UNIVERSITÉ DE LORRAINE | BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITAIRES

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITÉ DE LORRAINE
Institut Jean Lamour, Campus ARTEM, 54011 Nancy, France
École Doctorale : Chimie-Mécanique-Matériaux-Physique (C2MP)
&
UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE
Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, 63000, Clermont-Ferrand, France

Thèse

Soutenance tenue publiquement le 02 Juillet 2024 pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE l'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Chimie

Nanodiamants et graphite fluorés pour des réflecteurs de neutrons nouvelle génération

Présentée par

Killian Henry

Membres du jury :

Sylvette BRUNET Directrice de Recherche, Université de Poitiers, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers	Rapporteuse
Catherine JOURNET-GAUTIER Professeure des Universités, Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces	Rapporteuse
Jean-Charles ARNAULT Directeur de recherche, CEA, Laboratoire Edifices Nanométriques	Examinateur
Dominique BEGIN Directeur de recherches, Université de Strasbourg, Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé	Examinateur Président du jury
Valery NESVIZHEVSKY Institut Laue-Langevin	Invité
Brigitte VIGOLO Chargée de Recherche, Université de Lorraine, Institut Jean Lamour	Directrice de thèse
Marc DUBOIS Professeur des Universités, Université Clermont Auvergne, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand	Directeur de thèse

Remerciements

Dans un premier temps, je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté de parcourir, lire, corriger et examiner mon travail de thèse et ses quelques 290 pages. Merci à Sylvette Brunet et à Catherine Journet-Gautier d'avoir accepté d'être les rapporteuses de ce manuscrit ainsi que Jean-Charles Arnault et Dominique Bégin d'avoir accepté d'en être les examinateurs. Un grand merci pour vos rapports écrits, vos impressions et questions pendant ma soutenance, notamment celles de Dominique, qui en tant que Président du jury s'est amusé à me challenger sur certaines questions. Malgré la visio pour Sylvette et Jean-Charles, cela ne nous a pas empêché d'avoir de belles discussions, qui, je suis sûr, auraient été d'autant plus fructueuses en présentiel ou autour du pot de thèse.

Je tiens également à remercier chaleureusement Valery Nesvizhevsky d'avoir accepté de faire partie de mon jury en tant que membre invité, mais surtout sans qui tout mon travail de thèse et ce projet ANR n'aurait pas existé. Merci pour nos discussions à l'ILL ou en visio, pour ta pédagogie à parler des neutrons lents, des expériences que nous devions réaliser, mais également ces moments d'intenses réflexion afin de résoudre des imprévus.

En parlant de l'ILL et des expériences que nous y avons réalisées, je tiens également à remercier Didier pour son aide immense et sa disponibilité au cours de nos nombreuses campagnes expérimentales, et sans qui les étapes de montage et de démontage de l'installation auraient pris un temps beaucoup plus long.

Also, I would like to thanks a lot Kylyshbek and Kirill for their help in the design of the experiments, the treatment of the neutron data and their help, patience and good vibes during the experiments. It was really enjoyable to talk and work with you during these days at ILL.

Bien sûr, je n'oublie pas Sylvie, Vittoria et Thomas pour leur implication dans le projet, leur aide durant les campagnes de manips et nos nombreuses discussions en visio ou par mail concernant les nanodiamants et les graphites fluorés. Cela a été très chouette de pouvoir interagir et travailler avec vous, et je vous en remercie.

Marc et Brigitte, merci infiniment pour tout ce que vous avez pu m'apporter. Ce fut un immense plaisir de travailler avec vous quotidiennement (ou par visio) et j'ai énormément appris à vos côtés. Merci également pour nos discussions hors travail, les soirées que nous avons pu passer autour d'un verre (voire plusieurs), ces restos et cette randonnée au Puy de Dôme qui était plus corsée que je ne le pensais. Je vous serais toujours reconnaissant pour ces moments de joies et d'enthousiasmes qui ont englobé nos 3 années ensemble et qui ont fait de cette thèse non seulement une aventure scientifique, mais aussi une très belle aventure humaine. Comme dit pendant la soutenance, j'espère que nous garderons contact, au moins pour se retrouver autour d'un verre ou d'une assiette de temps à autre.

Cette aventure scientifique n'aurait pas été possible sans l'aide de nombreuses personnes, qu'ils soient de l'IJL ou de l'ICCF. Ainsi j'aimerais remercier Mélanie Emo et Jaafar Ghanbaja pour les heures passées au MET à essayer d'analyser les nanodiamants sans les endommager, à fouiller la moindre trace d'impuretés dans ces échantillons et les nombreux spectres EELS, mais également Christine Gendarme pour les dernières heures de formation au MEB et son aide. Certaines analyses DRX n'auraient pas été possibles sans l'aide de Ghouti Medjahdi ainsi que Sébastien Diliberto pour des mesures DRX

complémentaires et les mesures Mössbauer et XRF. Je remercie Lionel Aranda qui m'a formé sur l'ATG et a été d'une grande aide, ainsi que Sébastien Hupont qui m'a aidé et formé sur le Raman et le spectro IR. Je les remercie également pour la bonne humeur dont ils ont fait preuve à chacune de nos interactions et pour les discussions que nous avons pu avoir tout au long de ces années.

Du côté de l'ICCF je peux remercier Elodie Petit pour les mesures IR et RMN, Joel Cellier et Rodolphe Thirouard pour les diffractogrammes des graphites fluorés, Rachid Mahiou pour les mesures de fluorescence et Lawrence Frezet pour m'avoir formé à la RPE et son aide. Je tiens également à remercier Nicolas Batisse pour son aide sur les données ATG et ATG-MS, ainsi que d'avoir accepté de faire partie de mon comité de suivi de thèse et avec qui les discussions ont toujours été agréables. Je remercie Marie Colin et Louise Dauga sans qui il n'y aurait pas eu de graphites fluorés puisqu'elles se sont occupées de la synthèse pendant leur thèse. Je peux également remercier Tomy Falcon pour ses travaux sur le banc F_2 ainsi que Baptiste Clavier pour le montage IR gaz et son aide précieuse pendant nos dernières campagnes expérimentales à l'ILL.

Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier Sébastien Cahen et Claire Hérold qui ont accepté de gérer la partie graphite fluorée à l'IJL et ont donc grandement participé à ma formation sur ces matériaux et les diverses études qui les entourent. Je les remercie pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir, qui ont toujours été enrichissantes ainsi que leur bonne humeur au quotidien. Un énorme merci à Sébastien qui a su me faire confiance à la suite de la soutenance de master et m'a proposé ce projet de thèse. Merci également à Sébastien Fontana, Lucie Speyer et Mickael Bolmont pour les discussions que nous avons pu avoir, leur bonne humeur, leurs conseils et leur aide.

Je profite également de cette occasion pour remercier énormément Manuel Dossot, qui m'a tout d'abord fait confiance en L3 pour m'accepter en stage avec lui, et qui a grandement contribué à mon intérêt pour le travail de laboratoire et à mon parcours jusqu'en thèse. C'est donc tout naturellement que je lui ai proposé de faire partie de mon comité de suivi, offre qu'il n'a pas hésité à accepter et je lui remercie pour ça ainsi que les discussions que nous avons pu avoir lors de ces échanges.

Je tiens également à remercier Solenne Fleutot de m'avoir permis d'effectuer des heures d'enseignement, heures que j'ai pu passer avec les deux Seb, Nicolas Martin, Thomas Girardet, Nadia Canhilo et Soufiane El-Oualid. Je les remercie tous d'avoir partagé ces moments, qui m'ont beaucoup appris et ont été très formateurs.

Viens maintenant le moment de remercier ceux qui ont fait de cette thèse une formidable aventure humaine, les non-permanents de l'IJL et de l'ICCF, mais également mes amis hors labo. Bien sûr, vous mériteriez tous un paragraphe chacun tant vous m'avez apporté, mais malheureusement ce manuscrit est déjà trop long (ohlala quel dommage).

Du côté de l'IJL :

Mauricio (merci d'être le meilleur co-bureau, les délires, les sessions de plaintes de la rédaction, les soirées, pour tout … mais pas merci pour le compte à rebours final de la rédaction et de la soutenance), ***Thomas Girardet*** et ***Azise*** (pour tout, et jamais assez merci), ***Arthur*** (meilleur co-bureau de cet open-space bureautique situé dans le couloir et partagé avec Azise, Thomas et Mauricio, merci pour tout … mais pas pour les comptines pour enfants), ***Sébastien Geiskopf*** (nombreuses soirées, discussions, ciné, musique, pour tout), ***Loris*** (merci pour tout, délires, soirées tisanes et de débauche, partenaire de connerie), ***Nathan*** (sessions TM, cinés, activités extraludiques 🧠 🧀 🐳, pour tout), ***Adèle*** (merci

pour tout, bonne humeur, sourire, nombreux moments passés ensemble, l'ennui des conseils de labo … mais pas merci pour cette sensation de vide en passant devant ton bureau après ton départ), ***Rabita*** (thanks a lot for your kindness, your smile and your positivity), ***Amel*** (ma dose hebdomadaire d'Amel, de bonne humeur et de franche rigolade, la piscine à 7h du mat', pour tout), ***Lucie*** (merci pour les bons moment, les sorties, la piscine 🐳 et pour être la meilleure support émotionnel de rédaction), ***Clélia*** (merci pour tout … mais plus jamais ton frigo dans l'escalier), ***Marco*** (merci pour tout … mais plus jamais ton banc de muscu dans l'escalier), ***Corentin Pfaff*** (les (trop ?) nombreuses soirées chez toi, sessions jeux et cinés, la grimpe et la piscine 🐳), ***Corentin Da Silva Tousch*** (pour tout ce que tu as pu m'apporter vers la fin de thèse), ***Mariam*** (bonne humeur, sourire, les folles sessions de grimpe et de rigolade), ***Maxence*** (les fameuses soirées after, les feur, le futur brassage de bière), ***Marine*** (merci pour les bons moments, ces sessions TM, les folles soirées)**,** ***Baptiste*** (un des grands initiateur de la fièvre de l'escalade et des soirées TM … mais pas merci pour le déménagement de tes briques de béton)**,** ***Clovis*** ('Caporal stagiaire', les soirées, les randos, les discussions, Insane Cherry), ***Pierre-Antoine 'PA'*** (relève du meilleur co-bureau de couloir ?), ***Guillaume*** (the meme lord, j'attends avec impatience cette rando fromage), ***Juan*** (encore merci pour ces weekends à Paris, ces vacances en Normandie et ta folie … c'est une mouche !)**,** ***Hélène*** (également un grand merci pour ces weekends et vacances … et dire que tout a commencé par une bataille en bateau)**,** ***Cécile*** (meilleure VP d'association de labo, merci pour ta bonne humeur et ton rire communicatif)**,** ***Widad*** (vive les jeudis pizza et ton tajine !), ***Roua*** (merci pour ces bon moments et continue d'embêter PA en mon absence !)**,** ***Romain Chevigny*** (merci pour ces belles retrouvailles en toute fin de thèse), ***Agathe*** (les autres fameuses soirées after et les moments rigolos), ***Cyprien*** (dit Cypou, merci pour ces moments), etc.



Bref, je ne vous remercierai jamais assez de m'avoir épaulé, aidé, supporté durant nos nombreuses pauses (🍷) et nos repas, avec parfois (même beaucoup finalement) des discussions loufoques mais pourtant si drôles, de tous les moments partagés hors labo. Pour ceux que je ne connaissais pas avant d'arriver au labo, sachez que vous avez toutes et tous été de belles découvertes. Pour ceux que je connaissais déjà, sachez que je vous aime encore un peu plus qu'avant.

Bien que mes séjours à l'ICCF furent courts et irréguliers, j'aimerais remercier énormément ***Marie***, ***Sébastien De Windt***, ***Nicolas*** et ***Louise*** qui ont rendu mes séjours à l'ICCF bien plus agréables et que j'avais plaisir de retrouver à chacun de mes passages. Merci de m'avoir accueilli, merci pour les moments passés ensemble et encore désolé à ceux dont je n'ai pas pu assister physiquement aux soutenances, je sais que vous avez fait un travail fantastique.

J'en profite également pour remercier mes amis de longue date à qui je dois beaucoup et qui m'ont permis de m'échapper de la thèse à travers de nombreuses soirées et avec qui j'ai notamment pu écumer les restos de Nancy, la 'Dream Team' ***Pauline, Thomas Colin, Emilien, Hugo, Thomas Girardet*** et ***Azise. Anaïs,*** je ne t'oublie pas, tu as récemment rejoint le groupe mais tu as tout à fait ta place et je te remercie

pour les moments passés à nos côtés, ainsi que ton rôle de 'secrétaire' auprès d'Azise, il se débrouille (presque) comme un grand maintenant grâce à toi.

Je remercie également les 'boulets' ***Victoria, Margaux, Lucas*** (… et ***Doug***), ***Ludivine, Flo, Loris*** et ***Azise*** (décidément) qui m'ont également accompagnés durant toute la faculté et que je retrouve chaque année avec énormément de plaisir pour le dorénavant culte 'anniversaire des jumelles' ou pour les soirées de nouvel an.

