B., Ristein, J., & Ley, L. (2000). *Origin of Surface Conductivity in Diamond*. 14–17.
- Mainard, M., & Jacob, D. (2016). Comprendre. La mesure de taille de nanoparticules par diffusion dynamique de la lumière. *Photoniques*, 1827(83), 40–44. <https://doi.org/10.1051/photon/20168340>
- Manoharan, R., & Dogra, S. K. (1988). Acidity constants in the excited states: absence of an excited-state prototropic equilibrium for the monocation-neutral pair of 2,3-diaminonaphthalene. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(18), 5282–5287. <https://doi.org/10.1021/j100329a043>
- Mark, G., Schuchmann, H.-P., & von Sonntag, C. (2000). Formation of Peroxynitrite by Sonication of Aerated Water. *Journal of the American Chemical Society*, 122(15), 3781–3782.

<https://doi.org/10.1021/ja9943391>

- Mark, G., Tauber, A., Laupert, R., Schuchmann, H.-P., Schulz, D., Mues, A., & von Sonntag, C. (1998). OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution – Part II: Terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield. *Ultrasonics Sonochemistry*, 5(2), 41–52. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(98\)00012-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(98)00012-1)
- Martín, R., Álvaro, M., Herance, J. R., & García, H. (2010). Fenton-Treated Functionalized Diamond Nanoparticles as Gene Delivery System. *ACS Nano*, 4(1), 65–74. <https://doi.org/10.1021/nn901616c>
- Mason, R. P., & Knecht, K. T. (1994). In Vivo detection of radical adducts by electron spin resonance. In *Methods in Enzymology* (Vol. 233, Issue 1990, pp. 112–117). [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(94\)33013-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(94)33013-1)
- Matthews, R. W. (1980). The Radiation Chemistry of the Terephthalate Dosimeter. *Radiation Research*, 83(1), 27. <https://doi.org/10.2307/3575256>
- May, P. W. (2000). *Diamond thin films : a 21st-century material. Tennant 1797*.
- Maza, W. A., Breslin, V. M., Feygelson, T. I., DeSario, P. A., Pate, B. B., Owrutsky, J. C., & Epshteyn, A. (2020). Degradation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) by Sub-bandgap Irradiation of Hydrogen Terminated Detonation Nanodiamond (HDND). *Virtual MRS Spring/Fall Meeting & Exhibit*.
- Mead, E. L., Sutherland, R. G., & Verrall, R. E. (1976). The effect of ultrasound on water in the presence of dissolved gases. *Canadian Journal of Chemistry*, 54(7), 1114–1120. <https://doi.org/10.1139/v76-159>
- Mermoux, M. (2017). Raman investigations on nanodiamonds. In *Nanodiamonds: Advanced Material Analysis, Properties and Applications* (6th ed.). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-32-343029-6.00004-0>
- Mermoux, M., Crisci, A., Petit, T., Girard, H. A., & Arnault, J.-C. (2014). Surface Modifications of Detonation Nanodiamonds Probed by Multiwavelength Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(40), 23415–23425. <https://doi.org/10.1021/jp507377z>
- Misko, T. P., Schilling, R. J., Salvemini, D., Moore, W. M., & Currie, M. G. (1993). A Fluorometric Assay for the Measurement of Nitrite in Biological Samples. *Analytical Biochemistry*, 214(1), 11–16. <https://doi.org/10.1006/abio.1993.1449>
- Mitroka, S., Zimmeck, S., Troya, D., & Tanko, J. M. (2010). How Solvent Modulates Hydroxyl Radical Reactivity in Hydrogen Atom Abstractions. *Journal of the American Chemical Society*, 132(9), 2907–2913. <https://doi.org/10.1021/ja903856t>
- Miyoshi, N., Tuziuti, T., Yasui, K., Iida, Y., & Sivakumar, M. (2005). *Enhancement of sonochemical reaction by particle addition*. 81–84. <https://doi.org/10.1063/1.1901605>
- Moc, J., & Simmie, J. M. (2010). Hydrogen Abstraction from n-Butanol by the Hydroxyl Radical: High Level Ab Initio Study of the Relative Significance of Various Abstraction Channels and the Role of Weakly Bound Intermediates. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(17), 5558–5564. <https://doi.org/10.1021/jp1009065>
- Mochalin, V. N., & Gogotsi, Y. (2015). Nanodiamond–polymer composites. *Diamond and Related Materials*, 58, 161–171. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.07.003>
- Mochalin, V. N., Shenderova, O., Ho, D., & Gogotsi, Y. (2012). The properties and applications of nanodiamonds. *Nature Nanotechnology*, 7(1), 11–23. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.209>

