



HAL
open science

Contrôle de la chimie de surface et mise en forme du nanodiamant pour la production de carburants solaires

Lorris Saoudi

► **To cite this version:**

Lorris Saoudi. Contrôle de la chimie de surface et mise en forme du nanodiamant pour la production de carburants solaires. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPAST161 . tel-04417192

HAL Id: tel-04417192

<https://theses.hal.science/tel-04417192>

Submitted on 25 Jan 2024

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.

Contrôle de la chimie de surface et mise en forme du nanodiamant pour la production de carburants solaires

Control of surface chemistry and shaping of nanodiamond for the production of solar fuels

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 575,
Electrical, Optical, Bio-physics and Engineering (EOBE)
Spécialité de doctorat : Sciences 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)
sous la direction de **Jean-Charles ARNAULT**, Directeur de recherche,
et le co-encadrement de **Hugues GIRARD**, Ingénieur-chercheur

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 24 novembre 2023, par

Lorris SAOUDI

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Alexandre DAZZI Professeur, Université Paris-Saclay	Président
Jocelyn ACHARD Professeur, Université Sorbonne Paris Nord	Rapporteur & Examineur
Nathalie JOB Professeure, Université de Liège	Rapportrice & Examinatrice
Souhir BOUJDAY Professeure, Université Paris Sorbonne	Examinatrice
Tristan PETIT Chercheur, Helmholtz-Zentrum Berlin	Examineur

Titre : Contrôle de la chimie de surface et mise en forme du nanodiamant pour la production de carburants solaires

Mots clés : nanodiamant, photocatalyse, dihydrogène, dioxyde de carbone, couches poreuses, carburants solaires

Résumé : Parmi les nombreux allotropes du carbone, le nanodiamant (ND) présente des propriétés singulières permettant son utilisation dans des domaines très variés. Les ND synthétiques utilisés ici proviennent de deux sources distinctes: les nanodiamants de détonation (DND) et ceux issus de broyage (MND). Cette thèse propose une analyse fine des DND et des MND avec des chimies de surfaces oxydées et hydrogénées. Les propriétés physico-chimiques ainsi que leurs comportements en suspension aqueuse seront longuement discutés. La structure électronique exceptionnelle du nanodiamant le place en excellent candidat pour la génération de carburants solaires. Les ND seront donc utilisés comme photocatalyseurs pour photogénérer du H₂ ainsi que pour la photoréduction du CO₂. Enfin, un procédé innovant de mise en forme sera utilisé pour synthétiser des structures poreuses nanocomposites de nanodiamants et de carbone amorphe pour des applications en photoélectrocatalyse.

Title : Control of surface chemistry and shaping of nanodiamond for production of solar fuels

Keywords : nanodiamond, photocatalysis, dihydrogen, carbon dioxide, porous structure, solar fuels

Abstract : Among the many allotropes of carbon, nanodiamond (ND) has unique properties that enable its use in a wide variety of applications. The synthetic ND used here come from two distinct sources: detonation nanodiamonds (DND) and milled nanodiamonds (MND). This PhD thesis proposes a detailed analysis of DND and MND with oxidized and hydrogenated surface chemistries. Their physicochemical properties and behavior in aqueous suspension will be discussed at length. Its unique electronic structure sets nanodiamond as an excellent candidate for solar fuel generation. Hence, ND will be used as photocatalysts to photogenerate H₂ and photoreduce CO₂. Finally, an innovative shaping process will be used to synthesize porous nanocomposite structures of nanodiamonds and amorphous carbon for photoelectrocatalysis applications.

Remerciements

Je remercie en premier lieu **Martine Mayne** ainsi que **Mathieu Pinault**, directrice puis directeur successif du Laboratoire des Edifices Nanométriques du CEA-Saclay de m'avoir hébergé professionnellement pendant ces 3 longues et fastidieuses années. Votre disponibilité et accessibilité reste un souvenir très agréable une personne qui découvre le monde professionnel.

Je tiens à remercier chaleureusement **Jean-Charles Arnault** pour m'avoir fait confiance sur ce sujet de thèse. Il s'agissait là d'un sujet difficile, le premier sur la thématique, mais c'est grâce à ton écoute, ton expertise et tes conseils que tout ce travail a pu être mené à bien. Je retiens également une très forte disponibilité même en périodes de congés pour les relectures de manuscrit, disponibilité ô combien rassurante dans une période aussi éprouvante que la rédaction. Il en va de même pour **Hugues Girard** qui m'a le premier introduit au monde du nanodiamant. Merci à vous deux pour ces 3 années, la découverte du monde de la recherche, et de m'avoir permis d'accéder à de superbes infrastructures comme le Synchrotron SOLEIL.

Je tiens également à remercier les collaborateurs extérieurs pour leur participation aux expériences ainsi qu'à la relecture de partie de mon manuscrit. Merci à **Emmanuel Dartois** pour les très riches discussions sur l'infrarouge, et sur l'espace de manière plus générale. Merci également à **Clément Marchal** pour l'expertise en photocatalyse ainsi que le très sympathique accueil que tu as pu m'offrir à Strasbourg. Merci encore à **Eric Larquet**, **Sophie Le Caer**, **Caroline Genre**, **Emmanuel Nicolas** et **Valérie Keller** pour toute l'aide apportée.

Je remercie également tous les membres du LEDNA de m'avoir accompagné pendant toutes ces années, des plus-que-bienvenus croissants du matin aux repas de midi qui se font de plus en plus tôt au fil des années et des pauses cafés interminables. Parmi les nombreuses personnes croisées sur ma route, je tiens à remercier tout particulièrement 3 personnes. J'ai nommé le **Dr. Florent Ducrozew**, roi des ND, des bitch party et des soirées Britney. Un ami, un mentor, une oreille, une épaule, bref ce genre de personnes sur lesquelles vous pouvez toujours compter. Encore merci pour tout. Laissons désormais place à la reine auto-proclamée du LEDNA ; j'effraie les poussins algériens depuis ma plus tendre enfance, entre faire une conférence internationale en visio-conférence et un footing je ne sais que choisir, j'adore chanter des chansons nostalgiques sur les soirées de Noël entre meilleurs amis, tous les jours je dis bonjour au monde pour lui dire qui je suis, je suis, je suis, je suis : la **Dr. Kamilia Henni**. Beaucoup de rire, beaucoup de joie, beaucoup de bonne humeur, beaucoup de madeleine, trop de cafés. Ma plus belle victoire reste sans doute de t'avoir contaminé avec ma phobie administrative. Dans des moments de tristesse, il me suffit de penser

aux échos de ton rire dans les couloirs pour déjà avoir un peu de baume au cœur. Merci pour toi à toi aussi. Enfin pour terminer, je tiens à remercier la filleule de Beyoncé, l'héritière de France Gall, la relève d'Axelle Red et Michel Berger : la **Dr. Charlène Boillereau** (après on m'a dit que t'étais docteure, je ne sais pas si c'est vrai, j'étais pas là le jour où « tu as soutenu »). Petit en petit je me suis retrouvé ébloui par le rayon de soleil que tu es (roh c'est beau). On se donne RDV pour enfin aller se les faire ces vendanges en bourgogne. Merci ma Chach.

De nombreux noms restent à citer, parmi lesquels **Olivier Sublemontier**, **Juliette Karpiel**, **Corentin Chatelet**, ou encore **Marie Finas**, que je remercie chaleureusement pour les échanges scientifiques, comme amicaux, musicaux, ou tout simplement idiots. Je remercie également mes amis du Sud, mes amis d'école, ma famille, et Lisa, qui m'ont soutenu pendant toute ces périodes, et sans qui tout ne se serait sûrement pas passé de la même façon.

Hmurement votre,

Lorris

Table des matières

Remerciements	5
Table des matières	9
Liste des abréviations	15
Introduction générale.....	19
Chapitre I : Synthèse, propriétés et applications du diamant à l'échelle nanométrique	23
A – Le matériau diamant	23
1. Un allotrope du carbone	23
2. Maille cristalline	24
B – Méthodes de synthèse du diamant à l'échelle nanométrique	25
1. Nanodiamants de détonation	26
2. Nanodiamants issu de broyage	27
2.1. Le procédé HPHT	27
2.2. Croissance par dépôt chimique en phase vapeur	28
2.3. Le broyage de diamant.....	29
3. Autres méthodes de synthèse.....	30
C – Chimie de surface du nanodiamant	31
1. Oxydation des nanodiamants.....	31
2. Hydrogénation des nanodiamants	32
3. Autres traitements de surface.....	32
D – Propriétés et applications du diamant/nanodiamant.....	33
1. Propriétés mécaniques.....	33
2. Propriétés optiques	34
3. Propriétés Chimiques	34
4. Propriétés électroniques	35
5. Propriétés électro- et photo-chimiques	35
E – Objectifs de la thèse.....	36
Chapitre II : Caractérisation fine des propriétés physico-chimiques et colloïdales du matériau – l'exemple des nanodiamants de détonation	39
Introduction	39
A – Chimie de surface et hybridation du carbone pour les nanodiamants de détonation	39
1. Modification de la chimie de surface	39
1.1. Montage expérimental.....	40

1.2. Traitement thermique pour l'obtention de DND oxydées (DND-Ox).....	40
1.3. Traitement thermique pour l'obtention de DND hydrogénées (DND-H).....	41
2. Caractérisation de la chimie de surface	42
2.1. Spectroscopie infrarouge	42
2.2. Spectroscopie Raman	45
2.3. Spectroscopie de photoélectrons X.....	48
2.4. Bilan.....	53
B – Morphologie et cristallinité des nanodiamants de détonation	53
1. DRX	53
2. BET	56
3. Bilan.....	58
C – Comportement colloïdal des nanodiamants de détonation.....	58
1. DLS.....	58
2. Potentiel zêta	61
3. Bilan.....	63
Conclusion.....	64
Chapitre III : Caractérisations et propriétés des nanoparticules de diamant issues de broyage.....	67
Introduction	67
A – Caractérisation du cœur et de la surface des MND.....	68
1. Traitement thermique appliqué aux MND	68
1.1. Traitement thermique pour l'obtention de MND oxydées (MND-Ox).....	68
1.2. Traitement thermique pour l'obtention de MND hydrogénées (MND-H).....	69
2. Morphologie et cristallinité caractéristique des MND	69
2.1. MET-HR.....	69
2.2. Distribution en taille	71
2.3. BET	74
2.4. Bilan	75
3. Chimie de surface et hybridation du carbone pour les nanodiamants issus de broyage	76
3.1. Spectroscopie Infrarouge	76
3.2. Spectroscopie Raman	78
3.4. Spectroscopie de photoélectrons X.....	80
3.4. Bilan.....	86
4. Propriétés colloïdales	87
5. Carte d'identité des MND.....	88
B – Etude de la mise en suspension de MND-H dans l'eau stable dans le temps	89
1. Contexte	89
2. Effet de la température de recuit.....	90

2.1. Spectroscopie Infrarouge en ATR.....	90
2.2. Mesures en XPS.....	92
2.3. Quantification relative des liaisons C-H en surface.....	93
2.4. Bilan sur l'effet de la température sur la chimie de surface des MND-H.....	100
3. Effet de la pression de recuit P(H ₂).....	101
3.1. Chimie de surface et état d'hybridation du carbone.....	101
3.2. Comparaison des surnageants et des sédiments.....	105
3.3. Etude colloïdale sur les MND-H en suspension dans l'eau.....	106
3.4. Bilan sur l'effet de la pression.....	114
4. Discussion.....	115
4.1. Origine du potentiel zêta positif - Rôle du carbone sp ²	116
4.2. Rôle des facettes.....	117
4.3. Couche conductrice de surface.....	120
Conclusion.....	122
Chapitre IV : Le nanodiamant comme photocatalyseur.....	127
Introduction.....	127
A – Photocatalyse.....	127
1. Définitions et concepts.....	127
1.1. Qu'est-ce que la photocatalyse ?.....	127
1.2. La photocatalyse, pourquoi on s'en sert ?.....	128
2. Production photocatalytique de H ₂	129
2.1. Mécanisme de photodissociation de l'eau à la surface d'un semi-conducteur.....	129
2.2. Etat de l'art des matériaux semi-conducteurs pour la production de H ₂	131
3. Photoréduction du CO ₂ (CO ₂ PR).....	133
3.1. Mécanisme de réduction du CO ₂	133
3.2. Les matériaux pour la photoréduction du CO ₂	137
4. Leviers d'amélioration des procédés photocatalytiques.....	138
4.1. Stratégies générales.....	139
4.2. Stratégies spécifiques.....	141
5. Etat de l'art du diamant et du nanodiamant pour la photocatalyse.....	144
5.1. Structure électronique du diamant et du nanodiamant.....	144
5.2. Utilisation du ND en photocatalyse.....	149
B – Production photocatalytique de H₂.....	150
1. Montage et méthode expérimentale.....	150
1.1. L'irradiation.....	151
1.2. Le montage expérimental.....	151
1.3. Mesure des produits formés.....	152

1.4. Détermination de la vitesse de production de H ₂	153
2. Influence de la source de nanodiamants et du TEOA sur la production de H ₂	154
2.1. MND & TEOA	154
2.2. DND & TEOA	155
3. Influence de la concentration en DND-Ox et en TEOA sur la production de H ₂	157
3.1. Influence de la concentration de DND-Ox.....	157
3.2. Influence de la concentration de TEOA.....	158
4. Influence du type d'agent sacrificiel	158
4.1. Le méthanol comme agent sacrificiel.....	158
4.2. Comparaison de l'efficacité du TEOA et du MeOH	159
5. Synthèse & discussion des résultats sur la production de H ₂	161
C – Photoréduction du CO₂ (CO₂PR)	166
1. Photoréduction du CO ₂ en voie liquide.....	166
1.1. Montage & méthode expérimentale.....	166
1.2. Tests préliminaires	171
1.2. Etude paramétrique pour les solutions en présence de nanodiamants	175
1.3. Synthèse des résultats en CO ₂ PR en phase liquide	181
2. Photoréduction du CO ₂ en voie gaz.....	184
2.1. Montage & méthode expérimentale.....	184
2.2. Résultats expérimentaux.....	187
2.3. Discussion des résultats en CO ₂ PR phase gaz.....	199
Conclusion.....	203
Chapitre V : Structures poreuses à base de nanodiamants	207
Introduction	207
A - Procédé ALICE	208
B – Utilisation du jet de nanoparticules	210
1. Les colloïdes dans le générateur d'aérosol	211
2. Jet collimaté	213
3. Jet divergent	216
3.1. Profil laser.....	216
3.2. Profil MEB.....	220
C – Réalisation de couches poreuses à base de nanodiamants	222
1. Détermination de la vitesse de dépôt du C _{amorphe} en PVD.....	222
2. Elaboration des structures poreuses.....	223
2.1. Structures poreuses de MND-Ox.....	224
2.2. Structures poreuses de MND-H.....	225
D – Synthèse & discussion	226

Conclusion.....	230
Conclusion générale et perspectives.....	233
Annexe 1 – Protocole de mise en suspension	239
Annexe 2 – Mesure de la largeur de bande interdite du nanodiamant.....	240
1. Méthodologie	240
2. Spectres UV-Visible de suspension de ND.....	241
3. Mesures du Tauc Plot	242
Annexe 3 – Courbes de calibration – CO₂ en voie liquide	245
Liste des communications scientifiques	247
A – Publications	247
B – Présentations orales.....	247
C - Posters.....	247
Références Bibliographiques.....	249

Liste des abréviations

ALICE : Aerodynamic Lens-based Innovative Codeposition Experiment

AFM : Atomic Force Microscopy – *Microscopie à force atomique*

ATG : Analyse Thermo-Gravimétrique

ATR : Attenuated Total Reflectance – *Réflexion totale atténuée*

BC : Bande de conduction

BET : Brunauer, Emmet et Teller. Nom de la méthode employée pour déterminer une surface spécifique à partir d'une isotherme d'adsorption

BV : Bande de Valence

C_{amorphe} : Carbone amorphe

Cryo-MET : Cryo-microscopie électronique en transmission

C sp² : Carbone en état d'hybridation sp²

C sp³ : Carbone en état d'hybridation sp³

DLS : Dynamic Light Scattering – *Diffusion dynamique de la lumière*

DLVO : Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek. Nom de la théorie employée pour expliquer l'aggrégation des particules en suspension

DND : Detonation Nanodiamond – *nanodiamant issu de détonation*

DND-AsR : DND-AsReceived de la source commerciale Plasma Chem (non fonctionnalisés)

DND-H : DND hydrogéné en surface

DND-Ox : DND oxydé en surface

DRX : Diffraction des rayons X

e⁻ : électron

ESH : Electrode Standard à Hydrogène

FLR : Fullerene-Like Reconstructions – *Reconstructions de type fullerène*

FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy – *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier*

HFCVD : Hot Filament Chemical Vapor Deposition – *Dépôt chimique en phase vapeur assisté par filament chaud*

HPHT : Haute Pression Haute Température

IsoP : Isopropanol

Liste des abréviations

ITO : Indium Tin oxide – *Oxyde d'indium-étain*

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MeOH : Méthanol

MET-HR : Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution

MND : Milled Nanodiamonds – *Nanodiamants issus de broyage*

MND-AsR : MND-AsReceived de la source commerciale Van Moppes (non fonctionnalisés)

MND-H : MND hydrogéné en surface

MND-Ox : MND oxydé en surface

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

ND : Nanodiamant

ND-H : Nanodiamant hydrogéné en surface

ND-Ox : Nanodiamant oxydé en surface

OLC : Onion Like carbon – *Oignons de carbone*

PEC : Photoélectrocatalyse

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

S_{spé} : Surface spécifique en m².g⁻¹

XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy – *Spectroscopie de photoelectrons X*

Introduction générale

Dans la première partie du XIX^{ème} siècle, le physicien français Joseph Fourier théorise l'effet de serre[1], et en 1896, le chimiste suédois Arrhenius établit le premier un lien entre CO₂ et réchauffement de l'atmosphère[2]. L'ajout perpétuel de ce gaz dans l'air perturbe le cycle naturel du carbone qui alimente aujourd'hui le dérèglement climatique[3] désormais identifié comme l'un des plus grands dangers pour l'espèce humaine[4]. Par conséquent, il apparaît urgent de développer des technologies permettant de faire passer le CO₂ du statut de déchet à celui de ressource. En parallèle, la demande et la consommation globale en énergie n'ont eu de cesse d'augmenter depuis la révolution industrielle. Avec l'appauvrissement de ressources d'origine fossile, il devient primordial de trouver des alternatives écologiques et économiquement viables pour transformer l'énergie.

Parmi les stratégies développées, la conversion directe de l'énergie solaire en carburant apparaît comme une alternative prometteuse. En effet, le soleil nous fournit au total 120 000 TW d'énergie annuellement[5]. En 2019, la demande mondiale d'énergie s'élevait à ≈ 18 TW d'énergie[6], autrement dit, elle correspond à l'énergie fournie pendant $\approx 1,5$ h de rayonnement solaire. La photocatalyse constitue une voie innovante permettant d'utiliser le rayonnement solaire pour générer des molécules à haute valeur ajoutée. Ces dernières peuvent apparaître sous la forme d'hydrocarbures légers issus de la photoréduction du CO₂, ou sous la forme de H₂ utilisé pour décarboner certains secteurs industriels[7].

La photocatalyse nécessite l'utilisation de matériaux semi-conducteurs aux propriétés oxydo-réductrices adaptées pour transformer des molécules à partir d'énergie solaire. Les nanoparticules de diamant (ND) sont des semi-conducteurs à grand gap, et se positionnent aujourd'hui comme un nouveau matériau pour des applications en photocatalyse. Les ND possèdent les nombreux avantages conférés par les nanoparticules comme une grande surface spécifique, leur étude sous forme de colloïde ou encore l'apparition de phénomènes observables uniquement à l'échelle nanométrique. De plus, les ND bénéficient d'une forte versatilité offerte par la riche chimie du carbone. Par conséquent, des propriétés différentes peuvent être conférées aux ND suite à une modification de surface, comme une modification de leur structure électronique. Il existe également plusieurs sources de diamant synthétique, qui donnent aux ND une réactivité différente. Les ND utilisés tout au long de ce travail de thèse proviennent de deux sources différentes : les nanodiamants de détonation (DND) et les nanodiamants issus de broyage de diamant de synthèse HPHT (MND). Ce manuscrit divisé en 5 parties représente une **étude approfondie du matériau nanodiamant, le rôle de sa chimie de surface sur ses**

propriétés, ainsi que son utilisation en tant que photocatalyseur pour la génération de carburants solaires.

Un premier chapitre constituera une brève introduction bibliographique du matériau nanodiamant. Les voies de synthèses des DND et des MND y seront explicitées, afin de mettre en lumière les caractéristiques qui rapprochent et qui opposent ces deux types de nanodiamants.

Au travers de l'exemple des DND, un second chapitre présentera les méthodes de modification et de caractérisation de surface employées tout au long de cette thèse. Il y sera également présenté les principes des techniques d'analyses utilisées pour élucider la structure cristalline, la chimie de surface et le comportement des ND en suspension, ainsi que les conditions de préparation des échantillons avant la réalisation de mesures expérimentales.

Un troisième chapitre se focalisera les nanodiamants de type MND. En premier lieu, une présentation des propriétés de cœur, de surface et colloïdales des MND oxydées et hydrogénées. Dans un second temps sera révélée une étude poussée permettant l'obtention de MND hydrogénées (MND-H) stables en suspension dans l'eau dans le temps. Cette étude s'intéresse à l'impact sur la chimie de surface et les propriétés colloïdales des paramètres de pression et de température lors d'un recuit sous H_2 de MND.

Après avoir dressé un profil complet des DND et MND en Chapitre II et Chapitre III, respectivement, un quatrième chapitre s'intéressera à la structure électronique du ND pour l'utiliser en tant que photocatalyseur. Des ND de différentes chimies de surface sous forme colloïdale seront employés pour la production photocatalytique de H_2 . Ces mêmes ND seront exploités pour initier la photoréduction du CO_2 , en voie liquide ainsi qu'en voie sèche.

Un dernier chapitre proposera une mise en forme innovante de ND au travers d'un procédé couplant jet de nanoparticules et dépôt physique d'un matériau matrice. Les matériaux nanocomposites réalisés ont pour vocation de mimer un film polycristallin de diamant et de rendre possible à long terme la photoélectrocatalyse à partir de substrats mécaniquement robustes composés de ND.

Chapitre I : Synthèse, propriétés et applications du diamant à l'échelle nanométrique

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter les propriétés générales du diamant et du nanodiamant, ainsi que les notions scientifiques et expérimentales nécessaires pour mieux appréhender l'utilisation de ce matériau. Nous avons fait le choix de redistribuer l'état de l'art de certaines propriétés spécifiques aux nanodiamants au sein des chapitres qui tirent avantage de ces dernières.

A – Le matériau diamant

1. Un allotrope du carbone

Le carbone représente le 4^{ème} élément chimique le plus abondant de l'univers[8], et se retrouve absolument partout sur la planète Terre : dans la croûte terrestre, dans l'atmosphère, chez chaque être vivant, etc. Sixième élément du tableau périodique, le carbone est l'élément chimique qui propose la plus grande versatilité[9]. En effet, selon son état d'hybridation, son arrangement atomique, il peut se présenter sous différentes formes cristallines ou moléculaires que l'on nomme allotropes. Parmi les allotropes du carbone, on peut recenser les matériaux selon leur dimensionnalité :

- 0D : fullerènes, « carbon dots »
- 1D : nanotubes de carbone
- 2D : graphite, graphène
- 3D : diamant

Des représentations de la structure cristalline de ces allotropes sont rapportées en **Figure I-1** :

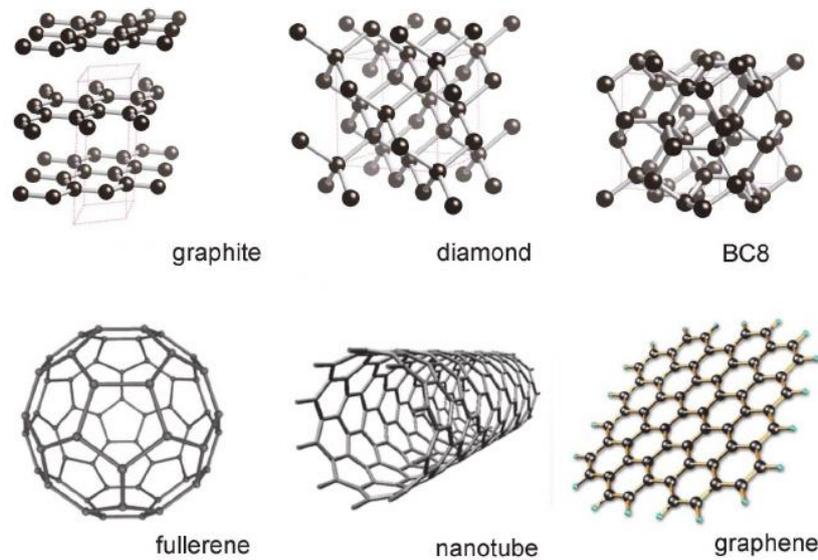


Figure I-1 – Structures cristallines d’allotropes du carbone. Le « BC8 » correspond à une structure tétraédrique inhabituelle du diamant obtenu à très haute pression. D’après la référence [10]

Ces différentes structures cristallines engendrent des propriétés remarquables permettant une large palette d’applications pour ces allotropes. La littérature décrit par exemple l’utilisation du graphite comme excellent conducteur électrique[11], l’emploi de fullerènes dans des cellules photovoltaïques[12], le recours à des nanotubes de carbones pour l’administration ciblée de médicaments[13] ou pour la réalisation de matériaux composites[8], etc. De manière générale, ces différents allotropes du carbone sont tous utilisés dans les domaines mentionnés précédemment.

L’allotrope diamant peut se présenter sous forme massive ou sous forme de particules de taille micrométrique ou nanométrique. Ses applications seront plus largement développées en partie D de ce chapitre.

2. Maille cristalline

La maille cristalline du diamant est composée exclusivement d’atomes de carbone dans un état d’hybridation sp^3 , organisés selon une structure cubique à faces centrées, avec quatre atomes de

carbone supplémentaires qui occupent la moitié des sites tétraédriques ($\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$) disponibles comme illustré sur la **Figure I-2** :

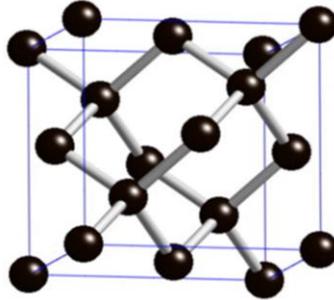


Figure I-2 – Représentation cristallographique de la maille du diamant composée d'atomes de carbone

Les liaisons interatomiques ont une distance de 1,54 Å au sein de la maille cristalline du diamant. Ceci correspond à une densité atomique très élevée de $1,8 \cdot 10^{23}$ atomes. cm^{-3} . Le réseau cristallin est constitué de liaisons covalentes ; l'énergie de liaison E_{C-C} vaut $360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'ensemble de ces propriétés structurales confèrent au diamant des propriétés exceptionnelles. On peut citer par exemple la propriété la plus connue qui est sa dureté, d'une valeur de 10 sur l'échelle de Mohs (valeur maximale). Un diamant monocristallin possède une très bonne conductivité thermique de $2200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La structure cristallographique du diamant massif est conservée à l'état de nanoparticules.

B – Méthodes de synthèse du diamant à l'échelle nanométrique

La forme thermodynamiquement stable du carbone dans les conditions normales de pression et de température est le graphite[14] comme illustré à la **Figure I-3** :

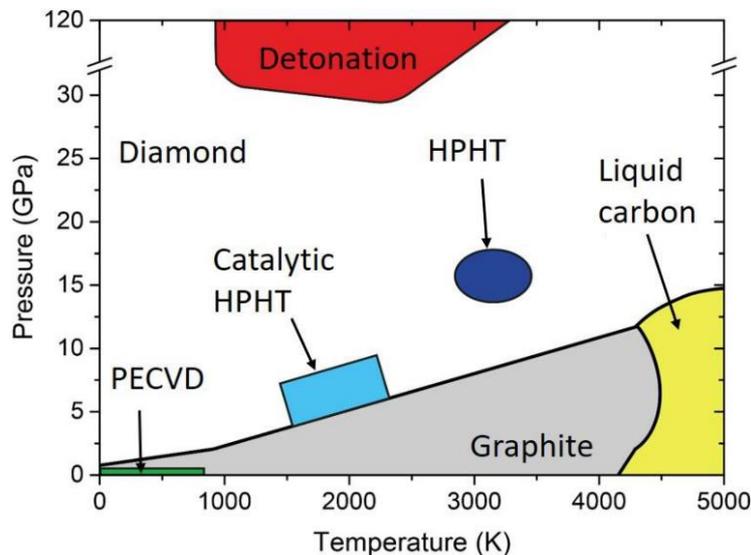


Figure I-3 – Diagramme de phase du carbone. D'après la référence [15]

De fait, des températures et des pressions élevées sont nécessaires pour passer d'une phase graphite à une phase diamant. Ces conditions extrêmes se retrouvent au sein de la croûte terrestre, ce qui explique que l'on y retrouve des diamants que l'on qualifiera de naturels[15]. A noter, les énergies d'activation permettant une transition de phase à température ambiante sont trop élevées[16] pour permettre la transition de la phase diamant vers la phase graphite. Le diamant représente donc une phase métastable du carbone à température et pression ambiantes.

1. Nanodiamants de détonation

Les premiers nanodiamants de détonation ont été synthétisés dans les années 1960 en URSS[17] mais leur méthode de synthèse n'a pas été dévoilée à la communauté scientifique avant les années 1980. Ce procédé de synthèse permet la formation de nanodiamants par détonation de trinitrotoluène (TNT, de formule brute $C_7H_5N_3O_6$) et d'hexogène (RDX, de formule brute $C_3H_6N_6O_6$) sous une atmosphère de gaz inerte (N_2 ou CO_2). Lors de la détonation, une onde de choc va se propager causant subitement une augmentation de la température et de la pression ainsi que la décomposition des précurseurs carbonés en présence. Une quantité phénoménale d'énergie est ainsi dégagée en une fraction de seconde. Les conditions de pression et de température sont alors réunies pour générer du carbone liquide à l'échelle nanométrique[18]. Le carbone liquide va ensuite rapidement se refroidir et cristalliser sous la forme de nanoparticules de diamant et de graphite. La suie formée sur les parois à l'issue de ce procédé est composée de nanoparticules de diamant de faible polydispersité dont le diamètre est centré autour de 5 nm, regroupées sous forme d'agglomérats de plusieurs centaines de nanomètres. Le procédé de formation des nanodiamants de détonation (DND) est représenté en

Figure I-4 :

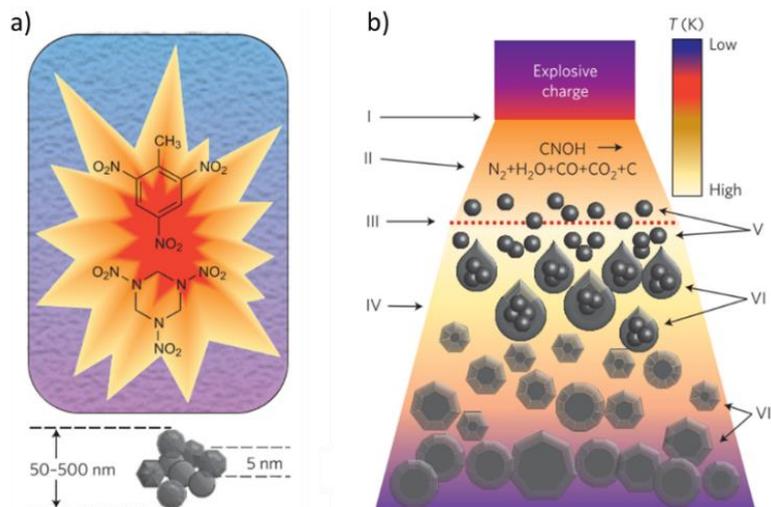


Figure I-4 – a) Représentation schématique du procédé de détonation à partir de TNT et de RDX et tailles des agrégats et nanoparticules primaires obtenus. b) Représentation schématique de l'onde propagée pendant le procédé avec les différents stades de formation des DND. D'après la référence [18]

Ce procédé engendre cependant des nanoparticules hautement défectueuses qui présentent des quantités importantes d'impuretés chimiques[19] comme de l'azote, de l'oxygène, ou encore des métaux[20]. Ces différentes impuretés peuvent se retrouver au sein des agglomérats, ou au cœur même de la nanoparticule[21]. Une désagrégation des particules suivi d'un traitement fortement oxydant en présence d'acides[22] (type H_2SO_4 , HF ou HNO_3) va permettre d'enlever une partie de ces impuretés.

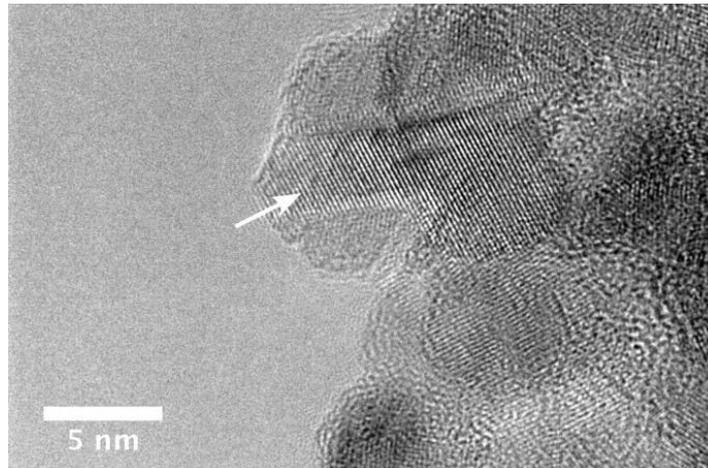


Figure I-5 – Cliché MET-HR de DND. D'après la référence [23]

2. Nanodiamants issu de broyage

Les nanodiamants issus de broyage, notés MND pour *Milled NanoDiamonds* en anglais, sont obtenus par broyage de diamant naturel ou synthétique. On compte deux voies principales de synthèse pour obtenir du diamant synthétique : (i) la croissance HPHT (Haute Pression Haute Température) et (ii) la croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *Chemical Vapor Deposition*)

2.1. Le procédé HPHT

Le procédé « Haute Pression Haute Température » repose sur la compression de précurseurs carbonés, généralement du graphite, dissous dans un solvant composé de métaux de transition fondus. Des températures de 1200-1600°C et des pressions de 5-6 GPa, correspondant au domaine de stabilité du diamant (**Figure I-3**), vont permettre la dissolution du graphite dans le solvant résultant en une solution sursaturée de carbone[24] où le diamant va spontanément se former et croître[25]. L'utilisation de catalyseurs métalliques va permettre d'abaisser les températures et les pressions nécessaires à la formation du diamant par cette technique. La qualité cristalline ainsi que la taille des diamants obtenus dépendent principalement de la température et du temps de croissance. Les

diamants formés sont toujours d'excellente qualité cristalline[26]. Ce procédé permet aussi de former un monocristal de diamant de plusieurs millimètres[27]. Contrairement au diamant naturel de forme octaédrique, les diamants formés par HPHT présenteront également des facettes cubiques comme illustré sur la **Figure I-6**. Ce procédé de synthèse permet également un contrôle de la concentration de dopants comme l'azote ou le bore, générant des cristaux de diamant de couleur jaune ou bleue, respectivement.

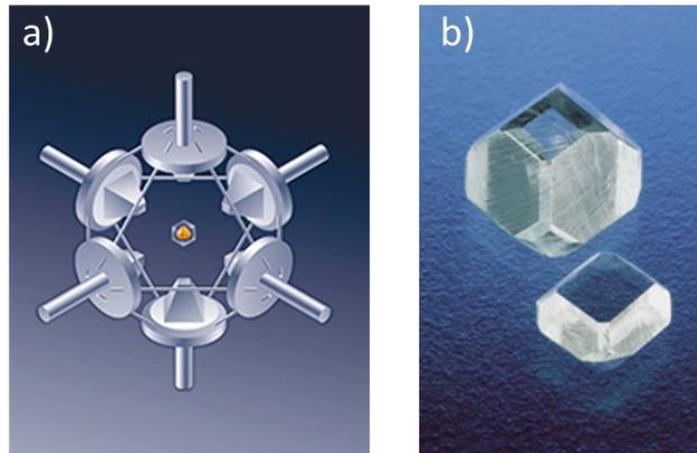


Figure I-6 – a) Représentation schématique d'une presse haute pression pour la synthèse de diamant HPHT. b) Photographie d'un diamant synthétique obtenu par procédé HPHT (*Gemological Institute of America, Tino Hammid*).

2.2. Croissance par dépôt chimique en phase vapeur

La croissance par dépôt chimique en phase vapeur permet de réaliser du diamant dans des conditions de pression et de température plus basses que le procédé HPHT (**Figure I-3**). En effet, il existe une zone dans laquelle le diamant est métastable à l'intérieur même de la zone de stabilité du graphite[28]. Expérimentalement, on peut au choix réaliser la croissance à partir d'un substrat de diamant (croissance en homoépitaxie), ou à partir d'un substrat sur lesquels sont déposés des germes de nanodiamants (croissance en hétéroépitaxie). Au sein du réacteur, des gaz de dihydrogène (H_2) et de méthane (CH_4) sont activés pour générer un plasma. Ces précurseurs sont activés par une source extérieure comme un filament chaud (HFCVD, *Hot Filament CVD*)[29], un champ micro-ondes (MPCVD, *Microwave Plasma assisted CVD*)[30], des ondes radiofréquence (*Radio Frequency CVD*)[31] ou l'application d'une différence de potentiel (*DC plasma CVD*)[32]. Le plasma composé de radicaux $H\cdot$ et $CH_x\cdot$ va permettre la croissance du diamant tout en gravant plus rapidement le carbone sp^2 . Le diamant formé à l'issue d'une croissance CVD est d'une haute pureté chimique. Le procédé ainsi que le mécanisme de croissance du diamant sont présentés en **Figure I-7**.

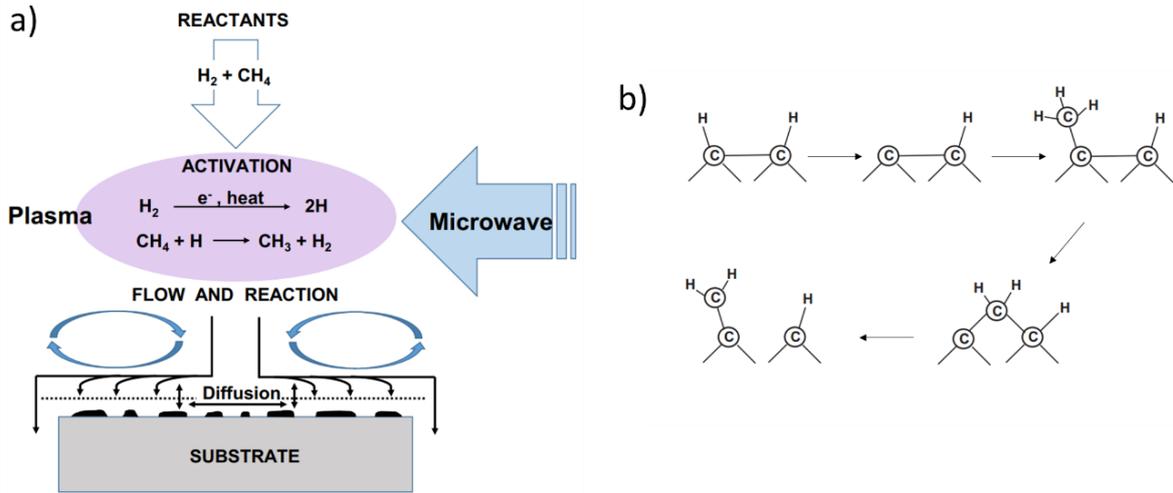


Figure I-7 – a) Principe de fonctionnement de la croissance du diamant par MPCVD. b) Représentation schématique du mécanisme de croissance du diamant. D'après la référence [33]

2.3. Le broyage de diamant

De manière générale, les diamants synthétiques obtenus sont rarement de dimension nanométrique. Il est donc nécessaire de procéder à un broyage mécanique pour réduire leur taille afin d'obtenir du nanodiamant. Les diamants synthétiques sont broyés pendant une sonication en utilisant des billes en zirconium ou en carbure de tungstène[34]. Lors de ce procédé, une dizaine de grammes de microdiamants est broyé sur une période de 24h en alternant successivement 15 minutes de broyage et 30 minutes de pause pour éviter une surchauffe. Le clivage des structures de diamant s'opère principalement selon les plans {111}[35]. Ceci explique le caractère facetté des nanoparticules MND observé en **Figure I-8**. Selon le broyage appliqué, on peut obtenir du diamant microcristallin, voire du diamant nanocristallin. Des traitements chimiques et thermiques suivis d'étapes de centrifugation permettent de purifier et de trier en taille les MND[36] qui présentent généralement une polydispersité[37] supérieure à celles des DND. Les MND utilisés dans le cadre de cette thèse ont une taille autour des 20 nm (**Chapitre III**).

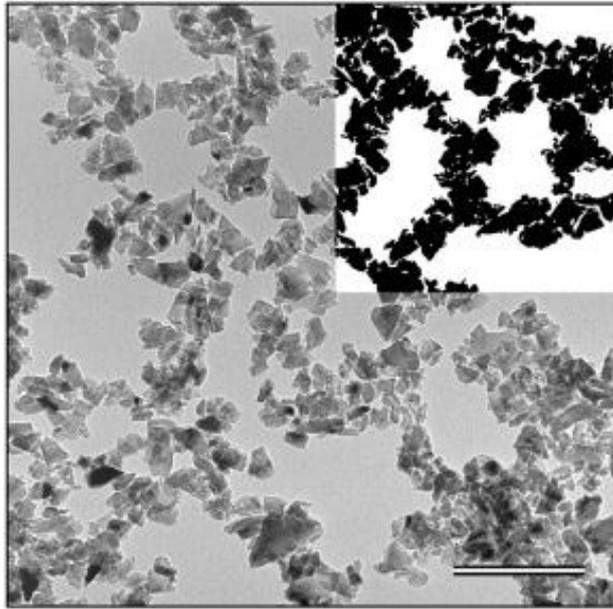


Figure I-8 – Cliché MET-HR de MND. L'échelle affichée vaut 200 nm. D'après la référence [37]

3. Autres méthodes de synthèse

Il existe d'autres méthodes de synthèse de nanodiamants mais qui restent rarement utilisées pour des productions à grande échelle. On dresse ici une liste non-exhaustive de ces autres méthodes :

- La synthèse « shock-wave » qui consiste à faire détoner du graphite en présence d'explosifs[38]. La synthèse par détonation présentée précédemment est une variante de cette méthode.
- L'ablation d'une cible de graphite par un laser pulsé[39]
- La synthèse par implosion de bulles de cavitation dans du benzène liquide[40]
- La synthèse par exposition de carbure de silicium (SiC) à des mélanges gazeux ($\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$) à des températures autour de 1000°C [41]

Depuis quelques années, nous assistons à l'émergence de méthodes « bottom-up » à partir des techniques HPHT et CVD avec pour objectif l'obtention de ND dont la taille, la forme ainsi que le dopage sont extrêmement contrôlés[42][43].

C – Chimie de surface du nanodiamant

A l'issue des procédés de synthèse et de purification, les nanodiamants présentent une chimie de surface très hétérogène (**Figure I-9**). On y retrouve principalement des fonctions chimiques organiques (groupements éthers, hydroxyles, carbonyles, carboxyles, etc.) ainsi que du carbone amorphe et du carbone dans un état d'hybridation sp^2 [44].

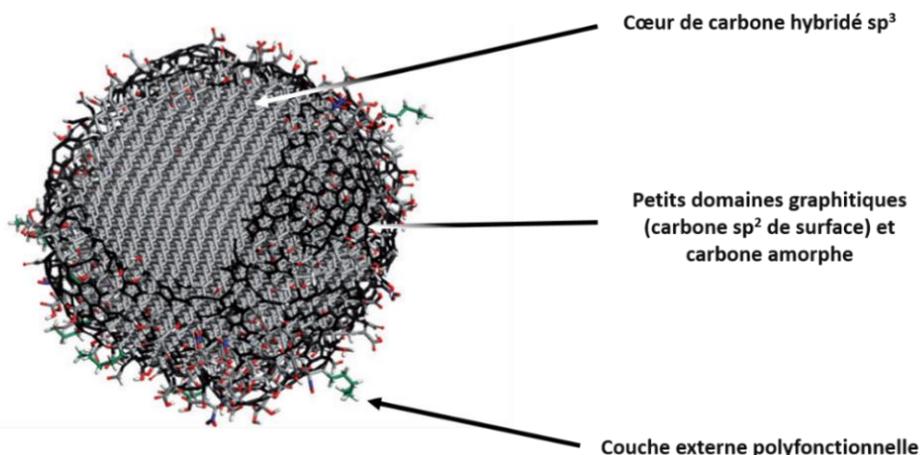


Figure I-9 – Représentation schématique d'une nanoparticule de diamant. D'après la référence [18]

La chimie de surface aura une influence considérable sur les propriétés des nanodiamants, particulièrement leur réactivité de surface et leurs propriétés électroniques. Le nanodiamant nous permet de bénéficier de la riche chimie autour du carbone pour modifier ses terminaisons de surface. Ainsi, de nombreux traitements chimiques en voie liquide, ou physiques comme des recuits sous atmosphère contrôlée ou encore des plasmas nous permettent de contrôler cette chimie de surface des nanodiamants. Dans le cadre de cette thèse, la modification de surface des ND s'est faite par des traitements thermiques sous atmosphère contrôlée. Cette approche sera présentée lors de l'introduction de notre montage expérimental (**Chapitre II**). Nous nous concentrerons donc ici sur les autres techniques de modifications de surface des ND.

1. Oxydation des nanodiamants

Parmi les traitements chimiques, on peut citer l'exposition à des mélanges d'acides comme HNO_3/H_2SO_4 ou H_2SO_4/H_2O_2 afin de réaliser une oxydation de la surface des nanodiamants[45]. Des traitements en voie liquide permettent également l'hydroxylation de surface des nanodiamants par la réaction de Fenton[46] ou en réduisant les fonctions carboxyles de surface en utilisant du borane (BH_3) ou des hydrures de lithium et d'aluminium ($LiAlH_4$)[47].

2. Hydrogénation des nanodiamants

L'hydrogénation vise à réduire les fonctions carboxyles, carbonyles, alcools et éthers, ainsi qu'à retirer le carbone non diamant initialement présent à la surface des nanodiamants pour homogénéiser leur surface avec des liaisons C-H[48]. Le traitement d'hydrogénation va conférer aux nanodiamants des propriétés très singulières. Les propriétés colloïdales propres aux ND-H font l'objet d'une étude présentée au **Chapitre III**. Les propriétés électroniques conférées par une chimie de surface hydrogénée seront également exploitées au cours du **Chapitre IV**.

Une stratégie fréquemment employée pour l'hydrogénation des ND consiste à générer un plasma d'hydrogène afin de dissocier volontairement le H₂ en H·. L'hydrogène atomique présente une forte réactivité envers le carbone et grave plus facilement le carbone sp² que sp³[49]. Une fois généré, l'hydrogène atomique pourra donc venir se greffer à la surface des nanodiamants tout en éliminant le carbone sp² ainsi que l'oxygène. Cette méthode a été rapportée pour la première fois sur des nanodiamants par l'équipe de *Yeap et al*[50] qui est parvenue à hydrogéner des DND à l'aide d'un plasma généré par micro-ondes à 800 W sous flux de H₂ pendant 1h. L'efficacité des traitements plasma pour la réduction des liaisons carbone-oxygène a été démontrée pour des températures supérieures à 700°C par *Arnault et al*[51].

Une étude de 2020 [52] combinant diverses techniques analytiques (IR, STEM-EELS, NEXAFS, et XPS) a permis de comparer les propriétés physico-chimiques de DND hydrogénés par traitement thermique à 800°C sous atmosphère de H₂ ou par exposition à un plasma de H₂ initié par des micro-ondes à 200W. Cette étude a mis en évidence l'efficacité des deux méthodes d'hydrogénation, avec cependant une meilleure désoxygénation de surface dans le cas d'un traitement thermique.

3. Autres traitements de surface

Parmi les nombreux autres traitements de surface répertoriés dans la littérature, on retrouve la graphitisation qui consiste à générer des C sp² en surface de nanodiamants lors d'un traitement thermique sous vide ou sous atmosphère de gaz inerte[53]. Une graphitisation poussée de la surface peut mener à la formation de plusieurs couches concentriques de carbone sp² à la surface du nanodiamant, voir jusqu'à sa graphitisation complète sous la forme d'un OLC (pour *Onion Like Carbon*[54]).

L'amination de surface du diamant permet de conférer des propriétés électroniques similaires à celles de l'hydrogénation. Elle présente donc un intérêt majeur pour des applications en photocatalyse[55]. Des traitements comme des plasmas de N₂/H₂ [56] ou la réaction photochimique d'ammoniac sur une surface diamant préalablement chlorée[57] permettent le greffage de

groupements $-NH_2$. Il n'existe cependant aucun traitement à ce jour qui permette une amination complète de la surface du nanodiamant.

L'halogénéation de surface de nanodiamants est également attractive vu qu'elle permet d'activer leur surface en créant des centres électrophiles par l'intermédiaire de liaisons C-X (avec X un halogène) qui sont extrêmement versatiles[58]. Des traitements thermiques sous atmosphère de fluor[59] ou de chlore[60] ont permis l'halogénéation de surface des nanodiamants. La littérature rapporte assez peu d'expériences de bromation dont l'efficacité est limitée par l'encombrement stérique généré[61]. L'iodation n'a quant à elle jamais été rapportée sur des surfaces de nanodiamants.

D – Propriétés et applications du diamant/nanodiamant

Le diamant massif possède de nombreuses propriétés intrinsèques rendant son application pertinente dans une multitude de domaines. Ces propriétés sont très fréquemment retrouvées et exploitables à l'échelle nanométrique. Outre les propriétés intrinsèques du matériau, la grande diversité de fonctions chimiques pouvant être greffées à la surface des ND vont lui conférer un large éventail de propriétés. Le nanodiamant est aujourd'hui un matériau de choix pour des applications dans de nombreux domaines.

1. Propriétés mécaniques

Le matériau diamant est connu pour sa dureté exceptionnelle. Sa dureté est d'une valeur de 10 sur l'échelle de Mohs, la plus élevée qui soit. Son module d'Young est supérieur à 1000 GPa pour des films nanocristallins [62]. Le diamant possède également un très faible coefficient de frottement 0,07 qui lui confère des propriétés de tribologie très intéressantes. Ces propriétés justifient l'omniprésence du diamant dans les revêtements d'outils de découpe ou le polissage. Les nanodiamants sont aussi utilisés en tant qu'additifs dans les lubrifiants ; leur utilisation dans des huiles de moteur permet de réduire la consommation de carburant en améliorant le coefficient de friction[63]. La dureté des nanodiamants est également mise à profit dans la réalisation de matériaux composites. L'ajout de nanodiamants dans une matrice en époxy permet de multiplier par 200 la dureté du matériau ainsi que par 10 le module d'Young par rapport au matériau époxy seul[64]. Les nanodiamants sont également employés pour renforcer mécaniquement des implants dentaires[65].

2. Propriétés optiques

Le diamant est un matériau transparent sur une large gamme spectrale allant de l'ultraviolet à l'infrarouge[66]. Il possède également un indice de réfraction élevé de 2,42 dans le visible[67]. Dans le diamant, environ 500 centres colorés reliés principalement aux impuretés présentes dans la maille cristalline du matériau ont été répertoriés[68]. Par exemple, la présence d'un atome d'azote en substitution d'un atome de carbone à proximité d'une lacune au sein de la maille cristalline, comme illustré en **Figure I-10**, constitue ce qui est appelé un centre « NV » (pour Nitrogen-Vacancy) et va conférer des propriétés de fluorescence aux nanodiamants (émission dans le rouge, excitation maximale dans le vert)[18]. Pouvant être présents nativement dans du diamant ou nanodiamant contenant de l'azote, on peut en augmenter la proportion par irradiation du matériau par un faisceau de particules à haute énergie qui générera une forte densité de lacunes[15]. Un traitement thermique à haute température (750°C-800°C) permettra de faire migrer ces lacunes à proximité des atomes d'azote, stabilisant l'ensemble de la structure du centre NV[69]. Ces centres colorés présentent de nombreux intérêts pour des applications dans le quantique[70], ou en tant que marqueurs dans l'imagerie médicale[71] [72] [73]. Les propriétés optiques du diamant en font un matériau d'avenir pour le domaine de la photonique[74]

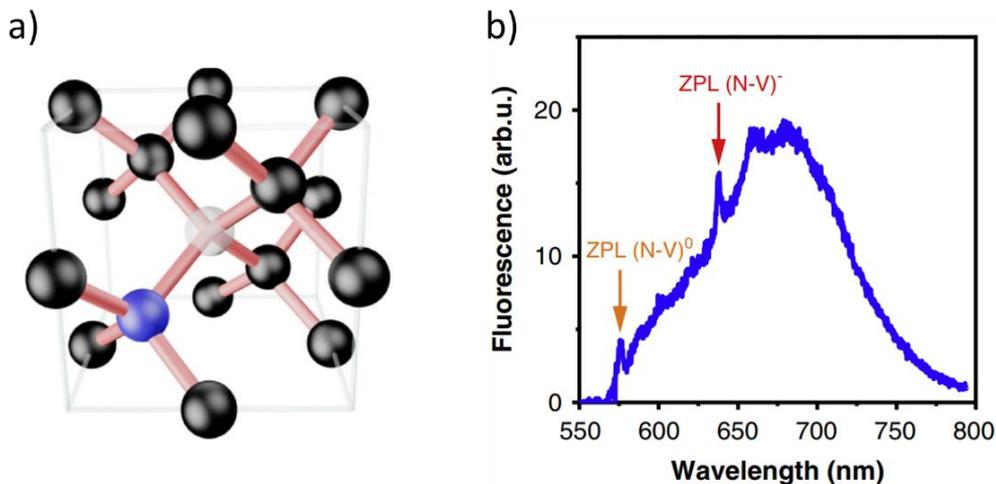


Figure I-10 – a) Représentation cristallographique de la maille diamant comportant un centre NV. On y retrouve les atomes de carbone en noir, l'atome d'azote en bleu à proximité d'une lacune schématisée en blanc. b) Spectre de photoluminescence d'un centre NV. D'après la référence [75]

3. Propriétés Chimiques

Les nanodiamants sont identifiés pour leur faible toxicité[76] et leur biocompatibilité[77]. Ils sont donc de très bons candidats pour l'administration ciblée de médicaments[78]. Les ND sont par exemple utilisés en biologie pour s'associer à des molécules fluorescentes[79], à de l'ADN[80] ou à encore à des protéines[81].

Le nanodiamant est également utilisé en tant que catalyseur de réaction chimique. Les DND sont par exemple utilisés pour la déshydrogénation d'éthylbenzène pour la production de styrène[82], ou pour la déchlorination de molécules de 1,2-dichloroéthane[83]. Ils peuvent également être utilisés en tant que co-catalyseur avec des catalyseurs bi-métalliques comme les alliages platine-ruthénium ou encore platine-nickel pour le reformage d'éthanol[84].

4. Propriétés électroniques

Le matériau diamant massif est un semi-conducteur à gap indirect qui présente une largeur de bande interdite de 5,47 eV[85]. Cette valeur est conservée pour des nanodiamants de type MND et DND quelle que soit la chimie de surface[86]. La structure électronique du diamant, ainsi que l'influence de sa chimie de surface sur ses propriétés électroniques seront plus amplement détaillées au **Chapitre IV**.

Le diamant peut par ailleurs être dopé afin de modifier ses propriétés électroniques. Un dopage de type n, apportant un excès d'électrons, peut être réalisé par l'insertion d'atomes de phosphore en utilisant un précurseur gazeux phosphoré (par exemple de la phosphine) dans un réacteur de croissance MPCVD[87]. Un dopage de type p apportant un excès de trous/défaut d'électrons peut être réalisé par l'insertion d'atomes de bore en utilisant par exemple du triméthylborane (TMB) dans un réacteur de croissance MCPVD[88].

Le matériau diamant est également identifié comme un matériau offrant une bonne mobilité des charges : l'équipe d'*Isberg et al*[89] a mesuré des mobilités de $4500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $3800 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les électrons et les trous respectivement sur un monocristal de diamant de haute pureté. Il présente également une excellente conductivité thermique de $2200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. C'est pourquoi le diamant est un excellent candidat pour l'électronique de haute puissance[90].

5. Propriétés électro- et photo-chimiques

Les nanodiamants sont également utilisés pour des applications dans le domaine de l'énergie[91]. L'incorporation de ND peut améliorer la capacitance spécifique de polymères électrochimiquement actifs comme la polyaniline[92]. L'introduction de nanodiamants dans des batteries au lithium permet d'augmenter la stabilité électrochimique et de supprimer la formation de dendrites de lithium[93] qui constituent un des problèmes majeurs présent pour ce type de batterie.

L'emploi du nanodiamant en tant que photocatalyseur est bien plus récente. On peut par exemple citer son utilisation pour la dégradation photocatalytique de polluants organiques volatils[94]. Une recherche bibliographique plus exhaustive lui sera consacrée au **Chapitre IV**. Cette partie permettra d'identifier les propriétés de semi-conducteur du ND qui en font un excellent candidat pour le domaine de l'énergie.

E – Objectifs de la thèse

Cette brève introduction bibliographique a permis de présenter le matériau nanodiamant ainsi que les nombreuses propriétés qu'il présente dont on peut tirer avantage. Cette thèse s'inscrit dans le cadre du programme FOCUS du CEA. Ce programme est constitué d'un cluster de thèses autour de l'économie circulaire du carbone. L'objectif principal de cette thèse est de parvenir à utiliser le matériau nanodiamant en tant que photocatalyseur sous rayonnement solaire. Le nanodiamant étant un matériau novice dans le domaine de l'énergie, son utilisation soulève plusieurs questions :

- Ce matériau est-il adapté pour la production de produits à haute valeur ajoutée stables ?
- Sous quelle forme son emploi est-il le plus approprié ?
- Quel impact peut avoir le type de ND ainsi que sa chimie de surface sur ses performances ?

Cette thèse tente de répondre à ces questions au travers de deux grands axes.

Le premier axe porte sur le matériau nanodiamant et sa chimie de surface. Une caractérisation fine à la fois des nanodiamants de détonation, et des nanoparticules issues de broyage est nécessaire avant l'emploi de ce matériau sous différentes formes. Une batterie de techniques analytiques sera employée afin de déterminer les propriétés des ND suite aux différents traitements de chimie de surface qui lui sont appliqués. Une analyse poussée des nanodiamants en colloïdes nous permettra d'avoir une connaissance large sur ces nanoparticules avant leur emploi en tant que photocatalyseur.

Le second axe porte sur l'utilisation de ce matériau en tant que photocatalyseur. Sa réactivité sous rayonnement UV, ainsi que sous rayonnement solaire sera abordée. L'utilisation de ND sous forme pulvérulente ou de colloïde tentera d'initier des réactions permettant la production de carburants solaires. Une mise en forme innovante avec l'élaboration de structures poreuses nanocomposites à base de ND est également proposée pour tendre vers des applications en photoélectrocatalyse.

Chapitre II : Caractérisation fine des propriétés physico-chimiques et colloïdales du matériau – l'exemple des nanodiamants de détonation

Introduction

Ce chapitre combine deux objectifs. Le premier consiste à présenter les techniques de modification de surface et de caractérisation utilisées pour ces travaux de thèse. Pour cela, nous utiliserons l'exemple des nanoparticules de diamant issues du procédé de détonation (DND), qui sont parmi les ND de synthèse les plus utilisés dans le monde de la recherche[18] dans diverses applications déjà énoncées dans le **Chapitre I**. Ces nanoparticules présentent une structure « core-shell »[95]-[96] constituée d'un cœur diamant cristallin contenant des défauts structuraux (lacunes, dislocations, macles) formés lors du processus de synthèse[97] et d'une coquille de carbone hybridé sp^2 . Le second axe visera à établir une caractérisation fine des DND de différentes chimies de surface. Ce chapitre mettra en lumière la nécessité de combiner les techniques analytiques afin de pouvoir établir une caractérisation complète des nanodiamants. Une identification claire des propriétés des DND fonctionnalisés permettra de mieux appréhender leur utilisation dans un contexte photocatalytique comme nous le verrons au **Chapitre IV**.

A – Chimie de surface et hybridation du carbone pour les nanodiamants de détonation

1. Modification de la chimie de surface

Comme mentionné au **Chapitre I**, de nombreux traitements chimiques ou physico-chimiques permettent de fonctionnaliser la surface des nanodiamants. Dans le cadre de cette thèse, seul le traitement thermique a été utilisé pour modifier la surface des DND. Le même dispositif expérimental sera utilisé pour fonctionnaliser les MND, présentées au **Chapitre III**. Les nanodiamants de détonation (DND) utilisés dans cette thèse sont issus de la source PlasmaChem (grade G02).

1.1. Montage expérimental

Les traitements thermiques ont été réalisés dans un four tubulaire de la compagnie Carbolite Gero®. Le four utilisé lors de cette thèse est équipé d'éléments chauffants en carbure de silicium et permet de monter à des températures de recuit de l'ordre de 1000°C. Des mesures de température réalisées à l'aide d'un thermocouple ont permis d'estimer une erreur de $\pm 1,5^\circ\text{C}$ par rapport à la température de consigne. Le four utilisé est présenté en **Figure II-1** :



Figure II-1 – Photographie du four utilisé pour les traitements thermiques (crédit image : Florent Ducret)

1.2. Traitement thermique pour l'obtention de DND oxydées (DND-Ox)

La littérature s'intéresse depuis longtemps à l'obtention de groupements oxydés en surface des ND par traitement thermique[98]-[99]. Un recuit sous air à des températures généralement comprises entre 400 et 600°C permet de venir désorber les fonctions chimiques de surface (comme des groupements organiques ou encore du carbone sp^2). Une fois ces fonctions désorbées, les atomes de carbone peuvent se lier avec des groupements oxydés présents à proximité de la surface. Cependant, dans cette gamme de température, les nanodiamants de détonation entament un processus dit de gravure : après désorption des espèces présentes en surface, l'air chaud oxyde les atomes de carbone de la maille diamant en CO_2 réduisant le diamètre du cœur diamant. Il est donc nécessaire de déterminer les conditions optimales permettant la génération de fonctions oxydées, tout en conservant le cœur diamant des DND.

Des travaux antérieurs de l'équipe ont permis de fixer les paramètres optimaux pour le recuit sous air des DND de la source Plasma-Chem, notamment par analyse thermogravimétrique. Une masse de 300 mg de DND non modifiées, notées DND-AsR, est répartie sur un creuset en alumine placé au milieu du four. Le recuit est effectué à une température de **500°C** pendant **1 h 30**.



Figure II-2 – Photographie des DND-Ox obtenues après recuit à 500°C

1.3. Traitement thermique pour l'obtention de DND hydrogénées (DND-H)

Le recuit de ND à haute température sous atmosphère de H₂ est une méthode fréquemment utilisée pour homogénéiser leur surface avec des liaisons C-H. Cette méthode a été rapportée pour la première fois par *Korolkov et al*[100] qui a exposé des nanodiamants à un flux de H₂ à 800°C sur une durée de 5h. Lors du recuit, les composantes graphitiques ainsi que les fonctions oxydées des ND sont désorbées laissant apparaître des liaisons pendantes sur les atomes de carbone du cœur diamant en surface. Ces surfaces sont passivées en réagissant avec des groupements contenant des atomes d'hydrogène à proximité[101]. Par la suite, *Williams et al.* ont montré qu'un traitement sous atmosphère de H₂ à 10 mbar à une température de seulement 500°C était également efficace pour hydrogéner des DND. Cette équipe explique que l'hydrogénation de surface se produit à une température bien inférieure à celle de la dissociation de H₂ (2200°C[102]) grâce à la présence d'espèces radicalaires carbonées en surface des ND, désorbées lors du traitement thermique, qui catalysent la dissociation du H₂ en hydrogène atomique[103].

Des travaux au sein de l'équipe ont permis de fixer les paramètres optimaux pour le recuit sous H₂ des DND (oxydées) de la source Plasma-Chem. Une masse de 150 mg de **DND-Ox** est introduite au centre d'un tube en quartz puis est placée au milieu du four. Ce tube est relié à un système permettant la circulation en continu de H₂ à 50 cm³.min⁻¹. Le recuit est effectué à une température de **750°C** pendant **5h** sous un **flux de H₂ à pression atmosphérique**.



Figure II-3 – Photographie des DND-H obtenues après recuit de DND-Ox à 750°C sous H₂ à pression atmosphérique

2. Caractérisation de la chimie de surface

2.1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse non destructive des liaisons entre atomes présents au sein d'une molécule ou d'un matériau. Elle repose sur l'absorption de photons issus d'un rayonnement électromagnétique qui induira une variation du moment dipolaire[104] des liaisons chimiques du matériau à analyser. En absorbant le rayonnement incident, la molécule va se trouver dans un état vibrationnel excité et l'analyse des longueurs d'ondes absorbées permet d'identifier les liaisons chimiques et leur nature.

L'identification des liaisons présentes sur les nanodiamants se fait classiquement à partir d'analyses en infrarouge en transmission. En formant des pastilles de KBR et de poudre de ND, tous deux transparents en infrarouge, seules les liaisons de surface apparaissent sur le spectrogramme obtenu.

Ici cependant, la méthode utilisée dans cette thèse sera celle dite ATR (pour *Attenuated Total Reflectance*). Un faisceau de lumière infrarouge incident traverse un cristal ATR, puis est totalement réfléchi à l'interface cristal-échantillon, à l'exception d'une onde dite « évanescente ». L'échantillon absorbe alors de l'énergie dans certaines zones de l'infrarouge, atténuant le faisceau incident. La profondeur de pénétration de cette onde évanescente décroît exponentiellement[105], par conséquent la zone principalement sondée correspondra à la surface de l'échantillon. Le faisceau alors atténué revient dans le cristal puis est dirigé vers un détecteur. La variation du signal infrarouge permettra d'identifier les groupements chimiques présents à la surface de l'échantillon à analyser. Le procédé ATR est représenté sur la **Figure II-4** :

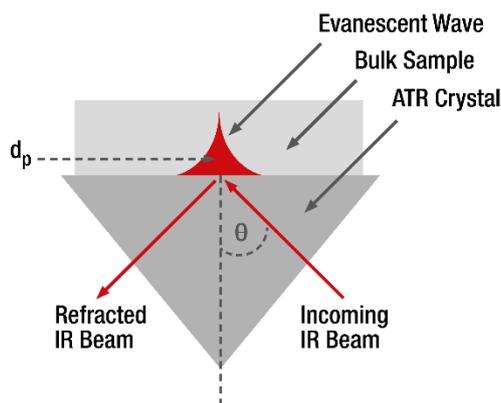


Figure II-4 – Schéma du principe de fonctionnement de l'ATR (D'après anton-paar.com)

Le spectromètre utilisé est un modèle ALPHA de la marque Bruker® dont le cristal ATR est en diamant. Les mesures sont effectuées sur une plage allant de 600 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , dans l'infrarouge moyen, domaine où la maille cristalline du diamant est transparente, ne rendant compte que des fonctions chimiques à la surface des nanoparticules. Chaque acquisition est réalisée avec 128 scans, avec une résolution de 4 cm^{-1} . Pour tous les échantillons, une goutte d' $1\text{ }\mu\text{l}$ de suspension (*i.e.* solution aqueuse de ND) est déposée sur le cristal ATR, maintenue sous flux continu de N_2 à $1500\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ lors de l'analyse. Ce flux permet d'accélérer l'évaporation du solvant et de s'affranchir le plus possible des signatures des modes de vibration des groupements hydroxyles de l'eau[106] généralement observés vers 3430 cm^{-1} et $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$. Les spectres d'absorption infrarouge de DND présentant une chimie de surface oxydée ou hydrogénée sont rapportés en **Figure II-5** :

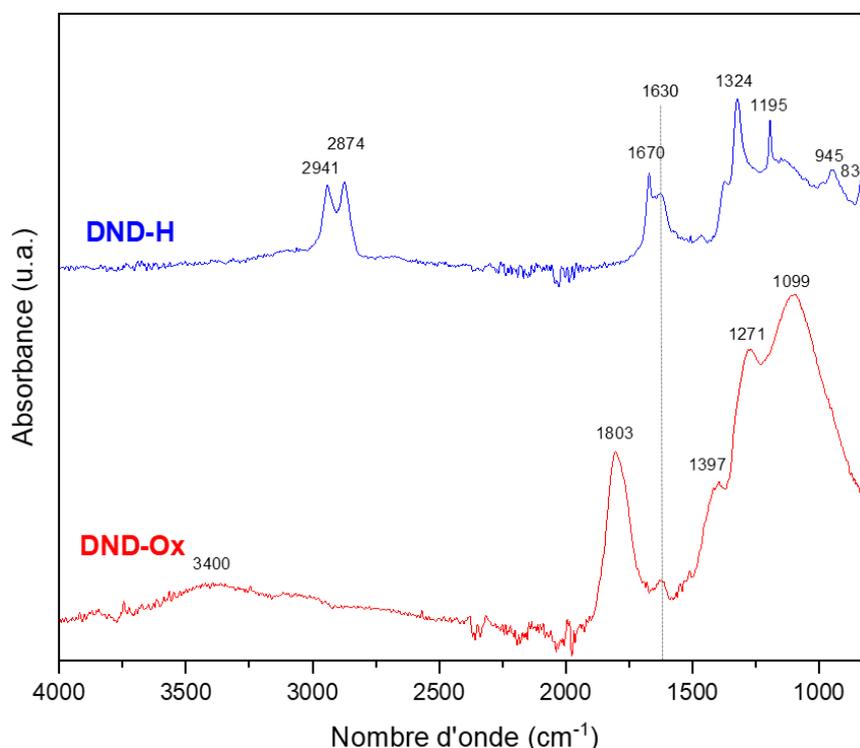


Figure II-5 : Spectres d'absorption infrarouge bruts des DND-Ox (en rouge) et de DND-H (en bleu)

La majorité des attributions des bandes infrarouge des nanodiamants est issue de l'article de revue publié par *Petit et al.*[105] sur les vibrations IR des nanodiamants.

(i) Le spectre en rouge est caractéristique de DND qui ont subi un recuit sous air à une température de 500°C pendant 1 h 30 afin d'obtenir une chimie de surface oxydée. Une bande intense apparaît à 1803 cm^{-1} , caractéristique d'une élongation C=O à la surface d'un nanodiamant[107]. Cette bande apparaît généralement dans la plage 1680-1820 cm^{-1} et est caractéristique de plusieurs fonctions chimiques de la famille des carbonyles[107]. L'attribution de cette bande ne peut cependant pas être absolue car la valeur de la bande d'élongation C=O augmente vers les hautes fréquences lorsque l'on passe à des degrés d'oxydation plus élevés. De plus, la taille du ND peut avoir une influence sur la position de cette bande d'absorption : plus la particule est petite, plus la bande associée aux élongations C=O a tendance à apparaître vers des nombres d'ondes élevés[107]. Cependant, la présence d'une bande large asymétrique dont le maximum se trouve à 3400 cm^{-1} est caractéristique d'une élongation des groupements –OH à proximité d'un groupement de type C=O. La coexistence de ces deux bandes[108] permet d'affirmer la présence d'**acides carboxyliques** à la surface des DND-Ox. Les absorptions en deçà de 1400 cm^{-1} correspondent à une zone où l'attributions des bandes est plus complexe. La bande d'absorption à 1271 cm^{-1} peut être attribuée à une flexion des liaisons chimiques simples C-O de groupements chimiques type ester ou époxy. La bande à 1099 cm^{-1} est attribuable à l'élongation de la liaison C-O de groupements oxydés comme les éthers ou les hydroxyles par exemple, également à des flexions asymétriques de liaisons C-O-C que l'on retrouve dans les anhydrides d'acide, les éthers, les esters etc. On peut noter la présence d'une bande à 1397 cm^{-1} , attribuable à une élongation symétrique d'un groupement R-NO₂[109]. La présence de ce type de groupement à la surface des DND est probablement due à leur méthode de synthèse, comme décrit au [Chapitre I](#).

Cette analyse du spectre infrarouge nous permet de mettre en évidence une chimie de surface oxydée avec une présence majoritaire de **fonctions carbonyles à la surface**. Cette analyse met en lumière la présence **majoritaire de liaisons –OH, C=O, C-O et C-O-C**, témoin d'une **chimie de surface fortement oxydée**. Le traitement d'oxydation n'est donc pas complètement sélectif sur les surfaces du DND.

(ii) Le spectre en bleu est représentatif de nanoparticules qui, suite à un premier traitement d'oxydation, ont subi un recuit sous flux d'hydrogène à pression atmosphérique à une température de 750°C. Ce traitement permet de voir l'apparition de bandes d'absorption dans la zone 2850-2955 cm^{-1} caractéristiques de groupements alkyles, traduisant la formation de **liaisons C-H à la surface des DND**. Cependant, une absence de consensus sur l'attribution précise des bandes qui se situent dans cette

zone du spectre[110] est constatée dans la littérature liée aux nanodiamants. Deux communautés se distinguent pour interpréter cette zone :

- L'une qui s'intéresse aux DND attribue les deux premières bandes à 2941 cm^{-1} et 2874 cm^{-1} aux élongations asymétriques et symétriques de groupements CH_3 [106]·[111].
- L'autre qui analyse des MND attribue les bandes situées dans cette zone à des élongations de liaisons C-H orientées selon les facettes cristallographiques[110]·[112]. Nous y reviendrons plus en détail au cours du [Chapitre III](#).

La bande associée aux élongations C=O à 1803 cm^{-1} a totalement disparu suite au traitement d'hydrogénation. De même, la bande à 1099 cm^{-1} , attribuée aux élongations C-O présente sur les DND-Ox, est considérablement moins intense. Ces éléments témoignent d'une **réduction du nombre de fonctions oxydées** à la surface des DND suite au traitement d'hydrogénation. La bande d'absorption à 1670 cm^{-1} n'est pas clairement attribuée dans la littérature : elle se situe à mi-chemin entre les nombres d'onde correspondant aux élongations C=O de fonctions carbonyles et aux déformations – OH de l'eau[113]. On peut donc potentiellement l'attribuer à des résidus de liaisons C=O suite à l'hydrogénation des DND-Ox ou encore à des groupements OH d'eau adsorbée en surface. L'apparition de la bande d'absorption à 1324 cm^{-1} peut être associée à des déformations de liaisons C-O-H d'alcools, de carboxyles ou à des élongations C-O-C d'éthers ou d'esters[113]. La présence de ces deux bandes témoigne donc de la **réduction incomplète** de la surface des DND lors de l'hydrogénation. Cette analyse du spectre IR permet de mettre en évidence une chimie de surface présentant **majoritairement des liaisons C-H** conservant une faible proportion de fonctions oxydées.

2.2. Spectroscopie Raman

Au même titre que la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman est une technique d'analyse de spectroscopie vibrationnelle non destructive[114]. Lors d'une interaction rayonnement-matière, on a une grande majorité des photons qui se retrouvent diffusés avec une énergie égale à celle du rayonnement incident : c'est ce qu'on appelle la diffusion de Rayleigh. Il y a cependant certains photons qui diffusent à une longueur d'onde différente du rayonnement incident. Ce phénomène est appelé diffusion inélastique, ou encore effet Raman, et correspond au principe sur lequel repose cette technique analytique. Cette dernière étudie la polarisabilité des liaisons chimiques. On distingue deux types de diffusion Raman :

- la diffusion Raman-Stokes : absorption du photon incident d'énergie $h\nu_0$ jusqu'à un niveau excité E_1^* , et désexcitation jusqu'à un niveau vibrationnel excité E_1

- la diffusion Raman anti-Stokes : absorption d'un photon incident d'énergie $h\nu_0$ jusqu'à un niveau excité E_1^* , et désexcitation jusqu'au niveau fondamental E_0 .

Les diffusions Raman-Stokes sont d'intensités bien plus élevées que les anti-stokes et seront celles permettant l'analyse des échantillons de nanodiamants. Les différentes interactions rayonnement-matière mentionnées ci-dessus sont retranscrites dans la **Figure II-6**.

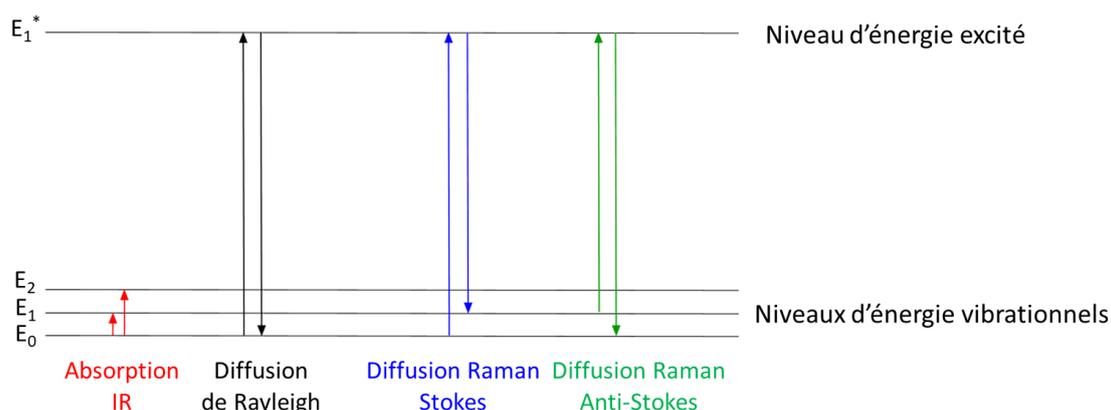


Figure II-6 : Schéma des différentes interactions rayonnement-matière d'intérêt en spectroscopie IR et Raman

Le spectromètre Raman utilisé est un modèle Xplora de chez Horiba® avec un laser à 532 nm dont la résolution spectrale est de 4 cm^{-1} . Chaque acquisition est réalisée sur une plage de nombre d'onde de 800 cm^{-1} à 2300 cm^{-1} avec 10 accumulations de 30 s chacune. La taille du spot laser est de $0.87 \mu\text{m}$ avec une puissance de 0.79 mW, soit une densité de puissance de $1,3 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. La possibilité d'endommager le matériau lors d'une analyse avec un laser ayant déjà été identifiée[115][116], la plus faible densité de puissance possible a été choisie afin de préserver au plus le matériau. Les signaux obtenus pour le diamant en spectroscopie Raman sont très sensibles à la longueur d'onde du rayonnement laser[117]. La profondeur de pénétration de la lumière visible dans des films de diamant est de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres[118]. Le signal obtenu en spectroscopie Raman résultera donc très probablement du cœur ainsi que de la surface des nanoparticules dans nos conditions expérimentales.

Ici, le rayonnement incident de 532 nm étant d'une longueur d'onde du domaine visible, la sensibilité au carbone sp^2 est augmentée d'un facteur 50 par rapport au carbone sp^3 [119][120]. Il est important de noter que la spectroscopie Raman n'est pas la technique la plus adaptée pour détecter des liaisons C-H et -OH mais sera cependant très sensible à d'autres composantes comme le carbone en état d'hybridation sp^2 [121].

Pour tous les échantillons, une goutte de $10 \mu\text{L}$ de suspension de ND est déposée sur un substrat de silicium puis est séchée à l'air ambiant. Un filtre de correction d'intensité (mode ICS pour *Intensity Correction System*) est systématiquement appliqué lors de nos mesures. Les spectres

présentés dans la suite de ce travail de thèse correspondent à des moyennes de plusieurs mesures effectuées sur un même échantillon, en différents endroits du dépôt de ND. Les spectres Raman des DND sont représentés dans la **Figure II-7** suivante :

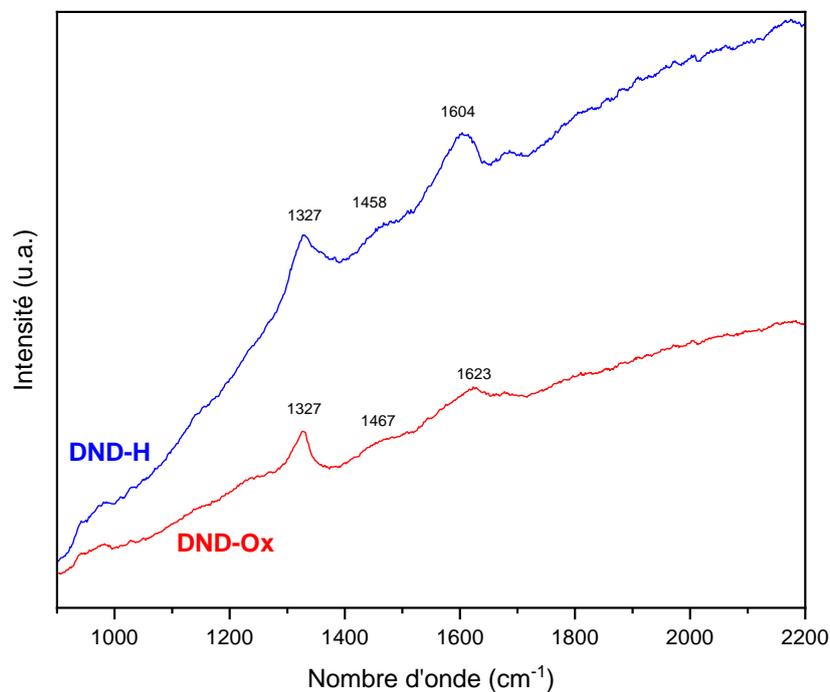


Figure II-7 : Spectres Raman bruts des DND-Ox (en rouge) et DND-H (en bleu)

L'analyse avec un laser à 532 nm engendre une forte photoluminescence qui a pour effet d'élever progressivement l'intensité du signal aux hauts nombres d'onde comme observé sur la **Figure II-7**. Par conséquent, seuls les spectres bruts seront présentés ici. En spectroscopie Raman sur le nanodiamant, on distingue trois zones d'intérêt principales :

(i) La **bande du diamant du premier ordre**, intense et fine, que l'on retrouve à une valeur à 1332 cm^{-1} pour le diamant massif non contraint [118] permet d'identifier sans équivoque la présence de carbone cristallisé dans un état d'hybridation sp^3 . La bande du diamant du second ordre est également détectable en spectroscopie Raman à 2667 cm^{-1} . Dans le cas de nanoparticules de très petites tailles, un effet de confinement de photons va induire un élargissement ainsi qu'un décalage de cette bande vers les plus bas nombre d'ondes[122].

(ii) Un massif pouvant s'étendre sur la plage $1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ composé de plusieurs signaux[123]. La bande d'intérêt principale est centrée à 1590 cm^{-1} , qualifiée de **bande G**. Le signal de la bande G correspond à des vibrations de plans de carbone qualifiés de « graphitiques »[124] ou plus généralement de carbone dans un état d'hybridation sp^2 . Une bande à 1650 cm^{-1} (différente de la bande G) est souvent observée sur les DND, attribuée à des fragments de carbone sp^2 [121]. De même,

les bandes à 1640 cm^{-1} et 1740 cm^{-1} sont attribuées à des flexions -OH[123] et des elongations C=O[123], respectivement.

(iii) La **bande D** à 1360 cm^{-1} est caractéristique des défauts et des atomes de carbone en hybridation sp^2 sans ordre à longue distance[125]. Cette bande s'avère être assez peu présente sur nos spectres (épaulement), ceci est sûrement lié au faible signal obtenu dans nos conditions opératoires.

Dans le cas des DND-Ox comme des DND-H, on observe à 1327 cm^{-1} une bande caractéristique du **carbone dans un état d'hybridation sp^3** . Une bande G à 1623 cm^{-1} pour les DND-Ox assez intense est observée attestant de la **présence de carbone sp^2** . Après hydrogénation, cette bande se décale vers les plus bas nombres d'onde à 1604 cm^{-1} , ce qui peut être attribué soit à de petites reconstructions graphitiques de surface, soit à une diminution du nombre d'atomes d'oxygène en présence[121]. La spectroscopie XPS tout comme l'infrarouge pourront donc être complémentaires aux analyses en spectroscopie Raman pour l'attribution des différentes composantes de ces spectres. On notera tout de même la présence d'un pic à 1467 cm^{-1} et 1458 cm^{-1} pour les DND-Ox et les DND-H, respectivement, qui correspond à la présence de trans-polyacétyle[126] et est à distinguer des vibrations C-C du nanodiamant[127]. Ces résultats sont en cohérence avec le modèle **cœur-coquille** des DND.

2.3. Spectroscopie de photoélectrons X

Afin de déterminer la composition chimique des éléments qui constituent les ND, on utilise la spectroscopie de photoélectrons X, notée XPS. Cette technique consiste à irradier notre matériau avec des photons d'énergie E_{RX} , qui vont par effet photoélectrique, déloger des électrons des couches de cœur des atomes en présence avec une certaine énergie cinétique E_c . Cette énergie cinétique, mesurée par le spectromètre, permettra de remonter à l'énergie de liaison E_B de l'électron en considérant le travail de sortie de l'électron du matériau W_f (de l'ordre de quelques eV), selon l'**équation II-1** :

$$E_{RX} = W_f + E_c + E_B \quad (\text{Eq II-1})$$

Dans notre cas, le spectromètre XPS est constitué d'une anode en aluminium associée à un monochromateur qui fournit un rayonnement monochromatique de photons X d'une énergie de $1486,6\text{ eV}$. Cette énergie nous permettra de sonder notre matériau sur une épaisseur estimée à $2,2\text{ nm}$ [128]. Cette technique qui permet l'identification des éléments chimiques en présence permet aussi d'avoir une information sur leur état de liaison. Enfin, cette spectroscopie permet d'avoir accès

aux bandes de valence d'un matériau en mesurant les énergies de liaison faibles (inférieures à 30 eV). La spectrométrie XPS est couramment utilisée pour l'analyse de ND afin d'élucider la composition chimique de leur surface, ainsi que leur réactivité de surface[129].

Pour tous les échantillons, 20 μL de suspension de ND sont déposés sur un substrat de silicium sur lequel une couche de ≈ 100 nm d'or a été préalablement déposée par PVD. Cette couche permettra de rendre le substrat plus conducteur et ainsi de limiter les phénomènes de charge. De plus, la présence d'or servira de référence en énergie, en se basant sur l'un des pics de photoémission de l'or ($\text{Au}4f_{7/2}$) qui est tabulé à une énergie de liaison de 84 eV. Le spectromètre utilisé est un Kratos Analytical Ultra DLD comprenant un système de compensation de charge. L'angle de collection des photoélectrons est de 90° par rapport à la surface de l'échantillon. Une correction de Shirley est appliquée avant l'analyse des spectres afin d'éliminer le fond continu inélastique. Les expériences d'XPS ont été réalisées par *Jocelyn Leroy* (LICSEN/NIMBE – CEA Saclay).

2.3.1. Spectre global d'une DND

Une énergie de passage de 160 eV est utilisée pour le spectre global, et une énergie de passage de 40 eV pour la quantification des niveaux de cœur ($\text{O}1s$, $\text{C}1s$ et $\text{N}1s$). Les spectres XPS globaux des DND-Ox et DND-H sont présentés en **Figure II-8**.

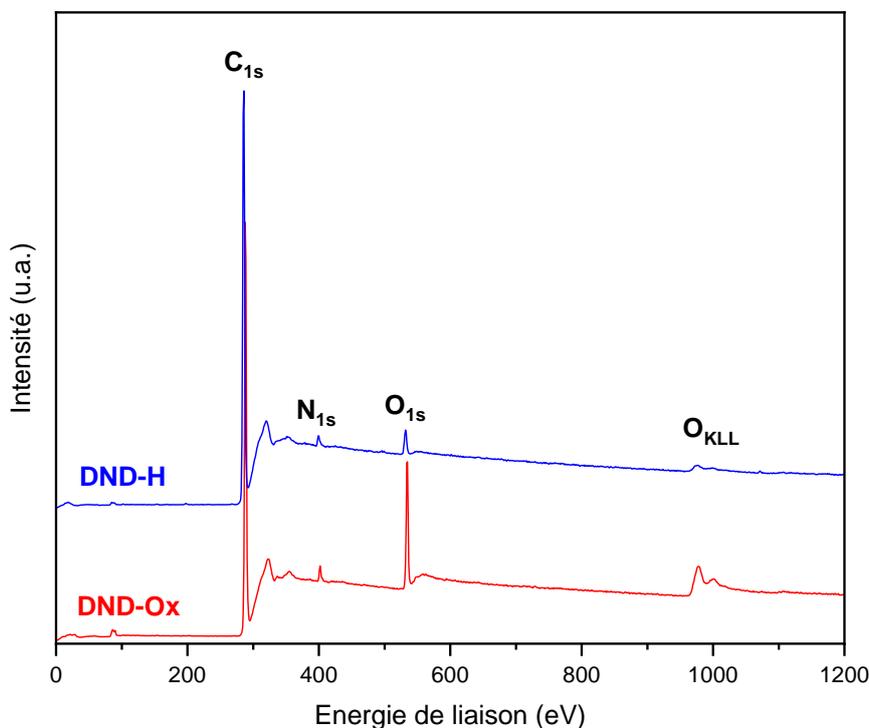


Figure II-8 – Spectres globaux des DND-Ox (en rouge) et DND-H (en bleu)

On retrouve au sein de ces spectres globaux 3 pics de photoémission associés aux 3 éléments présents majoritairement dans les DND : le carbone via la composante $\text{C}1s$ à 285 eV, l'azote via la

composante N1s à 400 eV ainsi que l'oxygène que l'on retrouve via la composante O1s à 532 eV. L'aire sous ce pic est beaucoup moins intense suite au traitement d'hydrogénation. Une quatrième structure, entre 950 et 1000 eV, notée O_{KLL}, correspond aux transitions Auger de l'oxygène. Les autres impuretés présentes dans les DND sont à des concentrations inférieures au seuil de détection de l'XPS[129] (i.e. < 0,5 % atomique).

L'intensité de ces pics étant proportionnelle au nombre d'atomes émetteurs[130], la spectroscopie de photoélectrons X nous permet une quantification des éléments chimiques qui composent le matériau. Les pourcentages atomiques des éléments détectés pour les différents échantillons sont présentés dans la **Table II-1** :

Echantillons	Carbone (% at)	Oxygène (% at)	Azote (% at)
DND-Ox	88,3	9,9	1,8
DND-H	95,8	2,7	1,5

Table II-1 – Pourcentages atomiques des éléments chimiques dans les DND après traitement d'oxydation puis traitement d'hydrogénation. L'incertitude sur les pourcentages atomiques est estimée à $\pm 2,5$ %

Le pourcentage atomique de l'oxygène est de 9,9 % et 2,7 % atomique pour les DND-Ox et DND-H, respectivement, témoignant d'une très forte **réduction de la quantité d'oxygène lors du traitement d'hydrogénation** des DND-Ox. Le pourcentage atomique du carbone est de 88,3 % et 95,8 % atomique pour les DND-Ox et DND-H, respectivement. Lors du traitement d'hydrogénation, on a donc un **nettoyage** important des nanoparticules ne laissant apparaître pratiquement plus que du carbone. On peut noter que le pourcentage atomique d'azote reste du même ordre de grandeur et témoigne de la teneur en azote des nanoparticules de détonation due à leur procédé de synthèse.

2.3.2. Déconvolution du C1s

Des déconvolutions du pic C1s des DND-Ox et DND-H ont été réalisées (**Figure II-8**) pour analyser finement les différentes liaisons établies par le carbone. Les aires pour chaque pic déconvolué sont présentées en **Table II-2**. Une énergie de passage de 10 eV est utilisée pour l'acquisition fine du C1s qui sera ensuite déconvolué. Pour les fits, des fonctions de Voigt ont été utilisées avec un rapport Lorentzienne sur Gaussienne de 30%. Pour réaliser la déconvolution du niveau de cœur C1s en XPS, on sépare les composantes de la manière suivante :

- la composante associée au C sp³, que l'on prend comme référence
- la composante associée au C sp², située à -1 eV du pic du C sp³ [53]
- la composante associée aux liaisons C-H_x (x ≥ 2) et C-C_{défauts} à 0,8-0,9 eV du pic sp³ [131]

- les composantes associées aux liaisons entre atomes de carbone et d'oxygène. Les liaisons simples C-OH et C-O-C à respectivement +1,2 eV et +1,9 eV du pic sp^3 . Les liaisons doubles C=O et COOH, respectivement à +3 eV et + 3,9 eV du pic sp^3 [132]

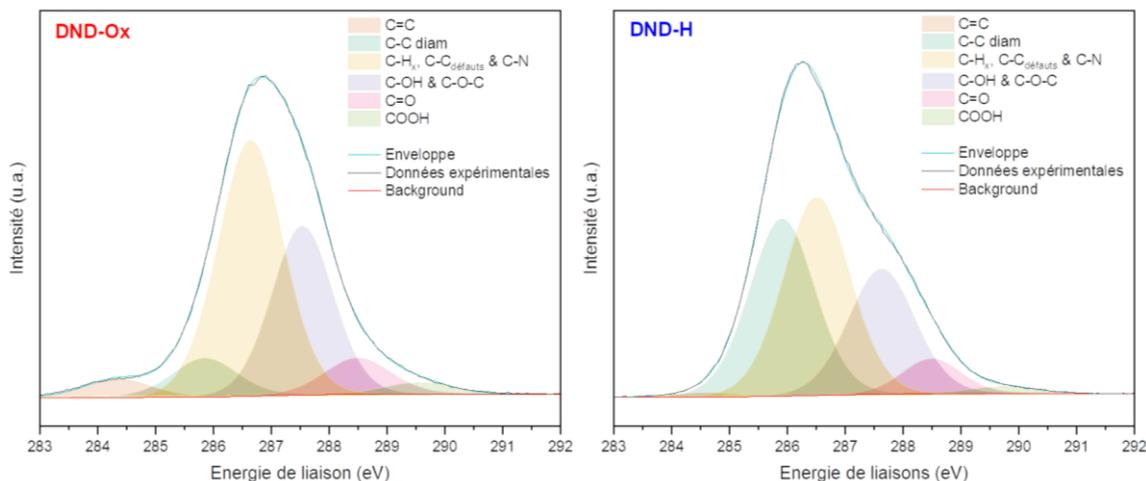


Figure II-9 - Déconvolutions du niveau de cœur C1s pour des DND-Ox (à gauche) et des DND-H (à droite).