Lorena, ***Lauren*** et ***Arnaud***, je vous remercie également d'avoir fait partie de cette aventure humaine, vous êtes vous aussi de très belles rencontres et je ne dirais qu'une chose, muchas gracias por todo.

Merci à Teatower pour mon addiction au thé, à ClimbUp et Bloc Session pour mon addiction à l'escalade. Escalade qui n'aurait pas été aussi fun, agréable et addictive sans « Les malades de l'escalade », à savoir Mariam, les Corentins, Amel, Loris, Cyprien, Romain, Clovis, Marine, Baptiste et Bertrand.

Mes derniers remerciements reviennent naturellement à mes parents, ma sœur et plus largement à ma famille qui m'ont toujours soutenue et se sont intéressés à mon travail jusqu'à ma soutenance. Un énorme merci à mes parents pour avoir géré une bonne partie de mon pot et d'avoir pris en charge les frais, mais surtout, merci d'être venu à ma soutenance et d'avoir été là pour moi, ça m'a fait très plaisir et je vous en remercie encore et ne vous remercierai jamais assez pour tout ce que vous avez pu faire pour moi jusqu'à maintenant ♥. Je profite de ces dernières lignes pour remercier une toute dernière fois notre chien Dolphy et nos chats Mitsou et Fiby qui nous ont quittés fin 2021 et début 2022 et qui ont énormément compté pour moi. Vous aussi je ne vous remercierai jamais assez de m'avoir accompagné pendant de nombreuses années, vos disparitions successives ont rendu ce début de thèse difficile et j'aurais adoré passer encore plus de temps avec vous.

Sommaire

REMERCIEMENTS **2**

SOMMAIRE **6**

LISTE DES ABREVIATIONS **8**

INTRODUCTION GENERALE **10**

CHAPITRE I - ETAT DE L'ART **14**

1 LES REFLECTEURS DE NEUTRONS 16

2 GENERALITES SUR LE CARBONE 30

3 COMPOSES D'INTERCALATION DU GRAPHITE 33

4 LES NANODIAMANTS 46

5 LES OBJECTIFS DE LA THESE 66

RÉFÉRENCES **67**

CHAPITRE II - MATERIELS ET METHODES **80**

1 HALOGENATION DES MATERIAUX CARBONES 82

2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX 90

REFERENCES 111

CHAPITRE III - SYNTHESE ET CARACTERISATION DE GRAPHITES FLUORES A HAUTE TENEUR EN PHASE $(C_2F)_N$ POUR DES APPLICATIONS EN REFLECTIVITE DES NEUTRONS LENTS **112**

1 INTRODUCTION 114

2 SYNTHESE DE GRAPHITES FLUORES A HAUTE TENEUR EN PHASE $(C_2F)_N$ 117

3 LA PHASE $(C_2F)_N$ EN TANT QUE REFLECTEUR DE NEUTRONS LENTS 137

4 CONCLUSION 142

RÉFÉRENCES 144

CHAPITRE IV - ETUDES STRUCTURALES ET ELEMENTAIRES DE NANODIAMANTS DE DETONATION EN VUE DE LEUR PURIFICATION PAR DES TRAITEMENTS SELECTIFS PAR CL_2 ET F_2 ..... **146**

SOUS-CHAPITRE IV-I – CARACTERISATION DES NANODIAMANTS ET DETERMINATION DES IMPURETES INORGANIQUES **150**

1 CARACTERISATION DES NANODIAMANTS DE DETONATION 152

2 CONCENTRATION ET DETECTION DES IMPURETES INORGANIQUES 173

3 CONCLUSION 188

RÉFÉRENCES 189

SOUS-CHAPITRE IV-II – PURIFICATION DE NANODIAMANTS DE DETONATION PAR TRAITEMENT THERMIQUE AU CL_2 ..... **196**

1 INTRODUCTION 198

2 TRAITEMENT THERMIQUE DES NDD SOUS ATMOSPHERE INERTE 199

3 TRAITEMENT THERMIQUE SOUS CL_2 202

4 CONCLUSION 222

REFERENCES 223

SOUS-CHAPITRE IV-III – MECANISME DE FLUORATION DES NANODIAMANTS DE DETONATION 226
1 INTRODUCTION 228
2 MECANISME DE FLUORATION D'UNE POUDRE DE NDD 228
3 COMBINAISON DES TRAITEMENTS CL_2 ET F_2 241
4 MECANISME DE DEFLUORATION DES F-ND 247
5 DISCUSSIONS 251
6 VIEILLISSEMENT DES F-ND 254
7 CONCLUSION 260
RÉFÉRENCES 262
CONCLUSION GENERALE 266
ANNEXES 270
ANNEXE 1 – COMPACTION DES POUDRES DE GRAPHITES FLUORES 271
ANNEXE 2 – DIFFRACTOMETRE CONSTRUIT SPECIALEMENT POUR LES MESURES NEUTRONIQUES A L'ILL PAR LES MEMBRES DE L'ANR NERF 272
ANNEXE 3 – DONNEES ATG ET ATG-MS DE L'ECHANTILLON NDB 274
ANNEXE 4 – DONNEES XPS DE COMPOSES A BASE DE CHROME ET DE FER 278
ANNEXE 5 – TRAITEMENT THERMIQUE DES NDD SOUS ATMOSPHERE INERTE 280
ANNEXE 6 – PURIFICATION PAR CL_2 DES NDD 281
ANNEXE 7 – PURIFICATION PAR F_2 DES NDD 288
RÉFÉRENCES 295
RESUME 297
ABSTRACT 297

Liste des abréviations

Sigles	
ANR	Agence Nationale de la Recherche
ICCF	Institut de Chimie de Clermont-Ferrand
IC2MP	Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers
IJL	Institut Jean Lamour
ILL	Institut Laue Langevin
ILM	Institut Lumière Matière
LCPME	Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement
NERF	Slow NEutron Reflection using Fluorinated nanodiamonds and graphite

Neutrons	
NL	Neutrons lents
CN	Cold Neutron (neutrons froids)
UCN	Ultra Cold Neutron (neutrons ultra froids)
VCN	Very Cold Neutron (neutron très froids)

Echantillons	
CIG	Composés d'intercalation du graphite
F-CIG	CIG au fluor
GF	Graphite fluoré
KS	Graphite Timrex KS
NG	Graphite naturel de Madagascar
ND	Nanodiamant
NDD	Nanodiamant de détonation
Cl-ND	Nanodiamants chlorés
F-ND	Nanodiamants fluorés
F-Cl-ND	Nanodiamants chlorés puis fluorés
Cl-F-ND	Nanodiamants fluorés puis chlorés
HPHT	Haute Pression Haute Température
T_A	Température de recuit
T_{Cl}	Température de chloration
T_F	Température de fluoration
T_N	Température de recuit sous azote

Techniques de caractérisations	
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
ATG-MS	ATG couplée à un spectromètre de masse
EDX	Spectroscopie par Energie Dispersive des rayons X
FTIR	Fourrier Transform Infrared (Infrarouge à Tranformée de Fourier)
MET	Microscopie Electronique en Transmission
BF	Bright Field (Champ Clair)
DF	Darf Field (Champ Sombre)
HAADF	High Angle Annular Dark Field (Haut angle annulaire à champ sombre)
HRTEM	Microscopie Electronique en Transmission à Haute résolution
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
XPS	Spectroscopie par Photoélectron X

Notations	
λ	Longueur d'onde
δ	Déplacement chimique (RMN)
δ	Mouvement de déformation (FTIR)
σ	Nombre d'onde (cm^{-1})
σ_{abs}	Absorption
σ_{diff}	Section efficace de diffusion des neutrons
$\sigma_{diff.coh}$	Diffusion cohérente des neutrons
$\sigma_{diff.inc}$	Diffusion incohérente des neutrons
ν	Mouvement d'élongation (FTIR)
ν_s	Elongation symétrique (FTIR)
ν_{as}	Elongation antisymétrique (FTIR)
χ	Electronégativité
θ	Angle (DRX)

Introduction générale

Depuis leur théorisation en 1920 et leur découverte en 1932, les neutrons ne cessent de révolutionner la science, du modèle atomique de la matière à l'énergie nucléaire, en passant par les nombreuses avancées techniques et scientifiques qu'ils ont permis de réaliser. En effet, ces particules élémentaires constituent de parfaites sondes pour étudier la matière puisqu'ils permettent d'étudier la structure cristalline, les propriétés magnétiques ou encore la composition d'un matériau mais également d'étudier les lois fondamentales de la physique. Les progrès en neutronique sont donc d'une grande importance en science fondamentale dans de nombreux domaines, de la biologie à la physique ou encore dans les domaines liés à l'énergie, à l'environnement, la santé ou l'art. On peut notamment citer le développement de nouvelles sources toujours plus puissantes comme l'European Spallation Source (ESS) à Lund en Suède qui sera opérationnel en 2025.

Trois sortes de neutrons peuvent être distingués, les neutrons dits « lents » (NL), « intermédiaires » ou « rapides ». Les NL s'avèrent particulièrement intéressants car ce sont les seuls permettant le phénomène de diffraction, ainsi que les phénomènes optiques, *i.e.* réflexion, réfraction, etc. Avec la tendance mondiale actuelle d'augmenter la plage de NL utiles, les progrès dans ce domaine sont limités par la forte diminution du flux de ces derniers disponibles en sortie du réacteur pour les analyses scientifiques. Cela s'explique principalement par la nature même des réflecteurs de neutrons. Comme ils sont composés d'atomes, généralement espacés d'environ 1 Å, dès que la longueur d'onde des neutrons atteint cette valeur, alors les neutrons ne sont presque plus diffusés : ils pénètrent dans la matière sans intéraction avec cette dernière. De tels neutrons sont « perdus », limitant drastiquement les flux et donc la recherche neutronique ainsi que les applications nucléaires.

L'hypothèse ambitieuse de ce travail de thèse relativement précurseur dans le domaine, propose de résoudre ce problème en modifiant directement les longueurs atomiques caractéristiques en remplaçant les atomes par des clusters nanométriques. L'idée est donc de mimer les réflecteurs standards en remplaçant les atomes ou les noyaux actuellement utilisés par des nanoparticules de matériaux hautement diffusants à faible absorption neutronique, proposant ainsi une rupture de technologie pour ces nouveaux réflecteurs. Parmi les 118 éléments chimiques existants, seuls quelques-uns répondent à ces critères, notamment le carbone et le fluor. Pour ce travail de thèse, nous avons travaillé avec deux matériaux différents : des nanodiamants de diamètre calibré et des graphites fluorés ayant un espace interfeuillet adéquat, la phase $(C_2F)_n$. Ces deux matériaux ont été choisis parce qu'ils possèdent les dimensions caractéristiques qui permettraient de développer les nouveaux réflecteurs indispensables pour combler le gap des vitesses des neutrons non-couvertes actuellement.

Le carbone peut se trouver à l'état naturel sous plusieurs formes cristallisées, dont le diamant et le graphite. Le diamant est obtenu sous des conditions de température et de pression extrêmes atteintes lors des mouvements de subduction des plaques tectoniques. Cependant, grâce aux progrès techniques et scientifiques, des diamants fabriqués artificiellement ont vu le jour au milieu des années 1950. Une autre prouesse compte tenu de l'état métastable du diamant a été d'obtenir des particules nanométriques de ce matériau. Depuis, ces nanodiamants font actuellement l'objet de nombreuses études et sont utilisés dans des domaines comme les applications énergétiques ou biomédicales. Les nanodiamants sont des nanomatériaux constitués intégralement de carbone présentant une hybridation sp^3. Le graphite quant à

lui est un matériau lamellaire constitué de plusieurs feuillets d'atomes de carbone hybridés sp^2 et assemblés en 'nid d'abeille'. Il est par ailleurs déjà utilisé dans les centrales nucléaires en tant que modérateur. La particularité de ce matériau réside dans sa superposition de feuillets de carbone les uns sur les autres. C'est d'ailleurs l'espace entre ses feuillets et la possibilité de le modifier par l'insertion d'un élément qui vont être utilisés ici, puisque l'interaction de ces composés, dits d'intercalation, du graphite avec les neutrons est fortement dépendante de cet espace inter-feuillet.