- Mochalin, V., Osswald, S., & Gogotsi, Y. (2009). Contribution of functional groups to the raman spectrum of nanodiamond powders. *Chemistry of Materials*, 21(2), 273–279. <https://doi.org/10.1021/cm802057q>
- Monshi, A., Foroughi, M. R., & Monshi, M. R. (2012). Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 02(03), 154–160. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>
- Moorcroft, M., Davis, J., & Compton, R. G. (2001). Detection and determination of nitrate and nitrite: a review. *Talanta*, 54(5), 785–803. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00323-X](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00323-X)
- Morozov, P. A., Abkhalimov, E. V., Chalykh, A. E., Pisarev, S. A., & Ershov, B. G. (2011). Interaction of silver nanoparticles with ozone in aqueous solution. *Colloid Journal*, 73(2), 248–252. <https://doi.org/10.1134/S1061933X11020098>
- Mostafavi, M., & Lampre, I. (2008). The solvated electron: a singular chemical species. In *Radiation Chemistry* (pp. 35–52). EDP Sciences. <https://doi.org/10.1051/978-2-7598-0317-0.c006>
- Muniz, F. T. L., Miranda, M. A. R., Morilla dos Santos, C., & Sasaki, J. M. (2016). The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances*, 72(3), 385–390. <https://doi.org/10.1107/S205327331600365X>
- Muzyka, K., Sun, J., Fereja, T. H., Lan, Y., Zhang, W., & Xu, G. (2019). Boron-doped diamond: current progress and challenges in view of electroanalytical applications. *Analytical Methods*, 11(4), 397–414. <https://doi.org/10.1039/C8AY02197J>
- Mykhaylyk, O. O., Solonin, Y. M., Batchelder, D. N., & Brydson, R. (2005). Transformation of nanodiamond into carbon onions: A comparative study by high-resolution transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, x-ray diffraction, small-angle x-ray scattering, and ultraviolet Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 97(7), 074302. <https://doi.org/10.1063/1.1868054>

---

## N

- Nagwa. (n.d.). *Fiche explicative de la leçon : Hybridation*. <https://www.nagwa.com/fr/explainers/384125736467/>
- Nehlig, E., Garcia-Argote, S., Feuillastre, S., Moskura, M., Charpentier, T., Schleguel, M., Girard, H. A., Arnault, J.-C., & Pieters, G. (2019). Using hydrogen isotope incorporation as a tool to unravel the surfaces of hydrogen-treated nanodiamonds. *Nanoscale*, 11(16), 8027–8036. <https://doi.org/10.1039/C9NR01555H>
- NIST. (n.d.). *X-Ray Mass Attenuation Coefficients*. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>
- Nobbmann, U. (2014). *How important is the refractive index of nanoparticles ?* <https://www.materials-talks.com/faq-how-important-are-refractive-index-absorption-for-nanoparticles/>

---

## O

- Ohta, T., Arai, Y., & Takitani, S. (1986). Fluorometric Determination of Nitrite with 4-Hydroxycoumarin. *Analytical Chemistry*, 58(14), 3132–3135. <https://doi.org/10.1021/ac00127a047>

- Ōsawa, E. (2008). Monodisperse single nanodiamond particulates. *Pure and Applied Chemistry*, *80*(7), 1365–1379. <https://doi.org/10.1351/pac200880071365>
- Ōsawa, E., Ho, D., Huang, H., Korobov, M. V., & Rozhkova, N. N. (2009). Consequences of strong and diverse electrostatic potential fields on the surface of detonation nanodiamond particles. *Diamond and Related Materials*, *18*(5–8), 904–909. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.01.025>
- Osipov, V. Y., Romanov, N. M., & Takai, K. (2021). Irradiation of detonation nanodiamonds with  $\gamma$ -rays does not produce long living spin radicals. *Mendeleev Communications*, *31*(2), 227–229. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.027>
- Osswald, S., Mochalin, V. N., Havel, M., Yushin, G., & Gogotsi, Y. (2009). Phonon confinement effects in the Raman spectrum of nanodiamond. *Physical Review B*, *80*(7), 075419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.075419>
- Osswald, S., Yushin, G., Mochalin, V., Kucheyev, S., & Gogotsi, Y. (2006). Control of sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> Carbon Ratio and Surface Chemistry of Nanodiamond Powders by Selective Oxidation in Air. *Journal of the American Chemical Society*, *128*(35), 11635–11642. <https://doi.org/10.1021/ja063303n>
- Oyama, K., Ri, S.-G., Kato, H., Ogura, M., Makino, T., Takeuchi, D., Tokuda, N., Okushi, H., & Yamasaki, S. (2009). High performance of diamond p<sup>+</sup>-i-n<sup>+</sup> junction diode fabricated using heavily doped p<sup>+</sup> and n<sup>+</sup> layers. *Applied Physics Letters*, *94*(15), 152109. <https://doi.org/10.1063/1.3120560>