Attributions	DND-Ox	DND-H
% C=C (C sp^2)	3,7	0,6
% C-C _{diamant} (C sp^3)	7,3	32,3
% C-H _x , C-C _{défauts} & C-N	49,1	36,8
% C-O-R (C-OH & C-O-C)	30,5	23,2
% C=O & COOH	9,4	7,1

Table II-2 – Pourcentage de l'aire du pic du carbone C1s pour les DND-Ox et DND-H. L'incertitude sur les aires des pics déconvolués est estimée à $\pm 5\%$

La position du pic C1s est à 285,9 eV pour les DND-Ox ainsi que pour les DND-H ; aucun déplacement des énergies de liaisons n'est observé entre les deux nanoparticules. Lors de la fonctionnalisation des DND-Ox en DND-H, la quantité de défauts diminue ; la guérison de ces derniers permet d'observer une plus grande proportion de carbone diamant. La somme des composantes liées aux fonctions oxydées (C-O-R, C=O, et COOH) est de 39,9 % et 30,3 % pour les DND-Ox et DND-H respectivement. Ces observations sont corroborées par les analyses en spectroscopie infrarouge présentées en partie A-2.1. où des bandes d'élongations C=O ainsi que des flexions de liaisons C-O de fonctions éther ou ester ont disparu lors du traitement d'hydrogénation. Cependant, la composante attribuée au C sp^2 [53] est de 3,7 % pour les DND-Ox contre 0,6 % pour les DND-H : ce résultat n'est pas en adéquation avec nos observations qualitatives en spectroscopie Raman. Cet exemple illustre

l'absolue nécessité de combiner les techniques analytiques qui vont chacune avoir leurs spécificités (de taille de sonde, de sensibilité, etc.) avant de conclure fermement sur les éléments chimiques en présence et leur nature. Les recuits thermiques sous H₂ sont cependant identifiés comme décapant les couches de C sp²[101] en surface comme mentionné en [partie A-1.3.](#)

2.3.3. Mesure de la bande de valence des DND en XPS

La **Figure II-10** représente les mesures de la BV en XPS :

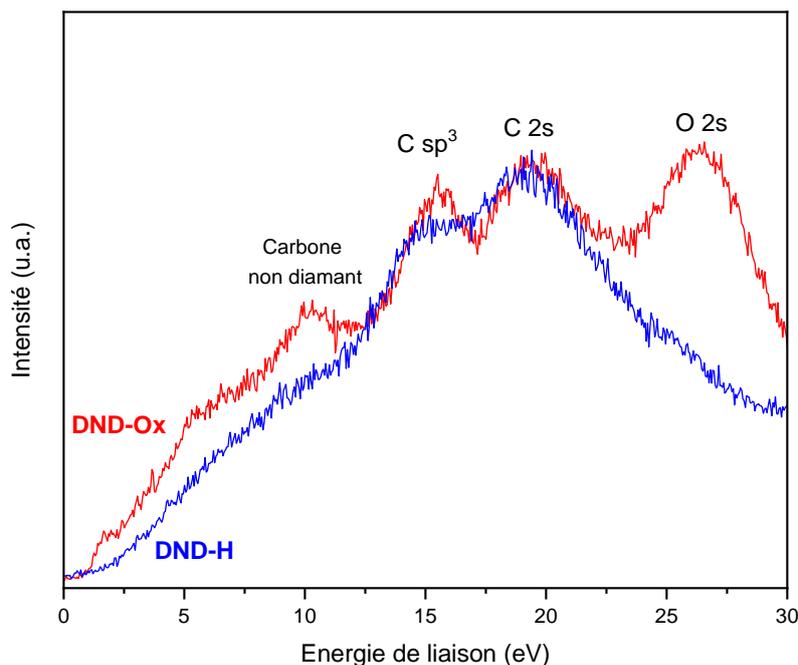


Figure II-10 – Spectres des bandes valences pour des DND-Ox (en rouge) et DND-H (en bleu)

Sur les spectres des BV des DND-Ox et des DND-H, deux bandes communes apparaissent à environ 15 eV et 18,5 eV, attribuées à du C sp³ et au C2s, respectivement. Une bande intense à 27 eV attribuée à l'O2s, ainsi qu'une contribution à 10 eV attribuée au carbone non diamant[133] sont présentes sur le spectre des DND-Ox et disparaissent suite au traitement d'hydrogénation. La disparition de la bande O2s est en accord avec nos mesures en spectroscopie infrarouge. De même, la disparition de la bande à 10 eV est en accord avec la déconvolution du C1s.

En somme, les analyses XPS montrent une propension à **diminuer la quantité d'oxygène** lors d'un **traitement d'hydrogénation à 750°C** sur DND préalablement oxydées. Elles sont parfaitement complémentaires des mesures de spectroscopie IR : les **fonctions oxydées diminuent quantitativement** au profit de la présence de carbone dans un état d'hybridation sp³.

2.4. Bilan

La **Table II-3** regroupe les résultats obtenus à l'issue de ces premières caractérisations :

Techniques de caractérisation	DND-Ox	DND-H
Infrarouge	Présence de liaisons : -OH, C=O, C-O, C-O-C Surface fortement oxydée	Présence de liaisons : -C-H, C-O Surface hydrogénée avec réduction incomplète des fonctions oxydées
	Raman	Bande diamant à 1327 cm ⁻¹ Bande G à 1623 cm ⁻¹ présence C sp ²
XPS	9,9 % at de O	2,7 % at de O
	<u>88,3 % at de C incluant :</u>	<u>95,8 % at de C incluant :</u>
	3,7 % de C sp ²	0,6 % de C sp ²
	39,9 % de C oxydée	33,0 % de C oxydée
	49,1 % de C-H _x , C-C _{défauts} & C-N	36,8 % de C-H _x , C-C _{défauts} & C-N
Aucun déplacement de la structure énergétique après hydrogénation		

Table II-3 – Bilan des caractérisations IR, Raman et XPS sur DND-Ox et DND-H

B – Morphologie et cristallinité des nanodiamants de détonation

1. DRX

La cristallographie aux rayons X, aussi appelée diffractométrie de rayons X (notée DRX), est une méthode qui permet de déterminer la structure cristallographique d'un solide cristallin. Le principe de la DRX consiste à faire diffracter les rayons X sur un échantillon solide massif ou sous la forme de poudre. La diffraction se fait suivant la loi de Bragg lorsqu'il existe une organisation des atomes dans le solide suivant des plans cristallins. Elle permet ainsi d'identifier les phases cristallographiques en présence au sein de l'échantillon à partir de la position et des intensités des pics de diffraction obtenus sur le diffractogramme.

Dans le cadre des matériaux particulaires, il est possible de remonter à la dimension spatiale des domaines cristallins analysés à partir de la largeur des pics de diffraction, via l'équation de Scherrer simplifiée[134] (**Equation II-2**) :

$$d = \frac{K \times \lambda}{FWHM \times \cos(\theta)} \quad \text{Eq(II-2)}$$

Ici, le paramètre d correspond au diamètre moyen des cristallites en Å, λ la longueur d'onde du rayonnement incident en nm, K correspond à un facteur de forme qui vaudra 0,89 dans le cas de nos nanoparticules sphériques à symétrie cubique[134], FWHM correspond à la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction à l'angle de diffraction θ . Cette équation simplifiée ne permettra qu'une approximation du diamètre des ND[135]. Dans le cadre de cette thèse, les tailles moyennes de cristallites seront systématiquement estimées à partir du pic de diffraction à 44° attribué au plan (111) du ND[136].

Pour l'analyse de nos échantillons, environ 10 mg de poudre sont plaqués sur un substrat en silicium afin d'obtenir le dépôt le plus plat possible, le tout étant couvert par une cloche transparente aux rayons X. L'appareil utilisé est un diffractomètre D2-Phaser de la marque Bruker équipé d'une anode en cuivre en raie K- α comme source monochromatique de rayons X ($\lambda = 0,154$ nm). Les échantillons sont étudiés sur une plage d'angles de 10° à 100°. Les diffractogrammes obtenus pour les DND-Ox et DND-H sont présentés en **Figure II-11** :

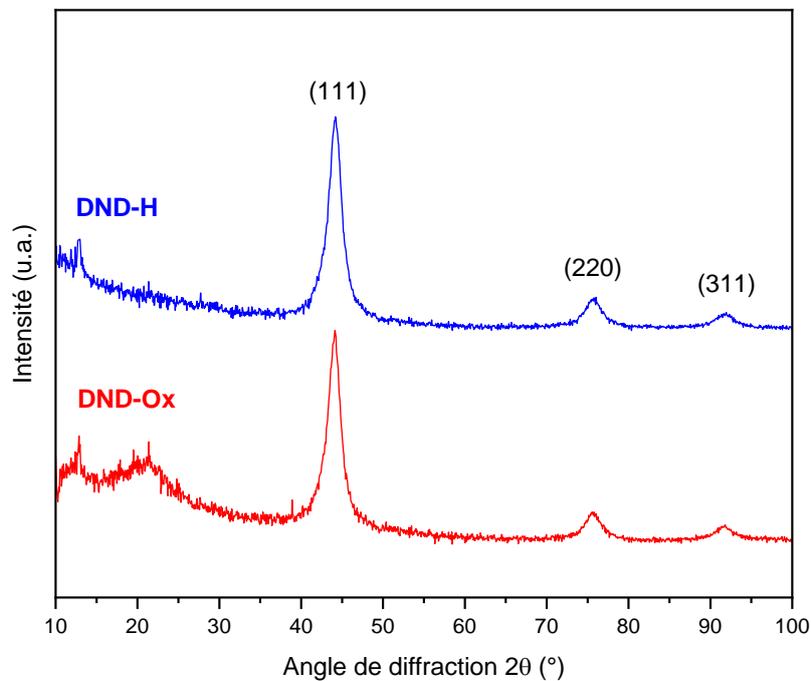


Figure II-11 – Diffractogrammes de DND-Ox (en rouge) et de DND-H (en bleu) normalisés par le pic de diffraction des plans (111) du diamant

Les diffractogrammes présentés en **Figure II-11** présentent 3 pics situés à $2\theta = 44,0^\circ$, $75,5^\circ$ et $91,5^\circ$, attribués respectivement aux plans (111), (220) et (311) de la maille diamant[136].

A partir de ces diffractogrammes, les tailles moyennes de cristallites sont estimées en **Table II-4** :

Echantillons	Largeur à mi-hauteur (en °)	Taille moyenne cristallite (en nm)
DND-Ox	1,66	5,0
DND-H	1,75	4,8

Table II-4 – Taille moyenne des cristallites déterminées par l'équation de Scherrer simplifiée pour des DND-Ox et DND-H. Tailles estimées à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction du plan (111) du diamant

Les diamètres moyens obtenus sont de **5,0 nm et 4,8 nm pour les DND-Ox et les DND-H**, respectivement. Suite au traitement thermique d'hydrogénation, on peut constater que les DND-Ox et les DND-H conservent donc un diamètre similaire. On remarque la présence d'un pic large centré sur $2\theta = 21^\circ$ dans le cas des DND-Ox, qui disparaît sur le diffractogramme des DND-H. Le pic de diffraction du plan (002) du graphite se situe sur la plage $2\theta = 20-30^\circ$ [136] ; l'angle où apparaît ce pic semble tout de même trop bas pour être attribué à du graphite. Il s'agit probablement du signal de la cloche qui couvre le substrat de silicium (qui génère une bande dans cette zone). Des travaux antérieurs au sein de l'équipe sur la graphitisation des DND ont montré que ce pic apparaît en DRX uniquement suite à des recuits à très haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$) sous vide. Le carbone sp^2 représentait alors 70 % de l'aire sous le C1s en XPS. On constate ici par nos analyses XPS, lors de la déconvolution du pic C1s, une diminution de la composante associée au carbone sp^2 qui passe de 3,7 % pour les DND-Ox à 0,6 % pour les DND-H. Ces quantités demeurent donc trop faibles pour générer un pic de diffraction lors des analyses en DRX. Cette observation est cependant à mettre en regard des résultats obtenus en spectroscopie Raman, technique très sensible au carbone sp^2 qui montre une bande G plus intense sur les DND-H que sur les DND-Ox (**Figure II-5**). Par ailleurs, le carbone sp^2 est susceptible d'éteindre la photoluminescence en spectroscopie Raman[137], ce qui est également observé en **Figure II-5**. Par conséquent, la spectroscopie Raman dans le visible reste difficilement exploitable quantitativement. Ici encore est illustrée l'importance d'effectuer une batterie d'analyses afin de pouvoir déterminer une caractérisation complète d'un matériau.

2. BET

La surface spécifique correspond à la quantité d'interface par unité de masse, généralement exprimée en m^2/g . Elle est mesurée par physisorption d'un gaz par la méthode dite BET[138] (Brunauer, Emmett & Teller). Un gaz inerte va venir se loger entre les nanoparticules ainsi que les pores et toutes microstructures ouvertes d'une phase pulvérulente. La réalisation d'un cycle d'adsorption et de désorption permettra de parvenir à un isotherme caractéristique de la surface spécifique ainsi que des porosités du matériau analysé. Le calcul de la quantité de gaz physisorbé en fonction de sa pression relative par rapport à la quantité de gaz initialement introduite nous permet de déterminer quantitativement la surface spécifique de notre matériau.

Le dispositif de mesure BET utilisé est un appareil 3Flex de chez Micromeritics®. Une masse de 150 mg de ND sont dégazés à 180°C pendant 5h30 via un dispositif VacPrep06 de chez Micromeritics. La mesure BET est réalisée sous N_2 à basse température (77 K). La droite BET permettant de remonter à la surface spécifique est obtenue à partir d'un isotherme d'adsorption (en utilisant le modèle de Rouquerol pour affiner la sélection des points) dans la gamme de pression relative comprise entre 0,05 et 0,35, correspondant à la zone d'adsorption d'une monocouche de gaz à la surface de l'échantillon testé. L'incertitude sur les mesures BET est évaluée à environ 10 %[138]. Les mesures BET effectuées par Charles Riveron (LEDNA/NIMBE – CEA Saclay) sur des DND-Ox et des DND-H sont rapportées en

Figure II-12 :

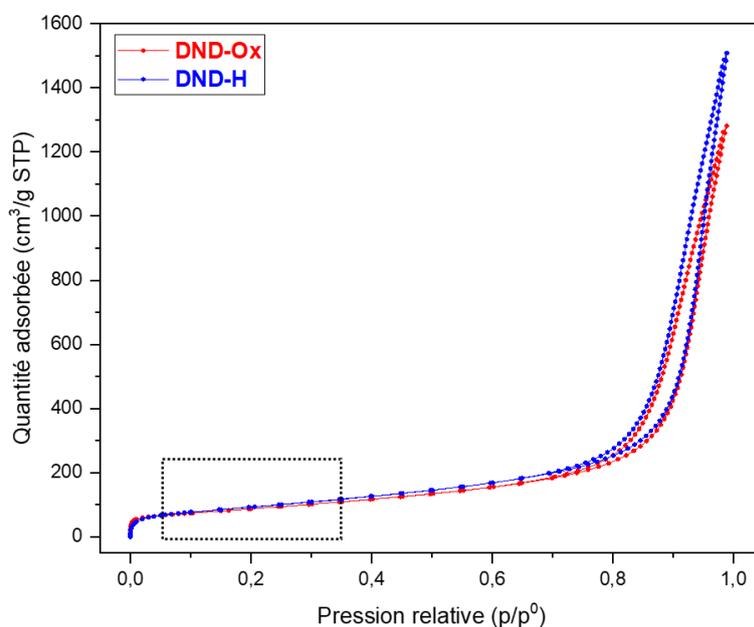


Figure II-12 – Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 pour des DND-Ox (en rouge) et des DND-H (en bleu). L'encadré correspond à la zone de basses pressions utilisée pour la modélisation BET.

Les isothermes d'adsorption pour les DND-Ox et DND-H sont classifiés de « type IV », caractéristiques de matériaux mésoporeux[139] : les pores ont des diamètres principalement compris

entre 2 et 50 nm. En effet, les nanoparticules mesurées présentent des pores pouvant aller jusqu'à un diamètre maximum de 80 Å et 40 Å pour les DND-Ox et DND-H, respectivement. A partir de l'encadré affiché sur la **Figure II-12**, des surfaces spécifiques ont pu être déterminées par modélisation BET. On mesure expérimentalement une surface spécifique de **317 m².g⁻¹** et **344 m².g⁻¹** pour les **DND-Ox** et **DND-H**, respectivement. Ces valeurs sont en accord avec les aires spécifiques déterminées expérimentalement dans la littérature[140][141] dont les valeurs sont généralement comprises entre 300 et 350 m².g⁻¹ pour des DND.

La surface spécifique, notée $S_{spé}$, correspond à la surface d'un échantillon (incluant sa porosité ouverte) exposée à une atmosphère, rapportée à la masse de ce dernier (m_{ech}). Ainsi on aura l'équation suivante :

$$S_{spé} = \frac{Aire}{m_{ech}} \quad (\text{Eq II - 3})$$

En faisant l'approximation que les nanoparticules de diamant ont une géométrie sphérique, on transforme l'**Equation II-3** :

$$S_{spé} = \frac{4 \times \pi \times r^2}{\rho_{ech} \times V_{ech}} \quad (\text{Eq II - 4})$$

$$S_{spé} = \frac{4 \times \pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2}{\rho_{ech} \times \frac{4}{3} \times \pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^3} \quad (\text{Eq II - 5})$$

$$S_{spé} = \frac{6 \times 10^3}{\rho_{ech} \times d} \quad (\text{Eq II - 6})$$

Avec :

- ρ_{ech} : la masse volumique des nanoparticules. La source commerciale PlasmaChem annonce une valeur de 3,18 g.cm⁻³ pour les DND utilisées dans le cadre de ces travaux.
- d : le diamètre des nanoparticules en m.
- $S_{spé}$: la surface spécifique exprimée en m².g⁻¹. Le facteur 10³ permet d'assurer un résultat dans les dimensions du système international.

Nous avons comparé les valeurs obtenues expérimentalement aux valeurs déterminées par des calculs selon l'**Equation II-6**, rapportés en **Table II-5**. Les valeurs de diamètre de particules utilisées sont celles déterminées par mesure en DRX (**Partie B-1.**).

Type de DND	d (en nm)	S _{spé} calculée (en m ² .g ⁻¹)	S _{spé} mesurée en BET (en m ² .g ⁻¹)
DND-Ox	5,0	317	377
DND-H	4,8	344	393

Table II-5 – Estimation de la surface spécifique des DND-Ox et DND-H, par calcul et par mesures expérimentales en adsorption de gaz (méthode BET)

On constate ici que la surface spécifique déterminée par le calcul ou bien par des mesures en adsorption de gaz sont du même ordre de grandeur. L'approximation d'une géométrie sphérique est donc cohérent en première approche pour les particules de détonation.

Dans cette thèse, les nanodiamants seront utilisés en tant que photocatalyseurs. Les performances d'un photocatalyseur sont en partie dépendantes du nombre de sites actifs présents à sa surface ; leur quantification étant très complexe, l'aire spécifique est souvent utilisée comme approximation.

3. Bilan

Les résultats obtenus à l'issue de ces caractérisations sont regroupés dans la **Table II-6** :

Techniques de caractérisation	DND-Ox	DND-H
DRX	Diamètre moyen cœur diamant estimé à 5,0 nm	Diamètre moyen cœur diamant estimé à 4,8 nm
BET	317 m ² .g ⁻¹	344 m ² .g ⁻¹

Table II-6 – Bilan des caractérisations DRX et BET sur DND-Ox et DND-H

C – Comportement colloïdal des nanodiamants de détonation

1. DLS

La diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering en anglais, notée DLS) est une méthode permettant de déterminer le diamètre hydrodynamique d'un objet en suspension dont la taille correspondra à celle d'une nanoparticule et/ou d'un agglomérat additionnée à sa couche de solvatation. Cette méthode non destructive se base sur l'étude de la diffusion d'un rayonnement laser

incident monochromatique par des particules considérées comme ayant une géométrie sphérique. La mesure de la fluctuation de l'intensité de la lumière diffusée rend compte du mouvement brownien des particules en suspension. Par la relation de Stokes-Einstein, on peut modéliser ce mouvement aléatoire des particules et remonter ainsi au diamètre hydrodynamique des objets (**Equation II-3**) :

$$D_h = \frac{k_B \times T}{3\pi \times \eta \times D_t} \quad (\text{Eq II-3})$$

Ici, D_h correspond au diamètre hydrodynamique en m, k_B est la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T la température en K, η la viscosité dynamique du solvant en Pa.s et D_t le coefficient de diffusion translationnel des nanoparticules en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

Dans notre cas, on mesure l'intensité de la lumière rétrodiffusée, à un angle de 173° pour favoriser l'observation du composé à étudier[142], comme représenté sur la **Figure II-13** :

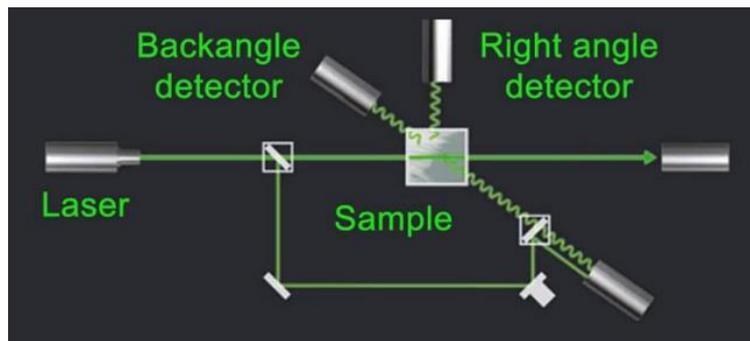


Figure II-13 – Schéma représentatif du montage optique pour les mesures DLS (extrait du site horiba.com)

Pour l'analyse de nos échantillons, nous avons utilisé un appareil de DLS Horiba Nanopartica SZ100. Pour chaque échantillon, 10 acquisitions sont réalisées à une température de 25°C , en utilisant un détecteur à 173° du rayonnement incident, sur 1,5 mL de suspension généralement à 1 mg/mL de ND dans l'eau. Les incertitudes sur les distributions sont estimées à partir de mesures d'écart-type sur les 10 acquisitions. L'indice de réfraction choisi pour les nanodiamants a été fixé à 2.42 (valeur extraite de malvern-panalytical.com). La **Figure II-14** illustre les représentations DLS des DND-Ox et DND-H :

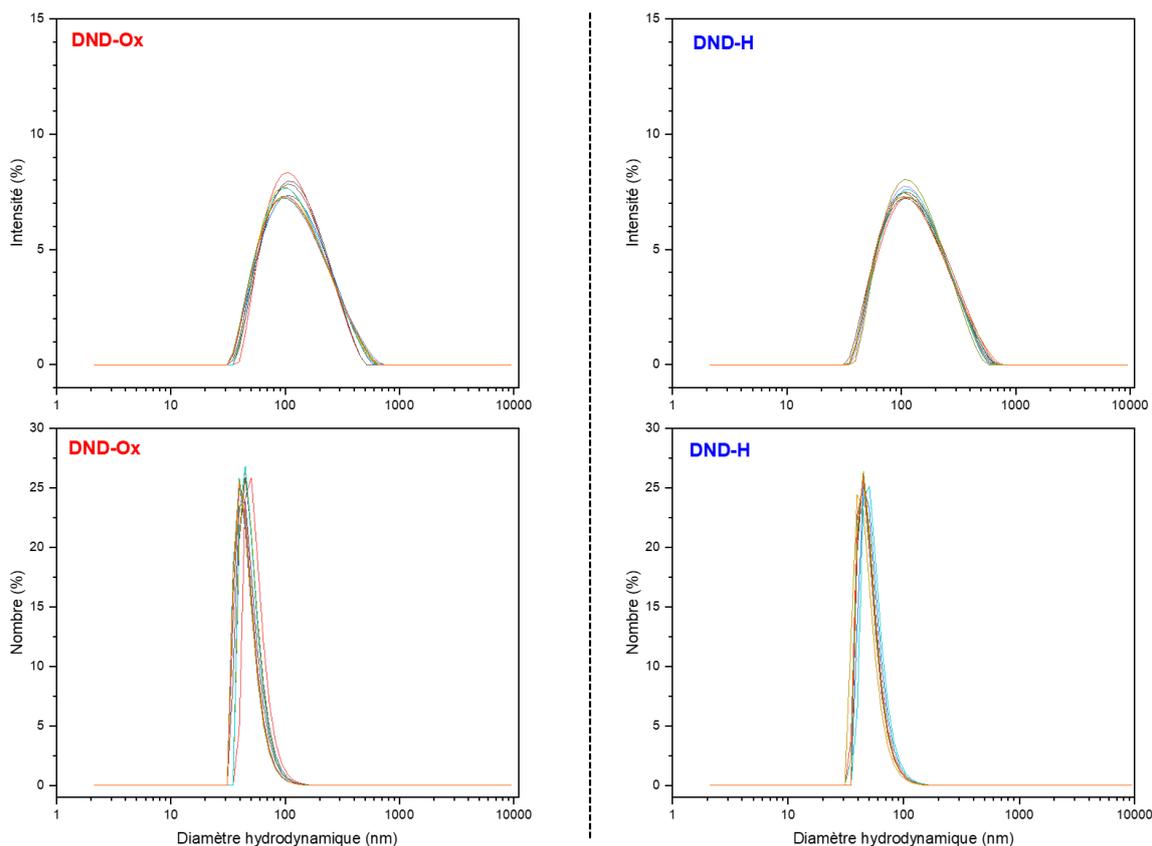


Figure II-14 – DLS en intensité et en nombre pour des DND-Ox (à gauche) et pour des DND-H (à droite) en suspension dans l'eau à une concentration de 1 mg/mL

La DLS peut nous donner accès à différents types de distribution ; dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons principalement aux distributions en intensité ainsi qu'en nombre. Le signal brut mesuré par la DLS, que l'on nomme « en intensité », nous donne une distribution de diamètres d'objets en fonction de l'intensité à laquelle ils diffusent la lumière. Dans le cas d'une diffusion inélastique de la lumière, le signal sera proportionnel au diamètre hydrodynamique de l'objet à la puissance 6. Ainsi, cette mesure va induire une surreprésentation des objets de diamètres importants. Pour une population polydisperse de particules comme c'est ici le cas avec les nanodiamants, on peut obtenir une représentation plus fidèle en appliquant un traitement mathématique au signal pour corriger cette exaltation des particules de diamètre élevé (en utilisant notamment l'indice de réfraction et l'absorption du rayonnement laser du matériau sondé). Cela permet d'accéder à une distribution en nombre de particules, qui elle sera proportionnelle au diamètre hydrodynamique.

Ainsi, les représentations en intensité montrent des distributions uniformes centrées sur 102 ± 6 nm et 108 ± 6 nm pour les DND-Ox et DND-H, respectivement. Sur ces représentations en intensité, on observe également des objets pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres. Comme expliqué précédemment, les gros objets sont favorisés par les représentations en intensité,

mais ne représentent en réalité qu'une faible fraction des objets présents en suspension. Les représentations en nombre montrent des distributions centrées sur 43 ± 4 nm et 45 ± 3 nm pour les **DND-Ox** et les **DND-H**, respectivement. Les mesures DLS indiquent un comportement similaire des DND pour une chimie de surface oxydée comme hydrogénée. Il est intéressant de noter que la taille primaire des nanoparticules donnée par le fournisseur est voisine de 5 nm, or d'après ces mesures DLS, les distributions en taille des DND sont bien plus importantes. Ces résultats sont également à mettre en regard des mesures de taille moyenne de cristallites en DRX (5,0 nm et 4,8 nm pour les DND-Ox et DND-H, respectivement), traduisant une agglomération des nanoparticules une fois en solution dans l'eau. Il est en réalité déjà connu dans la littérature que les DND ont une tendance à l'agglomération due à différentes interactions, notamment électrostatiques[143]. En effet, les différentes facettes cristallographiques qui forment les nanoparticules peuvent présenter des charges négatives ou bien positives selon la facette considérée, résultant en des interactions coulombiennes interfaciales cohérentes[143]. La présence de carbone non diamant ou encore la formation de ponts éthers sont également identifiés comme des paramètres menant à l'agglomération de DND.

En complément de la DLS, la cryo-microscopie électronique est une technique récemment employée dans la communauté nanodiamant afin d'imager la répartition réelle des particules en suspension. Cette technique difficile à mettre en place permet aussi de rendre compte de l'état d'agglomération des particules une fois en suspension[144];[145]. Il est rapporté dans la littérature que les DND en suspension tendent à former des structures fractales en 3 dimensions. Les travaux de l'équipe de *Chang et al.* ont permis de montrer les différents types d'agglomérats formés par les DND avec une chimie de surface oxydée[146] ou hydrogénée[147]. Dans le cadre de cette thèse, nous n'avons pas utilisé cette technique sur les DND, mais pour les MND (voir [Chapitre III](#)).

2. Potentiel zêta

La zétâmétrie est une technique complémentaire de la DLS qui mesure un potentiel zêta. Cette technique repose sur la mesure de la mobilité électrophorétique de particules en suspension par un effet Doppler. Le potentiel zêta, noté ζ , est mesuré en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes qui constituent notre cellule de mesure, permettant ainsi aux particules chargées de migrer vers l'électrode de signe opposé à leur état de charge. Le potentiel zêta correspond à la différence de potentiel entre la surface de la nanoparticule et la couche de diffusion de la nanoparticule étudiée, sur la base de la théorie DLVO, comme représenté sur la **Figure II-15**. Le potentiel zêta est souvent confondu, à tort, avec la charge de surface ; la plupart des surfaces sont souvent trop complexes pour en évaluer rigoureusement leur densité de charge[148].

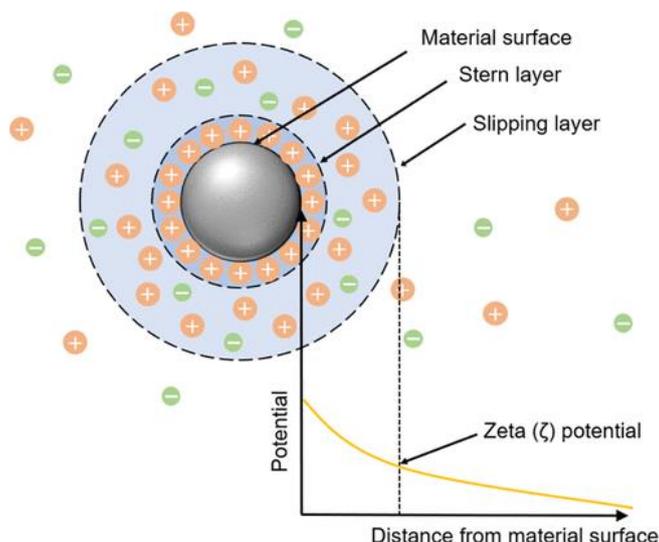


Figure II-15 – Représentation des charges à la surface d’une nanoparticule en suspension dans un solvant. Le potentiel zêta ζ correspond à la différence de potentiel entre la surface de la nanoparticule et la couche de diffusion. D’après la référence [149]

Cette technique permet d’attester de la stabilité d’un colloïde, en l’occurrence des ND dispersés dans l’eau. Il est communément admis qu’une particule en suspension est considérée comme stable lorsqu’elle a un $|\zeta| \geq 30$ mV[150], critère retenu dans la communauté ND[151]. Le potentiel zêta peut aussi renseigner indirectement sur la chimie superficielle des particules. De nombreux paramètres peuvent influencer sur la valeur du potentiel zêta comme le pH, la force ionique ou bien la concentration à laquelle sont réalisées les mesures[152]. Le comportement colloïdal est influencé par le signe du potentiel zêta ; pour des particules de même taille, des DND avec un ζ positif auront une plus grande tendance à l’agrégation que des DND avec un ζ négatif[153].

Les mesures de zétamétrie ont également été effectuées sur un appareil Horiba Nanopartica SZ100. Pour 1 mL de suspension à 1 mg/mL, 10 acquisitions sont réalisées pour évaluer le potentiel zêta ζ de la nanoparticule. Les mesures de potentiel zêta des DND-Ox et DND-H sont rapportées en

Table II-7 :

Type particules	Potentiel zêta ζ (en mV)
DND-Ox	- 45 ± 3
DND-H	+ 58 ± 3

Table II-7 – Potentiel zêta ζ des DND en fonction de leur chimie de surface

D'après la **Table II-7**, les deux chimies de surface induisent un potentiel Zeta assurant une **stabilité colloïdale des DND-Ox et des DND-H dans l'eau**. Plusieurs articles de la littérature se sont notamment intéressés à l'origine du signe du potentiel zêta mesuré. Le ζ négatif des DND-Ox s'explique par la présence de groupements carboxyliques ($pK_a \approx 4$) en surface qui se déprotonent une fois les nanoparticules en suspension dans l'eau au pH de nos suspensions, compris entre 6 et 7. Les DND-H quant à elles ont un ζ positif dont l'origine n'est pas encore claire. Selon les études, il peut être associé à un équilibre électrochimique se produisant entre la surface hydrogénée des ND et des adsorbats[154] ou bien il peut également être causé par la protonation de reconstructions graphitiques appelées FLR (Fullerene Like Reconstructions) en surface des nanodiamants[155]. La littérature décrit également une influence des facettes cristallographiques sur la stabilité colloïdale. En effet, les travaux de *Barnard et al.*[156][157] décrivent l'apparition de potentiels électrostatiques pouvant être de signes opposés selon les facettes considérées ; ces modélisations attribuent un potentiel électrostatique fortement positif aux facettes (100), mais fortement négatif aux facettes (111). Ces différents potentiels pouvant apparaître sur une même nanoparticule pourraient être à l'origine du comportement colloïdal des ND en suspension dans l'eau[158].

3. Bilan

Les résultats obtenus à l'issue de ces caractérisations sont regroupés dans la **Table II-8** :

Techniques de caractérisation	DND-Ox	DND-H
DLS	Distribution uniforme centrée sur 43 ± 4 nm	Distribution uniforme centrée sur 45 ± 3 nm
Zétâmétrie	$- 45 \pm 3$ mV	$+ 58 \pm 3$ mV

Table II-8 – Bilan des caractérisation DLS et mesures de potentiels zêta sur DND-Ox et DND-H

Conclusion

Au travers de l'exemple des nanodiamants de détonation, nous avons pu présenter dans ce second chapitre les instruments de modification de surface ainsi que les techniques analytiques qui seront employées tout au long de ces travaux de thèse.

Une caractérisation fine des DND de chimie de surface oxydée et hydrogénée a pu être établie. Les DND-Ox obtenues par recuit sous air à 500°C pendant 1 h 30 possèdent un cœur diamant mesuré par spectroscopie Raman décoré à leur surface par une multitude de groupements chimiques contenant des atomes d'oxygène comme démontré au travers des analyses en spectroscopie IR ainsi qu'en XPS. Cet oxygène est présent sous forme d'acides carboxyliques, de groupements éthers, ou encore d'hydroxyles. Les DND sont identifiées comme des nanoparticules présentant une proportion significative de C sp², conservée ici après notre traitement thermique sous air : ceci est confirmé par la présence d'une bande G en spectroscopie Raman ainsi qu'une estimation du C sp² à hauteur de 3,7 % de l'aire du C1s en XPS. Ces groupements chimiques auront une influence sur le comportement colloïdal des DND-Ox : on mesure un potentiel zêta à - 45 mV lié à la déprotonation des groupements carboxyles dans l'eau. On note en DLS la présence d'agglomérats de nanoparticules de 43 nm de diamètre alors que le diamètre primaire des DND-Ox n'est que de 5,3 nm d'après nos mesures en DRX.

Les DND-H quant à elles sont obtenues suite à un traitement à 750°C à pression atmosphérique d'hydrogène de DND-Ox. La spectroscopie Raman montre que l'on conserve un cœur diamant dont le diamètre moyen est de 4,8 nm. Cependant, la chimie de surface présente une plus faible diversité de fonctions chimiques. Les analyses en spectroscopie IR démontrent la présence principalement de liaisons C-H et de liaisons C-O, ainsi qu'une forte réduction des fonctions carbonyles et hydroxyles. Ces observations sont corroborées par les analyses XPS avec une réduction marquée de la quantité d'oxygène (de 9,9 at.% à 2,7 at.%). De plus, ces analyses XPS montrent une forte réduction de la proportion de C sp² jusqu'à seulement 0,6 % de l'aire du C1s. Ces groupements chimiques différents impliquent un comportement colloïdal différent. En présence de groupements hydrogénés en surface, un potentiel zêta positif de + 58 mV est mesuré. Les nanoparticules vont ici aussi former des agglomérats de 45 nm, similaire aux diamètres des agglomérats des DND-Ox (43 nm).

En plus de modifier les propriétés colloïdales, ces différentes chimies de surface auront également une influence considérable sur les propriétés électroniques des DND. L'impact de la chimie de surface sur les propriétés électroniques sera longuement développé lors du **Chapitre IV**. La caractérisation fine des DND-Ox et DND-H nous permettra d'appréhender au mieux l'utilisation de ces nanoparticules en tant que photocatalyseur pour la génération de carburants solaires, qui sera l'objet principal du **Chapitre IV** de ce manuscrit.

Chapitre III : Caractérisations et propriétés des nanoparticules de diamant issues de broyage

Introduction

Les nanodiamants issus de broyage, notés MND, correspondent à la seconde source de nanodiamants utilisée dans cette thèse. La synthèse des MND, présentée en [Chapitre I](#), leur confère des propriétés différentes des DND analysées au [Chapitre II](#). Les MND ont la particularité d'être **facettées** et de présenter une **excellente qualité cristalline**. Elles apparaissent généralement sous la forme d'une distribution polydisperse de nanoparticules de formes anisotropes pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres. La modification de leur chimie de surface, de leurs propriétés colloïdales, ainsi que les applications des MND sont étudiées depuis plusieurs années. On peut par exemple citer l'utilisation des MND contenant des centres NV[159] induisant une fluorescence qui sera exploitée pour des applications en biologie.

Certaines des propriétés des MND sont certes divergentes de celles des DND. Cependant, à l'instar des DND, on retrouve chez les MND la même possibilité d'homogénéiser la chimie de surface au travers de traitements thermiques. Ainsi des traitements physico-chimiques permettent d'oxyder ou d'hydrogéner la surface, pour obtenir respectivement des MND-Ox et des MND-H.

Ce troisième chapitre consacré aux MND sera divisé en 2 parties. Le premier axe développé consistera en une présentation générale des nanodiamants issus de broyage. Ainsi, nous pourrons constituer la carte d'identité des MND-Ox et des MND-H qui seront utilisées au [Chapitre IV](#) pour des applications en photocatalyse. Le second axe se focalisera sur la mise en forme de MND-H en suspension colloïdale dans l'eau. Il y sera présenté un protocole de traitement thermique d'hydrogénation de MND pour l'obtention d'une **suspension stable dans le temps de MND-H** au travers d'une étude paramétrique poussée. Après y avoir déterminé les conditions optimales de pression et de température de recuit sous H₂ de MND, cette étude nous a permis de mettre en lumière de nouveaux résultats sur le comportement colloïdal des MND dans l'eau. Par souci de clarté des propos avancés dans ce manuscrit, les MND-H présentées dans la première partie de ce chapitre résultent des conditions optimisées obtenues suite à notre étude paramétrique ([partie B](#)).

A – Caractérisation du cœur et de la surface des MND

1. Traitement thermique appliqué aux MND

Comme illustré au **Chapitre II**, la chimie de surface a un impact considérable sur les propriétés des nanodiamants. Afin de pouvoir comparer les DND aux MND, il a fallu déterminer des traitements thermiques permettant d'obtenir des MND-Ox et MND-H analogues aux DND-Ox et DND-H. Le traitement d'hydrogénation sera largement traité en **partie B-2** de ce chapitre. Ici, seuls les traitements thermiques optimisés seront présentés.

1.1. Traitement thermique pour l'obtention de MND oxydées (MND-Ox)

Les MND utilisées dans ce chapitre proviennent du fournisseur Van Moppes® (SYP(0-0.05)). Ce dernier annonce une distribution en taille allant de 1 à 50 nm et une $D_{50} = 25 \text{ nm}$ [160] pour les nanoparticules non modifiées, notées MND-AsR. Ces nanodiamants sont par conséquent de diamètre bien plus important que les DND. A l'instar des DND, un traitement thermique d'oxydation a systématiquement été appliqué à ces MND-AsR, afin de les nettoyer et d'en contrôler la chimie superficielle. Une analyse en ATG a permis de déterminer la température de recuit sous air optimale afin de ne pas induire de gravure trop importante du cœur diamant. L'analyse ATG des MND-AsR au cours d'une montée en température à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 800°C sous flux d'air est présentée en **Figure III-1** :

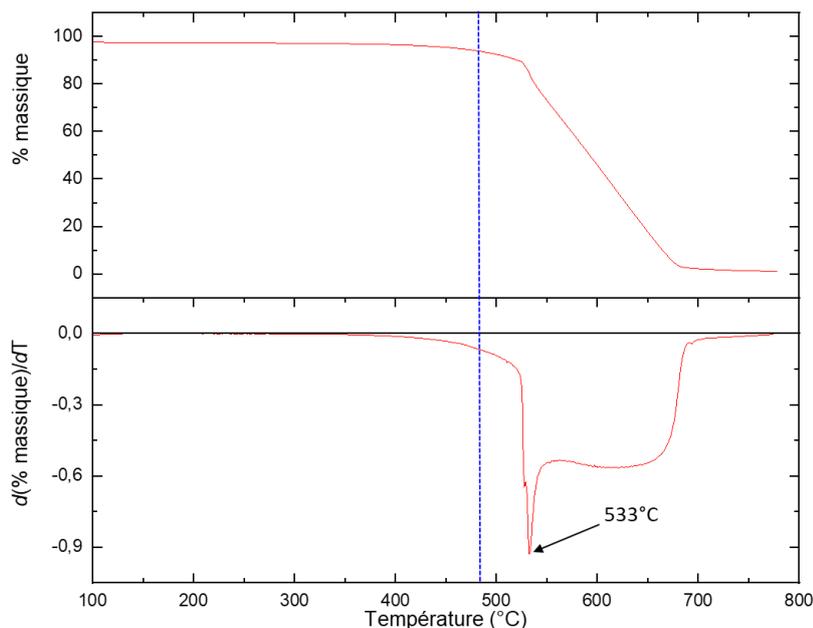


Figure III-1 – Analyse thermogravimétrique de MND-AsR. La ligne discontinue en bleu correspond à la température de 480°C

La **Figure III-1** met en évidence une vitesse de gravure maximale pour une température de $\approx 530^{\circ}\text{C}$ sur les MND-AsR utilisées au laboratoire. A partir de 450°C , on constate la désorption des groupements présents à la surface des MND-AsR. Afin de ne pas induire une gravure complète des MND-AsR, une température de 480°C a été fixée (ligne discontinue en bleu) pour induire une désorption douce des MND-AsR dans l'optique d'obtenir des MND-Ox. Une température de 480°C maintenue pendant 5h (rampe de montée à $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$) a été déterminée pour l'obtention de MND-Ox. Ces paramètres permettent de conserver en moyenne 80% de la masse de poudre introduite dans le four.

1.2. Traitement thermique pour l'obtention de MND hydrogénées (MND-H)

Les conditions optimales pour l'obtention de MND-H seront développées dans la **partie B** de ce chapitre. Le recuit s'effectue à partir de 150 mg de MND-Ox sous flux de H_2 à 50 SCCM avec un premier palier de 30 min à 200°C (rampe de montée à $20^{\circ}\text{C} / \text{min}$) pour désorber l'eau en présence, suivi d'un second palier de 5h à 750°C (rampe de montée à $30^{\circ}\text{C} / \text{min}$).

L'aspect des nanoparticules obtenues est représenté en **Figure III-2** :



Figure III-2 – Photographies des MND-Ox (à gauche) et des MND-H (à droite) obtenues à l'issue des traitements d'oxydation puis d'hydrogénation

2. Morphologie et cristallinité caractéristique des MND

2.1. MET-HR

La microscopie électronique en transmission à haute résolution est une autre technique expérimentale qui atteste du caractère cristallin des nanodiamants. Les clichés MET-HR des MND-Ox et MND-H obtenus sont présentés en **Figure III-3** :

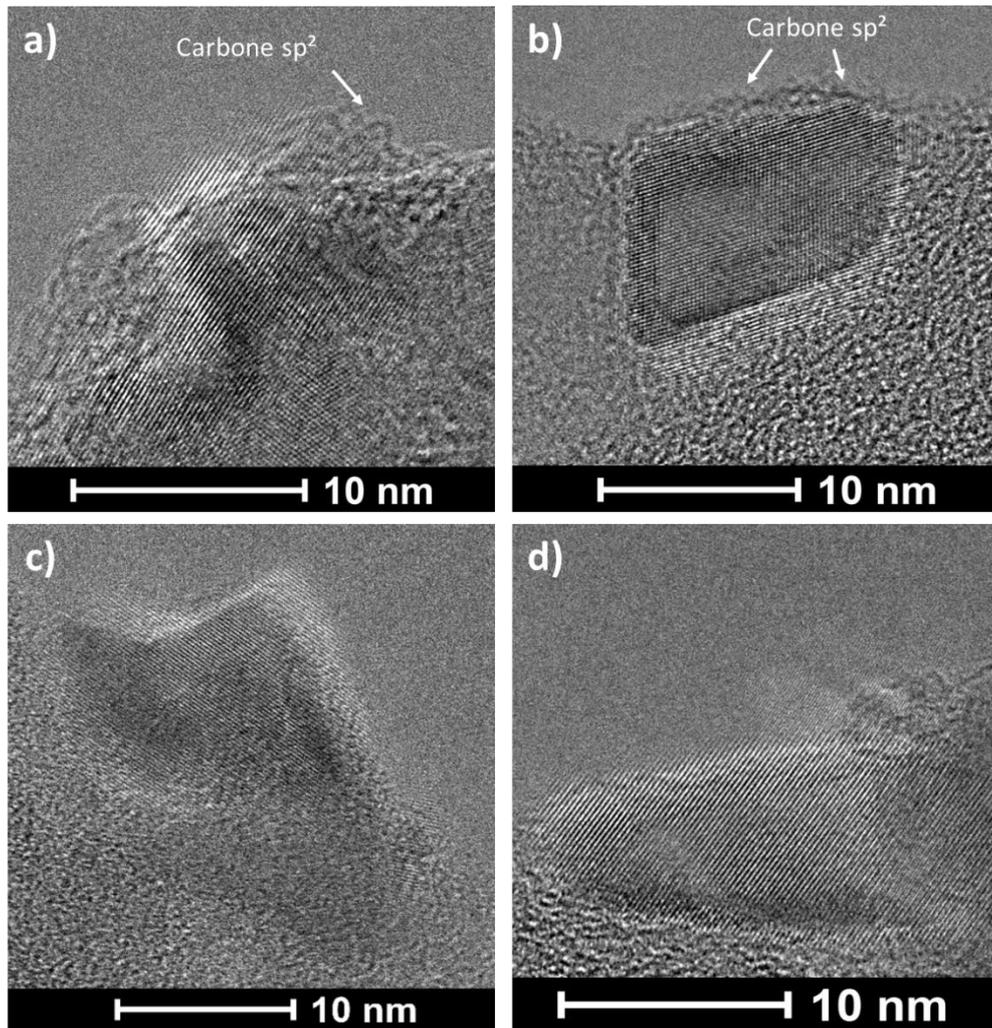


Figure III-3 – (a-b) Clichés MET-HR de MND-Ox et (c-d) MND-H

Les clichés MET-HR (**Figure III-3**) nous permettent d'identifier les plans cristallographiques en présence. Quelle que soit la chimie de surface, on distingue nettement des rangées d'atomes formant des plans jusqu'en bord des ND résultant en des nanoparticules facettées, caractéristiques des MND. On peut également noter leur polydispersité en taille. Les clichés *a*) et *b*) de la **Figure III-3** permettent de constater que les nanoparticules de type MND-Ox présentent une extrême surface qui trahit la présence de reconstructions graphitiques et de carbone non diamant. Cependant, ces reconstructions ne sont plus observées sur les MND-H sur les clichés *c*) et *d*). Ces observations sont cohérentes avec la diffraction des rayons X ([partie A-2.2.1.](#)) et l'analyse XPS ([partie A-3.4.](#)).

L'intégralité des clichés n'est pas présentée dans ce manuscrit, mais les nanoparticules de type MND-H présentent statistiquement plus de particules ayant des facettes clairement définies, illustrant la gravure d'une partie importante du carbone non diamant suite à un traitement d'hydrogénation. La

microscopie électronique à transmission étant une analyse très locale, il faut cependant coupler cette analyse à d'autres méthodes de caractérisation pour confirmer ces premières observations.

2.2. Distribution en taille

2.2.1. DRX

Les poudres de MND initiales, ainsi que les MND fonctionnalisées selon les traitements thermiques présentés en [partie A-1](#), ont été analysées en DRX. Les diffractogrammes obtenus sont présentés en **Figure III-4** :

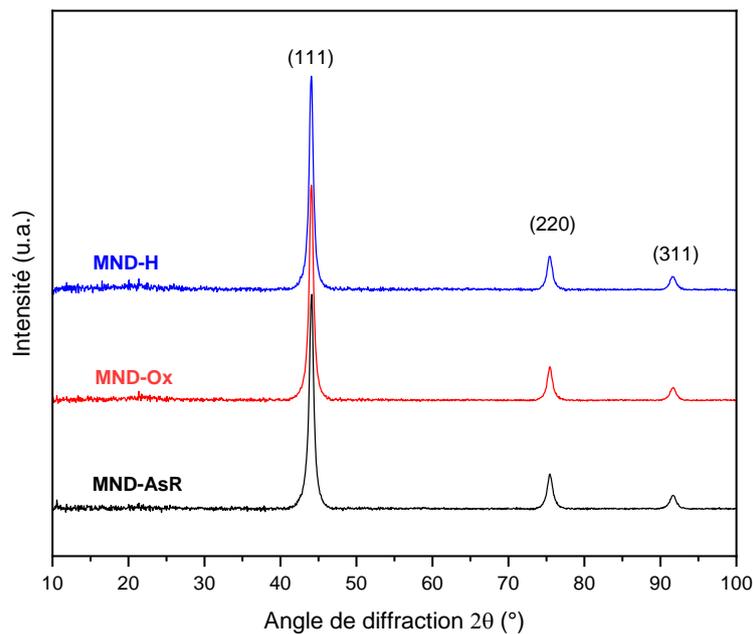


Figure III-4 – Diffractogrammes de MND-AsR (*en noir*), MND-Ox (*en rouge*) et de MND-H (*en bleu*) normalisés par le pic de diffraction des plans (111) du diamant

Les diffractogrammes présentés en **Figure III-4** présentent 3 pics de diffraction situés à $2\theta = 44,0^\circ$, $75,5^\circ$ et $91,5^\circ$, attribués respectivement aux plans (111), (220) et (311) de la maille diamant[136]. Ces 3 pics sont fréquemment observés sur des DND[136] et également rapportés dans la littérature pour des MND[161]. A partir de ces diffractogrammes sont estimées les tailles moyennes de cristallites, présentées en **Table III-1** :

Echantillons	Largeur à mi-hauteur du pic (111) (en °)	Taille moyenne cristallite (en nm)
MND-AsR	0,70	12,3
MND-Ox	0,67	12,8
MND-H	0,65	13,1

Table III-1 – Taille moyenne des cristallites déterminées par l'équation de Scherrer simplifiée pour des MND-AsR, MND-Ox et MND-H. Tailles estimées à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction du plan (111) du diamant

Les nanoparticules post-traitement thermique présentent une taille moyenne de domaine cristallin autour des 12-13 nm (diamètre déduit de la formule de Scherrer appliquée au pic de diffraction du plan (111)), très semblable aux particules brutes (MND-AsR). Il n'y a donc pas de réduction apparente de la taille des nanoparticules lors des traitements thermiques sous air ou sous hydrogène. Pour chacune des poudres analysées en DRX, on remarque l'absence de pic de diffraction pour $2\theta = 25^\circ$ identifié dans la littérature[162] comme caractéristique de la présence de carbone sp^2 cristallin. La diffraction des rayons X nous indique donc qu'il n'y a pas formation d'une couche de carbone sp^2 organisée à longue distance sur les MND.

Le pic attribué à la diffraction du plan (111) est toujours extrêmement fin, comparativement aux DND présentées en **Chapitre II**. Ceci est dû à la plus grande taille moyenne des cristallites[163] ainsi qu'à leur meilleure qualité cristalline, caractéristique des nanoparticules de type MND rapportées en **Table III-1**. En effet, on observe une largeur à mi-hauteur de $1,66^\circ$ et $0,67^\circ$ pour des DND-Ox et MND-Ox respectivement, ainsi qu'une largeur à mi-hauteur de $1,75^\circ$ et $0,65^\circ$ pour des DND-H et MND-H. Les analyses DRX confirment ici le diamètre bien plus important des MND comparé aux DND.

2.2.2. Estimation de la taille par cryo-MET

La cryo-microscopie électronique en transmission est une technique qui nous a permis d'avoir accès aux distributions en taille des nanoparticules en suspension dans l'eau. Cette technique sera explicitée plus en détails en [partie B-3.3.2.1](#) de ce chapitre. Brièvement, elle consiste à réaliser des clichés de microscopie en transmission sur des fines gouttes de suspension, maintenues sous la forme de glace durant l'analyse. Les distributions de taille obtenues en mesurant le diamètre de Feret (*i.e.* distance la plus grande entre 2 droites tangentes et parallèles à la forme des nanoparticules) pour des MND-Ox et des MND-H sont présentées en **Figure III-5** :

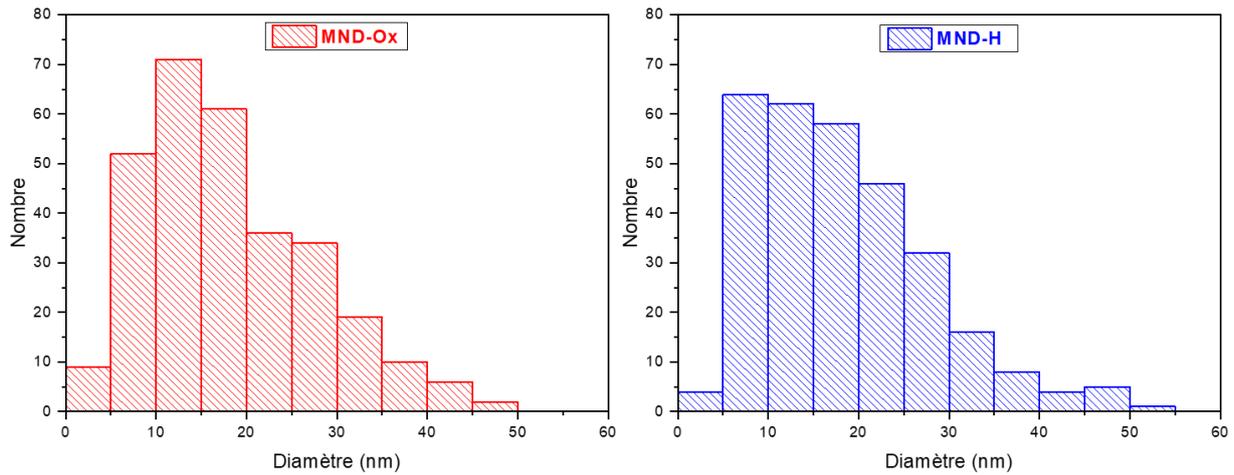


Figure III-5 – Distributions des MND-Ox (à gauche) et des MND-H (à droite) en suspension dans l'eau. Statistiques sur plus de 300 nanoparticules à partir de clichés en Cryo-MET

La distribution en taille des MND-Ox et MND-H établie à partir d'un décompte statistique de plus de 300 nanoparticules permet de rendre compte de leur réelle distribution en taille. Le fournisseur de la poudre commerciale estime une D_{50} à 21 nm pour les MND non fonctionnalisées. 50% des nanoparticules mesurées ont un diamètre inférieur à 18,2 nm et 18,4 nm pour les MND-Ox et les MND-H, respectivement. Ces valeurs sont donc légèrement inférieures aux estimations fournies pour les MND-AsR non fonctionnalisées commerciales (avant mise en suspension).

Ces estimations demeurent supérieures aux valeurs estimées par mesure en diffraction des rayons X. Il faut cependant garder en tête que ces deux techniques ne mesurent pas exactement la même chose. En effet, la taille moyenne des cristallites est déterminée à partir de l'équation de Scherrer simplifiée comme vu au [Chapitre II](#). Cette formule comprend un facteur de forme K ; afin de comparer les DND aux MND, le facteur K choisi est d'une valeur de 0,89, qui est associé à des nanoparticules sphériques à symétrie cubique. Cependant, les MND présentent une forte anisotropie (**Figure III-3**), ce qui va donc induire un biais dans l'estimation de la taille moyenne des cristallites. Dans le cas du cryo-MET, les tailles de nanoparticules mesurées correspondent à des diamètres de Feret. Ici encore, la très forte anisotropie des MND induit un biais supplémentaire. Ces deux estimations ne sont par conséquent pas parfaitement équivalentes, mais restent du même ordre de grandeur.

Il faut également noter que la cryo-microscopie ne peut pas être effectuée à des grossissements trop importants, ce qui a pour conséquence de minimiser la proportion de MND de petites tailles. Les travaux en HRTEM de *Rehor* et *Cigler*[37] ont effectivement réussi à montrer que sur des nanoparticules de type MND allant jusqu'à 50 nm, la majeure partie avait un diamètre inférieur à 10 nm.

2.3. BET

Les mesures BET effectuées sur des MND-Ox et des MND-H sont rapportées en **Figure III-6** :

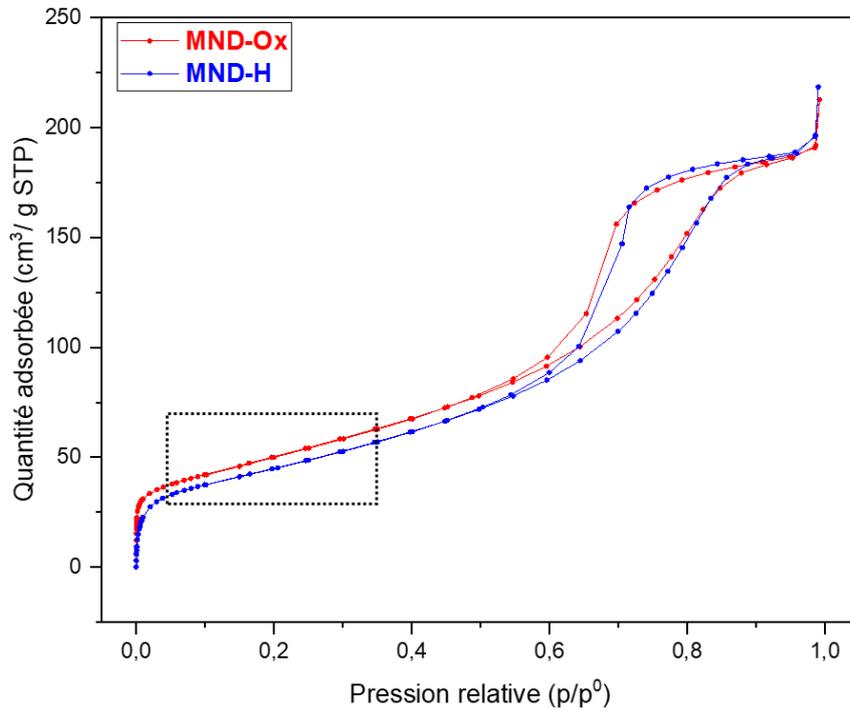


Figure III-6 – Isothermes d’adsorption-désorption de N₂ pour des MND-Ox (en rouge) et des MND-H (en bleu). L’encadré correspond à la zone de basses pressions utilisée pour la modélisation BET.

Les isothermes d’adsorption pour les MND-Ox et MND-H sont classifiés de « type IV », caractéristiques de matériaux mésoporeux[139]. Ce type d’isotherme avait déjà pu être observé pour les DND (**Chapitre II**). Les MND-Ox présentent des micropores entre 6 et 9,5 Å de diamètre ainsi que des mésopores de 30 et 150 Å de diamètre. Les MND-H présentent des micropores entre 6 et 12,5 Å de diamètre ainsi que des mésopores de 30 et 168 Å de diamètre. Ces valeurs de diamètres de pores sont sensiblement celles observées pour les DND.

Cependant, à partir de l’encadré affiché sur la **Figure III-6**, des surfaces spécifiques ont pu être déterminées par modélisation BET. On mesure expérimentalement une surface spécifique de **183 m².g⁻¹** et **165 m².g⁻¹** pour les **MND-Ox** et **MND-H**, respectivement. Ces valeurs expérimentales sont semblables à l’aire spécifique déterminée sur MND-AsR de la même source, estimée à 170 m².g⁻¹[164]. Les aires spécifiques déterminées pour les MND-Ox et MND-H sont donc bien moins élevées que pour les DND-Ox (317 m².g⁻¹) et DND-H (344 m².g⁻¹). Ainsi, les dépôts de MND présentent beaucoup moins de porosités que les dépôts de DND.

Comme dans le cas des DND, on peut utiliser l’**Equation II-6** pour estimer la surface spécifique obtenue en faisant l’approximation d’une géométrie sphérique pour les MND. Les comparaisons entre surfaces

spécifiques obtenues expérimentalement aux valeurs déterminées par des calculs sont rapportées en **Table III-2**. Les valeurs de diamètre de particules utilisées ont été déterminées par DRX.

Type de DND	d (en nm)	S _{spé} calculée (en m ² .g ⁻¹)	S _{spé} mesurée en BET (en m ² .g ⁻¹)
MND-Ox	12,8	133	183
MND-H	13,1	130	165

Table III-2 – Estimation de la surface spécifique des DND-Ox et DND-H, par calcul et par mesures expérimentales en adsorption de gaz (méthode BET)

Ici encore, les valeurs mesurées expérimentalement et calculées sont du même ordre de grandeur et cohérent avec la littérature. On pourrait donc également considérer qu'en première approche, l'approximation d'une géométrie sphérique sur les MND fait sens. Cependant, comme on a pu l'observer sur nos clichés en MET-HR (**Figure III-3**) et le mentionner en **Chapitre I**, les MND sont des nanoparticules facettées, qui présentent une forte anisotropie, ce qui n'est pas retranscrit ici dans notre approche.

2.4. Bilan

Les résultats obtenus à l'issue de ces caractérisations sont regroupés dans la **Table III-3** :

Techniques de caractérisation	MND-Ox	MND-H
	Aspect facetté	Aspect facetté
MET-HR	Plans cristallins définis Présence de C sp ² en surface	Plans cristallins définis Absence de C sp ² en surface
DRX	Diamètre moyen cœur diamant estimé à 12,8 nm Aucune trace de C sp ²	Diamètre moyen cœur diamant estimé à 13,1 nm Aucune trace de C sp ²
CRYO-MET	Diamètre de Feret = 18,2 nm	Diamètre de Feret = 18,4 nm
BET	183 m ² .g ⁻¹	165 m ² .g ⁻¹

Table III-3 – Bilan des caractérisations en MET-HR, DRX et BET

Cette première batterie d'analyses permet déjà d'illustrer d'importantes différences entre **DND et MND**. Les MND présentent une bien meilleure qualité cristalline ainsi qu'une anisotropie très prononcée. La taille moyenne de cristallites de MND se situe aux alentours des 12-13 nm tandis qu'elle est de 5 nm pour les DND. La surface spécifique des MND est bien plus faible que pour les DND. Ainsi, le rapport surface sur volume est bien plus élevé pour les DND, ce qui est susceptible de jouer sur l'efficacité des nanodiamants lors de leur utilisation en tant que photocatalyseur (**Chapitre IV**).

3. Chimie de surface et hybridation du carbone pour les nanodiamants issus de broyage

3.1. Spectroscopie Infrarouge

La chimie de surface des MND-Ox et MND-H a été déterminée par spectroscopie infrarouge. Les travaux pionniers de *Chang & Cheng* au début des années 2000 se sont intéressés à la signature des nanodiamants hydrogénés de type MND et établissent des liens entre la taille des nanoparticules et l'intensité des bandes C-H[165]-[112]-[110]. Des études très récentes tentent de corrélérer la géométrie des nanoparticules avec leurs spectres infrarouge et mettent en évidence que la quantité de C-H et de CH₂, et donc de leur intensité, dépend de leur taille et de leur forme[166]. Comme pour des DND, la majorité des attributions des bandes en infrarouge des MND sont issues d'un article de référence de *T. Petit et al.*[105]. Les spectres obtenus sont présentés en **Figure III-7** :

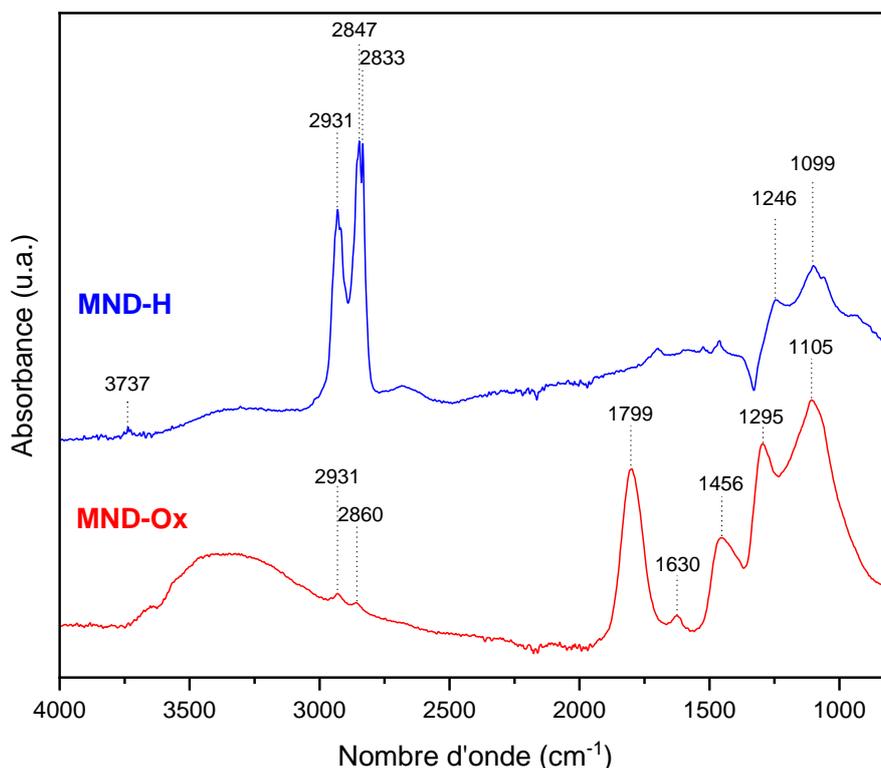


Figure III-7 – Spectres d'absorption infrarouge bruts de MND-Ox (en rouge) et de MND-H (en bleu)

(i) La courbe en rouge représente les MND ayant subi un traitement oxydant. La présence d'une bande large s'étendant de 3000 à 3500 cm^{-1} est attribuable aux élongations O-H, ceci est confirmé par la présence d'une bande de flexion de liaison O-H à 1630 cm^{-1} . Cette bande peut correspondre aux liaisons –OH de H_2O ou bien au groupement hydroxyle d'un acide carboxylique. Deux bandes à 2931 cm^{-1} et 2860 cm^{-1} sont attribuées aux élongations C-H. Comme mentionné en **Chapitre II**, la communauté nanodiamant travaillant sur des nanoparticules de type MND a tendance à attribuer ces élongations aux liaisons C-H selon les facettes cristallographiques[110]. Ainsi, la bande à 2931 cm^{-1} correspond aux facettes (100) et la bande à 2860 cm^{-1} aux facettes (110). La bande d'absorption à 1799 cm^{-1} est caractéristique des élongations C=O attribuables à des fonctions cétones, acides carboxyliques ou encore anhydrides. Une bande additionnelle observée à 1295 cm^{-1} est attribuée à des groupements d'élongations C-O d'anhydrides d'acide déjà rapportée dans la littérature[167]. La bande à 1105 cm^{-1} est associée aux élongations C-O de groupements hydroxyles liés à un carbone ou encore aux flexions asymétriques des liaisons C-O-C retrouvées dans des groupements de type éther, ester et anhydride d'acide. La bande d'absorption à 1456 cm^{-1} est aussi associée aux liaisons C-O[113].

Cette analyse du spectre infrarouge met en évidence une chimie de surface qui présente majoritairement des groupements de surface **oxydés**, avec la présence la plus probable d'**anhydrides d'acide**, d'**acides carboxyliques**, de **groupements –OH**, et de **liaisons C-O et C-O-C**. On notera qu'avant même le traitement d'hydrogénation, il y a déjà **présence de liaisons C-H** à la surface des MND-Ox.

(ii) La courbe en bleu représente le spectre IR de MND préalablement oxydées qui ont subi un traitement d'hydrogénation. On constate la disparition de 2 bandes présentes sur le spectre des MND-Ox : la bande large à 3000-3500 cm^{-1} et la bande à 1630 cm^{-1} toutes deux attribuées à différents modes de vibrations de liaisons –OH. On observe le massif caractéristique des nanoparticules de type MND-H avec la présence de 3 pics à 2931, 2847 et 2833 cm^{-1} attribués aux élongations C-H selon les facettes (100), (110), et (111), respectivement. Ces bandes sont bien plus intenses après le traitement d'hydrogénation, ce qui va dans le sens d'une augmentation de la quantité de liaisons C-H sur les MND-H par rapport aux MND-Ox. Les 2 bandes à 1246 et 1099 cm^{-1} correspondent à des élongations C-O que l'on retrouve déjà dans l'analyse des MND-Ox, pouvant correspondre à des groupements chimiques de type époxy, éther, ou encore ester. Ces bandes sont cependant beaucoup moins intenses que dans le cas des MND-Ox, rendant compte de la diminution de la quantité d'oxygène présente en surface des nanoparticules MND-H.

Une bande de faible intensité autour de 3735 cm^{-1} apparaît sur le spectre dans le cas des MND-H. Dans la littérature sur les DND-H, il a été montré qu'une bande de stretching OH à 3690 cm^{-1} apparaissait sur les spectres en infrarouge de DND hydrogénées et exposées à l'humidité ambiante. Cette bande a été attribuée à des molécules d'eau en très faible interaction avec la surface du DND-H[168], du fait de la nature hydrophobe du diamant hydrogéné[169]. Cette vibration apparaîtrait à des nombres d'onde d'autant plus élevés que la liaison hydrogène avec l'interface est faible[170]. On peut donc émettre ici l'hypothèse que cette bande à 3735 cm^{-1} sur les MND-H correspond à celle observée à 3690 cm^{-1} sur DND-H, le décalage pouvant être lié à la nature encore plus hydrophobe des surfaces hydrogénées du fait de leur meilleure qualité cristalline[171]. On pourrait imaginer qu'une partie des liaisons -OH observées à $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ sur les MND-Ox est désormais décalée vers les plus hauts nombres d'onde. Cette attribution reste cependant sujette à discussion et nécessiterait des investigations complémentaires.

3.2. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des MND-Ox et des MND-H sont représentés en **Figure III-8** :

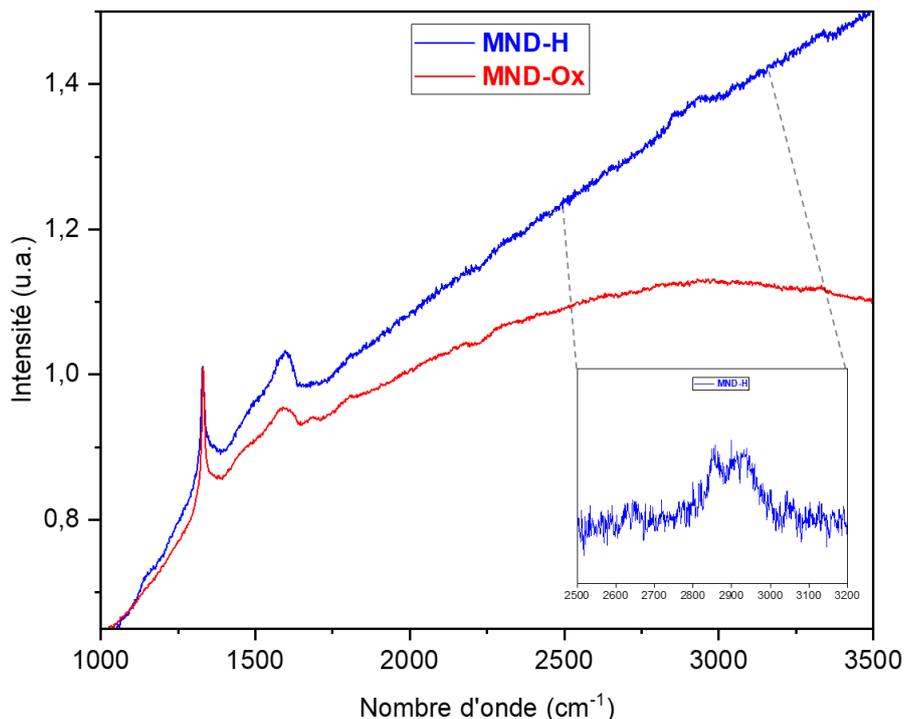


Figure III-8 – Spectres Raman normalisés (par la bande du diamant du premier ordre à 1332 cm^{-1}) des MND-Ox (en rouge) et des MND-H (en bleu) avec $\lambda_{\text{Raman}} = 532\text{ nm}$. En insertion : Agrandissement de la zone sur $2600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ pour les MND-H après soustraction ligne de base (linéaire)

La **Figure III-8** montre les spectres Raman des MND-Ox et MND-H obtenus à 532 nm , normalisés par l'intensité de la bande du diamant du premier ordre. A l'instar des DND, les MND présentent une forte luminescence résultant en une augmentation de l'intensité de la ligne de base vers les hauts nombres d'onde. Avant d'étudier plus précisément la zone $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, il est important de souligner que sur ce spectre large champ on peut voir une bande large à 2900 cm^{-1} qui apparaît suite à notre recuit d'hydrogénation, avec deux maxima à 2857 et 2938 cm^{-1} . Cette bande, également observée dans la littérature sur des MND-H[172], apparaît aussi en infrarouge et est attribuée à la présence de C-H en surface. Comme la spectroscopie infrarouge, nos analyses Raman dans le visible confirment l'**apparition de liaisons C-H** sur les MND après traitement d'hydrogénation.

On rappelle ici que la longueur d'onde du laser utilisé pour le Raman a un impact important sur la luminescence lorsqu'on analyse des matériaux carbonés comme le diamant[117]·[120]·[121]·[173]·[174], et qu'en diminuant cette longueur d'onde d'excitation il est possible de l'atténuer. L'utilisation de plusieurs longueurs d'onde peut nous apporter des informations complémentaires. Ainsi, dans le cadre d'une collaboration avec *Michel Mermoux* de l'INP de Grenoble (Université Grenoble Alpes), nous avons pu réaliser des analyses en spectroscopie Raman utilisant un laser dans l'UV. Le Raman dans l'UV à 325 nm a été réalisé sur un appareil Renishaw InVia équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'air et de réseaux spécifiques de 1200 et 2400 traits / mm. Le rayonnement laser étant susceptible d'endommager le matériau, une faible puissance laser d'environ $50\text{ }\mu\text{W}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ a été utilisée. Les spectres Raman à 532 nm et 325 nm des MND-Ox et des MND-H sur la zone $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ sont représentés en **Figure III-9** :

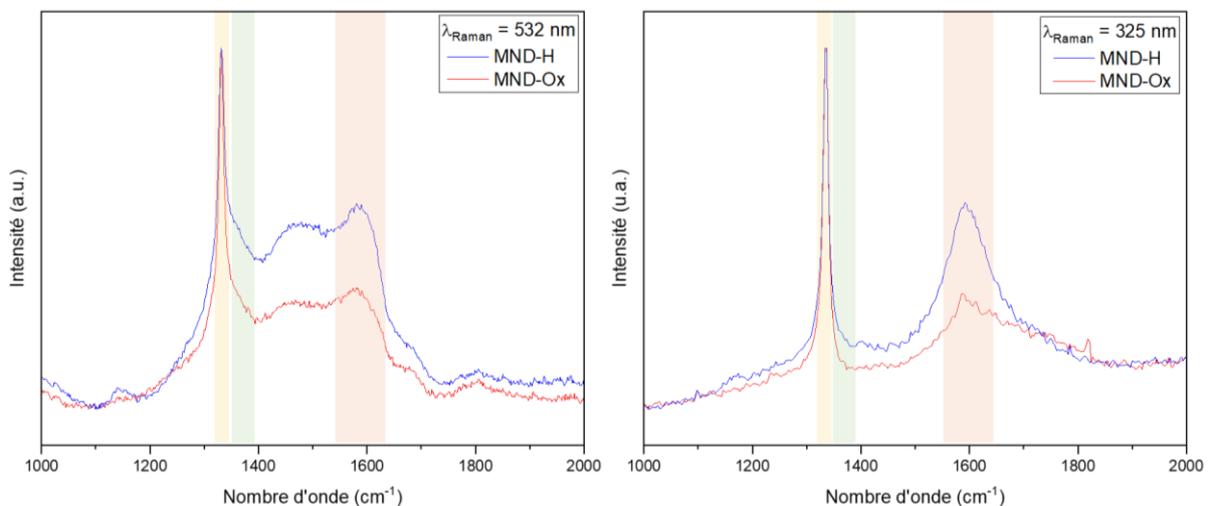


Figure III-9 – Spectres Raman de MND-Ox (*en rouge*) et de MND-H (*en bleu*) avec un laser à 532 nm (*à gauche*) et à 325 nm (*à droite*). Pour les deux spectres, une normalisation par la bande du diamant du 1^{er} ordre est réalisée. Les rectangles jaune, vert et orange positionnent la bande du diamant du premier ordre, la bande D et la bande G, respectivement

Pour le spectre Raman à 532 nm présenté en **Figure III-9** (*à gauche*), une soustraction linéaire de la ligne de base a été effectuée suivi d'une normalisation par la bande à 1332 cm^{-1} pour étudier la variation de l'intensité de la bande G par rapport au pic diamant du premier ordre. Pour le spectre Raman à 325 nm présenté en **Figure III-9** (*à droite*), seule une normalisation par la bande diamant du premier ordre a été effectuée.

Quelle que soit la longueur d'onde utilisée, on constate l'apparition d'un pic intense et fin centré autour de 1332 cm^{-1} (identifiée par un rectangle jaune) caractéristique de diamant présentant une **excellente qualité cristalline**[175]. Cette bande est classiquement observée sur le diamant massif et montre que le réseau cristallin est relaxé. La bande G centrée autour de 1580 cm^{-1} (identifiée par un rectangle orange), est également présente aux deux longueurs d'onde d'excitation. On rappelle qu'elle est caractéristique de la présence de **carbone sp^2 organisé à longue distance**. Cette dernière est à proximité de bandes allant de 1650 à 1800 cm^{-1} , associées à la présence de fonctions carbonyles et acides carboxyliques[121];[176]. Pour le spectre Raman dans l'UV, on constate suite au recuit d'hydrogénation une diminution des contributions supérieures à 1650 cm^{-1} (*i.e.* perte de la dissymétrie de la bande large entre 1500 et 1800 cm^{-1}) qui atteste de la **perte des fonctions oxydées sur les MND-H**. La bande D (centrée à 1360 cm^{-1} , identifiée par un rectangle vert) attribuée à du carbone désordonné dans un état d'hybridation sp^2 [125] n'apparaît plus sur le spectre réalisé dans l'UV. Ce phénomène a déjà été rapporté dans la littérature[177], et illustre le fait que la longueur d'onde utilisée exalte différentes composantes observées sur les ND.

La réduction des fonctions oxydées suite au traitement d'hydrogénation est donc en accord avec nos observations en spectroscopie IR. Cependant, l'augmentation de la bande G observée sur les spectres des MND-H avec les deux longueurs d'ondes de laser employées n'est pas cohérente avec nos observations en DRX ainsi qu'en MET-HR.

3.4. Spectroscopie de photoélectrons X

3.4.1. Spectre global d'une MND

Les spectres globaux XPS des MND-Ox et MND-H sont présentés sur la **Figure III-10** :

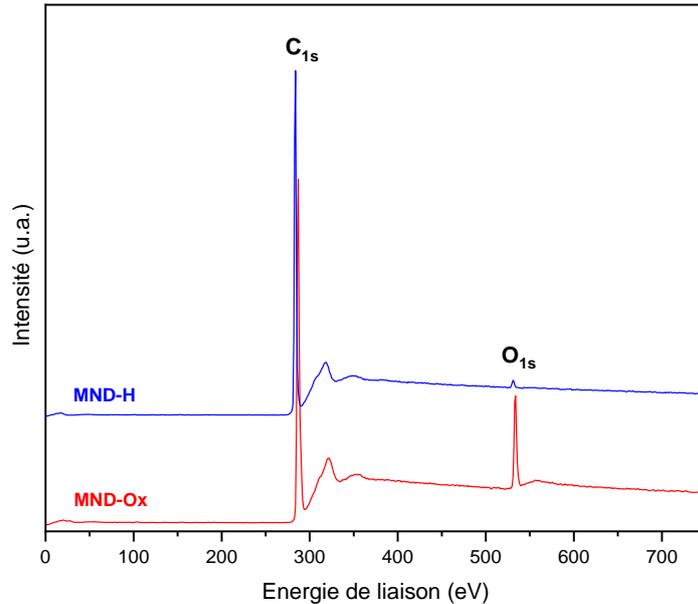


Figure III-10 – Spectres globaux des MND-Ox (en rouge) et MND-H (en bleu)

Ces deux spectres globaux des MND présentent 2 pics caractéristiques. Un premier pic est associé au niveau de cœur du C1s vers 285 eV, un deuxième est lié au niveau de cœur du O1s vers 530 eV. On peut déjà noter l'absence du niveau de cœur de l'azote (N1s) à 400 eV, visible sur des DND comme vu au Chapitre II, signifiant que la concentration atomique en azote se trouve sous les 0,5 % atomique[129] (limite de détection de l'XPS pour cet élément). On note une nette diminution de l'aire sous le pic O1s quand on passe des MND-Ox aux MND-H qui va dans le sens d'une réduction importante des fonctions oxydées de surface. Les pourcentages atomiques des éléments chimiques détectés pour les différents échantillons sont présentés dans la Table III-4 :

Echantillons	Carbone (% at)	Oxygène (% at)	Azote (% at)
MND-AsR	90,9	9,1	< 0,5
MND-Ox	90,6	9,4	< 0,5
MND-H	99	1	< 0,5

Table III-4 – Pourcentages atomiques des différents éléments chimiques dans les MND après traitement d'oxydation puis traitement d'hydrogénation comparés aux MND commerciales. L'incertitude sur les pourcentages atomiques est estimée à $\pm 2,5\%$

Le pourcentage atomique d'oxygène est conservé (9,1 % at et 9,4 % at pour les MND-AsR et MND-Ox, respectivement) suite au recuit sous air permettant l'obtention de MND-Ox. Le recuit sous air étant identifié comme favorisant la formation de certains groupements oxydés, ces analyses sont en accord avec nos observations en spectroscopie IR. Le pourcentage atomique d'oxygène chute à 1 %

at et celui de carbone passe à 99 % at après recuit sous hydrogénation. Le traitement d'hydrogénation a donc permis un **nettoyage** important des nanoparticules ne laissant apparaître principalement que du carbone pour les MND-H, de manière analogue à ce qui est observé sur les DND ([Chapitre II](#)). Ces mesures sont donc parfaitement concordantes avec nos mesures expérimentales en infrarouge et en Raman. Cependant, ici les nanoparticules présentent un pourcentage atomique d'azote inférieur à la limite de détection de l'XPS pour cet élément, ce qui constitue ici encore une différence majeure avec les DND ($\approx 1,5$ % at d'azote pour les DND).

3.4.2. Déconvolution du C1s

Des déconvolutions des pics C1s des MND-Ox et MND-H ont été réalisées ([Figure III-11](#)) pour analyser finement les différentes liaisons établies par le carbone et les aires pour chaque pic déconvolué sont présentées en [Table III-5](#). Une énergie de passage de 10 eV est utilisée pour l'acquisition fine des spectres du C1s déconvolués. Pour les fits, des fonctions de Voigt ont été utilisées avec un rapport Lorentzienne sur Gaussienne de 30%.

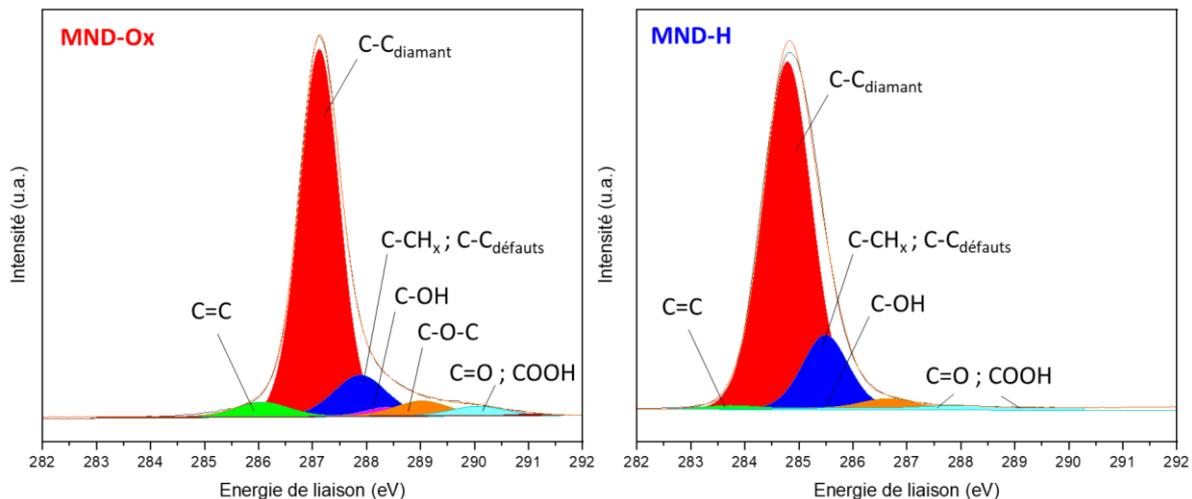


Figure III-11 - Déconvolutions du niveau de cœur C1s pour des MND-Ox (à gauche) et des MND-H (à droite).

Attributions	MND-AsR	MND-Ox	MND-H
% C=C (C sp ²)	8,5	4	1
% C-C _{diamant} (C sp ³)	60	76	80
% C-H _x , C-C _{défauts} & C-N	21	11	16
% C-OH	4	2	0,5
% C-O-C	4	4	2
% C=O & COOH	2,5	3,5	0,5

Table III-5 – Pourcentage de l’aire du pic du carbone C1s pour les MND-Ox et MND-H, comparées aux nanoparticules commerciales (MND-AsR). L’incertitude sur les aires des pics déconvolués est estimée à ± 5%

La position du pic C1s est **284,8 eV** et à **287,1 eV** pour les MND-Ox et les MND-H respectivement d’après la **Figure III-11**. Cette analyse plus fine du signal C1s met en évidence un **déplacement vers les plus basses énergies de liaison de -2,3 eV** de l’ensemble du spectre après hydrogénation des MND.

La somme des composantes reliées aux liaisons oxydées (C-O-H, C-O-C, C=O, et COOH) représente 10,5 %, 9,5% et 3 % de l’aire du C1s pour les MND-AsR, les MND-Ox et les MND-H, respectivement. Suite à l’hydrogénation des MND, on a donc une **réduction importante de la quantité de fonctions oxydées** en surface, qui est corroborée par nos analyses en spectroscopie IR et Raman. La disparition des groupements possédant des liaisons –OH et d’acides carboxyliques est ici quantifiée suite à l’hydrogénation des MND-Ox : on passe de 2 % et 2,5 % de l’aire du C1s associée aux C-OH et C=O/COOH pour les MND-Ox à 0,5 % et 0,5 % de l’aire du C1s associées aux C-OH et C=O/COOH pour les MND-H. De même, la perte de dissymétrie aux hauts nombres d’ondes en spectroscopie Raman suite au traitement d’hydrogénation est cohérente avec les résultats présentés en **Table III-5**.

La composante associée au C sp² chute progressivement après traitement sous air, passant de 8,5 % à 4 % pour les MND-AsR et MND-Ox, respectivement. Cette observation est cohérente avec la littérature : le recuit sous air est une méthode fréquemment utilisée pour s’affranchir des couches de carbone sp² en surface[98]. La composante associée au C sp² chute à 1 % suite lors de l’hydrogénation. D’après ces mesures en XPS, les **MND-H** sont donc pratiquement **dépourvues de carbone non diamant**, comme cela a été observée en MET-HR. Il faut cependant mettre ces résultats en regard de l’augmentation de la bande G présente en spectroscopie Raman suite au passage des MND-Ox aux MND-H. Cette différence reste aujourd’hui difficile à expliquer. La quantification en spectroscopie Raman est complexe et ce pour plusieurs raisons. On peut par exemple citer :

(i) La réponse du carbone qui dépend de la longueur d'onde d'excitation selon son état d'hybridation

(ii) Le traitement du signal qui dépend de l'expérimentateur. Selon la méthode choisie, la soustraction de la ligne de base peut perturber les calculs de rapport d'intensité des [bande diamant]/[bande G]. De plus on rappelle que dans le cas des nanodiamants, il est fréquent d'observer une forte luminescence dans le visible, ou bien une photocorrosion dans l'UV

(iii) les mesures Raman sont réalisées à l'air libre qui contient de l'humidité, contrairement aux mesures XPS réalisées sous ultravide. Notre équipe a déjà pu constater expérimentalement l'apparition de contamination carbonée (i.e. une modification de la forme du signal du C1s en spectroscopie XPS traduisant le dépôt de molécules carbonées présentes dans l'atmosphère sur notre surface) à la surface des ND suite à une exposition à l'air.

Ainsi, au regard des autres techniques utilisées, les résultats différents obtenus par spectroscopie Raman restent à prendre avec du recul. Nous attribuons cette différence à une proportion probablement assez faible de carbone non diamant en surface. Ceci met en lumière la nécessité de combiner plusieurs méthodes de caractérisation pour avoir une connaissance plus fine de notre matériau.

3.4.3. Mesure de la bande de valence des MND en XPS

La **Figure III-12** représente les mesures de la BV en XPS :

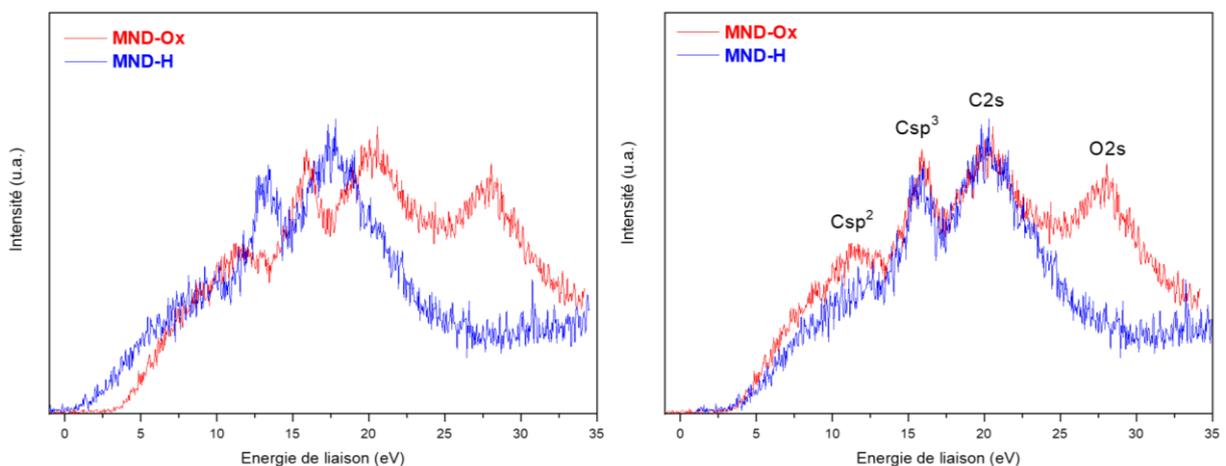


Figure III-12 – Spectre des bandes de valence pour des MND-Ox (*en rouge*) et MND-H (*en bleu*). A droite, le spectre des MND-H a été artificiellement décalé de 2,3 eV pour faciliter la comparaison des contributions

Les mesures aux faibles énergies de liaison par XPS nous ont permis de confirmer un **décalage de -2,3 eV de la bande de valence des MND-H par rapport à celle des MND-Ox**. Ce décalage va de pair avec le décalage observé entre les composantes C-C sp³ des C1s des deux chimies de surfaces. Ce

phénomène met en lumière une **modification de la structure de bande des MND selon leur chimie de surface**. Ce décalage a par ailleurs déjà été observé sur du diamant massif hydrogéné[178]. On note également que ce décalage n'est pas observé sur les DND. Lorsque l'on recale les deux spectres (+ 2,3 eV sur le MND-H), on peut voir pour les deux chimies de surface, des bandes à 15 eV et à 20 eV, attribuées à une signature diamant et au signal C2s du carbone, respectivement[179]. La bande située à 11 eV, attribuée aux états d'hybridation sp^2 de carbone[180], décroît en intensité après hydrogénation, ce qui est en accord avec nos déconvolutions des niveaux de cœur C1s. Le pic à 28 eV correspondant au pic de photoémission O2s est intense pour les MND-Ox, et est considérablement réduit lors du recuit d'hydrogénation, ce qui corrobore les résultats obtenus sur les niveaux de cœur mais aussi par d'autres analyses de chimie de surface.