Il a été montré que des réflecteurs fabriqués à partir de nanodiamants issus d'un procédé de détonation avec un diamètre calibré autour de 5 nm possèdent un fort potentiel réfléchissant. Or, plusieurs problèmes apparaissent : *i*) les nanodiamants de détonation ne couvrent pas toute la gamme de vitesses de neutrons désirée, *ii*) un gap de réflectivité existe entre les nanodiamants et le graphite « pur », *iii*) la présence d'hydrogène, qui est un absorbeur de neutron, et d'impuretés métalliques activables (rendu radioactifs) sous flux neutronique au sein des nanodiamants de détonation limitent drastiquement ses propriétés de réflexions des neutrons. La solution consiste à utiliser le deuxième élément autorisé pour cette nouvelle génération de réflecteur, le fluor. En effet, de par la grande réactivité de sa forme moléculaire gazeuse F_2, celui-ci peut interagir avec les nanodiamants de détonation et convertir les groupements hydrogénés et oxygénés par des liaisons C-F covalentes. Cette stratégie s'avère d'autant plus intéressante que, d'une part, le diamant pur ne réagit pas avec F_2 quelle que soit la température et, d'autre part, une combustion de la couche de carbone sp^2 amorphe présente à la surface des nanodiamants se produit. Cette couche, inévitable dans le procédé de détonation, constitue un autre défaut de ces matériaux dans l'objectif de développer des réflecteurs de neutrons lents. De plus, le fluor moléculaire peut également réagir avec le graphite pour former un nouveau composé covalent, les graphites fluorés. Le greffage covalent des atomes de fluor sur les feuillets de graphite augmente la distance entre ces derniers, passant alors de 3,35 Å à 6 ou 9 Å selon la phase de graphite fluoré et sa composition chimique, CF_1 et $CF_{0,5}$ respectivement. Cette augmentation drastique de la distance interfeuillet, qui permet de modifier l'interaction neutron-matière, peut permettre d'étendre le domaine de réflectivité du graphite vers les plus basses vitesses de neutron.

Une nouvelle classe de réflecteurs à base de nanodiamants et de graphite fluorés fournirait une courbe de réflectivité élevée (proche de 100 %) et pratiquement continue, minimisant voire éliminant ainsi le gap de réflectivité des neutrons existant actuellement, en l'occurrence entre les supermirroirs et graphite.

La purification des nanodiamants avec l'élimination des groupements hydrogénés, de la couche de carbone sp^2 à leur surface et des résidus métalliques constitue une étape indispensable. Cependant, le fluor ne permet pas d'éliminer toutes ces impuretés puisqu'il va former des fluorures métalliques non-volatils qui vont persister dans la poudre de nanodiamants. Un autre gaz halogéné intervient de par sa forte réactivité avec les métaux, formant des composés gazeux éliminables : le dichlore. Celui-ci a déjà été utilisé avec succès dans des travaux de purification de nanotubes de carbone pour éliminer les résidus catalytiques métalliques. Ainsi, l'objectif principal ici consiste à générer des nanodiamants de détonation ultapurs par une combinaison de réactions gaz-solide d'halogénation. Outre les pertes des métaux (chloration) et des groupements hydrogénés et oxygénés ainsi que la couche sp^2 (fluoration), les nanodiamants ultrapurs pourront être rendus hydrophobes de par la présence liaisons C-F, empêchant alors l'adsorption des molécules d'eau, autres absorbeurs de neutron.

Ce travail de thèse, financé par le projet ANR NERF (Projet-ANR-20-CE08-0034), se focalisera donc sur l'étude de ces deux matériaux que constituent les nanodiamants de détonation et les graphites fluorés. L'optimisation des réactions d'halogénation par Cl_2 et F_2 font partie intégrante de ce travail, puisqu'essentielle à l'obtention des matériaux ultrapurs nécessaires pour leur utilisation comme réflecteurs de neutrons. Ceci passe par une caractérisation approfondie par des techniques adéquates qui s'avèrent complexes de par la nature métastable, les quantités souvent très faibles d'impuretés et les dimensions des nanoobjets en présence, en particulier pour le travail sur les nanodiamants. A titre d'exemple, la couche de carbone sp^2 de ces derniers est particulièrement difficile à mettre en évidence. De plus, compte-tenu du contexte dans lequel se situe la thèse, même si cet aspect ne constitue pas le cœur du travail, des expériences de réflectivité des neutrons seront également abordées afin d'évaluer le potentiel de chacun de ces matériaux.

Ce manuscrit de thèse est organisé en 4 chapitres. Après l'état de l'art en lien avec les objectifs et le travail mené rassemblés dans le chapitre 1, des détails expérimentaux sur les traitements chimiques réalisés et les principales techniques de caractérisation utilisés seront décrits dans le chapitre 2. Les résultats obtenus sur la synthèse du graphite fluoré recherché sont rassemblés dans le chapitre 3. Le chapitre 4 décrit et discute l'étude menée sur la purification des nanodiamants.

Le chapitre 1 se focalisera donc sur les travaux existants concernant les nanodiamants de détonation et les graphites fluorés. Les principes de bases de la neutronique seront également abordés dans un premier temps, avec la description du fonctionnement des réflecteurs de neutrons actuels et de leurs limites afin de bien clarifier les objectifs de la thèse. Les matériaux d'intercalation du graphite dont découlent les graphites fluorés covalents seront décrits par la suite. Une attention particulière a été portée sur la synthèse de ces matériaux, notamment les deux phases existantes, $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$ possédant respectivement des distances interfeuillet de 6 et 9 Å. C'est naturellement cette dernière qui va nous intéresser pour ce travail, de par sa grande distance interfeuillet ; elle permet le plus grand élargissement du domaine de réflectivité du graphite. Finalement, les différentes synthèses aboutissant à la formation de nanodiamants seront décrites, tout particulièrement le procédé par détonation, permettant une production en quantités industrielles. Sa structure et sa composition seront détaillées afin de comprendre les problèmes liés à sa pureté non satisfaisante.

Le chapitre 2 est dédié à la description des conditions expérimentales de fluoration et de chloration utilisées sur les nanodiamants de détonation et les graphites fluorés. Les appareils et techniques de caractérisation utilisés tout au long de ce travail de thèse seront également décrits.

Le troisième chapitre de ce manuscrit se concentre sur la synthèse de la phase $(C_2F)_n$ des graphites fluorés, notamment par l'étude de poudre de graphite de différentes granulométries, ainsi que de feuilles de graphites de différentes épaisseurs. Ces conditions expérimentales permettent notamment de favoriser la synthèse de la phase désirée, sans aboutir à une surfluoration ou à l'exfoliation des échantillons. La densité des graphites fluorés s'avère particulièrement importante pour les mesures de réflectivité des neutrons, expliquant notamment que des feuilles de graphite déjà mises en forme soient aussi considérées. Par ailleurs, des mesures de réflectivité des neutrons ont été réalisées sur les poudres de graphite fluoré obtenues et seront discutées dans ce chapitre.

Le chapitre 4, plus conséquent, sera divisé en trois sous-chapitre dans un soucis de clarté. Ainsi, le premier sera dédié à l'étude approfondie de la composition de la surface des nanodiamants de détonation ainsi qu'à l'identification des impuretés inorganiques s'y trouvant à l'état de traces, voire d'ultra-traces. Une nouvelle méthode de détection et d'identification de ces impuretés sera notamment établie.

Le second sous-chapitre détaillera les études de chloration des nanodiamants de détonation et des conditions optimales aboutissant à la réduction significative des impuretés métalliques dans ces particules. Ce travail a notamment mis en lumière la stabilité thermique des nanodiamants comme étant un facteur d'identification de leur pureté.

Le dernier sous-chapitre est dédié aux travaux de fluoration des nanodiamants purifiés par Cl_2. L'étude des mécanismes de fluoration des nanodiamants de détonation, de l'ordre des traitements d'halogénation, ainsi que de la stabilité physico-chimique de ces nanodiamants fluorés seront abordés.

CHAPITRE I

-

ETAT DE L'ART

TABLE DES MATIERES

1 LES REFLECTEURS DE NEUTRONS 16

1.1 LE NEUTRON 16
1.2 LA SCIENCE NEUTRONIQUE 17
1.2.1 HISTORIQUE ET PRINCIPES DE BASE 17
1.2.2 APPLICATIONS ET LIMITES 20
1.3 LES REFLECTEURS DE NEUTRONS ACTUELS 21
1.4 NOUVELLE GENERATION DE REFLECTEURS DE NEUTRON 27

2 GENERALITES SUR LE CARBONE 30

3 COMPOSES D'INTERCALATION DU GRAPHITE 33

3.1 LES CIG IONIQUES 33
3.2 CAS DE L'INTERCALATION DES HALOGENES 35
3.3 CIG COVALENTS 37
3.3.1 OXYDE DE GRAPHITE 38
3.3.2 LES GRAPHITES FLUORES 40

4 LES NANODIAMANTS 46

4.1 SYNTHESE ET APPLICATIONS DES NANODIAMANTS 47
4.1.1 HPHT 47
4.1.2 ABLATION LASER PULSEE 48
4.1.3 DETONATION 49
4.1.4 BILAN – QUEL CHOIX DE MATERIAU POUR LES REFLECTEURS DE NEUTRONS ? 52
4.2 IMPURETES DANS LES NANODIAMANTS DE DETONATION 53
4.2.1 LES IMPURETES INORGANIQUES CONTENUES DANS LES NDD 54
4.2.2 LES IMPURETES DE CŒUR: LES CENTRES NV 56
4.2.3 LES IMPURETES DE SURFACE 58
4.3 PURIFICATION DES NANODIAMANTS DE DETONATION 59
4.3.1 PURIFICATION PAR VOIE LIQUIDE 60
4.3.2 PURIFICATION PAR VOIE GAZEUSE 62
4.4 HALOGENATION DES NANODIAMANTS DE DETONATION 62
4.4.1 FLUORATION 63
4.4.2 CHLORATION 64
4.4.3 BROMATION ET IODATION 65

5 LES OBJECTIFS DE LA THESE 66

RÉFÉRENCES 67

Ce premier chapitre s'articule en cinq parties afin de situer le contexte des différents travaux réalisés au cours de cette thèse. La première partie pose les bases de la physique des neutrons, de son application dans le domaine scientifique ainsi que ses limitations et les moyens permettant de relever les défis actuels rencontrés dans ce domaine. A l'issue de ces recherches, deux matériaux carbonés, le graphite et le diamant, s'avèrent particulièrement intéressants pour les applications en science des neutrons. La deuxième partie de ce chapitre posera les bases fondamentales autour du carbone et des matériaux qui en découlent. Les parties trois et quatre permettront de décrire plus en détail le graphite et le diamant comme matériaux d'intérêt et les défis à relever pour notre application. Finalement, la dernière partie établira les objectifs de thèse à atteindre.

1 LES REFLECTEURS DE NEUTRONS

La diffusion des neutrons est l'un des moyens les plus efficaces pour obtenir des informations sur la structure de la matière, d'autant plus que c'est une technique non destructive. Les neutrons permettent d'étudier la matière dans de nombreux domaines scientifiques, comme la physique fondamentale, la science des matériaux ou la biologie. La neutronique prend donc une part de plus en plus importante dans la recherche, notamment avec le développement de nouvelles sources toujours plus puissantes comme l'European Spallation Source (ESS) à Lund en Suède qui sera opérationnel en 2025.

Ainsi, cette section se concentrera sur l'histoire de la découverte du neutron et ses conséquences dans la science moderne, les applications qui en découlent ainsi que les limites auxquelles font face les chercheurs. Enfin, nous discuterons de la possibilité de créer une nouvelle génération de réflecteurs de neutrons, permettant d'exploiter l'ensemble de la plage neutronique possédant des propriétés optiques puisque c'est l'application à laquelle je me suis intéressé dans ce travail de thèse.

1.1 LE NEUTRON

Le neutron est une particule constitutive du noyau atomique, qui fut découvert en 1932 par James Chadwick [1,2] suite aux travaux de Bothe et Becker ainsi que ceux du couple Joliot-Curie [3,4]. Sa première théorisation émane de Rutherford [2,5], qui en 1920 fait l'hypothèse d'une particule neutre résultante de la forte interaction d'un proton et d'un électron, et un peu plus massive qu'un proton (m_{proton} = 1,0073 u.m.a. = $1{,}672 \cdot 10^{-27}$ kg ; u.m.a. correspondant à l'*unité de masse atomique*).

Cette découverte a ouvert tout un champ de la physique : la neutronique. Cette thématique est développée plus en détail dans la section §I.1.2 ci-dessous. De cette science, découlent les caractéristiques du neutron [6]. Tout d'abord sa masse, m_n égale à 1,0087 u.m.a., soit $1{,}67493 \cdot 10^{-27}$ kg, que Chadwick pensait égale à 1. On remarque que la masse du neutron est extrêmement proche de celle du proton. Le neutron ne porte pas de charge électrique, toutefois il possède un spin ½ ainsi qu'un moment magnétique μ_n de $-1{,}913$ μ_N (μ_N magnéton nucléaire). C'est d'ailleurs grâce à ce moment magnétique que les neutrons seront utilisés pour l'étude du magnétisme des matériaux. La découverte du neutron a également permis l'avènement de la fission nucléaire [3,4].

1.2 La science neutronique

1.2.1 Historique et principes de base

La science neutronique, qui s'intéresse à l'étude des interactions neutrons-matière, a débuté avec l'hypothèse de l'existence du neutron par Rutherford en 1920. Dès sa découverte, de nombreux travaux ont été menés afin de déterminer leurs caractéristiques, mais également leur importance dans la structuration de la matière. Heisenberg s'est notamment intéressé à ce problème et conclut en 1932 que le noyau des atomes était constitué de protons et de neutrons. Par ailleurs, Chadwick et Goldhaber font la première mesure précise de la masse du neutron en 1935 [7], bien que des travaux antérieurs des Joliot-Curie avaient déjà montré que le neutron avait une masse supérieure à celle du proton [4]. En parallèle de ces travaux, Fermi réussit à expliquer la radioactivité β des neutrons et aboutit à la synthèse d'isotopes radioactifs par le bombardement neutronique d'éléments lourds [4]. Ces travaux représentent les prémices de la fission nucléaire.