## P

- 
- Palkar, A., Melin, F., Cardona, C. M., Elliott, B., Naskar, A. K., Edie, D. D., Kumbhar, A., & Echegoyen, L. (2007). Reactivity Differences between Carbon Nano Onions (CNOs) Prepared by Different Methods. *Chemistry – An Asian Journal*, *2*(5), 625–633. <https://doi.org/10.1002/asia.200600426>
- Panich, A. M., Vieth, H.-M., Shames, A. I., Froumin, N., Ōsawa, E., & Yao, A. (2010). Structure and Bonding in Fluorinated Nanodiamond. *The Journal of Physical Chemistry C*, *114*(2), 774–782. <https://doi.org/10.1021/jp9078629>
- Pech, D., Brunet, M., Durou, H., Huang, P., Mochalin, V., Gogotsi, Y., Taberna, P.-L., & Simon, P. (2010). Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. *Nature Nanotechnology*, *5*(9), 651–654. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.162>
- Peng, K., Qin, F. G. F., Jiang, R., & Kang, S. (2020). Interpreting the influence of liquid temperature on cavitation collapse intensity through bubble dynamic analysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, *69*(February), 105253. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105253>
- Petit, T. (2013). *Modifications de surface des nanodiamants : compréhension des mécanismes d'échanges électroniques et mise en évidence d'un effet thérapeutique.*
- Petit, T., Arnault, J.-C., Girard, H. A., Grall, R., Chevillard, S., & Delic, J. (2013). *Use of nanodiamonds for generating free radicals for therapeutic purposes under radiation.*
- Petit, T., Arnault, J.-C., Girard, H. A., Sennour, M., & Bergonzo, P. (2011). Early stages of surface graphitization on nanodiamond probed by x-ray photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*, *84*(23), 233407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.233407>
- Petit, T., Arnault, J.-C., Girard, H. A., Sennour, M., Kang, T.-Y., Cheng, C.-L., & Bergonzo, P. (2012). Oxygen hole doping of nanodiamond. *Nanoscale*, *4*(21), 6792. <https://doi.org/10.1039/c2nr31655b>

- Petit, T., & Puskar, L. (2018). FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation. *Diamond and Related Materials*, 89(December 2017), 52–66. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.005>
- Petit, T., Puskar, L., Dolenko, T., Choudhury, S., Ritter, E., Burikov, S., Laptinskiy, K., Brzustowski, Q., Schade, U., Yuzawa, H., Nagasaka, M., Kosugi, N., Kurzyp, M., Venerosy, A., Girard, H., Arnault, J.-C., Osawa, E., Nunn, N., Shenderova, O., & Aziz, E. F. (2017). Unusual Water Hydrogen Bond Network around Hydrogenated Nanodiamonds. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(9), 5185–5194. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00721>
- Petit, T., Yuzawa, H., Nagasaka, M., Yamanoi, R., Osawa, E., Kosugi, N., & Aziz, E. F. (2015). Probing Interfacial Water on Nanodiamonds in Colloidal Dispersion. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(15), 2909–2912. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00820>
- Petrova, N., Zhukov, A., Gareeva, F., Koscheev, A., Petrov, I., & Shenderova, O. (2012). Interpretation of electrokinetic measurements of nanodiamond particles. *Diamond and Related Materials*, 30, 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.10.004>
- Pichot, V., Comet, M., Fousson, E., Baras, C., Senger, A., Le Normand, F., & Spitzer, D. (2008). An efficient purification method for detonation nanodiamonds. *Diamond and Related Materials*, 17(1), 13–22. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.09.011>
- Pichot, V., Stephan, O., Comet, M., Fousson, E., Mory, J., March, K., & Spitzer, D. (2010). High Nitrogen Doping of Detonation Nanodiamonds. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(22), 10082–10087. <https://doi.org/10.1021/jp9121485>
- Piña-Salazar, E. Z., Sakai, T., Ōsawa, E., Futamura, R., & Kaneko, K. (2019). Unusual hygroscopic nature of nanodiamonds in comparison with well-known porous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 549, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.053>
- Pinault-Thaury, M.-A., Temgoua, S., Gillet, R., Bensalah, H., Stenger, I., Jomard, F., Issaoui, R., & Barjon, J. (2019). Phosphorus-doped (113) CVD diamond: A breakthrough towards bipolar diamond devices. *Applied Physics Letters*, 114(11), 112106. <https://doi.org/10.1063/1.5079924>
- Plassys. (n.d.). <https://plassys.com/diamond-coating/>
- Prousek, J. (2007). Fenton chemistry in biology and medicine. *Pure and Applied Chemistry*, 79(12), 2325–2338. <https://doi.org/10.1351/pac200779122325>
- Pugen, Y., Haiou, Q., Cuili, L., & Zhiyong, T. (2011). Determination of Nitrogen Oxides with Rhodamine B by Fluorescence Quenching Method. *International Journal of Spectroscopy*, 2011, 1–4. <https://doi.org/10.1155/2011/281931>