3.4. Bilan

La **Table III-6** regroupe les résultats obtenus à l'issue de ces premières caractérisations :

Techniques de caractérisation	MND-Ox	MND-H
Infrarouge	Présence de liaisons : –OH, C=O, C-O, C-O-C	Présence de liaisons : –C-H, C-O
	Surface fortement oxydée Liaisons C-H de faible intensité	Surface hydrogénée avec réduction incomplète des fonctions oxydées
Raman	Bande fine et intense à 1332 cm ⁻¹ caractéristique d'un diamant d'excellente qualité cristalline	Bande fine et intense à 1332 cm ⁻¹ caractéristique d'un diamant d'excellente qualité cristalline
	Bande G à 1580 cm ⁻¹ traduit présence C sp ² organisé à longue distance	Bande G à 1580 cm ⁻¹ traduit présence C sp ² organisés à longue distance Bande large à 2900 cm ⁻¹ attribuée aux liaisons C-H
Spécificité pour λ = 325 nm	Diminution photoluminescence	
	Perte de la dissymétrie de la bande large entre 1500-1800 cm ⁻¹ attribuée à une perte des fonctions oxydées suite au traitement d'hydrogénation Disparition de la bande D à 1360 cm ⁻¹	
XPS	9,4 % at de O	1 % at de O
	<u>90,6 % at de C incluant :</u>	<u>99,0 % at de C incluant :</u>
	4 % de C sp ²	1 % de C sp ²
	9,5 % de C oxydé	3 % de C oxydé
	11 % de C-H _x , C-C _{défauts} & C-N	16 % de C-H _x , C-C _{défauts} & C-N
Déplacement de – 2,3 eV de la structure énergétique après hydrogénation		

Table III-6 – Bilan des caractérisations IR, Raman et XPS sur DND-Ox et DND-H

4. Propriétés colloïdales

La **Figure III-13** illustre les représentations DLS des MND-Ox et MND-H :

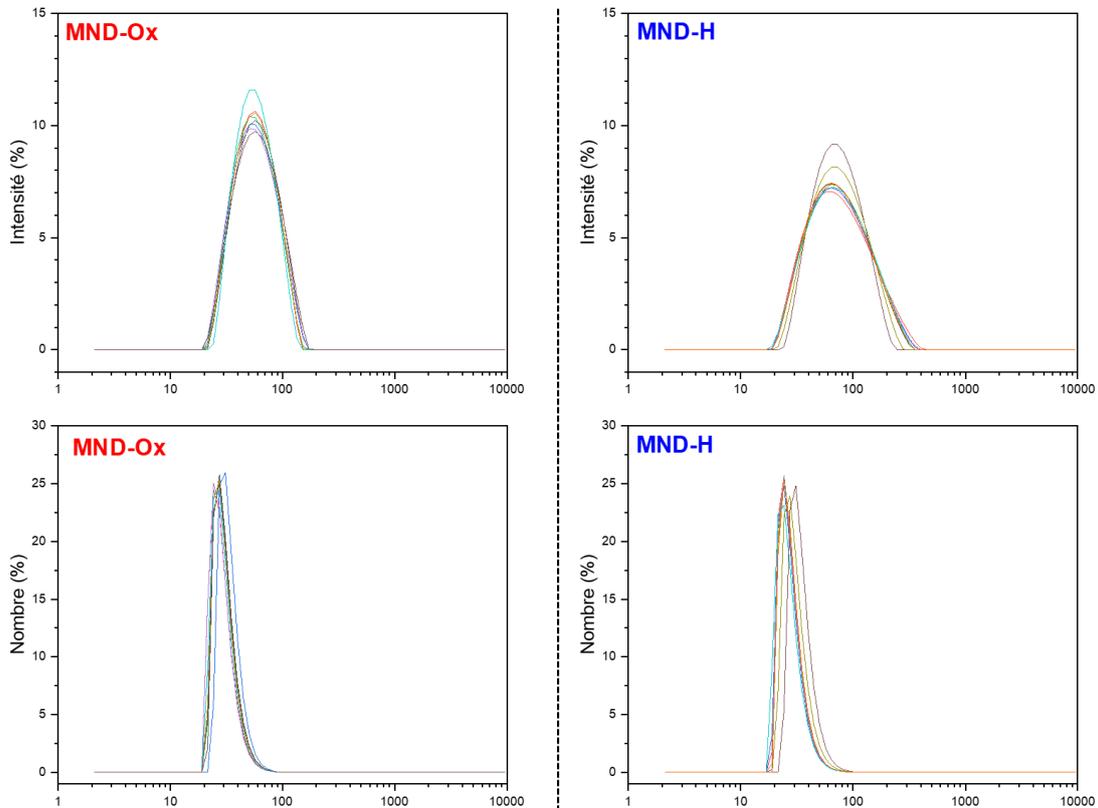


Figure III-13 – DLS en intensité et en nombre pour des MND-Ox (à gauche) et pour des MND-H (à droite) en suspension dans l'eau à une concentration de 1 mg/mL

Les représentations en intensité montrent des distributions uniformes centrées sur 57 ± 3 nm et 64 ± 3 nm pour les MND-Ox et MND-H, respectivement, avec la présence d'objets de plusieurs centaines de nanomètres uniquement dans le cas des MND-H. Néanmoins, comme explicité en [Chapitre II](#), sur ces représentations en intensité, le signal lié aux objets de plus gros diamètre est exalté. Cette première observation traduit cependant une différence de comportement entre les MND-Ox et MND-H en suspension dans l'eau. On rappelle que des objets de plusieurs centaines de nanomètres sont mesurés sur les représentations en intensité des DND-Ox et DND-H. Les représentations en nombre montrent des distributions centrées sur 27 ± 2 nm et 24 ± 2 nm pour les **MND-Ox** et les **MND-H**, respectivement. Les mesures DLS en nombre indiquent un comportement cette fois-ci similaire des MND pour une chimie de surface oxydée comme hydrogénée.

Nos mesures expérimentales en DRX ([partie A-2.2.1.](#)) ont mis en évidence la conservation de la taille moyenne des cristallites suite à nos traitements thermiques (on passe de 12,8 nm à 13,1 nm pour les MND-Ox et MND-H, respectivement). Cependant, d'après nos mesures DLS, les distributions

en taille des MND montrent des valeurs plus élevées, traduisant une légère agglomération des nanoparticules une fois en solution.

Les mesures de potentiel zêta des MND-Ox et MND-H sont rapportées dans la **Table III-7** :

Type particules	Potentiel zêta ζ (en mV)
MND-Ox	- 46 ± 3
MND-H	+ 41 ± 2

Table III-7 – Potentiel zêta ζ en mV des MND en fonction de leur chimie de surface

D'après la **Table III-7**, les deux chimies de surface induisent un potentiel Zeta assurant une **stabilité colloïdale des MND-Ox et des MND-H en suspension dans l'eau** ($ZP > |30 \text{ mV}|$). A l'instar des DND-Ox, ce potentiel négatif est lié aux acides carboxyliques ($pK_a \approx 4$) identifiés en spectroscopie infrarouge. Le potentiel zêta positif des MND-H sera quant à lui plus amplement discuté en [partie B-4](#) de ce chapitre.

5. Carte d'identité des MND

Cette première partie de chapitre a permis de caractériser finement les MND suite aux traitements de fonctionnalisation employés au sein de notre équipe.

Les MND-Ox sont obtenues après un traitement thermique sous air à 480°C pendant 5h de nanoparticules de diamant commerciales issues de broyage. Ces nanoparticules dont la taille moyenne des cristallites est de 12,8 nm présentent en surface du carbone dans un état d'hybridation sp^2 comme cela est démontré expérimentalement par les mesures en MET-HR, en Raman, ainsi qu'en XPS. La chimie de surface de ces nanoparticules est fortement oxydée, avec présence de liaisons C=O, et C-OR détectées par des mesures en spectroscopie infrarouge. Les MND-Ox sont par ailleurs stables en suspension dans l'eau ; malgré une légère agglomération mesurée par DLS, les fonctions carboxyliques de surface permettent d'assurer une forte répulsion entre nanoparticules.

Les MND-H sont obtenues après un traitement thermique sous flux de H_2 à 750°C pendant 5h à partir des MND-Ox mentionnées ci-dessus. La conservation de la taille moyenne des cristallites mesurée à 13,1 nm pour les MND-H montre que le traitement d'hydrogénation n'attaque pas le cœur des nanodiamants. Cependant, les MND-H voient leur chimie de surface profondément changée. En effet, une très forte réduction des fonctions oxydées est démontrée expérimentalement par des mesures en IR, Raman et XPS. De même, les mesures XPS et le MET-HR témoignent d'une quasi absence de carbone sp^2 en surface. Seule la spectroscopie Raman semble indiquer une tendance

inverse, et son interprétation reste à parfaire. Les MND-H obtenues sont par ailleurs stables en suspension, et présentent au même titre que les MND-Ox une légère tendance à l'agglomération.

B – Etude de la mise en suspension de MND-H dans l'eau stable dans le temps

1. Contexte

Les MND avec une surface oxydée ont longtemps été l'objet de recherches pour des applications en biologie, et leur utilisation sous forme de colloïde pour ces applications est aujourd'hui largement documentée[181][182][183][184][185]. Concernant les propriétés colloïdales des MND-H, seul un article de *Ginés et al.* [186] a rapporté la mesure d'un potentiel zêta positif suite à un traitement thermique, qui constitue par ailleurs la seule caractérisation des colloïdes de cette étude. Un article de l'équipe de R. Hamers en 2017 a mentionné l'utilisation d'une suspension de MND-H, mais sans fournir aucune caractérisation colloïdale. Au début de ces travaux de thèse, il n'y avait donc presque aucune littérature sur les propriétés colloïdales des MND-H.

Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, nous avons réussi à obtenir *in fine* des MND hydrogénées de très haute qualité et présentant une excellente stabilité colloïdale, grâce à un traitement sous H₂ à 750°C sous pression atmosphérique. L'objectif de cette deuxième partie est de détailler l'étude qui nous a permis de déterminer ces conditions optimales ainsi que les nouvelles problématiques posées par ces MND-H en suspension, notamment la présence d'une conductivité de surface, déjà observée sur du diamant massif hydrogéné[187][188].

Les nanoparticules commerciales possèdent une très forte hétérogénéité de groupements chimiques de surface à la suite des différents traitements post-synthèse. Comme identifié en **Chapitre II**, un traitement sous air est fréquemment employé afin de nettoyer les nanoparticules. Un tel traitement déjà présenté en **partie A-1.1.** a donc été systématiquement appliqué sur nos nanoparticules. Pour rappel, cette première étape consiste en un recuit sous flux d'air à 480°C pendant 5h avec une rampe de montée en température de 10°C/min.

Afin d'obtenir des MND-H, les nanoparticules obtenues (MND-Ox) subissent par la suite un recuit sous flux de H₂ à 50 SCCM à une pression P, avec un premier palier de 30 min à 200°C avec une rampe de montée en température de 20°C/min pour désorber l'eau en présence, suivi d'un second palier de 5h à la température T avec une rampe de montée de 30°C/min. Dans le cadre de ce traitement thermique, nous avons étudié séparément :

- l'impact de la **température de recuit T** sur la gamme de température 600°C ; 650°C ; 700°C ; 750°C. Les traitements thermiques ont été effectués à pression atmosphérique de H₂.

- l'impact de la **pression de recuit P** sous atmosphère de H₂ sur la gamme de pression P(H₂) = 10 ; 100 ; 1000 mbar. Les traitements thermiques ont été effectués à une température de 750°C.

Le protocole de mise en suspension des MND a été rigoureusement identique pour toute l'étude, et fait l'objet de l'**Annexe 1**. Cette partie du chapitre traitera donc des verrous à lever pour la mise en place d'un protocole d'hydrogénation permettant *in fine* la mise en suspension des nanoparticules issus de broyage MND-H.

2. Effet de la température de recuit

Le premier paramètre étudié a été la température. En se fixant à une pression atmosphérique de H₂, différentes températures de recuit ont été utilisées : 600°C ; 650°C ; 700°C et 750°C. Ces étapes de recuit étaient d'une durée de 5h. En effet, afin de favoriser la formation de liaisons C-H, nous avons préféré exposer pendant une longue durée le matériau au H₂[189].

Type particules	Tenue en suspension	Potentiel zêta ζ (en mV)	Diamètre hydrodynamique (en nm)
MND-H – 600°C	☹️	xx	xx
MND-H – 650°C	☹️	xx	xx
MND-H – 700°C	😊	+ 37 ± 2	27 ± 6
MND-H – 750°C	😊	+ 41 ± 2	30 ± 8

Table III-8 – Potentiel zêta ζ en mV et diamètre hydrodynamique en nm suite au traitement à différentes températures de recuit sous une atmosphère de 1000 mbar de H₂ à t₊₁ jour

2.1. Spectroscopie Infrarouge en ATR

La modification de la chimie de surface induite par les différents traitements a premièrement été étudiée par FTIR. Les nanoparticules ne tenant pas toutes en suspension, les analyses ici présentées ont été faites sur les sédiments obtenus dans les culots de centrifugation suite aux différents traitements thermiques. Les spectres obtenus pour les différentes températures sont présentés en

Figure III-14 :

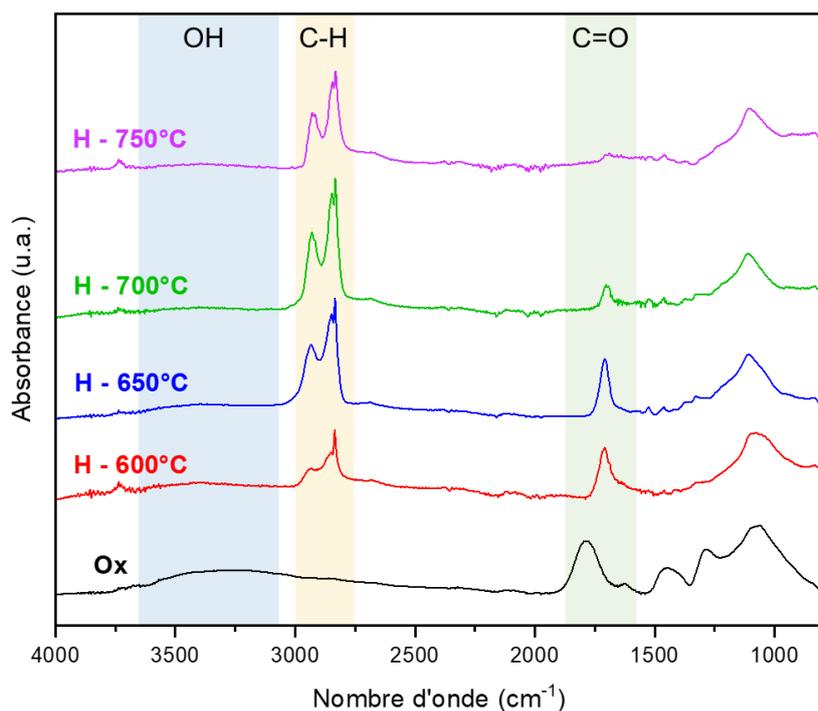


Figure III-14 – Spectres d’absorption infrarouge des MND après recuit sous air (*en noir*) et après recuit sous H₂ à différentes températures (600°C *en rouge*, 650°C *en bleu*, 700°C *en vert*, et 750°C *en violet*). Les rectangles bleu, jaune et vert positionnent les zones de vibrations des liaisons –OH, C-H et C=O, respectivement. Spectres normalisés par la bande à 1110 cm⁻¹

Tous les spectres bruts de ces sédiments présentent une bande à 1110 cm⁻¹. Elle correspond aux élongations de C-O de groupements hydroxyles ou aux flexions de liaisons C-O-C. Par conséquent, tous les spectres des MND seront normalisés par la valeur de l’intensité à 1110 cm⁻¹ afin de pouvoir comparer en relatif l’évolution des autres contributions selon la température de recuit.

Avec l’augmentation de la température de recuit, un **décalage de la position de la bande associée à l’élongation C=O** de 1787 cm⁻¹ vers les plus bas nombres d’onde est observée. En partant d’une bande C=O localisée à 1787 cm⁻¹, les recuits sous H₂ à 600°C, 650°C, 700°C et 750°C induisent un déplacement de cette bande à respectivement 1709 cm⁻¹, 1707 cm⁻¹, 1703 cm⁻¹ et 1688 cm⁻¹. Ce décalage vers de plus bas nombres d’onde traduit une réduction chimique des fonctions C=O de surface. De plus, on constate une nette **réduction de l’intensité de la bande C=O** proportionnelle à l’augmentation de la température de recuit. On observe également une disparition complète de la bande à 1290 cm⁻¹ associée aux élongations C-O des anhydrides d’acide dès 600°C. Ces évolutions simultanées signent la **réduction des anhydrides d’acide et des acides carboxyliques en cétone**. Par ailleurs, on observe une disparition des bandes associées aux élongations –OH entre 3300 et 3500 cm⁻¹ quelle que soit la température de recuit. La structure fine du massif associé aux élongations C-H selon les facettes cristallines évolue avec la température de recuit. En effet, l’intensité des bandes à 2930

cm⁻¹ et 2850 cm⁻¹ associées aux **vibrations de C-H** selon les facettes (100) et (110) respectivement **augmente avec la température de recuit**. On passe d'un massif où la majorité des bandes caractéristiques ne sont ni intenses, ni résolues à 600°C, à des bandes intenses et distinctes à 750°C. On remarque que lors de l'analyse de ces sédiments, la bande d'élongation à 2835 cm⁻¹ est systématiquement la plus intense.

2.2. Mesures en XPS

La modification de la chimie de surface et les états d'hybridation du carbone induits par les différents traitements ont ensuite été étudiés par XPS. Suite à des contraintes expérimentales, les mesures XPS n'ont pu être réalisées que sur les sédiments pour les échantillons MND-H 600°C et MND-H 650°C. La mesure à 700°C n'a cependant pas permis la déconvolution du C1s. Les mesures réalisées sur les surnageants sont ajoutées à titre de comparaison pour les MND-Ox et MND-H 750°C. Les données obtenues sont présentées en **Table III-9** :

Attributions	MND-Ox	MND-H 600°C	MND-H 650°C	MND-H 700°C	MND-H 750°C
% at Carbone	90,6	96,8	98	98,5	99
% at Oxygène	9,4	3,2	2	1,5	1
Déconvolution carbone C1s					
% C=C (C sp ²)	4	1,4	1,2	xx	1
% C-C _{diamant} (C sp ³)	76	82,8	87,9	xx	80
% C-H _x , C-C _{défauts} & C-N	11	9,8	9	xx	16
% C-OH	2	1,7	0,8	xx	0,5
% C-O-C	4	2,6	1,1	xx	2
% C=O & COOH	3,5	1,7	0	xx	0,5

Table III-9 – Compositions élémentaires (à ± 2,5 %) et contributions des groupements chimiques à l'aire du C1s obtenues à partir de la déconvolution du niveau C1s (à ± 5 %) pour des MND-Ox, et des MND-H recuites à différentes T (à P(H₂) = P_{atm})

Pour chaque température de recuit, la quantité d'azote mesurée est sous le seuil de détection de l'XPS pour cet élément (0,5 % atomique). Les pourcentages atomiques de carbone sont de 90,6 %, 96,8 %, 98 %, 98,5 % et 99 % pour les MND-Ox, MND-H 600°C, MND-H 650°C, MND-H 700°C et MND-H 750°C, respectivement. Parallèlement, les pourcentages atomiques d'oxygène sont de 9,4 %, 3,2 %, 2 %, 1,5 % et 1 % pour les MND-Ox, MND-H 600°C, MND-H 650°C, MND-H 700°C et MND-H 750°C, respectivement.

2 %, 1,5 % et 1 %. Les mesures en XPS rapportées (**Table III-9**) montrent donc que la **quantité globale d'oxygène diminue au profit de la quantité de carbone avec l'élévation de la température de recuit** sous H₂. On confirme cette tendance par la déconvolution du pic C1s. En partant des composantes liées aux liaisons oxydées (C-O-R, C=O, et COOH) des MND-Ox estimées à 9,5 %, on passe à 6 % et 1,9 % pour les MND-H 600°C et les MND-H 650°C, respectivement. La composante associée aux liaisons C=O et COOH est de 3,5 %, 1,7 %, 0 % et 0,5 % pour les MND-Ox, MND-H 600°C, MND-H 650°C et MND-H 750°C, respectivement. Cette évolution est cohérente avec celle de la bande d'élongation associée à la liaison C=O détectée en IR. On remarque qu'étonnamment la composante associée aux liaisons C-H_x, C-C_{défauts} est plus élevée pour les MND-Ox (11 %) que pour les MND-H 600°C (9,8 %) et MND-H 650°C (9 %). Cependant, cette composante augmente à 16 % lors du traitement à 750°C, qui d'après ces mesures XPS, semble être la température de recuit sous H₂ la plus adaptée. Enfin, on note une diminution de la quantité de carbone dans un état d'hybridation sp² proportionnelle à la température.

2.3. Quantification relative des liaisons C-H en surface

La quantification du nombre de liaisons C-H présentes à la surface de nanodiamants constituerait une avancée sérieuse pour la compréhension des mécanismes de surface lors des différents traitements thermiques de nos échantillons. Elle permettrait également d'affiner l'attribution des différents modes de vibration en spectroscopie infrarouge. La spectroscopie de masse d'ions secondaires (*SIMS* pour *Secondary Ion Mass Spectroscopy* en anglais) est une technique permettant de doser la quantité d'hydrogène[190] selon la profondeur[191] mais elle est difficilement applicable sur des nanoparticules. Pour quantifier l'hydrogène, on peut également mentionner la technique ERDA[192] (*Elastic Recoil Detection Analysis* en anglais) fréquemment utilisée sur des films de diamant[30]·[193] mais qui sonde en général une profondeur de 10 nm[194] ne permettant pas d'avoir accès à l'extrême surface de notre matériau. De plus, cette technique est également difficile à mettre en œuvre sur des nanoparticules. Des techniques isotopiques existent également comme la NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) qui permet de quantifier l'hydrogène à la surface ainsi que dans le matériau massif diamant[195], mais ne semble avoir été utilisée sur des nanodiamants uniquement pour la quantification de l'azote[196]. La quantification de l'intégralité de l'hydrogène des DND-H a déjà été réalisée par notre équipe avec des techniques isotopiques (tritium)[197]. Ces mesures sont cependant extrêmement compliquées à mettre en œuvre.

A ce jour, il n'apparaît donc pas de technique qui permette une quantification simple et fiable de la quantité d'hydrogène que l'on a pu greffer à la surface des ND et à l'exclusion de l'hydrogène pouvant diffuser dans le cœur des nanoparticules. Si l'on considère la spectroscopie IR, cette technique

est capable dans l'absolu de quantifier le nombre d'oscillateurs en présence via l'aire associée à sa bande IR[198]. Néanmoins, afin de pouvoir comparer de façon fiable différents échantillons, il est nécessaire de pouvoir rapporter cette aire à un volume de matériau sondé. C'est ainsi qu'une collaboration avec *Emmanuel Dartois* de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO) a été initiée. Grâce à l'utilisation d'un microscope IR associé à une cellule de compression, il a été possible de réaliser des mesures IR sur des volumes finis de ND compactés et de remonter ainsi à la variation de l'intensité des liaisons C-H rapportée à un volume précis suite à différents traitements d'hydrogénation. Certains éléments sont à prendre en considération dans notre méthodologie :

(i) Nous avons une incertitude sur l'indice optique du nanodiamant qu'on assimile à celui du diamant massif. Toutefois, les particules MND présentent une excellente qualité cristalline ce qui nous pousse à estimer que cette incertitude demeure extrêmement faible et que cet indice reste relativement constant pour les différents échantillons testés.

(ii) Certaines des liaisons C-H peuvent correspondre à des liaisons dans la maille cristalline, et non à la surface. Ces liaisons dans le volume devraient cependant être moins nombreuses que celles de surface.

(iii) Nous ne pouvons pas discriminer quelle facette cristallographique contribue à la variation d'intensité du signal des C-H.

Le microscope infrarouge en transmission utilisé est un Nicolet continuum. Les mesures sont effectuées avec un objectif x 32 pour des surfaces d'échantillonnage (ouverture) allant de 15 x 15 microns minimum à 70 x 70 microns au maximum, avec une résolution spectrale pouvant aller de 2 cm^{-1} à 0,5 cm^{-1} . La majorité des spectres obtenus a été acquise avec une résolution de 2 cm^{-1} .

En pratique, une faible quantité de poudre de ND de l'ordre de quelques milligrammes en sortie de traitement thermique est déposée sur une cellule dite de « compression diamant » qui consiste en deux fenêtres en diamant synthétique CVD, transparent aux IR sur une large gamme spectrale, entre lesquelles on peut compresser les ND afin de former un pseudo-film de nanoparticules. Le passage par un film permet notamment de minimiser les pertes dues à la diffusion aux interfaces et de chasser l'air présent entre les nanoparticules. Après compression, la fenêtre supérieure est retirée et le film plan obtenu sur la fenêtre inférieure est placé au centre du microscope IR pour être mesuré en transmission. Au préalable, une référence de la transmission de la fenêtre « nue » en l'absence de film est enregistrée. Les spectres obtenus en divisant le spectre de transmission à travers le film de ND par celui de la référence sont présentés en **Figure III-14**. Comme on peut le voir, la formation du film engendre l'apparition de franges d'interférences (effet Fabry-Pérot) venant moduler le signal dû exclusivement à la chimie de surface de notre matériau.

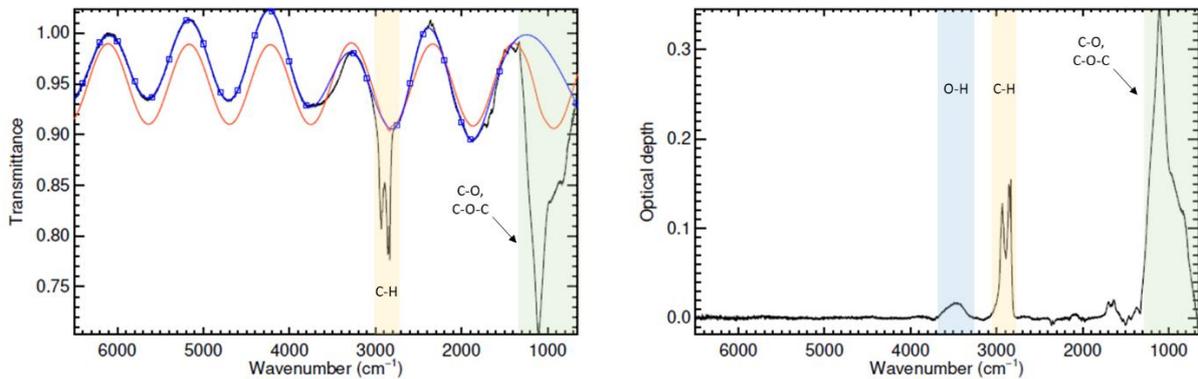


Figure III-15 – Spectre en transmittance réalisé sur une poudre **MND-H** (750°C – H₂ à 1000 mbar) avec présence des franges d’interférences dues à l’écrasement de notre dépôt pour former un film (à gauche) & spectre infrarouge obtenu après soustraction de la contribution des franges d’interférences (à droite). La courbe en bleu correspond au signal de la ligne de base estimée de type « SPLINE », et la courbe en orange correspond à la fonction mathématique « parfaite » que formerait cette ligne de base si le film était parfait.

Le spectre obtenu en **Figure III-15** (à gauche) correspond au signal brut après écrasement de MND-H sur la cellule de compression. On y distingue une courbe sinusoïdale due à la formation d’un film par aplatissement de notre dépôt sur la fenêtre en diamant. On remarque aussi la présence de bandes où la transmission est beaucoup moins intense dans deux zones précises du spectre. Une première zone en jaune représentant un massif composé de plusieurs bandes entre 2800 cm⁻¹ et 3000 cm⁻¹ que l’on attribue aux différents modes d’élongations de liaisons C-H selon les facettes cristallines des ND. Une seconde zone représentant un massif composé d’une bande très intense centrée sur 1100 cm⁻¹ et de plusieurs bandes aux nombres d’ondes inférieurs, est attribuée aux élongations de liaisons C-O ou encore C-O-C. On peut observer sur la **Figure III-15** (à gauche) deux courbes sinusoïdales en orange et en bleu. La courbe en bleu correspond à une ligne de base de type « SPLINE ». La courbe en orange correspond à la fonction mathématique « parfaite » que formerait cette ligne de base dans le cas d’un film parfait. En divisant le signal attribué aux franges d’interférence dans le film (représenté en bleu sur le spectre de gauche), on obtient le spectre après correction de la ligne de base du spectre mesuré (**Figure III-15** à droite). Ce spectre corrigé ne correspond plus qu’au signal associé à la chimie de surface du matériau. On voit par ailleurs apparaître une bande large de faible intensité entre 3300 cm⁻¹ et 3600 cm⁻¹ (zone en bleu sur le spectre de droite) peu visible au premier abord sur le spectre de gauche qui correspond à la présence de groupements OH. Cette analyse illustre bien que l’on a deux composantes distinctes : l’une due à la formation du film, l’autre à la chimie de surface.

Une seconde information fournie par le signal associé aux interférences dans le film formé est son épaisseur. La période entre 2 franges d’interférences nous permet de remonter à l’épaisseur du film, et ainsi de rapporter l’intensité des différents modes de vibrations des liaisons C-H de surface à

un volume déterminé. En effet, la différence entre 2 maxima d'une frange d'interférence est inversement proportionnelle à l'épaisseur du film comme on peut le voir sur l'équation III-1 :

$$e = \frac{1}{2 \times n_i \times T} \quad (\text{Eq III-1})$$

Avec e correspondant à l'épaisseur du film en cm, n_i l'indice de réfraction du matériau (rapporté dans la littérature[199] à $n_{\text{diamant}} = 2,4$) et T la différence entre 2 maxima en cm^{-1} .

Ainsi, en jouant sur la compression des films de ND, il est possible de mesurer des spectres IR de différentes épaisseurs de film, dont on peut estimer la valeur grâce aux distances interfranges.

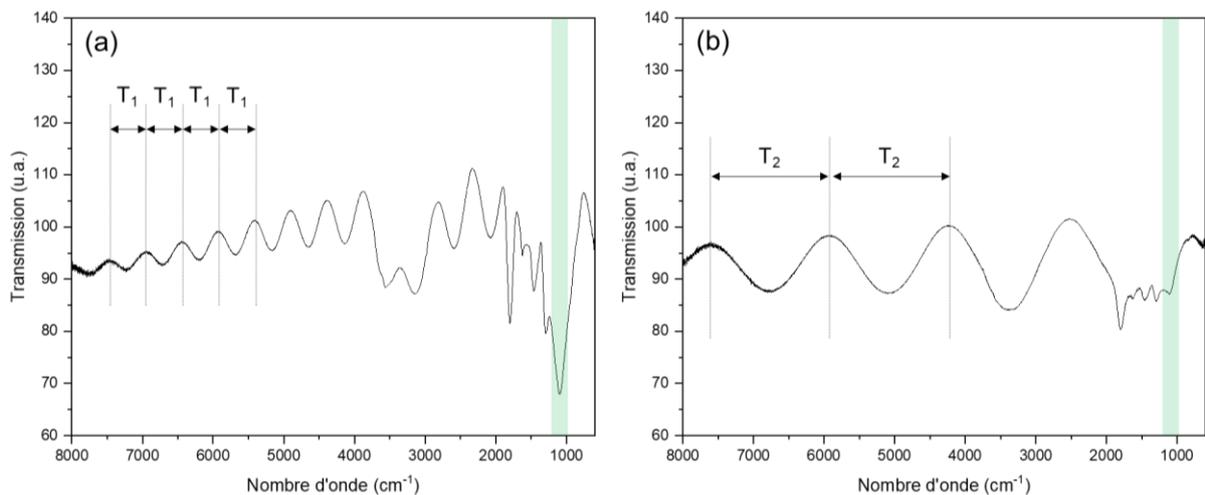


Figure III-16 – Spectres infrarouge en transmission d'un pseudo-film de MND-Ox à différentes épaisseurs, mesurés dans 2 zones distinctes. On note T_i la période entre 2 maxima avec T_1 pour le spectre (a) et T_2 pour le spectre (b). Une zone colorée en vert permet d'identifier une bande à 1110 cm^{-1} associée à une liaison chimique C-O

La **Figure III-16** illustre ainsi la différence de période des franges d'interférences pour une même poudre de MND-Ox qui a subi deux écrasements différents. On constate dans le cas du spectre (a) la présence de nombreuses franges d'interférences dont la période T_1 est courte, qui traduit un film assez épais. Dans le cas du spectre (b), la période T_2 plus élevée, traduit un film moins épais.

La **Table III-10** présente le calcul d'épaisseur du film obtenue à partir des valeurs de maxima observées en **Figure III-16(a)** :

Nombre d'onde présentant un maxima (cm ⁻¹)	T ₁ (en cm ⁻¹)	épaisseur calculée (en μm)
6968	521	0,40
6447	533	0,39
5914	491	0,42
5423	522	0,40
4902	521	0,40

Table III-10 – Estimation de l'épaisseur du film formé par écrasement de MND-Ox. Les valeurs de T₁ sont obtenues par soustraction entre 2 maxima et l'épaisseur est calculée selon l'équation III-1.

La **Table III-10** nous permet d'estimer une épaisseur moyenne de $0,40 \pm 0,01 \mu\text{m}$ à partir du spectre (a). Avec une même méthode de calcul, on estime l'épaisseur moyenne déterminée à partir du spectre (b) est de $0,120 \pm 0,002 \mu\text{m}$. On retrouve ainsi bien une épaisseur plus importante lorsque les périodes associées aux franges d'interférences sont plus faibles.

On peut noter que les signaux analysés sur différentes zones pour une même poudre ne donnent pas exactement le même signal, comme illustré par la bande de transmission très intense à 1110 cm^{-1} observée (zone colorée en vert sur la **Figure III-16**). Du fait du module d'Young élevé du diamant, il est peu probable que la compression mécanique de l'échantillon ait permis de dépasser la limite d'élasticité du matériau et donc d'engendrer une modification permanente de la chimie de surface et les mesures sont effectuées sans conserver la faible pression utilisée pour aplanir le film. Ces différences traduisent une inhomogénéité de la chimie de surface des MND, probablement due à la géométrie du four de recuit.

Une fois traité, le signal associé au film formé nous ayant permis d'en déterminer l'épaisseur, et d'isoler le signal provenant de la chimie de surface, on peut étudier directement l'influence des différentes températures de recuit sous atmosphère de H₂. La **Figure III-17** correspond à des spectres réalisés sur une poudre de **MND-H** recuite à 750°C à pression atmosphérique de H₂ :

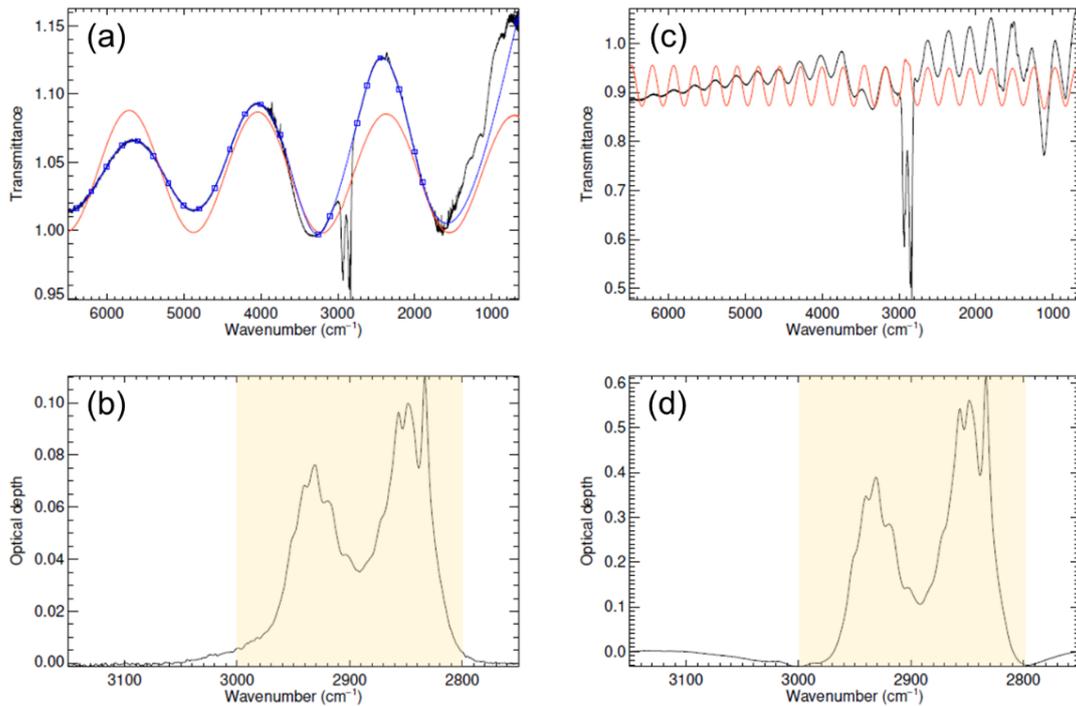


Figure III-17 – Spectres infrarouge en transmission de films obtenus à partir d’une poudre MND-H recuite à 750°C à $P(\text{H}_2) = 1000$ mbar. (a) spectre brut d’un film mince et (b) zoom sur le massif C-H après traitement du signal. (c) spectre brut d’un film épais et (d) zoom sur le massif C-H après traitement du signal. Les courbes en bleu correspondent aux signaux de la ligne de base estimée de type « SPLINE », et les courbes en orange correspondent aux fonctions mathématiques « parfaites » que formerait cette ligne de base si le film était parfait. En jaune, la zone d’intégration du signal associé aux elongations C-H de 2800 cm^{-1} à 3000 cm^{-1}

Pour un même échantillon de MND-H, on intègre l’intensité du signal du massif C-H de 2800 cm^{-1} à 3000 cm^{-1} (apparaissant en jaune sur la **Figure III-17 (b) et (d)**). On réalise cette intégration sur plusieurs épaisseurs afin de rapporter l’évolution de l’intensité intégrée des elongations C-H à une épaisseur de film déterminée. On peut noter également que la résolution spectrale du spectromètre IR utilisée (2 cm^{-1}) nous permet de clairement montrer qu’il existe plus de structures de bandes composant le massif C-H que les trois identifiées avec notre spectromètre IR qui mesure en ATR à plus basse résolution spectrale. Les 3 bandes que l’on attribue classiquement aux elongations C-H selon les facettes sont accompagnées de bandes supplémentaires que l’on peut potentiellement attribuer aux elongations C-H se trouvant sur des arêtes, sur des sommets ou encore à des interactions avec d’autres liaisons C-H voisines. On pourrait donc en théorie déconvoluer ce signal en plus de 3 composantes, mais ce dépouillement ne sera pas effectué ici.

Des mesures analogues ont été réalisées pour des recuits à pression atmosphérique de H_2 à des températures de recuit de 600°C, 650°C, 700°C et 750°C. Ainsi, grâce à cette approche, on pourra déterminer si l’on augmente le nombre d’oscillateurs C-H par unité de volume, donc l’intensité associée à ces liaisons, en augmentant la température de recuit.

L'évolution de l'aire du massif C-H en fonction de l'épaisseur du film de MND-H formé pour différentes températures d'hydrogénation est rapportée en **Figure III-18** :

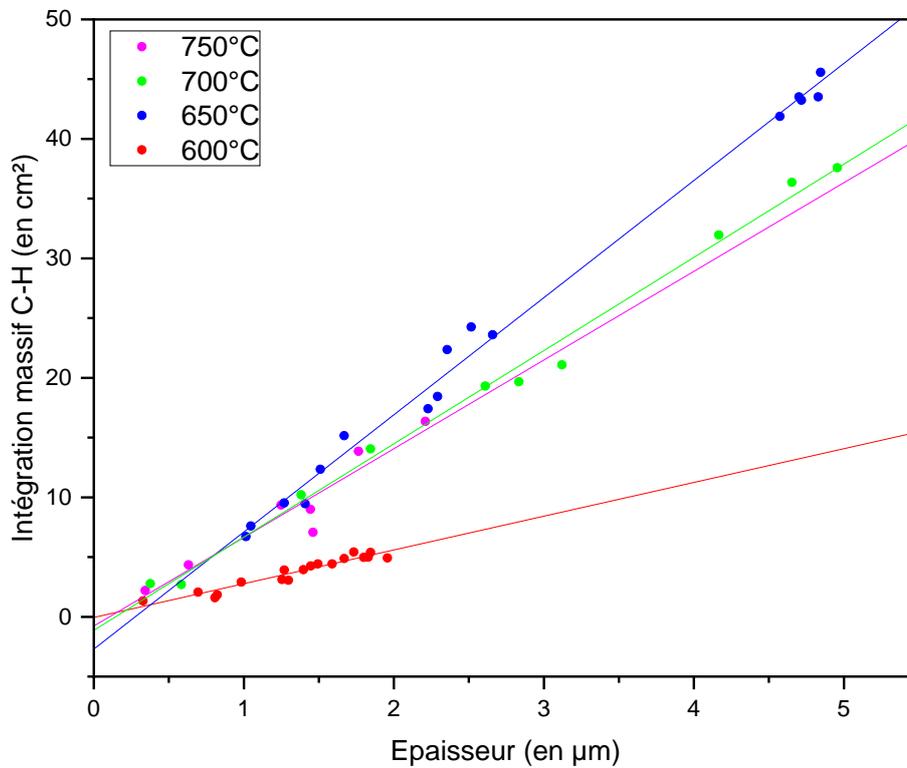


Figure III-18 – Evolution de l'aire du massif C-H en fonction de l'épaisseur du film de MND-H recuites à 600°C (en rouge), à 650°C (en bleu), à 700°C (en vert) et à 750°C (en violet). La courbe à 750°C comporte des points mesurés sur des sédiments et des suspensions.

On retranscrit les valeurs de coefficients directeurs et de R^2 obtenues suite au calcul d'une droite de régression linéaire pour chaque température de recuit dans la **Table III-11** :

Température de recuit	Coefficient directeur courbe de tendance	R^2
600°C	2,8	0,921
650°C	9,8	0,993
700°C	7,8	0,992
750°C	7,3	0,874

Table III-11 – Coefficients directeurs et coefficients de corrélation R^2 déterminés à partir des courbes de tendance de la Figure III-18

La **Figure III-18** représente l'évolution de l'intensité mesurée sous l'aire du massif C-H en fonction de l'épaisseur des films formés, jusqu'à 5 μm , en fonction des températures de recuit d'hydrogénation. On distingue une différence très nette lors du passage d'une température de recuit de 600°C à 650°C. On observe ainsi une augmentation conséquente du coefficient directeur associé aux courbes qui passe de 2,8 à 9,8 (soit un facteur 3,5) pour les recuits à 600°C et 650°C, respectivement. Une augmentation d'un facteur 2,8 pour 700°C et 2,6 pour 750°C par rapport à 600°C est mise en évidence. L'augmentation bien plus importante de l'intensité associée au nombre d'oscillateurs C-H pour une même épaisseur semble donc indiquer une modification significative de la réactivité thermique sous flux d' H_2 dès lors que l'on franchit le palier des 650°C. Ce résultat est à mettre en perspective avec les résultats obtenus en ATR : à 600°C, à l'exception de la bande à 2830 cm^{-1} , les bandes associées aux massif C-H sont très peu intenses et c'est à 650°C que l'on voit apparaître les bandes à 2850 cm^{-1} et 2930 cm^{-1} . Ici, notre approche quantitative, relative à un volume, permet de mettre en évidence cette **valeur-palier de 650°C** qui semble constituer une barrière thermodynamique à partir de laquelle on va grandement **favoriser la formation de liaisons C-H à la surface des MND** lors des recuits thermiques sous atmosphère de H_2 . Néanmoins, au-delà de cette valeur, la quantité de C-H rapportée au volume ne semble plus évoluer aussi fortement, ce qui suggère un palier dans la couverture en C-H de la surface des MND-H.

2.4. Bilan sur l'effet de la température sur la chimie de surface des MND-H

A ce stade de l'étude, l'effet d'un recuit de MND à pression atmosphérique d'hydrogène pour des températures de 600°C, 650°C, 700°C et 750°C a été étudié par spectroscopie infrarouge en ATR et en transmission, ainsi que par spectroscopie XPS. Expérimentalement, seuls les recuits à 700°C et 750°C ont permis d'obtenir des suspensions stables de MND-H. De ce fait, les analyses ont été effectuées sur les sédiments (en ATR). Une première analyse IR sur cristal ATR montre une **réduction chimique des fonctions acides carboxyliques en cétones proportionnelle à la température de recuit**. L'intensité de la bande C=O devient de moins en moins intense avec l'augmentation de la température. Cette réduction de l'intensité observée en ATR est concomitante avec une diminution de la quantité totale d'oxygène mesurée par XPS, proportionnellement à l'élévation de la température.

Avec l'élévation de la température, le massif caractéristique des liaisons C-H (2800-3000 cm^{-1}) est de plus en plus intense et défini. Ceci témoigne probablement d'une hydrogénation de surface d'autant plus prononcée que la température de recuit est élevée. Pour confirmer cette tendance, des expériences en transmission IR ont été réalisées dans le but de quantifier de façon relative l'hydrogénation des MND selon la température de recuit. A partir de l'étalement de poudre de MND

pour former un pseudo-film, l'intégration de l'aire sous le massif associé aux liaisons C-H rapporté à un volume nous a permis de comparer de manière qualitative les différentes températures d'hydrogénation. A partir de ces résultats, on observe une **rupture qui s'opère à partir de 650°C vis-à-vis de la qualité de l'hydrogénation**. Cependant, une température de recuit à 650°C ne demeure pas suffisante pour compenser la présence de fonctions oxydées toujours observées en infrarouge sur ATR.

3. Effet de la pression de recuit P(H₂)

Le second paramètre étudié a été la pression. En se fixant à une température de 750°C, différentes valeurs de pression de H₂ ont été utilisées : 10 mbar, 100 mbar et 1000 mbar. Ces étapes de recuit sont également d'une durée de 5h. Les premiers résultats de la mise en suspension sont rapportés en **Table III-12** :

Type particules	Tenue en suspension	Potentiel zêta ζ (en mV)	Diamètre hydrodynamique (en nm)
MND-H – 10 mbar	😊	+ 38 ± 1	33 ± 9
MND-H – 100 mbar	😊	+ 36 ± 3	31 ± 8
MND-H – 1000 mbar	😊	+ 41 ± 2	30 ± 8

Table III-12 – Potentiels zêta ζ en mV et diamètres hydrodynamiques en nm après recuit sous H₂ à 750°C à différentes pressions à t₀

3.1. Chimie de surface et état d'hybridation du carbone

Expérimentalement, chaque pression d'hydrogénation à 750°C a permis l'obtention d'une suspension de MND-H. Les spectres obtenus suite aux traitements thermiques à différentes pressions de H₂ sont présentés en **Figure III-19** :

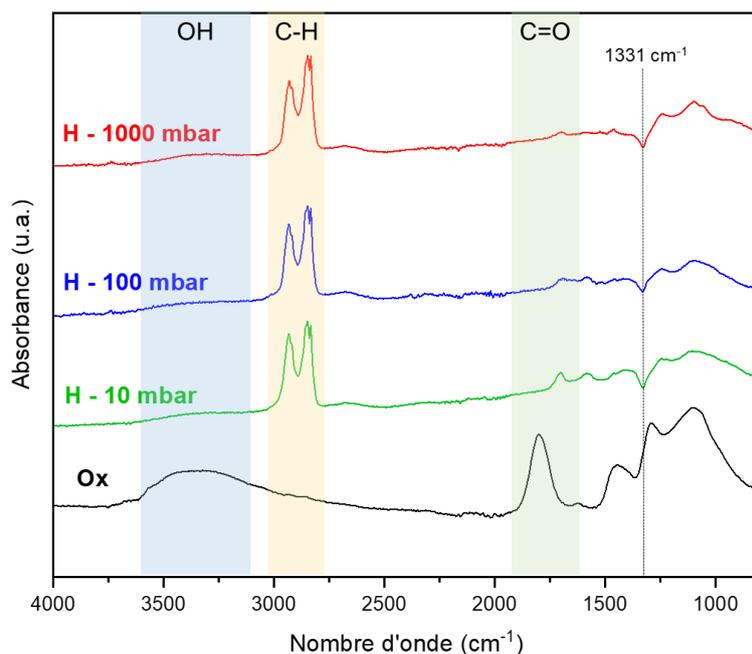


Figure III-19 – Spectres d’absorption infrarouge des nanoparticules MND après recuit sous air (*en noir*) et après recuit sous H₂ à 750°C à différentes pressions (10 mbar *en vert*, 100 mbar *en bleu*, et 1000 mbar *en rouge*). Spectres normalisés par la bande à 1110 cm⁻¹

Sur les spectres IR de la **Figure III-19**, on constate un décalage de la bande d’élongation des C=O de 1787 cm⁻¹ à 1705 cm⁻¹ quelle que soit la pression de recuit, témoignant de la réduction des fonctions acides carboxyliques/anhydrides d’acide en des fonctions de type cétone. Les analyses d’absorption infrarouge dans la zone du massif C-H (identifié par un rectangle jaune sur la **Figure III-19**) semblent montrer qu’il n’y a aucun impact majeur de la pression à laquelle nous effectuons le recuit. En effet, les pics caractéristiques des élongations C-H selon les facettes sont définies pour chaque pression de H₂. On observe également que pour toutes les valeurs de pression à 750°C on a une perte de la bande large à 3300-3500 cm⁻¹ qui correspond aux élongations O-H. Ces analyses en infrarouge montrent une **réduction globale de la présence de fonctions oxydées** lors des recuits à 750°C **quelle que soit la pression de recuit**. On note également l’apparition d’un « trou » dans l’absorbance à 1331 cm⁻¹ qui sera discuté en [partie B-4.3](#) de ce chapitre.

La modification de la chimie de surface et les états d’hybridation du carbone induits par les différents traitements ont ensuite été étudiés par XPS. Les mesures XPS sont effectuées sur des surnageants et la mesure d’un surnageant de MND-Ox est ajoutée à titre de comparaison. Les données obtenues sont présentées en **Table III-13** :

Attributions	MND-Ox	MND-H 10 mbar	MND-H 100 mbar	MND-H 1000 mbar
% at Carbone	90,6	97,5	97,5	99
% at Oxygène	9,4	2,5	2,5	1
Déconvolution carbone C1s				
% C=C (C sp ²)	4	1	1,5	1
% C-C _{diamant} (C sp ³)	76	81	83	80
% C-H _x , C-C _{défauts} & C-N	11	11	10,5	16
% C-OH	2	5	1,5	0,5
% C-O-C	4	1,5	2,5	2
% C=O & COOH	3,5	0,5	1	0,5

Table III-13 – Compositions élémentaires (à ± 2,5 %) et contributions des groupements chimiques à l'aire du C1s obtenues à partir de la déconvolution du niveau C1s (à ± 5 %) pour des MND-Ox, et des MND-H recuites à différentes P(H₂) (à T = 750°C)

Les pourcentages atomiques en oxygène sont de 9,4 % at, 2,5 % at, 2,5 % at, et 1 % at pour les MND-Ox puis les MND-H à 10 mbar, 100 mbar et 1000 mbar, respectivement. La quantité totale d'oxygène désorbée évolue donc légèrement. Ceci montre qu'une **pression importante favorise une désoxydation de la surface**. La déconvolution de l'aire sous le carbone C1s confirme cette observation : la somme des aires des contributions oxydées (C-OH, C-O-C, C=O et COOH) passe de 9,5 % pour les MND-Ox à 7 %, 5 % et 4 % pour les MND-H à 10 mbar, 100 mbar et 1000 mbar, respectivement. La contribution associée aux liaisons C-H_x et C-C_{défauts} est de 11 %, puis de 11 %, 10,5 % et 16 % pour les MND-Ox puis pour les MND-H à 10 mbar, 100 mbar et 1000 mbar. Ces mesures indiquent une hydrogénation favorisée à une pression plus élevée.

Des analyses XPS au niveau de la bande de valence ont aussi été réalisées sur ces MND-H recuites à différentes pressions de H₂ dont les résultats sont présentés en **Figure III-20** :

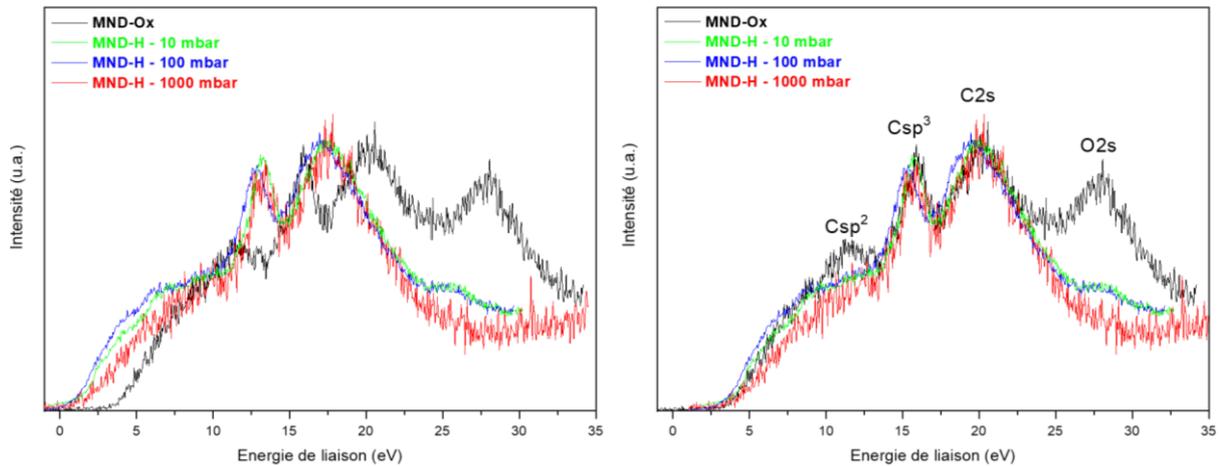


Figure III-20 – A gauche, spectres des bandes de valence pour les MND-Ox (*en noir*) et les MND-H hydrogénées à 10 mbar, 100 mbar et 1000 mbar en vert, bleu et rouge, respectivement. A droite, le spectre de chaque MND-H a été artificiellement décalé de 2,3 eV pour faciliter la comparaison des contributions

Les mesures aux faibles énergies de liaison par XPS en **Figure III-20** nous indiquent que le décalage de $-2,3$ eV de la bande de valence des MND-H par rapport à celle des MND-Ox est obtenu pour toutes les valeurs de pression de H₂ lors d'un recuit à 750°C. On observe pour chaque MND-H recuite à 10 mbar, 100 mbar et 1000 mbar, des bandes à 15 et 20 eV attribuées à une signature diamant et au signal C2s du carbone, respectivement. La bande à 11 eV attribuée aux états d'hybridation sp² du carbone décroît en intensité après hydrogénation quelle que soit la pression d'hydrogénation. Cette mesure est donc en accord avec les déconvolutions du carbone C1s présentées en **Table III-13** où la composante associée au carbone dans un état d'hybridation sp² passe de 4 % pour les MND-Ox à 1 %, 1,5 % et 1 % pour les MND-H 10 mbar, 100 mbar et 1000 mbar, respectivement. Le pic à 28 eV correspondant au pic de photoémission O2s est lui aussi beaucoup moins intense après hydrogénation. Cette évolution est en accord avec la réduction drastique de l'intensité de la bande d'élongation des C=O et la disparition des bandes associées aux liaisons –OH observées en spectroscopie infrarouge en **Figure III-19**. L'intensité du pic de photoémission O2s à 28 eV est tout de même plus intense pour les mesures sur les MND-H à 10 et 100 mbar que sur les MND-H à 1000 mbar. Ce résultat est cohérent avec les pourcentages atomiques en **Table III-13**, où l'on observe 2,5 % at d'oxygène pour les MND-H 10 mbar et MND-H 100 mbar contre 1 % at pour les MND-H 1000 mbar.

Ici, l'impact de la pression sur la chimie de surface des nanoparticules stables en suspension a été analysé par spectroscopie infrarouge et XPS. On observe une diminution de la quantité d'oxygène en XPS ainsi qu'une diminution de l'intensité des bandes associées aux groupements oxydés (C=O et –OH particulièrement) en IR pour toutes les pressions de recuits de H₂. Ces observations montrent qu'une pression de H₂ de 1000 mbar est la plus adaptée pour maximiser la désoxygénation de surface

des MND-H. Il faut cependant constater que chaque recuit est effectué à une température de 750°C, déjà identifié comme un paramètre permettant une forte désoxygénation des MND recuites sous atmosphère de H₂. L'impact de la pression est donc ici à nuancer. La **pression est un paramètre secondaire**, qui va permettre d'optimiser l'hydrogénation des nanoparticules. Nos nombreuses analyses de la chimie de surface montrent que les meilleurs paramètres pour l'hydrogénation des MND sont donc une **température de recuit de 750°C** et une **P(H₂) égale à la pression atmosphérique**.

3.2. Comparaison des surnageants et des sédiments

Afin de mieux comprendre les origines de la stabilité colloïdale des MND-H, nous nous sommes intéressés également à la chimie de surface des sédiments prélevés après l'étape de centrifugation. La **Figure III-21** compare les spectres IR des surnageants et des sédiments pour des MND-H recuites à différentes pressions de H₂.

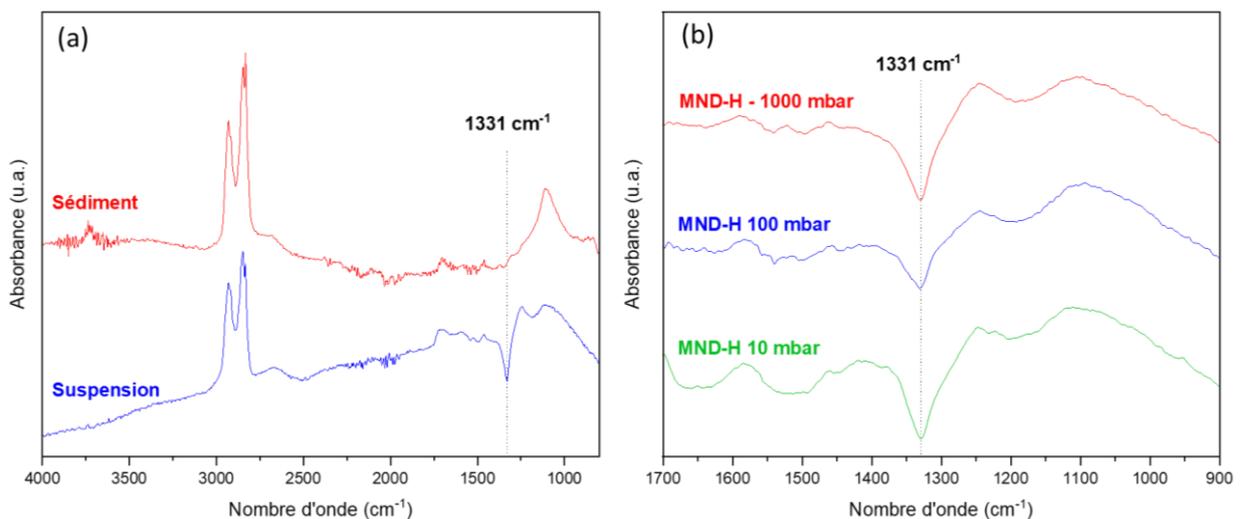


Figure III-21 – (a) Spectres d'absorption infrarouge globaux bruts d'une suspension (en bleu) et d'un sédiment (en rouge) de MND-H recuite sous 1000 mbar de H₂ issus d'une même poudre initiale. (b) Agrandissement de la zone 1700-900 cm⁻¹ des spectres d'absorption infrarouge des MND-H à 10 mbar (en vert), à 100 mbar (en bleu), 1000 mbar (en rouge).

On remarque en **Figure III-21** une différence flagrante entre les spectres IR des sédiments et des surnageants. En effet, on observe un « trou » dans l'absorbance à 1331 cm⁻¹ qui apparaît pour une suspension de MND-H, qui n'est pourtant pas observé dans le cas de son sédiment (**Figure III-21 (a)**). Ce trou dans l'absorbance est par ailleurs présent sur chaque suspension de MND-H obtenue quelle que soit la pression de H₂ (**Figure III-21 (b)**). Une observation similaire a récemment été rapportée par d'autres équipes pour des hydrogénations de nanodiamants de bonne qualité cristalline[172][185][200]. L'origine de cette structure sera discutée dans la suite de ce chapitre.

Lors de nos mesures expérimentales en spectroscopie IR, une seconde différence s'est dégagée entre les surnageants et les sédiments dans la zone associée aux elongations C-H (2800-3000 cm^{-1}) comme le montre le **Figure III-22** :

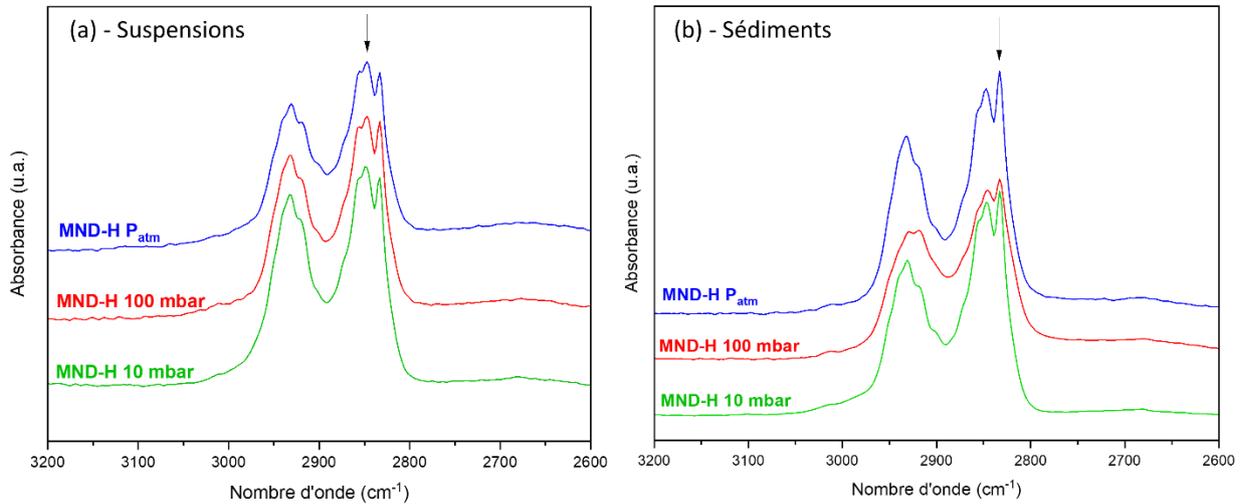


Figure III-22 – (a) Spectres d'absorption infrarouge des MND-H stables en suspension recuites à différentes $P(\text{H}_2)$. (b) Spectres d'absorption infrarouge des sédiments MND-H recuites à différentes $P(\text{H}_2)$

On constate sur la **Figure III-22** une différence de signature des bandes en IR au niveau du massif des elongations C-H selon les facettes cristallographiques. En effet, lors de l'analyse des surnageants de MND-H quelle que soit la pression, la bande à 2850 cm^{-1} est systématiquement la plus intense. Cette bande est associée aux elongations C-H selon la facette (110). Lors de l'analyse des sédiments de MND-H quelle que soit la pression, la bande à 2830 cm^{-1} est à présent la plus intense. Cette bande est associée aux elongations C-H selon la facette (111). Cette observation suggère une différence de stabilité colloïdale qui serait due aux facettes. Ce point sera discuté en [partie B-4.2.](#) de ce chapitre.

3.3. Etude colloïdale sur les MND-H en suspension dans l'eau

Comme nous venons de l'établir, pour chaque valeur de pression de H_2 lors d'un recuit à 750°C , les MND-H sont stables en suspension. En partant de ce constat, nous avons voulu observer s'il se dégageait des différences de comportement de ces colloïdes selon les différentes pressions de H_2 expérimentées à 750°C . Deux aspects ont ici été étudiés :

- l'évolution dans le temps de la stabilité de ces colloïdes par des mesures DLS et de zétamétrie
- l'organisation spatiale des colloïdes au sein du solvant

Les suspensions de MND-H étudiées sont représentées en **Figure III-23** :

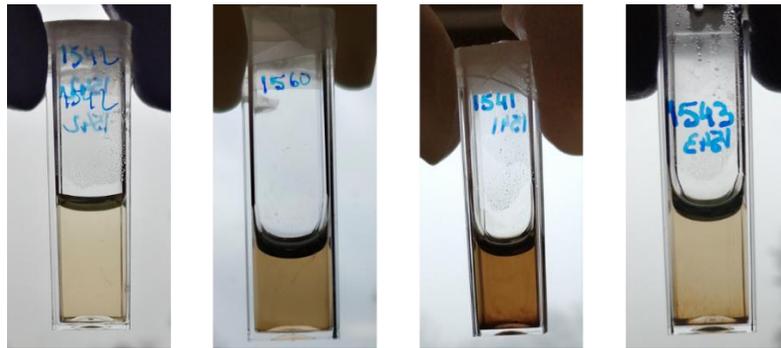


Figure III-23 – Photographies des suspensions utilisées pour l'étude colloïdale à $t_{+2\text{mois}}$. De gauche à droite : MND-Ox, MND-H 10 mbar, MND-H 100 mbar, MND-H 1000 mbar. Suspensions à $1,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (sauf MND-H 100 mbar à $0,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)

3.3.1. DLS et zétâmetrie

Le suivi de la stabilité colloïdale s'est effectué sur une période de 2 mois par des mesures de DLS et de zétâmetrie. Ces mesures sont simples et rapides à mettre en place. Chaque mesure a été réalisée sur une suspension à $1 \text{ mg}/\text{mL}$ (sauf pour la MND-H 100 mbar réalisée à $0,5 \text{ mg}/\text{mL}$), en appliquant constamment les mêmes paramètres de mesure (angle = 173° , filtre 0,001% T), en veillant à ne pas agiter les suspensions. Les cellules de mesure en zétâmetrie et en DLS n'étant pas les mêmes, les mesures en zétâmetrie n'ont pu être réalisées qu'à t_0 et $t_{2 \text{ mois}}$ afin de ne pas perturber l'agitation des colloïdes. Le suivi de l'intensité de la lumière rétrodiffusée en fonction du temps sur une période de 2 mois, ainsi que l'évolution du diamètre hydrodynamique des nanoparticules en suspension dans l'eau selon les différentes pressions de H_2 utilisées lors des recuits est représenté en **Figure III-24** :

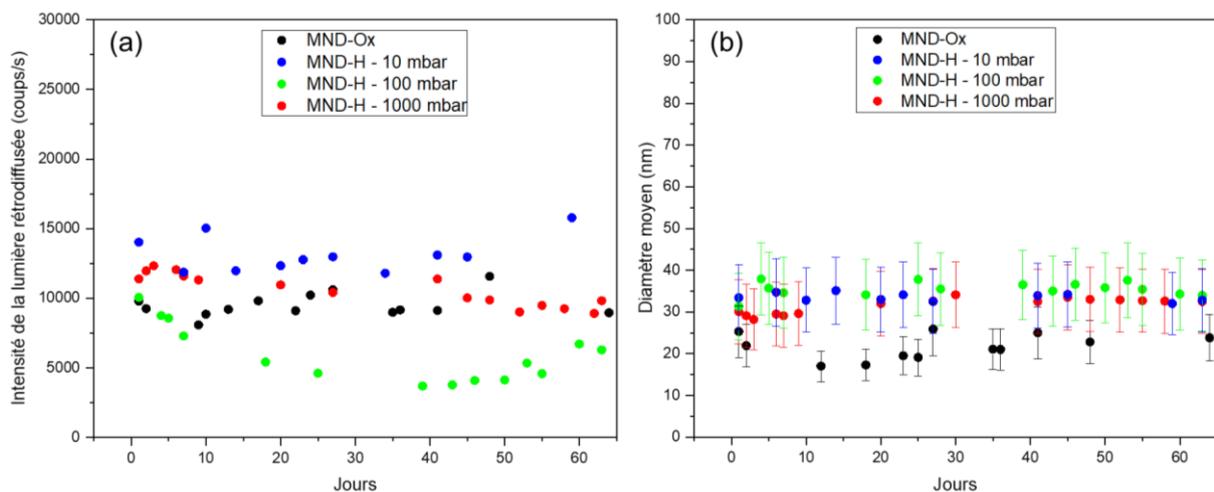


Figure III-24 – (a) Variation de l'intensité de lumière rétrodiffusée mesurée par DLS pour des MND-Ox et des MND-H à différentes pressions en fonction du temps. (b) Mesure du diamètre hydrodynamique moyen pour les MND-Ox et des MND-H à différentes pressions en fonction du temps, mesures effectuées à $1,0 \text{ mg}/\text{mL}$ (sauf MND-H – 100 mbar, mesure à $0,5 \text{ mg}/\text{mL}$)

Les mesures de potentiel zêta ζ à $t_{+1\text{jour}}$ et $t_{+2\text{mois}}$ de ces suspensions sont rapportées en **Table III-14** :

Echantillons	Potentiel zêta ζ (en mV)	
	à t_0	à $t_{+2\text{mois}}$
MND-Ox	- 47 ± 3	- 46 ± 1
MND-H – 10 mbar	+ 38 ± 1	+ 33 ± 3
MND-H – 100 mbar	+ 36 ± 3	+ 33 ± 4
MND-H – 1000 mbar	+ 41 ± 2	+ 36 ± 2

Table III-14 – Potentiels zêta mesurés pour des MND-Ox et des MND-H hydrogénés à différentes pressions de H₂. Mesures effectuées à 1,0 mg/mL (sauf la MND-H – 100 mbar, mesure à 0,5 mg/mL)

En première observation, la mesure de la variation d'intensité de la lumière rétrodiffusée en **Figure III-24** est globalement constante pour tous les échantillons sauf pour le MND-H 100 mbar. La très faible évolution des tendances obtenues pour les MND-Ox et les MND-H 10 mbar ne semblent pas indiquer de phénomène d'agrégation, ni de sédimentation pour ces 2 échantillons. Dans le cas des MND-H 1000 mbar, on constate une baisse d'environ 15% de l'intensité de lumière rétrodiffusée après 60 jours. Les MND-H 100 mbar présentent une évolution contre intuitive dont nous ne sommes pas parvenus à identifier la cause. Le suivi dans le temps du diamètre hydrodynamique moyen déterminé à partir de la diffusion en nombre nous indique une valeur constante avoisinant les 30 nm pour toutes les MND-H, et autour de 20 nm pour les MND-Ox. Pour le traitement d'oxydation et pour les recuits sous différentes pressions de H₂, on observe une valeur absolue du potentiel zêta supérieure à 30 mV. La somme de ces observations combinées nous permet d'affirmer que **les suspensions de MND-H obtenues** sont donc **stables sur l'intervalle de temps considéré**.

3.3.2. Cryo-microscopie électronique

La cryo-microscopie électronique en transmission (Cryo-MET) est une technique donnant accès directement à la répartition spatiale des nanoparticules au sein de leur solvant. Cette technique repose sur le même principe physique que la microscopie électronique à transmission. Après avoir été mise au point pour l'observation d'échantillons biologiques, la cryo-microscopie est utilisée depuis quelques années pour caractériser des nanomatériaux en suspension. La communauté nanodiamant utilise désormais cette technique pour élucider l'organisation colloïdale des ND dans l'eau. Plusieurs études ont permis d'imager la répartition réelle des nanoparticules en suspension et de rendre compte de leur état d'agglomération une fois en suspension[144]-[145]. Il est rapporté dans la littérature que les DND en suspension tendent à former des chaînes, des cordes ou encore des grappes[201]. Ces différents agencements sont définis de la façon suivante[201] :

(i) Les **chaînes** correspondent à un agencement de nanoparticules collées les unes aux autres constituant un squelette principal dont l'épaisseur ne dépasse pas le diamètre d'une particule primaire

(ii) Les **cordes** correspondent à un regroupement similaire aux chaînes, dont l'épaisseur fait entre 1 et 3 fois le diamètre d'une particule primaire

(iii) les **grappes** correspondent aux agglomérats dont le diamètre est supérieur à 3 fois le diamètre d'une particule primaire

La formation d'agglomérats de type « chaîne » est plutôt associée à une chimie de surface hydrogénée, tandis que les DND-Ox auront tendance à former des structures plus compactes[202]. De même, la concentration en DND va avoir un impact sur le type d'agglomération : en augmentant la concentration des DND, on va passer de structures type « chaîne » à des structures type « corde » ce qui a été confirmé par des mesures de SAXS[146]. L'objectif ici est de rapporter pour la première fois des observations en cryo-MET sur des particules fonctionnalisées de type MND.

3.3.2.1. Principe de la cryo microscopie électronique à transmission

Pour la préparation de l'échantillon, un dépôt de 5 μL de suspension de ND à 0,6 mg/mL est réalisé sur une grille de type « holey carbon » qui possède un film de carbone avec des pores de forme, de dimension et d'espacement réguliers. Une étape dite de « blotting » consiste à éliminer l'excédent d'eau pour ne laisser plus qu'une fine couche d'eau à la surface de la grille. Cette fine couche est ensuite rapidement plongée, via une guillotine, dans une cupule métallique contenant de l'éthane liquide (-184°C) afin d'amorphiser l'eau résiduelle. En effet, la cryo-microscopie nécessite de figer les molécules de solvant sans qu'elles cristallisent afin de pouvoir observer l'arrangement spatial des nanoparticules qu'elles contiennent. Par ailleurs, l'éthane peut parfois se retrouver piégé dans l'eau amorphe, il apparaît alors sous forme de sphères sur les clichés d'observation. L'observation se fera à travers l'un des pores des grilles de Cryo-MET où les ND se retrouveront piégées dans l'eau vitrifiée comme illustré sur la **Figure III-25** :



Figure III-25 – Schéma représentant un pore présent dans le film de carbone amorphe (*en gris*) où l'eau vitrifiée (*en bleu*) emprisonne des nanoparticules

Cette grille est ensuite insérée dans un boîtier cryogénique Gatan Elsa (698) qui sera par la suite introduit dans le microscope électronique ThermoFischer Scientific G3 Titan Themis 300. Afin de ne pas abîmer la glace, un mode « low-dose » est utilisé ; la dose d'électrons fixée n'est que de 10 e^-

\AA^2 . L'échantillon est constamment maintenu à une température de -181°C . L'utilisation du Cryo-MET ne nous permet cependant pas d'accéder au même grossissement que le MET-HR ; les observations sont réalisées à des grossissements de $\times 5400$ et $\times 58000$, suffisants pour caractériser la répartition spatiale des nanodiamants. Les observations ont été réalisées en collaboration avec *Eric Larquet* de la plateforme Cimex de l'école Polytechnique.

3.3.2.2. Mesures expérimentales sur MND-Ox

Deux séries de mesures en cryo-MET ont été réalisées sur une suspension de MND-Ox dans l'eau à $0,6 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ et $12,2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, respectivement. Les clichés obtenus sont présentés en **Figure III-26** :

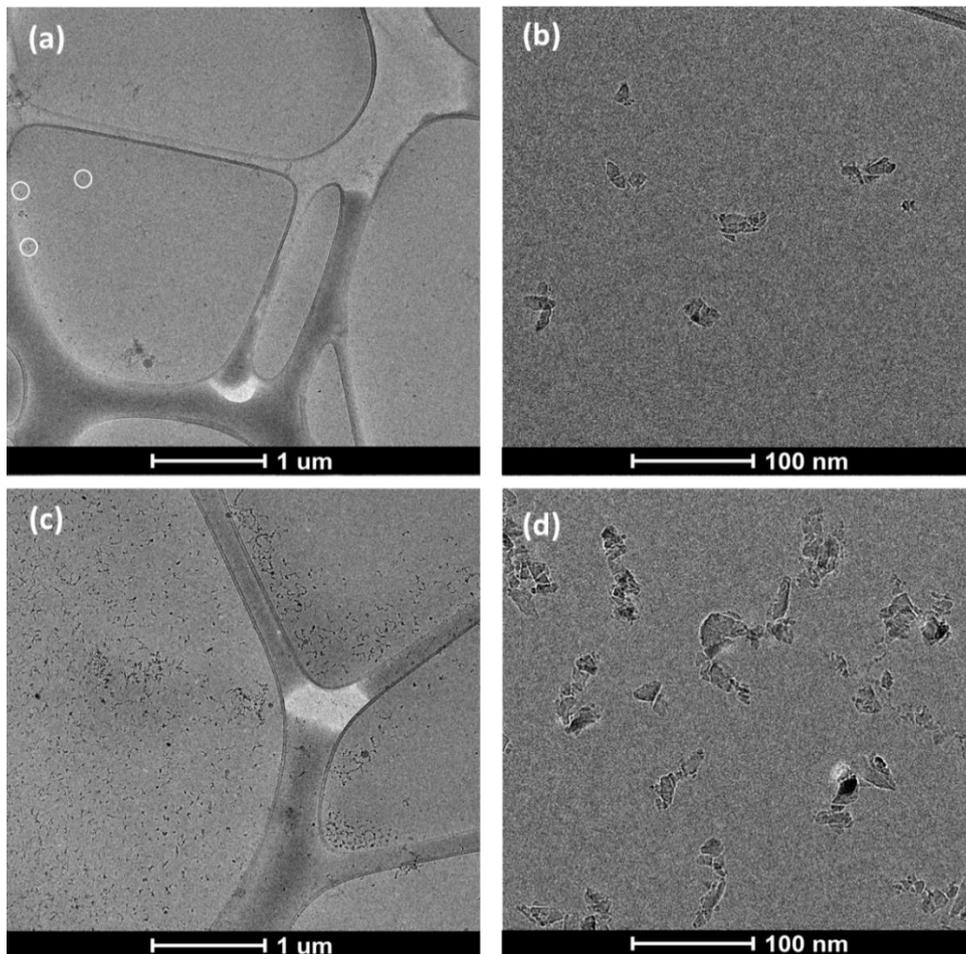


Figure III-26 –Clichés cryo-MET de MND-Ox oxydées à 480°C . (a)-(b) MND-Ox à $0,6 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ & (c)-(d) à $12,2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Les cercles blancs sur le cliché (a) indiquent les zones où se situent les nanoparticules

Une première série de clichés présentée en **Figure III-26 (a)-(b)** a été réalisée sur les MND-Ox à une concentration de $0,6 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ et a mis en évidence la nécessité d'augmenter considérablement leur concentration. En effet, avec une concentration à $12,2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, on augmente la densité de

nanoparticules comme observé en **Figure III-26 (c) et (d)**. On pourra donc plus facilement comparer l'organisation spatiale des nanoparticules selon leur chimie de surface. Il est probable que lors de l'étape dite de « blotting » (qui consiste à absorber la majeure partie de la goutte déposée sur notre grille), la quasi-totalité des MND-Ox se soit retrouvée sur le papier utilisé à cet effet. On reconnaît par ailleurs l'aspect facetté caractéristique des MND.

Une série de clichés de MND-Ox à $12,2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ est présentée en **Figure III-27** :

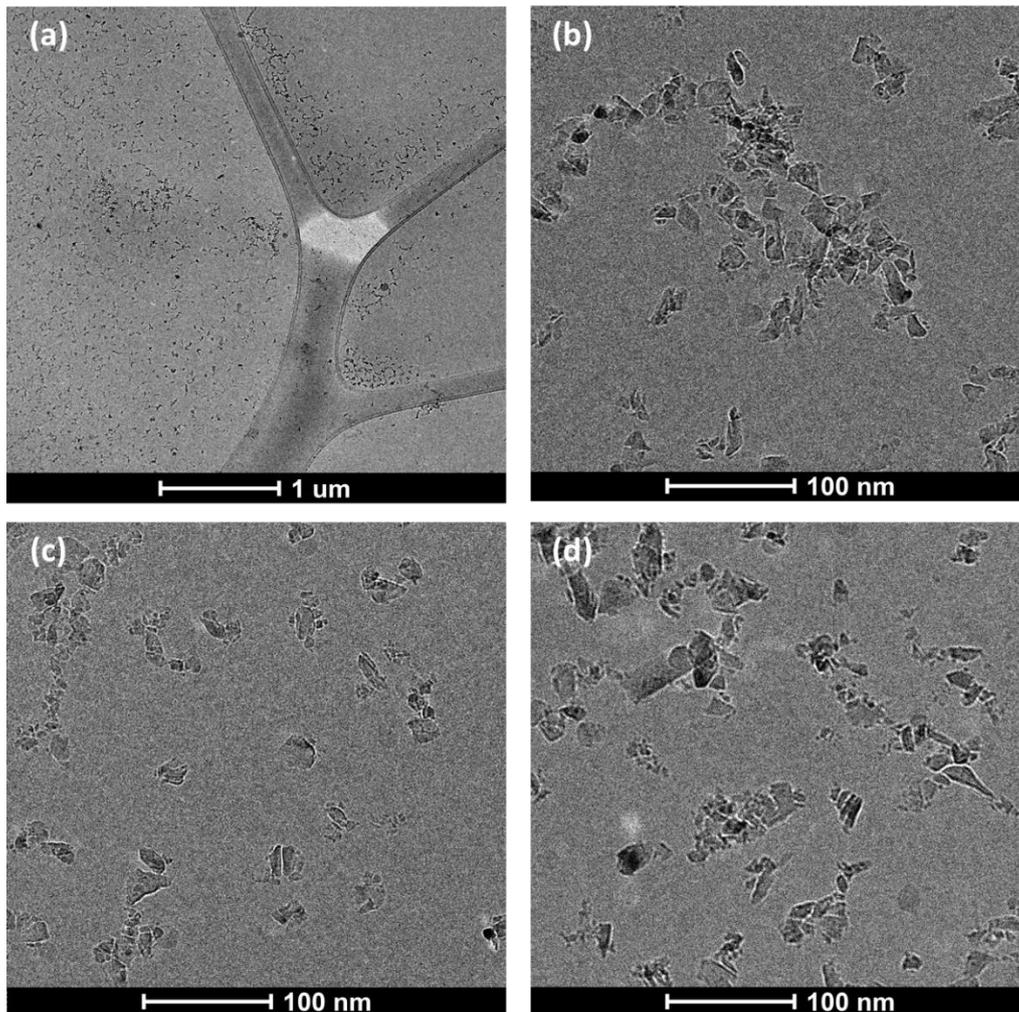


Figure III-27 – Clichés cryo-MET de MND-Ox à $12,2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. (a) à faible grossissement & (b-d) à plus gros grossissement dans différentes zones de l'espace

On distingue sur la **Figure III-27** plusieurs types d'agencements adoptés par les MND-Ox en suspension dans l'eau. On peut observer des nanoparticules isolées, ainsi que les structures définies en [partie B-3.2.2.](#) : des chaînes, des cordes ainsi que des agglomérats.

3.3.2.3. Mesures expérimentales sur MND-H – 100 mbar & 1000 mbar

Une dernière série de mesures en cryo-MET a été réalisée sur des suspensions à $0,6 \text{ mg.mL}^{-1}$ de MND-H 100 mbar et MND-H 1000 mbar, respectivement. Une première série de clichés en champ large est présentée en **Figure III-28** :

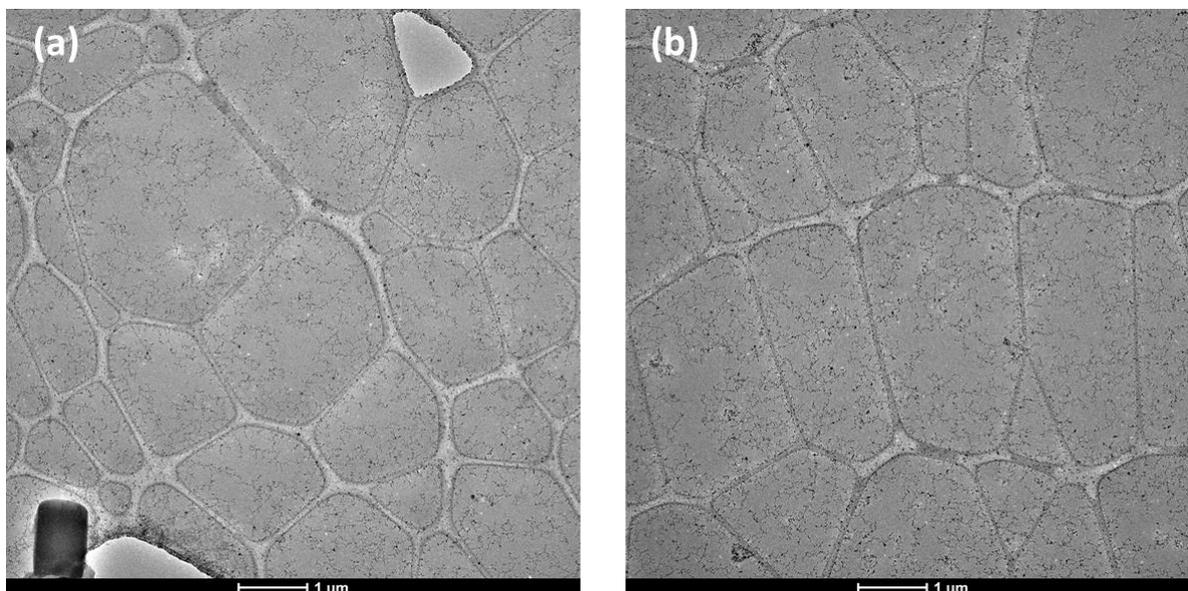


Figure III-28 – Clichés cryo-MET sur une zone étendue de suspension de MND-H à $0,6 \text{ mg.mL}^{-1}$ recuites à différentes pressions de H_2 . (a) MND-H 100 mbar et (b) MND-H 1000 mbar

Les clichés des **MND-H recuites à différentes pressions de H_2** en **Figure III-28** montrent que ces nanoparticules ont tendance à former des **structures de type chaînes** constituées de MND-H collées les unes aux autres sur de **très longues distances**, de l'ordre parfois de plusieurs microns. Il est intéressant de noter que cet ordre à longue distance n'est pas décelé par les mesures DLS. La représentation en intensité de MND-H recuites à 750°C sous 1000 mbar de H_2 en **Figure III-13** mesure en faible proportion des objets dont le diamètre hydrodynamique peut excéder plusieurs centaines de nanomètres. Comme expliqué au **Chapitre II**, cette faible proportion est surestimée ; le traitement mathématique du signal perçu par la DLS va favoriser les objets dont le diamètre est important. Un second traitement mathématique permet de passer aux représentations en nombre; dans ce cas l'ordre à longue distance devient encore moins perceptible. Ces résultats illustrent encore une fois la nécessité de combiner les techniques analytiques afin de caractériser l'état réel des colloïdes.

On note par ailleurs une densité de nanoparticules bien plus élevée sur les clichés de MND-H 100 mbar et MND-H 1000 mbar réalisés à $0,6 \text{ mg/mL}$ que sur les clichés de MND-Ox réalisés à $12,2 \text{ mg.mL}^{-1}$ (**Figure III-27 (a)**). Des observations de ces mêmes MND-H 100 mbar et MND-H 1000 mbar ont été réalisées à grossissement plus important et sont présentés en **Figure III-29** :

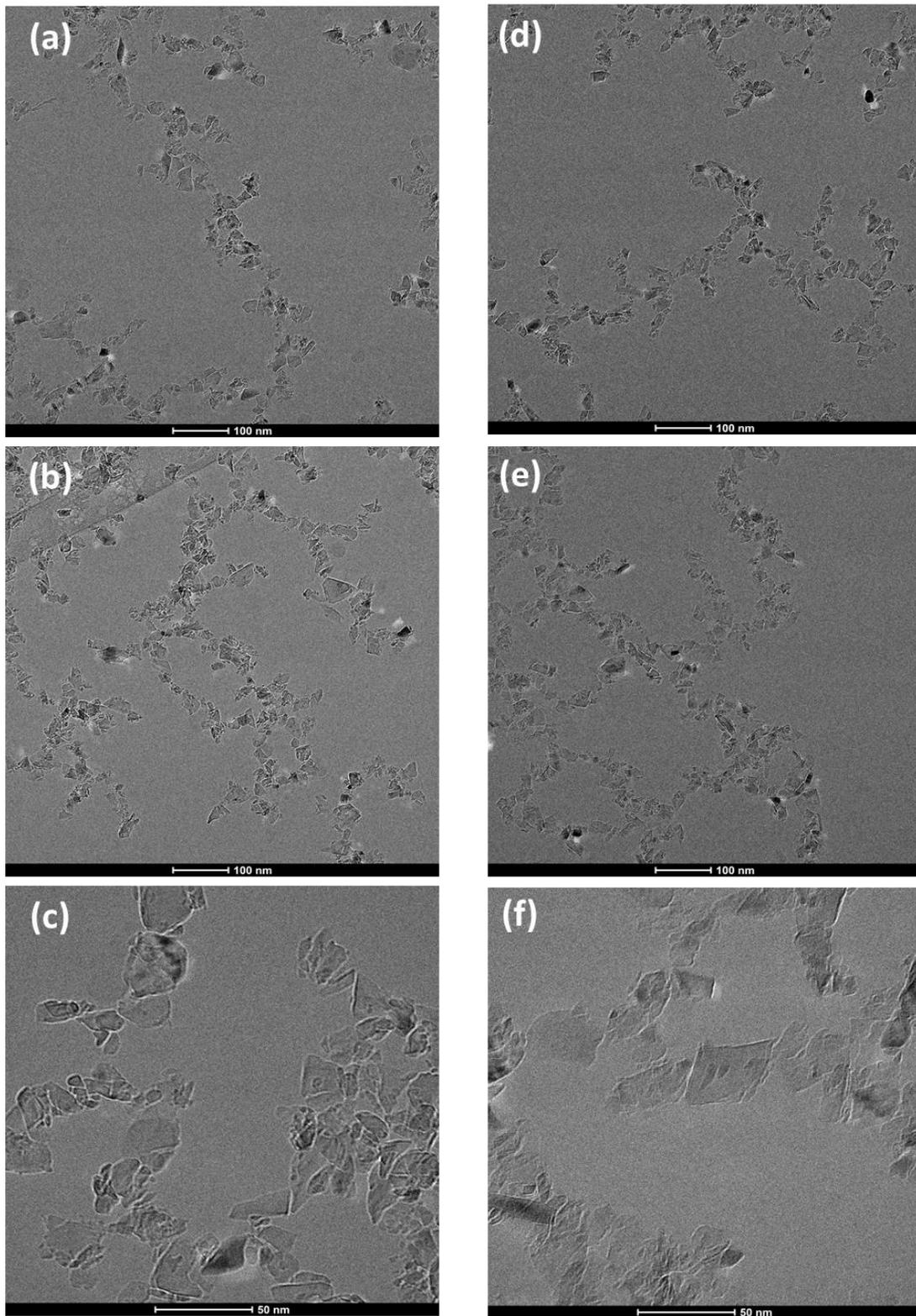


Figure III-29 – Clichés cryo-MET de suspensions de MND-H à $0,6 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ recuites à différentes pressions de H_2 . (a-c) MND-H 100 mbar à différents grossissements. (d-f) MND-H 1000 mbar à différents grossissements.

Les clichés à plus fort grossissement des MND-H recuites à 100 mbar et 1000 mbar en **Figure III-29** confirment leur assemblage particulier: un long squelette constitué des plus grosses

nanoparticules qui présente de nombreuses ramifications. Les chaînes observées ici sont organisées sur de bien plus longues distances que les MND-Ox observées en **Figure III-27 (a)**. Les clichés **(c)** et **(f)** à très fort grossissement nous indiquent que les nanoparticules se collent par l'intermédiaire de leurs facettes. Cette observation est probablement liée aux signatures infrarouge observées en **Figure III-22** qui compare la signature des élongations C-H selon les facettes. La bande plus intense est celle à 2850 cm^{-1} associée aux facettes (110) pour les surnageants, et celle à 2830 cm^{-1} associée aux facettes (111) pour les sédiments. L'influence des facettes sera discutée en [partie B-4.2.](#) de ce chapitre.

3.4. Bilan sur l'effet de la pression

Plusieurs aspects ont ici été étudiés afin de mesurer l'effet de la pression pour l'obtention de MND-H stables en suspension dans l'eau. Dans un premier temps, nous avons pu établir que lors d'un recuit à 750°C , **chaque pression de H_2 permettait la formation** du massif caractéristique **des liaisons C-H** en surface ainsi qu'une **très forte réduction des bandes d'élongations C=O** en spectroscopie infrarouge. Les analyses XPS mettent en lumière une **forte diminution de la quantité d'oxygène** en surface ; en partant de 9,4 % at d'oxygène sur les MND-Ox, on mesure seulement 2,5 % at, 2,5 % at et 1 % at d'oxygène pour les MND-H à 10 mbar, 100 mbar et 1000 mbar, respectivement. Cette tendance à la **désoxygénation proportionnelle à la pression de H_2** est par ailleurs confirmée par les analyses de la bande de valence. Cette partie a cependant permis d'illustrer que la **pression n'est qu'un paramètre secondaire** pour hydrogéner la surface de MND afin qu'elles soient stables en suspension.

Dans un second temps, une comparaison entre les surnageants et les sédiments a été réalisée. Une **première différence observée est la présence d'un trou dans l'absorbance à 1331 cm^{-1}** , présent uniquement lors des mesures en infrarouge des surnageants. Une seconde différence a été notée. En IR, la bande à **2850 cm^{-1} est systématiquement la plus intense pour les surnageants**, tandis que la **bande à 2830 cm^{-1} est systématiquement la plus intense pour les sédiments**.

Dans un troisième temps, nous nous sommes intéressés au comportement colloïdal des MND dans l'eau. Un suivi dans le temps (2 mois) de la variation de l'intensité de la lumière rétrodiffusée a permis d'attester de la stabilité colloïdale des MND-Ox comme des MND-H 10 mbar et MND-H 1000 mbar. Seules les MND-H 100 mbar ont présenté un comportement encore inexpliqué pour le moment. En parallèle, le diamètre hydrodynamique moyen sur cette même période s'est avéré constant pour chaque échantillon et a également permis de montrer l'absence d'agglomération et de sédimentation au cours du temps. Les potentiels zêta des suspensions à t_0 (+ 41 mV, + 36 mV et + 38 mV pour les MND-H à 10, 100 et 1000 mbar, respectivement) et à $t_{+2\text{mois}}$ (+ 36 mV, + 33 mV et + 33 mV pour les MND-H à 10, 100 et 1000 mbar, respectivement) sont toujours supérieurs au critère de stabilité

colloïdale ($\zeta > |30|$ mV) et confirme la **haute stabilité des MND-H quelle que soit la pression de H₂** lors du traitement thermique. Des observations en cryo-MET semblent montrer un comportement propre aux MND-H. En effet, au sein du solvant, les MND-Ox forment localement des structures types chaînes, cordes ou grappes. Cependant, les **MND-H forment une structure en chaîne qui peut s'étendre sur plusieurs microns**. L'étude au cryo-MET montre à très fort grossissement que les **MND-H se collent par leurs facettes** pour former ces chaînes.

4. Discussion

La première partie de cette étude a consisté à étudier l'impact de la température sur l'obtention de MND-H stables en suspension. Comme indiqué en [partie B-3.1.1.1](#), un recuit à 650°C sous atmosphère de H₂ pendant 5h n'est pas suffisant pour permettre la mise en suspension des MND-H ; ici seuls les recuits à 700°C et 750°C l'ont permis. Les analyses IR effectuées par ATR, ainsi que l'XPS, présentées en [partie B-2.](#), nous ont montré que la **réduction des fonctions oxydées en surface est proportionnelle à l'élévation de la température** de recuit. Des analyses plus fines en transmission nous ont permis d'évaluer de manière relative l'effet des différentes températures de recuit sur la formation de liaisons C-H à la surface des MND. Il ressort de ces résultats que la **qualité de l'hydrogénation n'évolue plus au-delà de 650°C**. Nos analyses combinées montrent qu'**à taux de couverture en C-H comparable, c'est la minimisation des fonctions oxydées sur la surface qui va permettre la stabilité colloïdale des MND-H**. On peut raisonnablement suggérer qu'une surface présentant un trop fort résiduel de fonctions COOH (induisant un potentiel négatif à pH neutre) ne va pas permettre d'atteindre un potentiel zêta suffisamment positif (lié aux terminaisons C-H) pour assurer une répulsion électrostatique suffisante entre les MND. Cette observation, même si elle demeure assez évidente, restait à démontrer expérimentalement. De tous nos résultats expérimentaux, nous concluons qu'**un recuit sous pression atmosphérique de H₂ à une température de 750°C est le plus adapté pour l'obtention de MND-H stables en suspension**.

Parmi tous les paramètres testés, les MND-H qui ont pu être mises en suspension sont celles recuites à 700°C ou 750°C à pression atmosphérique de H₂, ainsi que celles recuites à 750°C à 10 et 100 mbar. De cette étude émerge au final une question : quelle est l'origine de la stabilité colloïdale observée sur les MND-H ?