Le neutron ne révolutionne pas seulement la structure du monde atomique, mais également les techniques de caractérisation. En effet, le fait que les neutrons ne portent pas de charge et possèdent un spin non-nul implique qu'ils peuvent interagir avec la matière par des interactions nucléaires et magnétiques, ce qui fait des neutrons des sondes parfaites pour caractériser la matière. D'autant plus que, d'après la mécanique quantique le neutron étant une particule, une longueur d'onde λ peut lui être attribuée.

Afin de comprendre comment les neutrons peuvent servir de sonde, il faut tout d'abord établir leurs propriétés mécaniques. Ainsi, en se basant sur l'énergie cinétique (Eq. I.1), la relation de De Broglie (Eq. I.2) et le nombre d'onde k d'une particule (Eq. I.3), les propriétés des neutrons sont accessibles [8].

$$E = \frac{1}{2} m_n v^2 \qquad \text{Eq. I.1}$$

avec m_n la masse du neutron (en kg) et v la vélocité (en m/s).

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_n v} \qquad \text{Eq. I.2}$$

où h est la constante de Planck de valeur $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J.s et p le moment cinétique (en kg.m²/s).

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \qquad \text{Eq. I.3}$$

En injectant Eq. I.2 dans Eq. I.1, la relation Eq. I.4 peut être obtenue:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \left(\frac{h}{m\lambda}\right)^2 = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \qquad \text{Eq. I.4}$$

Puis, en combinant les équations Eq. I.3 et Eq. I.4, la relation Eq. I.5 apparait :

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{h^2}{2m\left(\frac{2\pi}{k}\right)^2} = \frac{h^2 k^2}{2m(2\pi)^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \qquad \text{Eq. I.5}$$

avec $\hbar$ la constante de Planck réduite (ou constante de Dirac).

C'est en combinant ces équations et en les reliant à la température *via* la constante de Boltzmann k_B ($1{,}381 \cdot 10^{-23}$ J/K) que la relation permettant de remonter à l'ensemble des propriétés mécaniques des neutrons est extraite (Eq. I.6) :

$$E = \frac{1}{2}\mathrm{m}v^2 = \frac{h^2}{2\mathrm{m}\lambda^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mathrm{m}} = k_B T \qquad \text{Eq. I.6}$$

En injectant les valeurs correspondant aux constantes utilisées, la masse du neutron et en transformant les unités de l'énergie en meV (1 eV = $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ J), de λ en Å (10^{-10} m), $Å^{-1}$ pour k et la température en Kelvin (1 K = 278,15 °C), nous arrivons alors à l'équation Eq. I.7 suivante [8] :

$$E = 5{,}227 \cdot v^2 = 81{,}81 \cdot \frac{1}{\lambda^2} = 2{,}072 \cdot k^2 = 0{,}08617 \cdot T \qquad \text{Eq. I.7}$$

Ainsi, en connaissant l'un de ces paramètres, tous les autres sont accessibles, ce qui rend possible une catégorisation des neutrons en fonction de leur énergie, vitesse, température ou longueur d'onde.

Habituellement, la catégorisation la plus utilisée est fondée sur l'énergie des neutrons. En revanche, la limitation n'est pas nette et différentes valeurs peuvent être obtenues dans la littérature [6,8–10], d'autant que la nomenclature se base sur la vitesse et la température. Ainsi, nous pouvons retrouver des neutrons dit « froids » ou « chauds », mais également des neutrons « lents » ou « rapides ». Le ***Tableau I.1*** récapitule cette catégorisation des neutrons, tandis que la ***Figure I.1*** montre la plage de vélocité des différents neutrons. Dans la suite de ce manuscrit de thèse, nous délimiterons les neutrons « ultra froids » (UCN) allant de 0 à 8 m/s, « très froids » (VCN) de 8 à 200 m/s, « froids » (CN) de 200 à 1 000 m/s et les neutrons « thermiques » de 1 000 à 4 000 m/s.

Tableau I.1 Classement des neutrons en fonction de leur énergie, température, vélocité et longueur d'onde.

		Energie (meV)	Température (K)	Vélocité (m/s)	Longueur d'onde (Å)	Réf.
Neutrons lents	Ultra froids (UCN)	$1 \cdot 10^{-4} – 0{,}1$	$1 \cdot 10^{-4} – 1$	2 – 138	1 000 – 30	[6,8–10]
	Très froids (VCN)	$1 \cdot 10^{-4} – 0{,}5$	$10^{-3} – 5$	10 – 309	1 000 – 10	
	Froids (CN)	0,5 – 25	0,01 – 300	978 – 2 000	400 – 1	
	Thermiques	25 – 100	60 – 1 160	978 – 4 374	4 – 1	
	Epithermiques	25 – 1 000	$300 – 1 \cdot 10^4$	$4\,374 – 1{,}4 \cdot 10^4$	1 – 0,1	
	Résonants	$1\,000 – 1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^4 – 1 \cdot 10^6$	$1{,}4 \cdot 10^4 – 1{,}4 \cdot 10^5$	$10^{-1} – 10^{-2}$	
Intermédiaires		$1\,000 – 1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^4 – 1 \cdot 10^{10}$	$1{,}4 \cdot 10^4 – 1{,}4 \cdot 10^7$	$10^{-1} – 10^{-4}$	
Rapides		$5 \cdot 10^8 – 2 \cdot 10^{10}$	$> 1 \cdot 10^{10}$	$9{,}8 \cdot 10^6 – 6 \cdot 10^7$	$< 10^{-5}$	
Très rapides		$1 \cdot 10^{10} – 5 \cdot 10^{10}$	-	-	-	
Ultra rapides		$5 \cdot 10^{10} – 1 \cdot 10^{13}$	-	-	-	
Relativistes		$> 1 \cdot 10^{13}$	-	-	-	

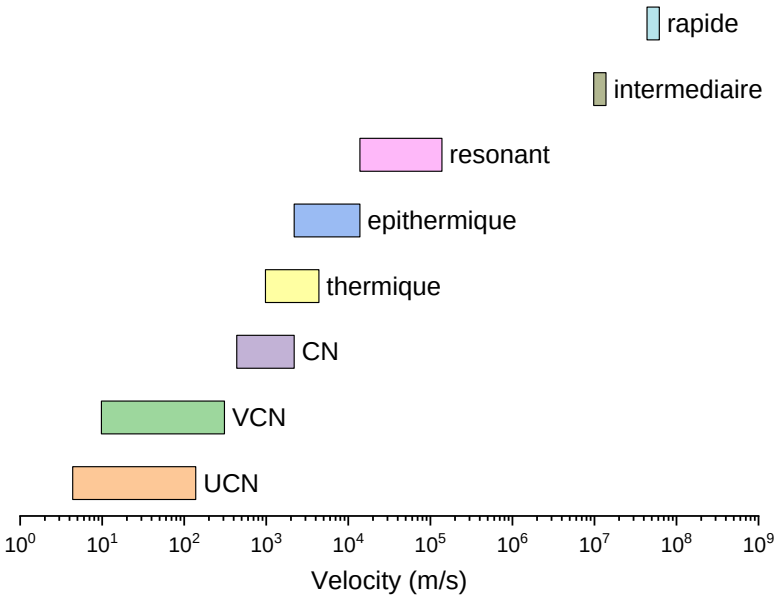

Figure I.1 Plage de vélocité des différentes catégories de neutrons.

Cette classification des neutrons permet surtout de comprendre leurs interactions avec la matière. Lorsque la longueur d'onde des neutrons est comparable à celle entre les atomes – de l'ordre de l'angström – alors des phénomènes optiques semblables à l'interaction lumière-matière apparaissent. A noter que seuls les neutrons lents possèdent ces propriétés. Ces phénomènes optiques sont la *transmission*, la *réfraction*, la *réflexion*, la *diffraction* et la *diffusion* et sont illustrés dans la ***Figure I.2***.

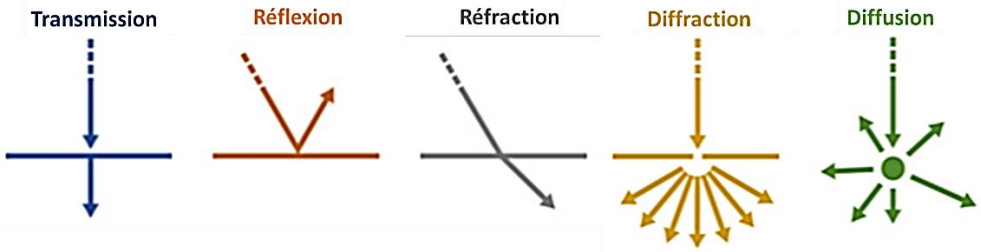

Figure I.2 Représentation des principaux phénomènes optiques de la lumière (et des neutrons lents).

Les premiers travaux sur la diffraction des neutrons remontent à 1936 [3,11,12], où il a été découvert que les neutrons thermiques possèdent une longueur d'onde comparable à celle des rayons X. Dès lors, la recherche autour des propriétés optiques des neutrons n'a cessé de croitre, avec notamment l'établissement de la théorie de la diffusion des neutrons par les noyaux atomiques [13]. L'onde résultante de cette interaction peut être caractérisée par son amplitude *b*, la *longueur de diffusion cohérente*, qui est de l'ordre du femtomètre (fm, 10^{-15} m). Pour décrire la diffusion d'un flux de neutrons, cette théorie utilise la notion de *section efficace de diffusion des neutrons* σ_{diff} qui représente la probabilité d'interaction des neutrons avec la matière, où l'unité est le barn (1 b = 10^{-24} cm²). Cette section efficace σ_{diff} est constituée de deux composantes : les diffusions *cohérente* $\sigma_{diff.coh}$ et *incohérente* $\sigma_{diff.inc}$. Ces dernières décrivent la probabilité que les neutrons soient diffusés de façon unidirectionnelle (diffusion cohérente) ou à l'inverse diffusés dans toutes les directions (diffusion incohérente). D'ailleurs, $\sigma_{diff.coh}$ et *b* sont reliées par la relation $\sigma_{diff.coh} = 4\pi b^2$. En terme de caractérisation de la matière, $\sigma_{diff.coh}$ est sensible à l'arrangement des atomes, tandis que $\sigma_{diff.inc}$ est dépendante de la position atomique

[6]. Plus de détails concernant ces sections efficaces peuvent être trouvés dans la littérature [13–15]. Une dernière section efficace est utilisée afin de caractériser l'ensemble des phénomènes neutroniques : l'*absorption* σ_{abs}. Cette grandeur est reliée à la probabilité de production d'un noyau avec un neutron supplémentaire, pouvant engendrer par la suite un processus de fission nucléaire.

La période de la découverte du neutron correspond également à l'essor des travaux sur la radioactivité [3,4]. En réalité, ces travaux ont énormément contribué au développement de la neutronique, puisqu'à partir de l'étude du bombardement d'éléments légers par des rayons α (*i.e.* faisceau de noyaux d'hélium) et de la décroissance des radiations β (*i.e.* faisceau d'électrons) de certains éléments, deux nouvelles forces fondamentales ont été découvertes : les forces d'interaction nucléaire fortes et faibles [3,4]. L'étude de la radioactivité des atomes aboutit à l'établissement de la fission nucléaire, processus dans lequel un atome lourd instable est bombardé par un neutron afin que ce dernier s'absorbe dans le noyau de l'atome, engendrant sa division en deux éléments plus légers et la libération d'autres neutrons. Ce processus produit donc des neutrons dit « libres », car non liés à un atome. Ce sont ces mêmes neutrons qui ont été utilisés pour décrire les propriétés optiques des neutrons et conduire à la théorie de la diffusion des neutrons.

C'est par l'utilisation de ces deux processus que les expériences modernes de neutrons fonctionnent : la fission nucléaire permet de créer des neutrons libres en grande quantité, neutrons qui pourront être utilisés pour sonder la matière *via* leurs propriétés optiques et magnétiques.

1.2.2 APPLICATIONS ET LIMITES

Il existe plusieurs façons de produire des neutrons libres, mais seulement deux sources de grande dimension sont dédiées à la recherche : la première est un réacteur nucléaire de recherche fonctionnant par fission nucléaire, la deuxième se fait avec une source à spallation, où le bombardement d'une cible (généralement du plomb) par des protons hautement énergétiques engendre la création des neutrons [13]. La première source permet un flux continu de neutrons, tandis que la seconde permet d'avoir un faisceau pulsé modulable. Généralement, le flux neutronique de telles sources se situe entre 10^{12} et 10^{15} neutrons/cm²/s [6,10]. En revanche, ces sources produisent des neutrons rapides, ayant une énergie proche du MeV avec une vitesse dépassant les 10 000 km/h (***Tableau I.1***).