---

## Q

- Que, X., Li, S., Hu, Y., Zhang, Z., Sheng, L., Lin, T., Ma, J., Peng, J., Li, J., & Zhai, M. (2022). Fluorescence Spectroscopy Study on the Reaction of Hydroxyl Radicals and Hydrated Electrons in MXene Suspension. *The Journal of Physical Chemistry C*. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c00098>

---

## R

- Raty, J. Y., Galli, G., Bostedt, C., Van Buuren, T. W., & Terminello, L. J. (2003). Quantum confinement and fullerene-like surface reconstructions in nanodiamonds. *Physical Review Letters*, 90(3), 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.037401>



- Rehor, I., & Cigler, P. (2014). Precise estimation of HPHT nanodiamond size distribution based on transmission electron microscopy image analysis. *Diamond and Related Materials*, 46, 21–24. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.04.002>
- Rich, J. A., Slovacek, R. E., & Studer, F. J. (1953). Čerenkov Radiation from a Co<sup>60</sup> Source in Water. *Journal of the Optical Society of America*, 43(9), 750. <https://doi.org/10.1364/JOSA.43.000750>
- Ross, C. K., & Klassen, N. V. (1996). Water calorimetry for radiation dosimetry. *Physics in Medicine and Biology*, 41(1), 1–29. <https://doi.org/10.1088/0031-9155/41/1/002>

## S

- Saberi-Movahed, F., & Brenner, D. W. (2021). *Atomistic insights into hydrogen bonds of water around detonation nanodiamonds: effects of surface chemistry and dissolved ions*. 37–44. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2103.01385>
- Santacruz-Gomez, K., Sarabia-Sainz, A., Acosta-Elias, M., Sarabia-Sainz, M., Janetanakit, W., Khosla, N., Melendrez, R., Montero, M. P., & Lal, R. (2018). Antioxidant activity of hydrated carboxylated nanodiamonds and its influence on water  $\gamma$ -radiolysis. *Nanotechnology*, 29(12), 125707. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaa80e>
- Santacruz-Gomez, K., Silva-Campa, E., Melendrez-Amavizca, R., Teran Arce, F., Mata-Haro, V., Landon, P. B., Zhang, C., Pedroza-Montero, M., & Lal, R. (2016). Carboxylated nanodiamonds inhibit  $\gamma$ -irradiation damage of human red blood cells. *Nanoscale*, 8(13), 7189–7196. <https://doi.org/10.1039/C5NR06789H>
- Saoudi, L., Girard, H. A., Larquet, E., & Arnault, J.-C. (2022). Colloid stability over months of highly crystalline hydrogenated nanodiamonds in water. *Carbon, En révision*.
- Sargent, F. P., & Gardy, E. M. (1976). Spin trapping of radicals formed during radiolysis of aqueous solutions. Direct electron spin resonance observations. *Canadian Journal of Chemistry*, 54(2), 275–279. <https://doi.org/10.1139/v76-041>
- Savitzky, A., & Golay, M. J. . (1964). Smoothing and Differentiation. *Anal. Chem*, 36(8), 1627–1639.
- Scherrer, P. (1912). Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In *Kolloidchemie Ein Lehrbuch* (Vol. 277, Issue 1916, pp. 387–409). Springer Berlin Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2_7)
- Schmidlin, L., Pichot, V., Comet, M., Josset, S., Rabu, P., & Spitzer, D. (2012). Identification, quantification and modification of detonation nanodiamond functional groups. *Diamond and Related Materials*, 22, 113–117. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.12.009>
- Shakhov, F. M., Abyzov, A. M., & Takai, K. (2017). Boron doped diamond synthesized from detonation nanodiamond in a C-O-H fluid at high pressure and high temperature. *Journal of Solid State Chemistry*, 256(August), 72–92. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.08.009>
- Shanei, A., & Shanej, M. M. (2017). Effect of gold nanoparticle size on acoustic cavitation using chemical dosimetry method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.05.010>
- Shenderova, O., Koscheev, A., Zaripov, N., Petrov, I., Skryabin, Y., Detkov, P., Turner, S., & Van Tendeloo, G. (2011). Surface chemistry and properties of ozone-purified detonation nanodiamonds. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(20), 9827–9837. <https://doi.org/10.1021/jp1102466>