4.1. Origine du potentiel zêta positif - Rôle du carbone sp^2

La stabilité colloïdale est corrélée à un potentiel zêta élevé comme mentionné en **Chapitre II**. Seuls quelques articles ont mis en évidence une chimie de surface hydrogénée sur des MND avec un potentiel zêta positif [203][186][187]. Parmi eux, seul celui de *Ginés et al.* [186] avait mesuré un potentiel zêta sur des MND suite à un traitement thermique d'hydrogénation. La communauté nanodiamant a émis plusieurs hypothèses sur l'origine du potentiel zêta positif des MND-H. En 2017, *Ginés et al.* l'ont attribué à la protonation de carbone sp^2 en surface des nanoparticules après deux étapes successives de recuit sous vide puis sous atmosphère d'hydrogène [186]. Cet article postule qu'il est impératif de générer une couche de carbone sp^2 (par recuit à 1000°C sous vide) en préalable à l'hydrogénation pour obtenir un potentiel zêta positif. Par la suite, un traitement d'hydrogénation à 500°C à une pression de H_2 de 10 mbar permettrait de protoner la coquille de carbone graphitique de surface, induisant en parallèle l'apparition d'un potentiel zêta positif. A l'issue de ces 2 traitements thermiques successifs apparaît un potentiel zêta ζ mesuré supérieur à 30 mV uniquement pour les valeurs de $pH < 5$. Les nombreuses analyses de chimie de surface de cette étude présentent des clichés en MET-HR montrant l'existence de reconstructions graphitiques en surface, complétées par des analyses en spectroscopie Raman montrant une bande G intense à l'issue du traitement. Cependant, aucune quantification du carbone sp^2 n'est réalisée dans cette étude. Les analyses des MND-H suite aux traitements appliqués par notre équipe vont dans le sens de particules hydrogénées dépourvues de carbone sp^2 . Au vu de nos résultats expérimentaux, il est donc **difficile d'attribuer un potentiel zêta positif aux MND-H induit par la présence de carbone sp^2 à leur surface.**

Au travers d'une approche spectroscopique, une seconde hypothèse est avancée par l'équipe de *Petit et al.* qui lie le potentiel zêta positif mesuré sur des DND-H à l'organisation des molécules d'eau autour des nanoparticules et à un transfert de charge de la nanoparticule vers le solvant [171]. Le mécanisme de transfert de charge a déjà été rapporté dans la littérature sur les DND-H [154]. Dans l'eau, ce mécanisme s'explique par l'équilibrage du potentiel électrochimique des DND-H avec celui d'un couple Red/Ox en solution générant une courbure de bande à l'interface. Lors de ce transfert de charge, des électrons sont émis à partir de la surface des ND hydrogénés vers l'extérieur du matériau. Il en résulte donc une accumulation de trous à la surface du nanodiamant, et une accumulation d'électrons à proximité de la surface des ND-H. L'équipe de *Petit et al.* avance que cette accumulation d'électrons sera stabilisée par un transfert de ces derniers vers l'orbitale σ^* (anti-liante) de la liaison –OH de l'eau présente dans les premières sphères d'hydratation. Il en résulte donc une organisation spécifique des molécules d'eau autour des nanodiamants. Ainsi, le potentiel zêta positif sur des DND-H est associé à la présence de charges positives à la surface issues de l'accumulation de trous par un mécanisme de transfert de charge, qui induira également une organisation spécifique des molécules

d'eau autour des nanoparticules, qui pourrait expliquer leur bonne stabilité colloïdale. **Le mécanisme de transfert de charge semble donc plus envisageable pour expliquer le potentiel zêta positif des MND-H.**

4.2. Rôle des facettes

La comparaison en infrarouge met en évidence une nette différence entre surnageant et sédiment sur la zone associée au massif des elongations C-H selon les facettes ($2800-3000\text{ cm}^{-1}$) sur la **Figure III-22**. Au début des années 2000[165][112][110], les équipes taiwanaises de *H.C. Chang & C.L. Cheng* ont proposé que la bande à 2830 cm^{-1} associée à l'**élongation C-H selon la facette (111) serait dépendante de la taille des cristallites en présence**. Cette signature en IR n'est d'ailleurs pas observée sur les DND avoisinant les 5 nm au **Chapitre II**. Les DND, trop petites, auraient donc trop peu de facettes (111) pour détecter le pic à 2830 cm^{-1} . L'apparition de cette facette est renforcée par le phénomène de broyage lors du processus d'obtention de MND, comme mentionné en **Chapitre I**. En analysant des nanoparticules de type MND dont le diamètre est compris entre 35 et 350 nm, les auteurs mettent en évidence l'apparition de la bande à 2830 cm^{-1} dont l'intensité augmente avec le diamètre. Ici, nous utilisons des nanoparticules dont le diamètre est centré autour de 13,1 nm pour les MND-H avant leur mise en suspension (**Table III-1**). Expérimentalement, la bande à 2850 cm^{-1} associée aux elongations C-H selon la facette (110) est la plus intense pour les surnageants (**Figure III-22-(a)**), tandis que la bande à 2830 cm^{-1} associée aux elongations C-H selon la facette (111) est la plus intense pour les sédiments. Il y aurait donc potentiellement un tri par la taille s'opérant lors de la mise en suspension qui pourrait justifier la plus grande intensité associée à la facette (111) observée en IR pour les sédiments. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des mesures des tailles moyennes de cristallites des sédiments par diffraction des rayons X (**Table III-15**).

Echantillons	Taille moyenne cristallite	
	Avant mise en suspension (nm)	Sédiments (nm)
MND-Ox	12,8	11,2
MND-H – 100 mbar	13,2	12
MND-H – 1000 mbar	13,1	11,9

Table III-15 – Comparaison des tailles moyennes des cristallites pour des MND selon le traitement thermique appliqué calculées à partir des pics de diffraction (111), sur des nanoparticules en sortie de traitement thermique et sur sédiments obtenus après des étapes de sonication et de centrifugation

Les résultats rapportés en **Table III-15** sont estimés à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (111) du diamant, en utilisant l'approximation de Scherrer. Au vu de l'incertitude de la formule de Scherrer sur la taille moyenne de nos cristallites[135], on peut estimer que les tailles moyennes comparées sont du même ordre de grandeur. Le recuit n'a donc pas réellement d'influence sur la taille moyenne des cristallites. Ces mesures nous indiquent aussi qu'aucun tri en taille s'opère lors de la mise en suspension. **Cette signature différente en infrarouge ne semble donc pas due à une différence de taille entre les particules stables et les sédiments.**

Les travaux d'*Amanda Barnard* sur la répartition du potentiel électrostatique sur un nanodiamant selon les facettes permettent cependant d'élaborer une piste de réflexion sur les signatures différentes des sédiments vis-à-vis des surnageants. Ces travaux théoriques sur des nanodiamants quasi-sphériques[157], nous indiquent la répartition des charges de surface avec :

- des facettes (100) fortement positives
- des facettes (110) plutôt faiblement positives, qui ont la possibilité de stabiliser les autres surfaces fortement chargées
- des facettes (111), soit fortement négatives, soit faiblement positives

Ces mêmes travaux nous indiquent que la facette (110) permet de neutraliser la polydispersité des potentiels électrostatiques de surface dès lors que les nanoparticules ont une taille supérieure à 3 nm. Nos mesures de potentiel zêta, intimement liées au potentiel de surface, sont positives pour les MND-H (**Table III-14**). Cette valeur de potentiel zêta positif va donc dans le sens d'une contribution plus importante des facettes (100) et (110). Rappelons ici que la bande d'élongation C-H associée aux facettes (111) à 2830 cm^{-1} est la plus intense pour les sédiments comme observé en **Figure III-22-(b)**. Il y aurait donc un tri au moment de la mise en suspension, les nanoparticules présentant une plus grande proportion de facettes (111), et donc un potentiel électrostatique global moins positif, seraient retenues dans le sédiment.

Afin d'aller plus loin sur cette hypothèse, nous avons effectué des mesures d'absorption IR directement en sortie de traitement thermique (avant mise en suspension). Nous avons utilisé pour cela un microscope IR en transmission et analysé plusieurs zones de cette poudre étalée sur un support (**Figure III-30**):

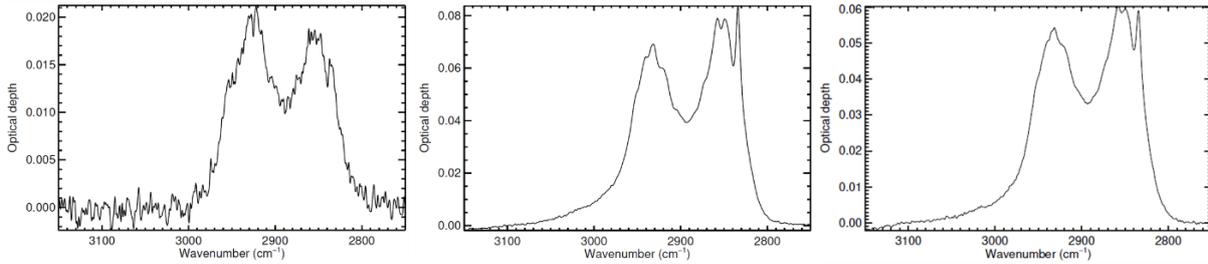


Figure III-30 – Spectres infrarouge en transmission directement sur une même poudre de MND-H recuite à 750°C à 1000 mbar de H₂ mesurés sur différentes zones. De gauche à droite : Taille de spot de 400 μm², 3600 μm² et 5625 μm²

Ces mesures sur poudre montrent que la bande dont l'intensité est la plus élevée peut tout aussi bien être la (100), la (110) ou encore la (111). Avant mise en suspension, il y a donc plusieurs configurations mixées. **On peut émettre l'hypothèse que lors du processus de mise en suspension, un « tri par facette » s'opère : les MND-H présentant une trop grande proportion de facettes (111) induisant un potentiel électrostatique négatif vont compenser les potentiels électrostatiques positifs induits par leurs autres facettes (100) et (110) résultant en leur sédimentation. Les MND-H stables en suspension seraient donc celles présentant une plus faible proportion de facettes (111).** De plus, l'apparition du potentiel zêta est directement lié à l'hydrogénation de surface. Par ailleurs, la littérature décrit une densité de liaisons C-H sur la facette (110) 1,2 fois supérieure à celles des facettes (111)[204]. Ceci légitime d'autant plus la tenue en suspension préférentielle de MND-H présentant une plus grande proportion de facettes (110). Les particules de type MND restant de taille supérieure à 3 nm pour une majeure partie, cette hypothèse nécessite plus d'expérimentations pour être vérifiée. Il faut également mentionner que ce massif C-H caractéristique est en réalité composé de plusieurs bandes comprenant des singulets et des doublets dont l'intensité et la position varie en fonction de paramètres comme la taille ou encore la morphologie des nanoparticules[110]. Il n'est donc pas à exclure que les autres facettes participent également à la stabilité. De plus, les clichés de cryo-MET en **Figure III-29 (c) et (f)** montrent que les nanoparticules se collent par l'intermédiaire de leurs facettes. La littérature rapporte des interactions préférentielles entre facettes menant à leur agglomération[205][206]. L'équipe de Shery Chang[201] a récemment montré par des analyses en cryo-MET que les DND dont le potentiel zêta était positif présentaient des dimensions fractales supplémentaires (*i.e.* la formation d'un réseau) qui n'ont pas été observées sur des DND avec un potentiel zêta négatif. On peut ici également émettre l'hypothèse que l'agrégation spécifique des MND-H dans l'eau en chaîne sur de longues distances serait due à une interaction entre les facettes chargées positivement et les facettes (111) des particules stabilisées en suspension. **Ces analyses suggèrent que les facettes jouent un rôle sur la répartition colloïdale des nanoparticules en suspension.**

4.3. Couche conductrice de surface

Lors de cette étude, nous avons également pu constater un « trou » dans le spectre d'absorbance IR à la valeur de 1331 cm^{-1} pour les MND-H. Ce phénomène est par ailleurs observé sur chacune des suspensions stables en suspension comme en témoigne la **Figure III-31** :

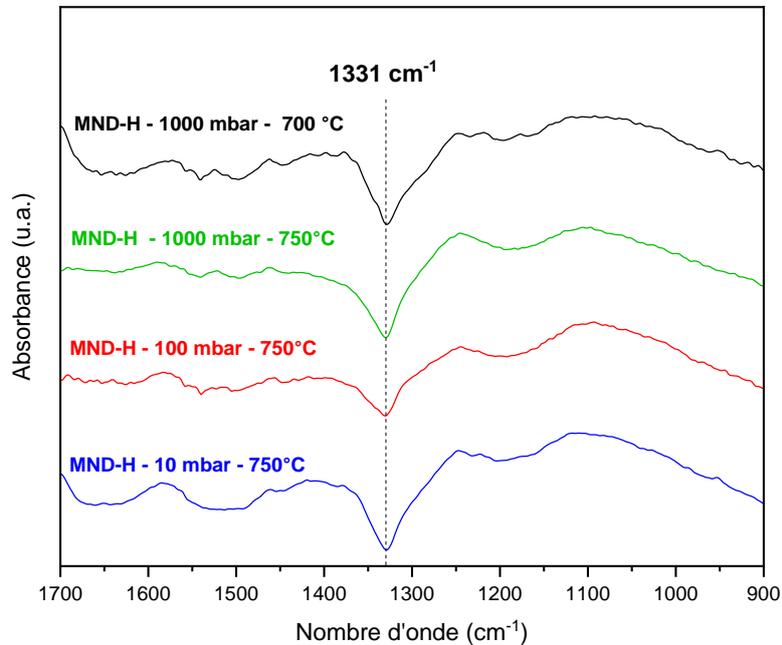


Figure III-31 – Zone $1700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ des spectres d'absorption infrarouge de suspensions de MND-H stables en suspension. MND-H recuites à 700°C sous 1000 mbar de H_2 (en noir) et MND-H recuite à 750°C sous 10, 100 et 1000 mbar de H_2 en bleu, rouge et vert, respectivement.

En spectroscopie Raman, cette valeur correspond à la bande du diamant du 1^{er} ordre, normalement éteinte en IR (sauf en présence de défauts structuraux comme l'azote en insertion rendant parfois visible cette bande sur les DND[207]). Ce trou dans l'absorbance est presque systématiquement observé sur des suspensions et quasiment jamais observé lors de l'analyse des sédiments en spectroscopie IR sur cristal ATR. Afin d'exclure un artefact lié à la méthode ATR, des mesures en spectroscopie infrarouge en transmission sont présentées en **Figure III-32** :

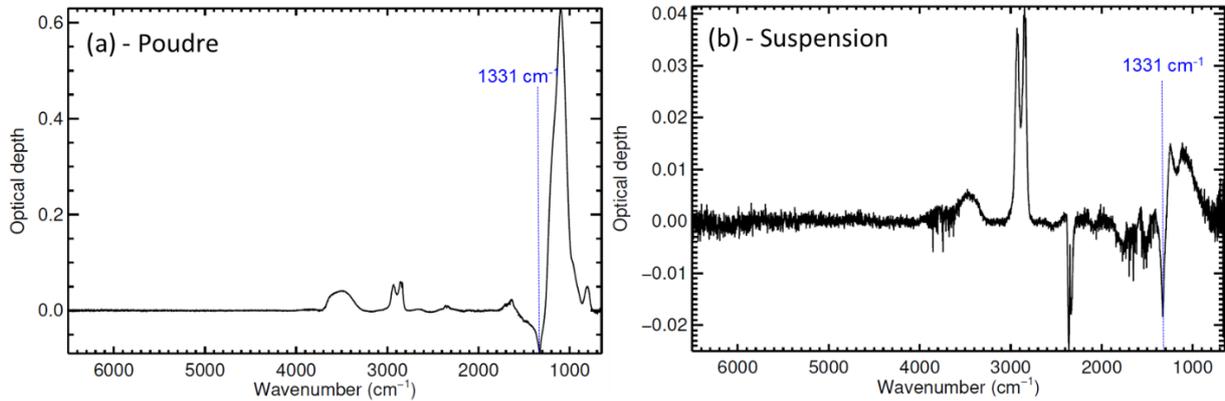


Figure III-32 – Spectres infrarouge réalisés sur (a) poudre non mise en suspension et (b) suspension de MND-H recuite à 750°C sous 1000 mbar de H₂ après traitement du signal

Comme constaté en **Figure-32**, ce trou dans l'absorbance à 1331 cm⁻¹ est également observé en transmission ce qui nous permet d'exclure un artefact qui serait lié à la méthode ATR. Parmi la dizaine de spectres en transmission réalisés sur différentes zones de poudre non mise en suspension de MND-H recuites à 750°C sous 1000 mbar de H₂ ce trou est systématiquement observé. Une même structure a très récemment été rapportée sur des MND-H hydrogénées dans des conditions proches des nôtres[185]. Ce phénomène a aussi été observé par les équipes d'*Evgeny Ekimov*[172] et *Oleg S. Kudryavtsev*[200] pour des ND hydrogénés issus d'un procédé de croissance haute pression haute température à partir de précurseur moléculaires. Les nanodiamants formés par ces procédés sont, au même titre que les MND utilisées pour cette étude, facettés et de très bonne qualité cristalline. Ces deux études attribuent ce « trou » en absorbance à 1330 cm⁻¹ à un effet Fano[208] ; cet effet est causé par un phénomène d'interférences destructives entre les niveaux discrets d'énergie des phonons de notre matériau et le continuum de niveaux d'énergie de trous ou d'électrons qui apparaissent à la surface des MND-H. Cet effet Fano signe donc la **présence d'une conductivité de surface sur les MND-H**. Un tel effet induisant un « trou » dans l'absorption IR a été rapporté sur d'autres nanostructures, comme les nanotubes de carbone[209] ou encore des particules métalliques d'argent[210].

Les auteurs de ces différentes études sur les MND-H n'avancent cependant pas la même origine pour cette conductivité de surface qui engendre ces interférences Fano. Dans le premier cas, l'équipe de *Kudryavstev et al.* propose que cette conductivité soit liée à celle bien connue sur diamant massif hydrogéné (SCL) mise en évidence à la fin des années 1980[211] et déjà mise en évidence sur ND hydrogénées[212]. On explique cette conductivité par un phénomène de transfert de charge (*transfer doping model* en anglais) se produisant à la surface d'un diamant hydrogéné au contact avec de l'air ou de l'eau[188][211][213]. Dans ce modèle, un équilibre électrochimique s'établit entre la surface hydrogénée du matériau et des adsorbats contenant de l'oxygène présents dans une fine couche d'eau, générant une couche superficielle conductrice à la surface. Cette couche résulte d'une accumulation de trous à la surface du matériau, générant ainsi une courbure de bande[204]. Par ce

mécanisme, on parvient à générer une couche conductrice de surface assimilable à un dopage de type p, y compris sur du diamant non-dopé.

Dans le deuxième cas, l'équipe de *Ekimov et al.* avance l'hypothèse que cet effet Fano serait, en plus du mécanisme de transfert de charge, induit par des restructurations de liaisons pendantes à la surface du diamant en une couche monoatomique de graphite. Cependant, ces reconstructions de carbones sp² ne peuvent que partiellement expliquer la conductivité de surface au vu de l'abondance de liaisons C-H sur leurs nanoparticules. Dans notre cas, la batterie de méthodes de caractérisation employée met en lumière la faible quantité de carbone sp² présente sur nos MND-H et **favorise donc l'hypothèse d'une conductivité de surface de type p induite par un mécanisme de transfert de charge uniquement** avancée par *Kudryavstev et al.*

Bien que l'origine exacte de cette couche de conductivité de surface n'ait pas encore été parfaitement identifiée, l'effet Fano observé témoigne de sa présence et n'est observé que sur des MND-H stables en suspension. Cette conductivité de surface est notamment avancée dans la littérature pour expliquer la stabilité des DND-H[154] en colloïde. **Il y a donc un lien très probable entre cette conductivité de surface et la stabilité colloïdale des MND-H.** A ce stade de l'étude, il est cependant difficile d'aller plus loin dans l'explication de ce phénomène et de relier directement cette conductivité de surface au potentiel Zeta positif observé.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu dresser un profil complet des nanodiamants issus de broyage selon leur chimie de surface. Au travers d'une caractérisation fine des propriétés de cœur, de chimie de surface et colloïdale des MND-Ox et des MND-H, il est désormais plus facile d'appréhender l'utilisation de ces nanoparticules en tant que photocatalyseur.

Dans un premier temps, une caractérisation du cœur des nanoparticules nous a permis d'illustrer les différences majeures qui opposent DND et MND : les MND sont des nanoparticules de **diamètres élevés comparativement aux DND** (≈ 18 nm pour les MND contre ≈ 5 nm pour les DND), un **rapport surface sur volume plus faible que les DND** ($183 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $165 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les MND-Ox et MND-H, respectivement, contre $317 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $344 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les DND-Ox et DND-H, respectivement) et possèdent une **excellente qualité cristalline**, ainsi qu'un **aspect facetté** conservés suite à des traitements thermiques d'oxydation et d'hydrogénation. Ces nombreuses différences seront à prendre en compte pour expliquer les différentes activités photocatalytiques des ND en **Chapitre IV**. Une batterie de techniques analytiques a été employée pour caractériser à la fois le cœur, la chimie de surface et le comportement colloïdal de ces nanoparticules dans l'eau (MET-HR, DRX, BET, IR, Raman, DLS, Zétâmétrie). Suite à un recuit sous air à 480°C pendant 5h, les **MND-Ox obtenues présentent en**

surface des fonctions oxydées (C=O, -OH, C-O et C-O-C), ainsi que du carbone dans un état d'hybridation sp^2 . Les MND-Ox dont le potentiel zêta est négatif, s'agglomèrent légèrement, principalement sous forme de chaînes et de grappes, mais voient leur stabilité colloïdale assurée par une forte répulsion électrostatique attribuée à la présence de groupements carboxylates en surface au pH de nos suspensions (pH \approx 6). Suite à un traitement d'hydrogénation à 750°C sous atmosphère de H_2 à 1000 mbar, les MND-H présentent un potentiel zêta positif caractéristique d'une surface hydrogénée. Lors du traitement thermique sous H_2 à haute température, la formation de liaisons C-H se fait au profit d'une quasi complète disparition des carbones dans un état d'hybridation sp^2 et des fonctions carbonyles en surface.

Dans un second temps, nous avons présenté une étude paramétrique permettant de déterminer les conditions d'obtention d'une suspension de MND-H dans l'eau stable dans le temps en étudiant séparément l'effet de la température et de la pression de H_2 . Cette étude paramétrique nous a permis de mettre en évidence :

(i) Une température seuil de 650°C pour permettre l'hydrogénation des MND déterminée par nos mesures de l'aire intégrée sous le massif associé aux élongations de liaisons C-H en spectroscopie infrarouge en transmission. Cependant, les groupements carbonyles, qui assurent un potentiel électrostatique négatif, demeurent en surface à cette température de recuit et suffisent à compenser les potentiels électrostatiques positifs conférés par les liaisons C-H.

(ii) Une température de recuit de 750°C ainsi qu'une pression de 1000 mbar de H_2 comme paramètres optimaux pour l'obtention de MND-H stables dans le temps. Une caractérisation poussée de la chimie de surface ainsi qu'un suivi colloïdal dans le temps des MND-H obtenues avec ces paramètres a permis de montrer que ces nanoparticules demeurent invariantes en colloïde sur une période de 2 mois.

(iii) L'obtention de MND-H qui ne nécessitent pas de carbone sp^2 pour être stabilisées en suspension dans l'eau. Cette information va à rebours d'une des hypothèses de la littérature pour expliquer l'origine du potentiel zêta positif sur les MND-H. Dans notre cas, l'hypothèse du transfert de charge semble plus à même d'expliquer l'origine du potentiel zêta positif observé sur les DND-H et les MND-H.

(iv) Une organisation colloïdale qui semble propre aux MND-H qui forment un réseau de chaînes s'étendant sur une distance allant jusqu'à plusieurs microns. Cette organisation à longue distance n'apparaît pas sur les clichés cryo-MET des MND-Ox, qui apparaissent plus agglomérées. Les résultats en cryo-microscopie mettent en lumière une interaction préférentielle selon les facettes que l'on relie par ailleurs aux mesures des élongations C-H selon les facettes en spectroscopie IR. La

signature des elongations C-H selon les facettes (111) toujours plus intense pour les sédiments que pour les surnageants nous permet d'émettre l'hypothèse d'un « **tri par les facettes** » lors de la mise en suspension de MND-H. De plus, les facettes (111) ayant un potentiel électrostatique négatif, leur interaction avec les facettes (100) et (110) ayant toutes deux un potentiel électrostatique positif, **serait potentiellement responsable du collage par facettes observé en cryo-microscopie électronique et donc de l'organisation spatiale des MND-H** en suspension dans l'eau.

(v) **La présence d'une couche conductrice de surface pour les MND-H stables en suspension**, manifestée par un trou dans l'absorbance à 1331 cm^{-1} . L'apparition de ce phénomène serait induite par un effet Fano, qui se manifeste à cause du mécanisme de transfert de charge. Il faut noter que la présence de cette **conductivité de surface liée à un phénomène de transfert de charge** traduit la génération d'une courbure de bande à la surface du matériau. Cette configuration électronique particulière des MND-H en suspension est donc à prendre en compte lors de l'analyse des différences de comportement en photocatalyse des MND-Ox et des MND-H qui seront présentées en **Chapitre IV**.

Chapitre IV : Le nanodiamant comme photocatalyseur

Introduction

Les **Chapitre II** et **Chapitre III** ont permis une caractérisation fine des nanodiamants oxydés et hydrogénés sous forme pulvérulente ainsi que sous forme colloïdale. Ce **Chapitre IV** a pour objectif d'utiliser les ND en tant que photocatalyseurs pour la production de carburant solaire.

La première partie de ce chapitre présente un état de l'art de la photocatalyse et des nombreux leviers d'améliorations employés dans ce domaine. Nous nous concentrerons sur les principales caractéristiques nécessaires à un photocatalyseur pour initier la production photocatalytique de H₂ et la photoréduction du CO₂. Cette partie bibliographique se terminera par la présentation des propriétés électroniques du ND qui en font un candidat pertinent pour son utilisation en tant que photocatalyseur.

La seconde partie de ce chapitre se concentre sur l'utilisation du nanodiamant en phase liquide pour la production de H₂ sous rayonnement solaire par voie photocatalytique. Nous y traiterons l'influence de la chimie de surface, de la concentration ainsi que de l'utilisation d'agent sacrificiel pour catalyser les performances du nanodiamant pour la production de H₂.

La troisième partie est axée autour de deux études distinctes pour initier la photoréduction du CO₂ (CO₂PR). La première étude cherche à mettre en place un protocole de CO₂PR en voie liquide sous illumination UV d'une suspension de ND. La seconde utilise le nanodiamant comme photocatalyseur en voie sèche afin de réduire le CO₂ sous rayonnement solaire et sous atmosphère contrôlée.

A – Photocatalyse

1. Définitions et concepts

1.1. Qu'est-ce que la photocatalyse ?

La catalyse est un procédé qui est omniprésent dans le domaine de la chimie : environ 90% des processus chimiques incluent une étape de catalyse[214]. Elle vise à abaisser les barrières énergétiques afin de rendre plus facile des réactions normalement difficiles à mettre en place. Pour y parvenir, un réactif sous forme liquide, solide ou gaz, qualifié de « catalyseur » est ajouté au milieu réactionnel, afin de diminuer l'énergie d'activation de la réaction chimique visée. A l'issue de cette réaction, le

catalyseur est restitué sous sa forme initiale afin de ne pas apparaître dans l'équation de réaction globale du procédé chimique mis en place. L'objectif de la **photo-catalyse** est donc de catalyser une réaction, c'est-à-dire, diminuer son énergie d'activation afin d'augmenter sa vitesse, en utilisant les **photons comme source d'énergie**. L'objectif vers lequel tend la recherche actuelle est le développement de matériaux capables d'absorber en grande quantité un rayonnement dans le domaine du visible afin d'utiliser le rayonnement solaire comme source quasi-illimitée d'énergie, tout en conservant des capacités oxydo-réductrices performantes.

Le concept de photocatalyse est proposé pour la première fois en 1972[215] par l'équipe de *Fujishima et al* à la suite d'une expérience de photolyse de l'eau en présence d'un semi-conducteur : le TiO₂. Cette étude met en évidence la décomposition de l'eau suite à l'absorption de la lumière par le semi-conducteur (SC) au travers de l'équation suivante qui correspond à la dissociation de l'eau[216] : $H_2O + 2h\nu \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2$. Il existe principalement deux types de photocatalyse : celle dite **homogène**, où les réactifs et le catalyseur se présentent sous la même phase (solide, liquide ou gazeux), et celle dite **hétérogène**, où les réactifs et le catalyseur ne se présentent pas sous la même phase. Dans cette thèse, nous allons nous intéresser à la photocatalyse hétérogène où le photocatalyseur sera le nanodiamant, constituant la phase solide, qui va réagir avec des espèces en voie gazeuse ou en voie liquide.

1.2. La photocatalyse, pourquoi on s'en sert ?

Les procédés photocatalytiques sont employés à des fins de dépollution de l'eau et de l'air[217], afin de développer des matériaux autonettoyants[218], et surtout pour produire des **carburants solaires**. En effet, la photocatalyse est utilisée pour transformer le CO₂[219] en molécules à haute valeur ajoutée, ainsi que pour générer du H₂[220]. Nous nous sommes intéressés à ces deux réactions dans ce travail de thèse.

Parmi les matériaux les plus exploités dans l'industrie pour des applications photocatalytiques, on peut compter le TiO₂ comme le SC le plus étudié, mais également d'autres oxydes métalliques[221] comme le SrTiO₃ ou le ZrO₂, des sulfures métalliques comme CdS ou ZnS[222], des matériaux composites nanostructurés[223][224][225] comme des structures de nanoparticules de TiO₂ et de platine intercalées entre des feuillets de H₄Nb₆O₁₇, ou encore des composés organométalliques [226] (dont les *MOF* pour *Metal Organic Framework*).

Un photocatalyseur performant doit posséder un certain nombre de caractéristiques générales ainsi que des caractéristiques adaptées au procédé photocatalytique visé. Pour générer des carburants

solaires, un photocatalyseur doit pouvoir absorber dans le visible, avoir un positionnement adéquat des bandes de valence et de conduction (BV et BC), avoir une grande surface développée, être stable dans le temps, séparer efficacement les porteurs de charges, ne pas voir ses sites catalytiques empoisonnés progressivement, etc. Il demeure cependant difficile de trouver un semi-conducteur ayant toutes les qualités requises pour être un parfait photocatalyseur. De nombreuses stratégies sont développées en laboratoire pour optimiser les performances de photocatalyseurs comme l'ingénierie de la bande interdite par l'intermédiaire du dopage, l'utilisation de co-catalyseurs, etc. Certaines stratégies propres à la réaction photocatalytique envisagée seront développées en [partie A-4.2](#).

2. Production photocatalytique de H₂

La production photocatalytique de H₂ est une des voies les plus propres que l'on puisse imaginer pour générer du H₂ qualifié de « vert » puisqu'il ne génère que de l'eau et aucun autre gaz à effet de serre[227]. L'utilisation du rayonnement solaire pour transformer par photocatalyse des molécules comme l'eau constitue donc un des axes principaux de la recherche contemporaine dans le domaine de l'énergie et de la génération de carburants dit solaires[228].

2.1. Mécanisme de photodissociation de l'eau à la surface d'un semi-conducteur

Comme mentionné précédemment, le début des années 70 a vu naître l'essor de la photocatalyse au travers de la réaction de photodissociation de la molécule d'eau. La réaction de photodissociation de H₂O à la surface d'un semi-conducteur est appelée *water-splitting*. Pour y parvenir, l'équipe de *Fujishima et al* a utilisé du TiO₂ comme photocatalyseur afin de pouvoir réduire l'eau en H₂ à la bande de conduction du SC, et oxyder l'eau en O₂ à la bande de valence. Il s'agit d'un processus multi-électrons, et endothermique avec une variation de l'enthalpie libre $\Delta G^\circ = 238 \text{ kJ/mol}$ [229]. Le processus de photocatalyse, qui s'opère principalement avec des semi-conducteurs, est réalisé en plusieurs étapes[230][231] :

(1) Diffusion des réactifs de la phase fluide à l'interface avec le SC

(2) Adsorption de ces réactifs à la surface du SC

(3) Absorption d'un photon d'énergie incidente $h\nu$ supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite du SC qui photogénère un électron dans la BC devenant le lieu d'une réduction, et un trou dans la BV qui devient le lieu d'une oxydation

(4) Désorption des produits et réactifs

(5) Diffusion des produits formés vers la phase fluide

La **Figure IV-1** permet d'illustrer les différentes séquences qui constituent l'étape (3):

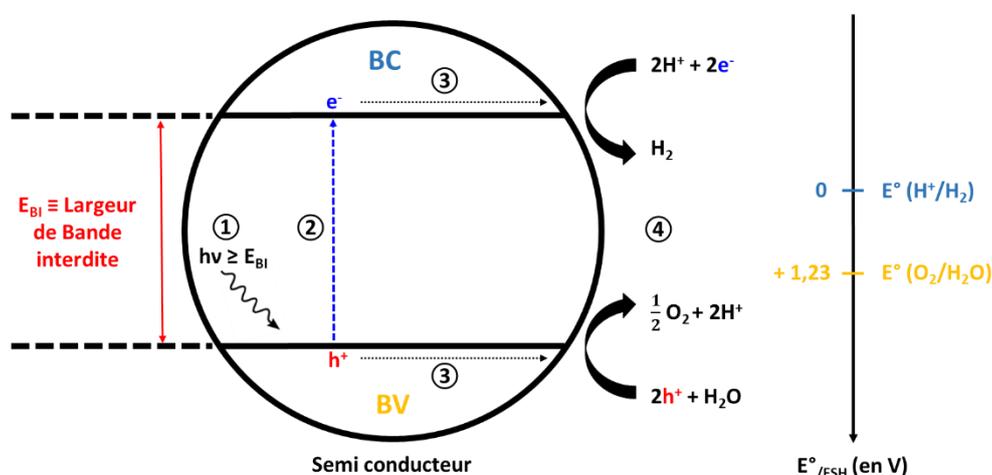


Figure IV-1 – Représentation schématique de l'étape de photocatalyse de la dissociation de l'eau à la surface d'un SC. On note E_{BI} la largeur de la bande interdite du SC

Cette étape (3), caractéristique de la photocatalyse, peut elle-même être divisée en plusieurs séquences, apparaissant sur la **Figure IV-1**, qui se suivent ainsi :

- ① **Absorption** d'un **photon** d'énergie incidente $h\nu$ supérieure ou égale à l'énergie E_{BI} correspondant à la largeur de la bande interdite du SC.
- ② Cette absorption engendre le passage d'un électron e^- de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) créant des lacunes électroniques au sein de la BV qu'on appelle des trous h^+ (*hole en anglais*). On génère ainsi une **paire électron/trou**.
- ③ Chacune de ces paires électrons/trous va migrer vers la surface du SC. Lors de cette migration, certaines paires photogénérées vont se **recombinaer** dans le volume, ou encore à la surface, à une certaine vitesse[232]. Les charges photogénérées parvenant jusqu'à la surface pourront réagir.
- ④ Les transferts **électroniques** entre la BV et la BC sont suivis de **transferts de charge** des porteurs photogénérés vers les espèces adsorbées en surface[233]. L'électron e^- situé à la BC va réagir avec une espèce adsorbée accepteuse d'électrons. En l'occurrence dans l'eau, il s'agit des protons H^+ qui vont se réduire en H_2 selon la demi-équation de **réduction** :



Le trou h^+ situé à la BV va réagir avec une espèce adsorbée donneuse d'électrons. En l'occurrence dans l'eau, il s'agit de la molécule H_2O qui va s'oxyder en O_2 selon la demi-équation d'**oxydation** :



Cette demi-équation d'oxydation peut aussi se noter :



Nous avons donc comme équation générale :



Ce sont donc les paires électrons/trous qui confèrent leurs propriétés oxydo-réductrices au matériau semi-conducteur. Ces capacités oxydo-réductrices seront intimement liées à la structure électronique ainsi qu'aux éléments chimiques qui composent le semi-conducteur, mais également à sa morphologie, sa surface spécifique, sa taille, etc.

2.2. Etat de l'art des matériaux semi-conducteurs pour la production de H₂

Pour initier la photodissociation de l'eau à la surface d'un SC, il faut impérativement que le positionnement de la structure électronique du matériau puisse initier la réduction ainsi que l'oxydation de l'eau. On peut donc dégager 2 critères pour la sélection d'un photocatalyseur permettant la photodissociation de l'eau[234].

Un premier critère est la **valeur de la bande interdite**, qui doit être supérieure à 1,23 eV. Afin d'être dans des conditions optimales[234], il faudrait que cette bande interdite se situe dans la plage [1,23 – 3,26] eV, qui correspond à la plage d'absorption du rayonnement visible.

Un second critère sera le **positionnement respectif de la BV et de la BC** du matériau par rapport aux potentiels des réactions visées. Cela signifie que le SC doit avoir une bande de conduction dont le potentiel est inférieur à celui de la réduction de l'eau (i.e. $E_{BC} < 0 \text{ eV}_{/ESH}$ à pH = 0 et $E_{BC} < -0,41 \text{ eV}_{/ESH}$ [235] à pH = 7) et il doit avoir une bande de valence dont le potentiel est supérieur à celui de l'oxydation de l'eau[236] (i.e. $E_{BV} > 1,23 \text{ eV}$ à pH = 0 et $E_{BV} > 0,82 \text{ eV}_{/ESH}$ [235] à pH = 7). Ces 2 critères vont déjà restreindre les matériaux envisageables pour une telle application.

Depuis le début des travaux sur le water-splitting, plusieurs matériaux SC ont été identifiés comme étant les plus adaptés. Ils sont ici regroupés sur la **Figure IV-2** :

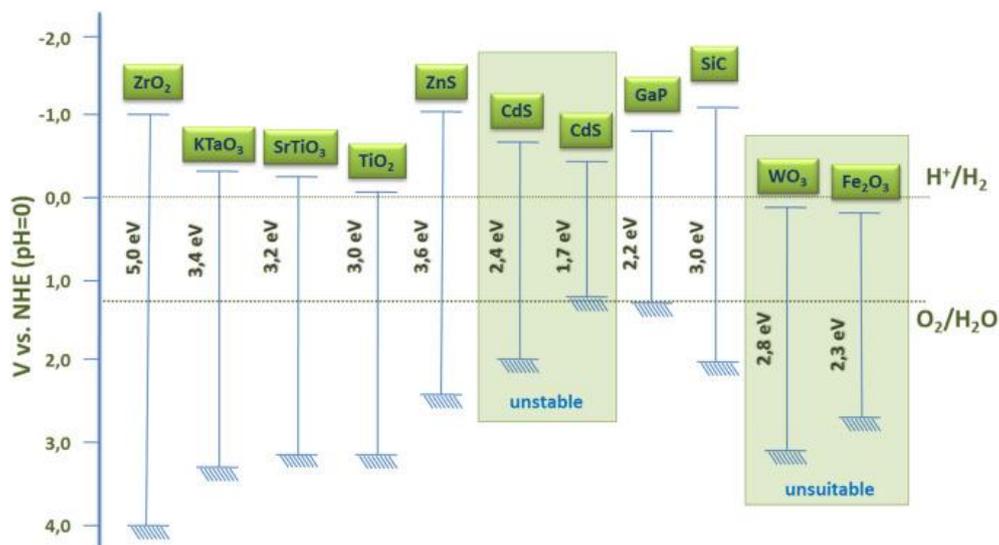


Figure IV-2 – Structures de bande et valeurs de bande interdite de différents SC utilisés pour le water-splitting. D'après la référence [237]

Parmi les premiers SC utilisés pour le water-splitting, on peut mentionner le TiO₂, le SrTiO₃ ou le La:NaTaO₃ qui n'absorbent que dans l'UV. Il est cependant rare d'utiliser un seul SC pour la photodissociation de l'eau ; beaucoup de travaux se concentrent sur la combinaison entre matériaux notamment le TiO₂[238] avec d'autres SC comme le CdS[239], le ZnO[240], des matériaux carbonés comme le graphène[241] ou le nitrure de carbone graphitique g-C₃N₄[242], etc. Certains travaux[243][244] s'intéressent plus précisément à l'effet de la structuration des matériaux sur les performances photocatalytiques avec notamment l'utilisation de pérovskites avec leur structure géométrique spécifique qui est censée faciliter la séparation de charges.

La **Table IV-1** recense une partie des photocatalyseurs utilisés pour le water-splitting et leurs performances. Il reste compliqué de comparer leurs efficacités puisqu'ils n'ont pas la même largeur de bande interdite, ne sont pas illuminés avec une même source lumineuse. Ces mesures sont généralement réalisées en présence d'un agent sacrificiel qui va aussi influencer les performances photocatalytiques du système[245]. Il est donc nécessaire de développer des bancs standardisés pour comparer les performances entre différents systèmes photocatalytiques, i.e. des bancs sur lesquels les conditions opératoires sont normalisées afin de pouvoir comparer entre eux deux systèmes photocatalytiques de manière parfaitement analogue.

Type	Catalyst	Light source	Yield ($\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$)	Quantum efficiency	STH	Stability
TiO ₂	Au-NiO _x /TiO ₂	300 W Xe	18.3(H ₂) and 9.0(O ₂)	Good
	Cl ⁻ /Pt-loaded TiO ₂	300 W Xe	300(H ₂) and 140(O ₂)	Fair
	Pt-loaded Mg/TiO ₂	300 W Xe	850(H ₂) and 425(O ₂)	19.4% at 350 nm	...	Good
Perovskite-type	Rh _{3-y} Cr _y O ₃ -loaded Al-doped SrTiO ₃	300 W Xe	5500(H ₂) and 2800(O ₂)	30% at 360 nm	...	Fair
	NiO-SrTiO ₃	300 W Xe	240(H ₂) and 130(O ₂)	0.041% at 315 nm	...	Fair
	Pt-Co ₃ O ₄ /18-facet SrTiO ₃	300 W Xe	4089(H ₂) and 2095(O ₂) ($\mu\text{mol h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	0.81% at 365 nm
	LaMg _x Ta _{1-x} O _{1+3x} N _{2-3x}	300 W Xe	16.7(H ₂) and 8.1(O ₂)	0.03% at 440 nm	...	Good
	CaTaO ₂ N	300 W Xe	6.5(H ₂) and 3.2(O ₂)	0.003% at 440 nm	...	Good
	NiO-loaded Cd ₂ Ta ₂ O ₇	300 W Xe	567.7(H ₂) and 287.7(O ₂)	Fair
	NiO/NaTaO ₃ :La	400 W Hg	5900(H ₂) and 2900(O ₂)	56% at 270 nm	...	Fair
	Ni/Sr ₂ Nb ₂ O ₇	450 W Hg	6.7(H ₂) and 3.3(O ₂)	23% in UV light	...	Good
	NiO/Ba-La ₂ Ti ₂ O ₇	450 W Hg	5000(H ₂)	50%	...	Fair
	Pt/H-SrBi ₂ Ta ₂ O ₉	250 W Hg	4910(H ₂)	Fair
	NiO _x -BaLa ₄ Ti ₄ O ₁₅	300 W Xe	4600(H ₂) and 2280(O ₂)	15% at 270 nm	...	Fair
	Pt/KCa ₂ Nb ₃ O ₁₀	300 W Xe	260(H ₂) and 120(O ₂)	3% at 300 nm	...	Good
Metal oxides and sulfides	Cu ₂ O	300 W Xe	3.6(H ₂) and 1.7(O ₂)	0.3% at 550-600 nm	...	Excellent
	Ni/Zn-Ga ₂ O ₃	450 W Hg	4100(H ₂) and 2200(O ₂)	Around 20%	...	Fair
	Rh _{0.3} Cr _{1.5} O ₃ -loaded γ -Ga ₂ O ₃	450 W Hg	4178(H ₂) and 1872(O ₂)
	Nanocrystalline CoO	AM 1.5G	5%	Bad
	CDots/CoO	300 W Xe	33.4(H ₂) and 18.2(O ₂)	1.02% at 420 nm	...	Good
Pt/CdS@Al ₂ O ₃	300 W Xe	62.1(H ₂) and 27.3(O ₂)	0.11% at 430 nm	...	Good	

Table IV-1 – Récapitulatif des SC rapportés récemment dans la littérature pour le water-splitting avec leurs performances et les conditions expérimentales associées. D’après la référence [246]

Comme on peut le voir dans la **Table IV-1**, on a des systèmes photocatalytiques dans lesquels on retrouve régulièrement la présence d’un co-catalyseur : cet aspect sera développé plus en détail en [partie A-4](#). On observe que les sources lumineuses utilisées ne sont pas identiques, aussi bien par leurs spectres d’émission, que par la puissance des lampes utilisées.

3. Photoréduction du CO₂ (CO₂PR)

3.1. Mécanisme de réduction du CO₂

A l’instar de la photogénération de H₂, la recherche actuelle tente de générer des carburants solaires par la réduction photocatalytique du CO₂. En 1979, les travaux pionniers de *Inouie et al*[247] ont mis en lumière la photoréduction du CO₂ en méthanol, et en acide formique principalement en utilisant différents SC comme le TiO₂, le ZnO, le CdS ou encore le SiC, tous utilisés également pour la production de H₂ (**Table IV-1**). Cet article a permis d’activement lancer la recherche concernant la photoréduction du CO₂, notée CO₂PR.

La photoconversion du CO₂ présente 2 avantages considérables[248]. Elle permet de transformer le CO₂ en molécules de type C₁ (i.e. molécule organique comprenant 1 atome de carbone) comme du CH₄ par exemple qui pourra ensuite être valorisé par combustion, redonnant ainsi du CO₂ : on génère ainsi une économie circulaire du carbone. Un second avantage réside dans le stockage de

l'énergie solaire sous forme de liaisons chimiques, notamment les C-H. Grâce au développement de la réduction par photocatalyse du CO₂, on pourrait ainsi parvenir à s'affranchir de l'utilisation de ressources fossiles[249]-[250] en le recyclant.

Le CO₂ peut être valorisé de plusieurs façons, on peut citer les procédés d'hydrogénation/méthanation, de reformage sec, d'électrolyse ou encore de thermochimie[251]. On distingue 4 approches principales pour la valorisation du CO₂ en utilisant l'énergie solaire :

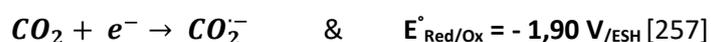
(1) On transforme les photons solaires en **électricité** à l'aide d'une **cellule photovoltaïque** pouvant ensuite alimenter une **électro-réduction** du CO₂[252].

(2) On génère du H₂ par **water-splitting**, puis le H₂ généré va ensuite servir à l'**hydrogénation** du CO₂[253].

(3) On utilise des photocatalyseurs moléculaires, généralement avec des complexes organométalliques, pour faire de la **photocatalyse homogène** du CO₂[254].

(4) On utilise des photocatalyseurs de type semi-conducteurs pour réaliser la photoréduction à l'interface solide-liquide ou solide-gaz pour faire de la **photocatalyse hétérogène** du CO₂[248].

Nous nous focaliserons ici uniquement sur les moyens de réduire le CO₂ dans le cadre de la photocatalyse hétérogène. En dépit d'une recherche qui dure depuis plusieurs décennies, le mécanisme exact de réduction du CO₂ n'est toujours pas clairement identifié[248]-[255]. Ceci s'explique par les propriétés de la molécule en elle-même : le CO₂ est extrêmement stable, inerte chimiquement, avec une géométrie linéaire, qui ne présente aucun moment dipolaire, et possède une symétrie D_{∞h}[256]. Par conséquent, l'ajout d'un électron sur l'atome de carbone pour former l'anion CO₂⁻ va induire une répulsion entre l'électron localisé sur le carbone et les paires d'électrons localisés sur les atomes d'oxygène, résultant en une perte de symétrie. Ceci sera très déstabilisant pour la molécule, ce qui explique le potentiel très négatif associé à la réduction du CO₂ :



Il n'existe pratiquement aucun SC avec un potentiel de réduction aussi négatif qui pourrait ainsi favoriser cette réaction. La littérature rapporte cependant un certain nombre de réactions de transformation du CO₂ qui nécessitent généralement un transfert de 2 jusqu'à 8 électrons, le tout assisté par un transfert de protons. L'équation permettant de relier l'énergie en eV au potentiel en V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH)[258]-[259] est : $E_{(eV)} = -4,44 - eE_{(V/ESH)}^\circ$. La **Table IV-2** rassemble les réactions envisagées ainsi que leur potentiel associé:

Réactions	$E^{\circ}_{/ESH}$ (en V) à pH = 7	E (en eV)
$CO_2 + e^- \rightarrow CO_2^{\delta-}$	- 1,90	- 2,54
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$	- 0,61	- 3,83
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$	- 0,53	- 3,91
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + H_2O$	- 0,48	- 3,96
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	- 0,38	- 4,06
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	- 0,24	- 4,2

Table IV-2 – Réactions de réduction du CO_2 impliquant un ou plusieurs électrons ainsi que leurs potentiels standards apparents à pH 7 (D'après la référence[260]). Ajout d'une colonne avec le calcul des énergies correspondantes en eV

Comme on peut le constater dans la **Table IV-2**, ces réactions sont à des potentiels bien moins négatifs et donc plus accessibles pour les SC. Un mécanisme concerté incluant le transfert de plusieurs électrons et protons étant très difficile à mettre en place, les articles traitant de la **photoréduction** multi-électrons du CO_2 sont peu nombreux dans la littérature[261]. Ainsi, le mécanisme le plus probable consiste très certainement en une série de transferts monoélectroniques. L'adsorption de CO_2 à la surface d'un matériau peut mener à la formation d'une espèce partiellement chargée $CO_2^{\delta-}$ au travers d'interaction avec les atomes de surface qui résulte en une activation du CO_2 [262].

Il faut également noter que l'atome sur lequel le CO_2 vient s'adsorber sur la surface va également influencer sur la sélectivité des produits photogénérés comme on peut l'observer sur la **Figure IV-3**. En effet, pour un système photocatalytique à base de TiO_2 , on constate que si l'adsorption du CO_2 se fait de manière monodentate par un atome d'oxygène, cela va favoriser la formation d'un radical carboxyle $\cdot COOH$ [263]. En revanche, si l'adsorption se fait de manière bidentate par les deux atomes d'oxygène alors cela favorise la formation d'un ion formate $HCOO^-$ [264]. Ces deux cas peuvent ensuite mener à un chemin réactionnel différent et donc à des produits différents.

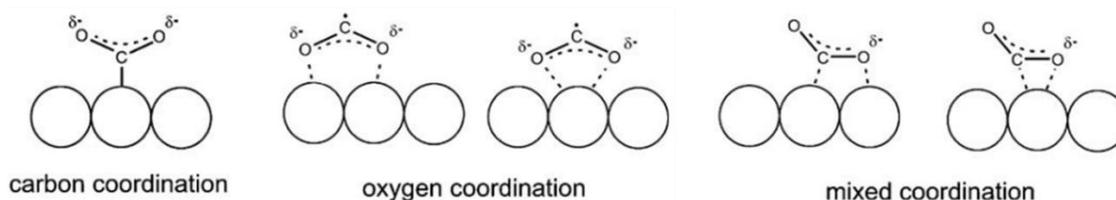


Figure IV-3 – Modes d'adsorption possibles du CO₂ à la surface d'un photocatalyseur. D'après la référence [263]

Différents mécanismes réactionnels de CO₂PR sont proposés en Figure IV-4 :

Pathway	Multielectron reaction mechanism
2e ⁻ , 2H ⁺ Formaldehyde Pathway	$CO_2 \xrightarrow[+2H^+]{+2e^-} HCO_2H \xrightarrow[+2H^+-H_2O]{+2e^-} H_2CO \xrightarrow[+2H^+]{+2e^-} CH_3OH \xrightarrow[+2H^+-H_2O]{+2e^-} CH_4$
1e ⁻ , 1H ⁺ Formaldehyde Pathway	$CO_2 \xrightarrow{+e^-} CO_2^{\bullet-} \xrightarrow{+H^+} HCO_2^{\bullet} \xrightarrow{+e^-+H^+} HCO_2H \xrightarrow{+e^-+H^+} H_3CO_2^{\bullet}$ $\xrightarrow{+e^-+H^+} HCOOH + H_2O \xrightarrow{+e^-} H_2CO^{\bullet} \xrightarrow{+H^+} H_3CO^{\bullet}$ $\xrightarrow{+e^-+H^+} CH_3OH \xrightarrow{+e^-+H^+} CH_3^{\bullet} + H_2O \xrightarrow{+e^-+H^+} CH_4$
Carbene pathway	$CO_2 \xrightarrow{+e^-} CO_2^{\bullet-} \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{+e^-+H^+} HCO_2^{\bullet} \\ \xrightarrow{+4e^-+4H^+-H_2O} H_2C = \end{array} \right. \xrightarrow{+2e^-+2H^+-H_2O} H_2C =$ $\left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{+2e^-+2H^+} CH_4 \text{ or } \\ \xrightarrow{+2e^-+2H^++CO(ads)} CH_3OH \end{array} \right\} \xrightarrow{+H_2C^{\bullet} (Carbene)} CH_3OH$ $H_4C_2 = \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{+2e^-} C_2H_4 \text{ or } \\ \xrightarrow{+2e^-+2H^+} C_2H_6 \end{array} \right\} \xrightarrow{+2e^-+2H^++(H_2C^{\bullet})_n} C_3, > C_3$
Glyoxal cycle Pathway	$CO_2 \xrightarrow{+e^-} CO_2^{\bullet-} \xrightarrow{+e^-+H^+} HCO_2^{\bullet} \xrightarrow{+e^-+2H^+-H_2O} HCO^{\bullet}$ $\left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{+RH} H_2CO(\text{formaldehyde}) \\ \xrightarrow{+h^+-CO} HCO^{\bullet} \end{array} \right\} \xrightarrow{HCO^{\bullet}} C_2H_2O_2(\text{glyoxal})$ $\left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{+h^+-CO} HCO^{\bullet} \\ \xrightarrow{+h^+-CO} H_3CO^{\bullet} \end{array} \right\} \xrightarrow{+e^-+H^+} C_2H_3O_2^{\bullet} \xrightarrow{+RH} C_2H_4O_2(\text{glycolaldehyde})$ $\left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{+h^+-CO} H_3CO^{\bullet} \\ \xrightarrow{+RH} CH_3OH(\text{methanol}) \end{array} \right\} \xrightarrow{+e^-+HO^{\bullet}} C_2H_3O^{\bullet}$ $\xrightarrow{+RH} H_4C_2O(\text{acetaldehyde}) \xrightarrow{+h^+-CO} H_3C^{\bullet} \xrightarrow{+RH} CH_4(\text{methan})$
2e ⁻ , 2H ⁺ Enol-like intermediates Pathway	C₂ pathway : $(1) CO_2 \xrightarrow{?} C_2H_4O_3 \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{\text{enol hydration diols}} C_2H_6O_4(\text{glyoxal}) \\ \xrightarrow{+2e^-+2H^+-H_2O} C_2H_4O(\text{acetaldehyde}) \end{array} \right\} \xrightarrow{+2e^-+2H^+-H_2O} C_2H_4(\text{ethylene})$ $(2) CO_2 \xrightarrow{?} C_2H_4O_3 \xrightarrow{+2e^-+2H^+} C_2H_4O_2 \xrightarrow{\text{enol hydration diols}} C_2H_6O_3(\text{glycolaldehyde})$ $\xrightarrow{+2e^-+2H^+-H_2O} C_2H_6O_2(\text{ethylene glycol}) \xrightarrow{+2e^-+2H^+-H_2O} C_2H_6O(\text{ethanol})$ C₃ pathway : $CO_2 \xrightarrow{?} C_3H_6O_2 \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{\text{keto-enol tautomerism}} C_3H_6O_2(\text{hydroxyacetone}) \\ \xrightarrow{+2e^-+2H^+-H_2O} C_3H_6O(\text{acetone}) \end{array} \right\} \xrightarrow{+2e^-+2H^+-H_2O} C_3H_6O \xrightarrow{\text{keto-enol tautomerism}}$ $C_3H_6O(\text{propionaldehyde}) \xrightarrow{+2e^-+2H^+-H_2O} C_3H_8O(\text{propanol})$

Figure IV-4 – Schémas illustrant divers mécanismes réactionnels multielectroniques de photoréduction du CO₂. D'après la référence [265]

La **Figure IV-4** illustre à quel point on peut obtenir une pluralité de produits à l'issue de mécanismes de transfert successifs d'électrons, qui dépendent des conditions expérimentales. Les produits majoritairement obtenus suite à une réduction du CO₂ sont les ions oxalates [(CO₂)₂²⁻], le monoxyde de carbone CO et l'acide formique/formate HCOOH/HCOO⁻ [266]. On peut également fréquemment trouver du méthane CH₄, du méthanol CH₃OH et d'autres composés organiques de type C₁ ou C₂.

En employant le nanodiamant hydrogéné comme photocatalyseur, on a pour objectif de générer un électron solvaté de haute énergie capable de réduire des molécules considérées comme inertes. L'utilisation de cet électron permet la réduction de molécules extrêmement stables comme le CO₂[267], ou les oxydes nitreux[268] par exemple.

3.2. Les matériaux pour la photoréduction du CO₂

Au même titre que pour le water splitting, un certain nombre de SC ont déjà été identifiés pour leur structure électronique d'intérêt pour initier la CO₂PR. La **Figure IV-5** présente la structure de bande d'une partie des matériaux utilisés à cet effet :

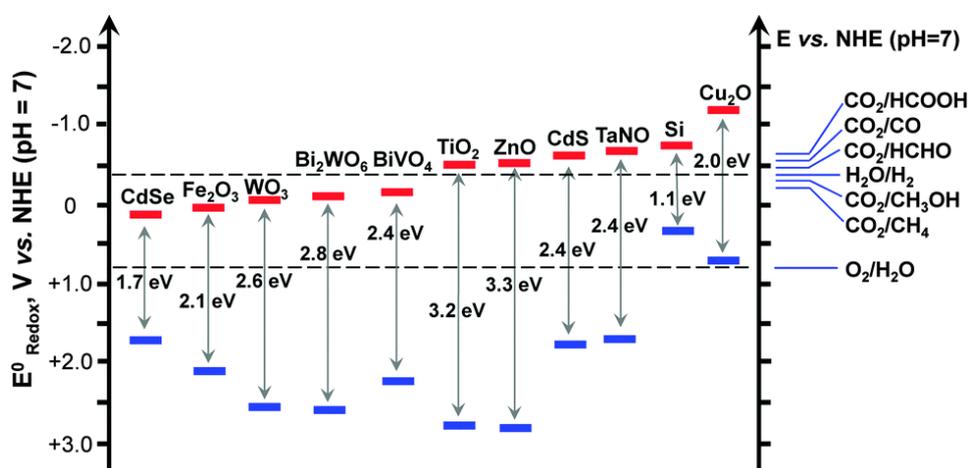


Figure IV-5 – Structures de bande et bandes interdites de différents SC utilisés pour la CO₂PR. D'après la référence [269]

Comme on peut le constater en **Figure IV-5**, on retrouve des SC utilisés également pour le water-splitting comme le CdS ou le TiO₂. Le TiO₂, SC parmi les plus étudiés en photocatalyse, est très régulièrement associé à d'autres co-catalyseurs, mais son efficacité reste assez faible[248]. La communauté scientifique s'est donc aussi orientée vers des sulfures[270] et des phosphures avec en particulier l'utilisation de GaP[247] et d'InP[271].

La **Table IV-3** regroupe quelques exemples des SC utilisés pour la CO₂PR avec leurs performances et les conditions expérimentales :

Photocatalyst	Modification	Synthesis method	Light source	Reducing agent	Major product	Photocatalytic output
CdS/g-C ₃ N ₄	Z-scheme	Hydrothermal	250 W Xenon lamp	CH ₃ OH	CH ₃ COOH	1352.07 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
AgCl/g-C ₃ N ₄	Z-scheme	Precipitation method	1000 W Xenon arc lamp	Tri-ethanolamine (TEA)	CH ₄	53.03 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
ZnO/ZnWO ₄ /g-C ₃ N ₄	Double Z-scheme	Stepwise calcination method	300 W Xenon lamp	H ₂ O	CH ₄	13.19 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
MWCNTs/TiO ₂ (anatase)	Composites	Sol gel and hydrothermal methods	15 W UV lamp	H ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH	149.36 μmol g ⁻¹
Nb doping TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	Z-scheme	Calcination	60 W white bulbs	H ₂ O	HCOOH	698 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
Au loading WO ₃ /g-C ₃ N ₄	Z-scheme	Agate mortar method and sonication method	435 nm blue LED	H ₂ O	CH ₃ OH	1.7 μmol
CsPbBr ₃ quantum dots/Bi ₂ WO ₆	Z-scheme	Ultrasonication followed by centrifugation	300 W Xenon lamp	C ₂ H ₅ OH/H ₂ O	CH ₄ /CO	503 μmol g ⁻¹
BiOI/g-C ₃ N ₄	Z-scheme	Deposition methods	300 W Xenon arc lamp	H ₂ O	CO	17.23 μmol g ⁻¹
ZnO/RGO/Uio-66-NH ₂	Z-scheme	Solvothermal method	300 W Xenon lamp	NaHCO ₃	CH ₃ OH	34.85 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
g-C ₃ N ₄ /FeWO ₄	Z-scheme	Sonication followed by calcinations methods	300 W Xenon lamp	Na ₂ SO ₃	CO	6 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
SnFe ₂ O ₄ /g-C ₃ N ₄	Z-scheme	Solvothermal	300 W Xenon arc lamp	H ₂ O	CO	7.56 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
In ₂ O ₃ /g-C ₃ N ₄	Composites	Hydrothermal	500 W Xenon lamp	H ₂ O	CH ₄	159.2 ppm
Bi ₂ WO ₆ /BiOI	Heterojunction	Hydrothermal	500 W Xenon arc lamp	H ₂ O	CH ₄	18.32 μmol g ⁻¹
CeO ₂ /3D g-C ₃ N ₄	Heterojunction	Calcination methods	UV light or visible light	NaOH and TEOA	CO and CH ₄	4.69 and 3.03 μmol h ⁻¹ g ⁻¹
BiFeO ₃ /ZnO	Heterojunction	Hydrothermal	125 W high-pressure mercury lamp	H ₂ O	CO, CH ₄ , HCOOH, HCHO, and CH ₃ OH	CO ₂ conversion efficiency = 21%
NiO/g-C ₃ N ₄	Heterojunction	Hydrothermal deposition method	300 W Xenon arc lamp	H ₂ O	CO	4.17 μmol h ⁻¹ g ⁻¹
CuO/ZnO	Heterojunction	Hydrothermal	20 W white cold LED flood light	DMF/TEA/H ₂ O	CH ₃ OH	3855.36 μmol g ⁻¹
Polydopamine modified ZnO/Co ₃ O ₄	Heterojunction	Precipitation methods	300 W Xenon lamp	DMF/H ₂ O	CO	537.5 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
Co ₃ O ₄ /CdIn ₂ S ₄	Heterojunction	Solvothermal method	300 W Xenon lamp	TEOA/H ₂ O	CO	5300 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
MXene/Bi ₂ WO ₆	Heterojunction	Hydrothermal	Xenon lamp	H ₂ O	CH ₄ and CH ₃ OH	1.78 and 0.44 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
Mo-Doped TiO ₂	Doping	Hydrothermal	300 W Xenon lamp	H ₂ O	CH ₄	70.3 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
N-Doped mesoporous TiO ₂	Doping	Hydrothermal	300 W Xenon lamp	H ₂ O	CH ₄	2.9 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
Cu loaded TiO ₂	Loading of Co-catalyst	Sol-gel methods	8 W Hg lamp	NaOH	CO	1.1 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
Cu loaded In ₂ O ₃ /TiO ₂	Loading of Co-catalyst	Sol-gel methods	500 W Hg lamp	H ₂ O/H ₂	CH ₄ and CH ₃ OH	181 and 68 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
Ag loaded RGO/CdS	Loading of Co-catalyst	Photo-deposition methods	300 W Xenon lamp	H ₂ O/TEOA	CO	1.61 μmol h ⁻¹
g-C ₃ N ₄ /BiOCl	Heterojunction (oxygen vacancy)	Hydrothermal method	300 W Xenon lamp	H ₂ O	CO	4.73 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
SnO ₂ /g-C ₃ N ₄	Z-scheme	Calcination method	350 W Xenon lamp	H ₂ O	CO, CH ₄ , CH ₃ OH	Highest CO ₂ reduction rate: 22.7 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
WO ₃ /g-C ₃ N ₄	Z-scheme	Chemisorptions method	500 W Xenon lamp	H ₂ O	CO and CH ₄	CO: 6.64 μmol/8 h
α-Fe ₂ O ₃ /g-C ₃ N ₄	Z-scheme	Hydrothermal method	300 W Xenon lamp	H ₂ O	CO	17.8 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
MoO ₃ /g-C ₃ N ₄	Z-scheme	Impregnation method	500 W Xenon lamp	H ₂ O	CO	CO: 17.5 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
Bi ₂ S ₃ /CdS	Heterojunction	Hydrothermal method	500 W Xenon lamp	NaOH + Na ₂ SO ₃ + H ₂ O	CH ₃ OH	61.3 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
AgCu-TiO ₂	Bi-metallic doping	Photo-deposition method	100 mW cm ⁻²	H ₂ O	C ₂ H ₆	23.88 μmol g ⁻¹ h ⁻¹
Na-Co@C	Composites	Solvothermal method	1000 W Xenon lamp	H ₂ O/H ₂	C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈	

Table IV-3 – Récapitulatif des SC utilisés pour la CO₂PR et les produits majoritaires formés. D’après la référence [272]

La **Table IV-3** nous montre que le SC choisi aura une certaine sélectivité à l’égard du CO₂, rendant d’autant plus compliquée la comparaison entre SC pour la CO₂PR. Ces difficultés sont inhérentes aux limites de la CO₂PR. Beaucoup de progrès ont été réalisés dans le cadre de la photosynthèse artificielle, notamment au travers des stratégies de dopage, de co-catalyse, de structuration etc. Cependant, de nombreux défis persistent pour optimiser la photoréduction du CO₂[272].

4. Leviers d’amélioration des procédés photocatalytiques

Un des axes de cette thèse consiste donc à initier des réactions photochimiques à partir d’un rayonnement solaire de préférence, afin de produire des molécules à haute valeur ajoutée. L’emploi d’un photocatalyseur nécessite donc un positionnement approprié des BV et des BC selon la réaction

photocatalytique envisagée. Prenons l'exemple du TiO_2 : il s'agit d'un matériau semi-conducteur, qui a une largeur de bande interdite comprise entre 3,0 et 3,2 eV pour les phases anatase et rutile, respectivement[273]. Le positionnement des BV et BC du matériau est bien adapté au water splitting (partie A-2.2.), mais son domaine d'absorption se situe principalement dans les UV, ce qui ne correspond qu'à $\approx 5\%$ du rayonnement solaire. Le rendement quantique (énergie consommée par la réaction d'intérêt rapportée à la quantité de photons incidents) du TiO_2 sera donc globalement faible[229].

Il existe finalement plusieurs limitations aux réactions photochimiques :

- une faible plage d'absorption dans le visible
- un positionnement de la BV ou de la BC qui rend le matériau faiblement oxydant ou faiblement réducteur
- la recombinaison rapide des porteurs de charge
- la dégradation progressive du SC par photocorrosion

De nombreuses stratégies sont développées pour contourner ces limites, et augmenter les rendements photocatalytiques dans le cadre de la production de H_2 et de photoréduction du CO_2 .

4.1. Stratégies générales

Plusieurs stratégies existent pour augmenter le rendement photocatalytique comme le dopage[274], l'ajout de colorants ou de défauts pour augmenter la gamme d'absorption des SC[275]-[276], la modification de surface pour réaliser de l'ingénierie de la bande interdite[277], l'utilisation de co-catalyseur[278] etc. Chacune de ces méthodes présentent des avantages mais également des inconvénients.

Ainsi, le **dopage** avec un autre élément chimique va certes venir générer des états intermédiaires dans la bande interdite mais peut aussi jouer sur la recombinaison des charges diminuant de fait la mobilité des porteurs de charge[279]. Néanmoins, l'équipe de *Divyasri et al*[280] rapporte une production de H_2 qui passe de $390 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ à $19848 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ suite au dopage à l'azote de nanotubes de TiO_2 . La photoréduction du CO_2 est également rendue possible sous rayonnement dans le visible lors du dopage au cuivre de TiO_2 [281].

L'**utilisation de co-catalyseurs** pour améliorer les performances de photocatalyse peut se traduire par l'utilisation d'un autre SC pour former une hétérojonction[282], mais également par un alliage entre un SC et des nanoparticules métalliques[283]. Cette association permettra de limiter les

phénomènes de recombinaison[284]. De plus, la présence de particules métalliques peut induire des effets de « plasmons de surface » (*SPR en anglais pour Surface Plasmon Resonance*) qui vont améliorer les capacités d'absorption de la lumière de l'ensemble du système photocatalytique.

On peut également mentionner la **formation d'hétérostructures** via l'association de 2 photocatalyseurs qui ont par exemple chacun un positionnement de bande adapté l'un pour la réduction de l'eau, l'autre pour son oxydation. Parmi ces associations, il y a notamment les configurations dites « Z-scheme », inspirées par la photosynthèse artificielle et développées dès 1979[285]. Cette configuration permet d'abaisser l'énergie des photons nécessaires pour initier les réactions de water-splitting. Elle est illustrée en **Figure IV-6** :

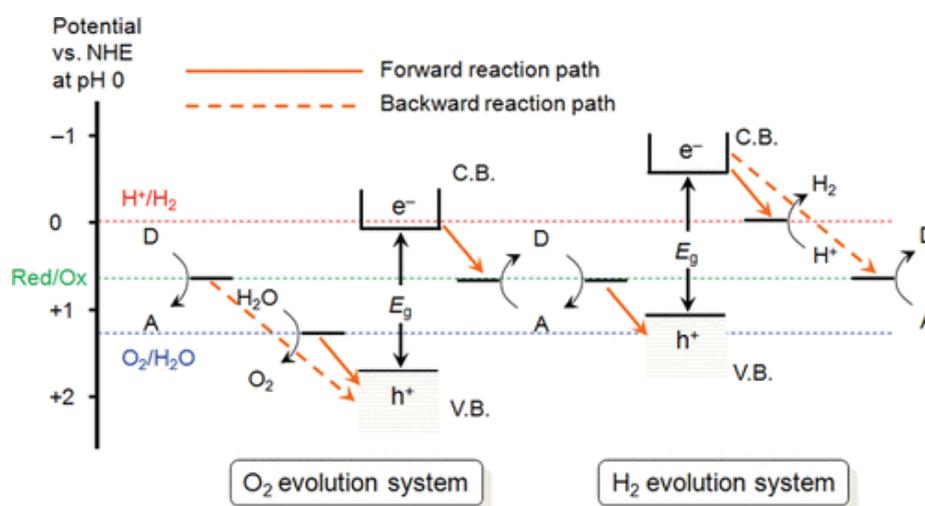


Figure IV-6 – Schéma représentant une configuration « Z-Scheme » pour une absorption de photons en deux étapes pour du water-splitting. On note ici : D pour donneur d'électrons, A pour accepteur d'électrons, E_g la largeur de la bande interdite des SC utilisés. D'après la référence [286]

Une autre façon d'augmenter les performances des photocatalyseurs est de faire de la **photoélectrocatalyse**[228]. On va apporter un excès d'énergie supplémentaire par un apport extérieur de courant au système afin d'améliorer le rendement de production de H_2 . Cette même stratégie est rapportée dans la littérature pour augmenter le rendement de conversion de CO_2 en molécules d'intérêt[287].

4.2. Stratégies spécifiques

4.2.1. Pour la production photocatalytique de H₂

4.2.1.1. Utilisation d'un agent sacrificiel

Les agents sacrificiels, qui peuvent être d'origine organique comme inorganique, sont de deux types :

(1) Les agents sacrificiels qualifiés de **capteurs de trous** (*hole scavenger en anglais*), ou encore de **donneurs d'électrons**. Il s'agit d'espèces capable de capter les trous photogénérés à la BV afin de privilégier l'oxydation d'une espèce adsorbée mais également de limiter l'oxydation du SC.

(2) Les agents sacrificiels qualifiés de **capteurs d'électrons** (*electron scavenger en anglais*). Il s'agit d'espèces oxydantes qui sont capables de capter les électrons photogénérés.

Dans notre situation, nous allons nous intéresser tout particulièrement aux **agents sacrificiels capteurs de trous/donneurs d'électrons**. Leur utilisation permet de **minimiser la recombinaison des porteurs de charge à la surface** en jouant sur les cinétiques de réaction à l'interface. Elle peut également servir à refournir en électrons une bande de valence permettant de ne pas photocorroder le SC. La sélection de l'agent sacrificiel aura une influence sur les mécanismes réactionnels à l'interface et donc sur les produits formés. Il peut également être utilisé habilement pour fixer des potentiels électrochimiques et ainsi favoriser l'utilisation des électrons photogénérés dans la BC.

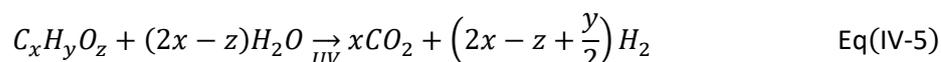
L'utilisation d'un agent sacrificiel est la solution majoritairement choisie afin d'augmenter le rendement de production photocatalytique de H₂. Il va **limiter la formation de O₂ à la BV**, qui est un capteur d'électrons, favorisant ainsi la production de H₂. Un second rôle de l'agent sacrificiel sera **d'empêcher la réaction inverse de formation de l'eau**[288] qui est thermodynamiquement favorable.

Le processus de production photocatalytique d'H₂ en présence d'un agent sacrificiel donneur d'électrons se nomme le **photoreformage**. Lors du processus de water splitting, on a l'oxydation de l'H₂O en O₂ à la BV, tandis que lors du processus de photoreformage, on favorise l'oxydation d'un agent sacrificiel à la BV[288]. Le photoreformage est par ailleurs plus favorable thermodynamiquement que le water splitting[289] ; il y a cependant une compétition à la BV entre les réactions d'oxydation (i) de l'agent sacrificiel et (ii) de l'eau qui permet de fournir des protons au milieu réactionnel.

4.2.1.2. Mécanisme de photoreformage – l'exemple du méthanol

Dans le cadre de nos expériences de photocatalyse, afin de minimiser la recombinaison des charges à la surface du photocatalyseur, nous avons choisi d'utiliser des donneurs d'électrons organiques communément utilisés en photocatalyse : le méthanol[290], la triéthanolamine *notée*

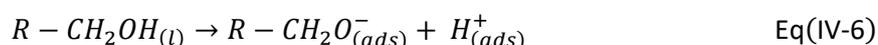
TEOA[238][291], ou encore le propan-2-ol[292]. Toutes ces molécules sont identifiées comme donneuses d'électrons, parmi lesquelles le méthanol est globalement accepté dans la littérature comme étant le plus efficace[293]. La littérature nous indique cependant que le TEOA devient l'agent sacrificiel donneurs d'électrons le plus efficace lorsque nous sommes en présence d'un photocatalyseur carboné[294] comme c'est le cas dans cette thèse. Les 3 donneurs d'électrons que nous avons utilisés ont la particularité de posséder un groupement alcool. Ces molécules sont photosensibles et vont par photo-oxydation être dégradées en différents composés. Comme il s'agit d'alcool, cette molécule est susceptible de réagir sous un rayonnement UV selon l'équation suivante[295] :



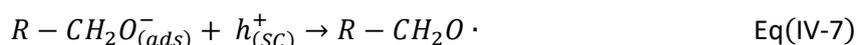
Le photoreformage d'un composé organique se produit par réactions successives où le mélange alcool et eau finit par aboutir à la production de CO₂ et de H₂ selon des rapports stœchiométriques. Il existe 2 mécanismes associés à la photo oxydation d'un agent sacrificiel[296] qui dépendent des espèces adsorbées en surface. On a un mécanisme « direct » où l'oxydation de l'agent sacrificiel se fait par les trous photogénérés. Le mécanisme « indirect » est celui où les trous photogénérés vont former des radicaux HO· à la surface qui pourront ensuite oxyder l'agent sacrificiel. Il est fait mention dans la littérature d'un effet synergique entre la température et la lumière pour la photo-dégradation d'un agent sacrificiel comme par exemple le propan-2-ol[297].

La thèse[298] de *Clément Marchal* (Université de Strasbourg) décrit le mécanisme général de photoreformage d'un alcool. En s'adsorbant à la surface du SC, les alcools R-OH sont susceptibles de suivre une réaction de déshydrogénation[299] :

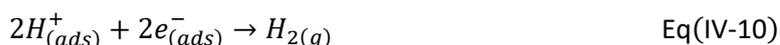
A l'interface entre le SC et l'alcool :



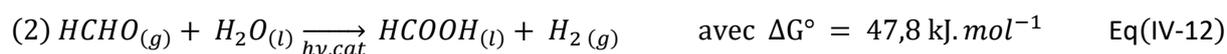
Lors de l'exposition à un rayonnement d'énergie suffisante, le SC va générer une paire électron-trou. Les trous photogénérés vont ainsi pouvoir oxyder l'alcoolate formé par déshydrogénation menant à la formation d'un aldéhyde et d'un atome d'hydrogène :



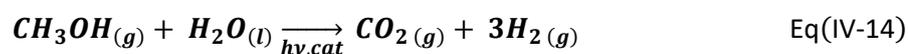
L'atome d'hydrogène formé donnera à son tour un proton et un électron à la surface. Ceux-ci réagiront pour former du dihydrogène :



Prenons le cas précis du photoreformage du méthanol dont le mécanisme proposé par *Kawai et al*[300] est le suivant :



Ce qui nous donne l'équation globale ($\Delta G^\circ = 16,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) :



La littérature rapporte par ailleurs que cet agent sacrificiel peut par ailleurs se suroxyder, fournissant un électron supplémentaire directement dans la BC du SC[296] : ce phénomène est qualifié de « doublage de courant »[301] (*current doubling* en anglais). Ainsi, on a des électrons dans la BC issus de l'absorption du photon mais également des électrons pouvant provenir de l'oxydation de l'agent sacrificiel. Tous ces électrons dans la BC étant susceptibles de réduire les protons présents dans le milieu réactionnel, le H_2 mesuré ne pourra pas être exclusivement issu des électrons **provenant du SC**.

4.2.2. Pour la photoréduction du CO_2

Afin de parvenir à une CO_2 PR efficace, les mêmes verrous que ceux énoncés en [partie A-4](#) restent à lever. Nous avons également déjà identifié un nombre de limites d'ordre énergétique en [partie A-3.1](#) rendant la CO_2 PR difficile à mettre en place. Ces premières limites d'ordre énergétique une fois franchies génèrent une espèce susceptible de réagir selon plusieurs mécanismes réactionnels. Il est difficile d'identifier clairement ces mécanismes réactionnels puisqu'ils passent généralement par des intermédiaires dont le temps de vie est très court. Ce manque de compréhension fine du mécanisme de photoréduction explique la difficulté de contrôler la sélectivité des produits formés. Cependant, d'autres paramètres restreignent l'efficacité de la CO_2 PR.

La **solubilité du CO_2 dans l'eau** (0,7883 mg/L à 14,1°C à P_{atm} comparée à 10,283 mg/L et 16,798 mg/L, pour O_2 et N_2 , respectivement) est une des autres limites principales pour le développement de la photocatalyse en voie aqueuse[302]. En effet, on observe à pression atmosphérique et à 25°C, les concentrations suivantes de gaz dissous[303] : $[CO_2] = 12,828 \mu\text{mol/L}$; $[O_2] = 258,99 \mu\text{mol/L}$; $[N_2] = 494,23 \mu\text{mol/L}$. Cette faible solubilité minimise l'adsorption du CO_2 à la surface du photocatalyseur,

rendant moins probable son activation. Cette solubilité est par ailleurs encore plus faible lorsqu'on a un solide présent dans le solvant[304]. Une des stratégies proposées pour favoriser la photoréduction du CO₂ est donc l'**augmentation de la pression de CO₂** au sein des réacteurs photocatalytiques[305]. La saturation en CO₂ permet d'atteindre une concentration de 35 mmol/L[306].

La **température** est un autre paramètre identifié comme pouvant jouer sur la vitesse de diffusion du CO₂[307] et donc la réduction de ce dernier. Un des axes de développement dans le domaine de la photocatalyse hétérogène consiste donc à combiner les effets de la chaleur et de la lumière de façon synergique, afin de réaliser de la photo-**thermo**-réduction du CO₂[308].

Le **pH** constitue un autre paramètre à prendre en considération pour la photoréduction du CO₂. Les travaux de *Rothenberg et al*[309] ont permis de montrer qu'il a une influence sur le potentiel de la BC d'un film de TiO₂ et rend le matériau plus réducteur dans des conditions basiques. Le pH va également jouer sur la dissociation du CO₂. En se dissolvant dans l'eau, le CO₂ peut s'associer à l'eau pour former du gaz carbonique selon l'équation : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$. Il en résulte un diacide qui a deux valeurs de pKa[306] : $\text{pKa}_1 (\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$ et $\text{pKa}_2 (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$. La modification du pH va donc influencer sur la forme sous lequel le CO₂ est présent, ce qui peut engendrer l'apparition de nouveaux intermédiaires réactionnels et donc des produits finaux différents.

L'utilisation d'un **agent sacrificiel capteurs de trous/donneurs d'électrons** nous permettra pour la photoréduction du CO₂ de favoriser la présence d'électrons dans la BC pour pouvoir réduire les molécules de CO₂ et également d'empêcher l'oxydation progressive du SC causée par la présence de trous[310]. La présence d'agents sacrificiels va également affecter le mécanisme réactionnel ainsi que les cinétiques de réaction, et donc les produits formés dans un système photocatalytique[311]. On peut par exemple citer les travaux de *Leonard et al*[292] où l'utilisation du ZnS comme photocatalyseur accompagné d'isopropanol comme agent sacrificiel mène à un rendement de ~ 40 ppm.g_{cat}⁻¹ d'acide formique HCOOH, tandis qu'avec de l'éthylène glycol on atteint un rendement ~ 90 ppm.g_{cat}⁻¹. De nombreux exemples illustrent une spécificité de l'agent sacrificiel sur les produits formés lors d'une photoréduction du CO₂[312].

5. Etat de l'art du diamant et du nanodiamant pour la photocatalyse

5.1. Structure électronique du diamant et du nanodiamant

5.1.1. Diamant massif

Le diamant massif est identifié comme un semi-conducteur à gap indirect qui a une largeur de bande interdite de 5,5 eV[313]. L'utilisation de nanoparticules peut cependant venir modifier la valeur

de cette bande interdite. En effet, des modélisations montrent qu'en dessous d'une taille de 1-2 nm, un phénomène de confinement de photons résulte en une largeur de bande interdite pouvant être bien supérieure à 5,5 eV [314]·[315]·[316]·[317]. D'autres articles montrent expérimentalement que cet effet peut être observé pour des particules allant jusqu'à une taille de 4,5 nm[318]. La littérature établit aussi un lien entre la largeur de la bande interdite et la forme des nanoparticules[319].

La plupart des semi-conducteurs ont un minimum de bande de conduction inférieur au niveau énergétique d'un électron dans le vide (affinité électronique positive, PEA). C'est le cas pour le diamant présentant une chimie de surface oxydée[320]. Cependant, lorsque le diamant présente des terminaisons hydrogénées, les positions du minimum de la BC et du maximum de la BV évoluent vers des énergies plus élevées, tout en conservant la même énergie de bande interdite. Ainsi, le diamant hydrogéné en surface présente une affinité électronique négative (NEA), son minimum de bande de conduction se trouvant à une énergie plus élevée que celle du vide. En modifiant la chimie de surface, on peut faire varier la structure électronique du diamant[321]·[322] comme illustré en **Figure IV-7** :

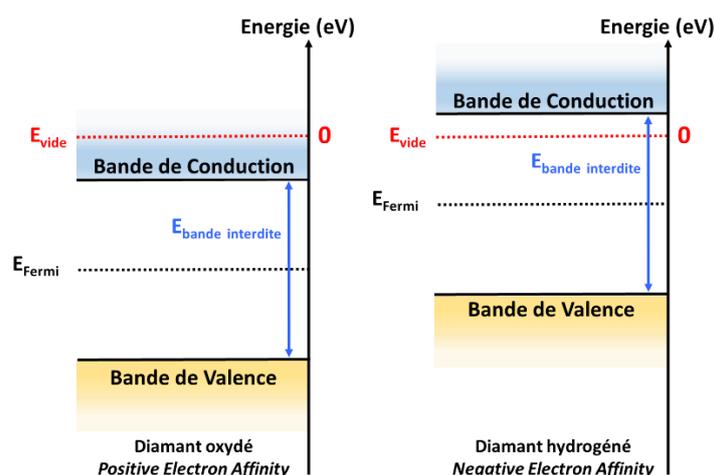


Figure IV-7 – Schéma illustrant les structures de bande du diamant oxydé (à gauche) et du diamant hydrogéné (à droite). L'échelle d'énergie est relative, par rapport au niveau d'un électron dans le vide

L'origine de cette NEA générée par l'hydrogénation du diamant massif s'explique par la différence d'électronégativité entre les atomes de carbone ($\chi_{\text{Carbone}} = 2,5$)[323] et les atomes d'hydrogène ($\chi_{\text{Hydrogène}} = 2,1$)[323] qui va générer un dipôle à la surface[324], modifiant ainsi le potentiel de surface et facilitant la sortie d'un électron du matériau. Les études rapportées dans la littérature[320]·[325]·[326] positionnent le minimum de la bande de conduction à ~ 1,3 eV plus haut que le niveau énergétique du vide (cf **Figure IV-7**).

Le diamant hydrogéné possède aussi une **conductivité de surface**[211], notée SCL, déjà introduite au **Chapitre III**. Au début des années 2000, les travaux pionniers de l'équipe de *Maier et al*

ont mis en évidence la nécessité d'avoir des **liaisons C-H de surface ainsi qu'une exposition à l'air ambiant pour générer cette SCL**[188]. Du fait de son affinité électronique négative, le diamant hydrogéné possède un potentiel de surface extrêmement négatif. L'interface à laquelle il va être exposé va pouvoir induire un phénomène de courbure de bande[327] (**Figure IV-8**).

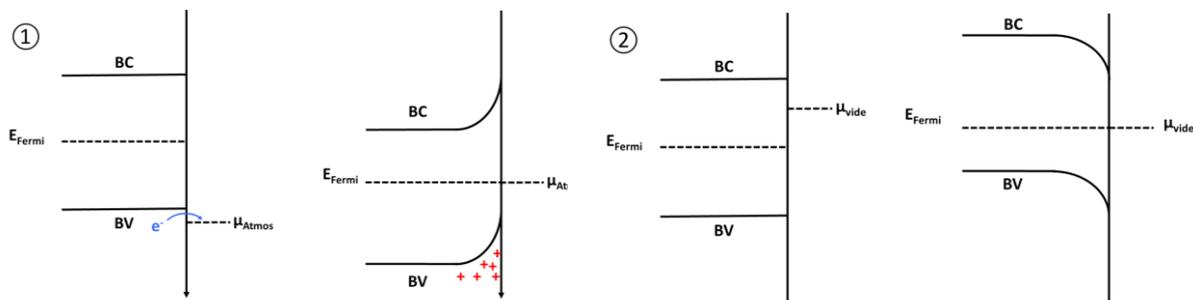


Figure IV-8 – Représentation schématique des courbures de bande selon l'atmosphère à laquelle le diamant hydrogéné est exposé. ① Dans le cas d'une exposition à l'air contenant un groupement Red/Ox oxygéné accepteur d'électrons & ② exposition au vide. On note BC la bande conduction, BV la bande de valence et μ les potentiels associés aux espèces considérées, « e⁻ » un électron et « + » un trou

Dans le cas ①, le diamant hydrogéné est exposé à une interface contenant un groupement Red/Ox accepteur d'électrons contenant au moins un oxygène, que l'on peut par exemple retrouver dans une fine couche d'eau adsorbée à la surface du matériau. Ce potentiel, noté μ_{Atmos} est à une valeur énergétique plus élevée que le bas de la BV, rendant le transfert d'un électron de la BV thermodynamiquement favorable. La différence de répartition des charges à l'interface génère une **zone de charge d'espace** dont l'épaisseur peut atteindre 1 μm [298]. Les électrons vont être progressivement transférés de la BV du diamant hydrogéné aux groupements Red/Ox au contact de la surface, jusqu'à l'équilibre du niveau de Fermi du SC à celui de son adsorbat[328]. Cet équilibre correspond au mécanisme que l'on nomme **transfert de charge**. Les potentiels de surface demeurent fixés par la surface, mais le reste de la structure électronique sera déplacée : c'est ce qu'on appelle la **courbure de bande**, dite « vers le haut » en l'occurrence. A l'équilibre, la BV se retrouvera appauvrie en électrons et donc enrichie en trous résultant en une SCL. Ce transfert de charge est le mécanisme le plus communément admis pour expliquer cette conductivité[204]. Elle confère au diamant hydrogéné des propriétés de semi-conducteur dopé de type p en surface.

Dans le cas ②, le diamant hydrogéné étant placé dans l'ultra vide, il n'y a plus d'espèce adsorbée à la surface, empêchant ainsi tout transfert de charge pouvant conduire à une conductivité de surface. L'équilibre des potentiels de Fermi s'effectue entre le niveau du vide et celui du diamant hydrogéné résultant en une courbure de bande « vers le bas ». Cette courbure de bande facilite d'autant plus le transfert des électrons de la BC dans le vide et constituerait la configuration à privilégier pour des expériences en photocatalyse.

5.1.2. Nanodiamant

La NEA est une propriété qui a également été mesurée sur des nanodiamants hydrogénés par l'équipe de *Bolker et al*[212]. Dans cette étude, des mesures de conductivité de surface (due à un mécanisme de transfert de charge) ont été réalisées sur des nanoparticules de tailles allant de 3 à 16 nm, permettant de remonter à l'évolution de l'affinité électronique des ND selon leur taille. La NEA des nanodiamants hydrogénés est d'autant plus prononcée qu'ils sont de tailles importantes. La même évolution est observée pour la courbure de bande. Notre équipe[329], ainsi que celle de *Ekimov et al* [172], ont récemment observé des interférences de type Fano en infrarouge associées à la présence d'une conductivité de surface de type p à la surface de MND-H comme rapportées en [Chapitre III](#). La largeur de bande interdite du nanodiamant a par ailleurs été mesurée à une valeur de 6 ± 1 eV par *Iakoubovskii et al* [330], donc très proche des 5,5 eV mesurés sur le matériau massif.

Une étude très récente de *Miliaieva et al*[86] a permis d'établir des diagrammes de bande des nanodiamants selon leur origine et leur chimie de surface par plusieurs techniques de caractérisation spectroscopiques (UPS, UV-Vis, KFM). Suite à leur traitement de surface, la NEA n'est mesurée expérimentalement que sur les MND-H comme le montre la **Figure IV-9** :

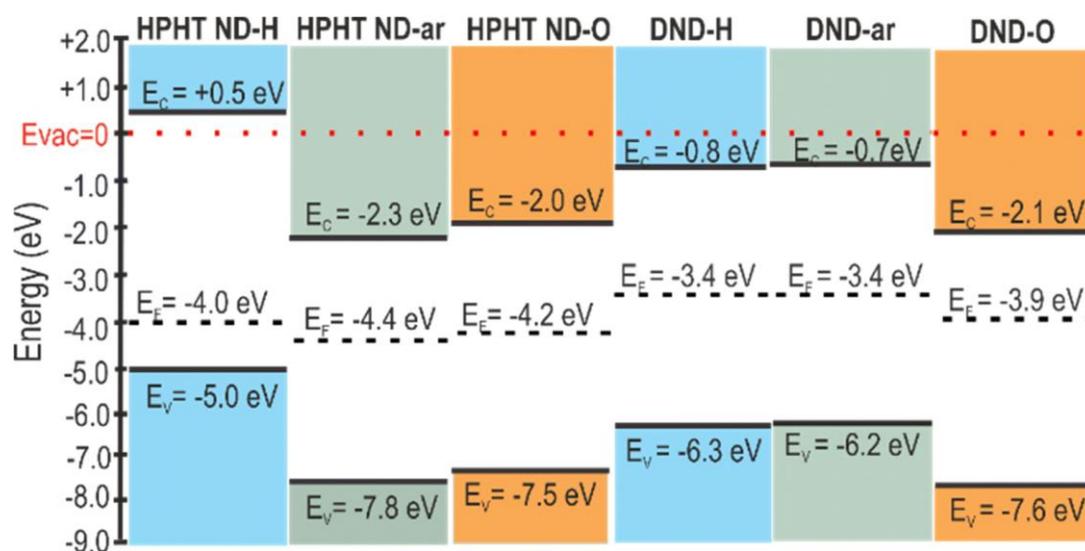


Figure IV-9 – Diagrammes de bande établis par *Miliaieva et al* pour des ND de différentes sources avec différentes chimies de surface. On note –H, –ar et –O les terminaisons hydrogénées, « as-received » (*i.e.* particules commerciales, non modifiées) et oxydées. D'après la référence [86]

Bien qu'hydrogénés, les DND-H ne présentent pas de NEA (dans leurs conditions opératoires): les auteurs de cet article attribuent cet effet à la présence de carbone amorphe à la surface des nanoparticules. Une continuité d'états intermédiaires est mesurée par UPS, pratiquement jusqu'au niveau de Fermi pour les MND-H, ce qui peut avoir des conséquences considérables pour des applications en photocatalyse. Les nanodiamants ayant une chimie de surface oxydée voient leurs BV

découvertes vers des énergies plus négatives (par rapport au niveau du vide), phénomène déjà rapporté sur d'autres matériaux carbonés[331].

Une étude de l'équipe de *Buchner et al*[332] met en lumière l'émission d'électrons solvatés par des nanodiamants hydrogénés sous un rayonnement monochromatique à 400 nm. Ce phénomène est attribué à la faible quantité de carbone sp^2 en surface des nanodiamants hydrogénés (reconstructions de type fullerènes) qui va générer des états intermédiaires facilitant ainsi les transitions électroniques au sein de la bande interdite.

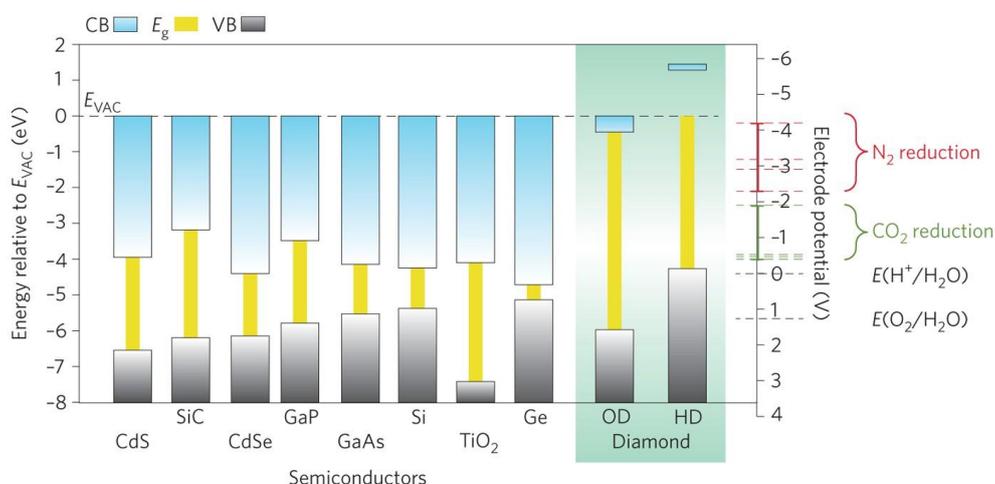


Figure IV-10 – Diagrammes de bande de différents semi-conducteurs utilisés pour la photoréduction du CO₂ et la production de H₂. D'après la référence [333]

En somme, la structure électronique du nanodiamant présente des BC très élevées en énergie quelle que soit sa chimie de surface, rendant accessible thermodynamiquement la réduction de molécules hautement stables. Le positionnement de ses BV et BC en font un candidat pertinent pour des applications en photocatalyse par rapport aux SC fréquemment utilisés (**Figure IV-10**). La modification de chimie de surface permet de moduler le positionnement énergétique de la BC du matériau jusqu'à atteindre une NEA dans le cas des MND-H, facilitant l'émission d'électrons solvatés. De plus, la présence de carbone non diamant en surface permet de générer des états intermédiaires au sein de la bande interdite du matériau. Le positionnement énergétique de la BV peut également être très négatif pour des chimies de surface oxydées, donnant un pouvoir oxydant au matériau. Ainsi, en dépit d'une bande interdite de 5,5 eV (correspondant à un rayonnement dans l'UV), la chimie du carbone permettant une modification contrôlée de la structure électronique du nanodiamant tout en y générant des états intermédiaires, le positionne comme un candidat pertinent pour des expériences

de photocatalyse, à la fois pour la photoréduction de molécules stables comme le CO₂ et pour la photodissociation de l'eau.