Afin d'exploiter les propriétés optiques de ces neutrons hautement énergétiques, ceux-ci doivent être ralentis : ils vont ainsi subir une *thermalisation*. Le ralentissement se produit par le biais de *modérateurs*, qui vont réduire la vitesse jusqu'à ~2 000 m/s. Le principe est fondé sur l'agitation thermique de la matière : c'est un échange d'énergie cinétique des neutrons rapides avec les atomes du modérateur à travers des chocs élastiques, ce qui les ralentit [16]. En effet, lorsque les neutrons ont une énergie supérieure à l'énergie cinétique de l'agitation thermique des atomes du modérateur, alors les neutrons vont perdre de l'énergie lors de chaque collision. Une fois la température des neutrons égale à celle du modérateur, un équilibre est atteint. Ces neutrons sont alors appelés neutrons thermiques. La ***Figure I.3*** représente la thermalisation des neutrons rapides par un modérateur.

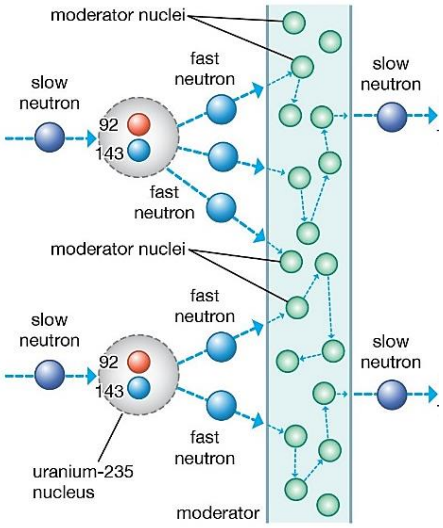

Figure I.3 Schéma de la thermalisation des neutrons rapides par les collisions avec les atomes d'un modérateur. Schéma repris de [17]

Pour créer ces modérateurs, trois paramètres sont à respecter : la matière des constituants doit *i*) fortement diffuser les neutrons, σ doit être élevée ; *ii*) fortement modérer les neutrons (les ralentir), c'est-à-dire avoir une faible masse atomique et *iii*) faiblement absorber les neutrons, σ_{abs} doit être faible [16]. Ainsi, les meilleurs modérateurs sont composés d'eau (H_2O), d'eau lourde (D_2O), de graphite, de béryllium ou d'oxyde de béryllium BeO ou encore de deutérium liquide (à 25 K) [13,16]. Le nombre de collisions nécessaire pour thermaliser les neutrons en fonction des modérateurs est le suivant : 16 collisions pour H_2O, 29 pour D_2O, 69 pour Be et 91 pour du graphite [18]. A titre d'exemple, il faudrait 1730 collisions avec un modérateur fait d'uranium, d'où la nécessité d'utiliser des atomes légers.

Toutefois, une première limitation peut être notée dans la production de neutrons libres. Lors de la thermalisation, certains neutrons sortent du réacteur sans avoir été modérés, puisque réfléchis inélastiquement (avec perte d'énergie). On dit que ces neutrons sont *perdus*. Cette perte diminue le flux de neutrons thermiques disponible en sortie de réacteur, parfois de plusieurs ordres de grandeurs [19]. Pour contrer cette diminution du flux disponible, des réflecteurs de neutrons sont utilisés. C'est en particulier à ces réflecteurs auxquels nous nous sommes intéressés pour notre étude. La section §I.1.3 suivante les décrit plus en détail.

1.3 LES REFLECTEURS DE NEUTRONS ACTUELS

Une fois la thermalisation des neutrons accomplie, ceux-ci sont « transportés» jusqu'aux différentes lignes expérimentales par des guides installés tout autour du réacteur, pouvant atteindre une centaine de mètres de longueur. Le transport se réalise au moyen de multiples réflexions à l'intérieur de ces guides. Un exemple du nombre de lignes expérimentales et des instruments disponibles à l'*Institut Laue Langevin* (ILL, Grenoble, France) est donné dans la ***Figure I.4***. Ces réflecteurs de neutrons doivent être constitués de matériaux avec une grande section efficace de diffusion, et des matériaux de faible masse atomique.

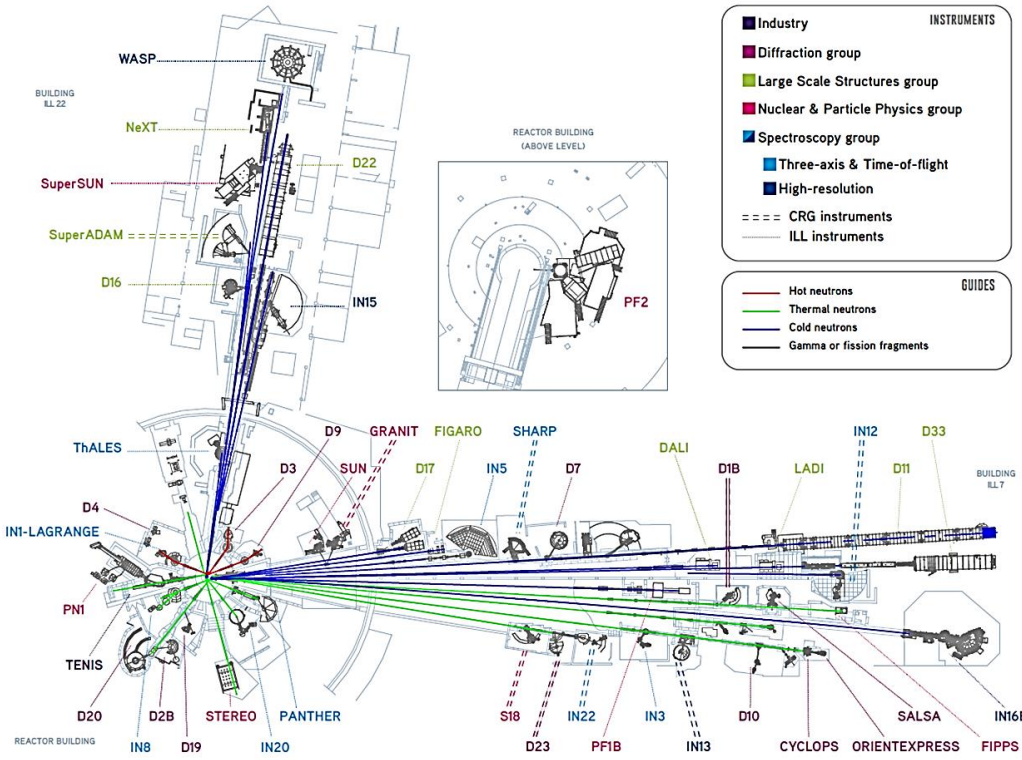

Figure I.4 Schéma des guides de neutrons et des instruments présents à l'ILL. Les lignes rouges, vertes et bleues représentent respectivement des flux de neutrons chauds, thermiques et froids. Issu de la référence [20].

La première génération de guide était conçue à partir de plaques de verre recouvertes d'une fine couche de nickel, ou de nickel enrichi en ^{58}Ni [10,21,22]. Ces guides présentaient une très faible perte des neutrons, seulement 1 % de perte par rebond [10,21]. Par la suite, afin d'augmenter la plage angulaire de réflexion des neutrons thermiques, des alternances de bicouches Ni/Ti ont été développées, jusqu'à obtenir des *supermiroirs*, une alternance de bicouches où l'épaisseur n'est pas constante [23,24]. La ***Figure I.5*** représente la réflectivité des neutrons thermiques en fonction de l'angle d'incidence sur une monocouche de Ni (***Figure I.5a***), des multicouches Ni/Ti (***Figure I.5b***) et un supermiroir Ni/Ti (***Figure I.5c***). Cette figure, basée sur les travaux de Broekhuijsen (2021) [24], décrit le mode de fonctionnement d'un supermiroir comme suit :

- ***Figure I.5a*** Sur une monocouche, les neutrons incidents sont réfléchis par la couche de Ni et par le substrat. Ici, une analogie avec la diffraction des rayons X peut être considérée. Lorsque la différence de réflectivité entre les deux couches (Ni et substrat) est égale à la longueur d'onde des neutrons incidents, alors un maximum de réflectivité apparait. Ainsi, un maximum sera trouvé pour chaque multiple de λ, d'où la présence de nombreux pics de réflectivité (***Figure I.5b***).

- ***Figure I.5c*** Dans le cas d'une alternance de bicouches Ni/Ti de même épaisseur, deux phénomènes vont avoir lieu : la réflectivité de l'épaisseur totale des couches et la réflectivité périodique d'une bicouche Ni/Ti. Cela se traduit respectivement par l'apparition de petits pics, les franges de Kiessig (observation de N-2 franges, avec N le nombre de bicouches), et des pics de Bragg dus à la période des bicouches (***Figure I.5d***), où *m* est la période d'une bicouche.

- ***Figure I.5e*** Si la réflectivité totale d'une multicouche peut en principe être proche de l'unité pour un nombre de périodes suffisamment élevé, cela est le cas seulement dans une plage angulaire très étroite autour du premier pic de Bragg. Pour augmenter la plage angulaire, une alternance de bicouches avec des épaisseurs différentes est utilisée : des supermiroirs sont alors créés. Les bicouches sont généralement de moins en moins épaisses à mesure que l'on se rapproche du substrat. La variation d'épaisseur permet de contrer le problème de la chute brutale de réflectivité des multicouches (***Figure I.5f***). Cette fois, *m* représente le pouvoir de réflectivité d'un supermiroir par rapport à une monocouche de Ni.

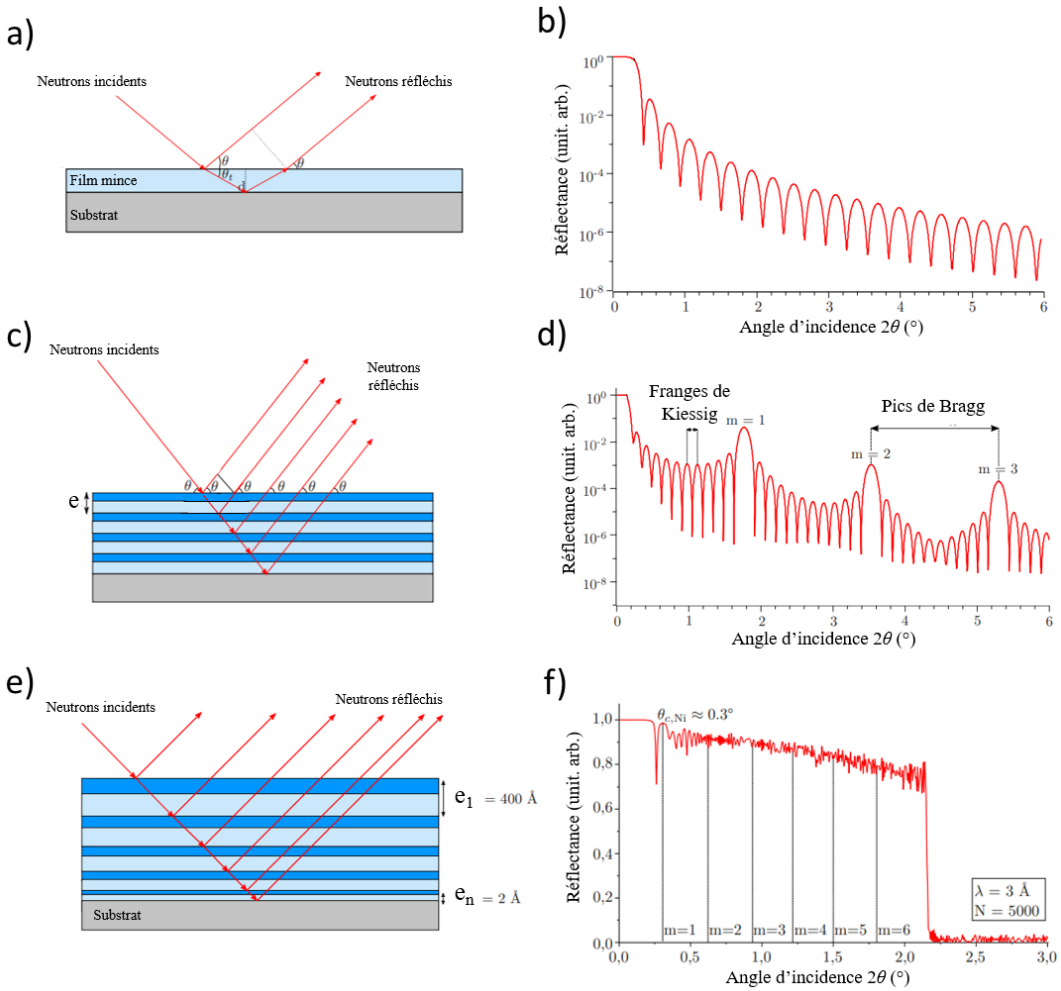

Figure I.5 Illustration du principe de fonctionnement d'un supermiroir pour la réflexion des neutrons lents, à partir des cas suivants : (**a**) une monocouche de Ni, dont la réflectivité neutronique pour une épaisseur de 30 nm a été simulée (**b**) ; (**c**) des multicouches Ni/Ti de même épaisseur et (**d**) la réflectivité neutronique de 12 bicouches Ni/Ti d'épaisseur totale 50 nm ; (**e**) un supermiroir Ni/Ti avec variations d'épaisseur, où la réflectivité de 5000 bicouches a été simulée (**f**). Les couches reposent toutes sur un substrat de Si, et les simulations ont été réalisées avec une longueur d'onde neutronique de 5 Å pour (**b**) et (**d**), et de 3 Å pour (**f**). Réadapté de Broekhuijsen (2021) [24].