- Shenderova, O., Panich, A. M., Moseenkov, S., Hens, S. C., Kuznetsov, V., & Vieth, H. M. (2011). Hydroxylated Detonation Nanodiamond: FTIR, XPS, and NMR Studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(39), 19005–19011. <https://doi.org/10.1021/jp205389m>
- Shenderova, O.A., Petrov, I., Walsh, J., Grichko, V., Grishko, V., Tyler, T., & Cunningham, G. (2006). Modification of detonation nanodiamonds by heat treatment in air. *Diamond and Related Materials*, *15*(11–12), 1799–1803. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.08.032>
- Shenderova, Olga A., & McGuire, G. E. (2015). Science and engineering of nanodiamond particle surfaces for biological applications (Review). *Biointerphases*, *10*(3), 030802. <https://doi.org/10.1116/1.4927679>
- Shenoy, G., Ettetdgui, J., Mushti, C., Hong, J., Lane, K., Blackman, B., Jung, H.-S., Takagi, Y., Seol, Y., Brechbiel, M., Swenson, R. E., & Neuman, K. C. (2022). General Method to Increase Carboxylic Acid Content on Nanodiamonds. *Molecules*, *27*(3), 736. <https://doi.org/10.3390/molecules27030736>
- Shiryayev, A. A., Ekimov, E., Prokof'ev, V. ., & Kondrin, M. (2022). Temperature dependence of Fano resonance in nanodiamonds synthesized at high static pressures. *JETP Letters*. <https://doi.org/https://doi.org/10.31857/S1234567822110039>
- Sicard-Roselli, C., Brun, E., Gilles, M., Baldacchino, G., Kelsey, C., McQuaid, H., Polin, C., Wardlow, N., & Currell, F. (2014). A new mechanism for hydroxyl radical production in irradiated nanoparticle solutions. *Small*, *10*(16), 3338–3346. <https://doi.org/10.1002/smll.201400110>
- Siefermann, K. R., Liu, Y., Lugovoy, E., Link, O., Faubel, M., Buck, U., Winter, B., & Abel, B. (2010). Binding energies, lifetimes and implications of bulk and interface solvated electrons in water. *Nature Chemistry*, *2*(4), 274–279. <https://doi.org/10.1038/nchem.580>
- Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, *57*(4), 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Singh, S., & Hider, R. C. (1988). Colorimetric detection of the hydroxyl radical: Comparison of the hydroxyl-radical-generating ability of various iron complexes. *Analytical Biochemistry*, *171*(1), 47–54. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(88\)90123-6](https://doi.org/10.1016/0003-2697(88)90123-6)
- Spinks, J. W. T., & Woods, R. J. (1990). An Introduction to Radiation Chemistry. *International Journal of Radiation Biology*, *30*(4), 399–399. <https://doi.org/10.1080/09553007614551181>
- Spitsyn, B. V., Davidson, J. L., Gradoboev, M. N., Galushko, T. B., Serebryakova, N. V., Karpukhina, T. A., Kulakova, I. I., & Melnik, N. N. (2006). Inroad to modification of detonation nanodiamond. *Diamond and Related Materials*, *15*(2–3), 296–299. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.07.033>
- Stark, W. J., Stoessel, P. R., Wohlleben, W., & Hafner, A. (2015). Industrial applications of nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, *44*(16), 5793–5805. <https://doi.org/10.1039/C4CS00362D>
- Stehlik, S., Glatzel, T., Pichot, V., Pawlak, R., Meyer, E., Spitzer, D., & Rezek, B. (2016). Water interaction with hydrogenated and oxidized detonation nanodiamonds — Microscopic and spectroscopic analyses. *Diamond and Related Materials*, *63*, 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.08.016>
- Stehlik, S., Henych, J., Stenclova, P., Kral, R., Zemenova, P., Pangrac, J., Vanek, O., Kromka, A., & Rezek, B. (2021). Size and nitrogen inhomogeneity in detonation and laser synthesized primary nanodiamond particles revealed via salt-assisted deaggregation. *Carbon*, *171*, 230–239.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.09.026>