5.2. Utilisation du ND en photocatalyse

Les films de diamant hydrogéné dopés au bore sont aujourd'hui clairement identifiés comme des **sources solides d'électrons solvatés** [334], notamment au travers de plusieurs articles de l'équipe de *R. Hamers*. Ils ont déjà été étudiés pour la photoélectroréduction de molécules stables comme le N₂[335] ou le CO₂[334];[336], seuls ou en présence de nanoparticules métalliques[337].

Le passage à des ND permettrait d'augmenter le nombre de sites photocatalytiques et donc théoriquement les capacités photocatalytiques[312]. Il n'y a cependant que très peu d'études disponibles dans la littérature. Les premières mentions du nanodiamant en tant que photocatalyseur isolé (*i.e.* sans co-catalyseur) remontent au début des années 2010. En 2012, une étude de *Jang et al*[338] utilise des DND sous illumination laser pulsée ($\lambda = 532$ nm) et met en évidence une activité photoréductrice des DND-H (mais pas des DND-Ox), menant à la production de H₂ et à la réduction d'oxydes de graphène. En 2017, une étude concernant la CO₂PR avec des ND est publiée par *R. Hamers et al*[339]. Les auteurs sont parvenus à photoréduire du CO₂ en CO en éclairant dans l'UV des MND-H en suspension dans une cellule sous pression de CO₂ (25 fois la pression atmosphérique). Le mécanisme attribué est celui de l'**électron solvaté** photogénéré, qui interagit avec le CO₂ pour former l'ion **CO₂⁻**, qui réagit à son tour pour donner du CO. Les expériences sont réalisées en présence d'un mélange de sulfates/sulfites (SO₄²⁻/SO₃²⁻) comme agent sacrificiel donneur d'électrons. Leur utilisation permet d'induire une courbure de bande vers le bas (**Figure IV-8**) facilitant l'émission d'électrons solvatés. L'émission d'électrons solvatés de haute énergie à partir de MND-H avait déjà été avancée par le même groupe pour la photoréduction du N₂ en NH₃[310]. Ainsi, l'électron solvaté réagit probablement avec des ions H⁺ pour former des atomes H•, qui par une cascade de réactions conduit à la formation de NH₃. Enfin, on peut aussi citer une étude très récente (2023) de *William Maza* qui utilise des DND hydrogénés comme photocatalyseur pour la dégradation de composés perfluorés[340].

On trouve plusieurs études où le ND est utilisé en tant que co-catalyseur pour améliorer les performances photocatalytiques d'un système déjà existant[341]. Ces combinaisons sont utilisées pour des applications comme la dépollution de l'eau[342];[343] ou la photodégradation de toxines[344]. Concernant la génération d'hydrogène, des ND combinés avec du Cu₂O sous illumination solaire ont montré une efficacité jusqu'à 10 fois plus élevée que le Cu₂O seul[345]. Des ND ont

également été associés à du g-C₃N₄, multipliant par 5,6 les performances photocatalytiques de production de H₂ de l'hétérojonction ND@g-C₃N₄ par rapport au g-C₃N₄ seul[346].

Comme le montre ce bref état de l'art qui met en évidence le peu d'études disponibles dans la littérature sur le sujet, l'utilisation de ND pour la photocatalyse n'en est qu'à ses débuts[347];[348] et promet l'avènement d'une nouvelle famille de photocatalyseurs non-métalliques. Il est intéressant de noter que la réponse des ND à une excitation lumineuse peut être différente selon leur nature (DND/MND)[161], ce qui aura sûrement une conséquence sur l'activité photocatalytique de ces nanoparticules. L'utilisation d'une chimie de surface hydrogénée paraît aujourd'hui plus prometteuse pour des réactions de photoréduction. Le ND peut aussi bien être envisagé en tant que photocatalyseur seul que co-catalyseur, et présente l'avantage considérable d'avoir une structure électronique permettant aussi bien d'adresser la CO₂PR que la production de H₂. Cette structure modulable par la modification de chimie de surface ainsi que l'injection de niveaux énergétiques intermédiaires (via des impuretés) le place comme un candidat pertinent pour la génération de carburants solaires. Un des objectifs majeurs de cette thèse est donc d'utiliser le nanodiamant comme photocatalyseur pour la production de H₂ et pour la photoréduction de CO₂.

B – Production photocatalytique de H₂

1. Montage et méthode expérimentale

Un des axes majeurs de cette thèse consiste à étudier les propriétés photocatalytiques du nanodiamant. Nous évaluerons dans cette partie l'activité photocatalytique des ND exposés à un rayonnement imitant le spectre solaire, renforcé en UV-A, pour la production photocatalytique de H₂. Le water-splitting, qui consiste en une réduction et une oxydation simultanée de H₂O à la surface d'un photocatalyseur, est une réaction largement documentée (partie A-2.1.). Cependant, nous serons ici dans un cas particulier, du fait de la présence d'un agent sacrificiel donneur d'électrons qui ne nous permet donc plus de qualifier cette expérience de water-splitting. En présence de cet agent sacrificiel, on empêche la formation d'oxygène (capteur d'électrons) et on favorise la production de H₂ en empêchant sa recombinaison avec O₂ pour former H₂O. Ce type de photocatalyse hétérogène correspond au photoreformage.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons établi une collaboration avec l'équipe de *Valérie Keller* de l'ICPEES (Université de Strasbourg), spécialisée en photocatalyse. Nos expériences ont pu être réalisées sur un banc photocatalytique dédié à la production de H₂, sous la supervision de *Clément Marchal*.

1.1. L'irradiation

La lampe utilisée dans le cadre de nos expériences est une lampe « Spalite » (G12 8800 K) fonctionnant à une puissance de 150W. Son spectre d'irradiance est représenté en **Figure IV-11** :

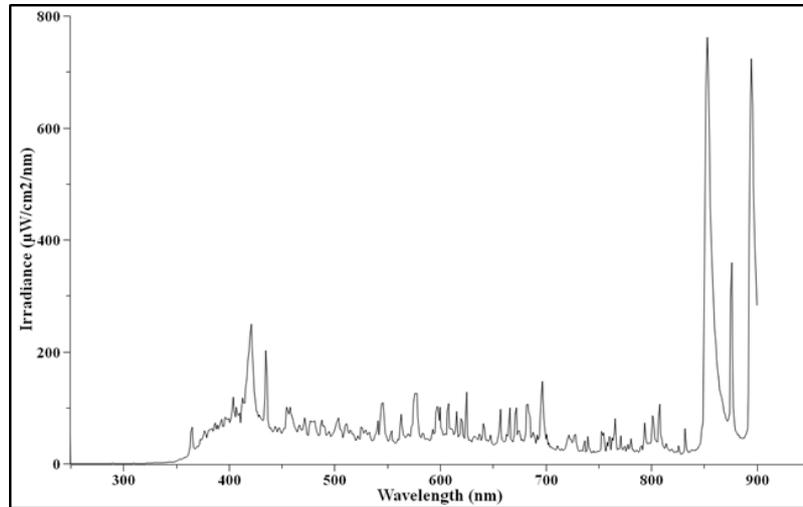


Figure IV-11 – Spectre d'irradiance de la lampe Spalite utilisée pour les expériences de production de H₂. Mesures réalisées par l'ICPEES

Comme on peut l'observer, cette source lumineuse imite le spectre solaire et est renforcée en UV-A. Son irradiance moyenne est de 23,6 mW.cm⁻². Nous sommes donc ici dans une configuration où les photons les plus énergétiques seront d'énergie inférieure à la bande interdite des ND (**Annexe 2**).

1.2. Le montage expérimental



Figure IV-12 – Photo du montage utilisé pour la production de H₂

Le banc utilisé est constitué d'un contenant en quartz d'une capacité de 1L, maintenu sous agitation mécanique par un barreau aimanté en rotation à 700 tours/min afin d'assurer l'homogénéité du mélange. Le contenant en quartz est relié à un dispositif fermé où se trouve une double paroi contenant la source lumineuse. Un système de refroidissement par circulation d'eau permet d'assurer une température constante de 20°C au sein du milieu réactionnel tout au long de l'expérience. Le montage expérimental (**Figure IV-12**) est relié à une μ GC, et maintenu sous flux continu d'azote afin d'évacuer les gaz générés lors des réactions chimiques, assurant ainsi une mesure dynamique des produits formés.

1.3. Mesure des produits formés

La μ GC utilisée pour les mesures est un modèle R-3000 de SRA Instruments®, pilotée par le logiciel Soprane. Cette μ GC est équipée de 3 voies distinctes. La première colonne permettant de suivre l'évolution du H_2 est une « Molsieve », munie d'un détecteur à conductivité thermique (TCD), avec l'argon comme gaz vecteur. La deuxième colonne est aussi une « Molsieve », munie d'un capteur TCD, avec l'hélium comme gaz vecteur pour suivre l'évolution du O_2 . La dernière colonne est une « PlotQ », munie d'un capteur TCD, avec l'hélium comme gaz vecteur pour mesurer la quantité de CO_2 et des autres composés organiques légers. Le seuil limite de détection du H_2 sur cet appareil est de 10 ppm. L'erreur relative sur les mesures expérimentales est de 10%.

Pour réaliser nos mesures, une suspension dans l'eau ultra pure contenant 5, 10 ou 20 mg de photocatalyseur est placée dans le réacteur en quartz. Pour nos expériences de production de H_2 , nous avons ajouté des agents sacrificiels comme la triéthanolamine (TEOA) ou le méthanol (MeOH) à des concentrations allant de 0,1 %V à 10 %V. Le volume total final de solution placé dans le réacteur était de 800 mL. Par conséquent, les concentrations massiques de ND obtenues sont de 6,25 μ g/mL, 12,5 μ g/mL et 25 μ g/mL respectivement.

Une première phase de purge via un bullage de 30 min à 500 cm^3 /min au N_2 du système permet de s'affranchir de la présence d'oxygène. Cette étape est primordiale car le O_2 au sein du milieu réactionnel peut interférer avec la production de H_2 et venir perturber nos mesures. Suite à l'élimination de l'oxygène résiduel, le bullage au N_2 est maintenu à 100 cm^3 /min tout au long de l'expérience. Les mesures expérimentales se font dans le noir pendant 20 min puis la lampe est allumée pendant une durée minimale de 2h. La production de H_2 est mesurée toutes les 3 min par la μ GC du banc photocatalytique.

Les nombreuses conditions expérimentales de production de H_2 en présence de photocatalyseur de la littérature rendent très complexes les comparaisons de performance entre

photocatalyseurs. Par conséquent, afin de déterminer l'efficacité des ND dans nos conditions expérimentales, des mesures en conditions identiques sur le même banc ont été réalisées sur des nanoparticules de TiO₂ P25 de la marque Evonik (78:14:8 % de phases anatase, rutile et amorphe, respectivement ; surface spécifique = 35-65 m²/g)[349].[350].

Au travers de nos expériences, nous avons remarqué que bien que l'enceinte soit thermostatée, la colonne de µGC reste sensible aux changements de température ambiante. Ainsi, nous avons pu observer une production plus faible de H₂ lorsque la température extérieure était plus froide. Pour cette raison, chaque comparaison effectuée dans le cadre de nos expériences a été faite entre des lots mesurés dans des conditions de température extérieure comparables.

1.4. Détermination de la vitesse de production de H₂

La mesure des produits formés est obtenue en partie par millions (ppm). Expérimentalement, lors de l'allumage de la lampe, une première phase transitoire se met en place jusqu'à atteindre un plateau à partir duquel la production est maximale puis globalement constante tant qu'il reste suffisamment de réactifs en présence et que le photocatalyseur n'est pas dégradé. Ce plateau constitue la phase stationnaire, à partir de laquelle on va pouvoir évaluer la performance du photocatalyseur en déterminant la vitesse de production de H₂ en µmol/h. Elle est déterminée par la relation suivante :

$$v(H_2) = [H_2] \times d(N) \quad \text{Eq(IV-15)}$$

Avec:

- $v(H_2)$ est la vitesse de production de dihydrogène en µmol/h
- $[H_2]$ la concentration molaire de dihydrogène en phase gaz en µmol/L
- $d(N)$ le débit d'azote en L/h. On se place à 100 cm³/min soit 6 L/h dans nos conditions opératoires.

Il faut cependant convertir la mesure expérimentale obtenue en ppm en µmol.L⁻¹ par la relation suivante :

$$[H_2] \text{ (en } \mu\text{mol.L}^{-1}\text{)} = \frac{[H_2] \text{ (en ppm)}}{V_m} \quad \text{Eq(IV-16)}$$

Avec:

- $[H_2]$ (en µmol.L⁻¹) est la concentration molaire de dihydrogène en phase gaz

- $[H_2]$ (en ppm) est la concentration en partie par millions de dihydrogène en phase gaz donnée expérimentalement par la μ GC

- V_m le volume molaire en L/mol correspondant au volume occupé par une mole de gaz à pression atmosphérique. Cette valeur vaut 22,4 L/mol à 20°C pour tous les gaz dans nos conditions opératoires.

2. Influence de la source de nanodiamants et du TEOA sur la production de H_2

Comme mentionné en [partie A-4.2.2.1.](#), le TEOA est une espèce donneuse d'électrons fréquemment utilisée en présence d'un SC pour la production de H_2 . Cette espèce va préférentiellement être oxydée par les trous photogénérés à la surface du SC à la place de l'eau. Sa présence nous permet donc de limiter la quantité de O_2 produit afin de suivre exclusivement l'évolution de la production de H_2 .

2.1. MND & TEOA

Une première série de mesures en présence de 10 mg de MND-H puis de MND-Ox a été réalisée en présence de TEOA à 1 %V. Les résultats obtenus sont présentés en **Figure IV-13** :

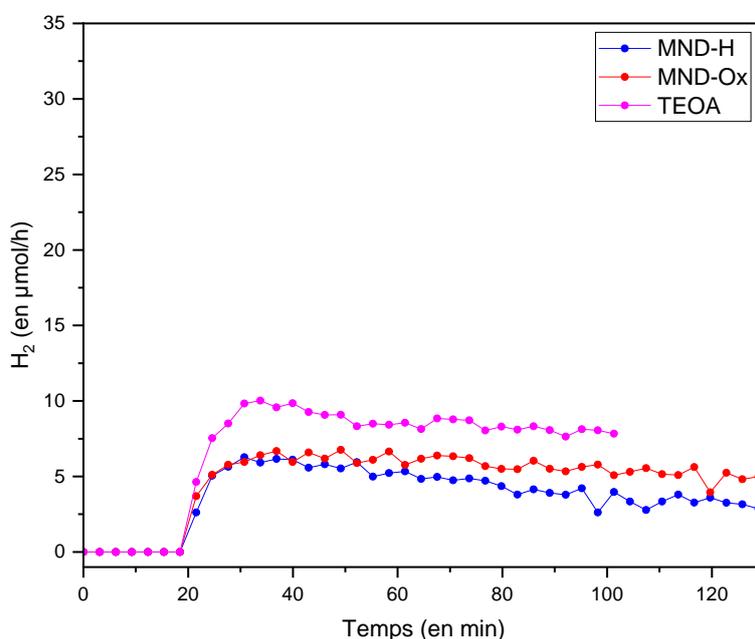


Figure IV-13 – Vitesse de production de H_2 en $\mu\text{mol/h}$ pour 10 mg de MND-H (en bleu) et de MND-Ox (en rouge) en présence de TEOA 1 %V. Courbe de référence du TEOA 1 %V seul (en rose) pour comparaison

On observe au bout de 20 minutes, lors de l'illumination, la formation de H_2 quelles que soient les nanoparticules testées (**Figure IV-13**). On remarque que la vitesse initiale de formation de H_2

(identifiable par le coefficient directeur de la courbe lorsque l'illumination commence) est similaire pour toutes les nanoparticules. On attribue ce phénomène au dispositif expérimental qui transfère toujours à la même vitesse les gaz formés dans le milieu liquide vers la phase gaz où ils sont prélevés pour l'analyse en μGC . Cette observation sera constamment répétée dans la suite de nos expériences.

En présence de TEOA 1%V seul, on détecte une vitesse de production de H_2 de $10 \mu\text{mol/h}$. La formation de H_2 provient de l'oxydation sous rayonnement solaire, ici renforcé en UV-A, des fonctions alcools[351] ou bien de la déprotonation de fonctions amines[352] du TEOA (partie A-4.2.1.2.). Lors de l'ajout de 10 mg de MND-Ox ou de MND-H (concentration de $12,5 \mu\text{g/mL}$) au sein du milieu réactionnel en présence de TEOA 1%V, on observe un maximum de production de H_2 de $7 \mu\text{mol/h}$ et $6 \mu\text{mol/h}$, respectivement. Cette production, plus faible que celle du TEOA seul, va progressivement diminuer au cours de l'illumination du système. Cette diminution est particulièrement visible sur les MND-H puisqu'on finit par atteindre le seuil de détection de la μGC . Les MND semblent donc avoir un effet inhibiteur sur la production de H_2 . Ceci est probablement dû à une interaction entre la surface des MND et le TEOA, qui inhibe sa réactivité sous rayonnement.

2.2. DND & TEOA

Suite à l'utilisation des MND, nous avons mesuré les nanodiamants de détonation avec 10 mg de DND en présence de TEOA à 1 %V (**Figures IV-14 et IV-15**).

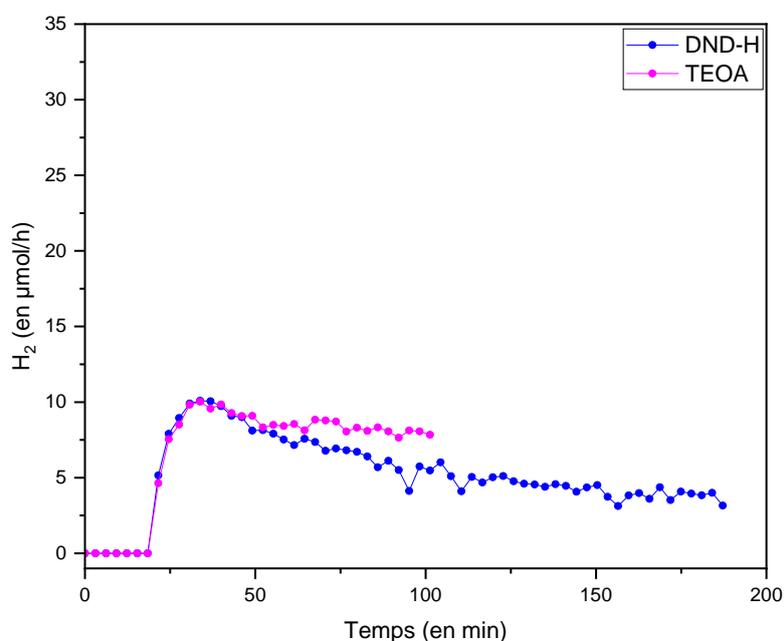


Figure IV-14 – Vitesse de production de H_2 en $\mu\text{mol/h}$ pour 10 mg de DND-H (en bleu) en présence de TEOA 1 %V. Courbe de référence du TEOA 1 %V seul (en rose) pour comparaison

La **Figure IV-14** nous montre que l'illumination du TEOA à 1 %V seul atteint une vitesse de production maximale de H₂ de 10 µmol/h en début d'expérience et diminue légèrement jusqu'à 8 µmol/h après 80 minutes d'illumination. L'ajout de 10 mg de DND-H permet d'atteindre une vitesse maximale équivalente de 10 µmol/h mais celle-ci se dégrade progressivement. On observe une perte de l'efficacité du photocatalyseur de 60 % au bout de 160 minutes d'illumination traduisant une interaction délétère entre les DND-H et le TEOA. Ainsi, à ce stade de l'étude, ni les MND (-H ou -Ox), ni les DND-H ne permettent de surproduire de l'hydrogène par rapport au TEOA seul sous rayonnement solaire. Nous avons alors réalisé une nouvelle série d'expériences, avec des DND-Ox, à une autre période de l'année (**Figure IV-15**).

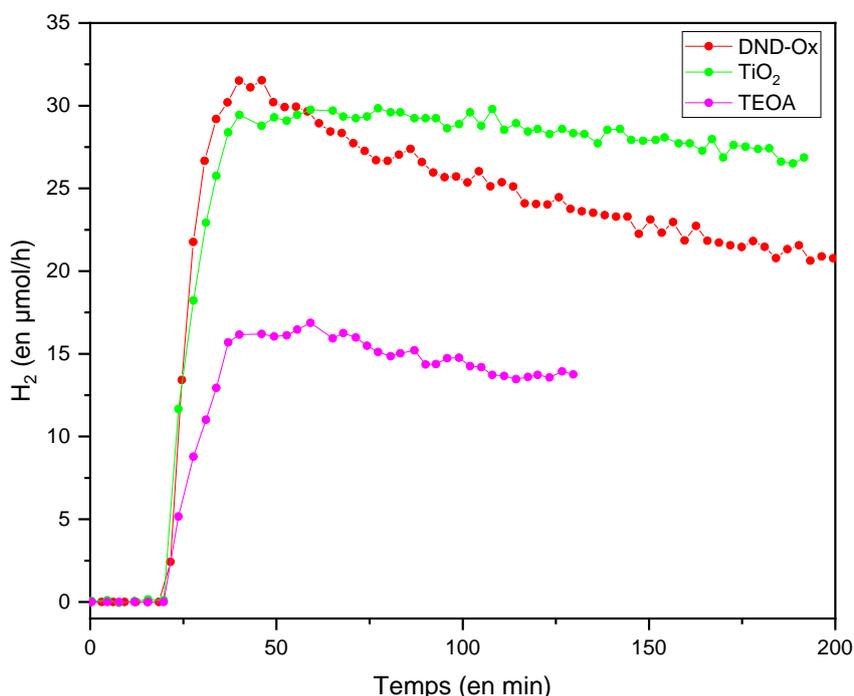


Figure IV-15 – Vitesse de production de H₂ en µmol/h pour 10 mg de DND-Ox (en rouge), de TiO₂-P25 (en vert) en présence de TEOA 1 %V. Courbe de référence du TEOA 1 %V seul (en rose) pour comparaison

Lors de l'ajout de 10 mg de DND-Ox ou de TiO₂, cette vitesse maximale atteint 32 et 30 µmol/h, respectivement. Nous observons ici pour la première fois une surproduction de H₂ par rapport au TEOA seul en présence de ND, similaire à ce qui est mesuré pour le TiO₂. On note également que dans le cas du TiO₂, cette valeur reste globalement constante tandis qu'elle chute progressivement dans le cas des DND-Ox. On observe au bout de 160 minutes d'illumination une diminution de l'activité photocatalytique de 10 % pour le TiO₂ et de 27 % pour les DND-Ox.

Par ailleurs, nous avons sur cette série d'expériences une vitesse maximale de production de H₂ en présence de TEOA 1 %V seul de 16 µmol/h (**Figure IV-15**). Elle était de 10 µmol/h sur la série d'expérience précédente (**Figure IV-14**). On a ici l'illustration de la variabilité de la vitesse de

production de H₂ selon la période à laquelle sont réalisées les mesures, ce qui prouve la nécessité de toujours se référer à la courbe de production de H₂ du TEOA de la même série d'expériences.

3. Influence de la concentration en DND-Ox et en TEOA sur la production de H₂

3.1. Influence de la concentration de DND-Ox

Nous avons voulu comparer l'influence de la quantité de photocatalyseur sur la production de H₂. Des masses de 5, 10 et 20 mg de DND-Ox ont été mesurées en présence de TEOA 1 %V. Les résultats obtenus sont représentés en **Figure IV-16** :

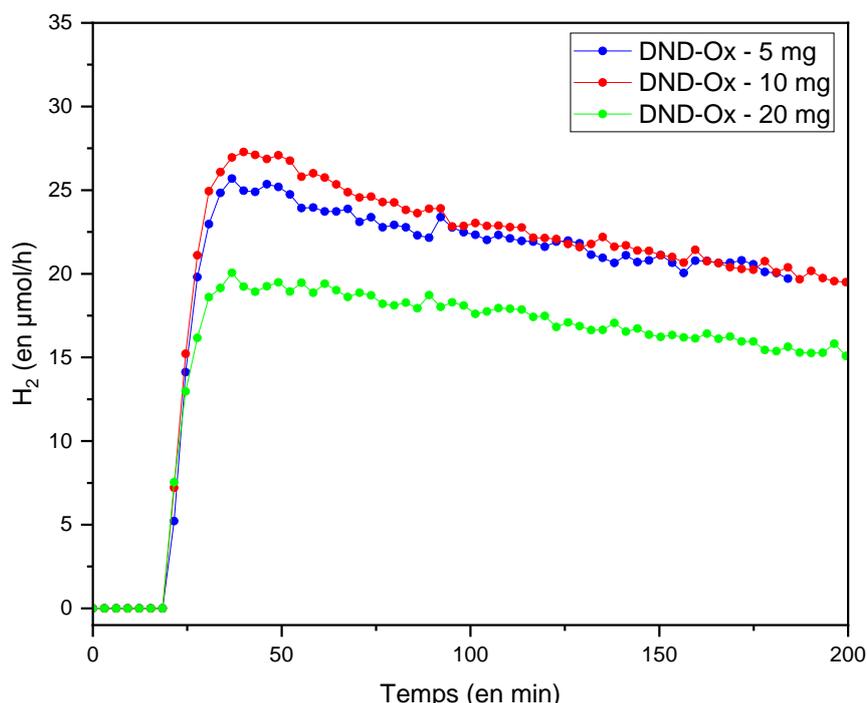


Figure IV-16 – Vitesse de production de H₂ en µmol/h en présence de TEOA 1 %V selon la quantité de DND-H : 5 mg (en bleu), 10 mg (en rouge) et 20 mg (en vert)

On obtient des vitesses de productions de H₂ très similaires de 26 µmol/h et 27 µmol/h pour des masses de DND-Ox de 5 et 10 mg, respectivement, une fois la phase stationnaire atteinte (**Figure IV-16**). Pour une masse de 20 mg, on observe une chute de la vitesse de production de H₂ à 20 µmol/h. Pour les 3 masses, on a une diminution de l'activité photocatalytique de 25 % après 160 minutes d'illumination. Nous attribuons la moins bonne activité photocatalytique pour 20 mg de DND-Ox à un effet d'écrantage de la suspension de ND limitant la pénétration de la lumière au sein du milieu réactionnel.

3.2. Influence de la concentration de TEOA

Il est clairement identifié que l'agent sacrificiel seul participe à la production de H₂. Ainsi, nous avons voulu comparer l'influence de la quantité d'agent sacrificiel sur la production de H₂ en présence de 10 mg de DND-Ox. Des expériences en présence de 0,1 %, 0,5 %, et 1 %V de TEOA ont donc été réalisées. Les résultats obtenus sont représentés en **Figure IV-17**.

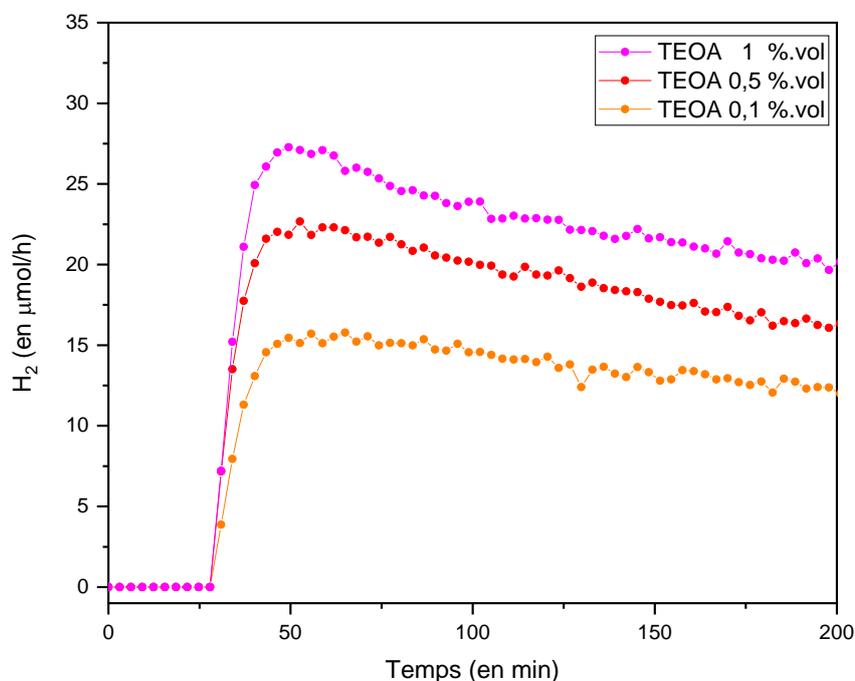


Figure IV-17 – Vitesse de production de H₂ en µmol/h en présence de 10 mg de DND-Ox selon la quantité de TEOA : 0,1 %V (en orange), 0,5 %V (en rouge) et 1 %V (en rose)

La **Figure IV-17** montre qu'en augmentant la concentration d'agent sacrificiel, on augmente la vitesse de production de H₂. Les maximums de vitesses de production de H₂ mesurés sont de 16, 23 et 27 µmol/h pour des concentrations respectives en TEOA de 0,1; 0,5 et 1 %V. Néanmoins, on constate une évolution non proportionnelle de la production de H₂ en fonction de la concentration en TEOA. Ceci nous confirme la présence d'un effet synergique entre le TEOA et les DND-Ox pour la production photocatalytique de H₂. On observe au bout de 160 min d'illumination une diminution de l'activité photocatalytique de l'ordre de 25 % pour toutes les concentrations mesurées.

4. Influence du type d'agent sacrificiel

4.1. Le méthanol comme agent sacrificiel

Le méthanol est un autre agent sacrificiel employé pour la production photocatalytique de H₂. Nous avons voulu comparer les performances du photocatalyseur en présence de MeOH. Une première série de mesures à 1 %V de MeOH en présence de DND a permis de générer des quantités

très proches du seuil de détection de l'appareil de μGC . Afin de faciliter la comparaison entre échantillons, nous avons donc augmenté la concentration en agent sacrificiel à 10 %V. Les vitesses de production de H_2 en présence de DND et de 10 %V de MeOH sont rapportées en **Figure IV-18**.

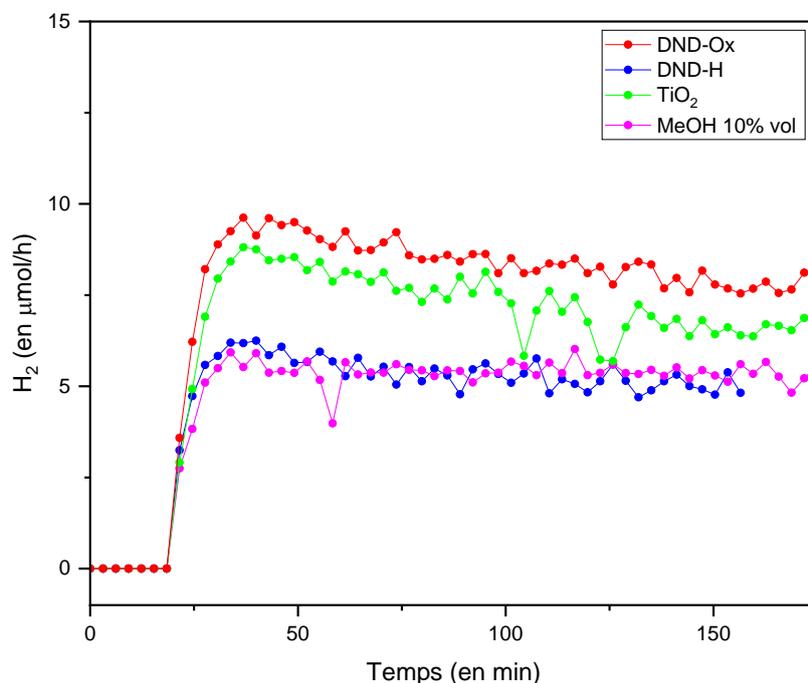


Figure IV-18 – Vitesse de production de H_2 en $\mu\text{mol/h}$ pour 10 mg de DND-Ox (en rouge), de DND-H (en bleu) et de TiO_2 (en vert) en présence de 10 %V de MeOH. Courbe de référence du MeOH 10 %V seul (en rose) pour comparaison

La vitesse de production maximale de H_2 du MeOH à 10%V seul est de 6 $\mu\text{mol/h}$. Lors de l'ajout de DND-H, on ne modifie pas la vitesse de production de H_2 dans nos conditions opératoires qui sera également de 6 $\mu\text{mol/h}$. On observe une production supérieure dans le cas du TiO_2 et des DND-Ox de 9 et 10 $\mu\text{mol/h}$, respectivement. On remarquera une baisse de l'activité photocatalytique beaucoup moins prononcée ($\approx 15\%$ en moyenne) quelles que soient les nanoparticules analysées.

4.2. Comparaison de l'efficacité du TEOA et du MeOH

Afin de comparer les deux agents sacrificiels utilisés dans le cadre de nos expériences, nous avons mesuré dans les mêmes conditions opératoires nos agents sacrificiels seuls. L'objectif ici est de déterminer quel agent sacrificiel aura le plus tendance à s'oxyder sous le rayonnement incident dans nos conditions expérimentales afin de générer du H_2 .

On rappelle la structure de la triéthanolamine (TEOA) de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, qui est composée de 3 groupements hydroxyles. On peut donc déterminer la quantité totale de groupements hydroxyles en présence pouvant réagir sous rayonnement UV permettant de générer du H_2 en présence d'eau. Ce composé a une masse molaire $M(\text{TEOA}) = 149,19 \text{ g/mol}$ et une masse volumique

$\rho(\text{TEOA}) = 1,124 \text{ g/mL}$ [353]. Notre concentration à 1 %V en TEOA équivaut à une concentration molaire de 72,25 mM. Par la relation $N = n \times N_A$ on détermine la présence de $3,63 \cdot 10^{22}$ molécules de TEOA, soit un nombre 3 fois plus élevé de sites –OH susceptibles de réagir : $1,09 \cdot 10^{23}$ terminaisons –OH.

Pour le méthanol de formule brute CH_4O , qui a une masse molaire $M(\text{MeOH}) = 32,04 \text{ g/mol}$ et une masse volumique $\rho(\text{MeOH}) = 0,7915 \text{ g/mL}$ [354], notre concentration à 10 %V équivaut à une concentration molaire de 2475 mM. Cette concentration équivaut donc à $1,19 \cdot 10^{24}$ terminaisons –OH.

Ainsi, au vu de la présence plus importante de groupements –OH, on devrait s’attendre à une réactivité sous rayonnement plus importante du MeOH 10 %V que du TEOA 1 %V. Nous avons voulu comparer l’efficacité des deux agents sacrificiels seuls dans nos conditions opératoires. Les vitesses de production de H_2 du TEOA 1 %V et du MeOH 10%V sont représentées en **Figure IV-19** :

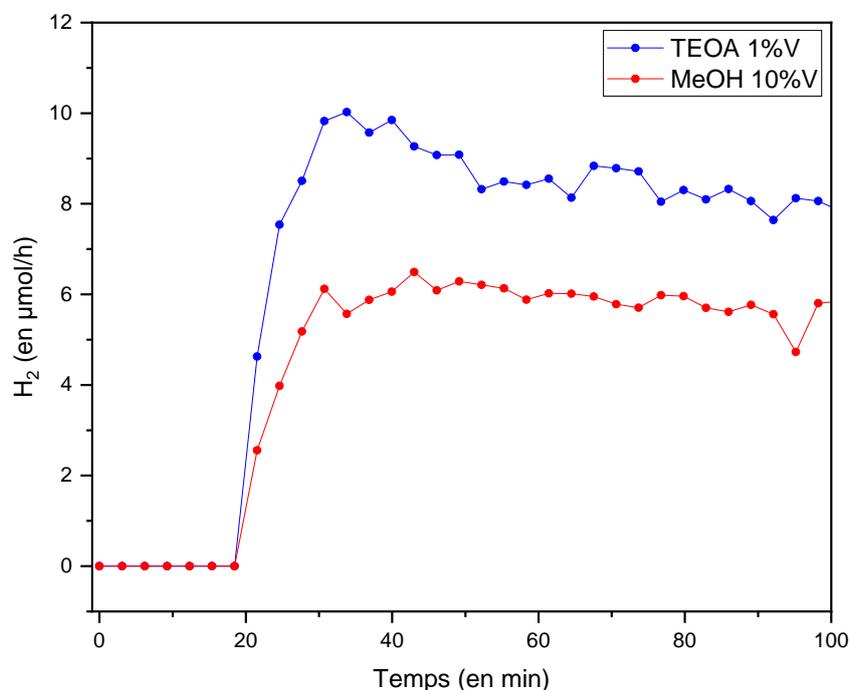


Figure IV-19 – Comparaison des vitesses de production de H_2 en $\mu\text{mol/h}$ selon le type d’agent sacrificiel.

Dans des conditions similaires, on observe ainsi une vitesse de production de H_2 de 10 $\mu\text{mol/h}$ pour le TEOA 1 %V contre 6 $\mu\text{mol/h}$ pour du MeOH 10 %V. Bien qu’ayant moins de sites –OH en présence dans le cas du TEOA, on a une meilleure réactivité initiale sous rayonnement de cet agent sacrificiel. L’utilisation du TEOA 1 %V est donc plus indiquée que le MeOH 10 %V pour produire une plus grande quantité de H_2 s’il est utilisé seul dans nos conditions opératoires. Cependant, comme illustré en **Figure IV-18**, l’interaction entre les ND et le méthanol engendre une dégradation progressive beaucoup plus douce de l’activité photocatalytique au cours du temps que le TEOA qui empoisonne progressivement les sites photocatalytiques à la surface des ND. Par conséquent, le temps

d'utilisation constitue un paramètre à prendre en compte si l'on veut déterminer l'agent sacrificiel optimal.

5. Synthèse & discussion des résultats sur la production de H₂

Dans le cadre de la production de carburants solaires, nous nous sommes intéressés à la production photocatalytique de H₂ sous rayonnement solaire renforcé en UV-A, en utilisant les ND en tant que photocatalyseur. De nombreux paramètres ont pu être testés afin de démontrer et évaluer leur activité photocatalytique.

L'utilisation de 10 mg de DND-Ox a permis de mettre en évidence une surproduction importante de H₂. **A ce jour, il s'agit du premier rapport d'une activité photocatalytique sous rayonnement solaire (renforcé en UV-A) de nanodiamants de détonation oxydés (DND-Ox) comme unique photocatalyseur pour la production de carburant solaire.** En effet, l'ajout de DND-Ox à un système ne contenant que du TEOA 1 %V a permis de faire passer la vitesse de production maximale de H₂ de 16 µmol/h à 32 µmol/h. Cette production est comparable au matériau de référence TiO₂ qui atteint une production maximale de 30 µmol/h dans les mêmes conditions opératoires. Néanmoins, on a observé une dégradation progressive de la photo-activité des DND-Ox.

Il semble y avoir une **interaction spécifique entre le TEOA et les DND que l'on ne retrouve ni sur les particules issues de broyage (MND), ni sur les particules de TiO₂ utilisées comme référence.** On peut se demander d'où provient cette déstabilisation observée seulement en présence de DND. Les DND sont plus petites donc ont un rapport surface sur volume plus élevé que les MND. Les analyses d'adsorption de N₂ par les DND et les MND présentées dans les [Chapitre II](#) et [Chapitre III](#) respectivement ont ainsi montré un facteur 2,1 entre les surfaces développées des DND-H et MND-H ainsi qu'un facteur 1,7 entre celles des DND-Ox et MND-Ox. De plus, les MND sont bien plus facettées que les DND. Ces facettes d'orientations cristallographiques différentes peuvent posséder des énergies de surface qui se distinguent de celles des DND plutôt sphériques. On peut par conséquent émettre l'hypothèse que les énergies de surface des DND permettent une interaction avec les espèces radicalaires photogénérées (HO•, H•, H₂O•, radicaux générés à partir de l'agent sacrificiel, etc.) à proximité des ND induisant une désactivation progressive des sites photocatalytiques, phénomène non observé sur les MND à cause des surfaces développées et énergies de surface différentes.

Nous nous sommes également intéressés à l'effet de la concentration de photocatalyseur sur la vitesse de production de H₂. Des mesures à 5 et 10 mg de DND-Ox (soit 6,25 et 12,5 µg/mL respectivement) en présence de TEOA à 1 %V ont donné des vitesses maximales de production de H₂ de 26 et 27 µmol/h, respectivement. On remarque ici qu'en rapportant notre vitesse de production à la masse de photocatalyseur, **on obtient pour 5 mg de DND-Ox une vitesse de production de 5200**

$\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ce qui est très compétitif par rapport à d'autres matériaux carbonés : on retrouve dans la littérature une vitesse maximale de production de H_2 de $200 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le matériau composite Au(0,5% massique)/g- C_3N_4 mesuré sur le même banc photocatalytique à l'ICPEES[355].

Au vu des résultats obtenus, il émerge deux grandes questions : (i) Comment les ND peuvent absorber un rayonnement dans le visible légèrement renforcé en UV-A alors que le diamant est un SC à large bande interdite (5,5 eV) ? et (ii) Pourquoi seules les DND-Ox permettent la production de H_2 ?

(i) Comment les ND peuvent absorber un rayonnement dans le visible légèrement renforcé en UV-A alors que le diamant est un SC à large bande interdite (5,5 eV) ?

Les spectres d'absorption infrarouge des différents ND présentés en [Chapitre II](#) pour les DND et en [Chapitre III](#) pour les MND nous indiquent une grande similarité des fonctions chimiques de surface pour les surfaces oxydées des DND et MND. Il en va de même pour les ND hydrogénés de sources différentes. Nos mesures optiques ont également montré que l'énergie de bande interdite semble similaire entre les DND-Ox et MND-Ox ([Annexe 2](#)). Enfin, selon l'étude de l'équipe de *Miliaieva et al.*[86] déjà citée précédemment, les traitements d'oxydation sur DND et MND induisent un positionnement des BV et BC similaire pour les deux nanodiamants oxydés (on observe un décalage de seulement 0,1 eV entre les BV des MND-Ox et DND-Ox, idem entre les BC des MND-Ox et DND-Ox). Au premier abord, ces multiples analyses nous indiquent que les causes majoritaires pouvant expliquer la photoréactivité des DND-Ox par rapport aux DND-H, i.e. leurs fonctions de surface et leur structure électronique, sont finalement similaires sur les DND-Ox et MND-Ox. Or, les MND-Ox n'ont présenté aucune activité photocatalytique. Il reste cependant comme différence majeure la qualité cristalline et la composition du cœur diamant des nanoparticules. Les DND sont identifiées comme des particules plus défectueuses[97] (i.e. plus de lacunes/moins bonne qualité cristalline), présentant une proportion plus importante d'azote et de lacunes que les MND[66], ainsi que plus de C sp^2 que les MND[356]. Tous ces aspects (azote, sp^2 , défauts) peuvent permettre de générer des états intermédiaires dans la bande interdite du DND[276]·[288]·[332] permettant l'absorption de photons de longueur d'onde appartenant au domaine du visible. Ainsi, en s'intéressant à la composition des nanoparticules selon leur source et leur chimie de surface, on observe d'après nos mesures XPS ([Table IV-4](#)) :

Attributions	DND-Ox	DND-H	MND-Ox	MND-H
% at Carbone	88,3	95,8	90,6	99
% at Oxygène	9,9	2,7	9,4	1
% at Azote	1,8	1,5	< 0,5	< 0,5
Déconvolution carbone C1s				
% C=C (C sp ²)	3,7	0,6	4	1
% C-C _{diamant} (C sp ³)	7,3	32,3	76	80
% C-H _x , C-C _{défauts} & C-N	49,1	36,8	11	16
% C-OR, C=O & COOH	39,9	30,3	9,5	3

Table IV-4 – Compositions élémentaires (à ± 2,5%) et contributions des groupements chimiques à l'aire du C1s obtenues à partir de la déconvolution du niveau C1s (à ±5%) pour des DND-Ox, DND-H, MND-Ox et MND-H

Nous avons donc bien une proportion plus importante de défauts/lacunes ainsi que d'azote pour les DND que pour les MND. Les proportions de C sp² sont comparables pour une même chimie de surface. Nos résultats en photocatalyse semblent mettre en lumière la faculté des DND à générer des paires électrons-trous sous rayonnement solaire renforcé en UVA. Il n'est cependant pas impossible que ces paires électrons/trous soient également formées sur les particules de type MND. Le cas échéant, cela n'est pas retranscrit dans nos résultats. Ainsi, il semblerait que la propriété des DND à absorber dans le visible découle de la présence de défauts et d'impuretés chimiques dans la maille cristalline, que l'on ne retrouve pas sur les MND.

(ii) Pourquoi seules les DND-Ox permettent la production de H₂ ?

Parmi les nanoparticules mesurées, seules les DND-Ox présentent une activité photocatalytique pour la production de H₂ quel que soit l'agent sacrificiel utilisé. Il est très intéressant de noter ici que les DND-H n'ont montré aucune activité photocatalytique. Nous avons donc tenté de déterminer ce qui diffère entre ces deux types de nanoparticules et comment ces différences peuvent affecter la photo-activité des DND:

- Les DND-Ox et DND-H utilisées proviennent toutes deux de la même poudre initiale, on peut donc considérer qu'elles présentent les mêmes diamètres et concentrations d'azote, ainsi que des surfaces spécifiques proches, ce qui a d'ailleurs été confirmé par nos analyses en XRD, XPS et BET ([Chapitre II](#)). On peut donc exclure a priori un effet de taille, de concentration en azote ou de surface spécifique pour expliquer la différence de photo-activité entre ces deux DND.

- Nos mesures expérimentales (cf [Annexe 2](#)) montrent que la largeur de la bande interdite des DND est conservée quelle que soit leur chimie de surface. Cette observation a d'ailleurs été confirmée récemment dans un article[86] de *Miliaieva et al.* utilisant également des DND hydrogénées et oxydées (mais avec des conditions de recuit différentes). La conservation de la largeur de la bande interdite, qui est un paramètre clé pour la photo-activité d'un matériau, semble donc à exclure.

- Les DND-H sont obtenues par un recuit à 750°C sous H₂ effectué sur des DND-Ox, elles-mêmes obtenues par un traitement à 500°C sous air. Ces particules diffèrent donc par un traitement thermique à haute température supplémentaire pour les DND-H. Outre la désorption des fonctions oxydées et la formation des terminaisons hydrogénées, un tel traitement à 750°C peut jouer sur la localisation et/ou la guérison de défauts cristallins dans ou sur la nanoparticule. C'est d'ailleurs la gamme de température utilisée pour former les centres photoluminescents NV dans les particules MND irradiées, les lacunes pouvant migrer à ces températures. Néanmoins, il est également acquis que dans une nanoparticule, cette migration peut s'opérer vers la surface jusqu'à leur disparition[357]. Selon nos mesures XPS, la composante associée aux défauts représente 49,1 % et 36,8 % de l'aire du niveau de cœur C1s pour les DND-Ox et DND-H, respectivement. Le traitement à haute température supplémentaire effectué sur les DND-H mènerait donc à une quantité plus faible de défauts dans ou sur les DND-H comparé aux DND-Ox. La présence de ces défauts sur les DND-Ox pourrait donc favoriser l'absorption de lumière. Cet avantage conféré aux DND-Ox reste cependant à nuancer puisque la présence de défauts au sein du cœur cristallin peut également favoriser la recombinaison de charge.

- Nos mesures XPS ([Chapitre II](#)) ont permis d'estimer le pourcentage de carbone sp² présent sur les DND en considérant l'aire du niveau de cœur C1s. On a déterminé 3,7 % de C sp² à la surface des DND-Ox, contre seulement 0,6 % pour les DND-H. On rappelle que la quantité de C sp² a déjà été identifiée comme un paramètre permettant de générer des états intermédiaires dans la bande interdite des DND[288][332]. Ceci pourrait expliquer une meilleure séparation des charges pour des DND-Ox, permettant ainsi la production de H₂. De plus, la présence d'une composante graphitique permet une meilleure adsorption de molécules organiques à sa surface[288].

- Enfin, un déplacement de la BV et de la BC de plusieurs eV vers des énergies plus élevées est attendu sur un diamant hydrogéné. Largement documenté sur diamant massif, ce déplacement de la structure électronique selon la chimie de surface a très récemment été confirmé par *Miliaieva et al.* sur nanodiamant[86]. Ces travaux ont mesuré expérimentalement un décalage de toute la structure électronique de -1,3 eV lorsqu'on passe d'une DND-H à une DND-Ox ([Figure IV-20](#)).

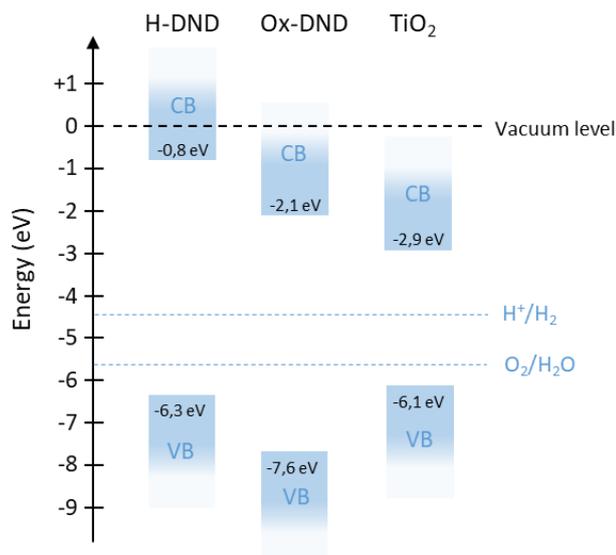


Figure IV-20 – Diagrammes de bande des DND-H, DND-Ox et TiO₂-P25 déterminées expérimentalement. Valeurs adaptées depuis les travaux de *Miliaieva et al*[86] et *Jimenez-Calvo et al*[358]

Nos nanoparticules étant également issues d'un procédé de détonation, et nos chimies de surface étant assez similaires à celles utilisées par *Miliaieva et al.*, on peut donc supposer que les structures électroniques déterminées expérimentalement dans cette étude soient semblables à celles de nos matériaux. Nous avons donc une modification claire de la structure de bande des DND vis-à-vis des potentiels d'oxydation de l'eau et de la réduction des protons lorsque l'on passe d'une surface oxydée à une surface hydrogénée. Une DND-Ox présentera une position de sa BV plus favorable qu'une DND-H pour l'oxydation de l'eau. Il reste en effet probable qu'il y ait au sein du milieu réactionnel une compétition entre l'oxydation de l'eau et l'oxydation de l'agent sacrificiel. L'oxydation de l'eau étant pourvoyeuse de protons, on ne peut exclure ce paramètre pour expliquer une plus grande production de H₂ en présence de DND-Ox. Néanmoins, le corolaire à la formation de protons par l'oxydation de l'eau est la formation de O₂, qui est un capteurs d'électrons. N'ayant pas mesuré de surproduction de O₂ durant l'illumination des DND, cette hypothèse reste donc à prendre avec précaution (sauf à considérer que le O₂ produit a ensuite réagi avec le TEOA, le MeOH ou un des intermédiaires de réaction). On peut également noter que si une DND-Ox aura une BV plus favorable à l'oxydation de l'eau, sa BC sera par contre moins favorable à la réduction des protons en H₂. En l'absence d'expérimentations complémentaires, il est donc difficile d'expliquer en quoi la structure de bande différente entre des DND-Ox et DND-H permettrait d'expliquer leur différence de réactivité.

- Si l'on considère maintenant les groupements présents à la surface des DND-Ox et des DND-H, d'après la littérature, la présence de liaisons C-O et C=O favoriserait la séparation de charges[359]. Ces fonctions chimiques sont principalement présentes à la surface de nos DND-Ox comme montré en [Chapitre II](#). Ce point est donc à prendre sérieusement en compte.

- Enfin un dernier élément à souligner est la différence d'hydrophilicité des deux types de DND. La littérature rapporte une organisation différente des molécules d'eau selon la chimie de surface des DND[171][168]. Les liaisons hydrogènes avec le ND sont bien plus faibles dans le cas des DND-H, résultant en une couche de molécules d'eau dont l'ordre à longue distance est perturbé ce qui traduit un comportement hydrophobe avec l'interface. Or, la production de H₂ nécessite l'adsorption de ces molécules d'eau à l'interface afin d'être réduites, ceci pourrait expliquer la moins bonne activité photocatalytique des DND-H.

C – Photoréduction du CO₂ (CO₂PR)

1. Photoréduction du CO₂ en voie liquide

1.1. Montage & méthode expérimentale

L'axe développé dès le début de ma thèse autour de la photoréduction du CO₂ en utilisant le nanodiamant comme photocatalyseur s'inscrit dans un programme FOCUS du CEA. Ce programme est constitué d'un cluster de thèses autour de l'économie circulaire du carbone. Ainsi, en parallèle de l'étude sur l'activité photocatalytique des ND pour la production de H₂ par dissociation photocatalytique de l'eau, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de ce matériau pour la photoréduction du CO₂. Comme établi lors de notre recherche bibliographique ([partie A-5.1.2.](#)), les ND hydrogénés présentent une NEA[212] qui facilite théoriquement la CO₂PR. Des premiers travaux de l'équipe de *Robert Hamers* ont démontré la photoréduction de CO₂ en CO avec des MND-H. Notre stratégie a donc consisté à utiliser les MND-H comme photocatalyseur sous illumination UV pour parvenir à la photoréduction de CO₂.

Néanmoins, au début de cette thèse, il a fallu développer dans notre équipe un dispositif permettant de réaliser des mesures photocatalytiques adaptées aux ND. Nous avons ainsi développé un banc de photocatalyse, système composé de trois principaux éléments : (i) une lampe dont le rayonnement est adapté au matériau utilisé, (ii) une cellule dans laquelle se produisent les réactions photocatalytiques et (iii) un système d'analyse des produits formés. Nous détaillerons ici ces trois éléments.

1.1.1. L'irradiation

Nos mesures expérimentales effectuées par spectroscopie UV-Visible ([Annexe 2](#)) ont permis d'estimer une valeur de bande interdite de 5,5 eV pour les MND-H (recuit à 750°C sous P(H₂) = P_{atm}). Par conséquent, afin de s'assurer de générer des paires électrons-trous, il est théoriquement nécessaire d'illuminer les nanoparticules avec un rayonnement d'une longueur d'onde ≤ 225 nm. Pour

satisfaisant ce critère, nous avons utilisé une lampe au deutérium (modèle L15094) de la marque SHIMADZU®. Son spectre d'émission est présenté sur la **Figure IV-21** :

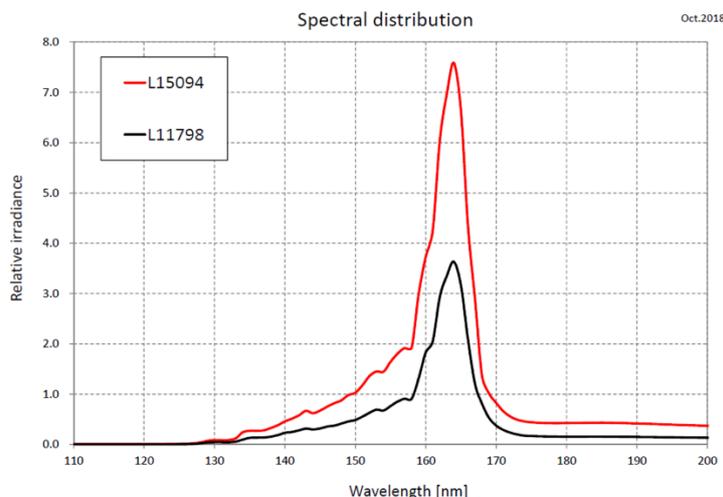


Figure IV-21 – Spectre d'émission de la lampe au deutérium utilisée pour les expériences de photocatalyse, mesure effectuée par le constructeur (courbe en rouge, L15094 SHIMADZU®).

Le spectre d'émission de la lampe (**Figure IV-21**) indique un maximum d'émission pour $\lambda_{\max} = 164$ nm. L'énergie correspondante étant supérieure à celle de la bande interdite du diamant, des paires électron-trou peuvent donc être formées. L'électron photogénéré dans la BC possèdera donc un potentiel extrêmement élevé et pourra participer à des réactions de réduction du CO_2 .

1.1.2. La cellule de photocatalyse

Pour la cellule de photocatalyse, je me suis rapproché de *Sophie Le Caër* du NIMBE/LIONS (CEA/Saclay) qui avait déjà développé une cellule permettant l'irradiation de suspensions de nanoparticules en milieu fermé et adaptable à une chromatographie en phase gazeuse. Nous avons ainsi pu faire réaliser des cellules sur mesure utilisées ensuite pour les expériences de photocatalyse.

Le choix du quartz suprasil pour les cuvettes est justifié par les propriétés de transparence de ce matériau sur la gamme de longueur d'onde 200-2000 nm[360].

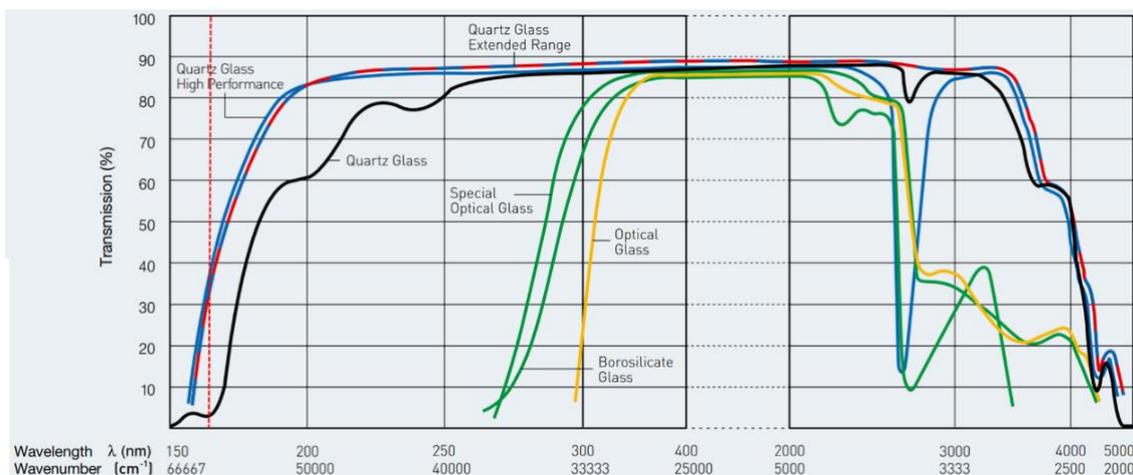


Figure IV-22 – Spectres en transmission réalisés à vide de cellules optiques de la marque Hellma® faites en différents matériaux. La courbe en bleu plein correspond à la transmission de la cellule utilisée lors de nos expériences. La ligne en tirets rouges indique la longueur d’onde de 164 nm.

La courbe en bleu plein (**Figure IV-22**) montre la transmission pour chaque longueur d’onde au travers de la cellule. Ces transmissions sont mesurées dans une cellule vide. Cependant, l’eau absorbe également en partie les rayonnements UV[361]. La contribution de l’absorption de l’eau s’ajoutant, on aura donc moins de 35 % de la lumière émise par le rayonnement à 164 nm (ligne en tirets rouges) qui traversera la cellule. Cependant, le spectre d’émission de la lampe n’étant pas composé d’une seule raie d’émission, on s’attend à une proportion un peu plus élevée de lumière transmise. Afin de favoriser l’absorption de photons, la distance entre la lampe et la cellule est minimisée (**Figure IV-23**). Pour réaliser les expériences de photocatalyse, 1,5 mL de suspension de ND sont introduits dans la cellule qui est par la suite bullée sous atmosphère de CO₂ pendant 30 min à 10 L.h⁻¹ puis mise sous vide. Cette séquence est répétée 3 fois pour éliminer au maximum l’air présent et saturer la suspension en CO₂ avant illumination.

Une agitation continue des suspensions est également effectuée. L’illumination dure typiquement 24 heures. L’utilisation d’un puissance-mètre ou de mesures d’actinométrie permettrait de déterminer précisément l’énergie incidente reçue. Cependant, ces mesures n’ont pas pu être mises en œuvre durant ce travail de thèse. Les différents éléments de cette cellule, ainsi que le montage expérimental, sont représentés à la **Figure IV-23**.

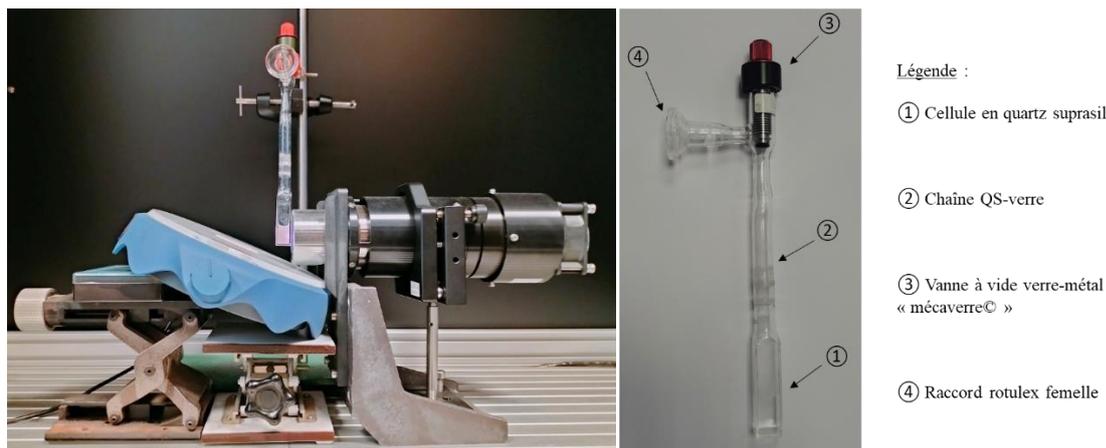


Figure IV-23 – Photo du montage de photocatalyse (à gauche) & de la cellule utilisée pour les expériences de photocatalyse (à droite)

1.1.3. Mesure des produits formés

Les produits que nous avons principalement cherché à détecter sont des composés de type C_1 comme CH_4 ou CO mais également le H_2 qui peut être produit par photoreformage de l'agent sacrificiel comme mentionné en [partie A-4.2.](#)

Les produits formés en **phase liquide** sous illumination ont ensuite été analysés par spectroscopie RMN du proton (1H RMN), technique analytique connue pour être de faible sensibilité. Les mesures ont été effectuées grâce à une collaboration avec *Emmanuel Nicolas et Caroline Genre* (LCMCE, CEA/Saclay) sur un appareil de mesure Bruker Ascent 400 MHz, à $20^\circ C$. Les produits potentiellement formés comme l'acide formique, le formaldéhyde, ou encore le méthanol, n'ont jamais été détectés dans ces conditions. Les produits générés en **phase gazeuse** sous illumination ont été analysés par micro chromatographie en phase gazeuse. Ces mesures sont effectuées sur une μGC -R3000 de SRA Instrument®) pilotée par le logiciel Soprane. Cette μGC est équipée de 2 colonnes :

- Une colonne A chauffée à $70^\circ C$ permettant de détecter les gaz suivants : H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 et CO avec comme gaz vecteur l'hélium
- Une colonne B chauffée à $80^\circ C$ permettant la détection de CO_2 avec comme gaz vecteur l'argon

Les gaz sont détectés à l'aide d'un détecteur à conductivité thermique (TCD). La μGC permet d'identifier et de quantifier les gaz cités précédemment selon leur temps de rétention et l'aire des pics correspondant sur le chromatogramme obtenu. Les quantités de gaz obtenues sont ensuite déduites des aires sous les pics correspondant à chaque gaz sur le chromatogramme obtenu. L'erreur sur la mesure des aires est estimée à 4% et celle sur les concentrations à 2%.

Expérimentalement, on a un volume inconnu de plusieurs gaz dans un contenant fermé. Le volume de l'espace de tête a été estimé à l'aide de la pesée d'une cellule de photocatalyse intégralement remplie d'eau que l'on soustrait à la masse de la même cellule contenant 1,5 mL d'eau

mQ. On connaît ainsi le volume total de gaz présent dans l'espace de tête et donc la quantité de matière associée que l'on nomme $n_{tot\ gaz}$ (loi des gaz parfaits : $n_{tot\ gaz} = \frac{PV}{RT}$). Pour discriminer les quantités de chaque gaz présentes dans l'espace de tête, on relie la cellule à la colonne de μ -GC par l'intermédiaire d'une zone sous vide (où $P < 10^{-6}$ mbar) où les gaz de l'espace de tête vont venir se détendre. Un équilibre entre cette zone de détente et la cellule va se faire, résultant en une pression que l'on note P_1 . Une fois l'équilibre atteint, on remplit jusqu'à saturation cet espace de détente à l'aide d'argon (qui est le gaz vecteur de notre colonne) de telle sorte à être en surpression à l'entrée de la colonne. En ajoutant de l'argon, on va donc diluer les gaz présents initialement dans l'espace de tête ; on note P_2 la valeur de la pression dans la zone de détente après ajout d'argon. Avant chaque mesure, on attend 5 min que les gaz se mélangent dans la zone de détente, puis s'en suit une analyse dans la μ -chromatographie. On peut ainsi remonter à la concentration en espèce gazeuse dans l'espace de tête, et ainsi rendre compte des produits formés à l'issue de nos expériences de photocatalyse. Lors de la mesure en μ GC, une phase de mesure des gaz en présence au sein de notre colonne est systématiquement réalisée avant les mesures de nos échantillons. Une fois assuré que la colonne de chromatographie ne contient plus aucun gaz, les mesures sur nos échantillons sont réalisées. Il est nécessaire d'effectuer un étalonnage de la chromatographie afin de déterminer la quantité de gaz en fonction de l'aire des pics du chromatogramme. Ainsi, à partir d'une bouteille étalon contenant 1000 ppm de CO_2 , CO , H_2 et CH_4 , respectivement, des droites de calibration sont tracées en réalisant plusieurs mélanges de ces gaz avec de l'argon ultra-pur (courbes rapportées en [Annexe 3](#)). On parvient à déterminer la quantité de chaque constituant dans la phase gaz à partir de l'équation suivante :

$$Quantité\ de\ gaz\ formé\ (\mu mol) = \frac{Aire\ sous\ pic(gaz) \times P_2 \times n_{tot\ gaz}}{\alpha_{gaz} \times P_1 \times 10^6} \quad Eq(IV-17)$$

Avec comme paramètres :

- Aire sous pic mesurée individuellement pour chaque pic du chromatogramme
- $n_{tot\ gaz}$ la somme de la quantité de matière de tous les gaz en présence (en mol).
- α_{gaz} le coefficient directeur associé individuellement à chaque gaz, déterminé à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée avec un mélange de CO_2 , de CO , de H_2 et de CH_4 à 1000 ppm chacun dilués dans de l'argon pur
- P_1 et P_2 les valeurs de pression dans la zone de détente des gaz de l'espace de tête (en mbar)

On précise par ailleurs que la préparation des suspensions de ND ainsi que les expériences de photocatalyse étant longues, seules les mesures avec un agent sacrificiel seul ainsi que le couple {MND-H + agent sacrificiel} ont été reproduites. De ce fait, le calcul de l'écart-type n'apparaîtra que pour les mesures qui ont été répétées.

1.2. Tests préliminaires

1.2.1. Etanchéité de la cellule

La mise en place d'une cellule étanche a été longue et fastidieuse. Des tests d'étanchéité ont été effectués en comparant les gaz présents dans l'espace de tête avant et après avoir bullé CO₂ dans un volume de 1,6 mL d'eau ultra-pure et après une journée. Les quantités mesurées sont données dans la **Table IV-4** :

Quantité (en μmol)	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	Σ_{qdm}
Avant bullage CO₂	0	70	257	0	0	0,3	327,3
Après bullage CO₂	0	0,1	0,4	0	0	257	257,5
Après 24h – Sans UV	0	0,5	2,0	0	0	228	230,5
Après 24h - UV	1,4	0,1	0,5	0	0	245	247,0

Table IV-4 – Quantités de gaz mesurées (en μmol) dans l'espace de tête avant et après bullage au CO₂ et après 24h sans/avec illumination UV pour l'eau ultra-pure

Pour les mesures avant bullage au CO₂, les gaz majoritairement dissous sont ceux présents dans l'air (70 μmol d'O₂ et 257 μmol de N₂). On mesure également très peu de CO₂ dissous (0,3 μmol). En revanche, le bullage au CO₂ permet bien de chasser l'air et de maximiser la quantité de CO₂ dans le milieu.

Nous avons également testé l'étanchéité de la cellule durant 24h, avec et sans exposition aux UV. Sans exposition aux UV, les quantités toujours très faibles de O₂ et de N₂ mesurées montrent qu'il n'y a pas eu d'infiltration d'air au sein de la cellule. L'exposition de l'eau aux UV met, quant à elle, en évidence la formation de H₂, bien que ce soit dans de faibles proportions (1,4 μmol), très probablement par photolyse de l'eau. On remarque que la photolyse de l'eau devrait faire apparaître une quantité de O₂ plus importante, cependant aucune calibration de O₂ n'a été effectuée sur la colonne de chromatographie ce qui ne nous permet pas une analyse quantitative de l'oxygène.

Il faut noter que les quantités totales de gaz ne sont pas totalement identiques dans la **Table IV-4** : ceci est dû au fait que les mesures ont été réalisées dans deux cellules ayant un volume d'espace de tête différent. Ces premiers tests montrent que le système est étanche, que le bullage est efficace, ne laissant principalement que du CO₂ en présence. Ils confirment que la géométrie du dispositif expérimental et les matériaux utilisés permettent la pénétration des UV dans la solution, et que les gaz présents dans l'espace de tête peuvent être quantifiés par $\mu\text{-GC}$.

1.2.2. Ajout d'agent sacrificiel

Des agents sacrificiels donneurs d'électrons sont régulièrement utilisés en photocatalyse ([partie A-4.2.1.1.](#)). L'isopropanol C_3H_8O , ou propan-2-ol, est un agent sacrificiel fréquemment utilisé pour les réactions de photoréduction[362]. C'est pourquoi il a été utilisé pour ces expériences de CO_2 PR en phase liquide. La concentration d'isopropanol a été fixée à 1M, concentration déjà utilisée pour cet agent sacrificiel dans la littérature[363]. A noter que l'isopropanol présente des groupements hydroxyles $-OH$ susceptibles de réagir sous rayonnement UV[351] et qui le dégradent.

(i) En premier lieu, la réactivité de l'isopropanol sous illumination UV dans nos conditions expérimentales a été vérifiée. Les gaz présents dans l'espace de tête après bullage au CO_2 de 1,5 mL d'eau avec 114 μ L d'isopropanol (que l'on note IsoP, avec $[IsoP] = 1$ M), pour un ensemble exposé aux UV en comparant avec un échantillon non-exposé aux UV. Les quantités mesurées sont données dans la **Table IV-5** :

	Quantité (en μ mol)					
	H_2	O_2	N_2	CH_4	CO	CO_2
Sans UV	0	0,2	0,5	0	0	224,9
UV	29 ± 10	$0,3 \pm 0,3$	$1,0 \pm 1,0$	$6,2 \pm 1,5$	$1,0 \pm 1,0$	207 ± 10

Table IV-5 – Quantités de gaz mesurées (en μ mol) dans l'espace de tête après bullage au CO_2 et 24h d'exposition (ou non) aux UV d'une solution d'IsoP à 1 M

Comme on peut l'observer dans la **Table IV-5**, H_2 , CH_4 et CO sont formés uniquement en présence de l'isopropanol sous rayonnement UV. La quantité de H_2 produite est nettement plus importante qu'en absence d'isopropanol (cf **Table IV-4**), avec un facteur d'augmentation de ≈ 20 . La quantité de CO mesurée est cependant très faible et dans les limites de détection de l'appareil. Cette première mesure montre également la possibilité de former des produits de type C_1 uniquement par photodégradation de l'agent sacrificiel. Ce paramètre est important à prendre en compte car il s'agit des produits que l'on cherche à former lors des expériences de CO_2 PR.

(ii) Dans un second temps, l'effet de la concentration en isopropanol après illumination UV, est étudié. On analyse ici les gaz dans l'espace de tête après bullage au CO_2 de 1,5 mL d'eau avec différentes concentrations d'isopropanol. Les quantités mesurées sont données dans la **Table IV-6** :

	Quantité (en μmol)					
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
IsoP 0 M	1,4	0,1	0,5	0	0	245
IsoP 0.01 M	6	0,1	0,7	1,3	0,1	244,2
IsoP 0.1 M	15,9	0,2	0,8	5,2	0,3	226,1
IsoP 1 M	29 \pm 10	0,3 \pm 0,3	1,0 \pm 1,0	6,2 \pm 1,5	1,0 \pm 1,0	207 \pm 10
IsoP 5 M	23	0,3	0,9	4,6	0,2	194,3

Table IV-6 – Quantités de gaz mesurées (en μmol) dans l'espace de tête après bullage au CO₂ et 24 h d'exposition aux UV d'une solution aqueuse d'isopropanol à différentes concentrations

Ici, on confirme que la seule présence d'isopropanol sous illumination UV génère du CH₄ et augmente le rendement de formation de H₂ (comparativement à la photolyse de l'eau seule). La quantité de H₂ et de CH₄ augmente avec la concentration d'isopropanol jusqu'à 1 M. Cette tendance se retrouve pour les mesures de CO, même si les valeurs mesurées sont proches du seuil de détection. Les quantités de gaz mesurées sont ensuite plus faibles lorsque la concentration d'isopropanol augmente de 1 à 5 M. Une concentration d'isopropanol de 1 M constitue donc le meilleur compromis en termes de production de gaz. Cette valeur a été choisie dans la suite de ce travail.

(iii) Dans un troisième temps, l'effet de la présence de CO₂ sur la production de CH₄ et de CO a été étudié. Les gaz présents dans l'espace de tête des 1,5 mL d'eau en présence d'isopropanol à 1M avec soit de l'air dissous, soit du CO₂ dissous après exposition de 24 h aux UV ont été analysés. Les quantités mesurées sont données dans la **Table IV-7** :

	Quantité (en μmol)					
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
IsoP 1M Air dissous	19,3	17,4	257,5	5,6	0,7	1,1
IsoP 1M CO ₂ dissous	29 \pm 10	0,3 \pm 0,3	1,0 \pm 1,0	6,2 \pm 1,5	1,0 \pm 1,0	207 \pm 10

Table IV-7 – Quantités de gaz mesurées (en μmol) dans l'espace de tête après 24 h d'exposition aux UV d'une solution aqueuse d'isopropanol de concentration 1M, non bullé et bullé avec CO₂

La **Table IV-7** montre qu'avec de l'air dissous, des gaz comme H₂, CH₄ et CO, sont formés, dans des quantités similaires à celles mesurées lorsque du CO₂ est dissous. Ce test montre que la présence de O₂, de N₂ ou encore de CO₂ n'influe pas/peu sur la formation de ces produits.

(iv) Dans un dernier temps, la reproductibilité des mesures a été testée avec une solution d'isopropanol de concentration 1 M. Les gaz formés dans l'espace de tête d'une solution de 1,5 mL d'eau en présence d'isoP à 1 M ont été analysés. Les quantités mesurées figurent dans la **Table IV-8** :

	Quantité (en μmol)					
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
Repro (1)	27	0,3	1	5,4	0,4	214,5
Repro (2)	23	0,2	0,6	5,4	0,7	213,8
Repro (3)	17,4	0,1	0,3	6,1	0,9	212,1
Repro (4)	46,1	0,4	1	9,3	3,2	188,6
Repro (5)	28,2	0,1	0,3	5,7	0,3	201,6
Repro (6)	30,6	0,8	2,9	5,3	0,5	210
Moyenne	29 \pm 10	0,3 \pm 0,3	1,0 \pm 1,0	6,2 \pm 1,5	1,0 \pm 1,0	207 \pm 10

Table IV-8 – Quantités de gaz mesurées en μmol dans l'espace de tête après 24 h d'exposition aux UV d'une solution aqueuse d'isopropanol de concentration 1 M

La **Table IV-8** montre que les barres d'erreur sur ces expériences sont significatives : les cellules de photocatalyse n'ont pas toutes le même espace de tête disponible, le bullage n'est jamais parfaitement reproductible, etc. Ces mesures nous confirment que la présence d'isopropanol exposé

aux UV va engendrer la formation de CH₄ et de CO, et va considérablement augmenter la production de H₂.

1.2. Etude paramétrique pour les solutions en présence de nanodiamants

1.2.1. Test MND-H seul

Une première mesure en présence uniquement de MND-H (recuites à 750°C sous P(H₂) = P_{atm}) en suspension aqueuse a été réalisée pour voir si les nanoparticules seules engendraient la formation de certains produits. Les gaz formés dans l'espace de tête des 1,5 mL de **suspension de MND-H seule, à 2,0 mg/mL, exposée et non-exposée** aux UV ont été analysés. Les quantités mesurées figurent dans la **Table IV-9** :

	Quantité (en µmol)					
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
Sans UV	0	0,1	0,4	0	0	173,3
UV	3,1	0,2	0,7	0,1	0	248,2

Table IV-9 – Quantités de gaz mesurées (en µmol) dans l'espace de tête après bullage avec CO₂ et 24 h d'exposition (ou non) aux UV d'une suspension de MND-H à 2 mg/mL sans isopropanol

La **Table IV-9** nous indique que sans exposition aux UV, on ne forme aucune molécule d'intérêt parmi celles qui sont sondées. En revanche, du dihydrogène est produit après illumination de la suspension. La production de H₂ en présence de MND-H de 3,1 µmol est certes supérieure à la valeur de 1,4 µmol trouvée dans le cas de l'eau seule exposée aux UV, mais reste du même ordre de grandeur ([partie C-1.2.](#)). Le dihydrogène provient donc de la photodissociation de l'eau, avec un possible effet possible de la présence des nanodiamants.

Lors de la photocatalyse, les MND-H s'agrègent puis sédimentent : par conséquent, la stabilité colloïdale des nanoparticules est modifiée avec l'illumination. Afin de voir si des liaisons chimiques ont été modifiées dans ces conditions, des spectres d'absorption IR ont été enregistrés (**Figure IV-24**).

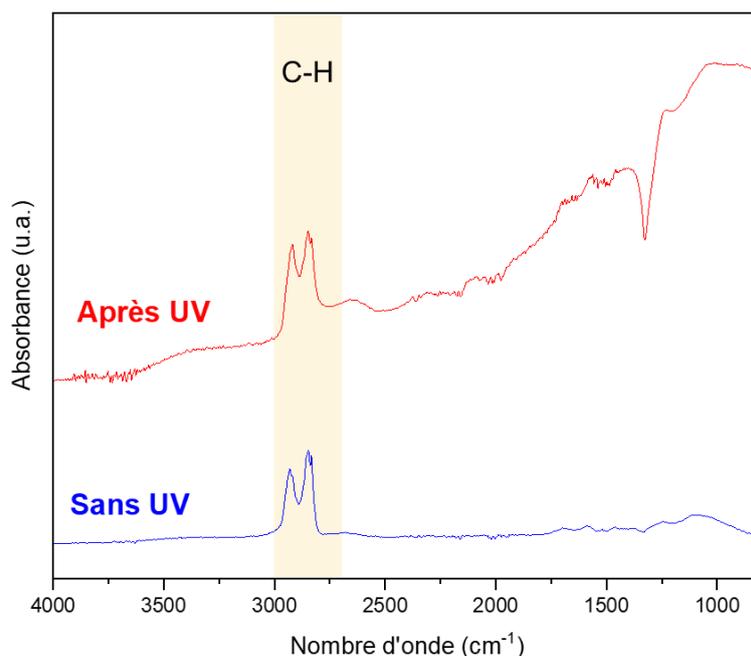


Figure IV-24 – Spectres d’absorption infrarouge bruts de suspensions de MND-H exposées 24 h aux UV (*en rouge*) et non exposées aux UV (*en bleu*)

Comme on peut l’observer sur ces spectres d’absorption infrarouge, aucune différence notable entre les nanoparticules avant et après exposition aux UV n’est observée. Le massif caractéristique des elongations C-H à $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ est toujours présent. La montée progressive du fond sur le spectre d’absorption IR des suspensions des MND-H exposées aux UV a également été déjà observée sur des suspensions non exposées aux UV et ne correspond donc pas à une modification des liaisons chimiques avec l’illumination. La littérature rapporte l’apparition de groupements oxydés sur une surface de diamant hydrogénée après exposition aux UV[310], ce qu’on n’observe pas ici dans nos conditions expérimentales. L’exposition aux UV influe donc sur la stabilité colloïdale sans pour autant modifier la chimie de surface **apparente** de nos nanoparticules. Il demeure possible qu’une exposition prolongée aux UV fasse apparaître des groupements chimiques transparents en infrarouge comme des reconstructions graphitiques de surface par exemple. Des analyses complémentaires comme la spectroscopie Raman ou la spectroscopie XPS permettraient d’étudier plus finement la chimie de surface des MND-H après illumination UV et de détecter si d’éventuelles modifications chimiques ont eu lieu.

Ces tests préliminaires réalisés avec uniquement des MND-H (sans agent sacrificiel) nous indiquent que, dans nos conditions expérimentales, ce photocatalyseur **seul** ne génère pas de CH_4 ou de CO . Après avoir étudié les réponses individuelles du photocatalyseur, et de l’agent sacrificiel, on peut désormais mieux appréhender le comportement du mélange de MND-H avec l’isopropanol sous illumination UV.

1.2.2. Variation de la concentration en MND-H

L'objectif ici est d'étudier l'influence de la concentration en MND-H, en présence d'agent sacrificiel, sur la formation de CO, CH₄ et H₂. Les gaz formés dans l'espace de tête des 1,5 mL de suspension de MND-H à différentes concentrations, en présence d'isoP 1M, bullé au CO₂, exposé aux UV pendant 24h ont été analysés. Les quantités mesurées sont données dans la **Table IV-10** :

[MND-H] en mg/mL	Quantité (en μmol)					
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
0	29 \pm 10	0,3 \pm 0,3	1,0 \pm 1,0	6,2 \pm 1,5	1,0 \pm 1,0	206,8 \pm 10
0,01	27,4	0,2	0,9	4,5	0,4	200,7
0,1	22,3	0,13	0,7	4,5	1,3	216,2
0,5	24,5	0,2	0,8	4,7	1,1	225,2
1	16,5	0,1	0,3	3	0,6	214,5
2	17 \pm 4	0,2 \pm 0,1	0,8 \pm 0,3	2,7 \pm 0,9	0,9 \pm 0,4	233 \pm 15

Table IV-10 – Quantités de gaz mesurées (en μmol) dans l'espace de tête après bullage avec CO₂ et 24 h d'exposition aux UV d'une suspension de MND-H à différentes concentrations en présence d'isopropanol de concentration 1 M

La **Table IV-10** nous indique que la présence de ND hydrogénés a peu d'effet sur la production des molécules d'intérêt, il ne semble donc pas y avoir de photo-activité des MND-H. Leur présence peut même sembler délétère ; pour la plus haute concentration de MND-H (2 mg/mL), on parvient à détecter 2,7 \pm 0,9 μmol de CH₄ (contre 6,2 \pm 1,5 μmol de CH₄ en absence de ND). On a donc une quantité plus importante de méthane lorsque les MND-H sont absentes que lorsqu'elles sont présentes. Deux hypothèses peuvent être envisagées pour rendre compte de ce phénomène :

(i) Une adsorption de l'agent sacrificiel à la surface des MND-H qui inhiberait la réactivité sous UV de l'isopropanol.

(ii) La présence de MND-H peut également favoriser la diffusion de la lumière[364]. En effet, cette diffusion cause une augmentation du chemin optique parcouru par les photons, engendrant une dissipation progressive de leur énergie[365].

1.2.3. Variation du pH

Le pH est identifié comme un paramètre pouvant influencer la dissolution du CO₂ ([partie A-4.2.2.](#)), ainsi que la forme sous laquelle il est présent en solution. Le système initial a un pH légèrement

acide autour de 6. On devrait donc avoir présence de CO₂ dissous sous forme de H₂CO₃. Afin de vérifier l'effet qu'aurait l'ajout d'une base au milieu, qui fixerait l'ion CO₃²⁻ comme espèce prédominante, 1,8 µL de NH₄OH (solution aqueuse de NH₄OH à 28-30%) a été ajouté à 1,5 mL de la solution, permettant l'obtention d'un pH de 10 (valeur de pH confirmée à l'aide d'un papier pH). Le pH va aussi modifier le temps de vie des électrons solvatés[366] ; on aura dans un pH acide (pH < 5) un temps de vie de l'électron solvaté déterminé par sa réactivité avec un proton, ce qui ne sera plus le cas à des valeurs plus importantes de pH. Les gaz formés dans l'espace de tête des 1,5 mL de suspension de MND-H à 2 mg/mL avec ajout de 114 µL d'isoP, bullé au CO₂, exposé aux UV pendant 24h, **avec et sans ajout de base** ont été analysés. Les quantités mesurées sont données dans la **Table IV-11** :

	Quantité (en µmol)					
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
pH = 6	16,5	0,1	0,3	3,0	0,6	214,5
pH = 10	13,0	0,3	1,2	3,2	0,4	230,7

Table IV-11 – Quantités de gaz mesurées (en µmol) dans l'espace de tête après bullage avec CO₂ de MND-H à 1 mg/mL en présence d'isopropanol de concentration 1M, à pH acide et à pH basique

Ces expériences montrent une faible influence de ce paramètre dans nos conditions opératoires. Le rendement de formation des différents composés mesurés est très similaire pour les deux valeurs de pH.

On peut noter que lors de l'ajout de la base, les nanoparticules ont instantanément sédimenté. Le système devant rapidement être mis sous atmosphère de CO₂, une mesure de spectroscopie infrarouge n'a pu être effectuée qu'après exposition aux UV des MND-H maintenus à un pH de 10. Les spectres d'absorption infrarouge des suspensions à pH acide et basique, après illumination UV, sont représentés sur la **Figure IV-25** :

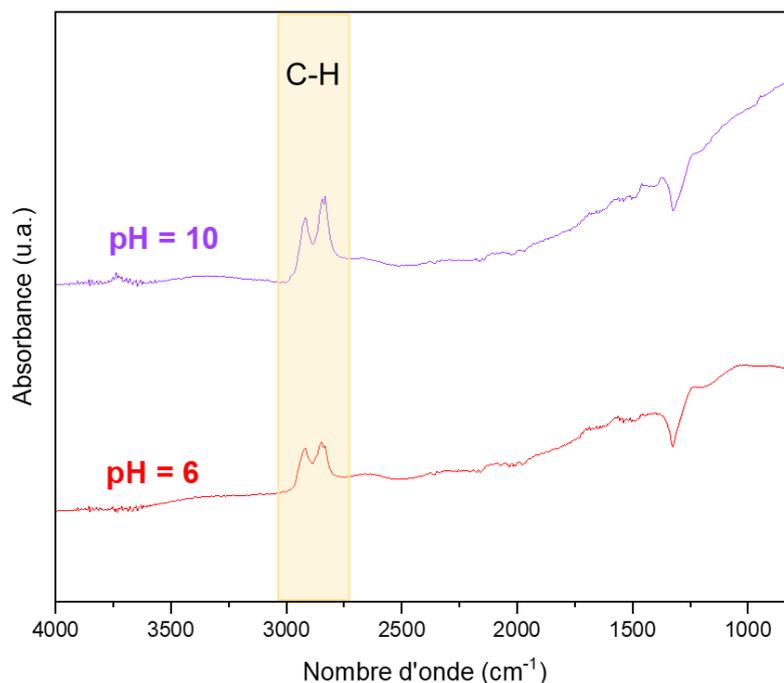


Figure IV-25 – Spectres d’absorption infrarouge bruts des MND-H à pH 10 (en violet) et à pH 6 (en rouge) après exposition pendant 24 h aux UV

Comme on l’observe, les spectres sont très similaires, quelle que soit la valeur du pH. La sensibilité du spectromètre IR ne permet pas de conclure à la formation de groupements aminés à la surface des MND-H. Ceci suggère que l’exposition aux UV des groupements ammonium n’engendre pas de réactivité de ces ions vis-à-vis de la surface hydrogénée dans nos conditions opératoires.

1.2.4. Autres nanodiamants

Pour compléter cette étude sur l’influence des nanodiamants lors d’expériences de photocatalyse, nous avons également utilisé une autre chimie de surface pour les particules MND, ainsi qu’un autre type de ND. On s’est donc intéressé aux particules MND ayant une chimie de surface oxydée, ainsi qu’aux particules de détonation (DND) avec une chimie de surface oxydée ou hydrogénée. Les gaz formés dans l’espace de tête des 1,5 mL de suspension de ND à 2 mg/mL en présence d’isoP 1M, bullé au CO₂, exposé aux UV pendant 24h, sur des DND-H et des DND-Ox (analysés au [Chapitre II](#)), ainsi que sur des MND-H, et des MND-Ox (analysées au [Chapitre III](#)) ont été analysés. Les quantités mesurées sont données dans la **Table IV-12** :

	Quantité (en μmol)					
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
IsoP 1 M	29 ± 10	0,3 ± 0,3	1,0 ± 1,0	6,2 ± 1,5	1,0 ± 1,0	207 ± 10
DND-H	12,4	0,1	0,5	2,6	0,1	241,6
DND-Ox	23,5	0,2	1,0	3,1	0,2	147,0
MND-H	17 ± 4,2	0,2 ± 0,1	0,8 ± 0,3	2,7 ± 0,9	0,9 ± 0,4	233 ± 15
MND-Ox	35,2	0,2	0,8	2,8	0,2	207,3

Table IV-12 – Quantités de gaz mesurées en μmol dans l'espace de tête après bullage avec CO₂ de ND à 2 mg/mL en présence d'isopropanol de concentration 1M pour des DND-H et DND-Ox & MND-H et MND-Ox après une durée d'illumination UV de 24 h. Les mesures obtenues dans le cas de l'isopropanol de concentration 1 M dont données à titre de comparaison

La **Table IV-12** montre l'effet de la source de ND ainsi que de sa chimie de surface sur la production de H₂, CH₄ et CO en présence d'isopropanol comme agent sacrificiel. Pour chaque suspension testée, les produits sont formés dans des quantités similaires : quelques dizaines de μmol d'H₂ générées au maximum, une production de CH₄ et de CO de quelques μmol , résultats un peu moins élevés que pour l'isopropanol seul. Ces résultats montrent un effet inhibiteur moins prononcé pour une chimie de surface oxydée que pour une chimie de surface hydrogénée ; on a 12,4 μmol et 17 μmol d'H₂ pour les DND-H et les MND-H contre 23,5 μmol et 35,2 μmol pour les DND-Ox et MND-Ox, respectivement. Il est intéressant de noter qu'à l'issue de l'exposition aux UV, toutes les nanoparticules sont restées en suspension à l'exception des MND-H qui ont sédimenté.

Récemment, une étude de *Ducrozet et al.*[367] a mis en évidence une réactivité des MND-H et DND-H vis-à-vis de radicaux HO \cdot . On pourrait ici émettre l'hypothèse que les radicaux H \cdot , formés par photolyse de l'eau lors de l'illumination UV seraient eux aussi partiellement captés par les ND-H. De fait, les H \cdot seraient moins disponibles pour se recombinaison et former du H₂. Cette hypothèse nécessite cependant d'étudier spécifiquement la réactivité des radicaux H \cdot vis-à-vis des ND-H. L'illumination n'étant qu'avec de l'UV, les radicaux générés par photolyse sont cependant probablement de faible concentration, ce qui rend cette hypothèse peu probable.

Une autre hypothèse pourrait être une interaction préférentielle des ND-Ox avec l'agent sacrificiel, à l'instar de ce qui est observé en production de H₂ ([partie B-5](#)). En effet, comme le MeOH et le TEOA, l'isopropanol possède des groupements hydroxyles. Il est envisageable que ces groupements s'adsorbent mieux à la surface de ND-Ox que de ND-H. Il serait pertinent de faire varier la nature de l'agent sacrificiel afin d'étudier cette hypothèse.

1.2.5. Suspension de MND-H sous O₂

Dans la même étude de *Ducrozet et al.*[367], il a été montré que la sonication dans l'eau des ND sous air s'accompagnait de la formation d'ions NO₂⁻ et NO₃⁻, par une réaction sonochimique à partir de N₂ et O₂ dissous. Des concentrations de ces ions de plusieurs dizaines de μmol.L⁻¹ ont ainsi été mesurées, dans des suspensions comparables aux nôtres et réalisées en utilisant le même montage expérimental. Or, les ions nitrates NO₃⁻ ont une constante de vitesse de réaction[368] avec l'électron solvaté de 9,7.10⁹ L.mol⁻¹.s⁻¹, valeur légèrement plus élevée que celle de l'électron solvaté avec CO₂ (7,7.10⁹ L.mol⁻¹.s⁻¹). Dans cette étude, les auteurs utilisent le bullage avec le dioxygène pour s'affranchir de N₂ dissous et ainsi empêcher la formation de NO₂⁻ et de NO₃⁻ lors du processus de sonication. Nous avons donc procédé de la même manière afin de fabriquer une suspension de MND-H exempte d'ions nitrites et nitrates. Les gaz formés dans l'espace de tête des 1,5 mL de suspension de MND-H à 2 mg/mL, **soniquée sous air ou sous O₂**, en présence d'isopropanol de concentration 1M, exposé aux UV pendant 24 h ont été analysés. Les quantités mesurées sont données dans la **Table IV-13** :

	Quantité (en μmol)					
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
Suspension Sous air	17 ± 4	0,2 ± 0,1	0,8 ± 0,3	2,7 ± 0,9	0,9 ± 0,4	233 ± 15
Suspension Sous O₂	23,8	0	0,3	2,5	1,0	220,3

Table IV-13 – Quantités de gaz mesurées en μmol dans l'espace de tête après bullage au CO₂ de MND-H à 1 mg/mL en présence d'isopropanol de concentration 1M, pour des suspensions réalisées sous air et sous O₂

La **Table IV-13** montre que s'affranchir de la présence des ions nitrates générés lors de l'étape de mise en suspension ne modifie pas la proportion des produits générés. Les résultats étant identiques en présence ou non d'ions nitrates, cette expérience prouve que la présence d'ions NO₃⁻ pour les concentrations utilisées n'interfère pas dans le processus de formation des molécules sondées.

1.3. Synthèse des résultats en CO₂PR en phase liquide

Ces mesures en phase liquide avaient pour objectif d'initier la photoréduction de CO₂, notamment en photo-généralant un électron à très haute valeur énergétique dans la BC du nanodiamant hydrogéné. Des premiers tests ont permis d'établir que la cellule utilisée est étanche, avec un bullage efficace et que le dispositif expérimental permet la transmission des UV au sein de la cellule, comme

attesté par la présence de H₂ après exposition aux UV par photolyse de l'eau. L'utilisation de propan-2-ol comme donneur d'électrons a également été étudiée pour constituer notre référence. Il en ressort que l'ajout d'isopropanol permet la surproduction de H₂ (par rapport à la photolyse de l'eau) jusqu'à atteindre plusieurs dizaines de μmol, ainsi que l'apparition de molécules à haute valeur ajoutée comme le CH₄ (autour des 5 μmol) et le CO (autour d'1 μmol). Nous avons également pu établir que la quantité de produits générés (H₂, CH₄ et CO) augmente avec la quantité de propan-2-ol introduite dans l'échantillon jusqu'à une concentration de 1 M. Enfin, le mécanisme de formation des produits générés ne semble pas être perturbé par la présence d'air dissous dans l'eau. Il s'en est suivie une étude des paramètres jouant sur le rendement de la CO₂PR en phase liquide :

(i) Les MND-H seules mènent à une production de H₂ équivalente à celle de l'eau seule. On n'a donc pas une surproduction de H₂ comme c'est le cas en présence d'agent sacrificiel donneur d'électrons. On constate cependant une sédimentation des particules MND-H après exposition aux UV. Cependant, les expériences de spectroscopie infrarouge ne mettent pas en évidence de modification de la chimie de surface. Ce résultat est surprenant au vu de la littérature[310] qui montre une dégradation progressive des MND-H exposées aux UV; il est possible que cette dégradation soit initiée dans nos conditions opératoires mais soit encore trop faible pour être mesurable en IR.