Bien que les supermiroirs étendent considérablement le champ de neutrons utiles pour les expériences de diffusion, il s'avère que la perte de neutrons est plus élevée que pour une monocouche de Ni. Ici, une perte de 10 % des neutrons est estimée à chaque rebond [10,21]. D'autres matériaux peuvent être utilisés pour créer ces réflecteurs, notamment le Be qui peut servir également de modérateur [6], ou son oxyde BeO [25]. Le graphite est aussi un matériau de choix en tant que

modérateur et réflecteur dans des réacteurs nucléaires à but énergétique [26,27], plus particulièrement pour des neutrons thermiques. Le ***Tableau I.2*** répertorie les matériaux utilisés en tant que refroidisseur et réflecteur dans les principaux réacteurs de recherche mondiaux.

Tableau I.2 Liste des principaux réacteurs de recherche dans le monde, avec indication de la puissance, des types de refroidisseur et de réflecteur utilisés, ainsi que du flux de neutrons obtenu. Issu de Fernandez-Alonso et Price (2013) [6].

Nom	Puissance (MW)	Refroidisseur	Réflecteur	Flux
High-Flux Reactor (HFR, Grenoble, France)	58,3	D_2O	D_2O	$1,5 \cdot 10^{15}$
Forschungsreaktor München II FRM-2 (Munich, Allemagne)	20	H_2O	D_2O	$8 \cdot 10^{14}$
Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB, Berlin, Allemagne)	10	H_2O	Béryllium	$\sim 10^{14}$
Budapest Neutron Centre (BNC, Budapest, Hongrie)	10	H_2O	Béryllium	$\sim 2,2 \cdot 10^{14}$
Open-pool Australian lightwater reactor (OPAL, Sydney, Australie)	20	H_2O	D_2O	$\sim 4 \cdot 10^{14}$
High Flux Isotope Reactor (HFIR, Oak Ridge, USA)	85	H_2O	Béryllium	$2–6 \cdot 10^{15}$
National Institute of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, USA)	20	D_2O	D_2O	$1,5 \cdot 10^{14}$
China Advanced Research Reactor (CARR, Pékin, China)	65	D_2O	Graphite	$8 \cdot 10^{14}$
Japan Research Reactor-3 JRR-3M (Tokai, Japon)	20	H_2O	D_2O	$2 \cdot 10^{14}$
Orphee (Saclay, France)	14	H_2O	D_2O	$3 \cdot 10^{14}$
RA-10 (Buenos Aires, Argentine)	30	H_2O	D_2O	10^{14}
TRIGA-class MarkII (USA)	0,14	H_2O	Graphite	$4 \cdot 10^{12}$
IBR-II/ Joint Institute for Nuclear Research (JINR, Dubna, Russie)	1850	Na	Ni/acier	10^{16}
PIK/ Petersburg Nuclear Physics Institute (PNPI, Gatchina, Russie)	100	H_2	D_2O	$5 \cdot 10^{15}$

Bien que les neutrons froids (CN, VCN et UCN) soient connus depuis la fin des années 1940 [28], la recherche les mettant en œuvre pour les utiliser s'est intensifiée seulement depuis une vingtaine d'années (***Figure I.6****, gauche*), notamment celle concernant l'utilisation de nouveaux matériaux pour fabriquer des réflecteurs de neutrons (***Figure I.6****, droite*). On peut notamment citer les travaux du groupe de Nesvizhevsky [29–33] qui se sont notamment concentrés sur l'utilisation de nanoparticules, plus particulièrement des nanoparticules de diamant. D'autres travaux récents comparent ces « nanodiamants » (ND) avec l'hydrure de magnésium MgH_2 [19,34]. On pourra également citer les travaux de Atchison et collaborateurs [35–37] qui portent sur l'utilisation de films de diamant (diamond-like carbon) pour les UCN.

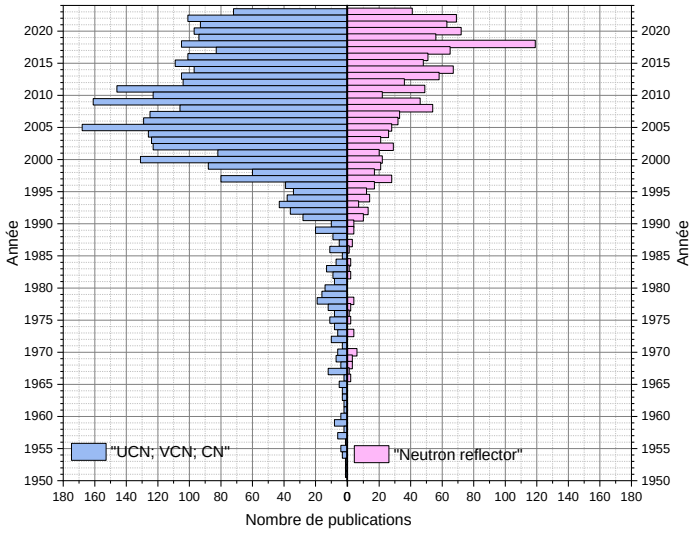

Figure I.6 A gauche : nombre de publications répertoriant « ultra cold neutrons », « very cold neutrons » et « cold neutrons ». A droite : nombre de publications mentionnant « neutron reflector ». Réalisé à partir des résultats de Web Of Science en Octobre 2023.

Ce regain d'intérêt peut s'expliquer par le fait que les UCN, et les VCN dans une moindre mesure, de par leur très faible longueur d'onde, peuvent être réfléchis totalement par une surface indépendamment de l'angle d'incidence. Cela permet de pouvoir les stocker, généralement dans des bouteilles [28,33,38], permettant ainsi l'étude de leurs propriétés fondamentales ou pour l'étude de la matière condensée [39]. Un exemple de bouteille de stockage pour VCN est illustré en ***Figure I.7***, d'après les travaux de Lychagin *et al.* (2009) [33].



Figure I.7 Exemple de bouteille de stockage de VCN, où les parois (à gauche) sont constituées de nanoparticules de diamant contenues par une feuille d'aluminium. Le haut de la bouteille (à droite) est également en aluminium. Issu de Lychagin *et al.* (2009) [33].

Lorsqu'ils sont stockés, les UCN/VCN agissent comme un gaz parfait à la différence que la densité de neutrons/cm^3 décroit à cause de la radioactivité β (~15 min) et des interactions avec les parois. En effet, à chaque collision, les neutrons possèdent une probabilité d'être absorbés par les noyaux atomiques de la paroi ou d'être réfléchis inélastiquement [12] ; ces neutrons sont perdus. Par conséquent, leur stockage est limité dans le temps. De plus, les bouteilles standards de stockage des UCN étant recouvertes de béryllium, leur toxicité pose problème [36,40]. Ainsi, l'ensemble de ces phénomènes a conduit à rechercher des matériaux ne contenant pas d'hydrogène (nous en verrons plus

loin la raison) et possédant un haut potentiel de diffusion, d'où ce regain d'intérêt pour le stockage des UCN/VCN.

A l'heure actuelle, nous pouvons résumer le potentiel de réflectivité des principaux réflecteurs (DLC, supermiroir et graphite) en fonction de la vélocité des neutrons [30,32,41]. Cela est illustré dans la ***Figure I.8***. Il apparait que pour des réflecteurs construits à base de DLC (ligne noire), la réflectivité est très bonne pour les faibles vélocités, notamment pour des UCN, mais chute rapidement dès que la vélocité augmente. En ce qui concerne le meilleur supermiroir [42] (ligne pointillée), celui-ci possède une réflectivité parfaite dans le domaine des UCN, puis la réflectivité diminue de 20 % jusqu'à atteindre 50 m/s, vitesse au-delà de laquelle la réflectivité chute drastiquement. Le graphite (ligne tiret-point) fonctionne exclusivement pour les CN et les neutrons thermiques, il est d'ailleurs utilisé comme modérateur dans les réacteurs nucléaires. Ainsi, il existe un *gap de réflectivité* dans le domaine des VCN et CN, symbolisé dans la ***Figure I.8*** par la flèche rouge. Ce domaine de vélocité non encore compatible avec aucun réflecteur existant pose des limitations sévères. Il est en effet primordial que la réflectivité puisse couvrir toute la gamme des vélocités des neutrons pour plusieurs raisons : *i*) toute la gamme des neutrons lents est utile pour les recherches en science de la matière ; *ii*) les centres de recherche utilisent les UCN pour leurs expériences [43–46]; *iii*) la durée de stockage des UCN/VCN est limitée. L'enjeu actuel du domaine est donc de trouver de nouveaux matériaux possédant les propriétés requises pour combler cette lacune de réflectivité.

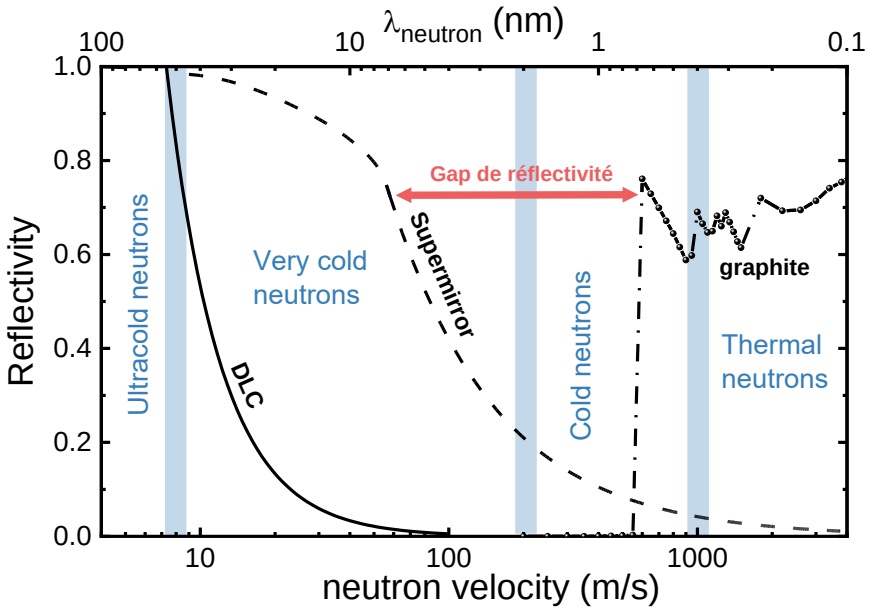

Figure I.8 Probabilité de réflectivité en fonction de la vélocité des neutrons (bas) et de leur longueur d'onde (haut) pour différents matériaux : diamond-like coating DLC (ligne continue), le meilleur supermiroir (ligne pointillée) et un graphite d'une épaisseur infinie (ligne trait-point). Repris et adapté de la référence [47]. Les limites des neutrons thermiques, des neutrons froids (CN), très froids (VCN) et ultrafroids (UCN) sont représentées en bleues.

1.4 NOUVELLE GENERATION DE REFLECTEURS DE NEUTRON

Afin de créer une nouvelle génération de réflecteurs de neutrons, le matériau doit être choisi avec soin, il doit posséder les mêmes caractéristiques qu'un modérateur, c'est-à-dire : *i*) sa section efficace de diffusion des neutrons σ_{diff} doit être élevée pour réfléchir efficacement les neutrons lents; *ii*) avoir une faible masse atomique et *iii*) sa section efficace d'absorption σ_{abs} doit être faible. La ***Figure I.9*** résume les valeurs de σ_{abs}, de longueur de cohérence (*b*) et les sections efficaces de diffusion cohérente ($\sigma_{diff.coh}$) et incohérente ($\sigma_{diff.inc}$) des atomes allant de l'hydrogène (H) à l'américium (Am). Ainsi, on se rend compte que σ_{abs} a tendance à augmenter avec le numéro atomique. L'hydrogène est proscrit car il possède une σ_{abs} élevée (333 mbarn) et une longueur de diffusion *b* négative (-3,74 fm), signifiant que les neutrons seront sujets au potentiel attractif du noyau d'hydrogène [12]. Dans le cas d'une *b* positive, les neutrons sont soumis au potentiel répulsif du noyau. Les éléments les moins absorbants sont donc He (7,5 mbarn), Be (7,6 mbarn), C (3,5 mbarn), O (0,19 mbarn) et F (9,6 mbarn). Or, le coût de fabrication et de refroidissement des guides neutroniques à base d'hélium liquide serait extrêmement élevé, et le Be est toxique. En se basant uniquement sur σ_{abs}, seuls le carbone, l'oxygène et le fluor constituent les éléments légers susceptibles de convenir pour créer ce nouveau réflecteur.