- Stehlik, S., Mermoux, M., Schummer, B., Vanek, O., Kolarova, K., Stenclova, P., Vlk, A., Ledinsky, M., Pfeifer, R., Romanyuk, O., Gordeev, I., Roussel-Dherbey, F., Nemeckova, Z., Henych, J., Bezdicka, P., Kromka, A., & Rezek, B. (2021). Size Effects on Surface Chemistry and Raman Spectra of Sub-5 nm Oxidized High-Pressure High-Temperature and Detonation Nanodiamonds. *The Journal of Physical Chemistry C*, *125*(10), 5647–5669. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09190>
- Stehlik, S., Varga, M., Ledinsky, M., Jirasek, V., Artemenko, A., Kozak, H., Ondic, L., Skakalova, V., Argentero, G., Pennycook, T., Meyer, J. C., Fejfar, A., Kromka, A., & Rezek, B. (2015). Size and Purity Control of HPHT Nanodiamonds down to 1 nm. *The Journal of Physical Chemistry C*, *119*(49), 27708–27720. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05259>
- Stehlik, S., Varga, M., Ledinsky, M., Miliaieva, D., Kozak, H., Skakalova, V., Mangler, C., Pennycook, T. J., Meyer, J. C., Kromka, A., & Rezek, B. (2016). High-yield fabrication and properties of 1.4 nm nanodiamonds with narrow size distribution. *Scientific Reports*, *6*(1), 38419. <https://doi.org/10.1038/srep38419>
- Sung, J. C., & Lin, J. (2019). *Diamond Nanotechnology* (J. Sung (Ed.)). Jenny Stanford Publishing. <https://doi.org/10.1201/9780429066498>
- Supeno, & Kruus, P. (2000). Sonochemical formation of nitrate and nitrite in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, *7*(3), 109–113. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(99\)00043-7](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(99)00043-7)

## T

- 
- Tabata, Y. I., & Tagawa, S. (1991). *CRC Handbook of Radiation Chemistry*.
- Taurus Gems*. (n.d.). <https://taurus-gems.com/hpht-method>
- Tanuma, S., Powell, C. J., & Penn, D. R. (2011). Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range. *Surface and Interface Analysis*, *43*(3), 689–713. <https://doi.org/10.1002/sia.3522>
- Thalassinos, G., Stacey, A., Dontschuk, N., Murdoch, B. J., Mayes, E., Girard, H. A., Abdullahi, I. M., Thomsen, L., Tadich, A., Arnault, J.-C., Mochalin, V. N., Gibson, B. C., & Reineck, P. (2020). Fluorescence and Physico-Chemical Properties of Hydrogenated Detonation Nanodiamonds. C — *Journal of Carbon Research*, *6*(1), 7. <https://doi.org/10.3390/c6010007>
- Tilquin, B. (2001). *Actions Biologique et Chimique des Rayonnements Ionisants*.
- Tinwala, H., & Wairkar, S. (2019). Production, surface modification and biomedical applications of nanodiamonds: A sparkling tool for theranostics. *Materials Science and Engineering: C*, *97*(September 2018), 913–931. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.073>
- Torche, F., & Marignier, J.-L. (2016). Direct Evaluation of the Molar Absorption Coefficient of Hydrated Electron by the Isosbestic Point Method. *The Journal of Physical Chemistry B*, *120*(29), 7201–7206. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04796>
- Treussart, F., & Vlasov, I. I. (2017). Photoluminescence of color centers in nanodiamonds. In *Nanodiamonds* (6th ed., pp. 155–181). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-32-343029-6.00007-6>
- Turcheniuk, K., & Mochalin, V. N. (2017). Biomedical applications of nanodiamond (Review). *Nanotechnology*, *28*(25), 252001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6ae4>
- Tuziuti, T., Yasui, K., Sivakumar, M., & Iida, Y. (2005). *Correlation between Acoustic Cavitation Noise*



and Yield Enhancement of Sonochemical Reaction by Particle Addition. 4869–4872.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp0503516>

Twitchen, D. J., Pickles, C. S. J., Coe, S. E., Sussmann, R. S., & Hall, C. E. (2001). Thermal conductivity measurements on CVD diamond. *Diamond and Related Materials*, 10(3–7), 731–735.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(00\)00515-X](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00515-X)

---

## V

Vlasov, I. I., & Shenderova, O. A. (2014). *Raman and Photoluminescence Spectroscopy of Detonation Nanodiamonds* (Vol. 6, pp. 827–830).