(ii) La variation de la concentration de MND-H, en présence d'agent sacrificiel, semble être délétère pour la production de molécules à haute valeur ajoutée. Ce phénomène est potentiellement attribuable à une interaction entre le photocatalyseur et l'agent sacrificiel qui dessert la réactivité sous rayonnement UV du propan-2-ol. Des expériences en présence d'un autre agent sacrificiel permettraient de valider cette hypothèse.

(iii) Les mesures en milieu basique ne semblent pas montrer une réactivité différente des MND-H par rapport à celles réalisées en milieu acide. L'ajout de base conduit à une déstabilisation colloïdale et à une sédimentation des nanoparticules avant même exposition aux UV, sans conduire à une modification de chimie de surface détectable après illumination par spectroscopie infrarouge. Ces tests renforcent l'idée que les MND-H sont des espèces spectatrices dans nos conditions opératoires.

(iv) D'autres sources de ND avec des chimies de surface oxydées et hydrogénées ont été analysées et donnent en moyenne des résultats similaires quel que soit le photocatalyseur choisi : on forme une dizaine de μmol de H₂ ainsi que du CH₄ et du CO en faible quantité (< 5 μmol et < 1 μmol respectivement). Les quantités générées sont en moyenne plus faibles en présence du couple {ND + agent sacrificiel} que pour l'agent sacrificiel seul, illustrant **une interaction délétère pour la réactivité sous UV** de ce dernier. **On distingue cependant une inhibition moins marquée pour une chimie de surface oxydée.** Cette inhibition est par ailleurs similaire à ce qui a été observé pour la production de H₂ en présence de TEOA et de DND-Ox comparativement aux DND-H. Nous avons établi en [partie C-1.2.4](#) deux hypothèses. La première est que les ND-H sont potentiellement susceptibles de capter les

radicaux H \cdot photogénérés lors de l'exposition du solvant aux UV, inhibant la recombinaison de H \cdot en H $_2$. Une seconde hypothèse, plus probable, suppose une meilleure adsorption de l'isopropanol à la surface des ND-Ox que des ND-H. On note également que toutes les suspensions sont restées stables après exposition aux UV, sauf dans le cas des MND-H.

(v) La mise en suspension des MND-H sous atmosphère de O $_2$, qui empêche la formation des **ions nitrates et nitrites** formés sous air, a conduit à des rendements de formation de molécules sondées similaires. Ceci permet d'écarter l'influence de ces espèces ioniques sur le mécanisme de formation des produits sondés.

Les expériences de photoréduction de CO $_2$ (CO $_2$ PR) en phase liquide mises en place au sein de notre équipe ont permis d'optimiser un protocole à présent éprouvé (cellules de photocatalyse, étape de bullage, conditions d'illumination). Cependant, ces mesures n'ont pas permis de mettre en évidence une activité photocatalytique efficace des ND pour la réduction de CO $_2$. Plusieurs paramètres peuvent expliquer les faibles productions observées :

- Nous avons fait le choix d'utiliser une lampe au deutérium pour être sûr de photo-exciter le diamant. Cependant, la cellule en quartz suprasil utilisée ne laisse passer que 35% de la lumière à son maximum d'émission ($\lambda_{\text{max}} = 164 \text{ nm}$) comme l'illustre la **Figure IV-21**.
- En comparant avec la littérature, on constate que la puissance de 150 W de notre lampe est bien plus faible que la majeure partie des puissances utilisées dans les systèmes de CO $_2$ PR (**Table IV-3**).
- La dissolution de CO $_2$ demeure faible dans l'eau, rendant l'adsorption de ce dernier à l'interface avec le nanodiamant peu favorable. C'est d'ailleurs probablement pour cette raison que l'équipe de *Hamers et al.*[339] s'est placée à une valeur de 25 fois la pression atmosphérique en CO $_2$ pur.
- La mesure à la limite du seuil de détection des produits sondés constitue également une limite, en rendant complexe l'attribution sans équivoque d'un effet catalyseur/inhibiteur des nanoparticules sur la CO $_2$ PR ; la présence des nanoparticules semble certes diminuer l'activité photocatalytique globale, mais dans des proportions relativement faibles. Nos mesures mettent en lumière une interaction qui semble délétère entre les ND et le propan-2-ol, mais les expérimentations étant de longue durée (24 h), nous n'avons pas pu regarder l'activité d'autres agents sacrificiels comme cela a pu être le cas pour les réactions de production photocatalytique de H $_2$ (cf [partie B-4](#)).

2. Photoréduction du CO₂ en voie gaz

2.1. Montage & méthode expérimentale

Le milieu réactionnel joue un rôle prépondérant dans le cadre de la CO₂PR[369]. Nous avons déjà identifié la faible solubilité du CO₂ comme une limite inhérente à la photoréduction du CO₂ en phase liquide. Pour pallier ce problème, l'utilisation de réacteurs en phase gaz s'est de plus en plus développée au cours des dernières années[370]-[371]. Le passage par une phase gaz permet, en jouant sur la pression, d'augmenter l'adsorption des molécules de CO₂ à la surface du photocatalyseur[305].

2.1.1 Banc de photocatalyse

Dans le cadre de la collaboration avec l'ICPEES, qui nous a permis d'étudier les ND pour la production de H₂, nous avons également pu exploiter les bancs photocatalytiques qui ont été développés pour la CO₂PR en phase gaz. Le banc de photocatalyse utilisé correspond à un système fermé où l'atmosphère de CO₂ est contrôlée, dans lequel l'échantillon est illuminé par une lampe dont le spectre d'émission imite le rayonnement solaire, et où les gaz en présence sont analysés en flux dynamique tout au long de l'illumination par une μ GC. La **Figure IV-26** montre le spectre d'irradiance de la lampe utilisée pour nos expériences de photocatalyse :

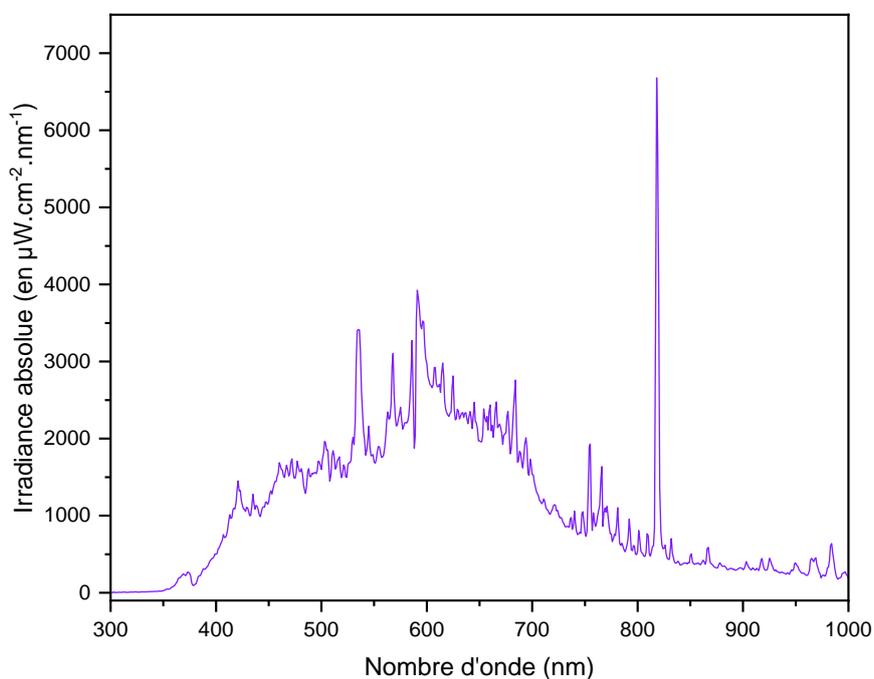


Figure IV-26 – Spectre d'irradiance de la lampe imitant le rayonnement solaire utilisée pour la photoréduction du CO₂ en voie gaz. Mesures effectuées par l'ICPEES.

Cette source lumineuse qui imite le spectre solaire a une irradiance moyenne de $0,78 \text{ W.cm}^{-2}$. L'échantillon est placé à 10 cm de la lampe. Un flux continu de CO_2 à $0,3 \text{ mL.min}^{-1}$ est assuré pendant l'intégralité de l'expérience. Le banc photocatalytique permet également une montée en pression jusqu'à 5 bars, qui peut donc favoriser l'adsorption du CO_2 à la surface du photocatalyseur. Une faible quantité d'eau est ajoutée au mécanisme de circulation des gaz afin de garantir la présence d'une source de protons, nécessaire aux réactions de photoréduction du CO_2 ([partie A-3.1.](#)). L'ensemble du système est maintenu à une température de 60°C pour empêcher la recondensation de l'eau. La **Figure IV-27** montre le banc photocatalytique utilisé dans le cadre de nos expérimentations :



Figure IV-27 – Photo du banc photocatalytique utilisé pour la CO_2PR en phase gaz

2.1.2 Préparation des échantillons

Pour la CO_2PR en phase gaz, les nanodiamants doivent être déposés sur un support : ici, les échantillons analysés ne sont plus dispersés dans l'eau mais exposés au CO_2 et à l'illumination sous une forme pulvérulente, via un dépôt sur un support. Ce dépôt se fait par la dispersion préalable des ND dans de l'éthanol, pour favoriser l'homogénéité de la couche au moment du séchage (grâce à sa faible tension de surface et sa basse température d'évaporation). En pratique, pour préparer l'échantillon, on met environ 50 mg de poudre dans un faible volume d'éthanol absolu anhydre (2-3 mL) que l'on désagrège rapidement dans un bain à ultrasons pendant 5 min. On dépose à l'aide d'une pipette pasteur un petit volume du mélange sur une pastille circulaire en téflon. Celle-ci est alors placée dans une étuve à 100°C permettant l'évaporation du solvant. Après plusieurs dépôts successifs, on obtient un dépôt normalement homogène du photocatalyseur. La **Figure IV-28** dévoile les différents dépôts obtenus selon les ND étudiés par cette méthode :

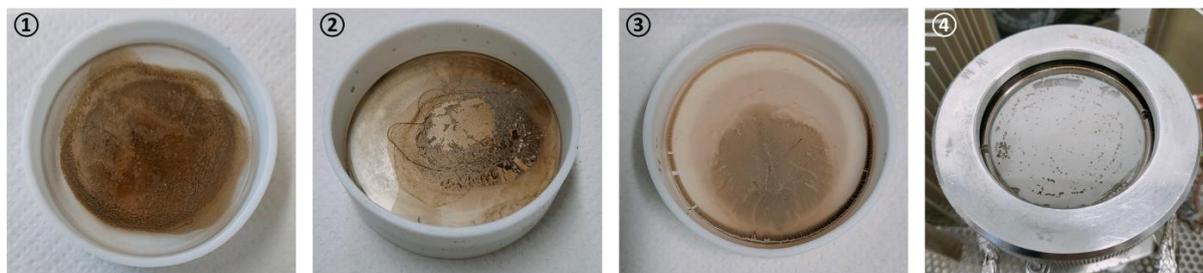


Figure IV-28– Couches obtenues après dépôt de 50 mg de ND sur une fenêtre en téflon. ① MND-H ② MND-Ox ③ DND-H & ④ DND-Ox (installé sur banc photocatalytique)

Les dépôts obtenus forment ainsi une couche de nanodiamants répartis de manière relativement homogène sur la surface. Ces dépôts sur pastille sont ensuite installés sur le banc photocatalytique (comme on le voit notamment sur la quatrième photo de la **Figure IV-28**).

2.1.3 Mesure des produits formés

Le protocole de mesure de l'activité photocatalytique de nos échantillons se fait en 2 étapes :

(i) Une première phase consiste à charger le système en CO_2 et à s'affranchir de la présence d'autres gaz. Après environ 20 minutes, on commence à mesurer toutes les 5 minutes les produits gazeux en présence à l'aide d'une μGC reliée au banc de photocatalyse sur une durée de 20-25 minutes. Cette étape, que l'on va qualifier de « purge », nous permet de confirmer l'absence d'air dans le milieu réactionnel, ainsi que de rendre compte de l'aspect hygroscopique du matériau testé.

(ii) Lors de la seconde étape, nommée « illumination », nous allons éclairer nos échantillons désormais saturés en CO_2 et/ou H_2O . Ceux-ci sont exposés à une lumière de type solaire pendant toute une nuit. Une mesure est effectuée toutes les 15 minutes pour déterminer les gaz en présence.

La μGC utilisée pour les mesures de chromatographie est un modèle 3000A de chez SRA Instruments® constituée de 4 colonnes distinctes ; une colonne de type MoISieve 5 Å, une colonne de type PoraPLOT U, une colonne de type Stabilwax et une colonne de type OV 1, maintenues à 70°C, 60°C, 66,5°C et 52,5°C, respectivement. Chacune de ces colonnes est équipée d'un détecteur de conductivité thermique (TCD) afin d'identifier les gaz en présence. Cette μGC nous permet la détection des gaz suivants : H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO , C_2H_4 , CO_2 et CH_4 . Le manque de temps d'utilisation du banc photocatalytique ne nous a pas permis d'établir une courbe d'étalonnage afin de remonter à la concentration des espèces mesurées, nous nous limiterons donc à une analyse qualitative des produits formés. Le seuil de détection de l'appareil de mesure est de l'ordre d'une dizaine de ppm et les incertitudes sur les mesures sont d'environ 10%.

2.2. Résultats expérimentaux

2.2.1. Mesures références sur des nanoparticules de TiO₂ P25

Les premières mesures effectuées sur le banc photocatalytique ont été réalisées sur des nanoparticules de TiO₂ P25. Ce photocatalyseur va constituer une référence avec laquelle nous allons pouvoir comparer l'activité photocatalytique des ND. Bien que souvent utilisées en CO₂PR, aucune espèce donneuse d'électrons n'a été ajoutée à notre dispositif expérimental afin de tester la photo-activité du TiO₂ seul dans ces conditions expérimentales. On rappelle que le TiO₂ a une largeur de bande interdite qui se situe entre 3,0 et 3,2 eV selon sa phase cristalline. La composante la plus énergétique du spectre solaire se situe aux alentours de 400 nm, correspondant à une énergie de 3,1 eV. Il est donc possible de générer, dans une faible proportion au vu de l'irradiance mesurée pour la source lumineuse utilisée à cette longueur d'onde (**Figure IV-26**), des paires électrons-trous susceptibles de réagir avec les espèces en présence. Comme le montre la **Figure IV-5**, la BC du TiO₂ est légèrement supérieure en énergie aux potentiels de réduction du CO₂ en molécules à haute valeur ajoutée par des réactions polyélectroniques.

Parmi tous les gaz sondés par la μ -GC, le C₂H₄ n'a pas été détecté et le CO₂ est en très large excès. Ces deux gaz ne seront donc pas rapportés sur les figures. Pour déterminer la présence d'air au sein du système, on se focalisera sur la détection de O₂ exclusivement. La **Figure IV-29** rassemble les mesures obtenues suite à l'exposition de 50 mg de TiO₂-P25 à P(CO₂) = 2 bars pendant 24h à un rayonnement de type solaire.

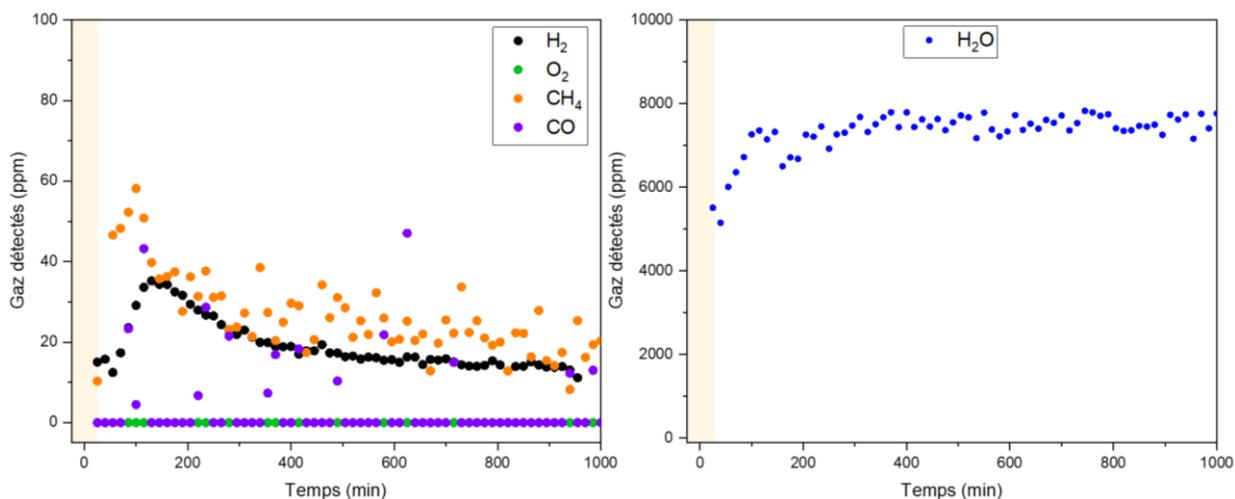


Figure IV-29 – Quantités de gaz mesurées en ppm pour 50 mg de TiO₂-P25 à P(CO₂) = 2 bars exposés toute une nuit à un rayonnement de type solaire; à droite évolution de la quantité d'eau au cours du temps d'illumination. Le rectangle beige correspond à la phase de purge

Parmi les produits à haute valeur ajoutée sondés, on remarque que le CO est mesuré occasionnellement lors de la phase d'illumination. Il est important de noter que la **fréquence**

d'apparition des points associés au monoxyde de carbone est trop faible pour traduire une véritable production de CO due à la présence du photocatalyseur. Il s'agit en réalité d'artefacts de mesure. Le banc photocatalytique étant partagé au sein de l'équipe de photocatalyse de l'ICPEES, ces artefacts sont dus à des résidus pouvant se désorber de la colonne de la μ GC lors d'expérimentations suivantes.

Cette mesure de référence met en évidence le côté hygroscopique des nanoparticules de TiO_2 mesurées. En effet, au cours de l'illumination, une augmentation de la quantité d'eau est mesurée, passant de 5000 à 7500 ppm au sein du système. Cette différence signe l'adsorption à la surface du photocatalyseur de 30% de la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel. Cette eau a pu se désorber grâce à l'apport énergétique des photons provenant de notre source lumineuse.

On constate en parallèle une production de H_2 ainsi que de CH_4 dans ces conditions opératoires. Ces productions atteignent rapidement un plateau puis vont progressivement décroître au fil du temps, traduisant une perte graduelle de l'activité photocatalytique du TiO_2 . Ces évolutions peuvent éventuellement traduire un empoisonnement progressif des sites photocatalytiques à la surface. Cependant, on remarquera que la valeur maximale de production de H_2 et de CH_4 est atteinte au bout de 100 min, simultanément à la valeur maximale de H_2O mesurée (7500 ppm). Ainsi, on peut convenablement estimer que le H_2 et le CH_4 formés proviennent d'une interaction entre les photons incidents, le TiO_2 , le CO_2 et l'eau : le photocatalyseur est le siège de deux réactions photocatalytiques qui entrent en compétition. On a d'une part la photoréduction du CO_2 qui engendre la formation du CH_4 par transfert d'électrons de la BC du TiO_2 vers le CO_2 , qui est assistée par un transfert de protons permis par la présence de molécules d'eau à l'interface. On a également une partie des molécules d'eau qui sont réduites en H_2 par ces mêmes électrons photogénérés lors de l'illumination du TiO_2 . Après une période de 100 minutes, la majorité de l'eau se retrouve désorbée de l'interface, ne permettant plus ni la photoréduction du CO_2 ni celle de H_2O . Cette hypothèse explique les chutes de rendements concomitantes de formation de H_2 et de CH_4 .

Cette expérience nous permet de mettre en évidence la possibilité d'une photoréduction du CO_2 en phase gaz à l'aide d'un photocatalyseur seul dans nos conditions expérimentales. Les produits formés dans le cas du TiO_2 sont H_2 et CH_4 sous forme gazeuse, qui résultent d'une compétition entre la réduction des protons et du CO_2 en présence d'humidité.

2.2.2. Mesures sur MND

Nous avons ensuite mesuré les nanodiamants de différentes sources (DND et MND) et de différentes chimies de surface (oxydés et hydrogénés) dans les mêmes conditions opératoires.

Une première série d'expériences sur les ND issus de broyage (MND) hydrogénés et oxydés, non rapportées dans ce manuscrit, a permis de mettre en lumière le côté **extrêmement** hygroscopique des nanodiamants. En effet, dans les conditions usuelles de fonctionnement de la μ GC avec divers matériaux, la quantité d'eau mesurée en phase gaz oscille entre **8000 et 10 000 ppm**. On retrouve par ailleurs une valeur de 7500 ppm sur la **Figure IV-29** lors de l'utilisation du TiO_2 comme photocatalyseur. En présence de ND de type MND-Ox, la quantité d'eau présente dans la phase gaz est descendue à **1500 ppm** avant l'illumination. Une importante proportion d'eau présente dans la phase gaz est donc piégée à la surface des MND, témoignant de leur caractère particulièrement hygroscopique. Lors de la phase d'illumination, seule une partie de cette eau est désorbée de la surface des nanoparticules. Les mesures photocatalytiques n'ont pas permis de mettre en évidence la production de CH_4 ou de H_2 . Néanmoins, la très grande quantité d'eau adsorbée à leur surface pourrait empêcher les molécules de CO_2 de s'adsorber à la surface des MND oxydés. De plus, il faut souligner que ces premières expériences ont été réalisées à une pression de 1 bar contre 2 bars précédemment.

Ainsi, pour les expériences suivantes, la pression de CO_2 au sein du système, notée $P(\text{CO}_2)$, a été augmentée à une valeur de **2 bars** (comme pour le TiO_2) en présence d'une plus faible quantité d'eau (entre **3000 et 5000 ppm**) au sein du banc photocatalytique. Ainsi, l'adsorption du CO_2 à la surface du photocatalyseur devrait être favorisée[302][305][339]. La mesure en flux permet d'apporter continuellement à l'interface le gaz que l'on cherche à réduire. Il faut préciser qu'il n'y a pas d'apport d'eau en continu, ainsi la quantité d'eau mesurée devrait progressivement diminuer au fur et à mesure des expériences.

(a) MND-H

Les MND-H ont été les premières nanoparticules testées en CO_2 PR en phase gaz. En effet, ces nanoparticules ont des propriétés électroniques plus proches de celles du matériau massif, comme le confirme la mesure expérimentale d'une NEA par l'équipe de *Miliaieva et al*[86] ([partie A-5.1.2.](#)). Ceci positionne les MND-H comme les ND ayant la BC la plus haute en énergie, et donc les plus à même de

réduire le CO₂. Les résultats à l'issue de 4h d'exposition de 50 mg de MND-H au spectre de type solaire, à P(CO₂) = 2 bars avec une faible quantité d'eau, sont présentés en **Figure IV-30** :

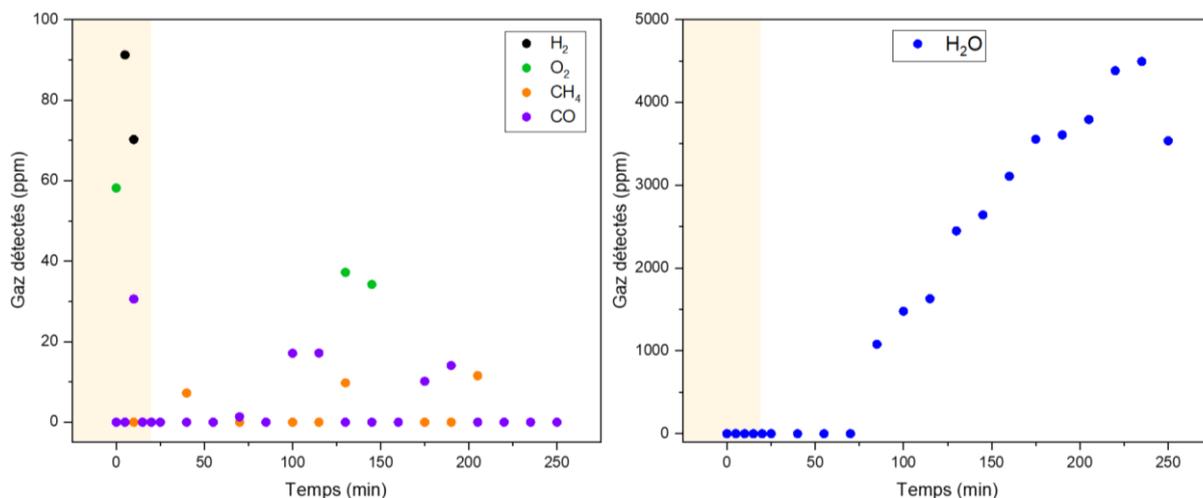


Figure IV-30 – Quantités de gaz mesurées en ppm pour 50 mg de MND-H à P(CO₂) = 2 bars pendant la phase de purge puis d'illumination ; à droite évolution de la quantité d'eau au cours du temps d'illumination. Le rectangle beige correspond à la phase de purge

La **Figure IV-30** montre qu'à l'issue de la phase de purge, aucun des gaz sondés par la μ GC n'est détecté. En effet, nous nous sommes affranchis de la présence d'air au sein du milieu réactionnel. De même, la quantité d'eau mesurée est de 0 ppm : la faible quantité d'eau a probablement été complètement adsorbée en surface des MND-H comme l'ont montré nos expériences préliminaires.

Suite à la purge, l'illumination a duré plusieurs heures. On constate une augmentation progressive de la quantité de H₂O mesurée jusqu'à une valeur proche des 4500 ppm, correspondant à la quantité initiale d'eau mesurée sur le banc avant introduction de l'échantillon. Ce relargage témoigne donc du caractère **extrêmement hygroscopique des MND-H**. On note que la désorption de l'eau ne se produit qu'après une certaine durée d'exposition à la lumière. La raison pour laquelle la désorption n'est pas concomitante avec l'absorption de photons n'a cependant pas été identifiée.

Concernant l'activité photocatalytique des MND-H, lors de l'illumination, la présence de points expérimentaux pour le CO, le CH₄ et le O₂ sont attribués à des artéfacts de mesure. Les MND-H illuminés par un spectre solaire à une P(CO₂) de 2 bars n'ont pas permis la photoréduction de CO₂.

(b) MND-Ox

Les nanoparticules de type MND-Ox ont aussi été mesurées sur le banc photocatalytique à P(CO₂) = 2 bars à la suite des MND-H, sans ajout d'eau. On s'attend donc à avoir encore moins d'eau

en présence. Les résultats à l'issue de 4h d'exposition au spectre de type solaire de 50 mg de MND-Ox, à $P(\text{CO}_2) = 2$ bars avec une faible quantité d'eau, sont présentés en **Figure IV-31** :

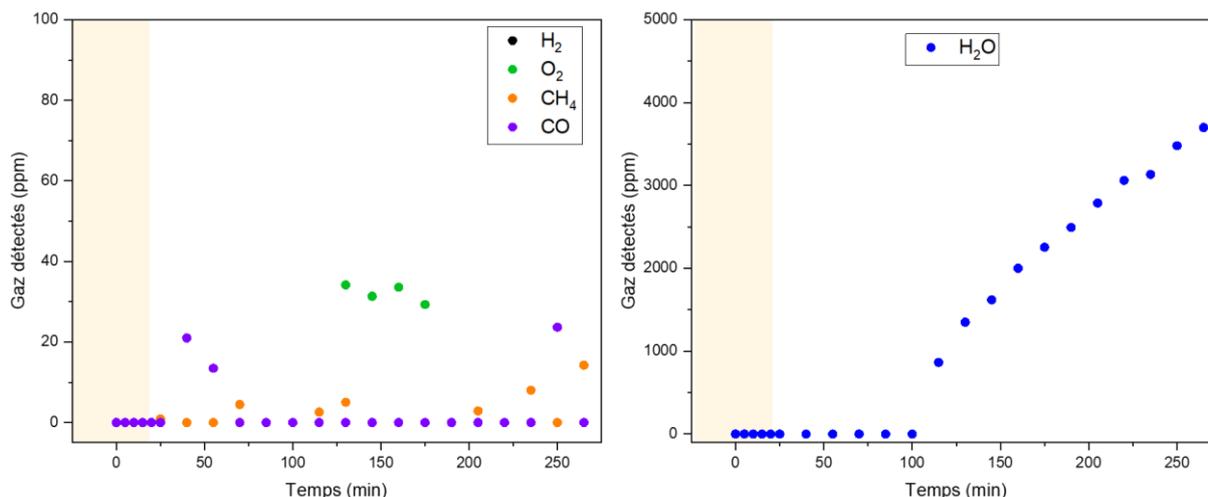


Figure IV-31 – Quantités de gaz mesurées en ppm pour 50 mg de MND-Ox à $P(\text{CO}_2) = 2$ bars pendant la phase de purge puis d'illumination; à droite évolution de la quantité d'eau au cours du temps d'illumination. Le rectangle beige correspond à la phase de purge

En **Figure IV-31**, aucun des gaz sondés par la μ -GC n'est détecté suffisamment souvent pour attester d'une photoréduction du CO_2 qui serait due à la présence des MND-Ox. Les MND-Ox ne présentent donc **aucune activité photocatalytique** dans ces conditions opératoires.

Toute l'eau introduite dans le système semble avoir été adsorbée à la surface des MND-Ox durant la purge, et est libérée progressivement durant l'illumination. On confirme ici encore la **très forte adsorption des molécules d'eau à la surface des MND-Ox**. Ces molécules se désorbent, une nouvelle fois, après un certain temps d'exposition à la lumière solaire.

(c) Chimie de surface post-illumination

L'utilisation du ND pour la CO_2 PR s'explique par la position de sa BC particulièrement élevée qui est conférée par sa chimie de surface hydrogénée. Il faut cependant s'assurer qu'il n'y a pas de photocorrosion du matériau qui induirait une modification de sa structure électronique et donc diminuerait son activité photocatalytique. Suite aux expériences de photocatalyse, les poudres ont été collectées, remises en suspension dans de l'éthanol absolu anhydre, afin de rester dans le même solvant que celui utilisé lors de la préparation de l'échantillon. La **Figure IV-32** rassemble les spectres d'absorption IR caractéristiques de la chimie de surface des MND-H et des MND-Ox avant et après illumination.

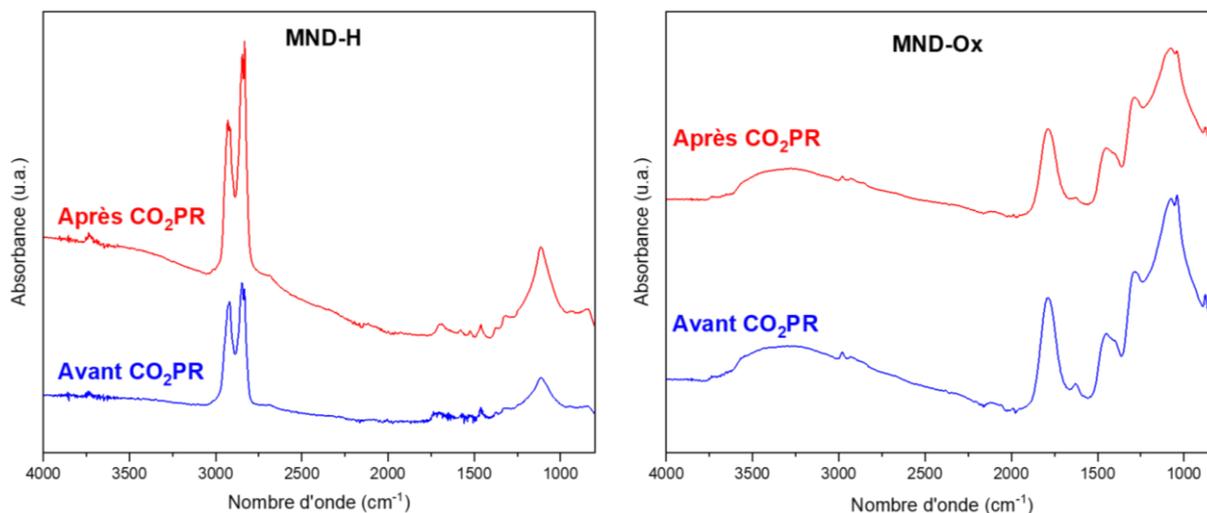


Figure IV-32 – Spectres d’absorption infrarouge des nanoparticules avant/après expériences de CO₂PR à P(CO₂) = 2 bars en présence d’une faible quantité d’eau pour les MND-H (à gauche) et les MND-Ox (à droite)

Dans le cas des MND-Ox, on conserve l’elongation C=O retrouvée à 1785 cm⁻¹ ainsi que la large bande entre 3300-3500 cm⁻¹ caractéristique des elongations –OH. De même, les bandes d’absorption associées aux elongations C-O, C-O-C, des fonctions éthers/esters/anhydrides dans la zone 1500-1000 cm⁻¹ sont conservées après exposition à un rayonnement de type solaire. Pour les MND-H, on conserve aussi le massif caractéristique des elongations C-H selon les facettes entre 2830-2950 cm⁻¹ ainsi qu’une bande d’elongation attribuée aux liaisons C-O à 1110 cm⁻¹. Ces spectres montrent que l’exposition prolongée au rayonnement de type solaire des MND en voie sèche, dans ces conditions expérimentales, ne modifie pas la chimie de surface, à la sensibilité près de la spectroscopie infrarouge.

2.2.3. Mesures sur DND

Les nanoparticules de détonation ont été mesurées en CO₂PR suite aux MND-Ox. L’exposition des MND-Ox sur le dispositif expérimental a duré environ 14h. Pendant ce temps, l’eau au sein du système a considérablement diminué comme en témoigne la **Figure IV-33** :

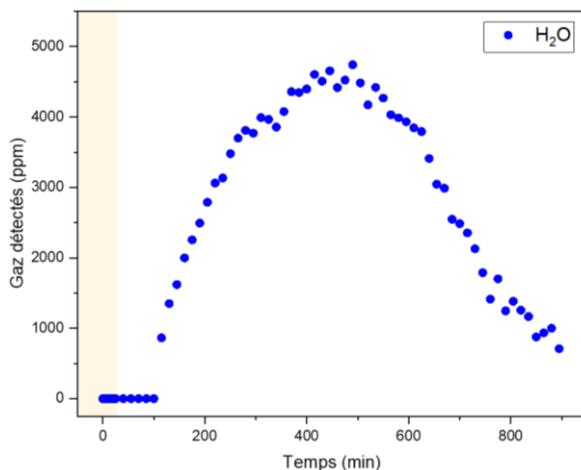


Figure IV-33 – Quantité de H₂O mesurée en ppm pour 50 mg de MND-Ox à P(CO₂) = 2 bars pendant la phase de purge puis d'illumination sur toute une nuit. Le rectangle beige correspond à la phase de purge

Il est donc important de noter que les prochaines expériences avec les nanoparticules de détonation, se feront en présence d'une quantité bien plus faible d'eau. Ceci devrait avoir pour effet de favoriser l'adsorption de CO₂ à la surface des nanoparticules.

(a) DND-Ox

Les DND-Ox sont les nanoparticules qui ont manifesté la meilleure activité photocatalytique dans le cadre de la production d'hydrogène comme nous l'avons montré dans la [partie B-2.2.](#) de ce chapitre. L'activité photocatalytique des DND-Ox a donc également été mesurée dans le cadre de la CO₂PR en phase gazeuse. Les résultats à l'issue de 4h d'exposition de 50 mg de DND-Ox au spectre de type solaire, à P(CO₂) = 2 bars en l'absence d'eau, sont présentés en **Figure IV-34** :

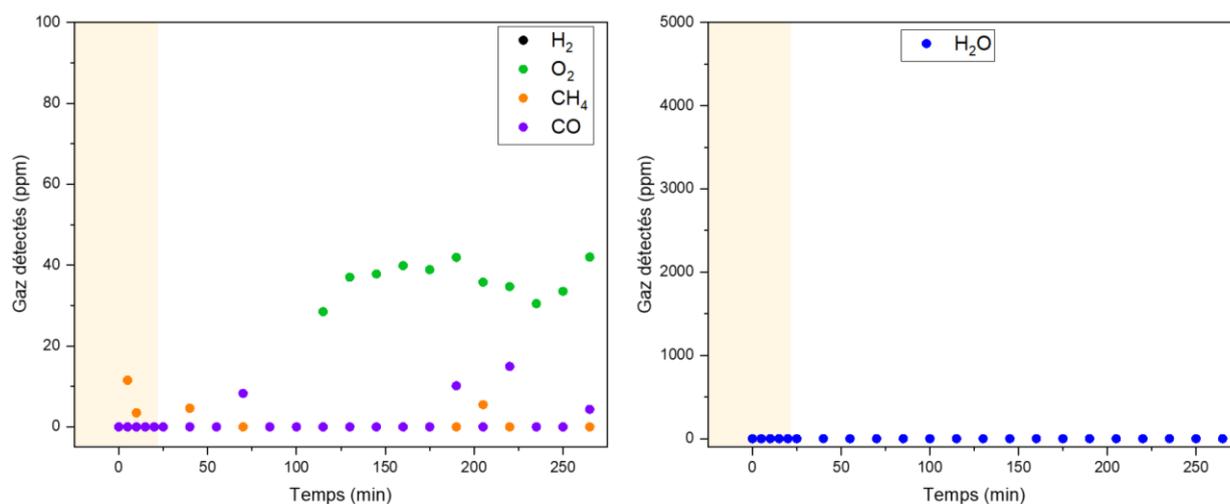


Figure IV-34 – Quantités de gaz mesurées en ppm pour 50 mg de DND-Ox à P(CO₂) = 2 bars pendant la phase de purge puis d'illumination; à droite évolution de la quantité d'eau au cours du temps d'illumination. Le rectangle beige correspond à la phase de purge

Pour les DND-Ox exposées au rayonnement de type solaire, en absence d'eau désorbée comme le montre la **Figure IV-34**, aucun des produits sondés de type C₁ n'est généré. Ainsi, dans ces conditions opératoires, les **DND-Ox ne semblent présenter aucune activité photocatalytique**. On peut néanmoins noter une production de O₂ à partir d'environ 100 minutes.

On peut se demander d'où provient l'oxygène produit. La quantité d'eau au sein du système est sous le seuil de détection de la μ GC comme l'illustre la **Figure IV-34** ; l'eau est donc (i) soit présente en quantité extrêmement faible, (ii) soit n'est plus du tout présente dans le banc photocatalytique. Si l'oxygène provenait de la photolyse de l'eau, il devrait y avoir simultanément une augmentation de la quantité de H₂, ce qui n'est pas observé. On peut également écarter l'hypothèse d'une fuite au sein du système qui aurait permis l'entrée d'air dans le banc photocatalytique ; l'humidité de l'air ambiant aurait engendré une augmentation de la quantité d'eau au sein du système.

On pourrait imaginer que la formation de O₂ soit la résultante d'une photocorrosion du photocatalyseur lors de l'illumination. Les DND-Ox utilisées lors de l'expérience de CO₂PR ont été remises en suspension dans l'éthanol absolu anhydre suite aux mesures en photocatalyse. Le spectre d'absorption IR obtenu est comparé à celui des mêmes DND-Ox avant illumination (**Figure IV-35**).

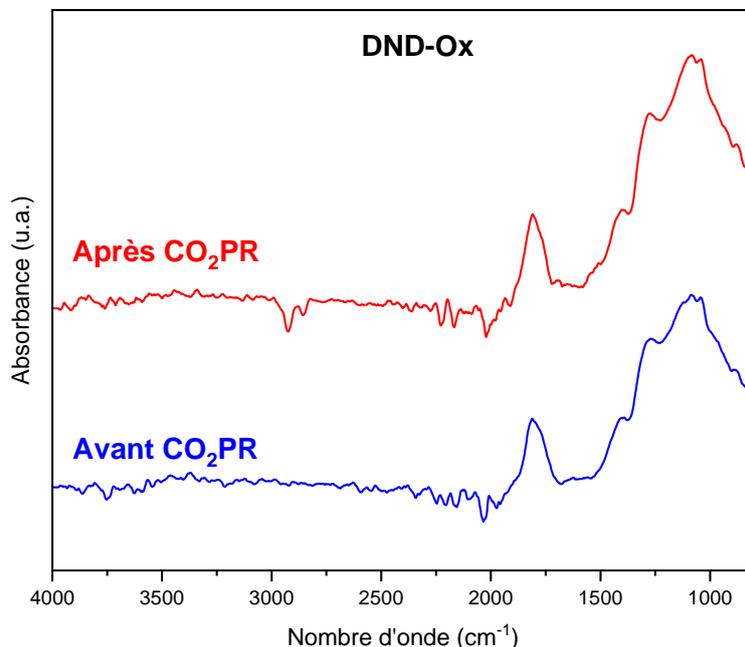


Figure IV-35 – Spectres d'absorption infrarouge des DND-Ox avant et après exposition au rayonnement de type solaire à $P(\text{CO}_2) = 2$ bars. Un lissage « 25 points » est effectué sur les courbes.

En comparant les DND-Ox avant et après ces expériences de photocatalyse, une bande intense à 1800 cm^{-1} caractéristique des elongations C=O, et un massif composé de plusieurs bandes dans la

région 1400-1050 cm^{-1} caractéristiques de liaisons C-O, C-O-C, etc. sont conservés. Une chimie de surface similaire est donc obtenue dans le cas des DND-Ox. Le signal présent entre 2800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} semble faire apparaître un massif caractéristique des C-H « négatif » : ceci est dû au signal du cristal diamant sur lequel sont déposés les échantillons. La conservation apparente de la chimie de surface observée en IR ne permet pas d'affirmer que le O_2 produit ne provient pas d'une photodégradation, au moins partielle, du photocatalyseur. Des analyses complémentaires quantitatives comme la spectroscopie XPS nous permettraient d'exclure complètement cette hypothèse. A ce stade, le manque de reproductibilité et d'expérimentations ne permet pas de conclure sur l'origine du O_2 détecté.

(b) DND-H

Les résultats obtenus à l'issue de 4h d'exposition de 50 mg de DND-H au spectre de type solaire, à $P(\text{CO}_2) = 2$ bars en l'absence d'eau, sont présentés en **Figure IV-36** :

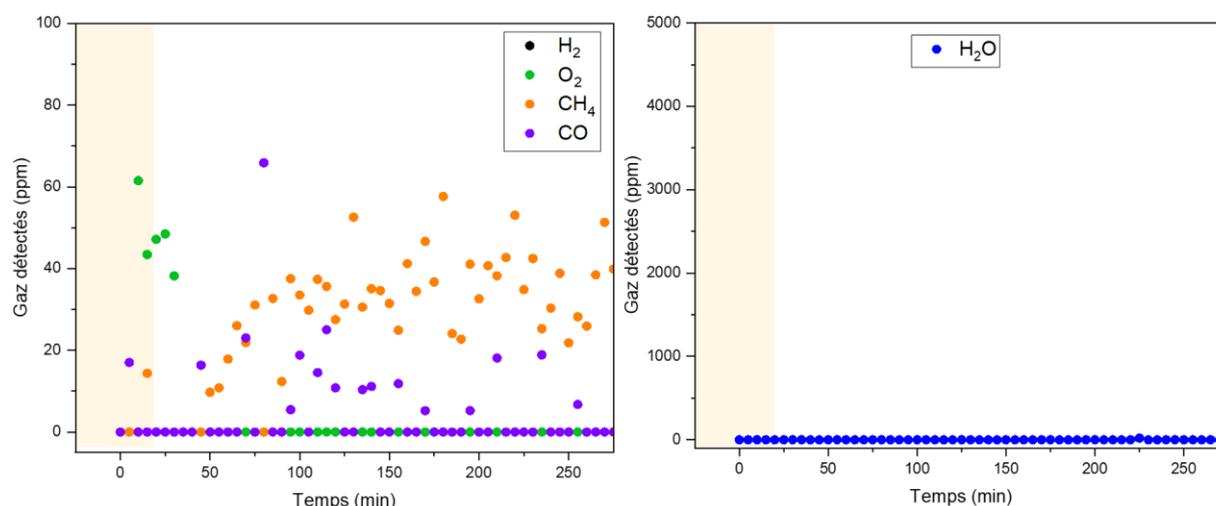


Figure IV-36 – Quantités de gaz mesurées en ppm pour 50 mg de DND-H à $P(\text{CO}_2) = 2$ bars pendant la phase de purge puis d'illumination. On remarque que l'écart entre les points de mesure est de 5 min au lieu de 15 min lors de la phase d'illumination; à droite évolution de la quantité d'eau au cours du temps d'illumination. Le rectangle beige correspond à la phase de purge

La **Figure IV-36** montre l'évolution des gaz détectés par la μGC dans le cas de l'exposition de DND-H sur le banc photocatalytique dédié à la CO_2PR . On constate après 100 minutes une production de CH_4 qui augmente progressivement et se stabilise autour de 40 ppm. La fréquence d'apparition du méthane est trop élevée pour qu'il s'agisse d'un artéfact de mesure. **Les DND-H semblent donc présenter une activité photocatalytique pour la photoréduction du CO_2 .** Ici encore, l'eau n'est pas détectée par la $\mu\text{-GC}$ y compris lors de la phase d'illumination, rendant plus probable l'adsorption de CO_2 à la surface des DND-H. Deux origines sont possibles pour la formation du CH_4 :

(i) Le CH₄ est issu de la photoréduction du CO₂ à la surface du photocatalyseur. Le cas échéant, il reste à déterminer d'où proviennent les atomes d'hydrogène nécessaires à sa formation

(ii) Le CH₄ provient de la photocorrosion des DND-H. Le diamant devrait donc s'oxyder progressivement, ce qui peut être confirmé par des mesures en spectroscopie infrarouge.

Afin de vérifier l'hypothèse (i) sur l'origine du CH₄, des mesures sous **atmosphère d'argon** ont été réalisées sur le banc photocatalytique. Les résultats à l'issue de 4h d'exposition de 50 mg de DND-H au spectre de type solaire, à P(Argon) = 2 bars en l'absence d'eau, sont présentés en **Figure IV-37** :

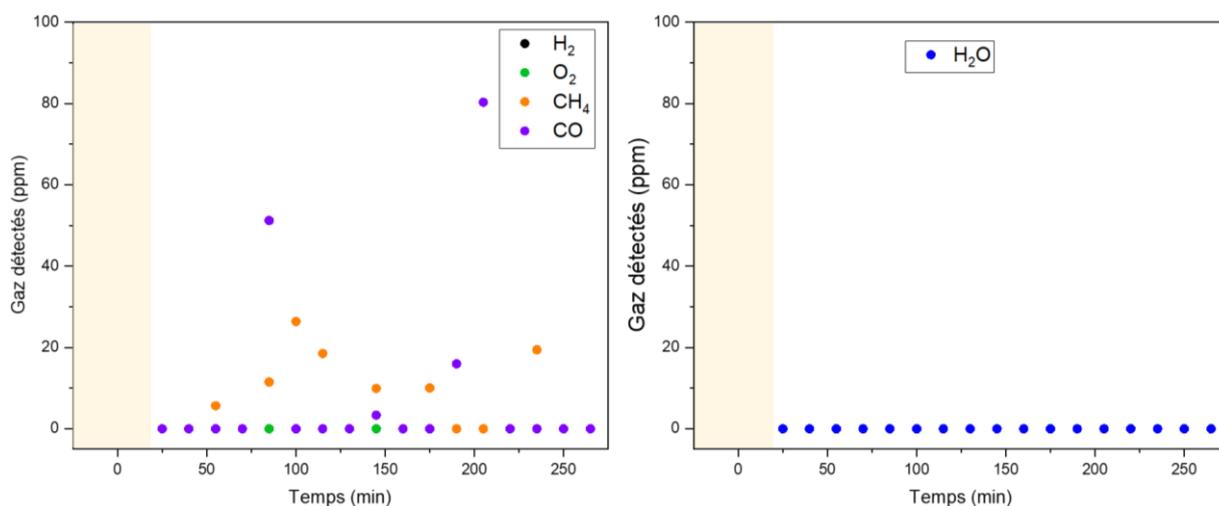


Figure IV-37 – Quantités de gaz mesurées en ppm pour 50 mg de DND-H à P(Argon) = 2 bars pendant la phase de purge puis d'illumination; à droite évolution de la quantité d'eau au cours du temps d'illumination. Le rectangle beige correspond à la phase de purge

Les mesures réalisées sous atmosphère d'**argon** ne génèrent aucune production de CH₄ lors de l'exposition des DND-H au spectre solaire. Seuls quelques points expérimentaux sont enregistrés mais à une faible fréquence, ce qui indique un artefact. La figure de droite montre que l'eau en présence est sous le seuil de détection de la μ -GC. Ce résultat renforce l'hypothèse que le CH₄ obtenu est bien issu de la photoréduction du CO₂ en voie gazeuse.

Il faut cependant prendre en considération la nature du photocatalyseur : le diamant est un produit carboné. Il est donc nécessaire de s'assurer que les produits mesurés ne proviennent pas de la photocorrosion de ce dernier. A l'instar des MND, les DND-H utilisés pour ces expériences de photocatalyse ont été remis en suspension dans l'éthanol absolu anhydre, puis leurs chimies de surface ont été analysées par spectroscopie IR. Les résultats obtenus sont représentés en **Figure IV-38**.

Les échantillons « avant CO₂PR » correspondent aux échantillons dans l'éthanol absolu anhydre ayant subi un bref passage dans un bain à ultrasons avant qu'ils ne soient déposés sur une fenêtre en téflon. Ils sont par la suite étuvés, et apparaissent donc en voie sèche, puis sont testés sur

le banc photocatalytique. La poudre est ensuite récupérée après l'expérience de photocatalyse. Notre appareil de spectroscopie IR nécessite le dépôt en voie liquide (**Chapitre II**). Les ND récupérées ont donc été remises en suspension via le cup-horn dans l'éthanol absolu anhydre. La « suspension » obtenue n'a volontairement pas subi d'étape de centrifugation. En effet, une chimie de surface oxydée confère un potentiel zêta négatif aux ND, tandis qu'une surface hydrogénée leur confère un potentiel zêta positif.

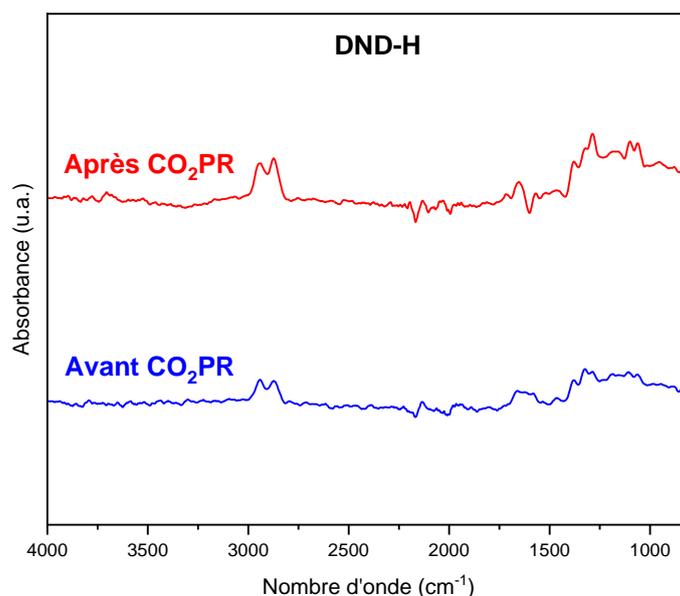


Figure IV-38 – Spectres d'absorption infrarouge des DND-H avant et après exposition au rayonnement de type solaire à $P(\text{CO}_2) = 2$ bars. Une lissage « 25 points » est effectué sur les courbes.

Par conséquent, une oxydation progressive de la surface hydrogénée conduirait au point isoélectronique (*i.e.* potentiel zêta vaut 0 mV). Ceci entraînerait une sédimentation lors de l'étape de centrifugation. Ainsi, en s'affranchissant de l'étape de centrifugation, nous sommes sûrs d'évaluer la chimie de surface de l'intégralité des nanoparticules testées en CO_2PR , nommées ici « après CO_2PR ».

La **Figure IV-38** nous informe sur l'évolution de la chimie de surface des DND-H avant et après expérience de photocatalyse. Au vu des faibles quantités de poudres récupérées, les signaux infrarouge ne sont pas très intenses mais permettent toujours d'identifier les groupements de surface. Dans le cas des DND-H, les bandes à 2870 cm^{-1} et 2940 cm^{-1} , associées aux élongations $-\text{CH}_3$ symétriques et antisymétriques respectivement, sont conservées à l'issue des expériences de CO_2PR . Cette conservation apparente de la chimie de surface va dans le sens d'une absence de photocorrosion des DND-H dans ces conditions opératoires. En effet, la photocorrosion du diamant devrait engendrer une augmentation de la quantité d'oxygène à la surface[310], qui se traduirait sur le spectre d'absorption infrarouge par l'apparition de bandes d'absorption pouvant correspondre à des groupements $-\text{OH}$, ou encore $\text{C}=\text{O}$. L'origine des atomes d'hydrogène qui ont permis la formation de

CH₄ semble donc provenir d'une autre source que la surface hydrogénée de notre matériau. Afin de confirmer cette hypothèse, il serait cependant nécessaire d'effectuer des mesures complémentaires. On pourrait par exemple réaliser des mesures en XPS sur ces échantillons avant et après expérience de CO₂PR pour quantifier l'oxygène. On pourrait aussi songer à réaliser ces expériences en CO₂PR sous atmosphère de D₂O et suivre l'éventuelle apparition de nouvelles bandes d'élongations en infrarouge.

Les DND-H ont permis de générer du CH₄ en présence de CO₂ (et absence d'eau). Ce CH₄ n'est pas formé lors d'une mesure sous argon (et absence d'eau) et nos mesures infrarouge indiquent une chimie de surface à priori conservée dans nos conditions opératoires. D'autres expériences complémentaires seraient nécessaires, mais ces résultats constituent un faisceau d'indices allant dans le sens d'une photoréduction du CO₂ en phase gaz pour des DND hydrogénés.

2.2.3. Augmentation de la quantité d'eau

Parmi les nanodiamants mesurés, seuls les DND-H ont mené à la formation de CH₄ sous illumination en présence de CO₂ sans que l'eau ne soit détectée par la µGC dans le milieu réactionnel. Les expériences avec des MND ou des nanoparticules de TiO₂ se sont cependant effectuées en présence d'eau. L'activité photocatalytique pour la photoréduction du CO₂ avec des DND-H a donc été reproduite, **avec ajout d'eau**. La pression de CO₂ a par ailleurs été augmentée à 3 bars. Comme le montre l'état de l'art ([partie A-4.2.2.](#)), la pression est un des facteurs déterminants pour favoriser la photoréduction de CO₂[302] [305] [339]. Ainsi, augmenter la pression à 3 bars devrait favoriser l'adsorption du CO₂ en surface des DND-H. Les résultats à l'issue de 4h d'exposition de 50 mg de DND-H au spectre de type solaire, à P(CO₂) = 3 bars en absence d'eau, sont présentés en **Figure IV-39** :

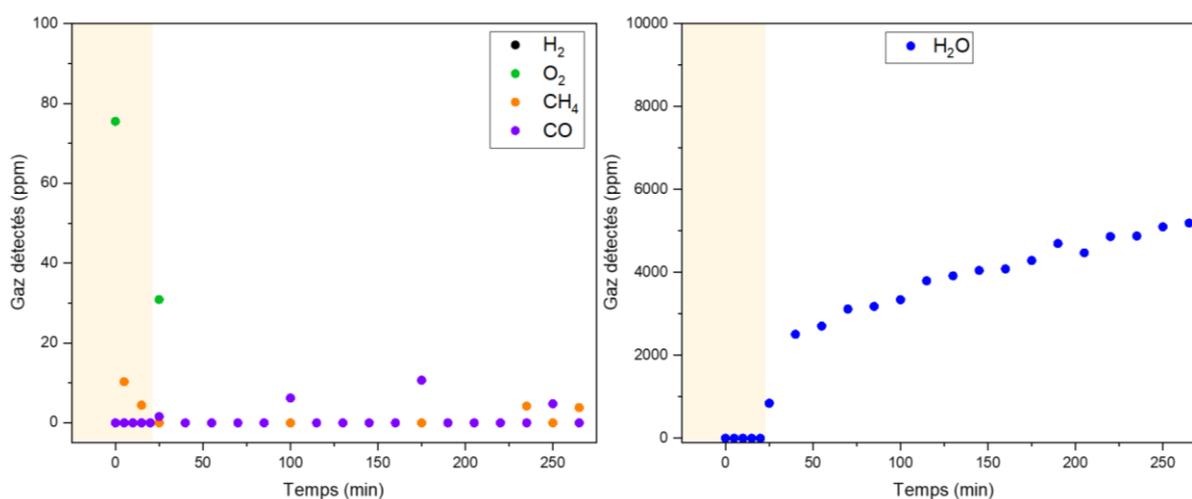


Figure IV-39 - Quantités de gaz mesurées en ppm pour 50 mg de DND-H à P(CO₂) = 3 bars pendant la phase de purge puis d'illumination; à droite évolution de la quantité d'eau au cours du temps d'illumination. Le rectangle beige correspond à la phase de purge

En présence d'eau, aucun des gaz sondés par la μ -GC n'a été mesuré (**Figure IV-39**). Après 15h d'illumination, la quantité mesurée était de 6500 ppm, soit une quantité comparable à l'eau mesurée lors de l'utilisation de TiO_2 pour lequel des produits issus de la CO_2 PR ont été mesurés. Cependant, les particules de TiO_2 n'avaient adsorbé que 30% de l'eau en présence, tandis que les ND peuvent en adsorber jusqu'à 80% d'après nos mesures préliminaires. Ainsi, la propension à l'adsorption de l'eau plutôt que du CO_2 rend plus difficile la réduction du CO_2 . Cette expérience illustre l'importance du rapport $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ dans nos conditions expérimentales pour parvenir à réduire efficacement le CO_2 .

2.3. Discussion des résultats en CO_2 PR phase gaz

Ces expériences de CO_2 PR en phase gaz avaient pour objectif de mesurer différents ND en utilisant le système photocatalytique robuste développé par nos partenaires de l'ICPEES. Utiliser un photocatalyseur en voie sèche avec flux dynamique de CO_2 en phase gaz permet de s'affranchir des contraintes liées à la mauvaise dissolution du CO_2 dans l'eau rendant extrêmement difficile son adsorption à la surface d'un photocatalyseur comme observé dans nos expériences en phase liquide.

Une première expérience de référence avec des nanoparticules de TiO_2 a mis en évidence la formation de CH_4 , produit classiquement issu de la CO_2 PR, dans ces conditions expérimentales. Il a aussi montré la formation de H_2 , attestant d'une **compétition entre les réactions de photoréduction de CO_2 et de photolyse de l'eau**, source de protons, à la surface du TiO_2 . Par la suite, l'activité photocatalytique pour la CO_2 PR des ND de différentes sources et chimies de surface a été mesurée. Il en ressort que chaque ND conserve sa chimie de surface apparente suite aux expériences de photocatalyse, et que seules les DND-H sous atmosphère de CO_2 (sans détection d'eau) mènent à la formation de CH_4 . Au vu des résultats obtenus, il émerge deux grandes questions (i) Pourquoi seuls les DND-H permettent-ils la production de CH_4 ? et (ii) L'eau n'étant pas détectée par la μ -GC et la chimie de surface des DND-H étant conservée (à la sensibilité des mesures en ATR près), d'où proviennent les protons menant à la formation de CH_4 ?

(i) Pourquoi seules les DND-H permettent-elles la production de CH_4 ?

On n'observe une production de CH_4 uniquement en présence de DND-H. Nous pouvons donc essayer de déterminer ce qui diffère entre ces nanoparticules et les autres ND mesurés :

- **Les nanoparticules de type MND ont été analysées à $P(\text{CO}_2) = 2$ bars en présence d'une faible quantité d'eau et n'ont pu former aucun des produits issus de la CO_2 PR sondés.** Cependant, les phases d'illumination des MND-H comme des MND-Ox ont permis d'observer une très forte désorption d'eau en présence permettant d'illustrer leur très forte hygroscopie. Ces mesures montrent que les

MND (-Ox et -H) ne semblent pas subir de photocorrosion sous un rayonnement dans le visible, d'après la spectroscopie infrarouge. L'absence de produits générés par une photoréduction du CO₂ est en fin de compte assez peu surprenante à la fois au vu de la capacité des nanoparticules à adsorber l'eau, mais également au type de rayonnement incident. En effet, la largeur de la bande interdite du ND est de 5,5 eV, et les MND-Ox et MND-H présentent une excellente qualité cristalline, donc peu de défauts pouvant engendrer des états intermédiaires dans la bande interdite permettant l'absorption d'un rayonnement dans le visible. La très faible quantité de carbone de type sp² à la surface des nanoparticules (4 % et 1 % de l'aire totale du C1s en XPS pour les MND-Ox et MND-H, respectivement), pouvant générer des états intermédiaires dans la bande interdite, n'a pas été suffisante pour absorber un rayonnement d'énergie inférieure à 5,5 eV. C'est pour ces mêmes raisons que nous avons expliqué l'inefficacité des MND en production de H₂ qui s'opère à des potentiels proches de ceux de la CO₂PR.

- Par la suite, des nanoparticules de détonation, plus défectueuses, mais avec des chimies de surfaces semblables aux MND ont été analysées sur le même banc de photocatalyse. Les mesures réalisées avec les DND-Ox comme avec les DND-H se sont dans un premier temps réalisées à une pression de CO₂ de 2 bars, et sans ajout d'eau au sein du système fermé que constitue le banc photocatalytique. **Les particules DND-Ox n'ont pas permis de photogénérer de produits parmi ceux sondés par la μGC.** Bien que plus défectueuses que les MND, donc plus susceptibles d'absorber dans le domaine du visible, les DND-Ox sont parmi les nanoparticules mesurées celles dont la bande de conduction a le plus faible écart énergétique avec les potentiels de réduction du CO₂ (**Figure IV-40**).

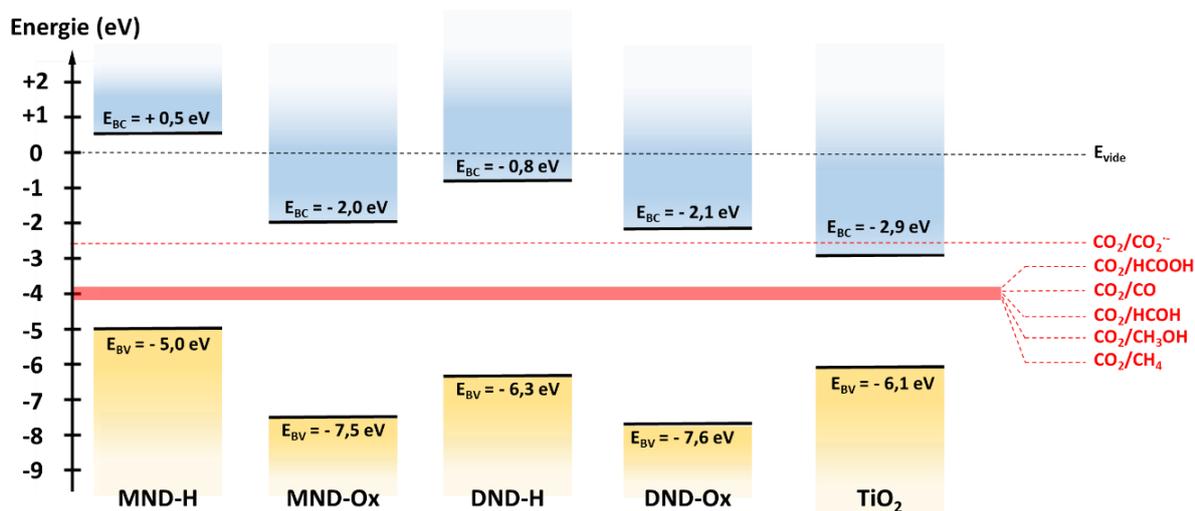


Figure IV-40 – Diagrammes de bande des MND-H, MND-Ox, DND-H, DND-Ox et TiO₂ P25 déterminées expérimentalement. Valeurs adaptées depuis les travaux de *Miliaieva et al*[86] et *Jimenez-Calvo*[358]. Les valeurs de potentiels de réduction de CO₂ en eV sont issues de la **Table IV-2**

Comme en témoigne la **Figure IV-40**, il est plus difficile théoriquement avec des DND-Ox que tout autre ND de photoréduire du CO₂ dans ces conditions expérimentales. Les mesures avec les DND-Ox ont cependant généré une production d'oxygène qui, d'après nos premières analyses, ne semble

pas due à la photodégradation du matériau. Des analyses complémentaires (spectroscopie XPS, spectroscopie IR après expérience sous D₂O) nous permettraient de confirmer la préservation de la chimie de surface des DND-Ox.

- **Les nanoparticules de type DND-H illuminées dans une atmosphère à 2 bars de CO₂ sans ajout d'eau au sein du système ont quant à elles permis de générer du CH₄.** Une analyse sous atmosphère d'argon a permis de confirmer que la présence de CH₄ est imputable à la présence de CO₂ dans le milieu réactionnel et non à une dégradation marquée des ND. L'analyse par spectroscopie IR des nanoparticules post-illumination semble montrer que l'on conserve les liaisons C-H de surface, sans voir apparaître de nouvelles fonctions chimiques. Les mesures expérimentales issues des travaux de *Miliaieva et al*[86] ne montrent certes pas la présence d'une NEA sur des DND-H, mais positionnent tout de même la BC du matériau à une valeur proche de celle du niveau du vide. Il est cependant important de rappeler que les DND-H utilisées dans ces travaux ne sont pas issues de la même source commerciale (donc potentiellement ne contiennent pas les mêmes contaminants de surface, pas le même degré de cristallinité, pas la même quantité d'azote dans la maille cristalline) et ne subissent pas exactement les mêmes traitements de surface. Leur étude permet cependant d'établir un diagramme de bande des DND-H cohérent avec d'autres travaux de la littérature. De plus, l'étude de *Buchner et al*[332] a permis de mettre en lumière la capacité d'une DND hydrogénée à générer des électrons (solvatés) dans le visible, positionnant également nos DND-H comme candidats potentiels pour la CO₂PR. On observe sur la **Figure IV-40** un positionnement de la BC des DND-H compatible avec la photoréduction du CO₂.

(ii) D'où proviennent les protons menant à la formation de CH₄ ?

Maintenant, il faut parvenir à expliquer la formation des liaisons C-H du CH₄ sans que l'eau ne soit détectée par la μ -GC mais également sans dégradation apparente des DND-H.

Les expériences avec TiO₂ comme photocatalyseur ont montré que la présence d'eau n'empêche pas formellement la formation de CH₄, qui est par ailleurs accompagnée simultanément d'une production de H₂. Au vu des conditions expérimentales avec le TiO₂, le H₂ peut uniquement provenir de la photodissociation de l'eau. Dans ces conditions expérimentales, le photocatalyseur utilisé est donc le siège d'une compétition entre la photodissociation de H₂O et la photoréduction de CO₂. En présence de DND-H, il y a production de CH₄ sans pour autant observer une modification apparente de chimie de surface.

La littérature nous rapporte que la formation de CH₄ peut théoriquement s'effectuer par un mécanisme concerté de transfert de plusieurs électrons et protons selon l'équation : $CO_2 + 8H^+ +$

$8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ (**Table V-2**). Lors de l'utilisation du TiO_2 , on pourrait ainsi considérer que (1) H_2O soit initialement dissociée pour former du H^+ , qui (2) est à son tour consommé pour (3) former du CH_4 ainsi que du H_2O . L'eau ainsi régénérée peut continuer d'assurer son rôle de source de protons au sein du milieu réactionnel. Comme souligné dans l'état de l'art ([Partie A-3.1.](#)), ce mécanisme demeure peu probable[261] au vu du nombre de protons et d'électrons impliqués, mais la structure de bande du TiO_2 en **Figure IV-40** le rend théoriquement possible. Il reste plus probable que la formation se produise suite à une succession d'échanges monoélectroniques.

A partir des mesures sur TiO_2 , nous avons constaté que le photocatalyseur était le siège à la fois d'une réaction de photodissociation de l'eau et de photoréduction de CO_2 ([Partie C-2.2.1.](#)). Cependant, ces échanges ne se produisent qu'en présence d'eau, or les DND-H génèrent du CH_4 sous CO_2 lorsque l'eau n'est pas détectée par la μ -GC. De plus, les analyses en spectroscopie IR des DND-H après illumination ne vont pas dans le sens d'une photocorrosion des nanoparticules. Néanmoins, le test sur DND-H avec ajout d'eau met en évidence qu'en augmentant la quantité d'eau dans le système, les DND-H perdent leur capacité à produire du CH_4 . On pourrait envisager donc qu'une **fine couche d'eau soit déjà adsorbée à la surface des DND-H** qui ne serait pas détectée par la μ -GC lors des mesures sur le banc photocatalytique. Le côté extrêmement hygroscopique des ND renforce cette hypothèse. Cette couche d'eau serait suffisamment fine pour permettre aux molécules de CO_2 de venir à proximité de sites photocatalytiques présents à la surface des DND-H. Ainsi, lors de la phase d'illumination, cette couche ferait office de source de protons et permettrait l'interaction entre les molécules d'eau, les électrons photogénérés et le CO_2 présent dans le milieu réactionnel. Ensuite, lors de l'ajout d'eau sur le banc photocatalytique, l'adsorption préférentielle des molécules d'eau à la surface des DND-H ne permettrait plus l'adsorption de CO_2 , empêchant la réduction de cette dernière. Il semblerait donc exister un optimum d'hydratation de la surface des DND-H, à la fois source de protons sans pour autant empêcher l'adsorption du CO_2 . **Le rapport CO_2/H_2O dans le milieu réactionnel apparaît comme un paramètre essentiel à ajuster selon le photocatalyseur considéré.** Différentes mesures sont à envisager afin de confirmer cette tendance, mais le cas échéant, il s'agirait de la première fois qu'une photoréduction du CO_2 en présence du ND hydrogéné seul soit rapportée expérimentalement.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés électroniques propres aux nanodiamants. Au travers de la littérature, nous avons pu expliquer comment la structure électronique du ND pourrait rendre possible la réduction de H₂O ainsi que de molécules stables comme CO₂. Nous avons également expliqué comment la chimie de surface pouvait influencer le positionnement des BV et BC de ce semi-conducteur et comment elle était susceptible d'introduire des états intermédiaires dans la bande interdite, en faisant un candidat potentiel pour la génération de carburant solaire.

Nous avons mené une première étude sur l'utilisation de ND sous forme colloïdale pour la génération photocatalytique de H₂ en présence de différents agents sacrificiels. Des MND ainsi que des DND ont été utilisés en tant que photocatalyseur ; il a été rapporté pour la première fois la **faculté des DND-Ox à produire du H₂ sous rayonnement solaire (renforcé en UVA)**. L'absence de photo-activité des MND contrairement aux DND est expliquée par leur structure cristalline différente. Les **MND possèdent beaucoup moins de défauts et d'azote que les DND**, éléments identifiés comme pouvant induire des états intermédiaires dans la bande interdite du semi-conducteur. Nous avons également identifié une **interaction préférentielle des agents sacrificiels utilisés avec les DND** qu'on ne retrouve pas avec les MND. Les DND-Ox présentent une forte activité photocatalytique, comparable à celle du TiO₂ P25, que n'ont pas les DND-H. Plusieurs distinctions existent entre DND-Ox et DND-H permettant d'expliquer cette différence de comportement. En effet, les **DND-Ox possèdent 3,7 % de carbone sp² contre 0,6 % pour les DND-H**, ce qui devrait favoriser leur absorption de photons. D'après la littérature, les **groupements oxydés** présents en surface **favorisent la séparation de charges**. De plus, **l'hydrophilicité des DND-Ox est bien plus importante que celle des DND-H**. Le **positionnement de la BV des DND-Ox est par ailleurs favorable à l'oxydation de l'eau, pourvoyeuse de protons** (cette hypothèse reste à prendre avec précaution). Ces différents éléments permettent d'expliquer une meilleure réactivité des DND-Ox pour la production photocatalytique de H₂.

Une seconde étude a consisté à mettre en place la photoréduction de CO₂ en utilisant des suspensions colloïdales de ND dans l'eau, en présence d'isopropanol comme agent sacrificiel. Dans nos conditions opératoires, l'exposition aux UV d'une cellule sous CO₂ contenant de l'eau ou bien une suspension de MND-H à 1,0 mg.mL⁻¹ mène à une production équivalente de H₂ sans que l'on observe la formation de produits issus de la CO₂PR. L'**ajout d'agent sacrificiel** n'a pas permis d'observer un effet photocatalytique sur la réduction du CO₂, mais a cependant permis d'**augmenter considérablement la production de H₂**. L'influence de paramètres comme la **concentration de MND-H, le pH, ou l'utilisation d'autres ND dans nos conditions opératoires n'a pas permis d'observer une amélioration de la production de H₂ ou la détection issue de la CO₂PR**. Notre étude met cependant évidence une

interaction préférentielle de l'isopropanol avec des chimies de surface oxydées, qui est cohérente avec nos résultats obtenus en production de H₂ sous rayonnement solaire (renforcé en UVA).

Nous avons enfin employé les ND sous forme pulvérulente pour la photoréduction du CO₂ sous rayonnement solaire. Nos mesures expérimentales ont montré une **très forte hygroscopie des MND comme des DND**. Parmi toutes les nanoparticules mises au banc d'essai, **seules les DND-H, dans des conditions opératoires où l'eau n'est pas détectée par le μ -GC, ont permis de voir apparaître du CH₄, produit classiquement issu de la CO₂PR**. La forte affinité de l'eau pour les ND, et les rendements obtenus au travers de nos différentes expériences montrent **l'importance du rapport CO₂/H₂O**. En effet, ces deux molécules étant en compétition pour être réduites, il est nécessaire de trouver une adsorption de H₂O et de CO₂ adéquate. La nécessité de la présence de H₂O pour la photoréduction de CO₂ nous a amené à émettre l'hypothèse d'une fine couche d'eau adsorbée à la surface des DND-H. Des expériences sous atmosphère d'argon, ainsi que la conservation apparente de la chimie de surface par spectroscopie infrarouge ne semble pas indiquer de photocorrosion des DND-H. Il reste tout de même nécessaire de réaliser plus d'expériences pour déterminer précisément l'origine du CH₄ formé.

Introduction

Comme nous avons pu le voir dans le [Chapitre IV](#), les nanodiamants peuvent être utilisés dans un contexte photocatalytique, aussi bien sous forme de colloïde, que sous forme de dépôt solide pulvérulent. Ces applications se basent sur les propriétés semi-conductrices du ND qui par absorption de lumière va permettre la réduction photocatalytique de molécules hautement stables comme le CO₂[339]. Il serait cependant possible d'aller plus loin en photocatalyse avec les nanodiamants, notamment en appliquant un potentiel extérieur pour faire de la photo-électro-catalyse. La photoélectrocatalyse (notée PEC) constitue une des voies envisagées pour la valorisation du CO₂[266]-[372] ainsi que la production de H₂[373]. La PEC présente de nombreux avantages par rapport à la photocatalyse seule. En effet, l'application d'un courant permet[372] (i) de faciliter la séparation des charges, (ii) d'avoir une meilleure sélectivité des produits formés et (iii) d'avoir un effet synergique entre la lumière et le courant qui permet de franchir plus facilement la barrière d'activation associée à la réduction du CO₂.

Dans ce cinquième chapitre, nous allons donc nous intéresser à la mise en forme de nanodiamants pour des applications à visée photo-électro-catalytique. Le diamant dopé au bore (noté BDD pour *Boron Doped Diamond*) est déjà utilisé comme matériau d'électrode pour la réduction du CO₂[334]-[337]-[374]. L'utilisation de nanoparticules en tant que co-catalyseur[375]-[376] est également rapportée dans la littérature pour des applications en PEC. L'activité électrochimique du diamant (sous sa forme massive ou bien nanométrique) est principalement assurée par son taux de dopage en bore[377] qui en fait un semi-conducteur de type p[378], mais peut également être influencée par les groupements chimiques de surface[379], notamment les surfaces hydrogénées. Ainsi, des mesures d'activité électrochimique ont déjà été réalisées sur des DND[380]-[381] ainsi que des MND[382]-[383] non dopées. Notre stratégie consiste ici à réaliser un matériau d'électrode à base de nanodiamants, préférentiellement des MND-H. Le matériau obtenu devra être robuste mécaniquement et adhérent sur un substrat, permettant ainsi d'y appliquer une différence de potentiel afin d'étudier l'activité photo-électro-catalytique de ces nanodiamants.

Afin de réaliser un tel matériau, nous avons utilisé le procédé ALICE, pour *Aerodynamic Lens-based Innovative Codeposition Experiment*, développé par Olivier Sublemontier au sein du laboratoire. Ce procédé permet de réaliser des matériaux composites que l'on peut tout à fait envisager d'utiliser comme matériaux d'électrode. Le procédé ALICE combine un jet de nanoparticules sous vide, généré

à partir d'une suspension colloïdale, avec un procédé de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Par l'intermédiaire de ce procédé, il est tout à fait possible de réaliser un dépôt de nanodiamants dans une matrice de composition chimique choisie. Passer par un tel procédé permet de déposer des ND dont les propriétés sont proches du matériau massif obtenu par CVD, sans les contraintes imposées par cette méthode de croissance (i.e. température de croissance > 600°C, inertie du substrat par rapport au plasma CVD). Ainsi, on peut très bien imaginer générer un dépôt de MND sur n'importe quel substrat qui pourrait s'apparenter à un film polycristallin de nanodiamant. L'utilisation de ce procédé permet également d'envisager un co-dépôt avec d'autres nanoparticules, par exemple métalliques afin de générer l'effet SPR (*Surface Plasmon Resonance*) pour améliorer l'activité photoélectrocatalytique du matériau composite nouvellement constitué. De plus, la maîtrise de la PVD ainsi que du dépôt par le jet de nanoparticules permet un contrôle sur le type de revêtements nanocomposites formés. Le contrôle de la densité de nanoparticules sera assuré par la maîtrise du jet de nanoparticules. La quantité de matrice déposée par PVD permet théoriquement de conserver un maximum de surface accessible pour les ND déposées simultanément.

Ce chapitre sera divisé en 4 parties principales. Après une première partie où le principe de fonctionnement du procédé sera explicité, une seconde sera consacrée à la génération d'un jet de nanoparticules via une lentille aérodynamique. Une troisième partie concernera le dépôt PVD. Enfin, une dernière partie se focalisera sur les premiers co-dépôts obtenus pendant ces travaux de thèse.

A - Procédé ALICE

Le procédé ALICE permet l'incorporation d'objets de taille nanométrique dans des revêtements de différentes natures (céramiques, polymères ou encore métaux). Les matériaux ainsi réalisés sont généralement qualifiés de « nanocomposites ». L'intérêt d'incorporer des nanoparticules dans une couche mince est multiple. On peut par exemple augmenter la dureté d'un film mince en y introduisant des nanodiamants[64]. Un autre intérêt est celui de conférer à une couche mince des propriétés supplémentaires qui découleraient de la présence de nanoparticules au sein même de sa structure. L'objectif principal est de parvenir à un contrôle de la structure du co-dépôt ; nous souhaitons réussir à établir via la lentille aérodynamique un dépôt homogène et adhérent de ND qui seraient maintenus en une structure compacte par le co-matériau déposé en PVD. Il faudrait idéalement parvenir à utiliser ce co-matériau comme un liant ponctuel entre nanoparticules tout en gardant libre le maximum de surface des nanoparticules. Cette surface pourrait ainsi toujours constituer une interface où le CO₂ et/ou l'eau pourraient réagir. vv

Le procédé ALICE consiste en l'utilisation simultanée de 2 techniques : (i) le jet de nanoparticules généré par une lentille aérodynamique et (ii) le dépôt par PVD d'un co-matériau. Le schéma de fonctionnement est représenté en **Figure V-1** :

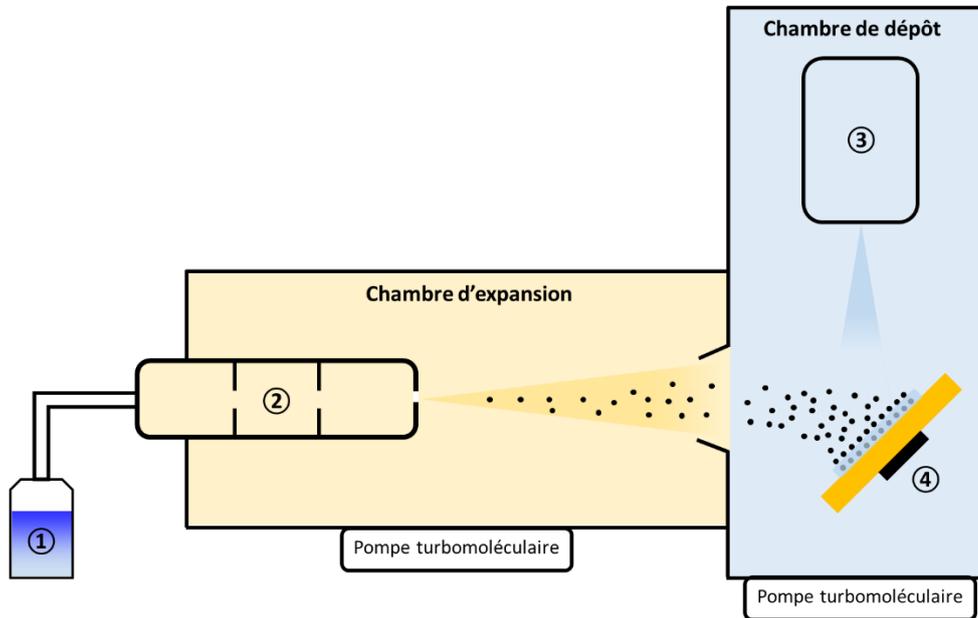


Figure V-1 : Schéma général du procédé ALICE couplant jet de nanoparticules et pulvérisation magnétron.

Comme on peut le voir sur la **Figure V-1**, quatre éléments principaux composent le procédé ALICE :

- ① Un générateur d'aérosol/atomizer (modèle AGK 2000 de marque PALAS)
- ② Une lentille aérodynamique (développée par *O. Sublemontier*) placée dans la chambre d'expansion
- ③ Une pulvérisation cathodique magnétron
- ④ Un porte-échantillon tournant, chauffant et polarisable sur lequel on réalisera le matériau nanocomposite

La réalisation du jet de nanoparticules se fait par l'intermédiaire d'un générateur d'aérosol. Une suspension de ND dans l'eau est introduite perpendiculairement à un flux d'argon (par effet Venturi) dans une buse d'injection permettant le cisaillement de la phase liquide, générant des microgouttelettes. Les microgouttelettes obtenues peuvent aller jusqu'à plusieurs dizaines de microns de diamètre, mais seront triées en sortie du générateur d'aérosol résultant en la production de microgouttelettes dont le diamètre est inférieur à 10 μm .

Les microgouttelettes passent dans un sécheur contenant des billes de silice avant de pénétrer dans la lentille aérodynamique afin de faciliter l'évaporation des microgouttelettes d'eau entre le générateur d'aérosols et la lentille aérodynamique. Un aérosol sec de nanoparticules dans un gaz

porteur d'argon est ensuite injecté dans la lentille aérodynamique par l'intermédiaire d'un orifice critique, que l'on note OC ($150 \mu\text{m} < \text{OC} < 400 \mu\text{m}$). La taille de cet orifice critique va déterminer le débit volumique au sein de la lentille aérodynamique. Sa taille a une incidence sur la pression d'entrée de l'aérosol dans la lentille aérodynamique et sur la vitesse de dépôt des nanoparticules. Plusieurs diaphragmes composent la lentille aérodynamique ; le dernier diaphragme (noté DD) permet de réguler la divergence du jet de nanoparticules. La sortie de la lentille aérodynamique est placée dans une chambre d'expansion où la pression est maintenue inférieure à 5.10^{-1} mbar par une pompe primaire. Un écorceur de 3 mm sépare la chambre d'expansion de la chambre de dépôt permettant d'extraire la majeure partie du gaz porteur dans la chambre d'expansion, et d'obtenir une pression de l'ordre de 10^{-3} mbar dans la chambre de dépôt grâce à l'emploi de pompes turbomoléculaires. Il en résulte un jet de nanoparticules concentré le long de l'axe de propagation de la lentille et passant intégralement par l'écorceur jusqu'à la chambre de dépôt. Le jet de nanoparticules se dirige ensuite vers un porte échantillon placé dans l'enceinte de dépôt.

En simultanément, un dépôt par PVD est réalisé sur ce même substrat. Ce dépôt est réalisé à partir d'une cathode de pulvérisation équipée d'une source solide, nommée cible, orientée vers le porte-échantillon. Dans une enceinte sous argon à $\approx 5.10^{-3}$ mbar, une différence de potentiel est appliquée entre la cathode et le bâti du réacteur permettant de générer un plasma. Les ions Ar^+ sont accélérés en direction de la cathode permettant d'en arracher les atomes de surface. Ces atomes vont venir se déposer sur le porte-échantillon en même temps que les nanoparticules, permettant ainsi de générer un matériau nanocomposite. L'utilisation d'un effet magnétron, qui va permettre par des aimants permanents de mieux diriger les électrons vers la cathode, va augmenter le taux de pulvérisation de la cible. Le procédé décrit ci-dessus correspond à la pulvérisation cathodique magnétron.

Le co-dépôt est réalisé sur un substrat (pouvant aller jusqu'à 1 pouce) qui est préalablement décapé à l'aide d'un plasma d'argon généré en appliquant un potentiel radiofréquence de 60 W sur le substrat pendant une durée de 5 minutes. Ce décapage permet d'éliminer la couche d'oxyde natif d'un substrat de silicium, par exemple. Le substrat une fois décapé sera le siège du bombardement simultané des nanoparticules et du dépôt PVD. Ce substrat sera maintenu en rotation afin d'assurer l'homogénéité de notre dépôt. Le dépôt se fait à basse température ($\approx 100^\circ\text{C}$).

B – Utilisation du jet de nanoparticules

Les propriétés de la lentille aérodynamique permettent de moduler la divergence/convergence du jet de nanoparticules. Le contrôle du dernier diaphragme rend possible la

génération d'un jet collimaté, convergent ou divergent selon sa taille. Dans le cadre de ces travaux de thèse, la flexibilité du procédé ALICE nous a permis de réaliser :

- Des jets collimatés très fins et très denses, utilisés pour des analyses XPS en jet sur la ligne PLEIADES du synchrotron SOLEIL. L'utilité du jet collimaté est ici de pouvoir analyser la chimie d'extrême surface des nanodiamants tout en s'affranchissant des effets de substrat.
- Des jets divergents utilisés pour réaliser des co-dépôts dans l'optique de pouvoir développer des matériaux d'électrode dont la structuration est finement contrôlée.

1. Les colloïdes dans le générateur d'aérosol

Lors d'une utilisation prolongée du générateur d'aérosol, nous avons pu constater une évolution de la couleur de la suspension de ND. Au fil de la génération des microgouttelettes, la suspension passe d'un gris sombre à un gris plus clair qui se rapproche du blanc, laissant penser à une agrégation de nanoparticules. Nous nous sommes donc intéressés à la distribution en taille estimée par DLS des MND-H ainsi qu'à l'évolution de leur chimie de surface analysée par spectroscopie IR après passage dans l'atomizer. Rappelons ici que lors de l'atomisation de la suspension, la majeure partie des microgouttelettes sont de diamètres trop importants et sont par conséquent éliminées de l'aérosol par le cyclone et redirigées vers le bocal.

Une suspension de MND-H à 0,5 mg/mL a été analysée par DLS avant et après passage dans l'atomizer sur une durée de 1 h. Les données DLS obtenues sont présentées en **Figure V-2** :

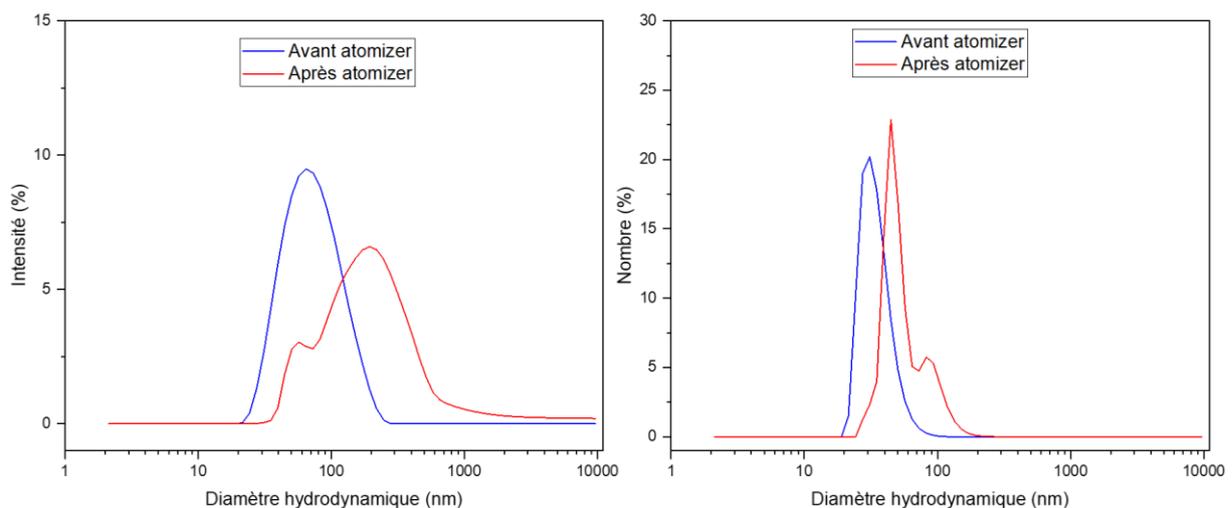


Figure V-2 – DLS en intensité (à gauche) et en nombre (à droite) pour une suspension de MND-H dans l'eau à 0,5 mg.mL⁻¹ avant et après passage dans l'atomizer

Les représentations en intensité nous indiquent une distribution uniforme centrée sur 65 ± 1 nm avant la génération de microgouttelettes, et une distribution constituée de deux populations centrées sur 57 ± 3 nm et 193 ± 3 nm, respectivement, suite au passage de la suspension dans le générateur d'aérosol. On remarquera que des agrégats pouvant aller jusqu'à plusieurs microns sont identifiés par la DLS suite au passage de la suspension dans l'atomizer. Les représentations en nombre nous indiquent une distribution centrée sur 31 ± 4 nm avant la génération de microgouttelettes, et une distribution constituée de deux populations centrées sur 45 ± 3 nm et 82 ± 3 nm, respectivement. On constate donc expérimentalement une agglomération des nanoparticules suite au processus de génération de microgouttelettes. Des mesures de potentiel zêta ζ de cette même suspension ont été faites avant et après génération de microgouttelettes. Le ζ mesuré avant était de 49 ± 5 mV puis est passé à 36 ± 4 mV une fois la suspension de MND-H passée dans le générateur d'aérosol. Cette baisse de ζ traduit une diminution de la stabilité colloïdale des MND-H. Nous avons voulu vérifier si cette agglomération était le fait d'une modification de la chimie de surface engendrée par la génération de microgouttelettes. Les spectres infrarouge des MND-H avant et après passage dans le générateur d'aérosol sont présentés en **Figure V-3** :

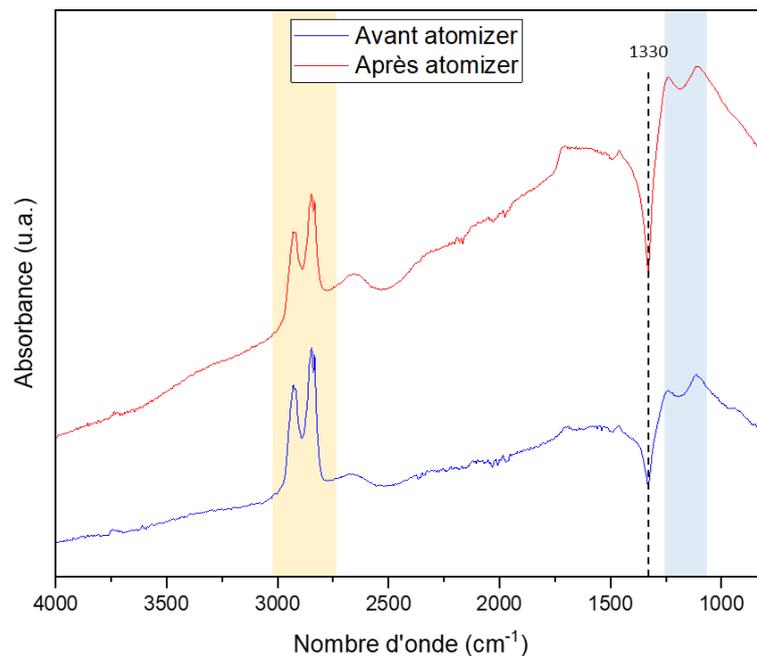


Figure V-3 – Spectres d'absorption infrarouge bruts de MND-H à $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ avant (en bleu) et après (en rouge) 1 h de passage dans l'atomizer.

Comme constaté sur la **Figure V-3**, on conserve une même chimie de surface hydrogénée à l'issue de la génération de microgouttelettes. En effet, on conserve le massif C-H entre $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ (zone en jaune), ainsi que des élongations entre $1200 \text{ et } 1100 \text{ cm}^{-1}$ (zone en bleue) associées aux

liaisons C-O résiduelles. On note également la conservation de la chute en absorbance observée à 1330 cm^{-1} discutée en **Chapitre III**.

Ces expériences permettent de démontrer qu'à l'issue du jet de nanoparticules, les MND-H qui seront déposées sur un substrat pour constituer un matériau nanocomposite, ou qui croiseront un rayonnement synchrotron pour des analyses fines en XPS, **conservent une même chimie de surface**.