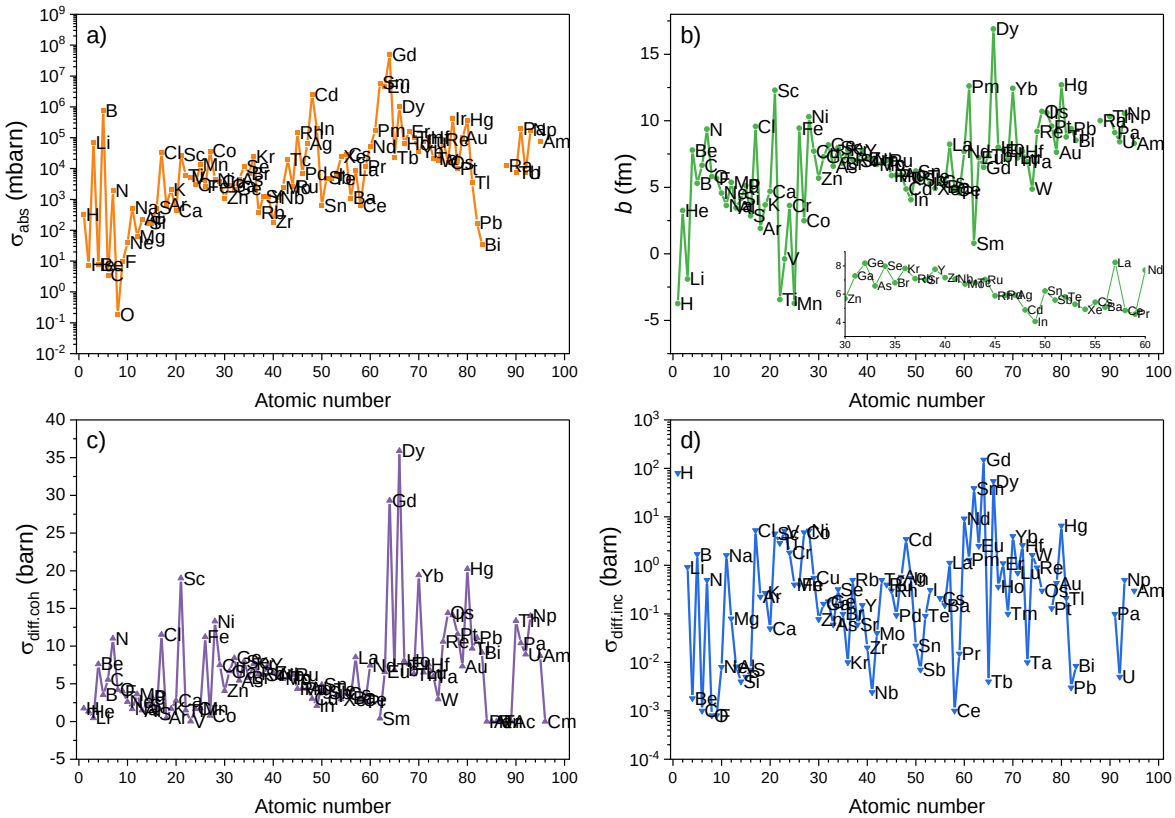

Figure I.9 Sections efficaces d'absorption σ_{abs} (**a**), longueurs de cohérence *b* (**b**) et sections efficaces de diffusion cohérentes $\sigma_{diff.coh}$ (**c**) et incohérentes $\sigma_{diff.inc}$ (**d**) des atomes allant de l'hydrogène (H) à l'américium (Am), pour une vitesse neutronique de 2200 m/s. Les données sont issues de la base de données en ligne NIST [48].

Depuis une quinzaine d'années, Nesvizhevsky et ses collaborateurs [29–33] cherchent à résoudre ce problème de gap de réflectivité. D'après leurs travaux, il s'est avéré que des nanoparticules, au lieu de matériaux massifs, pourraient être utilisées pour combler ce gap, tout particulièrement des nanodiamants (ND). En effet, le diamant étant constitué exclusivement de carbone, celui-ci serait un

matériau de choix puisque le carbone possède une grande valeur de *b* (6,65 fm), avec $\sigma_{diff.coh}$ = 5,55 barn, une masse volumique élevée (ρ = 3,5 g.cm^{-3}), et des valeurs de $\sigma_{diff.inc}$ et σ_{abs} faibles [41]. Ces chercheurs ont d'ailleurs démontré que des poudres de nanodiamants pouvaient être utilisées comme réflecteurs dans le domaine des VCN jusqu'à 160 m/s [32,47]. Ces résultats sont représentés par les points verts en ***Figure I.10***. Cette avancée a permis de combler en partie le gap de réflectivité. Cependant, la présence d'hydrogène à la surface des ND produits par détonation (nommés NDD par la suite, voir section §I.4 ci-après), permettant d'avoir une taille de particules élémentaires idéale (4-5 nm), provoque l'absorption des neutrons lents et diminue leur potentiel de réflectivité. Par ailleurs, comme nous le verrons en section §I.4 ces ND sont constitués d'impuretés métalliques participant à l'absorption des neutrons et qui deviendront radioactives après interaction avec ces derniers. Cela représente donc un problème majeur pour leur utilisation. Les traitements permettant de résoudre ce problème seront abordés dans la section §I.4 ainsi que dans le Chapitre IV. Le cas d'une poudre de ND sans hydrogène (obtenue par fluoration) a été calculé (ligne pointillée verte en ***Figure I.10***) et permettrait d'obtenir une excellente réflectivité dans tout le domaine des UCN et VCN, avec seulement une diminution de 20 % d'efficacité vers 400 m/s [47]. En revanche, ce calcul considère l'hypothèse d'une épaisseur infinie des parois du réflecteur fait de nanodiamants.

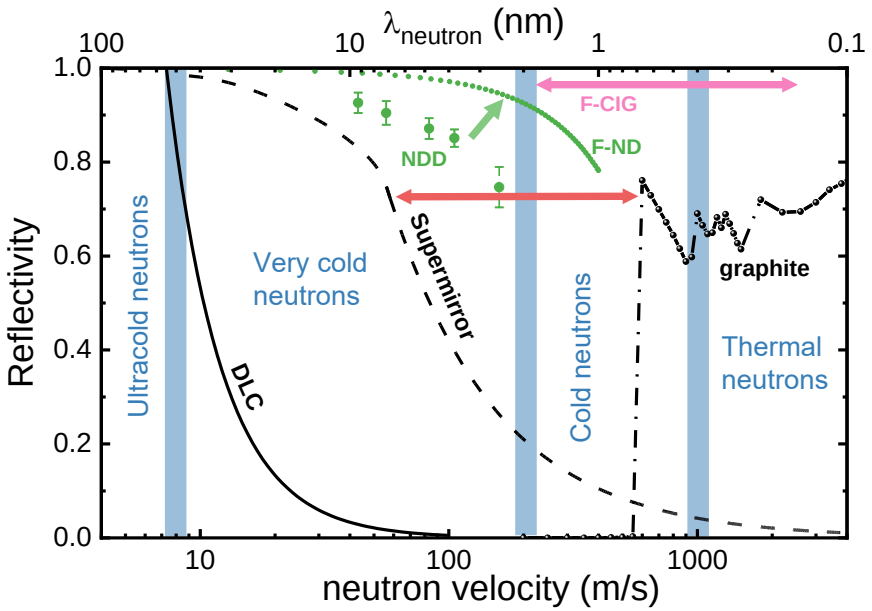

Figure I.10 Probabilité de réflectivité en fonction de la vélocité des neutrons (bas) et de leur longueur d'onde (haut) pour les réflecteurs actuels (DLC, supermiroir et graphite) et la nouvelle génération : des NDD (ronds verts, mesures expérimentales pour une couche de 3 cm), des ND fluorés (F-ND) (calculé pour une épaisseur infinie, ligne pointillée verte) et des composés d'intercalation du graphite au fluor (F-GIC, flèche rose symbolisant la réflectivité attendue). Repris et adapté de [47]. L'augmentation de la réflectivité des NDD due à leur fluoration est symbolisée par une flèche verte.

Afin d'obtenir des ND sans hydrogène, des premiers travaux ont été réalisés en 2018 sur la fluoration de nanodiamants (notés alors F-ND) [41]. Comme vu précédemment, le fluor fait partie des éléments ayant un très faible coefficient d'absorption (9,6 mbarn), donc « autorisés ». Grâce à la fluoration gaz/solide, les impuretés hydrogénés et carbonées (C sp²) sont éliminées, permettant ainsi de se rapprocher du potentiel de réflectivité des ND purs d'épaisseur infinie (***Figure I.10***, ligne en pointillée verte).

A la vue de ces résultats prometteurs, un projet financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) a vu le jour en 2020 : le projet NERF (Projet-ANR-20-CE08-0034) pour *Réflecteurs de neutrons lents utilisant des nanodiamants et graphite fluorés* (porteur M. Dubois, ICCF, Clermont-Ferrand) [49]. L'objectif ici est d'améliorer l'état de l'art en créant une nouvelle classe de réflecteurs afin de couvrir toute la gamme de vélocité des neutrons lents. Dans cet objectif, le projet NERF propose de combiner nanodiamants et graphites fluorés. Nous venons de discuter du potentiel des nanodiamants fluorés (F-ND), en ce qui concerne les graphites fluorés, ils appartiennent à la famille des composés d'intercalation covalents du graphite (CIG). L'idée ici, qui sera détaillée dans la section §I.3, est d'augmenter la distance interplanaire d_i (entre les plans carbonés) par l'incorporation d'atomes de fluor et d'aboutir à des composés d'intercalation covalents du fluor, les F-CIG. L'adjectif covalent se réfère à la nature des liaisons entre C et F, par opposition aux CIG ioniques. Cette augmentation de d_i modifie la longueur d'onde d'interaction des neutrons puisque cette dernière doit être plus grande pour qu'il y ait réflexion (voir relation Eq. I.6). Ainsi, comme l'illustre la ***Figure I.10*** (flèche rose), une réflectivité dans tout le domaine des CN en plus de celle des neutrons thermiques est attendue en utilisant des F-CIG.

Finalement, pour une partie de ce travail de thèse, l'objectif est de préparer les matériaux F-ND et F-CIG de façon contrôlée et avec la plus grande pureté possible pour les combiner et créer une nouvelle génération de réflecteurs capables de couvrir l'intégralité du domaine des neutrons lents.

2 GENERALITES SUR LE CARBONE

Le carbone possède une structure électronique $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ et est capable de créer jusqu'à quatre liaisons. Avec ses orbitales atomiques (OA) 2*s* et $2p_{x,y,z}$ il peut adopter trois types d'hybridation, c'est-à-dire trois configurations électroniques où les quatre électrons peuplant les états 2*s* et 2*p* vont se réorganiser dans les OA dites hybrides (OAH) : ce sont les hybridations sp^3, sp^2 et sp (***Figure I.11***).

- L'hybridation sp^3 est obtenue à partir de quatre OA à moitié remplies formant un tétraèdre (réseau 3D). L'allotrope stable est le *diamant*, qui cristallise dans une forme cubique face centrée dont la moitié des sites tétraédriques est occupée par du carbone. Lorsque deux OAH sp^3 se recouvrent, elles forment une orbitale moléculaire (OM) liante conduisant à une liaison dite « simple », notée σ.

- L'hybridation sp^2 va former 3 OAH sp^2, dont une totalement remplie, ainsi qu'une orbitale 2*p* vacante. Cela va forcer les OAH à adopter une configuration triangulaire plane (réseau 2D). L'orbitale 2*p* vacante (orbitale verte dans la ***Figure I.11***) va se recouvrir latéralement avec une *2p* d'un autre carbone hybridé sp^2 afin de créer une OM liante notée π. La présence d'une liaison σ et d'une liaison π forme une « double liaison ». Dans cet état d'hybridation, la forme allotropique stable est le *graphite*, qui est un enchaînement de feuillets de carbone (du graphène) adoptant une forme hexagonale dite « en nid d'abeille ».

- La dernière hybridation est notée sp, où deux OAH sont remplies et deux orbitales 2*p* sont vacantes, laissant la possibilité de créer deux liaisons π par recouvrement latéral et une liaison σ par recouvrement axial, pour obtenir une « triple liaison ». A ce jour, il n'existe pas de forme allotropique stable sp, seulement des molécules type alcyne (R-C≡C-R').