Voinov, M. A., Pagán, J. O. S., Morrison, E., Smirnova, T. I., & Smirnov, A. I. (2011). Surface-Mediated Production of Hydroxyl Radicals as a Mechanism of Iron Oxide Nanoparticle Biototoxicity. *Journal of the American Chemical Society*, 133(1), 35–41. <https://doi.org/10.1021/ja104683w>

Volkov, D. S., Krivoshein, P. K., & Proskurnin, M. A. (2020). *Detonation Nanodiamonds : A Comparison Study by Photoacoustic , Diffuse Reflectance , and Attenuated Total Reflection FTIR spectroscopies*. November. <https://doi.org/10.20944/preprints202011.0740>

von Sonntag, C. (1989). Free-Radical-Induced DNA Damage and Its Repair : A Chemical Perspective. In *Springer* (Vol. 40, Issue 5).

Vul, A. Y., Eidelman, E. D., Aleksenskii, A. E., Shvidchenko, A. V., Dideikin, A. T., Yuferev, V. S., Lebedev, V. T., Kul'velis, Y. V., & Avdeev, M. V. (2017). Transition sol-gel in nanodiamond hydrosols. *Carbon*, 114, 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.007>

---

## W

Wang, Y., Li, W., & Irini, A. (2013). A novel and quick method to avoid H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> interference on COD measurement in Fenton system by Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> reduction and O<sub>2</sub> oxidation. *Water Science and Technology*, 68(7), 1529–1535. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.396>

Weerasinghe, H. C. (2006). *Electrical Characterization Of Metal-To-Insulator Transition In Iron Silicide Thin Films On Silicon Substrates*.

Wehling, J., Dringen, R., Zare, R. N., Maas, M., & Rezwan, K. (2014). Bactericidal activity of partially oxidized nanodiamonds. *ACS Nano*, 8(6), 6475–6483. <https://doi.org/10.1021/nn502230m>

Weiner, B. B., Tscharnuter, W. W., & Fairhurst, D. (1993). Zeta Potential : A New Approach. *Canadian Mineral Analysts Meeting*.

Wiersma, J. H. (1970). 2,3-Diaminonaphthalene as a Spectrophotometric and Fluorometric Reagent for the Determination of Nitrite Ion. *Analytical Letters*, 3(3), 123–132.  
<https://doi.org/10.1080/00032717008067789>

Williams, O. A., Hees, J., Dieker, C., Jäger, W., Kirste, L., & Nebel, C. E. (2010). Size-Dependent Reactivity of Diamond Nanoparticles. *ACS Nano*, 4(8), 4824–4830.  
<https://doi.org/10.1021/nn100748k>

Wols, B. A., & Hofman-Caris, C. H. M. (2012). Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Research*, 46(9), 2815–2827. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.036>

## X

---

- Xiao, J., Ouyang, G., Liu, P., Wang, C. X., & Yang, G. W. (2014). Reversible Nanodiamond-Carbon Onion Phase Transformations. *Nano Letters*, *14*(6), 3645–3652. <https://doi.org/10.1021/nl5014234>
- Xie, F. Y., Xie, W. G., Gong, L., Zhang, W. H., Chen, S. H., Zhang, Q. Z., & Chen, J. (2010). Surface characterization on graphitization of nanodiamond powder annealed in nitrogen ambient. *Surface and Interface Analysis*, *42*(9), 1514–1518. <https://doi.org/10.1002/sia.3350>
- Xu, N. S., Chen, J., & Deng, S. Z. (2002). Effect of heat treatment on the properties of nano-diamond under oxygen and argon ambient. *Diamond and Related Materials*, *11*(2), 249–256. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(01\)00680-X](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00680-X)