2. Jet collimaté

Comme mentionné précédemment, le dernier diaphragme (DD) de la lentille aérodynamique, d'une taille pouvant aller de 1,5 à 5 mm, constitue le paramètre clé pour réguler la divergence du jet. Un angle de divergence nul nous permet d'obtenir un jet collimaté de géométrie cylindrique comme représenté en **Figure V-4**[384] :

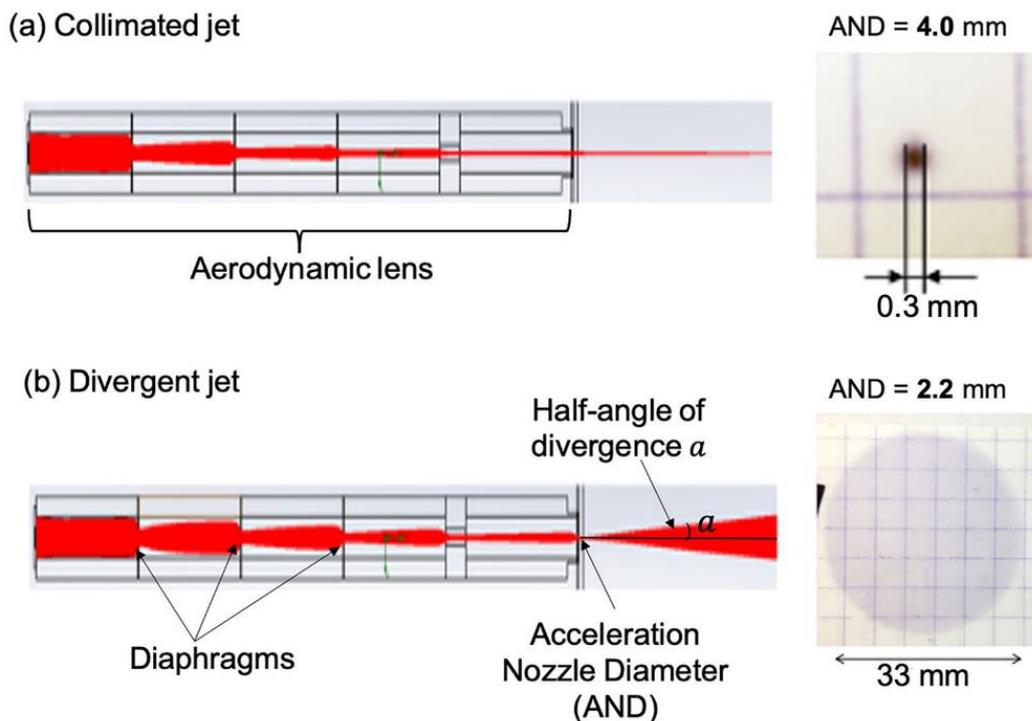


Figure V-4 – Simulations numériques des trajectoires de nanoparticules d'or de 15 nm au travers de notre lentille aérodynamique. (a) Jet convergent avec un angle de divergence nul et un DD de 4 mm. (b) Jet divergent avec un angle de divergence supérieur à 0 avec un DD = 2,2 mm. Acceleration Nozzle Diameter (AND) est le nom anglais du Dernier Diaphragme (DD). Figure issue de la référence[384]

Les études réalisées dans le cadre de la thèse de *Youri Rousseau* (disponible en 2026 : [Thèse Youri Rousseau](#)) ont permis d'étudier l'influence du diamètre du DD sur la divergence du jet obtenu. Dans le cadre de sa thèse, il a réalisé des études de la valeur du demi-angle de divergence de nanoparticules d'or en fonction de la taille du DD. Il parvient ainsi à démontrer qu'au-dessus de 100

nm, la trajectoire des nanoparticules est très peu influencée par leur diamètre. Cependant, pour des nanoparticules de plus petite taille, il constate que la valeur du demi-angle se rapproche de 0 (donc vers un jet collimaté) en augmentant la taille du DD. Ainsi, avec un DD de 4 mm, il est parvenu à obtenir un jet collimaté de nanoparticules d'or de 15 nm (la plus petite taille testée). Ces tendances ont été confirmées avec des nanoparticules de silicium.

En partant du constat qu'un DD de 4 mm pour les plus petites nanoparticules testées permet d'obtenir un jet collimaté, nous avons voulu confirmer ces résultats sur une suspension de MND-H dans l'eau (obtenues par recuit sous H_2 à $750^\circ C$) à $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$, également sur des MND-Ox (recuites sous air à $480^\circ C$) à $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$. Ces mesures ont été réalisées dans l'optique d'obtenir un jet concentré de ND, que l'on pourra croiser avec un rayonnement synchrotron (avec des X mous sur la ligne de lumière [PLEIADES](#)) pour réaliser des mesures spectroscopiques (XPS). Le jet devait être le plus concentré possible en un même point. Afin de maximiser la densité de nanoparticules dans le jet, nous avons joué sur le débit de nanoparticules en amont de la lentille aérodynamique en testant plusieurs orifices critiques (OC). La **Figure V-5** nous permet de visualiser les dépôts obtenus suite à nos expériences sur un substrat en silicium en utilisant un jet collimaté :

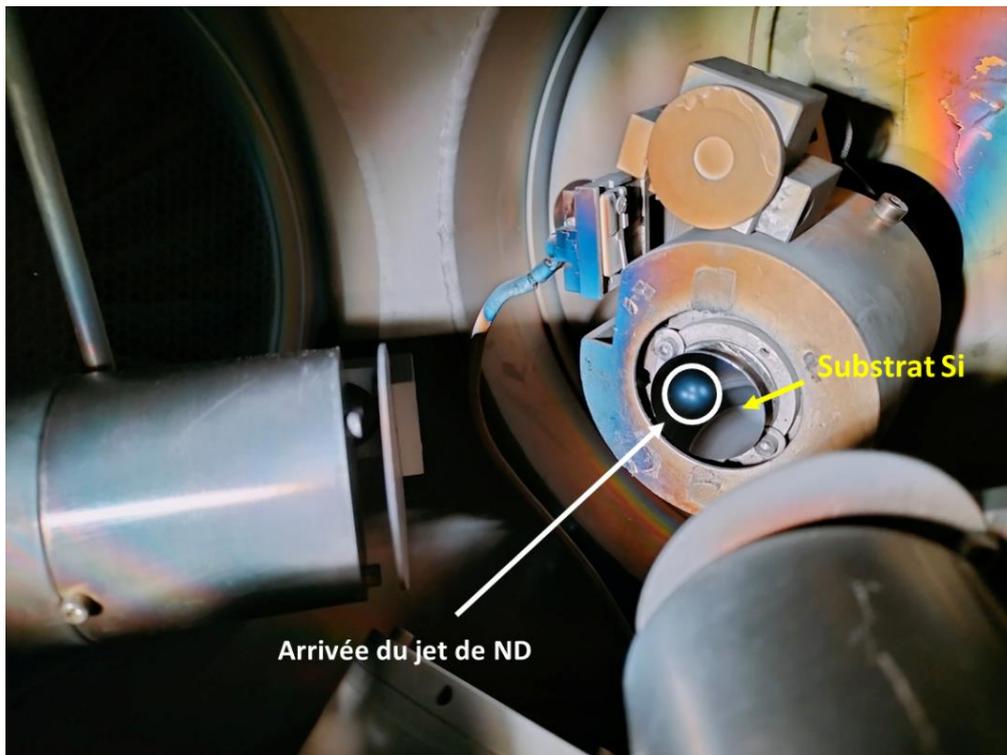


Figure V-5 – Cliché pris à l'intérieur du réacteur suite à des dépôts par jet collimaté de MND-H sur un substrat de silicium (diamètre = 1 pouce) dans différentes conditions opératoires. La flèche blanche indique l'axe emprunté par le jet de ND. Le cercle blanc indique la zone d'impact suite aux dépôts de 4 jets différents. La flèche jaune indique la position du substrat de silicium placé sur le porte échantillon

En faisant varier le diamètre de l'OC, on modifie le débit volumique au sein de la lentille aérodynamique, et ainsi la vitesse de dépôt des nanoparticules. La **Table V-1** donne les valeurs de pression mesurées à l'orifice critique selon sa taille après des dépôts de 20 secondes de MND à une concentration de $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ en utilisant un DD de 4 mm. On précise que les notations « 200 (a) » et « 200 (b) » sont attribués à des mesures réalisées sur deux OC différents qui ont le même diamètre.

Type de particules	Diamètre OC (en μm)	P_{oc} (en mbar)	Diamètre impact (en μm)
MND-H à $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$	200 (a)	3,5	20
	200 (b)	3,3	20
	210	3,9	25
	250	4,3	45
MND-Ox à $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$	200 (a)	3,5	15
	200 (b)	3,4	18
	210	3,9	22
	250	4,3	28

Table V-1 – Récapitulatif des pressions mesurées à l'orifice critique en mbar et les diamètres d'impact en μm mesurés sur les substrats de silicium, selon la taille de l'OC après 20 secondes de jet de MND de différentes chimies de surface à $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$. Deux OC distincts de diamètre 200 μm respectivement sont identifiés par les lettres (a) et (b)

On constate dans un premier temps que les P_{oc} mesurées ont tendance à **augmenter avec le diamètre de l'OC**. Cette observation est parfaitement cohérente : en augmentant le débit volumique en entrée de lentille, il est normal d'y mesurer une augmentation de la pression.

Dans un second temps, on constate une légère augmentation du diamètre de l'impact (mesuré au microscope optique) selon le diamètre de l'OC. Les superficies recouvertes par le jet de MND-H sont de $314 \mu\text{m}^2$ et $1590 \mu\text{m}^2$ pour des tailles d'OC de 200 et 250 μm , respectivement. Dans le cas des MND-Ox, les superficies recouvertes sont de $177 \mu\text{m}^2$ et de $616 \mu\text{m}^2$ pour des tailles d'OC de 200 et 250 μm , respectivement. A titre comparatif, les superficies recouvertes en configuration jet divergent peuvent atteindre plusieurs cm^2 , soit des superficies qui diffèrent par 7 ordres de grandeur. On peut donc ici considérer que les **surfaces recouvertes sont de tailles très proches dans une configuration jet collimaté**. On remarque aussi que la chimie de surface ne semble pas avoir d'impact majeur ni sur le débit au sein de la lentille, ni sur la surface recouverte à l'issue de l'impact. Ainsi, on pourra convenablement utiliser les mêmes paramètres de lentille aérodynamique pour nos analyses en jet.

Afin d'avoir un jet dense, collimaté, dont le dépôt est rapide, nous avons opté pour un OC de 250 μm et un DD de 4 mm. Le jet de nanoparticules ainsi généré a été utilisé pour nos mesures sur la ligne PLEIADES du synchrotron SOLEIL, mais les résultats toujours en cours d'exploitation ne seront pas présentés dans le cadre de ce manuscrit.

3. Jet divergent

En diminuant la valeur du DD, on peut donc arriver à faire diverger le jet de nanoparticules. Cette partie se focalisera sur les conditions de dépôt optimales pour nos MND, dans le but d'obtenir un jet qui soit divergent et homogène sur l'intégralité de la surface de dépôt.

3.1. Profil laser

En utilisant un DD de 2 mm, nous sommes parvenus à former un jet divergent de nanoparticules. Nous avons étudié l'influence de l'orifice critique (OC) utilisé sur la répartition des nanoparticules sur un substrat. Une première série de jets (DD = 2 mm, [MND] = 1,0 mg.mL⁻¹ et $\Delta t_{\text{dépôt}} = 1\text{h}$) sur substrat en verre a permis de s'intéresser au profil spatial du dépôt et de remonter à son homogénéité. Des dépôts de suspensions de MND-Ox et MND-H dans l'eau sur un substrat en verre, pendant une durée de 1h, avec un DD de 2 mm ont été réalisés en faisant varier le diamètre de l'OC. Le profil des dépôts obtenus est par la suite déterminé par une mesure de la variation de la puissance transmise par un rayonnement laser ($\lambda = 532\text{ nm}$) au travers de notre dépôt. Cette variation est mesurée le long d'un axe à mi-hauteur du dépôt obtenu. La **Figure V-6** permet d'illustrer cette mesure :

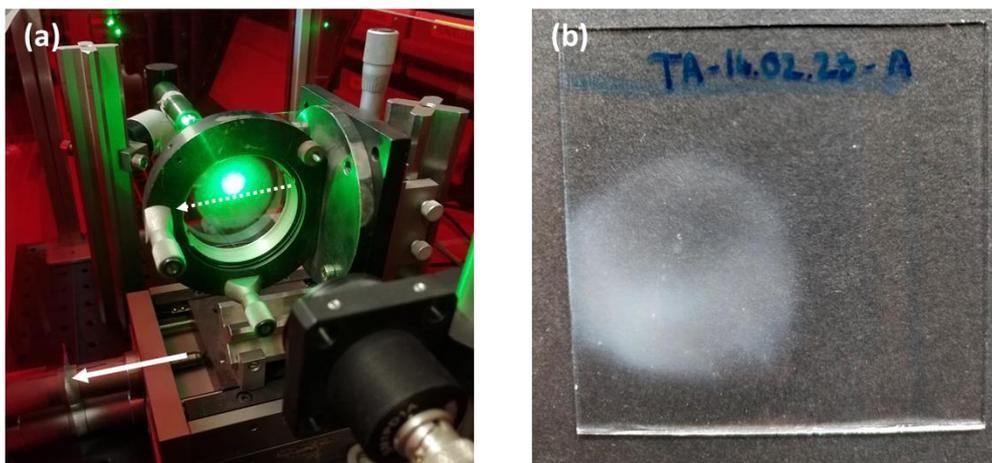
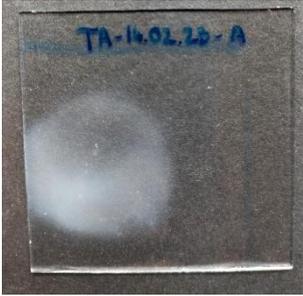
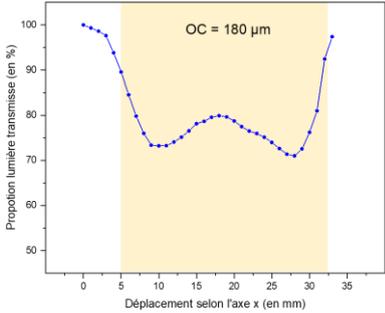
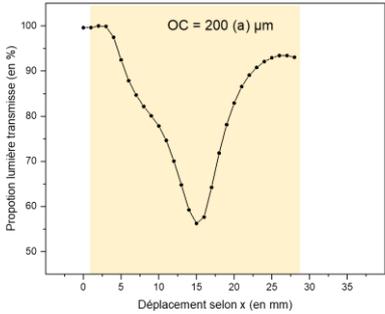
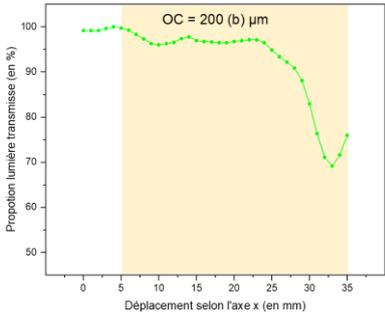


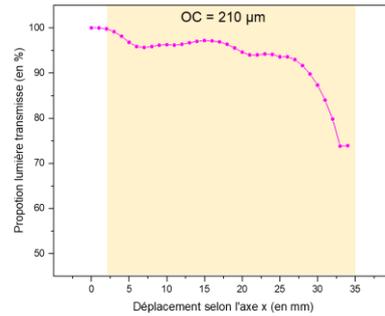
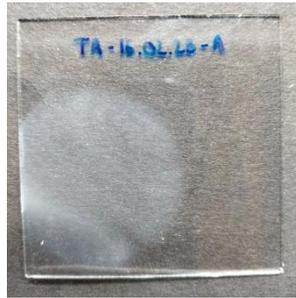
Figure V-6 – (a) Dispositif permettant d'étudier la variation de la puissance transmise du laser au travers du dépôt de MND sur verre. La flèche blanche pleine indique l'axe de déplacement selon x, la flèche blanche en

pointillé indique la trajectoire sur laquelle le rayonnement laser se déplace pendant la mesure. (b) Dépôt obtenu après 1h de jet de MND-H à $1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ (OC = $180 \mu\text{m}$; DD = 2 mm).

Le dispositif présenté en **Figure V-6(a)** nous a donc permis d'évaluer le profil des dépôts. On retrouve ainsi en **Table V-2** les profils déterminés avec cette méthode :

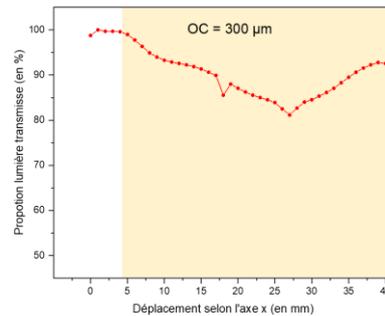
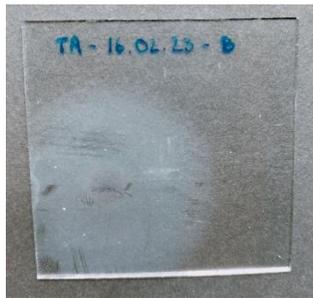
Diamètre OC	Cliché dépôt sur verre	Profil de puissance laser mesuré	Aire recouverte
OC = $180 \mu\text{m}$			$\approx 6,6 \text{ cm}^2$
OC = $200 \text{ (a) } \mu\text{m}$			$\approx 5,7 \text{ cm}^2$
OC = $200 \text{ (b) } \mu\text{m}$			$\approx 6,6 \text{ cm}^2$

OC = 210
μm



≈ 7,5 cm²

OC = 300
μm



≈ 10,2 cm²

Table V-2 – Récapitulatif des dépôts sur verre et profil selon l'axe x de la puissance laser mesurée selon l'OC pour des jets (DD = 2 mm) de MND-H à 1,0 mg.mL⁻¹ sur une durée de 1 h. Deux OC distincts de diamètres 200 μm sont identifiés par les lettres (a) et (b). L'aire recouverte est calculée à partir du diamètre estimé par le profil laser de la tâche en considérant un dépôt isotrope. La rectangle jaune correspond à la zone délimitée par la tâche visible à l'œil nu

Les données rapportées en **Table V-2** nous permettent de constater que les **dépôts sont bien divergents** et **forment une tâche circulaire** sur le substrat de verre. On constate une évolution des dépôts en augmentant la taille de l'OC ; ils sont de plus en plus concentrés en des points particuliers qui ne sont pas nécessairement situés au centre. Ces tâches sont donc plus ou moins homogènes selon l'OC utilisé. Pour l'OC de 180 μm, on observe une baisse de transmission sur les côtés (i.e. plus de nanoparticules déposées) et moins de transmission au centre (i.e. moins de nanoparticules déposées). Pour l'OC de 300 μm, on observe une baisse de transmission progressive jusqu'au centre de la tâche, donc plus de nanoparticules sont déposées au centre que sur les côtés. On notera tout de même que le **dépôt le plus homogène** est celui obtenu avec un **OC de 300 μm** où la variation de l'énergie reçue par le détecteur selon l'axe de déplacement du laser est la plus faible.

La taille de l'OC définit principalement le débit volumique au sein de la lentille et donc la vitesse de dépôt. Pour un DD fixe, en diminuant la taille de l'OC, on aura tendance à homogénéiser le dépôt. Cependant, lorsque l'on diminue trop la taille de l'OC, on peut finir par perdre en homogénéité. On peut traduire cette tendance au travers de la **Figure V-7** :

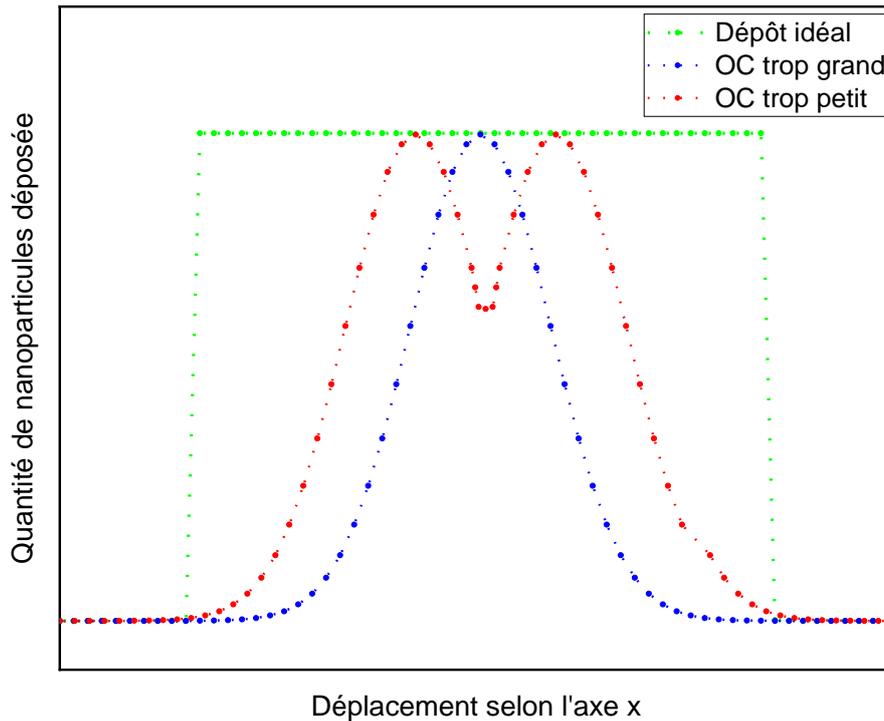


Figure V-7 – Profil théoriquement obtenu pour un dépôt de nanoparticules pour un DD fixe selon la taille de l’OC. *En vert* le dépôt divergent idéal de nanoparticules, *en bleu* le dépôt obtenu avec un OC de trop grande taille, *en rouge* le dépôt obtenu lorsqu’on utilise un OC devenu trop petit.

Pour un DD fixe de 2 mm, on a un dépôt homogène en partant de 300 μm , que l’on pourrait situer à mi-chemin entre la courbe rouge et la courbe bleue de la **Figure V-7**. En diminuant la taille de l’OC jusqu’à 180 μm , on se retrouve dans une configuration proche de la courbe en rouge. Des tests complémentaires seraient nécessaires avec des OC de diamètre supérieur à 300 μm pour déterminer la valeur limite à ne pas dépasser pour maintenir un dépôt homogène sans trop concentrer les nanoparticules au centre du dépôt.

Ces mesures nous ont également permis d’estimer l’aire recouverte par nos jets de nanoparticules. En faisant l’approximation d’un dépôt circulaire, on a pu estimer la surface sur laquelle est déposé notre jet de MND-H. Le rayon utilisé pour les calculs est celui déterminé lors du profilage laser. Comme observé sur les photographies des substrats en verre en **Table V-2**, les dépôts ne sont pas parfaitement centrés sur le substrat. De fait, les valeurs de rayon sont nécessairement sous-estimées. Bien qu’il y ait donc une forte incertitude, on note tout de même une **augmentation de l’aire recouverte lorsqu’on augmente la taille de l’OC dans la gamme 180-300 μm** . On confirme ici qu’en configuration de jet divergent, les aires recouvertes sont nettement plus élevées que les quelques centaines de μm^2 obtenues en [partie 2.1](#) avec d’un jet collimaté. On précise que les résultats obtenus sur les MND-Ox présentent exactement les mêmes tendances que ceux présentés ici sur des MND-H.

3.2. Profil MEB

Une seconde série de dépôts en configuration jet divergent ($DD = 2 \text{ mm}$) a été réalisée à partir de suspensions de MND-Ox (à $2,0 \text{ mg/mL}$) et de MND-H (à $1,0 \text{ mg/mL}$) pendant 1 h sur des substrats en silicium, en faisant varier le diamètre de l'OC. Les concentrations différentes des suspensions s'expliquent par la difficulté d'obtention de volumes importants de suspension de MND-H à haute concentration. Cette série avait pour objectif de pouvoir observer l'allure ainsi que l'épaisseur des dépôts par microscopie électronique à balayage. La **Figure V-8** correspond aux dépôts obtenus sur silicium :

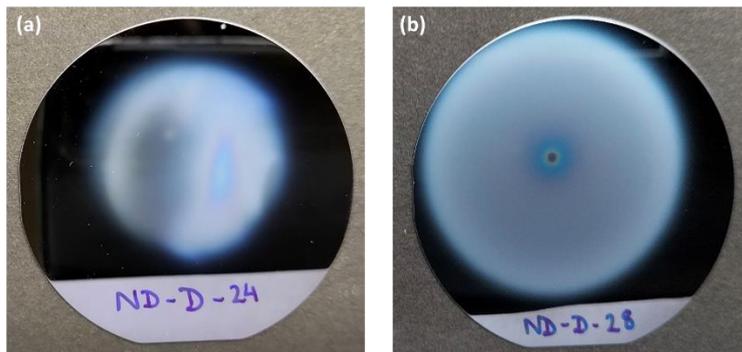


Figure V-8 – Dépôts d'une heure obtenus sur silicium (a) MND-H à $1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ ($DD = 2 \text{ mm}$; $OC = 180 \text{ }\mu\text{m}$) & (b) MND-Ox à $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ ($DD = 2 \text{ mm}$; $OC = 300 \text{ }\mu\text{m}$).

On constate ici encore une plus grande surface couverte, et une meilleure homogénéité apparente pour le jet divergent avec un DD de 2 mm et un OC de $300 \text{ }\mu\text{m}$ comme observé sur la **Figure V-8-(b)**. On notera tout de même qu'en partant d'un jet homogène avec un OC de $300 \text{ }\mu\text{m}$, en réduisant trop le diamètre de l'OC jusqu'à $180 \text{ }\mu\text{m}$, on finit par perdre en homogénéité comme observé sur la **Figure V-8-(a)**. L'intérêt principal de l'utilisation du procédé ALICE dans notre démarche est d'obtenir un jet couvrant et homogène. Par conséquent, on se focalisera ici sur les résultats issus d'un dépôt avec un DD de 2 mm et un OC de $300 \text{ }\mu\text{m}$.

Les dépôts **vus du dessus** obtenus à partir d'un jet divergent ($DD = 2 \text{ mm}$; $OC = 300 \text{ }\mu\text{m}$; $\Delta t_{\text{dépôt}} = 1 \text{ h}$) d'une suspension de MND-Ox à $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ sont présentés en **Figure V-9** :

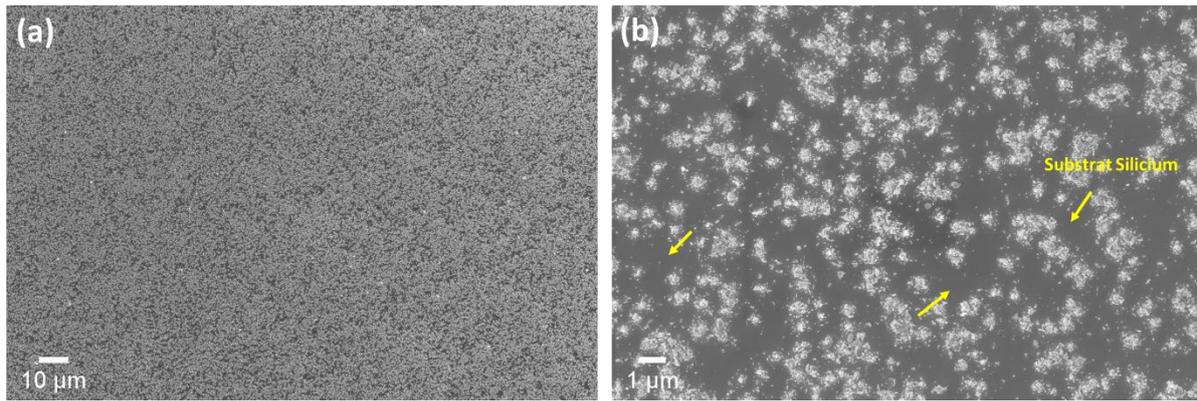


Figure V-9 – Clichés MEB d’un dépôt de MND-Ox à $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ obtenus avec un jet divergent, **vue du dessus**. (a) Grossissement x500 ; détecteur InLens et (b) Grossissement x5000 ; détecteur InLens. Les flèches en jaune indiquent les surfaces de silicium non recouvertes.

Ces premiers clichés nous permettent de visualiser l’allure globale du dépôt sur notre surface. La **Figure V-9-(a)** nous montre que sur une surface d’environ $25\,000 \mu\text{m}^2$, un dépôt de 1h permet de recouvrir la majeure partie de notre substrat en silicium de manière plutôt homogène. En augmentant le grossissement comme sur la **Figure V-9-(b)**, on observe distinctement des zones de silicium non recouvertes identifiées par des flèches jaunes. En faisant une approximation sphérique sur la forme des zones non recouvertes de nanoparticules, on estime que la surface de zones « nues » les plus grandes sur nos clichés sont de $2 \mu\text{m}^2$ en moyenne. On remarque également que certains dépôts sous forme de sphères de 200 nm de diamètre en moyenne. L’apparition de ces sphères est causée par l’emploi d’eau comme solvant des suspensions. En effet, lors du trajet des microgouttelettes dans le sécheur, l’eau va mettre un certain temps à s’évaporer. Pendant cette période, les MND vont progressivement se rapprocher les unes des autres ce qui va générer des agrégats. En sortie de lentille, les agrégats vont par la suite venir bombarder le substrat de silicium dans la chambre de dépôt. L’impact va partiellement détruire les agrégats, résultant en des zones où l’on observe des débris de nanoparticules agglomérées et des zones où la géométrie sphérique des agglomérats sera conservée.

Les substrats sur lesquels nos MND-Ox ont été déposées ont ensuite été clivés pour déterminer l’épaisseur des dépôts. Les **vues en tranche** de notre échantillon sont présentées en **Figure V-10** :

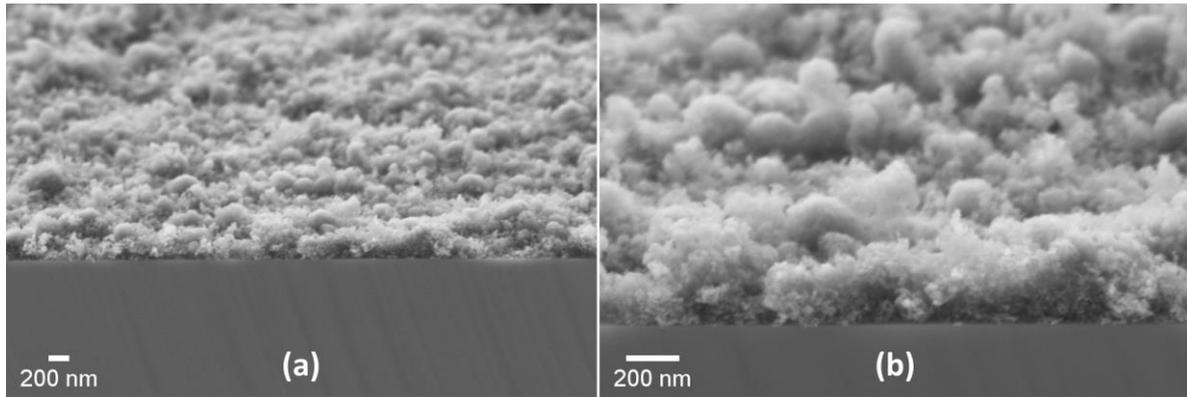


Figure V-10 – Clichés MEB d'un dépôt de MND-Ox à $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ obtenu avec un jet divergent, **vue en tranche**. (a) Grossissement x 20 000 ; détecteur SE2 ; Tilt = $19,8^\circ$ et (b) Grossissement x 50 000 ; détecteur SE2 ; Tilt = $19,8^\circ$

Les clichés de la **Figure V-10** permettent de rendre compte de la morphologie du dépôt des nanoparticules. Les nanoparticules déposées forment un dépôt rugueux. Cette rugosité constituera un avantage pour l'élaboration de matériaux nanocomposites. On pourra ainsi plus facilement former un édifice solide poreux qui conserve une grande surface spécifique en couplant le jet de nanoparticules avec un dépôt PVD. On retrouve ici la géométrie sphérique induite par l'évaporation du solvant lors du trajet des MND dans le sécheur précédant la lentille aérodynamique. Des séries de mesures sur les clichés MEB nous ont permis d'estimer une épaisseur moyenne de 250 nm à l'issue de 1 h de jet divergent ($DD = 2 \text{ mm}$; $OC = 300 \mu\text{m}$) d'une suspension à $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ de MND-Ox, correspondant à une vitesse de dépôt avoisinant les 250 nm.h^{-1} .

C – Réalisation de couches poreuses à base de nanodiamants

Après avoir étudié le comportement des MND lors du passage dans la lentille aérodynamique et le profil du dépôt obtenu sur le substrat, on a pu réaliser les premiers édifices poreux à base de nanodiamants issus de broyage. Cette partie se focalisera sur l'étude préliminaire des vitesses de dépôt du carbone amorphe déposé par PVD puis sur les matériaux nanocomposites obtenus.

1. Détermination de la vitesse de dépôt du C_{amorphe} en PVD

Le matériau déposé par PVD pour réaliser nos structures est ici le carbone amorphe (C_{amorphe}). Ce matériau non métallique mais conducteur a été choisi pour mimer la structure d'un film polycristallin de diamant, dans lequel les joints de grain sont constitués de carbone amorphe. Il a fallu dans un premier temps déterminer les paramètres d'utilisation optimale permettant une vitesse de

dépôt assez faible afin de ne pas recouvrir l'intégralité des MND. Les expériences de PVD ont été réalisées par *Pierre Lonchambon* au sein de notre laboratoire (LEDNA/NIMBE – CEA Saclay).

La détermination des conditions optimales du C_{amorphe} s'est faite en deux étapes :

(i) Des dépôts de C_{amorphe} sur des substrats en silicium recouverts de molybdène ont été réalisés à une puissance de 17 W sur des intervalles de temps allant de 60 à 120 minutes. L'épaisseur du dépôt de C_{amorphe} est ensuite déterminée sur des clichés obtenus au MEB. L'ajout de la sous-couche de molybdène permet un meilleur contraste avec le dépôt de C_{amorphe} compte-tenu de la différence de numéro atomique. On a donc pu établir une courbe d'étalonnage de l'épaisseur du dépôt de C_{amorphe} en fonction du temps de dépôt pour une cible en C_{amorphe} à une puissance de 17 W dans un plasma d'argon au sein de notre réacteur. La vitesse de dépôt du C_{amorphe} a ainsi été estimée à $21 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$.

(ii) Une seconde expérience a permis de déterminer la puissance minimale à appliquer à la cible en C_{amorphe} suffisante pour générer un plasma d'argon dans l'enceinte de notre réacteur. La puissance minimale déterminée expérimentalement est de 13 W. Cette faible puissance va permettre un dépôt lent de C_{amorphe} à une vitesse de dépôt inférieure à $21 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$. Des mesures antérieures réalisées à des puissances plus importantes nous permettent d'émettre l'hypothèse que le faible écart de 4 W n'influera que très peu sur la vitesse de dépôt du matériau qui constitue la cible. On devrait donc avoir une vitesse de dépôt extrêmement faible nous permettant de minimiser le plus possible le taux de recouvrement des nanoparticules par le carbone amorphe, tout en obtenant un revêtement adhérent.

2. Elaboration des structures poreuses

Pour réaliser les structures nanocomposites, nous avons utilisé les conditions suivantes :

- pour la lentille aérodynamique : $DD = 2 \text{ mm}$ et $OC = 300 \mu\text{m}$
- pour la pulvérisation cathodique magnétron : $P_{\text{cathode}} = 13 \text{ W}$ et $P_{\text{enceinte}} \approx 5.10^{-3} \text{ mbar}$

Les co-dépôts ont été réalisés sur une durée totale de 5 h afin de maximiser le taux de recouvrement du substrat et d'obtenir une quantité importante de MND. Afin de tester l'activité électrochimique des structures poreuses, les co-dépôts ont été réalisés sur des électrodes d'or. Faute de temps, peu d'expériences ont pu être réalisées en électrochimie et ne seront donc pas rapportées dans ce manuscrit. Des substrats en silicium ont également été placés à côté de nos électrodes d'or sur le porte-échantillon pour mesurer l'épaisseur des dépôts au MEB.

2.1. Structures poreuses de MND-Ox

Une première structure poreuse a été réalisée à partir d'une suspension de MND-Ox à $1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$. Un cliché MEB du nanocomposite MND-Ox@C_{amorphe} obtenu est présenté en **Figure V-11** :

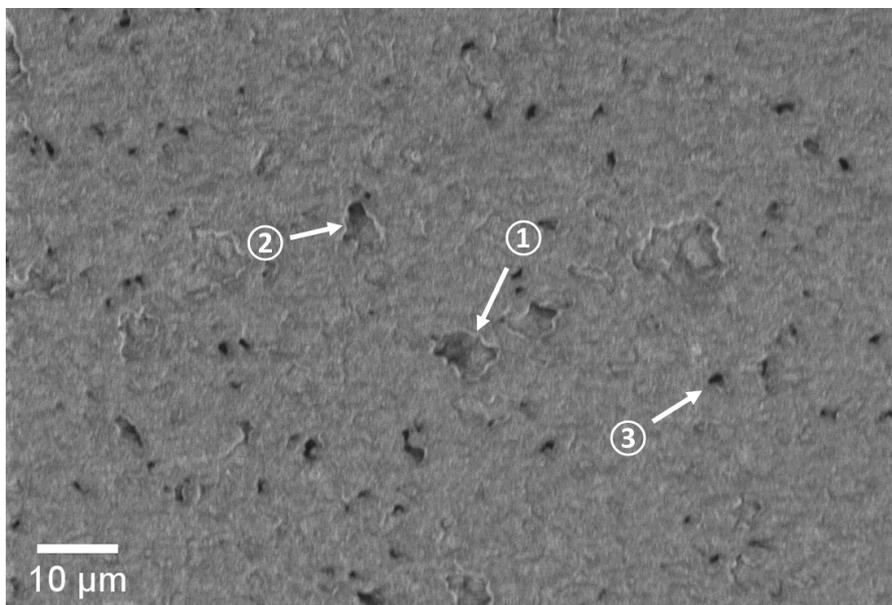


Figure V-11 – Cliché MEB d'un nanocomposite MND-Ox@C_{amorphe} après 5 h de dépôt sur une électrode d'or, **vue du dessus**. ① Pore de $\approx 50 \mu\text{m}^2$ & ② Pore de $\approx 20 \mu\text{m}^2$ ③ Pore de $\approx 2,5 \mu\text{m}^2$. Grossissement x 1 000 ; détecteur InLens.

La **Figure V-11** nous permet d'observer la morphologie du co-dépôt. On constate immédiatement la présence de larges pores pouvant atteindre des aires de plusieurs dizaines de μm^2 . En faisant une approximation sphérique sur la forme des pores, identifiés par les nombres ①, ② et ③ sur la **Figure V-11**, on parvient à estimer des surfaces d'environ 50, 20 et $2,5 \mu\text{m}^2$, respectivement. On notera également qu'il est très difficile en MEB d'évaluer la couverture du matériau de cathode sur les MND-Ox. En effet, les nanoparticules étant composées du même élément chimique que le matériau de la cathode (le carbone), les électrons seront tous rétrodiffusés de la même manière ne permettant pas de rendre compte d'un contraste chimique. De plus, les MND avec une chimie de surface oxydée « chargent » plus en MEB ce qui n'a pas permis de réaliser d'images à grossissement plus important.

En simultanément, le co-dépôt s'est effectué sur un substrat en silicium placé à proximité de l'électrode en or. Ces substrats en Si ont ensuite été clivés afin de pouvoir déterminer l'épaisseur du nanocomposite MND-Ox@C_{amorphe}. Les vues en tranche du co-dépôt sont présentées en **Figure V-12** :

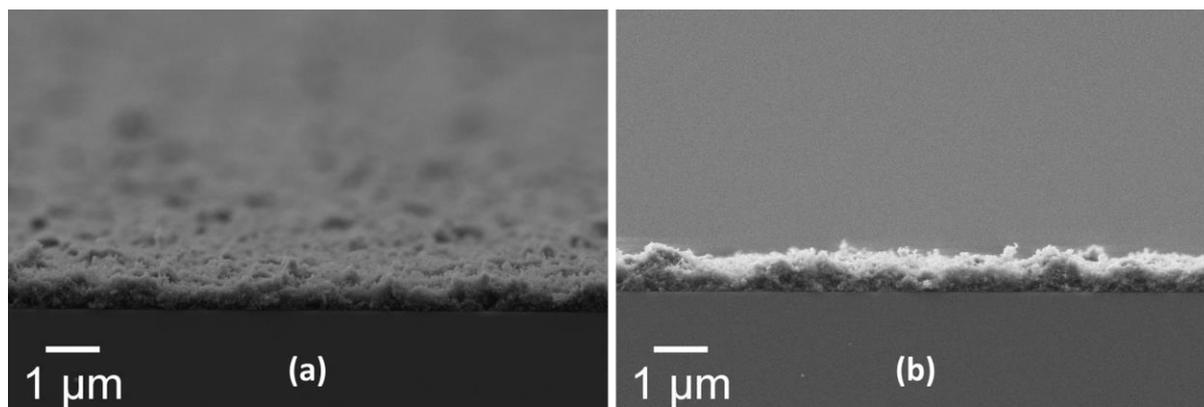


Figure V-12 – Clichés MEB d'un nanocomposite MND-Ox@C_{amorphe} après 5 h de dépôt sur un substrat en Si, **vue en tranche** (a) Grossissement x 10 000 ; détecteur SE2 ; Tilt = 2,8° et (b) Grossissement x 10 000 ; détecteur SE2 ; Tilt = 0°

A partir d'une série de clichés MEB du matériau nanocomposite MND-Ox@C_{amorphe} obtenu sur un substrat en Si observé en tranche, nous avons mesuré une épaisseur moyenne de 750 nm après 5 h de co-dépôt. En comparant au cliché en vue du dessus (**Figure V-11**), on ne constate pas ici de pores qui s'étendraient sur toute l'épaisseur du film.

2.2. Structures poreuses de MND-H

Une deuxième série de co-dépôt à partir d'une suspension de MND-H à 1,0 mg.mL⁻¹ a été réalisée. Un cliché du nanocomposite MND-H@C_{amorphe} obtenu en MEB est présenté en **Figure V-13** :

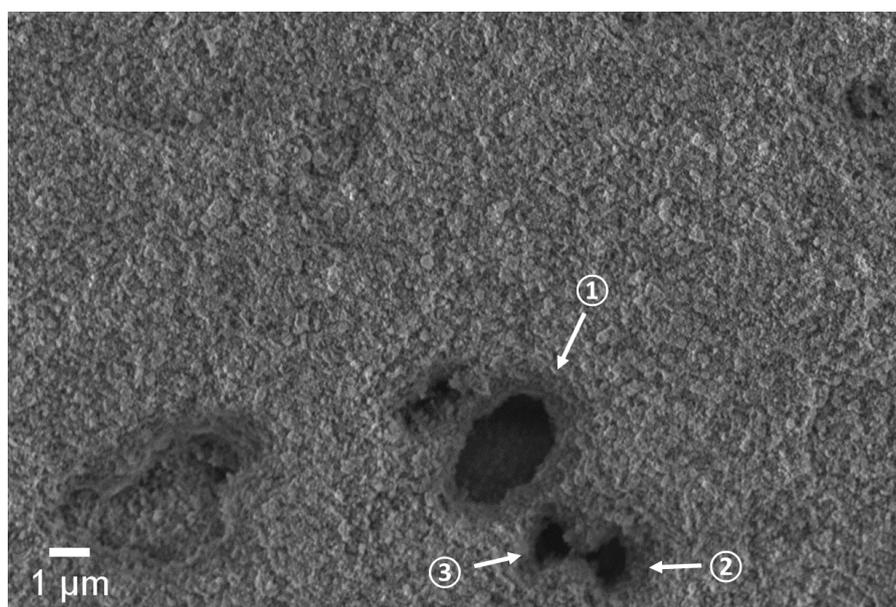


Figure V-13 – Cliché MEB d'un nanocomposite MND-H@C_{amorphe} après 5 h de dépôt sur une électrode d'or, **vue du dessus**. ① Pore de $\approx 7,5 \mu\text{m}^2$ ② Pore de $\approx 0,9 \mu\text{m}^2$ ③ Pore de $\approx 0,9 \mu\text{m}^2$. Grossissement x 5000 ; détecteur InLens.

Sur la **Figure V-13**, on constate aussi la présence de pores sur la structure nanocomposite MND-H@C_{amorphe}. En faisant une approximation sphérique sur la forme des pores, identifiés par les chiffres ①, ② et ③, on parvient à estimer des surfaces d'environ 7.5, 0.9 et 0.9 μm^2 , respectivement. Il est ici aussi très difficile d'observer un quelconque contraste chimique entre les MND déposées par jet et le C_{amorphe} pulvérisé sur le porte-échantillon.

En simultanément, le co-dépôt s'est effectué sur un substrat en silicium placé à proximité de l'électrode en or. Ces substrats en Si ont ensuite été clivés afin de pouvoir déterminer l'épaisseur du nanocomposite MND-H@C_{amorphe}. Les vues en tranche de ce co-dépôt sur le silicium sont présentées en **Figure V-14** :

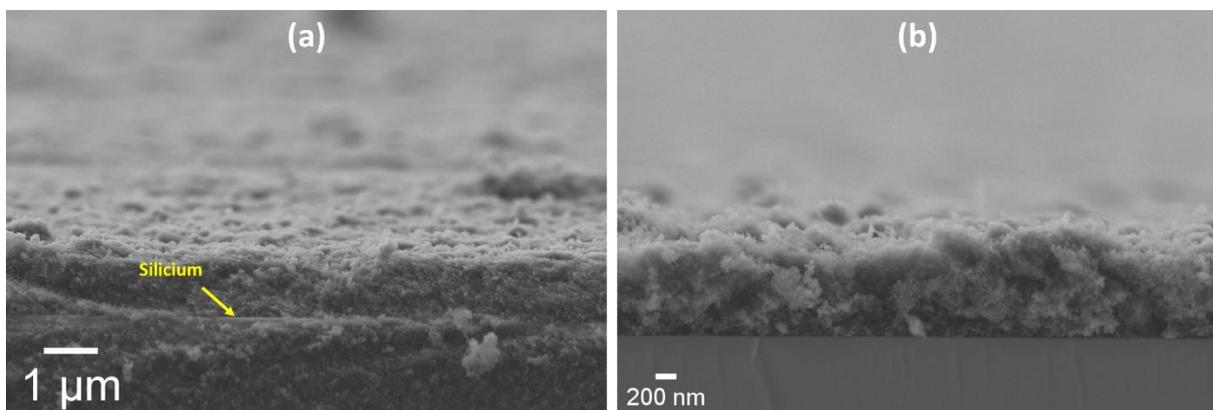


Figure V-14 – Clichés MEB d'un nanocomposite MND-H@C_{amorphe} après 5 h de dépôt sur un substrat en Si, **vue en tranche** (a) Grossissement x 10 000 ; détecteur SE2; Tilt = 3,8° et (b) Grossissement x 20 000 ; détecteur SE2 ; Tilt = 2,8°

A partir d'une série de clichés MEB du matériau nanocomposite MND-H@C_{amorphe} obtenu sur substrat en Si étudié en coupe transverse, nous avons mesuré une épaisseur moyenne de 1 μm après 5 h de co-dépôt. Cette épaisseur est supérieure à celle du nanocomposite MND-Ox@C_{amorphe}. On peut noter qu'on ne semble pas observer de pores pouvant faire quelques microns d'épaisseur. On remarquera que le fait d'observer des MND-H permet de s'affranchir du phénomène de « charge » rendant leur observation plus facile, ce qui explique les plus forts grossissements présentés ici.

D – Synthèse & discussion

L'utilisation du procédé ALICE nous a donc permis de former des jets collimatés pour réaliser des analyses XPS fines des nanodiamants (XPS sur nanoparticules en jet sur la ligne PLEAIDES du synchrotron SOLEIL), ainsi que des jets divergents homogènes nous permettant de couvrir une large surface jusqu'à 10 cm^2 (DD = 2 mm ; OC = 300 μm). Couplé à la PVD, cette technique de dépôt de

nanoparticules nous a permis de réaliser des structures poreuses à base de nanodiamants et de C_{amorphe} . Nos expériences montrent la formation d'un nanocomposite de MND et de C_{amorphe} extrêmement rugueux, indépendamment de la chimie de surface des nanoparticules.

En partant d'une suspension de $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$, des dépôts d'une durée de 1 h avec un jet divergent uniquement nous ont permis d'estimer une vitesse de dépôt théorique des MND-Ox à 250 nm.h^{-1} . Cependant, l'épaisseur mesurée du nanocomposite MND-Ox@ C_{amorphe} après 5 h de co-dépôt est de 750 nm, soit 500 nm de moins. L'épaisseur mesurée du nanocomposite MND-H@ C_{amorphe} après 5 h de co-dépôt est de 1000 nm, valeur également inférieure de 250 nm à l'épaisseur attendue. Plusieurs hypothèses émergent de ce constat : (i) la vitesse de dépôt des MND mesurée expérimentalement n'est pas correcte, ou bien (ii) la vitesse n'est pas constante dans le temps. Des expériences complémentaires nous permettraient d'affiner notre estimation de la vitesse de dépôt afin de déterminer si l'hypothèse (i) est confirmée. L'hypothèse (ii) reste également probable. Plusieurs paramètres peuvent expliquer une dérive de la vitesse de dépôt des nanoparticules. Les sécheurs placés en amont de la lentille peuvent perdre leur pouvoir hygroscopique au fil de l'expérience ne permettant plus de générer un aérosol sec. Les nanoparticules encore chargées en entrée de lentille aérodynamique auront peu de chance d'être transmises. En parallèle, on observe une augmentation de la taille des agglomérats en DLS qui ne pourront également plus être transmis par la lentille. Ces deux facteurs engendrent une diminution de la transmission de nanoparticules au travers de la lentille aérodynamique. Le dépôt PVD peut lui aussi être impacté au cours du temps. En effet, un dépôt PVD fonctionne parfaitement sur surface plane, mais la projection de MND par la lentille sur le substrat plan va progressivement rompre sa planéité. Les MND déposées vont induire un effet d'ombrage ne permettant plus une croissance homogène sur l'intégralité de la surface. Cet effet sera par ailleurs renforcé au cours du temps par l'accumulation de MND sur le substrat. Comme nous le montrent les données DLS (**Figure V-2**), des agrégats de MND se forment au cours du temps ce qui peut également induire une modification de la morphologie globale du nanocomposite formé.

Un traitement d'image réalisé sur les clichés des structures nanocomposites montre l'apparition de pores de très grandes surfaces pouvant aller jusqu'à $50 \mu\text{m}^2$ ou $7,5 \mu\text{m}^2$ pour les MND-Ox ou les MND-H, respectivement. On pourrait songer que le jet n'est pas assez homogène sur l'ensemble de la surface de dépôt. L'étude au préalable du jet divergent dans des conditions analogues à celles utilisées lors du co-dépôt ($DD = 2 \text{ mm}$ et $OC = 300 \mu\text{m}$) a mis en évidence un recouvrement global de la surface, mais pouvant présenter des zones non recouvertes malgré la rotation du porte échantillon. Parmi les zones non recouvertes, les plus grandes pouvaient atteindre $2 \mu\text{m}^2$ en moyenne au bout de 1 h de dépôt. Lors des co-dépôts, les nanoparticules sont transmises par la lentille sur une durée totale de 5 h. Les pores observés lors des co-dépôts étant jusqu'à 25 fois plus grands, il est peu

probable que l'apparition de pores de $50 \mu\text{m}^2$ soit due à un jet inhomogène dans nos conditions opératoires.

On peut cependant s'intéresser au substrat sur lequel nos structures poreuses sont réalisées. En effet, ces composites sont élaborés sur des électrodes en or pour des applications futures en PEC, mais aussi sur des substrats en silicium observés en tranche une fois clivés pour déterminer l'épaisseur des films. Les clichés MEB en vue du dessus d'un même échantillon sont présentés en **Figure V-15** :

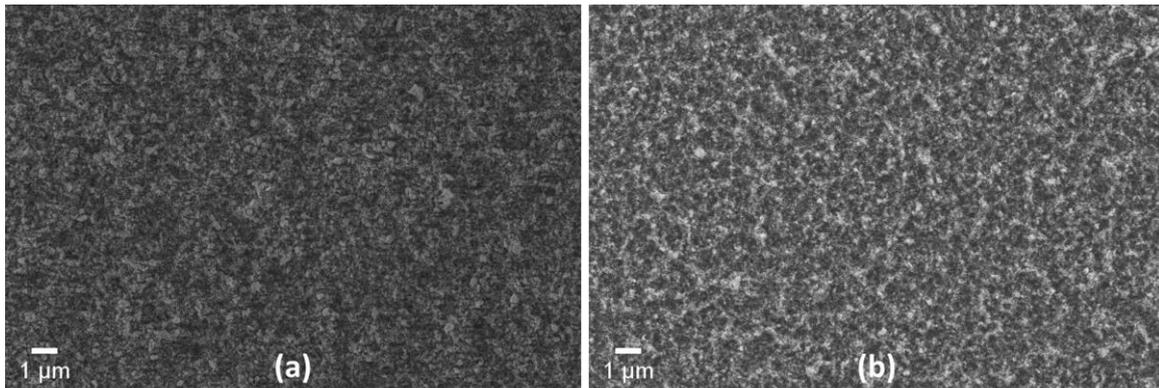


Figure V-15 – Clichés MEB d'un nanocomposite MND-Ox@C_{amorphe} après 5 h de dépôt sur un substrat de silicium sur deux zones différentes, **vue du dessus**. (a) Grossissement x 5000 ; détecteur InLens et (b) Grossissement x 5000 ; détecteur SE2.

Sur la **Figure V-15**, on ne voit pas apparaître de pores de plusieurs dizaines de μm^2 comme on a pu l'observer dans le cas du même dépôt sur une électrode d'or (**Figure V-11**). Il semble donc que la modification de la structuration du dépôt soit dépendante du matériau sur lequel il est déposé. Le jet divergent de nanoparticules étant balistique, il est peu probable qu'il se comporte différemment selon le substrat. Il apparaît donc plus probable que la pulvérisation cathodique magnétron soit le procédé le plus influencé par la nature du substrat. Nous avons donc réalisé des expériences de dépôt PVD sur des électrodes en or et sur des substrats en silicium, les clichés MEB sont présentés en **Figure V-16** :

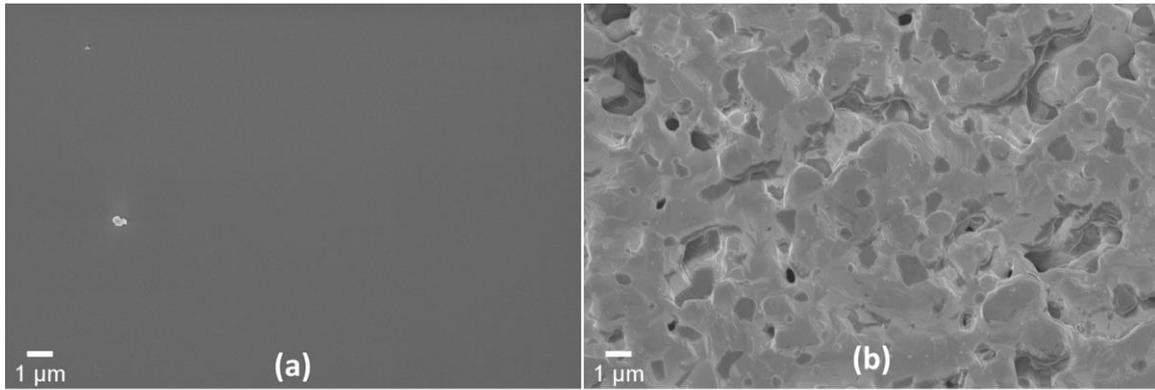


Figure V-16 – Clichés MEB après 5 h de dépôt PVD de $C_{amorphe}$, **vue du dessus**. (a) Substrat silicium ; Grossissement x 5000 ; détecteur InLens et (b) Substrat électrode d'or ; Grossissement x 5000 ; InLens.

On remarque ici clairement l'influence du substrat sur lequel est réalisé le dépôt PVD. Sur le silicium **Figure V-16-(a)**, on parvient à obtenir un film sans aucune porosité, tandis que sur l'électrode d'or on observe de nombreuses porosités, similaires à celles observées sur les co-dépôts (**Figure V-16-(b)**). En réalité, l'électrode d'or est formée d'une languette en plastique sur laquelle est déposée une mince couche d'or. Ainsi, la couche d'or n'est pas en contact avec le porte échantillon (isolée par le support en plastique) et se trouve donc à un potentiel flottant (non relié à la masse) durant le dépôt, menant à la morphologie observée en **Figure V-16-(b)**. Il a déjà été rapporté dans la littérature qu'un potentiel flottant peut impacter la morphologie du dépôt en pulvérisation cathodique magnétron[385]. Une façon de ne plus avoir ce potentiel flottant est de relier électriquement notre substrat à la masse. Pour y parvenir, on a relié la couche mince d'or au porte échantillon par un scotch carbone conducteur pour permettre une meilleure circulation des charges. Les clichés d'un dépôt PVD de $C_{amorphe}$ sur l'électrode ainsi reliée à la masse après 5 h de dépôt sont présentés en **Figure V-17** :

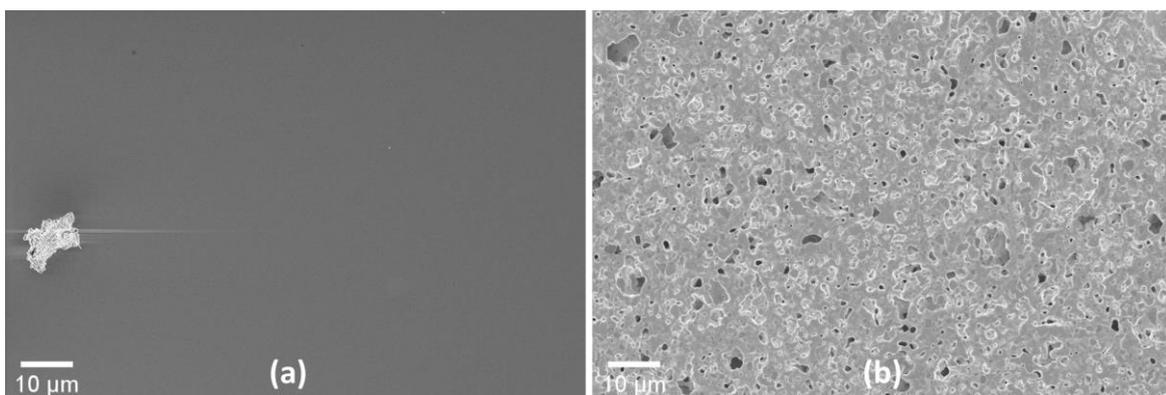


Figure V-17 – Clichés MEB après 5 h de dépôt PVD de $C_{amorphe}$, **vue du dessus**. (a) Substrat silicium ; Grossissement x 1000 ; détecteur InLens et (b) Substrat électrode d'or ; Grossissement x 1000 ; InLens.

Comme illustré sur la **Figure V-17**, on conserve ces nombreux pores dans le dépôt de carbone amorphe. Si en effet une polarisation de notre substrat est à l'origine de la formation de cette structure très poreuse, alors on peut émettre 2 hypothèses: (i) le contact établi avec le scotch carbone pour ne plus avoir de potentiel flottant est mal réalisé ou bien (ii) un autre phénomène non identifié rentre en compte résultant en l'apparition de ces nombreux pores.

Conclusion

Le procédé ALICE a permis la **réalisation de structures poreuses en couplant un jet divergent de nanodiamants et un dépôt par pulvérisation cathodique magnétron de carbone amorphe**. Ce procédé présente de nombreux avantages pour former ces structures nanocomposites: facilité d'utilisation, dépôt sur tout type de surface dont la taille peut varier, flexibilité à la fois du type de nanoparticules ainsi que du matériau de cathode déposés permettant un large éventail de composition chimique de ces structures. Le procédé ALICE a été utilisé ici dans l'optique de mimer un film de diamant polycristallin (nanodiamants joints par du carbone amorphe). Au travers de ce procédé, on peut désormais facilement générer des matériaux composites envisageables pour des applications en photoélectrocatalyse (PEC), qui ont l'avantage de **ne pas nécessiter de matériaux métalliques**. De nombreux tests complémentaires restent nécessaires pour comprendre les mécanismes de formation des nanocomposites. Cependant, notre approche « bottom-up » nous a permis de montrer la possibilité de **générer un film de MND dont la chimie de surface a été contrôlée en amont**. Il reste cependant à déterminer la surface utile accessible de ND non recouverte par le carbone amorphe sur nos nanocomposites. De futures expériences en partant de suspensions de DND permettraient de générer des couches poreuses avec une surface spécifique encore plus importante. De plus, d'après nos résultats en photocatalyse (**Chapitre IV**), les DND présentent des propriétés d'absorption optique plus intéressantes rendant leur utilisation encore plus propice à des applications en PEC.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de cette thèse résidait dans l'exploitation des propriétés semi-conductrices exceptionnelles du nanodiamant en photocatalyse pour la génération de carburants solaires. Cette première étude par notre équipe de ce matériau prometteur pour des applications en énergie a donc été réalisée à plusieurs niveaux. Nous avons cherché à exploiter deux types de nanodiamants (DND et MND) qui diffèrent par leur qualité cristalline, leur distribution de taille et leur forme. Premièrement, nous avons établi une caractérisation très complète de ces nanodiamants par un ensemble d'analyses complémentaires (IR, XPS, Raman, XRD) en fonction de leurs chimies de surface, modifiées par des traitements thermiques sous air ou sous hydrogène. L'établissement d'une carte d'identité complète des MND-H a été rendue possible par une étude colloïdale poussée, réalisée sur deux mois. Celle-ci a permis de mettre en évidence les paramètres essentiels qui assurent la stabilité colloïdale de MND-H dans l'eau. Un tel résultat n'avait jamais été obtenu dans la littérature et a fait d'ailleurs l'objet d'une publication dédiée dans le journal *Carbon*. Une fois ces propriétés clairement établies, nous avons pu exploiter les ND en tant que photocatalyseurs pour la génération de H₂ et la réduction du CO₂. Enfin, nous avons réalisé les premières structures poreuses à base de nanodiamants qui permettent d'envisager dans le futur l'utilisation de ce matériau pour la photoélectrocatalyse.

Nous avons commencé par établir un état de l'art sur les nanoparticules de type DND et MND au sein des [Chapitre II](#) et [Chapitre III](#), respectivement. Nous avons étayé l'influence des recuits sous air permettant la formation, non sélective, de groupements fortement oxydés à la surface des ND. La présence d'acides carboxyliques aura une influence prépondérante sur la stabilité colloïdale des ND-Ox qui en se déprotonant vont leur conférer un potentiel zêta très négatif. Les recuits sous flux de H₂ auront pour conséquence d'homogénéiser la surface des ND avec des liaisons C-H qui engendrent l'apparition d'un potentiel zêta positif. Afin de maîtriser la stabilité des MND-H en suspension dans l'eau, nous avons expérimentalement sondé l'influence des paramètres du recuit sous hydrogène sur leur mise en suspension. Une première partie de notre étude a consisté à étudier l'impact de la température de recuit. Nous avons démontré expérimentalement, en utilisant une méthode semi-quantitative originale développée en collaboration avec *Emmanuel Dartois* (ISMO) permettant d'estimer par IR l'abondance de liaisons C-H formées dans un même volume, qu'une **température de 650°C constituait un palier quant à la qualité de l'hydrogénation de surface de MND dont la distribution en taille est polydispense (sur la plage 0-50 nm)**. Cependant, cette température ne permet pas la complète désoxygénation de la surface des MND pour permettre l'obtention de MND-H stables en suspension. En seconde partie, nous avons pu établir que la **pression de H₂ lors du recuit était un**

paramètre secondaire et que la **température constituait le paramètre prépondérant pour hydrogéner des MND**. Une température de traitement sous hydrogène de 750°C ainsi qu'une pression de H₂ de 1000 mbar se sont donc avérées optimales pour obtenir un matériau complètement hydrogéné en surface et stable en suspension. Nos observations en cryo-microscopie électronique avec *Eric Larquet* (Cimex) ont permis de révéler une **organisation spatiale des colloïdes propre aux MND-H qui s'assemblent par leurs facettes formant des chaînes pouvant s'étendre sur une distance de plusieurs microns**. Par la suite, une discussion fournie sur l'origine de la stabilité colloïdale des MND-H nous a mené à **écarter l'hypothèse de la littérature avançant la nécessité d'avoir des reconstructions graphitiques en surface**, et à **favoriser l'hypothèse du transfert de charge associé à la surface hydrogénée**. Ce dernier permet également de justifier l'apparition d'une **couche conductrice de surface sur les MND-H** mise en évidence par nos mesures en spectroscopie infrarouge. Nous avons aussi émis l'hypothèse d'un « **tri par facette** » qui s'opérerait lors du processus de mise en suspension, qui pourrait également avoir un rôle sur le type d'agglomération propre aux MND-H. En effet, les surnageants présentent des signatures en IR associées aux élongations des liaisons C-H selon les facettes (110) plus intenses que selon les facettes (111).

Les propriétés propres aux DND et aux MND, ainsi que leur comportement sous forme colloïdale révélés, nous avons pu les utiliser en tant que photocatalyseurs. Dans un premier temps, grâce à une collaboration avec *Valérie Keller* et *Clément Marchal* du laboratoire ICPEES (Université de Strasbourg) nous avons tenté de photogénérer du H₂ en présence d'agents sacrificiels en utilisant des ND de source et chimie de surface différentes. Au travers de ces expériences, nous avons pu montrer pour la première fois la **production photocatalytique de H₂ en présence de DND-Ox sous illumination solaire renforcée en UVA**. Ces études ont aussi permis d'identifier une **interaction préférentielle entre les DND et le TEOA** (agent sacrificiel) qu'on ne retrouve pas sur les MND. Dans un second temps, **une stratégie en voie aqueuse a été mise au point pour initier la réduction photocatalytique du CO₂ (CO₂PR)**, malheureusement sans succès. Egalement, en collaboration avec l'ICPEES, **une seconde stratégie employant les ND sous forme pulvérulente** pour photoréduire le CO₂ a été expérimentée. L'illumination de DND-H sous rayonnement solaire a permis de **mesurer du CH₄**. L'absence de photocorrosion apparente des DND-H et une expérience témoin réalisée sous argon constituent un solide faisceau d'indices allant dans le sens d'une photoréduction du CO₂ attribuable à la présence de DND-H, mais ceci nécessite des expériences complémentaires. L'ensemble des expérimentations nous a permis d'illustrer la **forte hygroscopie des ND** et l'**importance du rapport [H₂O]/[CO₂]** pour la CO₂PR. De ces constatations, nous avons émis l'**hypothèse de la présence d'une fine couche d'eau adsorbée à la surface des DND-H**, faisant office de source de protons, qui permettrait la photoréduction du CO₂ dans ces conditions expérimentales.

Finalement, nous avons mis à profit le procédé ALICE développé par *Olivier Sublemontier* (CEA Saclay) qui combine un jet contrôlé de nanoparticules à un dépôt physique par PVD. ALICE a été utilisé afin de (i) contrôler le degré de divergence du jet de nanoparticules et de (ii) réaliser des premières structures poreuses à base de nanodiamants par co-dépôt. En premier lieu, nous avons étudié l'impact du diamètre de l'orifice critique sur la convergence/divergence du jet. Ainsi **avec un dernier diaphragme (DD) de 2 mm et un orifice critique (OC) de 180 μm , nous sommes parvenus à obtenir un jet collimaté**. Ces paramètres nous auront permis de réaliser des mesures de l'extrême surface par XPS de nos ND en jet en utilisant un rayonnement synchrotron (ligne PLEIADES, SOLEIL). Ensuite, nous avons déterminé les conditions pour obtenir un **jet divergent homogène sur une surface de 10 cm^2 en utilisant un DD de 2 mm et un OC de 300 μm** . A partir de suspensions de MND-Ox ou de MND-H et d'une matrice de carbone amorphe co-déposée, plusieurs matériaux nanocomposites ont pu être obtenus. Nous avons constaté un fort effet de la nature du substrat sur lequel est réalisé le co-dépôt. En effet, un **co-dépôt sur un substrat de silicium permet d'obtenir une surface plane**, alors que de **nombreuses porosités apparaissent sur le dépôt réalisé sur une électrode commerciale en or**, probablement liées à la résistivité du dispositif.

Les résultats expérimentaux obtenus dans cette thèse permettent d'envisager de nouvelles perspectives de recherche.

A court terme, il est nécessaire d'approfondir les connaissances établies sur les cinétiques de fonctionnalisation de surface des ND, particulièrement lors des traitements d'hydrogénation. En réalisant des **traitements d'hydrogénation sur différentes échelles de temps**, on pourrait par des caractérisations IR en ATR et XPS déterminer les vitesses de désoxygénation ainsi que d'hydrogénation des nanoparticules. La méthodologie de mesure relative de l'abondance de liaisons C-H développée en collaboration avec *Emmanuel Dartois* pourrait venir compléter cette étude ([Chapitre III](#)).

Une seconde perspective consiste à **faire varier les agents sacrificiels donneurs d'électrons pour la production photocatalytique de H_2 en présence de DND-Ox**. Ceci pourrait permettre d'augmenter les rendements de production de H_2 . Par nos mesures en photocatalyse, nous avons constaté expérimentalement une interaction préférentielle entre les chimies de surface oxydées et les agents sacrificiels que l'on attribue aux groupements hydroxyles présents sur le TEOA ou l'isopropanol. Il serait pertinent d'utiliser des agents sacrificiels inorganiques comme Na_2S ou Na_2CO_3 afin de mesurer l'évolution des produits formés sans présence de ces groupements hydroxyles sur l'agent sacrificiel. On pourrait également **faire varier la puissance du rayonnement solaire utilisé**.

Une troisième perspective vise à **s'assurer que le CH_4 obtenu lors de l'illumination solaire de DND-H sous atmosphère de CO_2 en absence d'eau ne provient pas de la photocorrosion du diamant**.

En premier lieu, une analyse XPS des DND-H après illumination pourrait nous indiquer si la quantité d'oxygène en surface a augmenté, témoignant d'une modification de surface des DND dans ces conditions expérimentales. Dans un second temps, on pourrait utiliser une approche isotopique pour déterminer l'origine du CH₄; soit par l'utilisation **d'isotopes du carbone** pour l'atmosphère de CO₂, soit **d'isotopes de l'hydrogène** lors du recuit des DND. Les temps de rétention en μ-GC, ainsi que les signatures en IR seraient grandement modifiés, nous permettant de mieux comprendre les mécanismes réactionnels ayant lieu à l'interface. D'autre part, si la production de CH₄ en l'absence de photocorrosion des DND-H sous illumination solaire est confirmée, il faudrait parvenir à éclaircir pourquoi les DND-H sont actives sous rayonnement solaire mais ne présentent aucune photo-activité sous rayonnement solaire renforcé en UVA.

Pour terminer sur les perspectives à court terme, **l'élaboration de structures poreuses à base de nanodiamants sur des électrodes constituées d'autres matériaux** pourraient être envisagées. De plus, le dépôt par PVD d'un autre matériau que le carbone amorphe comme l'ITO (Oxyde d'indium et d'étain) pourrait donner lieu à des structures adaptées à la photoélectrocatalyse.

Ces travaux permettent d'envisager de nouvelles voies de recherche à plus long terme.

Une analyse précise et locale de la chimie de surface par AFM-IR permettrait de mieux comprendre la répartition des fonctions chimiques à la surface des MND après traitement thermique. Une cartographie des MND-H permettrait aussi de mieux cerner le rôle des facettes sur la qualité d'hydrogénation. Une connaissance plus locale de la formation des liaisons C-H pourrait également venir alimenter la discussion sur le rôle des facettes dans l'organisation des MND-H en colloïde.

L'emploi du procédé ALICE permet d'alterner les suspensions de ND avec des suspensions d'autres matériaux conducteurs comme des nanoparticules métalliques. On pourrait alors constituer des **nanocomposites pouvant bénéficier à la fois de l'affinité électronique négative (NEA) des MND-H et des phénomènes de plasmons de surface induits par les nanoparticules métalliques.**

Une étude spectroscopique complète employant une batterie de techniques comme l'UPS, l'EELS et la microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) permettrait de **dresser la structure électronique exacte des ND** après les différents traitements thermiques élaborés dans notre équipe de recherche. Une compréhension plus fine de l'impact des fonctionnalisations de surface sur les propriétés électroniques permettrait d'envisager à long terme une **ingénierie de la bande interdite des ND**. Cela pourrait augmenter la sélectivité des ND vis-à-vis des molécules en présence, et donc des produits formés à l'issue des processus photocatalytiques. Il serait également pertinent de **développer des voies de traitements permettant la fonctionnalisation de surface de ND avec des groupements**

amines. En effet, l'amination d'une surface de diamant massif permet l'obtention d'une NEA et l'émission d'électrons solvatés en phase aqueuse sous illumination UV [55]. Pour terminer, il serait important de confirmer expérimentalement la présence de la couche conductrice de surface sur les MND-H responsable de l'apparition de l'effet Fano observé en [Chapitre III](#).

Annexe 1 – Protocole de mise en suspension

Dans le cas des nanodiamants, la spectroscopie infrarouge par la méthode ATR nécessite le passage par une suspension afin de permettre un étalement adéquat des nanoparticules à la surface du cristal ATR. Ainsi, à la suite des différents traitements thermiques, les nanoparticules sont mises en suspension en suivant rigoureusement le même protocole : 100 mg de poudre traitée sont soniqués dans 2,5 mL d'eau ultrapure dans un tube en plastique 15 mL.

L'appareil de sonication est un CupHorn Bioblock Scientific 750W System (**Figure A1-1**), équipé d'un système -de refroidissement MiniChiller (Huber) maintenant la température à 10°C. Une durée d'une seconde de salve d'ultrasons à 60% de l'amplitude de la sonotrode suivie d'une seconde de pause sur une durée totale de 30 min va permettre la désagglomération des nanoparticules. Le tube est ensuite placé dans une centrifugeuse Megafuge 16 de la marque Thermoscientific à 2400g pendant 40 min. Le **surageant** prélevé constituera la **phase stable en suspension**. Il est à noter que suite à certains des traitements thermiques testés, les nanoparticules n'ont pas tenu en suspension et les analyses ont dû être réalisées sur les particules accumulées au fond du tube de centrifugation. On nommera **sédiment** la **phase instable en suspension** prélevée pour ces analyses. Ce protocole a été utilisé tout au long des travaux de thèse pour mettre en suspension les DND comme les MND.

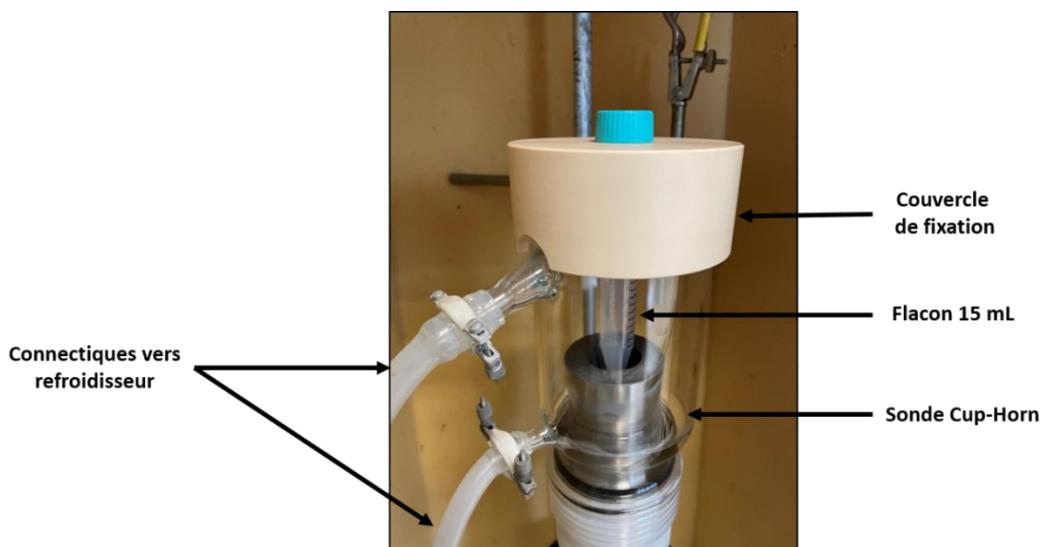


Figure A1-1 – Photographie du dispositif de sonication à sonde Cup-Horn. D'après la référence [164]

Annexe 2 – Mesure de la largeur de bande interdite du nanodiamant

1. Méthodologie

La méthode du « Tauc Plot » permet de déterminer la valeur de la bande interdite d'un semi-conducteur en utilisant de la spectroscopie UV-Visible selon la formule[386] :

$$(\alpha \times h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Eq (A}_1\text{)}$$

Avec :

- α : coefficient d'absorption dépendant de l'énergie ($\alpha = 2,303 \times A \text{ cm}^{-1}$ si mesure effectuée dans une cuve de 1 cm d'épaisseur[387], comme c'est le cas pour nos mesures)
- h : constante de Planck ($h = 6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$)
- ν : fréquence d'un photon (en s^{-1})
- γ : facteur qui dépend de la nature de la transition électronique ($\gamma = \frac{1}{2}$ pour un SC à gap direct, et $\gamma = 2$ pour un SC indirect)
- B : constante déterminée expérimentalement
- E_g : énergie correspondant à la largeur de la bande interdite (en eV)

Une première étape consiste à mesurer en spectroscopie UV-visible l'absorbance en fonction de la longueur d'onde sur l'intervalle [200 ; 800] nm d'une suspension de ND. La concentration choisie pour les mesures est de $0,05 \text{ mg.mL}^{-1}$.

L'énergie $h\nu$ correspondant à la plage de longueur d'onde λ sur laquelle est tracée le spectre d'absorption est convertie de J en eV selon l'équation $E = \frac{1240}{\lambda}$

Il ne reste plus qu'à tracer la courbe $(\alpha \times h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = f(E)$. Les courbes obtenues présentent généralement un facteur $(\alpha h\nu)^{1/\gamma}$ qui augmente légèrement aux faibles énergies, puis une rupture s'opère lorsque la valeur de la largeur de bande est atteinte menant à un $(\alpha h\nu)^{1/\gamma}$ qui augmente linéairement avec un important coefficient déterminer la valeur de la bande interdite, il suffira d'extrapoler cette partie linéaire de la courbe sur l'axe des abscisses.

2. Spectres UV-Visible de suspension de ND

(i) Nanodiamants de détonation DND

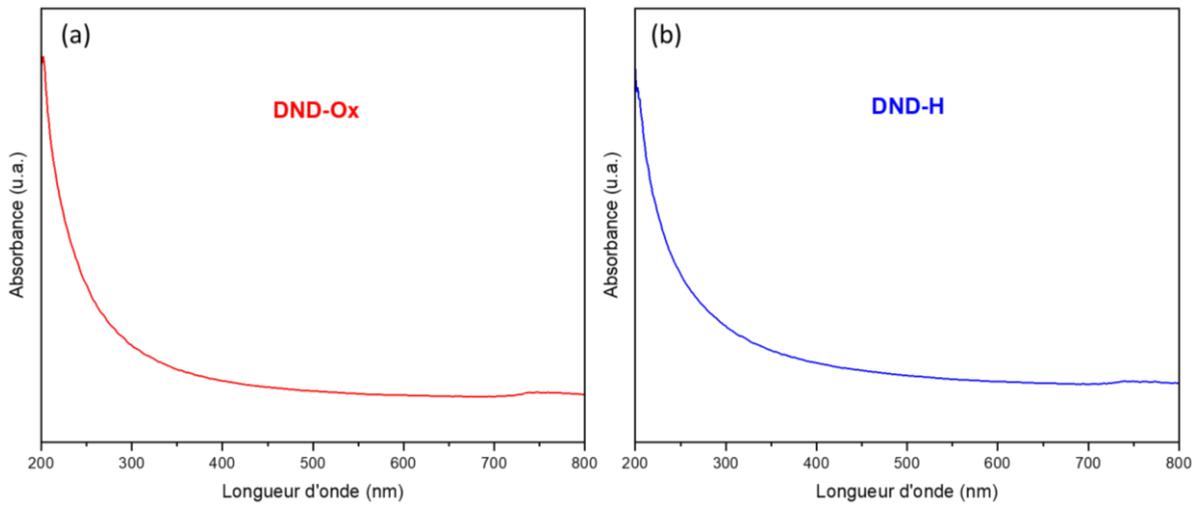


Figure A2-1 – Spectres d’absorbance UV-Visible de suspensions de (a) DND-Ox à $0,05 \text{ mg.mL}^{-1}$ (en rouge) et (b) DND-H à $0,05 \text{ mg.mL}^{-1}$ (en bleu)

(ii) Nanodiamants issus de broyage

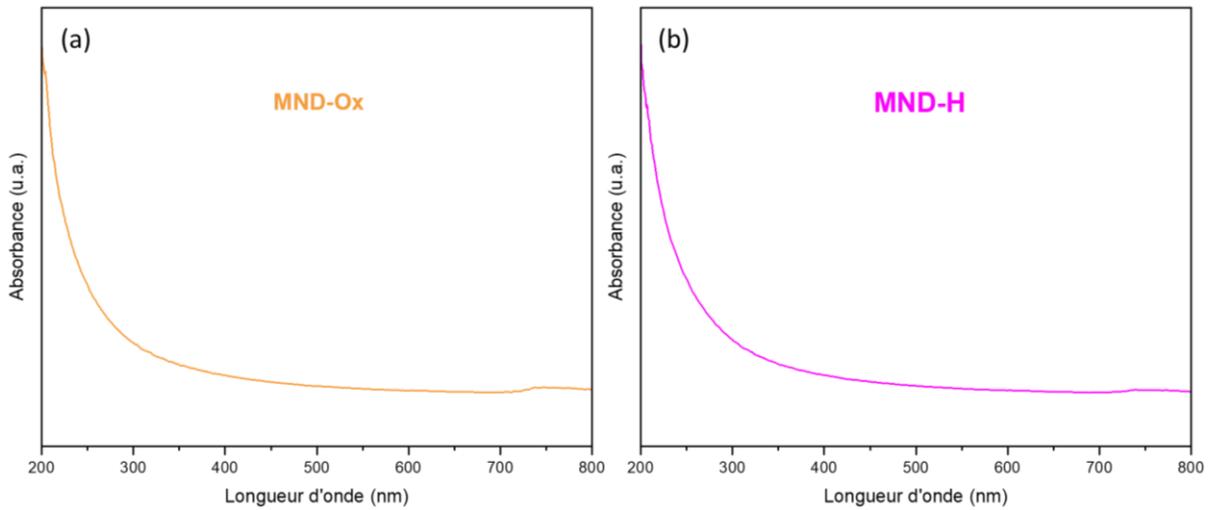


Figure A2-2 – Spectres d’absorbance UV-Visible de suspensions de (a) MND-Ox à $0,05 \text{ mg.mL}^{-1}$ (en jaune) et (b) MND-H à $0,05 \text{ mg.mL}^{-1}$ (en rose)

3. Mesures du Tauc Plot

Le matériau diamant massif est globalement identifié comme un semi-conducteur indirect à large bande. Cependant, plusieurs articles de la littérature attestent de la présence à la fois de transitions directes et indirectes[85][388][389][390][391]. Des approches théoriques montrent que l'assemblage de molécules d'adamantane (*i.e.* la forme moléculaire du diamant) induit une structure électronique qui permet les transitions électroniques directes[392]. Ces éléments sont à prendre en compte car il modifie la valeur de γ dans l'équation A₁.

- En prenant la valeur $\gamma = 1/2$, dans le cas d'un semi-conducteur **direct**. On va donc tracer ici $(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = (\alpha h\nu)^2 = f(E)$

(i) Nanodiamants de détonation DND

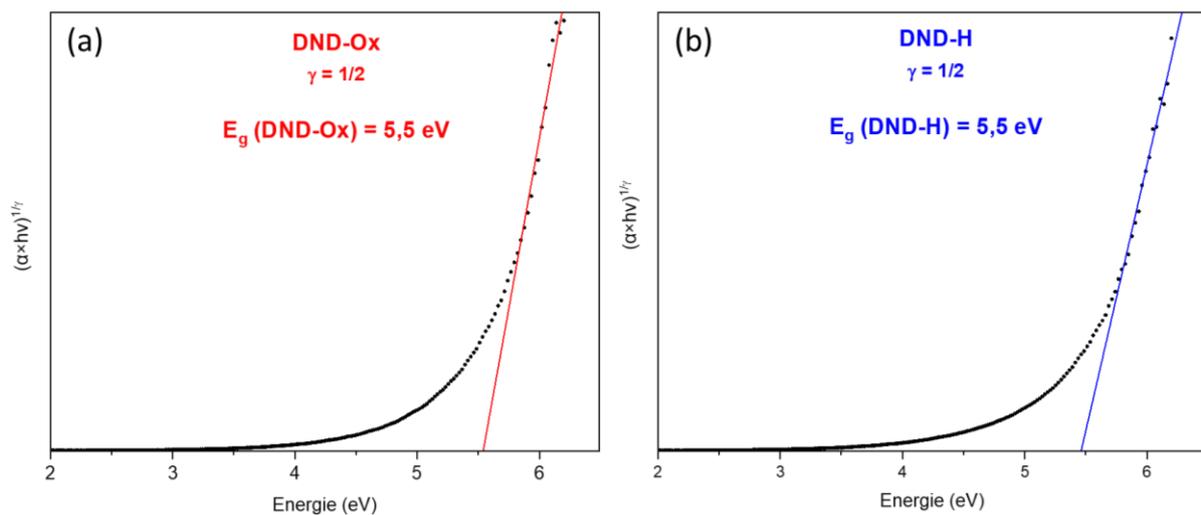


Figure A2-3 – Tauc-Plot déterminés à partir des spectres d'absorption UV-Visible des suspensions de (a) DND-Ox (en rouge) et (b) DND-H (en bleu)

(ii) Nanodiamants issus de broyage

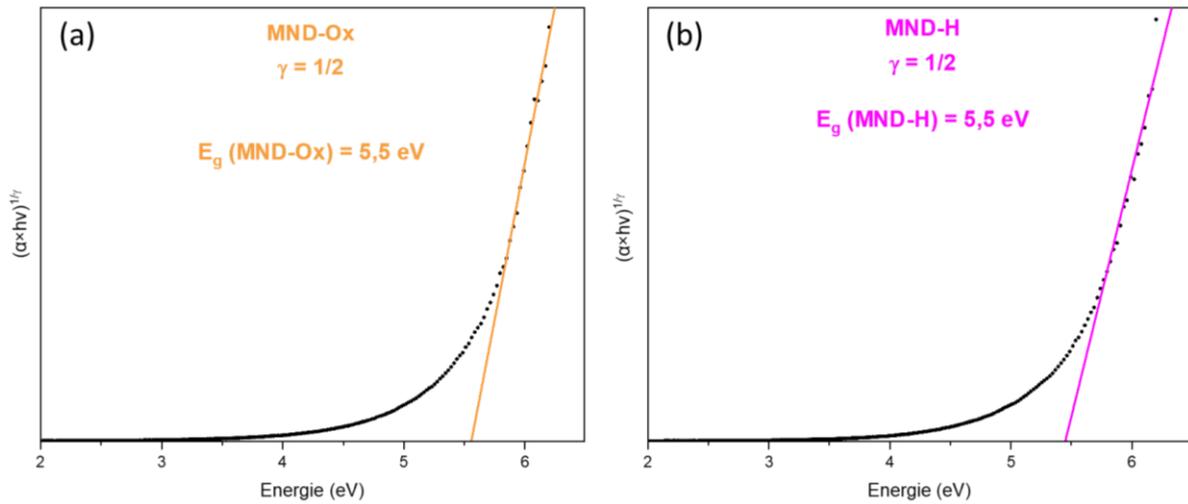


Figure A2-4 – Tauc-Plot déterminés à partir des spectres d’absorption UV-Visible des suspensions de (a) MND-Ox (en jaune) et (b) MND-H (en rose)

- En prenant la valeur $\gamma = 2$, dans le cas d’un semi-conducteur **indirect**. On va donc tracer ici $(\alpha h\nu)^{1/2} = (\alpha h\nu)^{1/2} = f(E)$.

(i) Nanodiamants de détonation DND

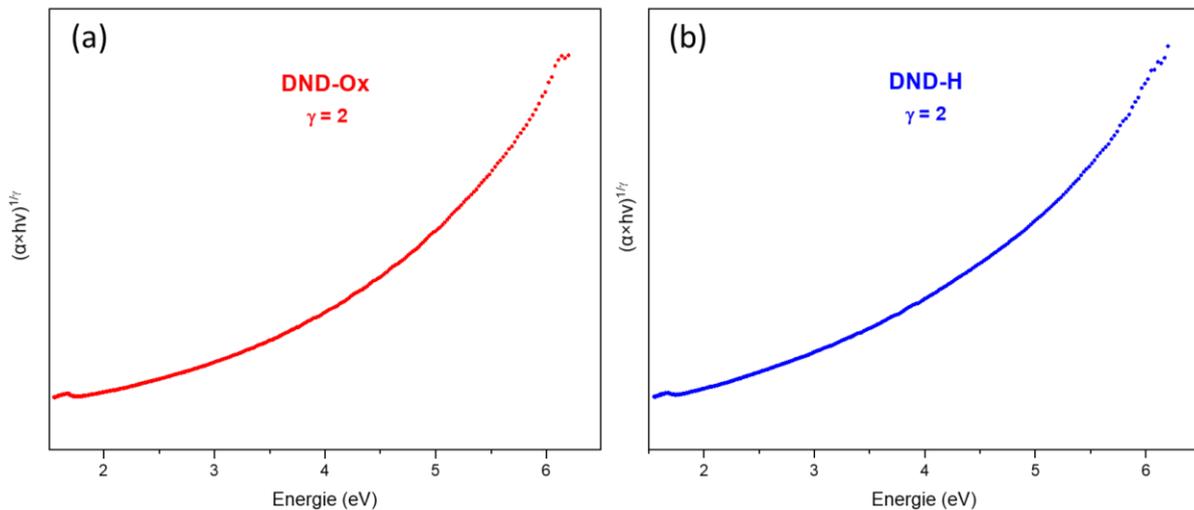


Figure A2-5 – Tauc-Plot déterminés à partir des spectres d’absorption UV-Visible des suspensions de (a) DND-Ox (en rouge) et (b) DND-H (en bleu)

(ii) Nanodiamants issus de broyage

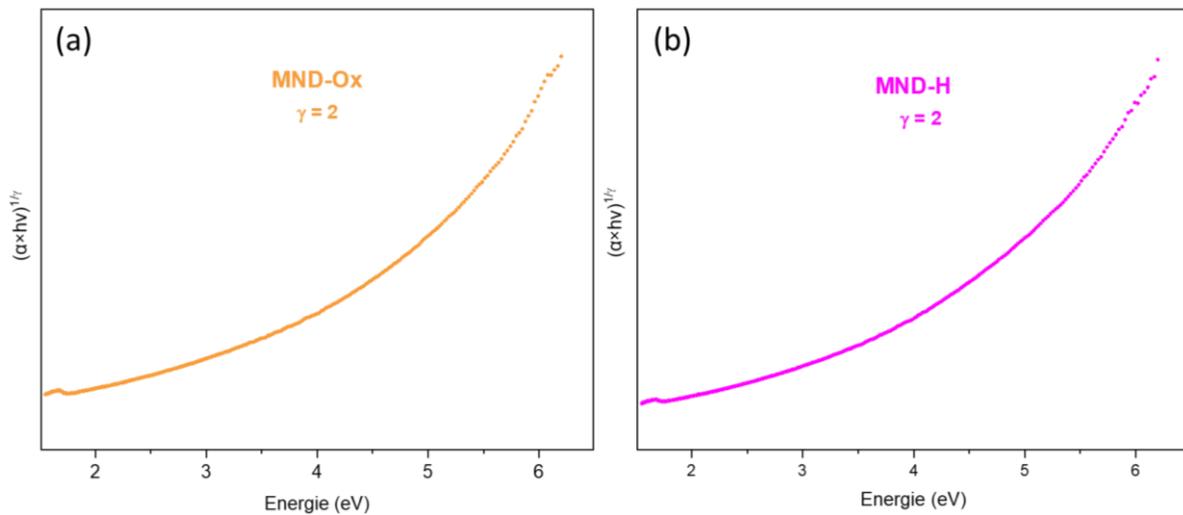


Figure A2-6 – Tauc-Plot déterminés à partir des spectres d’absorption UV-Visible des suspensions de (a) MND-Ox (en orange) et (b) MND-H (en rose)

Ici, des mesures expérimentales nous permettent de tracer le « Tauc-plot » des ND selon leur chimie de surface, en faisant l’hypothèse que les transitions dans la bande interdite sont soit directes (**Figure A2-3** et **Figure A2-4**) soit indirectes (**Figure A2-5** et **Figure A2-6**). On constate qu’en traçant les courbes associées aux transitions indirectes (**Figure A2-5** et **Figure A2-6**), il n’existe aucune rupture linéaire qui nous permettrait de remonter à la largeur de bande interdite. En revanche, dans le cas des courbes associées aux transitions directes (**Figure A2-3** et **Figure A2-4**), nous parvenons à retomber sur une valeur de **5,5 eV en moyenne pour tous nos échantillons**.

Annexe 3 – Courbes de calibration – CO₂ en voie liquide

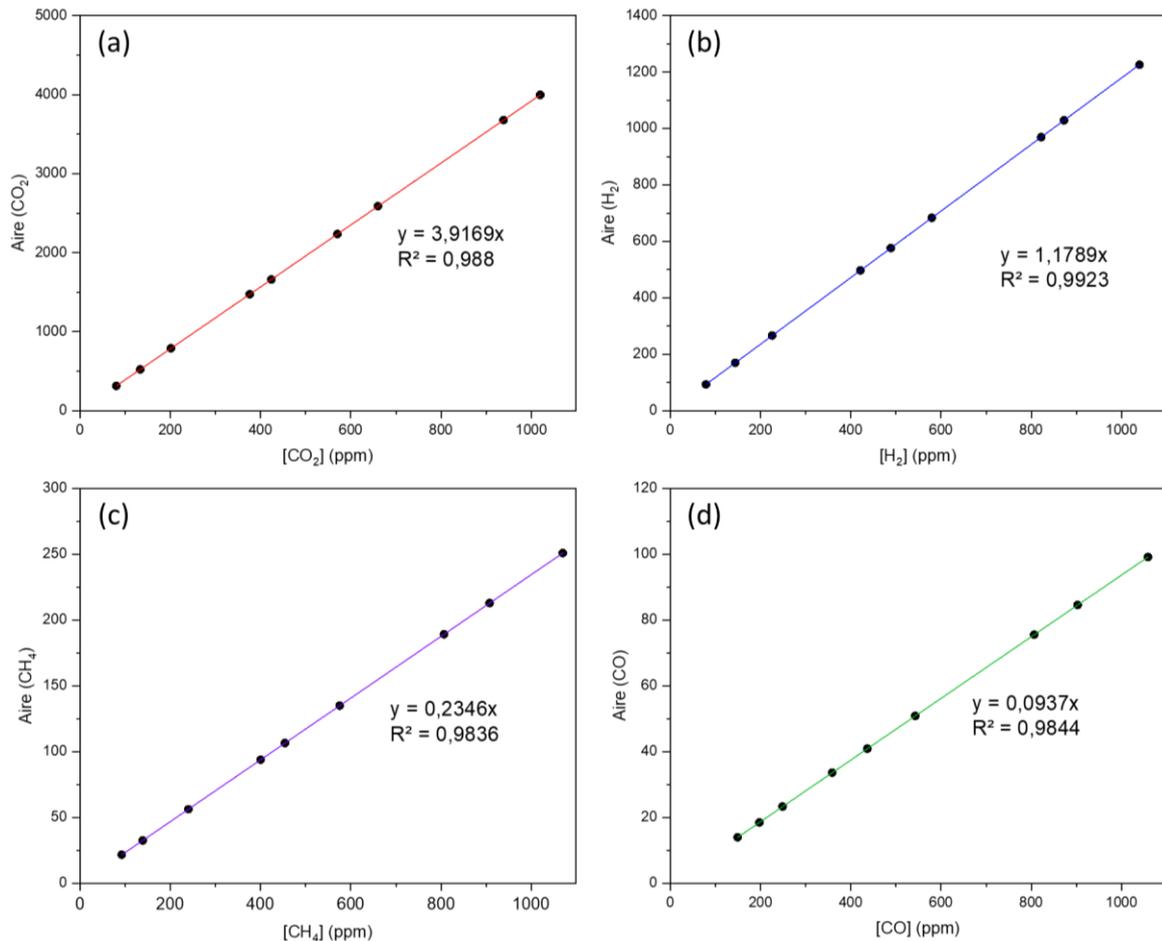


Figure A3-1 – Courbes de calibrations obtenues par μ -GC en phase gazeuse pour (a) le CO₂, (b) le H₂, (c) le CH₄ et (d) le CO

Les courbes de calibration en **Figure A3-1** permettent de remonter aux concentrations de gaz tel que décrit en **Chapitre IV**. Les aires mesurées sont décroissantes selon l'ordre : Aire (CO₂) < Aire (H₂) < Aire (CH₄) < Aire (CO). Cette évolution traduit une sensibilité décroissante de la μ -GC pour CO₂, H₂, CH₄ puis CO.

Liste des communications scientifiques

A – Publications

- **L. Saoudi**, H. A. Girard, E. Larquet, M. Mermoux, J. Leroy, and J.-C. Arnault, “Colloidal stability over months of highly crystalline high-pressure high-temperature hydrogenated nanodiamonds in water,” *Carbon N. Y.*, vol. 202, no. P1, pp. 438–449, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.carbon.2022.10.084.
- Clément Marchal, Loris Saoudi, Hugues A. Girard, Valérie Keller, Jean-Charles Arnault, “Oxidized detonation nanodiamond act as an efficient metal-free photocatalyst to produce hydrogen under solar irradiation”, en cours d'évaluation

B – Présentations orales

- **L. Saoudi**, H. A. Girard, J.C. Arnault, “Stabilité colloïdale des nanodiamants de synthèse hydrogénés dans l'eau”, Société Francophone d'Etude des Carbones (SFEC), 2022, Nouan-Le-Fuzelier.
- **L. Saoudi**, H. A. Girard, J.C. Arnault, “Colloidal stability of milled hydrogenated nanodiamonds in water”, European Materials Research Society (EMRS), 2022, en ligne.
- L. Saoudi, **H. A. Girard**, J.C. Arnault, “Colloidal stability of milled hydrogenated nanodiamonds in water”, Carbon Conference, 2022, Londres.
- L. Saoudi, H. A. Girard, Eric Larquet, Michel Mermoux, Jocelyne Leroy, **J. C. Arnault**, “Colloidal stability over months of highly crystalline hydrogenated nanodiamonds in water”, ICDCM conference, 2023, Palma
- **L. Saoudi**, H. A. Girard, J.C. Arnault, “Colloidal stability of milled hydrogenated nanodiamonds in water”, International Workshop on Nanodiamonds, 2023, Gif sur Yvette.

C - Posters

- **L. Saoudi**, H. A. Girard, O. Sublemontier, J.C. Arnault, “Porous structures of hydrogenated nanodiamonds for CO₂ transformation in fine chemicals”, Société Francophone d'Etude des Carbones (SFEC), 2022, Nouan-Le-Fuzelier.

Références Bibliographiques

- [1] Joseph Fourier, "Mémoire sur la température du globe terrestre et des espaces planétaires," *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de l'Institut de France*, vol. 7. pp. 570–604, 1827, [Online]. Available: http://www.academie-sciences.fr/pdf/dossiers/Fourier/Fourier_pdf/Mem1827_p569_604.pdf.
- [2] J. Uppenbrink, "Arrhenius and Global Warming," *Science (80-.)*, vol. 272, no. 5265, pp. 1122–1122, May 1996, doi: 10.1126/science.272.5265.1122.
- [3] IPCC, "Climate Change 2023 Synthesis Report - Summary for Policymakers," 2023, [Online]. Available: https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/downloads/report/IPCC_AR6_SYR_SPM.pdf.
- [4] W. Steffen *et al.*, "Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet," *Science (80-.)*, vol. 347, no. 6223, Feb. 2015, doi: 10.1126/science.1259855.
- [5] S. Booker, "A New Day Dawning," in *Shocking the Conscience*, vol. 32, no. 2, University Press of Mississippi, 2013, pp. 174–179.
- [6] BP, "Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets and authoritative publications in the field of energy," *BP Energy Outlook*, vol. 70, p. 72, 2021, [Online]. Available: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>.
- [7] H. Nazir *et al.*, "Is the H2 economy realizable in the foreseeable future? Part III: H2 usage technologies, applications, and challenges and opportunities," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 53, pp. 28217–28239, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.256.
- [8] P. S. Karthik, A. L. Himaja, and S. P. Singh, "Carbon-allotropes: synthesis methods, applications and future perspectives," *Carbon Lett.*, vol. 15, no. 4, pp. 219–237, Oct. 2014, doi: 10.5714/CL.2014.15.4.219.
- [9] E. H. Falcao and F. Wudl, "Carbon allotropes: beyond graphite and diamond," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 82, no. 6, pp. 524–531, Jun. 2007, doi: 10.1002/jctb.1693.
- [10] A. R. Oganov, R. J. Hemley, R. M. Hazen, and A. P. Jones, "Structure, Bonding, and Mineralogy of Carbon at Extreme Conditions," *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 75, no. 1, pp. 47–77, Jan. 2013, doi: 10.2138/rmg.2013.75.3.
- [11] S. Nasir, M. Hussein, Z. Zainal, and N. Yusof, "Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: A Glimpse of Their Synthesis, Properties and Some Applications," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 2, p. 295, Feb. 2018, doi: 10.3390/ma11020295.
- [12] B. C. Thompson and J. M. J. Fréchet, "Polymer–Fullerene Composite Solar Cells," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, no. 1, pp. 58–77, Jan. 2008, doi: 10.1002/anie.200702506.
- [13] A. Bianco, K. Kostarelos, and M. Prato, "Applications of carbon nanotubes in drug delivery," *Curr. Opin. Chem. Biol.*, vol. 9, no. 6, pp. 674–679, 2005, doi: 10.1016/j.cbpa.2005.10.005.
- [14] M. Martinez-Canales, C. J. Pickard, and R. J. Needs, "Thermodynamically Stable Phases of Carbon at Multiterapascal Pressures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 4, p. 045704, Jan. 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.108.045704.

- [15] L. Basso, M. Cazzanelli, M. Orlandi, and A. Miotello, "Nanodiamonds: Synthesis and Application in Sensing, Catalysis, and the Possible Connection with Some Processes Occurring in Space," *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 12, p. 4094, Jun. 2020, doi: 10.3390/app10124094.
- [16] F. P. Bundy, W. A. Bassett, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. U. Mao, and A. F. Goncharov, "The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994," *Carbon N. Y.*, vol. 34, no. 2, pp. 141–153, 1996, doi: 10.1016/0008-6223(96)00170-4.
- [17] V. V. Danilenko, "On the history of the discovery of nanodiamond synthesis," *Phys. Solid State*, vol. 46, no. 4, pp. 595–599, Apr. 2004, doi: 10.1134/1.1711431.
- [18] V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, and Y. Gogotsi, "The properties and applications of nanodiamonds," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 1, pp. 11–23, Jan. 2012, doi: 10.1038/nnano.2011.209.
- [19] V. Y. Dolmatov, "Detonation synthesis ultradispersed diamonds: properties and applications," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 70, no. 7, pp. 607–626, Jul. 2001, doi: 10.1070/RC2001v070n07ABEH000665.
- [20] H. Tinwala and S. Wairkar, "Production, surface modification and biomedical applications of nanodiamonds: A sparkling tool for theranostics," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 97, no. December 2018, pp. 913–931, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.msec.2018.12.073.
- [21] V. Pichot *et al.*, "High Nitrogen Doping of Detonation Nanodiamonds," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 22, pp. 10082–10087, Jun. 2010, doi: 10.1021/jp9121485.
- [22] V. Pichot *et al.*, "An efficient purification method for detonation nanodiamonds," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 17, no. 1, pp. 13–22, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.diamond.2007.09.011.
- [23] A. Afandi, A. Howkins, I. W. Boyd, and R. B. Jackman, "Nanodiamonds for device applications: An investigation of the properties of boron-doped detonation nanodiamonds," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 3270, Feb. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-21670-w.
- [24] E. A. Ekimov and M. V. Kondrin, "High-pressure, high-temperature synthesis and doping of nanodiamonds," in *Semiconductors and Semimetals*, 1st ed., vol. 103, Elsevier Inc., 2020, pp. 161–199.
- [25] F. P. Bundy, H. P. Bovenkerk, H. M. Strong, and R. H. Wentorf, "Diamond-Graphite Equilibrium Line from Growth and Graphitization of Diamond," *J. Chem. Phys.*, vol. 35, no. 2, pp. 383–391, Aug. 1961, doi: 10.1063/1.1731938.
- [26] M. C. Calderón-Martínez, M. I. Gil-Tolano, S. Navarro-Espinoza, R. Meléndrez, V. Chernov, and M. Barboza-Flores, "Optical properties and functional groups characterization of commercial HPHT micro-diamond samples," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 131, no. May, p. 112592, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112592.
- [27] Q.-G. Han *et al.*, "Design an Effective Solution for Commercial Production and Scientific Research on Gem-Quality, Large, Single-Crystal Diamond by High Pressure and High Temperature," *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, no. 4, pp. 1000–1005, Apr. 2011, doi: 10.1021/cg100940b.
- [28] J. C. Angus, Y. Wang, and M. Sunkara, "Metastable Growth of Diamond and Diamond-Like Phases," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 21, no. 1, pp. 221–248, Aug. 1991, doi: 10.1146/annurev.ms.21.080191.001253.
- [29] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, and N. Setaka, "Growth of diamond particles from

- methane-hydrogen gas," *J. Mater. Sci.*, vol. 17, no. 11, pp. 3106–3112, 1982, doi: 10.1007/BF01203472.
- [30] T. Sharda, D. Misra, and D. Avasthi, "Hydrogen in chemical vapour deposited diamond films," *Vacuum*, vol. 47, no. 11, pp. 1259–1264, Nov. 1996, doi: 10.1016/S0042-207X(96)00166-2.
- [31] S. A. Linnik, A. V. Gaydaychuk, A. S. Mitulinsky, and S. P. Zenkin, "Radio frequency bias enhanced nucleation of CVD diamond," *Mater. Lett.*, vol. 324, no. May, p. 132670, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.matlet.2022.132670.
- [32] T. Inuzuka and A. Sawabe, "Growth of Diamond Thin Films by Electron Assisted and DC Plasma Chemical Vapor Deposition," *Seimitsu Kagaku Kaishi/Journal Japan Soc. Precis. Eng.*, vol. 53, no. 10, pp. 1515–1518, 1987, doi: 10.2493/jjspe.53.1515.
- [33] Y. Ma, J. Chen, and C. Wang, "Growth of Diamond Thin Film and Creation of NV Centers," in *Applications and Use of Diamond*, no. November, IntechOpen, 2023.
- [34] J.-P. Boudou *et al.*, "High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 23, p. 235602, Jun. 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/23/235602.
- [35] V. L. Kuznetsov and Y. V. Butenko, "Diamond Phase Transitions at Nanoscale," in *Ultrananocrystalline Diamond*, no. 2, Elsevier, 2006, pp. 405–475.
- [36] S. Stehlik *et al.*, "Size and Purity Control of HPHT Nanodiamonds down to 1 nm," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 49, pp. 27708–27720, Dec. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b05259.
- [37] I. Rehor and P. Cigler, "Precise estimation of HPHT nanodiamond size distribution based on transmission electron microscopy image analysis," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 46, pp. 21–24, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.diamond.2014.04.002.
- [38] P. S. DeCarli and J. C. Jamieson, "Formation of Diamond by Explosive Shock," *Science (80-.)*, vol. 133, no. 3467, pp. 1821–1822, Jun. 1961, doi: 10.1126/science.133.3467.1821.
- [39] M. C. Polo, J. Cifre, G. Sánchez, R. Aguiar, M. Varela, and J. Esteve, "Pulsed laser deposition of diamond from graphite targets," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, p. 485, 1995, doi: 10.1063/1.114544.
- [40] É. M. Galimov *et al.*, "Experimental corroboration of the synthesis of diamond in the cavitation process," *Dokl. Phys.*, vol. 49, no. 3, pp. 150–153, Mar. 2004, doi: 10.1134/1.1710678.
- [41] Y. Gogotsi, S. Welz, D. A. Ersoy, and M. J. McNallan, "Conversion of silicon carbide to crystalline diamond-structured carbon at ambient pressure," *Nature*, vol. 411, no. 6835, pp. 283–287, 2001, doi: 10.1038/35077031.
- [42] E. A. Ekimov *et al.*, "High-pressure synthesis and optical properties of nanodiamonds obtained from halogenated adamantanes," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 103, no. October 2019, p. 107718, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.diamond.2020.107718.
- [43] M. De Feudis *et al.*, "Large-Scale Fabrication of Highly Emissive Nanodiamonds by Chemical Vapor Deposition with Controlled Doping by SiV and GeV Centers from a Solid Source," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 2, pp. 1–7, Jan. 2020, doi: 10.1002/admi.201901408.
- [44] J. C. Arnault, "Surface Modifications of Nanodiamonds and Current Issues for Their Biomedical Applications," in *Topics in Applied Physics*, vol. 121, 2015, pp. 85–122.
- [45] G. P. Bogatyreva, M. A. Marinich, G. S. Oleinik, G. A. Bazalii, V. A. Bilochenko, and A. N. Panova, "The effect of the methods of recovering diamond nanopowders on their

- physicochemical properties," *J. Superhard Mater.*, vol. 33, no. 3, pp. 208–216, Jun. 2011, doi: 10.3103/S1063457611030105.
- [46] R. Martín, M. Álvaro, J. R. Herance, and H. García, "Fenton-Treated Functionalized Diamond Nanoparticles as Gene Delivery System," *ACS Nano*, vol. 4, no. 1, pp. 65–74, Jan. 2010, doi: 10.1021/nn901616c.
- [47] A. Krüger, Y. Liang, G. Jarre, and J. Stegk, "Surface functionalisation of detonation diamond suitable for biological applications," *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 24, pp. 2322–2328, 2006, doi: 10.1039/B601325B.
- [48] J. C. Arnault and H. A. Girard, "Hydrogenated nanodiamonds: Synthesis and surface properties," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 21, no. 1, pp. 10–16, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.cossms.2016.06.007.
- [49] J. C. Angus, H. A. Will, and W. S. Stanko, "Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 6, pp. 2915–2922, May 1968, doi: 10.1063/1.1656693.
- [50] W. S. Yeap, S. Chen, and K. P. Loh, "Detonation Nanodiamond: An Organic Platform for the Suzuki Coupling of Organic Molecules," *Langmuir*, vol. 25, no. 1, pp. 185–191, Jan. 2009, doi: 10.1021/la8029787.
- [51] J.-C. Arnault *et al.*, "Surface chemical modifications and surface reactivity of nanodiamonds hydrogenated by CVD plasma," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 24, p. 11481, 2011, doi: 10.1039/c1cp20109c.
- [52] G. Thalassinou *et al.*, "Fluorescence and Physico-Chemical Properties of Hydrogenated Detonation Nanodiamonds," *C — J. Carbon Res.*, vol. 6, no. 1, p. 7, Feb. 2020, doi: 10.3390/c6010007.
- [53] F. Ducrozet, H. A. Girard, J. Leroy, E. Larquet, I. Florea, and E. Brun, "New Insights into the Reactivity of Detonation Nanodiamonds during the First Stages of Graphitization," pp. 1–18, 2021.
- [54] O. O. Mykhaylyk, Y. M. Solonin, D. N. Batchelder, and R. Brydson, "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," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 7, Apr. 2005, doi: 10.1063/1.1868054.
- [55] D. Zhu, J. A. Bandy, S. Li, and R. J. Hamers, "Amino-terminated diamond surfaces: Photoelectron emission and photocatalytic properties," *Surf. Sci.*, vol. 650, pp. 295–301, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.susc.2016.01.003.
- [56] A. V. Stanishevsky, M. J. Walock, and S. A. Catledge, "Surface modification and stability of detonation nanodiamonds in microwave gas discharge plasma," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, pp. 1403–1409, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.09.251.
- [57] K. I. Sotowa, T. Amamoto, A. Sobana, K. Kusakabe, and T. Imato, "Effect of treatment temperature on the amination of chlorinated diamond," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 13, no. 1, pp. 145–150, 2004, doi: 10.1016/j.diamond.2003.10.029.
- [58] H.-S. Jung and K. C. Neuman, "Surface Modification of Fluorescent Nanodiamonds for Biological Applications," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 1, p. 153, Jan. 2021, doi: 10.3390/nano11010153.
- [59] Y. Liu, Z. Gu, J. L. Margrave, and V. N. Khabashesku, "Functionalization of Nanoscale Diamond

- Powder: Fluoro-, Alkyl-, Amino-, and Amino Acid-Nanodiamond Derivatives," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 20, pp. 3924–3930, Oct. 2004, doi: 10.1021/cm048875q.
- [60] B. V. Spitsyn *et al.*, "The physical-chemical study of detonation nanodiamond application in adsorption and chromatography," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 19, no. 2–3, pp. 123–127, 2010, doi: 10.1016/j.diamond.2009.10.020.
- [61] A. K. Tiwari, J. P. Goss, P. R. Briddon, N. G. Wright, A. B. Horsfall, and M. J. Rayson, "Bromine functionalisation of diamond: An ab initio study," *Phys. status solidi*, vol. 209, no. 9, pp. 1703–1708, Sep. 2012, doi: 10.1002/pssa.201200026.
- [62] O. A. Williams, A. Kriele, J. Hees, M. Wolfer, W. Müller-Sebert, and C. E. Nebel, "High Young's modulus in ultra thin nanocrystalline diamond," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 495, no. 1–3, pp. 84–89, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.cplett.2010.06.054.
- [63] C.-C. Chou and S.-H. Lee, "Tribological behavior of nanodiamond-dispersed lubricants on carbon steels and aluminum alloy," *Wear*, vol. 269, no. 11–12, pp. 757–762, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.wear.2010.08.001.
- [64] V. N. Mochalin, I. Neitzel, B. J. M. Etzold, A. Peterson, G. Palmese, and Y. Gogotsi, "Covalent Incorporation of Aminated Nanodiamond into an Epoxy Polymer Network," *ACS Nano*, vol. 5, no. 9, pp. 7494–7502, Sep. 2011, doi: 10.1021/nn2024539.
- [65] D.-K. Lee *et al.*, "Nanodiamond–Gutta Percha Composite Biomaterials for Root Canal Therapy," *ACS Nano*, vol. 9, no. 11, pp. 11490–11501, Nov. 2015, doi: 10.1021/acs.nano.5b05718.
- [66] N. Nunn, M. Torelli, G. McGuire, and O. Shenderova, "Nanodiamond: A high impact nanomaterial," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 21, no. 1, pp. 1–9, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.cossms.2016.06.008.
- [67] I. Badea and R. Kaur, "Nanodiamonds as novel nanomaterials for biomedical applications: drug delivery and imaging systems," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 8, p. 203, Jan. 2013, doi: 10.2147/IJN.S37348.
- [68] A. Zaitsev, "Vibronic spectra of impurity-related optical centers in diamond," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 61, no. 19, pp. 12909–12922, 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.12909.
- [69] Y.-R. Chang *et al.*, "Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 5, pp. 284–288, May 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.99.
- [70] P. Neumann *et al.*, "Single-shot readout of a single nuclear spin," *Science (80-.)*, vol. 329, no. 5991, pp. 542–544, 2010, doi: 10.1126/science.1189075.
- [71] I. P. Chang, K. C. Hwang, and C.-S. Chiang, "Preparation of Fluorescent Magnetic Nanodiamonds and Cellular Imaging," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 46, pp. 15476–15481, Nov. 2008, doi: 10.1021/ja804253y.
- [72] J. M. Say, C. van Vreden, D. J. Reilly, L. J. Brown, J. R. Rabeau, and N. J. C. King, "Luminescent nanodiamonds for biomedical applications," *Biophys. Rev.*, vol. 3, no. 4, pp. 171–184, 2011, doi: 10.1007/s12551-011-0056-5.
- [73] O. Faklaris *et al.*, "Detection of Single Photoluminescent Diamond Nanoparticles in Cells and Study of the Internalization Pathway," *Small*, vol. 4, no. 12, pp. 2236–2239, Dec. 2008, doi: 10.1002/smll.200800655.
- [74] M. Radulaski *et al.*, "Nanodiamond Integration with Photonic Devices," *Laser Photonics Rev.*,

- vol. 13, no. 8, pp. 1–14, 2019, doi: 10.1002/lpor.201800316.
- [75] G. Balasubramanian, A. Lazarev, S. R. Arumugam, and D. wen Duan, “Nitrogen-Vacancy color center in diamond-emerging nanoscale applications in bioimaging and biosensing,” *Curr. Opin. Chem. Biol.*, vol. 20, no. 1, pp. 69–77, 2014, doi: 10.1016/j.cbpa.2014.04.014.
- [76] S.-J. Yu, M.-W. Kang, H.-C. Chang, K.-M. Chen, and Y.-C. Yu, “Bright Fluorescent Nanodiamonds: No Photobleaching and Low Cytotoxicity,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 50, mobility] L. Fusco *et al.*, “Impact of the surface functionalization on nanodiamond biocompatibility: a comprehensive view on human blood immune cells,” *Carbon N. Y.*, vol. 160, pp. 390–404, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.01.003.
- [78] J.-R. Bertrand *et al.*, “Plasma hydrogenated cationic detonation nanodiamonds efficiently deliver to human cells in culture functional siRNA targeting the Ewing sarcoma junction oncogene,” *Biomaterials*, vol. 45, pp. 93–98, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.biomaterials.2014.12.007.
- [79] A. M. Schrand, J. B. Lin, S. C. Hens, and S. M. Hussain, “Temporal and mechanistic tracking of cellular uptake dynamics with novel surface fluorophore-bound nanodiamonds,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 2, pp. 435–445, 2011, doi: 10.1039/CONR00408A.
- [80] X.-Q. Zhang, M. Chen, R. Lam, X. Xu, E. Osawa, and D. Ho, “Polymer-Functionalized Nanodiamond Platforms as Vehicles for Gene Delivery,” *ACS Nano*, vol. 3, no. 9, pp. 2609–2616, Sep. 2009, doi: 10.1021/nn900865g.
- [81] H. D. Wang, Q. Yang, C. H. Niu, and I. Badea, “Protein-modified nanodiamond particles for Layer-by-Layer assembly,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 20, no. 8, pp. 1193–1198, 2011, doi: 10.1016/j.diamond.2011.06.015.
- [82] J. Zhang *et al.*, “Surface Chemistry and Catalytic Reactivity of a Nanodiamond in the Steam-Free Dehydrogenation of Ethylbenzene,” *Angew. Chemie*, vol. 122, no. 46, pp. 8822–8826, Nov. 2010, doi: 10.1002/ange.201002869.
- [83] E. A. Tveritina *et al.*, “The role of structure and surface chemistry of carbon nanomaterials in catalytic conversion of 1,2-dichloroethane,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 355, pp. 74–81, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.07.084.
- [84] E. Y. Mironova, M. M. Ermilova, N. V. Orekhova, D. N. Muraviev, and A. B. Yaroslavtsev, “Production of high purity hydrogen by ethanol steam reforming in membrane reactor,” *Catal. Today*, vol. 236, no. PART A, pp. 64–69, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2014.01.014.
- [85] K. College, C. W. C. Price, and F. R. S. R. January, “Intrinsic edge absorption in diamond,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 277, no. 1370, pp. 312–329, Feb. 1964, doi: 10.1098/rspa.1964.0025.
- [86] D. Miliáieva *et al.*, “Absolute energy levels in nanodiamonds of different origins and surface chemistries,” *Nanoscale Adv.*, 2023, doi: 10.1039/D3NA00205E.
- [87] M.-A. Pinault-Thaury *et al.*, “Phosphorus-doped (113) CVD diamond: A breakthrough towards bipolar diamond devices,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 114, no. 11, Mar. 2019, doi: 10.1063/1.5079924.
- [88] S. Basu, W. P. Kang, J. L. Davidson, B. K. Choi, A. B. Bonds, and D. E. Cliffler, “Electrochemical sensing using nanodiamond microprobe,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, no. 2–3, pp. 269–274, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.diamond.2005.08.065.
- [89] J. Isberg *et al.*, “High Carrier Mobility in Single-Crystal Plasma-Deposited Diamond,” *Science*

- (80-), vol. 297, no. 5587, pp. 1670–1672, Sep. 2002, doi: 10.1126/science.1074374.
- [90] I. Aharonovich, A. D. Greentree, and S. Praver, “Diamond photonics,” *Nat. Photonics*, vol. 5, no. 7, pp. 397–405, 2011, doi: 10.1038/nphoton.2011.54.
- [91] H. Wang and Y. Cui, “Nanodiamonds for energy,” *Carbon Energy*, vol. 1, no. 1, pp. 13–18, Sep. 2019, doi: 10.1002/cey2.9.
- [92] I. Kovalenko, D. G. Bucknall, and G. Yushin, “Detonation Nanodiamond and Onion-Like-Carbon-Embedded Polyaniline for Supercapacitors,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 22, pp. 3979–3986, Nov. 2010, doi: 10.1002/adfm.201000906.
- [93] Y. Liu *et al.*, “An Ultrastrong Double-Layer Nanodiamond Interface for Stable Lithium Metal Anodes,” *Joule*, vol. 2, no. 8, pp. 1595–1609, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.05.007.
- [94] H. Kim, H. Kim, S. Weon, G. Moon, J.-H. Kim, and W. Choi, “Robust Co-catalytic Performance of Nanodiamonds Loaded on WO₃ for the Decomposition of Volatile Organic Compounds under Visible Light,” *ACS Catal.*, vol. 6, no. 12, pp. 8350–8360, Dec. 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b02726.
- [95] X. Fang, J. Mao, E. M. Levin, and K. Schmidt-Rohr, “Nonaromatic core-shell structure of nanodiamond from solid-state NMR spectroscopy,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 4, pp. 1426–1435, 2009, doi: 10.1021/ja8054063.
- [96] V. I. Korepanov *et al.*, “Carbon structure in nanodiamonds elucidated from Raman spectroscopy,” *Carbon N. Y.*, vol. 121, pp. 322–329, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.06.012.
- [97] S. Turner *et al.*, “Aberration-corrected microscopy and spectroscopy analysis of pristine, nitrogen containing detonation nanodiamond,” *Phys. status solidi*, vol. 210, no. 10, pp. 1976–1984, Oct. 2013, doi: 10.1002/pssa.201300315.
- [98] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S. O. Kucheyev, and Y. Gogotsi, “Control of sp²/sp³ Carbon Ratio and Surface Chemistry of Nanodiamond Powders by Selective Oxidation in Air,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 35, pp. 11635–11642, Sep. 2006, doi: 10.1021/ja063303n.
- [99] O. Shenderova *et al.*, “Modification of detonation nanodiamonds by heat treatment in air,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, no. 11–12, pp. 1799–1803, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.diamond.2006.08.032.
- [100] V. V. Korolkov, I. I. Kulakova, B. N. Tarasevich, and G. V. Lisichkin, “Dual reaction capacity of hydrogenated nanodiamond,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 16, no. 12, pp. 2129–2132, 2007, doi: 10.1016/j.diamond.2007.07.018.
- [101] M. Yeganeh, P. R. Coxon, A. C. Brieva, V. R. Dhanak, L. Šiller, and Y. V. Butenko, “Atomic hydrogen treatment of nanodiamond powder studied with photoemission spectroscopy,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 15, pp. 1–8, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.155404.
- [102] O. A. Williams, J. Hees, C. Dieker, W. Jäger, L. Kirste, and C. E. Nebel, “Size-dependent reactivity of diamond nanoparticles,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4824–4830, 2010, doi: 10.1021/nn100748k.
- [103] A.-I.- Ahmed, S. Mandal, L. Gines, O. A. Williams, and C.-L. Cheng, “Low temperature catalytic reactivity of nanodiamond in molecular hydrogen,” *Carbon N. Y.*, vol. 110, pp. 438–442, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.09.019.
- [104] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, vol. 8. 2005.

- [105] T. Petit and L. Puskar, "FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 89, no. July, pp. 52–66, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.diamond.2018.08.005.
- [106] T. Jiang and K. Xu, "FTIR study of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation," *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 12, pp. 1663–1671, 1995, doi: 10.1016/0008-6223(95)00115-1.
- [107] J. S. Tu, E. Perevedentseva, P. H. Chung, and C. L. Cheng, "Size-dependent surface CO stretching frequency investigations on nanodiamond particles," *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 17, 2006, doi: 10.1063/1.2370880.
- [108] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, and J. G. Grasselli, "Alcohols and Phenols," in *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Elsevier, 1991, pp. 45–60.
- [109] S. Rules, "Introduction."
- [110] C.-L. Cheng, C.-F. Chen, W.-C. Shaio, D.-S. Tsai, and K.-H. Chen, "The CH stretching features on diamonds of different origins," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 14, no. 9, pp. 1455–1462, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.diamond.2005.03.003.
- [111] O. Shenderova, A. M. Panich, S. Moseenkov, S. C. Hens, V. Kuznetsov, and H. M. Vieth, "Hydroxylated detonation nanodiamond: FTIR, XPS, and NMR studies," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 39, pp. 19005–19011, 2011, doi: 10.1021/jp205389m.
- [112] C.-L. Cheng, C.-F. Chen, W.-C. Shaio, D.-S. Tsai, and K.-H. Chen, "The CH stretching features on diamonds of different origins," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 14, no. 9, pp. 1455–1462, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.diamond.2005.03.003.
- [113] V. Jirásek, Š. Stehlík, P. Štenclová, A. Artemenko, B. Rezek, and A. Kromka, "Hydroxylation and self-assembly of colloidal hydrogenated nanodiamonds by aqueous oxygen radicals from atmospheric pressure plasma jet," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 66, pp. 37681–37692, 2018, doi: 10.1039/c8ra07873d.
- [114] D. Cialla-May, M. Schmitt, and J. Popp, "Theoretical principles of Raman spectroscopy," *Phys. Sci. Rev.*, vol. 4, no. 6, pp. 1–9, May 2019, doi: 10.1515/psr-2017-0040.
- [115] M. Mermoux, S. Chang, H. A. Girard, and J. C. Arnault, "Raman spectroscopy study of detonation nanodiamond," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 87, no. May, pp. 248–260, 2018, doi: 10.1016/j.diamond.2018.06.001.
- [116] M. Chaigneau, G. Picardi, H. A. Girard, J. Arnault, and R. Ossikovski, "Laser heating versus phonon confinement effect in the Raman spectra of diamond nanoparticles," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 14, no. 6, p. 955, Jun. 2012, doi: 10.1007/s11051-012-0955-9.
- [117] R. Haubner and M. Rudigier, "Raman Characterisation of Diamond Coatings Using Different Laser Wavelengths," *Phys. Procedia*, vol. 46, no. Eurocvd 19, pp. 71–78, 2013, doi: 10.1016/j.phpro.2013.07.047.
- [118] S. Praver and R. J. Nemanich, "Raman spectroscopy of diamond and doped diamond," *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 362, no. 1824, pp. 2537–2565, Nov. 2004, doi: 10.1098/rsta.2004.1451.
- [119] R. Arenal *et al.*, "Raman Spectroscopy of Single-Wall Boron Nitride Nanotubes," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 8, pp. 1812–1816, Aug. 2006, doi: 10.1021/nl0602544.
- [120] R. Arenal, G. Montagnac, P. Bruno, and D. M. Gruen, "Multiwavelength Raman spectroscopy

- of diamond nanowires present in n-type ultrananocrystalline films," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 24, p. 245316, Dec. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.245316.
- [121] M. Mermoux, A. Crisci, T. Petit, H. A. Girard, and J.-C. Arnault, "Surface Modifications of Detonation Nanodiamonds Probed by Multiwavelength Raman Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 40, pp. 23415–23425, Oct. 2014, doi: 10.1021/jp507377z.
- [122] S. Osswald, V. N. Mochalin, M. Havel, G. Yushin, and Y. Gogotsi, "Phonon confinement effects in the Raman spectrum of nanodiamond," *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 7, p. 075419, Aug. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.80.075419.
- [123] V. Mochalin, S. Osswald, and Y. Gogotsi, "Contribution of Functional Groups to the Raman Spectrum of Nanodiamond Powders," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 273–279, Jan. 2009, doi: 10.1021/cm802057q.
- [124] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 64, no. 7, pp. 1–13, 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.075414.
- [125] Y. V. O. N. Kaenel, "Microstructure Evolution and Defect Incorporation in Highly Oriented and Textured CVD Diamond Films," vol. 219, 1996.
- [126] C. Castiglioni, M. Tommasini, and G. Zerbi, "Raman spectroscopy of polyconjugated molecules and materials: confinement effect in one and two dimensions," *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 362, no. 1824, pp. 2425–2459, Nov. 2004, doi: 10.1098/rsta.2004.1448.
- [127] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Origin of the 1150 – cm^{-1} Raman mode in nanocrystalline diamond," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 63, no. 12, pp. 2–5, 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.121405.
- [128] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range," *Surf. Interface Anal.*, vol. 43, no. 3, pp. 689–713, 2011, doi: 10.1002/sia.3522.
- [129] J. C. Arnault, "X-ray Photoemission Spectroscopy applied to nanodiamonds: From surface chemistry to in situ reactivity," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 84, no. January, pp. 157–168, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.diamond.2018.03.015.
- [130] G. Speranza, "Characterization of Carbon Nanostructures by Photoelectron Spectroscopies," *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 13, 2022, doi: 10.3390/ma15134434.
- [131] E. Vanhove *et al.*, "Stability of H-terminated BDD electrodes: An insight into the influence of the surface preparation," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 204, no. 9, pp. 2931–2939, 2007, doi: 10.1002/pssa.200776340.
- [132] H. Girard, N. Simon, D. Ballutaud, M. Herlem, and A. Etcheberry, "Effect of anodic and cathodic treatments on the charge transfer of boron doped diamond electrodes," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 16, no. 2, pp. 316–325, 2007, doi: 10.1016/j.diamond.2006.06.009.
- [133] S. Turner, O. I. Lebedev, O. Shenderova, I. I. Vlasov, J. Verbeeck, and G. Van Tendeloo, "Determination of size, morphology, and nitrogen impurity location in treated detonation nanodiamond by transmission electron microscopy," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 13, pp. 2116–2124, 2009, doi: 10.1002/adfm.200801872.
- [134] M. Aure and M. Sasaki, "The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction research papers," no. 1, pp. 385–390, 2016, doi: 10.1107/S205327331600365X.

- [135] A. Monshi, M. R. Foroughi, and M. R. Monshi, "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD," *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 02, no. 03, pp. 154–160, 2012, doi: 10.4236/wjnse.2012.23020.
- [136] Q. Zou, M. Z. Wang, and Y. G. Li, "Analysis of the nanodiamond particle fabricated by detonation," *J. Exp. Nanosci.*, vol. 5, no. 4, pp. 319–328, 2010, doi: 10.1080/17458080903531021.
- [137] B. R. Smith, D. Gruber, and T. Plakhotnik, "The effects of surface oxidation on luminescence of nano diamonds," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 19, no. 4, pp. 314–318, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.diamond.2009.12.009.
- [138] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, Feb. 1938, doi: 10.1021/ja01269a023.
- [139] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, Jan. 1985, doi: 10.1351/pac198557040603.
- [140] T. Petit, "Modifications de surface des nanodiamants : compréhension des mécanismes d'échanges électroniques et mise en évidence d'un effet thérapeutique," p. 280, 2013.
- [141] E.-Z. Piña-Salazar, T. Sakai, E. Ōsawa, R. Futamura, and K. Kaneko, "Unusual hygroscopic nature of nanodiamonds in comparison with well-known porous materials," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 549, pp. 133–139, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.04.053.
- [142] R. Xu, "Light scattering: A review of particle characterization applications," *Particuology*, vol. 18, pp. 11–21, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.partic.2014.05.002.
- [143] L. Y. Chang, E. Sawa, and A. S. Barnard, "Confirmation of the electrostatic self-assembly of nanodiamonds," *Nanoscale*, vol. 3, no. 3, pp. 958–962, 2011, doi: 10.1039/c0nr00883d.
- [144] S. L. Y. Chang *et al.*, "Dynamic self-assembly of detonation nanodiamond in water," *Nanoscale*, vol. 12, no. 9, pp. 5363–5367, 2020, doi: 10.1039/c9nr08984e.
- [145] N. M. Kuznetsov *et al.*, "Unique rheological behavior of detonation nanodiamond hydrosols: The nature of sol-gel transition," *Carbon N. Y.*, vol. 161, pp. 486–494, May 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.01.054.
- [146] S. A. El-Demrashed *et al.*, "The effect of salt and particle concentration on the dynamic self-assembly of detonation nanodiamonds in water," *Nanoscale*, vol. 13, no. 33, pp. 14110–14118, 2021, doi: 10.1039/D1NR04847C.
- [147] T. Yoshikawa *et al.*, "Steric Interaction of Polyglycerol-Functionalized Detonation Nanodiamonds," *Langmuir*, vol. 38, no. 2, pp. 661–669, Jan. 2022, doi: 10.1021/acs.langmuir.1c02283.
- [148] B. B. Weiner, W. W. Tscharnuter, D. Fairhurst, B. Instruments, C. Holtsville, and N. Y. Us, "Zeta Potential : by A New Approach," <http://www.laborchemie.com/data/Weiner%20Zeta%20Potential.pdf>, 1993, [Online]. Available: http://www.brookhaven.de/data/Weiner_Zeta_Pot.pdf.
- [149] Z. Xia, V. Rozyyev, A. U. Mane, J. W. Elam, and S. B. Darling, "Surface Zeta Potential of ALD-Grown Metal-Oxide Films," *Langmuir*, vol. 37, no. 39, pp. 11618–11624, Oct. 2021, doi: 10.1021/acs.langmuir.1c02028.
- [150] M. Gumustas, C. T. Sengel-Turk, A. Gumustas, S. A. Ozkan, and B. Uslu, "Effect of Polymer-Based Nanoparticles on the Assay of Antimicrobial Drug Delivery Systems," in *Multifunctional*

- Systems for Combined Delivery, Biosensing and Diagnostics*, Elsevier, 2017, pp. 67–108.
- [151] N. Gibson *et al.*, “Colloidal stability of modified nanodiamond particles,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 18, no. 4, pp. 620–626, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.diamond.2008.10.049.
- [152] S. Bhattacharjee, “DLS and zeta potential – What they are and what they are not?,” *J. Control. Release*, vol. 235, pp. 337–351, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.jconrel.2016.06.017.
- [153] C. Bradac, I. Das Rastogi, N. M. Cordina, A. Garcia-Bennett, and L. J. Brown, “Influence of surface composition on the colloidal stability of ultra-small detonation nanodiamonds in biological media,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 83, no. July 2017, pp. 38–45, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.diamond.2018.01.022.
- [154] T. Petit, H. a Girard, A. Trouvé, I. Batonneau-Gener, P. Bergonzo, and J.-C. Arnault, “Surface transfer doping can mediate both colloidal stability and self-assembly of nanodiamonds,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 19, p. 8958, Oct. 2013, doi: 10.1039/c3nr02492j.
- [155] T. Petit *et al.*, “Oxygen hole doping of nanodiamond,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 21, p. 6792, 2012, doi: 10.1039/c2nr31655b.
- [156] A. S. Barnard and M. Sternberg, “Crystallinity and surface electrostatics of diamond nanocrystals,” *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 45, p. 4811, 2007, doi: 10.1039/b710189a.
- [157] A. S. Barnard and E. Ōsawa, “The impact of structural polydispersivity on the surface electrostatic potential of nanodiamond,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 2, pp. 1188–1194, 2014, doi: 10.1039/C3NR05344J.
- [158] E. Osawa, D. Ho, H. Huang, M. V. Korobov, and N. N. Rozhkova, “Consequences of strong and diverse electrostatic potential fields on the surface of detonation nanodiamond particles,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 18, no. 5–8, pp. 904–909, 2009, doi: 10.1016/j.diamond.2009.01.025.
- [159] R. Kumar *et al.*, “Purification method dependent fluorescence from nitrogen-vacancy (NV) centers of nano-diamonds,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 52, pp. 47164–47173, 2016, doi: 10.1039/C6RA01510G.
- [160] M. Micron and D. Powder, “Syndia[®] syp,” vol. 41, no. 0, pp. 50–51.
- [161] G. M. Mikheev *et al.*, “Femtosecond Optical Nonlinearity of Nanodiamond Suspensions,” *Appl. Sci.*, vol. 11, no. 12, p. 5455, Jun. 2021, doi: 10.3390/app11125455.
- [162] J. Chen, S. Z. Deng, J. Chen, Z. X. Yu, and N. S. Xu, “Graphitization of nanodiamond powder annealed in argon ambient,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 24, pp. 3651–3653, 1999, doi: 10.1063/1.123211.
- [163] L. Strain, “Determination of crystallite size,” no. d, pp. 207–221.
- [164] F. Ducrozet, “Influence de la nature et de la chimie de surface de nanodiamants sur leur réactivité sous rayonnement ionisant Florent Ducrozet To cite this version : HAL Id : tel-04122995 Influence de la nature et de la chimie de surface de nanodiamants sur leur réacti,” 2023, [Online]. Available: <https://www.theses.fr/2022UPAST131>.
- [165] Y.-R. Chen, H.-C. Chang, C.-L. Cheng, C.-C. Wang, and J. C. Jiang, “Size dependence of CH stretching features on diamond nanocrystal surfaces: Infrared spectroscopy and density functional theory calculations,” *J. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 20, pp. 10626–10632, Nov. 2003, doi: 10.1063/1.1620503.
- [166] A. P. Jones, “Edging towards an understanding of CH/CH₂ on nano-diamonds,” *Astron.*

- Astrophys.*, vol. 657, p. A127, Jan. 2022, doi: 10.1051/0004-6361/202141792.
- [167] A. Wolcott *et al.*, “Surface Structure of Aerobically Oxidized Diamond Nanocrystals,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 46, pp. 26695–26702, Nov. 2014, doi: 10.1021/jp506992c.
- [168] S. Stehlik *et al.*, “Water interaction with hydrogenated and oxidized detonation nanodiamonds — Microscopic and spectroscopic analyses,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 63, pp. 97–102, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.diamond.2015.08.016.
- [169] K. Larsson and J. Ristein, “Diamond surface conductivity under atmospheric conditions: Theoretical approach,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 20, pp. 10304–10311, 2005, doi: 10.1021/jp050419h.
- [170] N. Kitadai, T. Sawai, R. Tonoue, S. Nakashima, M. Katsura, and K. Fukushi, “Effects of ions on the oh stretching band of water as revealed by atr-ir spectroscopy,” *J. Solution Chem.*, vol. 43, no. 6, pp. 1055–1077, 2014, doi: 10.1007/s10953-014-0193-0.
- [171] T. Petit *et al.*, “Unusual Water Hydrogen Bond Network around Hydrogenated Nanodiamonds,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 9, pp. 5185–5194, Mar. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b00721.
- [172] E. Ekimov *et al.*, “Size-Dependent Thermal Stability and Optical Properties of Ultra-Small Nanodiamonds Synthesized under High Pressure,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 3, pp. 1–22, 2022, doi: 10.3390/nano12030351.
- [173] A. You, M. Be, and I. In, “Resonance effects in Raman scattering from polycrystalline diamond films,” vol. 781, no. May, pp. 779–781, 2016.
- [174] A. Merlen, J. G. Buijnsters, and C. Pardanaud, *A guide to and review of the use of multiwavelength Raman spectroscopy for characterizing defective aromatic carbon solids: From graphene to amorphous carbons*, vol. 7, no. 10. 2017.
- [175] E. Gheeraert, A. Deneuve, A. M. Bonnot, and L. Abello, “Defects and stress analysis of the Raman spectrum of diamond films,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 1, no. 5–6, pp. 525–528, Apr. 1992, doi: 10.1016/0925-9635(92)90157-J.
- [176] R. Thanigaiselvan, T. S. R. Raja, and R. Karthik, “Investigations on Eco Friendly Insulating Fluids from Rapeseed and Pongamia Pinnata Oils for Power Transformer Applications,” *J. Electr. Eng. Technol.*, vol. 10, no. 6, pp. 2348–2355, Nov. 2015, doi: 10.5370/JEET.2015.10.6.2348.
- [177] I. Pocsik, M. Hundhausen, M. Koos, and L. Ley, “Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite,” pp. 1083–1086, 1998.
- [178] S. Kaciulis, A. Mezzi, P. Calvani, and D. M. Trucchi, “Electron spectroscopy of the main allotropes of carbon,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 46, no. 10–11, pp. 966–969, Oct. 2014, doi: 10.1002/sia.5382.
- [179] G. Speranza *et al.*, “Characterization of UV irradiated nanocrystalline diamond,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 17, no. 7–10, pp. 1194–1198, 2008, doi: 10.1016/j.diamond.2008.01.098.
- [180] J. I. . Wilson, J. . Walton, and G. Beamson, “Analysis of chemical vapour deposited diamond films by X-ray photoelectron spectroscopy,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 121, no. 1–3, pp. 183–201, Dec. 2001, doi: 10.1016/S0368-2048(01)00334-6.
- [181] S. Stehlik *et al.*, “Size Effects on Surface Chemistry and Raman Spectra of Sub-5 nm Oxidized High-Pressure High-Temperature and Detonation Nanodiamonds,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, no. 10, pp. 5647–5669, Mar. 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c09190.

- [182] S. R. Hemelaar *et al.*, “The interaction of fluorescent nanodiamond probes with cellular media,” *Microchim. Acta*, vol. 184, no. 4, pp. 1001–1009, 2017, doi: 10.1007/s00604-017-2086-6.
- [183] J. Neburkova, J. Vavra, and P. Cigler, “Coating nanodiamonds with biocompatible shells for applications in biology and medicine,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 21, no. 1, pp. 43–53, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.cossms.2016.05.008.
- [184] E. R. Wilson *et al.*, “The effect of particle size on nanodiamond fluorescence and colloidal properties in biological media,” *Nanotechnology*, vol. 30, no. 38, 2019, doi: 10.1088/1361-6528/ab283d.
- [185] K. Kolarova *et al.*, “Hydrogenation of HPHT nanodiamonds and their nanoscale interaction with chitosan,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 134, no. September 2022, p. 109754, 2023, doi: 10.1016/j.diamond.2023.109754.
- [186] L. Ginés, S. Mandal, A.-I.-A. Ashek-I-Ahmed, C.-L. Cheng, M. Sow, and O. A. Williams, “Positive zeta potential of nanodiamonds,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 34, pp. 12549–12555, 2017, doi: 10.1039/C7NR03200E.
- [187] V. Chakrapani, J. C. Angus, A. B. Anderson, S. D. Wolter, B. R. Stoner, and G. U. Sumanasekera, “Charge transfer equilibria between diamond and an aqueous oxygen electrochemical redox couple,” *Science (80-.)*, vol. 318, no. 5855, pp. 1424–1430, 2007, doi: 10.1126/science.1148841.
- [188] F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, and L. Ley, “Origin of Surface Conductivity in Diamond,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 16, pp. 3472–3475, Oct. 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.85.3472.
- [189] C.-L. Cheng, J.-C. Lin, and H.-C. Chang, “The absolute absorption strength and vibrational coupling of CH stretching on diamond C(111),” *J. Chem. Phys.*, vol. 106, no. 17, pp. 7411–7421, May 1997, doi: 10.1063/1.473701.
- [190] E. DARQUE-CERETTI, P. L. Marc AUCOUTURIER, and Masse, “Spectroscopie de masse d’ions secondaires_SIMS et ToF-SIMS - Procédures danalyse et performances.pdf.” 2015, [Online]. Available: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/analyses-de-surface-et-de-materiaux-42383210/spectrometrie-de-masse-d-ions-secondaires-sims-et-tof-sims-p2619/analyses-isotopiques-p2619v2niv10005.html>.
- [191] Z. Zhu, V. Shutthanandan, and M. Engelhard, “An investigation of hydrogen depth profiling using ToF-SIMS,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 44, no. 2, pp. 232–237, Feb. 2012, doi: 10.1002/sia.3826.
- [192] A. Turos and O. Meyer, “Depth profiling of hydrogen by detection of recoiled protons,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 4, no. 1, pp. 92–97, Jun. 1984, doi: 10.1016/0168-583X(84)90047-8.
- [193] A. A. Shiryaev, D. Grambole, A. Rivera, and F. Herrmann, “On the interaction of molecular hydrogen with diamonds: An experimental study using nuclear probes and thermal desorption,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 16, no. 8, pp. 1479–1485, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.diamond.2006.12.005.
- [194] K. Kimura, K. Nakajima, S. Yamanaka, M. Hasegawa, and H. Okushi, “Hydrogen depth-profiling in chemical-vapor-deposited diamond films by high-resolution elastic recoil detection,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 12, pp. 1679–1681, Mar. 2001, doi: 10.1063/1.1356452.
- [195] J. P. F. Sellschop *et al.*, “Hydrogen in and on natural and synthetic diamond,” *Nucl. Inst.*

- Methods Phys. Res. B*, vol. 68, no. 1–4, pp. 133–140, 1992, doi: 10.1016/0168-583X(92)96064-6.
- [196] J. Botsoa, T. Sauvage, B. Courtois, D. De Sousa Meneses, and M. F. Barthe, “Study of nitrogen content in HPHT diamond by nuclear reaction analysis,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 450, no. February 2018, pp. 315–318, 2019, doi: 10.1016/j.nimb.2018.05.032.
- [197] H. A. Girard *et al.*, “Tritium labeling of detonation nanodiamonds,” *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 22, pp. 2916–2918, 2014, doi: 10.1039/C3CC49653H.
- [198] C. Pasquini, “Analytica Chimica Acta Near infrared spectroscopy : A mature analytical technique with new perspectives e A review,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 1026, pp. 8–36, 2018, doi: 10.1016/j.aca.2018.04.004.
- [199] D. F. Edwards and E. Ochoa, “Infrared refractive index of diamond,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 71, no. 5, p. 607, 1981, doi: 10.1364/josa.71.000607.
- [200] O. S. Kudryavtsev *et al.*, “Fano-type Effect in Hydrogen-Terminated Pure Nanodiamond,” *Nano Lett.*, vol. 22, no. 7, pp. 2589–2594, 2022, doi: 10.1021/acs.nanolett.1c04887.
- [201] I. C. Kuschnerus *et al.*, “Complex Dispersion of Detonation Nanodiamond Revealed by Machine Learning Assisted Cryo-TEM and Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations,” *ACS Nanosci. Au*, Apr. 2023, doi: 10.1021/acsnanoscienceau.2c00055.
- [202] A. A. Knizhnik *et al.*, “Analysis of structural organization and interaction mechanisms of detonation nanodiamond particles in hydrosols,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 1, pp. 674–682, 2021, doi: 10.1039/D0CP05533F.
- [203] H. A. Girard *et al.*, “Surface properties of hydrogenated nanodiamonds: A chemical investigation,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 24, pp. 11517–11523, 2011, doi: 10.1039/c1cp20424f.
- [204] K. G. Crawford, I. Maini, D. A. Macdonald, and D. A. J. Moran, “Surface transfer doping of diamond: A review,” *Prog. Surf. Sci.*, vol. 96, no. 1, p. 100613, 2021, doi: 10.1016/j.progsurf.2021.100613.
- [205] A. S. Barnard, “Self-assembly in nanodiamond agglutinates,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 34, p. 4038, 2008, doi: 10.1039/b809188a.
- [206] L. Lai and A. S. Barnard, “Interparticle interactions and self-assembly of functionalized nanodiamonds,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 7, pp. 896–901, 2012, doi: 10.1021/jz300066j.
- [207] S. Stehlik *et al.*, “Size and nitrogen inhomogeneity in detonation and laser synthesized primary nanodiamond particles revealed via salt-assisted deaggregation,” *Carbon N. Y.*, vol. 171, pp. 230–239, 2021, doi: 10.1016/j.carbon.2020.09.026.
- [208] U. Fano, “Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts,” *Phys. Rev.*, vol. 124, no. 6, pp. 1866–1878, 1961, doi: 10.1103/PhysRev.124.1866.
- [209] F. Lapointe, É. Gaufrès, I. Tremblay, N. Y. W. Tang, R. Martel, and P. Desjardins, “Fano Resonances in the Midinfrared Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, no. 9, p. 097402, Aug. 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.109.097402.
- [210] P. Gu *et al.*, “Ultrannarrow and tunable fano resonance in ag nanoshells and a simple ag nanomatryushka,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 8, 2021, doi: 10.3390/nano11082039.
- [211] M. I. Landstrass and K. V. Ravi, “Resistivity of chemical vapor deposited diamond films,” *Appl.*

- Phys. Lett.*, vol. 55, no. 10, pp. 975–977, Sep. 1989, doi: 10.1063/1.101694.
- [212] A. Bolker, C. Saguy, and R. Kalish, “Transfer doping of single isolated nanodiamonds, studied by scanning probe microscopy techniques,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 38, p. 385702, Sep. 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/38/385702.
- [213] R. S. Gi, T. Mizumasa, Y. Akiba, Y. Hirose, T. Kurosu, and M. Iida, “Formation Mechanism of p-Type Surface Conductive Layer on Deposited Diamond Films,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. Part 1, No. 10, pp. 5550–5555, Oct. 1995, doi: 10.1143/JJAP.34.5550.
- [214] D. Schaming, C. Colbeau-justin, H. Remita, and C. Colbeau-justin, “Photocatalyse : des matériaux nanostructurés aux réacteurs photocatalytiques Photocatalyse : des matériaux aux réacteurs nanostructure photocatalytiques par,” vol. 33, no. 0, 2017.
- [215] A. FUJISHIMA and K. HONDA, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,” *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, Jul. 1972, doi: 10.1038/238037a0.
- [216] J. Joy, J. Mathew, and S. C. George, “Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting – review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 10, pp. 4804–4817, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.01.099.
- [217] A. Fujishima and X. Zhang, “Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, no. 5–6, pp. 750–760, May 2006, doi: 10.1016/j.crci.2005.02.055.
- [218] N. T. Padmanabhan and H. John, “Titanium dioxide based self-cleaning smart surfaces: A short review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 5, p. 104211, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104211.
- [219] S. C. Roy, O. K. Varghese, M. Paulose, and C. A. Grimes, “Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1259–1278, Mar. 2010, doi: 10.1021/nn9015423.
- [220] P. V. Kamat and J. Bisquert, “Solar Fuels. Photocatalytic Hydrogen Generation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 29, pp. 14873–14875, Jul. 2013, doi: 10.1021/jp406523w.
- [221] H.-L. Chou, B.-J. Hwang, and C.-L. Sun, “Catalysis in Fuel Cells and Hydrogen Production,” in *New and Future Developments in Catalysis*, Elsevier, 2013, pp. 217–270.
- [222] J. Zhu and M. Zäch, “Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 14, no. 4, pp. 260–269, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.cocis.2009.05.003.
- [223] J. JANG, H. KIM, V. REDDY, S. BAE, S. JI, and J. LEE, “Photocatalytic water splitting over iron oxide nanoparticles intercalated in HTiNb(Ta)O layered compounds,” *J. Catal.*, vol. 231, no. 1, pp. 213–222, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.jcat.2005.01.026.
- [224] S. Uchida, Y. Yamamoto, Y. Fujishiro, A. Watanabe, O. Ito, and T. Sato, “Intercalation of titanium oxide in layered H₂Ti₄O₉ and H₄Nb₆O₁₇ and photocatalytic water cleavage with H₂Ti₄O₉/(TiO₂, Pt) and H₄Nb₆O₁₇/(TiO₂, Pt) nanocomposites,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 93, no. 17, pp. 3229–3234, 1997, doi: 10.1039/a701101f.
- [225] W. Shangguan and A. Yoshida, “Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water on Nanocomposites Incorporating Cadmium Sulfide into the Interlayer,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 47, pp. 12227–12230, Nov. 2002, doi: 10.1021/jp0212500.
- [226] Q. Wang, Q. Gao, A. M. Al-Enizi, A. Nafady, and S. Ma, “Recent advances in MOF-based photocatalysis: environmental remediation under visible light,” *Inorg. Chem. Front.*, vol. 7, no.

- 2, pp. 300–339, 2020, doi: 10.1039/C9QI01120J.
- [227] D. Banerjee, N. Kushwaha, N. P. Shetti, T. M. Aminabhavi, and E. Ahmad, “Green hydrogen production via photo-reforming of bio-renewable resources,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 167, no. August, p. 112827, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.rser.2022.112827.
- [228] B. Moss, O. Babacan, A. Kafizas, and A. Hankin, “A Review of Inorganic Photoelectrode Developments and Reactor Scale-Up Challenges for Solar Hydrogen Production,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, no. 13, p. 2003286, Apr. 2021, doi: 10.1002/aenm.202003286.
- [229] K. Maeda, “Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 12, no. 4, pp. 237–268, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001.
- [230] C. GUILLARD, B. KARTHEUSER, and S. LACOMBE, “La photocatalyse : dépollution de l’eau ou de l’air et matériaux autonettoyants,” *Chim. verte*, Nov. 2011, doi: 10.51257/a-v1-j1270.
- [231] J. M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill).,” *Top. Catal.*, vol. 34, no. 1–4, pp. 49–65, May 2005, doi: 10.1007/s11244-005-3788-2.
- [232] J. Schneider *et al.*, “Schneider et al. - 2014 - Understanding TiO 2 Photocatalysis Mechanisms and Materials(2).pdf,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 9, p. 9919–9986, 2014.
- [233] S. Lacombe *et al.*, “La photocatalyse pour l’élimination des polluants,” *Actual. Chim.*, no. 308–309, pp. 79–93, 2007, [Online]. Available: <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/2007-308-309-mai-juin-p.79-Lacombe.pdf>.
- [234] P. Hota, A. Das, and D. K. Maiti, “A short review on generation of green fuel hydrogen through water splitting,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 2, pp. 523–541, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.264.
- [235] M. Z. Rahman, M. G. Kibria, and C. B. Mullins, “Metal-free photocatalysts for hydrogen evolution,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, no. 6, pp. 1887–1931, 2020, doi: 10.1039/C9CS00313D.
- [236] N. Fajrina and M. Tahir, “A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 2, pp. 540–577, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.200.
- [237] G. Colón, “Towards the hydrogen production by photocatalysis,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 518, pp. 48–59, May 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2015.11.042.
- [238] K. A. Davis, S. Yoo, E. W. Shuler, B. D. Sherman, S. Lee, and G. Leem, “Photocatalytic hydrogen evolution from biomass conversion,” *Nano Converg.*, vol. 8, no. 1, p. 6, Feb. 2021, doi: 10.1186/s40580-021-00256-9.
- [239] J. Li *et al.*, “Solar Hydrogen Generation by a CdS-Au-TiO 2 Sandwich Nanorod Array Enhanced with Au Nanoparticle as Electron Relay and Plasmonic Photosensitizer,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 23, pp. 8438–8449, Jun. 2014, doi: 10.1021/ja503508g.
- [240] A. M. Hussein and R. V. Shende, “Enhanced hydrogen generation using ZrO₂-modified coupled ZnO/TiO₂ nanocomposites in the absence of noble metal co-catalyst,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 11, pp. 5557–5568, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.149.
- [241] Y. Yang *et al.*, “Photocatalytic activity of Ag-TiO₂-graphene ternary nanocomposites and application in hydrogen evolution by water splitting,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 15, pp. 7664–7671, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.109.

- [242] J. Wang, J. Huang, H. Xie, and A. Qu, "Synthesis of g-C₃N₄/TiO₂ with enhanced photocatalytic activity for H₂ evolution by a simple method," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 12, pp. 6354–6363, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.020.
- [243] D. W. Hwang, H. G. Kim, J. Kim, K. Y. Cha, Y. G. Kim, and J. S. Lee, "Photocatalytic Water Splitting over Highly Donor-Doped (110) Layered Perovskites," *J. Catal.*, vol. 193, no. 1, pp. 40–48, Jul. 2000, doi: 10.1006/jcat.2000.2875.
- [244] J. Kim *et al.*, "Highly efficient overall water splitting through optimization of preparation and operation conditions of layered perovskite photocatalysts," *Top. Catal.*, vol. 35, no. 3–4, pp. 295–303, 2005, doi: 10.1007/s11244-005-3837-x.
- [245] P. Jiménez-Calvo, V. Caps, and V. Keller, "Plasmonic Au-based junctions onto TiO₂, gC₃N₄, and TiO₂-gC₃N₄ systems for photocatalytic hydrogen production: Fundamentals and challenges," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 149, no. August, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111095.
- [246] S. Fang and Y. H. Hu, "Recent progress in photocatalysts for overall water splitting," *Int. J. Energy Res.*, vol. 43, no. 3, pp. 1082–1098, Mar. 2019, doi: 10.1002/er.4259.
- [247] T. INOUE, A. FUJISHIMA, S. KONISHI, and K. HONDA, "Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders," *Nature*, vol. 277, no. 5698, pp. 637–638, Feb. 1979, doi: 10.1038/277637a0.
- [248] S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, and J. K. Stolarczyk, "Photocatalytic Reduction of CO₂ on TiO₂ and Other Semiconductors," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 52, no. 29, pp. 7372–7408, Jul. 2013, doi: 10.1002/anie.201207199.
- [249] K. Huang, C. L. Sun, and Z. J. Shi, "Transition-metal-catalyzed C–C bond formation through the fixation of carbon dioxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 5, pp. 2435–2452, 2011, doi: 10.1039/c0cs00129e.
- [250] M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, and F. E. Kühn, "Transformation of carbon dioxide with homogeneous transition-metal catalysts: A molecular solution to a global challenge?," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 37, pp. 8510–8537, 2011, doi: 10.1002/anie.201102010.
- [251] L. Dumergues, *Valorisation du CO₂ - Partie 2 : voies par transformations chimiques*, vol. 33, no. 0. 2016.
- [252] E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, and J. M. Smieja, "Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 89–99, 2009, doi: 10.1039/B804323J.
- [253] W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong, "Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, p. 3703, 2011, doi: 10.1039/c1cs15008a.
- [254] A. J. Morris, G. J. Meyer, and E. Fujita, "Molecular Approaches to the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide for Solar Fuels," *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 12, pp. 1983–1994, Dec. 2009, doi: 10.1021/ar9001679.
- [255] W. A. Thompson, E. Sanchez Fernandez, and M. M. Maroto-Valer, "Review and Analysis of CO₂ Photoreduction Kinetics," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 12, pp. 4677–4692, Mar. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b06170.
- [256] W. Taifan, J.-F. Boily, and J. Baltrusaitis, "Surface chemistry of carbon dioxide revisited," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 71, no. 4, pp. 595–671, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.surfrep.2016.09.001.
- [257] W. H. Koppenol and J. D. Rush, "Reduction potential of the carbon dioxide/carbon dioxide

- radical anion: a comparison with other C1 radicals," *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 16, pp. 4429–4430, Jul. 1987, doi: 10.1021/j100300a045.
- [258] S. Trasatti, "The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 58, no. 7, pp. 955–966, Jan. 1986, doi: 10.1351/pac198658070955.
- [259] R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*. 2001.
- [260] N. von Wolff, J. Bonin, and M. Robert, "Le fer en catalyse catalyse redox - Activation de petites molécules par catalyse redox photo-assistée au fer," *Actual. Chim.*, no. 473–474, pp. 79–84, 2022, [Online]. Available: <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2022/05/Robert-HD.pdf>.
- [261] P. V Kamat, "Manipulation of Charge Transfer Across Semiconductor Interface. A Criterion That Cannot Be Ignored in Photocatalyst Design," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 5, pp. 663–672, Mar. 2012, doi: 10.1021/jz201629p.
- [262] D. H. Gibson, "Carbon dioxide coordination chemistry: metal complexes and surface-bound species. What relationships?," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 185–186, pp. 335–355, May 1999, doi: 10.1016/S0010-8545(99)00021-1.
- [263] M. Gattrell, N. Gupta, and A. Co, "A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 594, no. 1, pp. 1–19, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.jelechem.2006.05.013.
- [264] H. He, P. Zapol, and L. A. Curtiss, "Computational screening of dopants for photocatalytic two-electron reduction of CO₂ on anatase (101) surfaces," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 3, p. 6196, 2012, doi: 10.1039/c2ee02665a.
- [265] X. Li, J. Yu, M. Jaroniec, and X. Chen, "Cocatalysts for Selective Photoreduction of CO₂ into Solar Fuels," *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 6, pp. 3962–4179, Mar. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00400.
- [266] B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, and C. P. Kubiak, "Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO₂," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 63, no. 1, pp. 541–569, May 2012, doi: 10.1146/annurev-physchem-032511-143759.
- [267] W.-N. Wang, J. Soulis, Y. J. Yang, and P. Biswas, "Comparison of CO₂ Photoreduction Systems: A Review," *Aerosol Air Qual. Res.*, vol. 14, no. 2, pp. 533–549, 2014, doi: 10.4209/aaqr.2013.09.0283.
- [268] M. Kjellberg, A. Ohleier, P. Thuéry, E. Nicolas, L. Anthore-Dalio, and T. Cantat, "Photocatalytic deoxygenation of N–O bonds with rhenium complexes: from the reduction of nitrous oxide to pyridine N-oxides," *Chem. Sci.*, vol. 12, no. 30, pp. 10266–10272, 2021, doi: 10.1039/d1sc01974k.
- [269] S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, and Y. Wang, "Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures," *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 1, pp. 35–59, 2016, doi: 10.1039/c5cc07613g.
- [270] X. Li *et al.*, "Photoreduction of CO₂ to methanol over Bi₂S₃/CdS photocatalyst under visible light irradiation," *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 413–417, 2011, doi: 10.1016/S1003-9953(10)60212-5.
- [271] T. Arai, S. Sato, K. Uemura, T. Morikawa, T. Kajino, and T. Motohiro, "Photoelectrochemical reduction of CO₂ in water under visible-light irradiation by a p-type InP photocathode modified with an electropolymerized ruthenium complex," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 37, p.

- 6944, 2010, doi: 10.1039/c0cc02061c.
- [272] A. Behera, A. K. Kar, and R. Srivastava, "Challenges and prospects in the selective photoreduction of CO₂ to C₁ and C₂ products with nanostructured materials: a review," *Mater. Horizons*, vol. 9, no. 2, pp. 607–639, 2022, doi: 10.1039/D1MH01490K.
- [273] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, and X. Yang, "Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges," *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 50, p. 1901997, Dec. 2019, doi: 10.1002/adma.201901997.
- [274] W. Chen, D. Qi, X. Gao, and A. T. S. Wee, "Surface transfer doping of semiconductors," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 84, no. 9–10, pp. 279–321, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.progsurf.2009.06.002.
- [275] N. Zhang, L. Wen, J. Yan, and Y. Liu, "Dye-sensitized graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for photocatalysis: a brief review," *Chem. Pap.*, vol. 74, no. 2, pp. 389–406, Feb. 2020, doi: 10.1007/s11696-019-00929-0.
- [276] R. Su, Z. Liu, H. N. Abbasi, J. Wei, and H. Wang, "Visible-Light Activation of Photocatalytic for Reduction of Nitrogen to Ammonia by Introducing Impurity Defect Levels into Nanocrystalline Diamond," *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 20, p. 4559, Oct. 2020, doi: 10.3390/ma13204559.
- [277] K. Akamatsu, T. Tsuruoka, and H. Nawafune, "Band Gap Engineering of CdTe Nanocrystals through Chemical Surface Modification," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 6, pp. 1634–1635, Feb. 2005, doi: 10.1021/ja044150b.
- [278] Y. Zhao, M. Que, J. Chen, and C. Yang, "MXenes as co-catalysts for the solar-driven photocatalytic reduction of CO₂," *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 46, pp. 16258–16281, 2020, doi: 10.1039/D0TC02979C.
- [279] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, and J. Ye, "Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 229–251, 2012, doi: 10.1002/adma.201102752.
- [280] Y. V. Divyasri *et al.*, "Optimization of N doping in TiO₂ nanotubes for the enhanced solar light mediated photocatalytic H₂ production and dye degradation," *Environ. Pollut.*, vol. 269, p. 116170, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2020.116170.
- [281] K. Bhattacharyya, G. P. Mane, V. Rane, A. K. Tripathi, and A. K. Tyagi, "Selective CO₂ Photoreduction with Cu-Doped TiO₂ Photocatalyst: Delineating the Crucial Role of Cu-Oxidation State and Oxygen Vacancies," *J. Phys. Chem. C*, 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c08441.
- [282] Y. Zeng *et al.*, "Construction of hydroxide pn junction for water splitting electrocatalysis," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 292, no. February, p. 120160, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120160.
- [283] S. Li, J. A. Bandy, and R. J. Hamers, "Enhanced Photocatalytic Activity of Diamond Thin Films Using Embedded Ag Nanoparticles," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 6, pp. 5395–5403, Feb. 2018, doi: 10.1021/acsami.7b13821.
- [284] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, May 1995, doi: 10.1021/cr00035a013.
- [285] A. J. Bard, "Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors," *J. Photochem.*, vol. 10, no. 1, pp. 59–75, 1979, doi: 10.1016/0047-2670(79)80037-4.
- [286] K. Maeda, R. Abe, and K. Domen, "Role and Function of Ruthenium Species as Promoters with

- TaON-Based Photocatalysts for Oxygen Evolution in Two-Step Water Splitting under Visible Light," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 7, pp. 3057–3064, Feb. 2011, doi: 10.1021/jp110025x.
- [287] J. Albo, M. Alvarez-Guerra, and A. Irabien, "Electro-, Photo-, and Photoelectro-chemical Reduction of CO₂," in *Heterogeneous Catalysts*, Wiley, 2021, pp. 649–669.
- [288] C. Y. Toe *et al.*, "Advancing photoreforming of organics: Highlights on photocatalyst and system designs for selective oxidation reactions," *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, no. 3, pp. 1140–1175, 2021, doi: 10.1039/d0ee03116j.
- [289] X. Fu *et al.*, "Photocatalytic reforming of biomass: A systematic study of hydrogen evolution from glucose solution," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 22, pp. 6484–6491, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.068.
- [290] N. Ulagappan and H. Frei, "Mechanistic Study of CO₂ Photoreduction in Ti Silicalite Molecular Sieve by FT-IR Spectroscopy," *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, no. 33, pp. 7834–7839, Aug. 2000, doi: 10.1021/jp001470i.
- [291] G. Kim and W. Choi, "Charge-transfer surface complex of EDTA-TiO₂ and its effect on photocatalysis under visible light," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 100, no. 1–2, pp. 77–83, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.07.014.
- [292] D. P. Leonard, H. Pan, and M. D. Heagy, "Photocatalyzed Reduction of Bicarbonate to Formate: Effect of ZnS Crystal Structure and Positive Hole Scavenger," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 44, pp. 24543–24549, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b06054.
- [293] Y. Tamaki, A. Furube, M. Murai, K. Hara, R. Katoh, and M. Tachiya, "Direct Observation of Reactive Trapped Holes in TiO₂ Undergoing Photocatalytic Oxidation of Adsorbed Alcohols: Evaluation of the Reaction Rates and Yields," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 2, pp. 416–417, Jan. 2006, doi: 10.1021/ja055866p.
- [294] V. Kumaravel *et al.*, "Photocatalytic Hydrogen Production: Role of Sacrificial Reagents on the Activity of Oxide, Carbon, and Sulfide Catalysts," *Catalysts*, vol. 9, no. 3, p. 276, Mar. 2019, doi: 10.3390/catal9030276.
- [295] I. Rossetti, "Hydrogen Production by Photoreforming of Renewable Substrates," *ISRN Chem. Eng.*, vol. 2012, pp. 1–21, Nov. 2012, doi: 10.5402/2012/964936.
- [296] J. Schneider and D. W. Bahnemann, "Undesired role of sacrificial reagents in photocatalysis," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, no. 20, pp. 3479–3483, Oct. 17, 2013, doi: 10.1021/jz4018199.
- [297] M. J. Muñoz-Batista, A. M. Eslava-Castillo, A. Kubacka, and M. Fernández-García, "Thermo-photo degradation of 2-propanol using a composite ceria-titania catalyst: Physico-chemical interpretation from a kinetic model," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 225, no. October 2017, pp. 298–306, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.073.
- [298] C. Marchal, "Synthèse et réactivité de nanocomposites Au / g-C₃N₄ / TiO₂ pour la production d'hydrogène par procédé photocatalytique sous illumination solaire et visible," [Http://Www.Theses.Fr](http://www.theses.fr), 2017, [Online]. Available: <https://www.theses.fr/2017STRAF011>.
- [299] J. M. Herrmann, "From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis," *Top. Catal.*, vol. 39, no. 1–2, pp. 3–10, 2006, doi: 10.1007/s11244-006-0032-7.
- [300] S. Chaturvedi and P. N. Dave, "Photocatalytic Hydrogen Production," *Mater. Sci. Forum*, vol. 764, no. 694, pp. 151–168, Jul. 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.764.151.
- [301] S. R. Morrison and T. Freund, "Chemical Role of Holes and Electrons in ZnO Photocatalysis," *J.*

- Chem. Phys.*, vol. 47, no. 4, pp. 1543–1551, Aug. 1967, doi: 10.1063/1.1712115.
- [302] E. Bahadori *et al.*, “High pressure photoreduction of CO₂: Effect of catalyst formulation, hole scavenger addition and operating conditions,” *Catalysts*, vol. 8, no. 10, 2018, doi: 10.3390/catal8100430.
- [303] J. Colt, *Solubility of Atmospheric Gases in Freshwater*. 2012.
- [304] S. M. Klara, “CO₂ solubility in water and brine under reservoir conditions,” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 90, no. 1, pp. 23–33, 1990, doi: 10.1080/00986449008940574.
- [305] T. Mizuno, K. Adachi, K. Ohta, and A. Saji, “Effect of CO₂ pressure on photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ in aqueous solutions,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 98, no. 1–2, pp. 87–90, Aug. 1996, doi: 10.1016/1010-6030(96)04334-1.
- [306] M. König, J. Vaes, E. Klemm, and D. Pant, “Solvents and Supporting Electrolytes in the Electrocatalytic Reduction of CO₂,” *iScience*, vol. 19, no. August, pp. 135–160, 2019, doi: 10.1016/j.isci.2019.07.014.
- [307] J. Lee, D. C. Sorescu, X. Deng, and K. D. Jordan, “Diffusion of CO₂ on the rutile TiO₂(110) surface,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 24, pp. 3114–3117, 2011, doi: 10.1021/jz201339n.
- [308] M. Ghossoub, M. Xia, P. N. Duchesne, D. Segal, and G. Ozin, “Principles of photothermal gas-phase heterogeneous CO₂ catalysis,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 4, pp. 1122–1142, 2019, doi: 10.1039/c8ee02790k.
- [309] G. Rothenberger, D. Fitzmaurice, and M. Graetzel, “Spectroscopy of conduction band electrons in transparent metal oxide semiconductor films: optical determination of the flatband potential of colloidal titanium dioxide films,” *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 14, pp. 5983–5986, Jul. 1992, doi: 10.1021/j100193a062.
- [310] D. Zhu, L. Zhang, R. E. Ruther, and R. J. Hamers, “Photo-illuminated diamond as a solid-state source of solvated electrons in water for nitrogen reduction,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 9, pp. 836–841, Sep. 2013, doi: 10.1038/nmat3696.
- [311] A. W. Mureithi, Y. Sun, T. Mani, A. R. Howell, and J. Zhao, “Impact of hole scavengers on photocatalytic reduction of nitrobenzene using cadmium sulfide quantum dots,” *Cell Reports Phys. Sci.*, vol. 3, no. 5, p. 100889, 2022, doi: 10.1016/j.xcrp.2022.100889.
- [312] J. Z. Y. Tan and M. M. Maroto-Valer, “A review of nanostructured non-titania photocatalysts and hole scavenging agents for CO₂ photoreduction processes,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 16, pp. 9368–9385, 2019, doi: 10.1039/C8TA10410G.
- [313] E. Kohn and A. Denisenko, “Concepts for diamond electronics,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 10, pp. 4333–4339, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.07.179.
- [314] A. A. Fokin and P. R. Schreiner, “Band gap tuning in nanodiamonds: First principle computational studies,” *Mol. Phys.*, vol. 107, no. 8–12, pp. 823–830, 2009, doi: 10.1080/00268970802649625.
- [315] N. D. Drummond, A. J. Williamson, R. J. Needs, and G. Galli, “Electron emission from diamondoids: A diffusion quantum Monte Carlo study,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 9, pp. 1–4, 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.096801.
- [316] T. M. Willey *et al.*, “Observation of quantum confinement in the occupied states of diamond clusters,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 74, no. 20, pp. 1–5, 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.205432.

- [317] J. Jiang *et al.*, “Structure dependent quantum confinement effect in hydrogen-terminated nanodiamond clusters,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 9, pp. 1–7, 2010, doi: 10.1063/1.3503365.
- [318] A. Bolker, C. Saguy, M. Tordjman, and R. Kalish, “Quantum confinement and Coulomb blockade in isolated nanodiamond crystallites,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 3, p. 035442, Jul. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.88.035442.
- [319] A. S. Barnard, “Shape-dependent confinement of the nanodiamond band gap,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, no. 11, pp. 4860–4863, 2009, doi: 10.1021/cg900680e.
- [320] F. Maier, J. Ristein, and L. Ley, “Electron affinity of plasma-hydrogenated and chemically oxidized diamond (100) surfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 16, p. 165411, Oct. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.165411.
- [321] S. J. Sque, R. Jones, and P. R. Briddon, “Structure, electronics, and interaction of hydrogen and oxygen on diamond surfaces,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 8, pp. 1–15, 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.085313.
- [322] D. Takeuchi *et al.*, “Direct observation of negative electron affinity in hydrogen-terminated diamond surfaces,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 15, pp. 1–3, 2005, doi: 10.1063/1.1900925.
- [323] K. Ohwada, “On the pauling electronegativity scales—II,” *Polyhedron*, vol. 3, no. 7, pp. 853–859, Jan. 1984, doi: 10.1016/S0277-5387(00)84634-3.
- [324] F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. VanVechten, and D. E. Eastman, “Quantum photoyield of diamond(111)—A stable negative-affinity emitter,” *Phys. Rev. B*, vol. 20, no. 2, pp. 624–627, Jul. 1979, doi: 10.1103/PhysRevB.20.624.
- [325] J. B. Cui, J. Ristein, and L. Ley, “Electron Affinity of the Bare and Hydrogen Covered Single Crystal Diamond (111) Surface,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 2, pp. 429–432, Jul. 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.81.429.
- [326] J. S. Foord, C. H. Lau, M. Hiramatsu, R. B. Jackman, C. E. Nebel, and P. Bergonzo, “Influence of the environment on the surface conductivity of chemical vapor deposition diamond,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 11, no. 3–6, pp. 856–860, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0925-9635(01)00689-6.
- [327] D. Takeuchi, M. Riedel, J. Ristein, and L. Ley, “Surface band bending and surface conductivity of hydrogenated diamond,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 68, no. 4, pp. 1–4, 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.68.041304.
- [328] Krishnan Rajeshwar, “Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry,” in *Encyclopedia of Electrochemistry*, Wiley, 2002.
- [329] L. Saoudi, H. A. Girard, E. Larquet, M. Mermoux, J. Leroy, and J.-C. Arnault, “Colloidal stability over months of highly crystalline high-pressure high-temperature hydrogenated nanodiamonds in water,” *Carbon N. Y.*, vol. 202, no. P1, pp. 438–449, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.carbon.2022.10.084.
- [330] K. Iakoubovskii, K. Mitsuishi, and K. Furuya, “High-resolution electron microscopy of detonation nanodiamond,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 15, p. 155705, Apr. 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/15/155705.
- [331] J. C. Zuaznabar-Gardona and A. Fragoso, “Band structure, work function and interfacial diagrams of oxygen-functionalized carbon nano-onions,” *Synth. Met.*, vol. 266, no. April, p. 116434, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.synthmet.2020.116434.
- [332] F. Buchner *et al.*, “Early dynamics of the emission of solvated electrons from nanodiamonds in water,” *Nanoscale*, vol. 14, no. 46, pp. 17188–17195, 2022, doi: 10.1039/D2NR03919B.

- [333] C. E. Nebel, "A source of energetic electrons," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 9, pp. 780–781, Sep. 2013, doi: 10.1038/nmat3714.
- [334] L. Zhang, D. Zhu, G. M. Nathanson, and R. J. Hamers, "Selective Photoelectrochemical Reduction of Aqueous CO₂ to CO by Solvated Electrons," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 53, no. 37, pp. 9746–9750, Sep. 2014, doi: 10.1002/anie.201404328.
- [335] J. A. Bandy, D. Zhu, and R. J. Hamers, "Photocatalytic reduction of nitrogen to ammonia on diamond thin films grown on metallic substrates," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 64, pp. 34–41, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.diamond.2016.01.006.
- [336] S. Yu, N. Yang, S. Liu, and X. Jiang, "Electrochemical and photochemical CO₂ reduction using diamond," *Carbon N. Y.*, vol. 175, pp. 440–453, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.carbon.2021.01.116.
- [337] N. Roy *et al.*, "Boron-doped diamond semiconductor electrodes: Efficient photoelectrochemical CO₂ reduction through surface modification," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 38010, Nov. 2016, doi: 10.1038/srep38010.
- [338] D. M. Jang *et al.*, "Nanodiamonds as photocatalysts for reduction of water and graphene oxide," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 5, pp. 696–698, 2012, doi: 10.1039/C1CC16210A.
- [339] L. Zhang and R. J. Hamers, "Photocatalytic reduction of CO₂ to CO by diamond nanoparticles," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 78, no. July, pp. 24–30, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.diamond.2017.07.005.
- [340] W. A. Maza *et al.*, "Degradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) by sub-bandgap irradiation of hydrogen-terminated nanodiamond," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 325, no. October 2022, p. 122306, May 2023, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.122306.
- [341] L.-X. Su, Y. Cao, H.-S. Hao, Q. Zhao, and J. Zhi, "Emerging applications of nanodiamonds in photocatalysis," *Funct. Diam.*, vol. 1, no. 1, pp. 93–109, Jan. 2021, doi: 10.1080/26941112.2020.1869431.
- [342] L. M. Pastrana-Martínez *et al.*, "Nanodiamond-TiO₂ composites for heterogeneous photocatalysis," *Chempluschem*, vol. 78, no. 8, pp. 801–807, 2013, doi: 10.1002/cplu.201300094.
- [343] L. M. Pastrana-Martínez *et al.*, "Photocatalytic activity of functionalized nanodiamond-TiO₂ composites towards water pollutants degradation under UV/Vis irradiation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 458, no. April, pp. 839–848, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.07.102.
- [344] M. J. Sampaio *et al.*, "Nanodiamond TiO₂ composites for photocatalytic degradation of microcystin-LA in aqueous solutions under simulated solar light," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 72, pp. 58363–58370, 2015, doi: 10.1039/c5ra08812g.
- [345] Z. Lin, J. Xiao, L. Li, P. Liu, C. Wang, and G. Yang, "Nanodiamond-Embedded p-Type Copper(I) Oxide Nanocrystals for Broad-Spectrum Photocatalytic Hydrogen Evolution," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 4, p. 1501865, Feb. 2016, doi: 10.1002/aenm.201501865.
- [346] L.-X. Su *et al.*, "Effective light scattering and charge separation in nanodiamond@g-C₃N₄ for enhanced visible-light hydrogen evolution," *Carbon N. Y.*, vol. 139, pp. 164–171, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.06.048.
- [347] S. Navalón, A. Dhakshinamoorthy, M. Álvaro, and H. García, "Diamond Nanoparticles in Heterogeneous Catalysis," *Chem. Mater.*, vol. 32, no. 10, pp. 4116–4143, May 2020, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c00204.
- [348] Y. Lin, X. Sun, D. S. Su, G. Centi, and S. Perathoner, "Catalysis by hybrid sp²/sp³

- nanodiamonds and their role in the design of advanced nanocarbon materials,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 22, pp. 8438–8473, 2018, doi: 10.1039/C8CS00684A.
- [349] B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, and R. Abe, “What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 216, no. 2–3, pp. 179–182, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.jphotochem.2010.07.024.
- [350] Evonik, “Product Information - AEROXIDE® TiO 2 P 25 Titanium Dioxide,” pp. 1–2, 2015, [Online]. Available: <https://www.palmerholland.com/Assets/User/Documents/Product/42692/4010/MITM04278.pdf>.
- [351] P. K. Walia, M. Sharma, M. Kumar, and V. Bhalla, “UV light promoted ‘Metal’/‘Additive’-free oxidation of alcohols: investigating the role of alcohols as electron donors,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 62, pp. 36198–36203, 2019, doi: 10.1039/C9RA06490G.
- [352] Z. Xu *et al.*, “UV-Light-Induced N-Acylation of Amines with α -Diketones,” *Org. Lett.*, vol. 23, no. 14, pp. 5329–5333, Jul. 2021, doi: 10.1021/acs.orglett.1c01599.
- [353] F. Chimique and N. Substance, “Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES - Triéthanolamine,” pp. 1–8, 2014, [Online]. Available: www.inrs.fr/fichetox.
- [354] F. Chimique, “Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES - METHANOL,” pp. 1–9, 2018.
- [355] C. Marchal, T. Cottineau, M. G. Méndez-Medrano, C. Colbeau-Justin, V. Caps, and V. Keller, “Au/TiO 2 -gC 3 N 4 Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic H 2 Production from Water under Visible Light Irradiation with Very Low Quantities of Sacrificial Agents,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 14, p. 1702142, May 2018, doi: 10.1002/aenm.201702142.
- [356] J. J. Wei, D. H. Jing, H. Li, J. L. Liu, T. J. Ochalski, and C. M. Li, “Effect of heat treatment on fluorescence characteristics of HPHT and detonation nanodiamonds,” *Appl. Nanosci.*, vol. 12, no. 11, pp. 3449–3457, Nov. 2022, doi: 10.1007/s13204-022-02692-3.
- [357] J. Havlik *et al.*, “Boosting nanodiamond fluorescence: towards development of brighter probes,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 8, p. 3208, 2013, doi: 10.1039/c2nr32778c.
- [358] P. Jiménez-Calvo, V. Caps, M. N. Ghazzal, C. Colbeau-Justin, and V. Keller, “Au/TiO₂(P25)-gC₃N₄ composites with low gC₃N₄ content enhance TiO₂ sensitization for remarkable H₂ production from water under visible-light irradiation,” *Nano Energy*, vol. 75, no. May, p. 104888, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104888.
- [359] T. Jiang, S. Liu, Y. Gao, A. H. Rony, M. Fan, and G. Tan, “Surface modification of porous g-C 3 N 4 materials using a waste product for enhanced photocatalytic performance under visible light,” *Green Chem.*, vol. 21, no. 21, pp. 5934–5944, 2019, doi: 10.1039/C9GC02631B.
- [360] D. Adjei, S. A. Denisov, and M. Mostafavi, “Induced absorption in quartz by picosecond pulse of 8 MeV electrons,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 190, no. August 2021, p. 109833, 2022, doi: 10.1016/j.radphyschem.2021.109833.
- [361] C. Shen *et al.*, “20-meter underwater wireless optical communication link with 15 Gbps data rate,” *Opt. Express*, vol. 24, no. 22, p. 25502, Oct. 2016, doi: 10.1364/OE.24.025502.
- [362] T. V. HUYNH *et al.*, “The Roles of Ethanol and Propanol as Hole Scavengers in the Photoreduction Reaction of Graphene Oxide by TiO₂: A Competition of Oxygenated Groups Removal and Carbon Defects Invasion,” *SSRN Electron. J.*, vol. 381, p. 121831, 2023, doi: 10.2139/ssrn.4317733.

- [363] S. Kaneco, Y. Shimizu, K. Ohta, and T. Mizuno, "Photocatalytic reduction of high pressure carbon dioxide using tio₂ powders with a positive hole scavenger," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 115, no. 3, pp. 223–226, 1998, doi: 10.1016/S1010-6030(98)00274-3.
- [364] J. Christensen and K. G. Linden, "How particles affect UV light in the UV Disinfection of Unfiltered Drinking Water," *J. Am. Water Works Assoc.*, vol. 95, no. 4, pp. 179–189, Apr. 2003, doi: 10.1002/j.1551-8833.2003.tb10344.x.
- [365] E. Huber and M. Frost, "Light scattering by small particles," *J. Water Supply Res. Technol. - AQUA*, vol. 47, no. 2, pp. 87–94, 1998, doi: 10.1046/j.1365-2087.1998.00086.x.
- [366] R. J. Hamers, J. A. Bandy, D. Zhu, and L. Zhang, "Photoemission from diamond films and substrates into water: dynamics of solvated electrons and implications for diamond photoelectrochemistry," *Faraday Discuss.*, vol. 172, pp. 397–411, 2014, doi: 10.1039/C4FD00039K.
- [367] F. Ducrozet *et al.*, "Unintentional formation of nitrate and nitrite ions during nanodiamonds sonication: A source of radical and electron scavengers," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 663, no. January, p. 131087, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.colsurfa.2023.131087.
- [368] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, "Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ in Aqueous Solution)," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, no. 2, pp. 513–886, 1988, doi: 10.1063/1.555805.
- [369] A. Olivo, E. Ghedini, M. Signoretto, M. Compagnoni, and I. Rossetti, "Liquid vs. Gas Phase CO₂ Photoreduction Process: Which Is the Effect of the Reaction Medium?," *Energies*, vol. 10, no. 9, p. 1394, Sep. 2017, doi: 10.3390/en10091394.
- [370] T.-V. Nguyen and J. C. S. Wu, "Photoreduction of CO₂ to fuels under sunlight using optical-fiber reactor," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 8, pp. 864–872, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.solmat.2008.02.010.
- [371] Y. Li, W.-N. Wang, Z. Zhan, M.-H. Woo, C.-Y. Wu, and P. Biswas, "Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 100, no. 1–2, pp. 386–392, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.08.015.
- [372] C. Li, R. Guo, Z. Zhang, T. Wu, and W. Pan, "Converting CO₂ into Value-Added Products by Cu₂O-Based Catalysts: From Photocatalysis, Electrocatalysis to Photoelectrocatalysis," *Small*, vol. 19, no. 19, pp. 1–31, May 2023, doi: 10.1002/smll.202207875.
- [373] P. Chatterjee *et al.*, "Photovoltaic/photo-electrocatalysis integration for green hydrogen: A review," *Energy Convers. Manag.*, vol. 261, no. January, p. 115648, 2022, doi: 10.1016/j.enconman.2022.115648.
- [374] D. Luo, D. Ma, S. Liu, K. Nakata, A. Fujishima, and L. Wu, "Electrochemical reduction of CO₂ on fluorine-modified boron-doped diamond electrode," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 121, no. November 2021, p. 108753, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.diamond.2021.108753.
- [375] L. Zhou *et al.*, "Metal-free hybrids of graphitic carbon nitride and nanodiamonds for photoelectrochemical and photocatalytic applications," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 493, pp. 275–280, May 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.01.038.
- [376] B. Kiendl, A. H. Day, and A. Krueger, "Photoelectrocatalytic conversion of CO₂ by transition metal functionalized diamond nanoparticles under solar illumination," doi: 10.26434/chemrxiv-2022-jm92g.

- [377] S. Baluchová, A. Daňhel, H. Dejmková, V. Ostatná, M. Fojta, and K. Schwarzová-Pecková, "Recent progress in the applications of boron doped diamond electrodes in electroanalysis of organic compounds and biomolecules – A review," *Anal. Chim. Acta*, vol. 1077, pp. 30–66, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.aca.2019.05.041.
- [378] J. P. Goss, R. J. Eyre, and P. R. Briddon, "Theoretical models for doping diamond for semiconductor applications," *Phys. status solidi*, vol. 245, no. 9, pp. 1679–1700, Sep. 2008, doi: 10.1002/pssb.200744115.
- [379] N. Yang, J. S. Foord, and X. Jiang, "Diamond electrochemistry at the nanoscale: A review," *Carbon N. Y.*, vol. 99, pp. 90–110, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2015.11.061.
- [380] I. A. Novoselova, E. N. Fedoryshena, É. V. Panov, A. A. Bochechka, and L. A. Romanko, "Electrochemical properties of compacts of nano- and microdisperse diamond powders in aqueous electrolytes," *Phys. Solid State*, vol. 46, no. 4, pp. 748–750, Apr. 2004, doi: 10.1134/1.1711465.
- [381] J. Zang *et al.*, "Surface modification and electrochemical behaviour of undoped nanodiamonds," *Electrochim. Acta*, vol. 72, pp. 68–73, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.03.169.
- [382] W. Hongthani and D. J. Fermín, "Layer-by-Layer assembly and redox properties of undoped HPHT diamond particles," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 19, no. 7–9, pp. 680–684, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.diamond.2010.01.039.
- [383] W. Hongthani, N. A. Fox, and D. J. Fermín, "Electrochemical Properties of Two Dimensional Assemblies of Insulating Diamond Particles," *Langmuir*, vol. 27, no. 8, pp. 5112–5118, Apr. 2011, doi: 10.1021/la1045833.
- [384] S. Lai, O. Sublemontier, E. Aubry, Y. Rousseau, A. Billard, and P. Briois, "Aerosol-based functional nanocomposite coating process for large surface areas," *Sci. Rep.*, vol. 13, no. 1, p. 4709, Mar. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-31933-w.
- [385] B. Angleraud and P. Y. Tessier, "Improved film deposition of carbon and carbon nitride materials on patterned substrates by ionized magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 180–181, pp. 59–65, Mar. 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.037.
- [386] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817, Dec. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b02892.
- [387] P. R. Jubu, O. S. Obaseki, A. Nathan-Abutu, F. K. Yam, Y. Yusof, and M. B. Ochang, "Dispensability of the conventional Tauc's plot for accurate bandgap determination from UV–vis optical diffuse reflectance data," *Results Opt.*, vol. 9, no. May, p. 100273, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.rio.2022.100273.
- [388] S. Poncé *et al.*, "Verification of first-principles codes: Comparison of total energies, phonon frequencies, electron–phonon coupling and zero-point motion correction to the gap between ABINIT and QE/Yambo," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 83, pp. 341–348, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.commatsci.2013.11.031.
- [389] S. Zollner, M. Cardona, and S. Gopalan, "Isotope and temperature shifts of direct and indirect band gaps in diamond-type semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 7, pp. 3376–3385, Feb. 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.45.3376.
- [390] F. Giustino, S. G. Louie, and M. L. Cohen, "Electron-Phonon Renormalization of the Direct Band Gap of Diamond," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 26, p. 265501, Dec. 2010, doi:

10.1103/PhysRevLett.105.265501.

- [391] S. Logothetidis, J. Petalas, H. M. Polatoglou, and D. Fuchs, "Origin and temperature dependence of the first direct gap of diamond," *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 8, pp. 4483–4494, Aug. 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.46.4483.
- [392] T. Sasagawa and Z. X. Shen, "A route to tunable direct band-gap diamond devices: Electronic structures of nanodiamond crystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 7, 2008, doi: 10.1063/1.2986637.