## Y

---

- Yakabuskie, P. A., Joseph, J. M., Stuart, C. R., & Wren, J. C. (2011). Long-Term  $\gamma$ -Radiolysis Kinetics of NO<sub>3</sub> – and NO<sub>2</sub> – Solutions. *The Journal of Physical Chemistry A*, *115*(17), 4270–4278. <https://doi.org/10.1021/jp200262c>
- Yang, G.-W., Wang, J.-B., & Liu, Q.-X. (1998). Preparation of nano-crystalline diamonds using pulsed laser induced reactive quenching. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *10*(35), 7923–7927. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/35/024>
- Yeganeh, M., Coxon, P. R., Brieva, A. C., Dhanak, V. R., Šiller, L., & Butenko, Y. V. (2007). Atomic hydrogen treatment of nanodiamond powder studied with photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, *75*(15), 155404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.155404>
- Yildirim, A., Shi, D., Roy, S., Blum, N. T., Chattaraj, R., Cha, J. N., & Goodwin, A. P. (2018). *Nanoparticle-Mediated Acoustic Cavitation Enables High Intensity Focused Ultrasound Ablation Without Tissue Heating*. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15368>
- Yilong, Z., Dean, Z., & Daoliang, L. (2015). Electrochemical and other methods for detection and determination of dissolved nitrite: A review. *International Journal of Electrochemical Science*, *10*(2), 1144–1168.
- Yoshida, A., Kaburagi, Y., & Hishiyama, Y. (2006). Full width at half maximum intensity of the G band in the first order Raman spectrum of carbon material as a parameter for graphitization. *Carbon*, *44*(11), 2333–2335. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.020>
- Yoshikawa, T., Liu, M., Chang, S. L. Y., Kuschnerus, I. C., Makino, Y., Tsurui, A., Mahiko, T., & Nishikawa, M. (2022). Steric Interaction of Polyglycerol-Functionalized Detonation Nanodiamonds. *Langmuir*, *38*(2), 661–669. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02283>

## Z

---

- Zagrebina, E. M., Generalov, A. V., Klyushin, A. Y., Simonov, K. A., Vinogradov, N. A., Dubois, M., Frezet, L., Mårtensson, N., Preobrajenski, A. B., & Vinogradov, A. S. (2015). Comparative NEXAFS, NMR, and FTIR Study of Various-Sized Nanodiamonds: As-Prepared and Fluorinated. *The Journal of Physical Chemistry C*, *119*(1), 835–844. <https://doi.org/10.1021/jp510618s>
- Zeiger, M., Jäckel, N., Aslan, M., Weingarh, D., & Presser, V. (2015). Understanding structure and

- porosity of nanodiamond-derived carbon onions. *Carbon*, 84(1), 584–598.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.050>
- Zeiger, M., Jäckel, N., Mochalin, V. N., & Presser, V. (2016). Review: carbon onions for electrochemical energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(9), 3172–3196.  
<https://doi.org/10.1039/C5TA08295A>
- Zhang, J., Su, D. S., Blume, R., Schlögl, R., Wang, R., Yang, X., & Gajović, A. (2010). Surface Chemistry and Catalytic Reactivity of a Nanodiamond in the Steam-Free Dehydrogenation of Ethylbenzene. *Angewandte Chemie*, 122(46), 8822–8826. <https://doi.org/10.1002/ange.201002869>
- Zhang, L., & Hamers, R. J. (2017). Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO by diamond nanoparticles. *Diamond and Related Materials*, 78(April), 24–30.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.07.005>
- Zhang, T., Ma, L., Wang, L., Xu, F., Wei, Q., Wang, W., Lin, Y., & Chu, Z. (2021). Scalable Fabrication of Clean Nanodiamonds via Salt-Assisted Air Oxidation: Implications for Sensing and Imaging. *ACS Applied Nano Materials*, 4(9), 9223–9230. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c01751>
- Zhang, Z., Dai, Y., & Huang, B. (2008). The electronic properties and electron affinity of the hydrogenated nanodiamonds with surface reconstructions. *Applied Surface Science*, 255(5), 2623–2626. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.168>
- Zhou, J., Laube, C., Knolle, W., Naumov, S., Prager, A., Kopinke, F.-D., & Abel, B. (2018). Efficient chlorine atom functionalization at nanodiamond surfaces by electron beam irradiation. *Diamond and Related Materials*, 82(December 2017), 150–159.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.01.012>
- Zhu, D., Bandy, J. A., Li, S., & Hamers, R. J. (2016). Amino-terminated diamond surfaces: Photoelectron emission and photocatalytic properties. *Surface Science*, 650, 295–301.  
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2016.01.003>
- Zhu, Y., Lin, Y., Zhang, B., Rong, J., Zong, B., & Su, D. S. (2015). Nitrogen-Doped Annealed Nanodiamonds with Varied sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> Ratio as Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *ChemCatChem*, 7(18), 2840–2845. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402930>
- Zimmermann, B., & Kohler, A. (2013). Optimizing Savitzky–Golay Parameters for Improving Spectral Resolution and Quantification in Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 67(8), 892–902.  
<https://doi.org/10.1366/12-06723>
- Zou, Q., Wang, M. Z., & Li, Y. G. (2010). Analysis of the nanodiamond particle fabricated by detonation. *Journal of Experimental Nanoscience*, 5(4), 319–328.  
<https://doi.org/10.1080/17458080903531021>