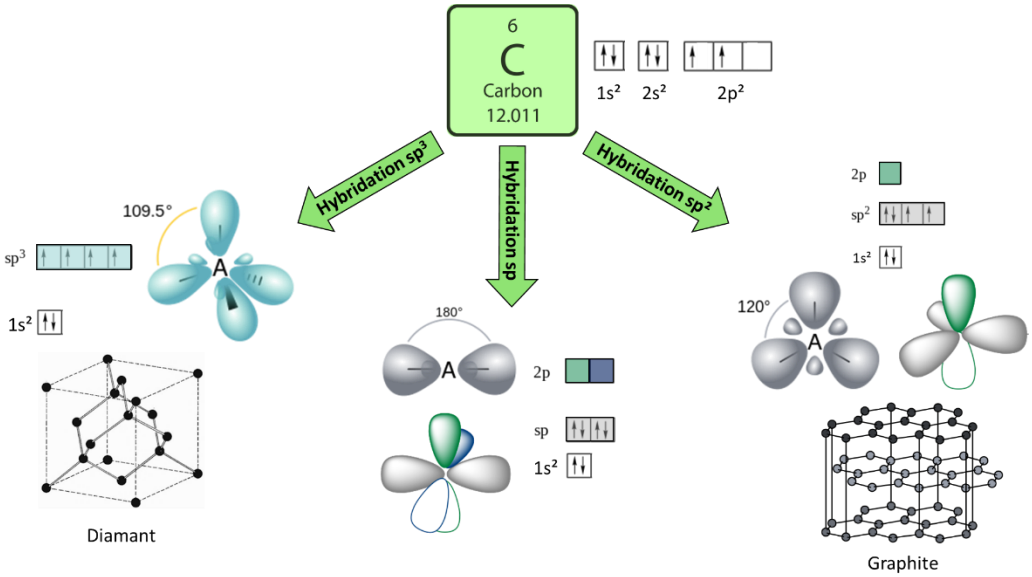

Figure I.11 Représentation schématique des hybridations du carbone avec les formes allotropiques stables associées : le diamant (gauche) avec une hybridation sp^3, le graphite (droite) avec une hybridation sp^2 et l'hybridation sp du carbone.

Ainsi, le carbone peut se présenter sous deux grandes familles de matériaux : le diamant et le graphite. Ces deux matériaux possèdent une structure cristallographique et des propriétés différentes.

Le diamant adopte une structure cristalline cubique à faces centrées (sommets du cube et centre de chaque face occupé) où la moitié des sites tétraédriques est occupée par des atomes de carbone. La maille cristallographique peut d'ailleurs être observée sur la ***Figure I.11***. Étant constitué d'atomes C sp^3 formant des liaisons covalentes dans l'ensemble du cristal, le diamant possède une très grande dureté (indice maximal de 10 sur l'échelle de Mohs). Ce sont ces fortes liaisons covalentes qui font du diamant un bon isolant électrique et un bon conducteur thermique. Il possède également des bonnes propriétés optiques, comme sa transparence et un indice de réfraction élevé ($n > 2,4$, $n_{air} = 1$).

Le graphite est un matériau lamellaire (bidimensionnel) constitué d'un empilement de feuillets formés d'hexagones d'atomes de carbone le long de l'axe $\vec{c}$ (direction perpendiculaire). La présence de liaisons π (hybridation C sp^2) permet une grande mobilité des électrons, ce qui explique la très bonne conductivité électrique du graphite, ainsi que sa conductivité thermique. La cohésion des feuillets est maintenue grâce aux liaisons de van der Waals, qui sont des liaisons faibles. C'est notamment à cause de ces dernières que la dureté du graphite est faible (entre 1 et 2 sur l'échelle de Mohs) et que le glissement des feuillets les uns par rapport aux autres est aisé ; cette propriété fait du graphite un bon lubrifiant. Par ailleurs, de par sa nature en feuillet, les propriétés du graphite ne sont pas uniformes entre les plans des feuillets et le long de l'axe $\vec{c}$. On dit qu'il est anisotrope à la différence du diamant.

Il est possible de passer de l'une à l'autre de ces formes allotropiques. Le diagramme de phase du carbone (***Figure I.12***) illustre les domaines de stabilité du graphite (en orange), du diamant (en blanc) et le carbone sous forme liquide (en bleu). Le diamant n'est pas stable thermodynamiquement dans les conditions normales de température et de pression ($T = 0$ °C et $P = 1$ atm $= 10^{-4}$ GPa), contrairement au graphite. Pour l'obtenir, une pression de plusieurs GPa est nécessaire, ainsi qu'une élévation de la température ($T > 1000$ K). De telles conditions sont atteintes dans le manteau terrestre suite aux mouvements de subduction des plaques tectoniques. Le diamant est toutefois métastable à l'ambiante, ce qui veut dire qu'en l'absence d'une perturbation (généralement thermique) la cinétique de transformation menant à l'état le plus stable (le graphite) est très lente, non observable à l'échelle humaine. A l'inverse, sous l'effet d'une perturbation le diamant va se convertir en graphite. Le diagramme de phase montre également les domaines où le diamant peut être synthétisé. Cet aspect sera développé plus en détail dans la section §I.4.1.

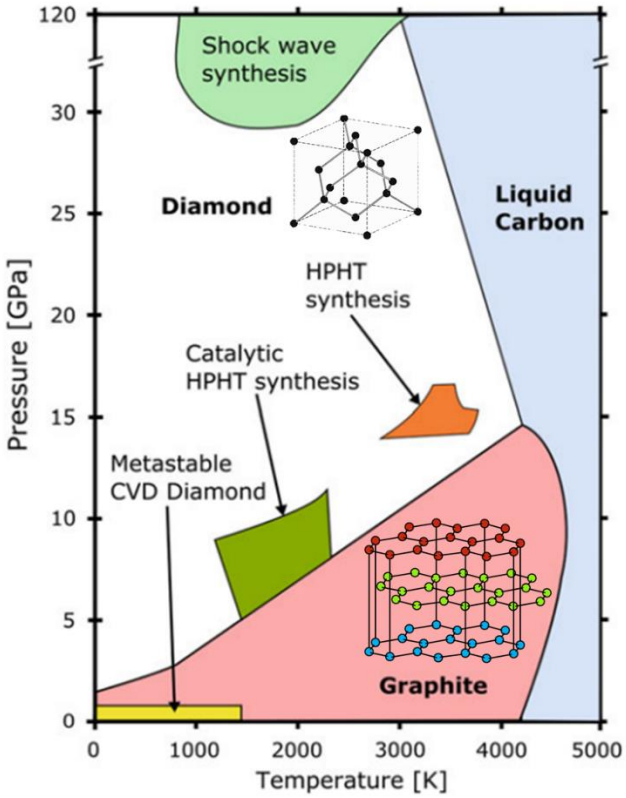

Figure I.12 Diagramme de phase du carbone en fonction de la température (en K) et de la pression (en GPa). En plus des domaines du graphite, du diamant et du carbone liquide sont également présents les domaines de synthèse des diamants produit par CVD (jaune), HPHT (vert et orange) et par détonation (vert clair). Les structures cristallines du graphite et du diamant ont été ajoutées. Adapté de Burket et Zhang (2015) [50].

La suite de cette partie se concentrera sur le graphite, notamment sur la famille de matériaux qu'il engendre : les composés d'intercalation. Le diamant quant à lui sera détaillé dans la section §I.4 de ce chapitre.

3 COMPOSES D'INTERCALATION DU GRAPHITE

Comme évoqué précédemment, le graphite est un matériau lamellaire constitué d'un empilement de feuillets de graphène (unité de base constituant le graphite) le long de l'axe $\vec{c}$, où la cohésion des feuillets est assurée par les faibles liaisons de van der Waals. L'espace entre ces feuillets est de 3,35 Å (335 pm). C'est notamment grâce à la faiblesse de ces liaisons qu'il est possible d'isoler les feuillets du graphite afin d'obtenir un matériau à part entière, le *graphène* qui fut isolé pour la première fois en 2004 [51]. Il est également possible d'écarter ces feuillets en intercalant des espèces afin de créer une nouvelle famille de matériaux : les *composés d'intercalation du graphite* (CIG). Généralement, la liaison entre le feuillet de graphène et l'intercalat est considérée ionique, c'est ce que l'on appelle des CIG ioniques. Toutefois, selon l'espèce insérée, la liaison peut être purement covalente (cas des graphites fluorés, voir section §I.3.3.2) ou covalente affaiblie (*cf*. section §I.3.2). Ces trois cas sont décrits ci-après.

3.1 LES CIG IONIQUES

Les premières études sur les CIG remontent à 1841 avec les travaux de Schafhäutl qui observa le gonflement du graphite en contact avec de l'acide sulfurique, H_2SO_4 [52]. Toutefois, sa découverte fut publiée dans une série d'articles sur l'étude des fontes, passant ainsi inaperçue à l'époque. La redécouverte du phénomène date de 1859 par Brodie [53,54]. Ce n'est qu'avec la découverte des rayons X en 1895 par Röntgen et du développement de la diffraction des rayons X (DRX) que les matériaux d'intercalation ont pu être mieux compris. Ainsi, la première découverte de CIG à partir de métaux alcalins remonte à 1926 par Fredenhagen et Cadenbach [55] avec un graphite intercalé au potassium, ouvrant la voie à de très nombreuses études sur les espèces à intercaler dans le graphite, mais également sur les modifications structurales et les propriétés induites qu'apporte un tel phénomène.

La variation de la distance entre deux feuillets de graphène lors du phénomène d'intercalation dans le graphite s'accompagne de transferts électroniques hôte/intercalat. En effet, le graphite peut accueillir des éléments électropositifs, autrement dit des *donneurs* d'électrons, ou électronégatifs, des *accepteurs* d'électrons. Nous pouvons retrouver dans la première catégorie les composés associant le graphite aux métaux alcalins, alcalino-terreux ou encore les lanthanides, alors que les oxydes, halogènes ou halogénures métalliques sont eux accepteurs d'électrons. Ces transferts électroniques peuvent être vus comme des réactions d'oxydo-réduction et décrits par les réactions Re. I.1 et Re. I.2. Ainsi, les donneurs vont réduire le graphite et les accepteurs l'oxyder [56]. On dit alors que le graphite est amphotère.

$$\text{Donneur} : C_x + D \leftrightarrow C_x^{m-}\, D^{m+} \qquad \text{Re. I.1}$$

$$\text{Accepteur} : C_x + A \leftrightarrow C_x^{m+}\, A^{m-} \qquad \text{Re. I.2}$$

Une autre manière d'expliquer ces transferts de charge est de représenter les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) électroniques du graphite [56,57], visibles sur la ***Figure I.13***. Dans le cas du graphite, sa BV est entièrement remplie et il ne possède pas de bandes d'énergie interdites (ou *band gap* en anglais) au niveau de l'*énergie de Fermi* E_F, faisant de lui un semi-métal. Lorsqu'une espèce est intercalée dans l'espace interfeuillet du graphite, celle-ci peut, soit accepter des électrons provenant du

graphite, et donc vider sa BV, soit, en donner ce qui va remplir partiellement la BC du graphite. Dans les deux cas, le transfert d'électrons va induire un comportement métallique pour le CIG (on parle de métal synthétique) [57].

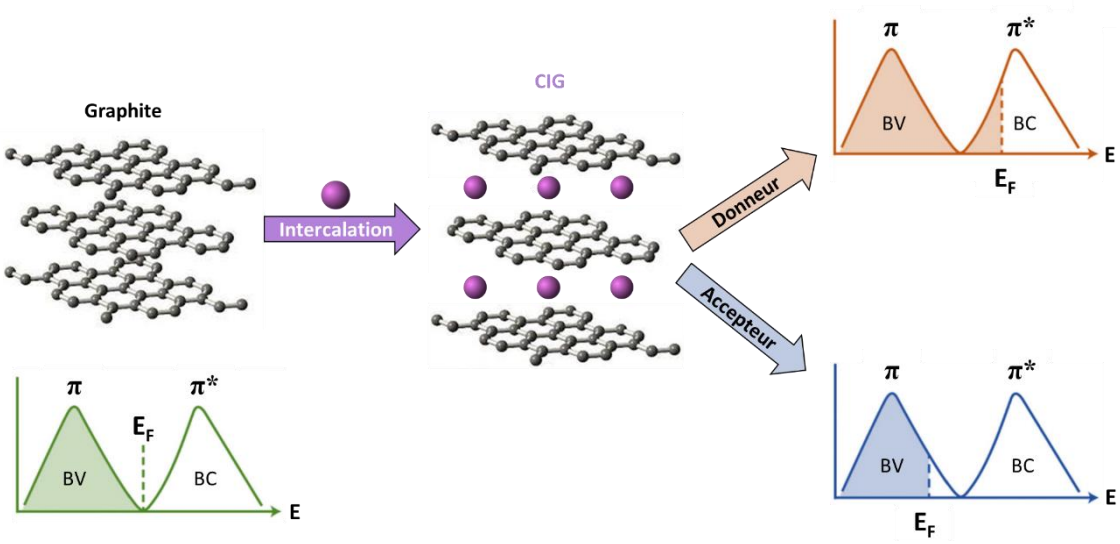

Figure I.13 Représentation schématique du phénomène d'intercalation dans un CIG, avec indication des diagrammes de densité d'états électroniques (à 0 K) d'une seule couche de graphène dans le graphite pur (vert), un CIG donneur (brun) et un CIG accepteur (bleu) d'électrons. L'énergie de Fermi est notée E_F. Adapté de Stark *et al.* (2019) [57].

De manière plus générale, on peut décrire le phénomène d'intercalation comme une réaction *topotactique*, c'est-à-dire une réaction où le passage entre deux structures cristallines similaires se fait sans modification notable, donc sans rupture de liaisons, et de manière réversible [58]. L'intercalation d'espèces dans le graphite va engendrer une modification de la distance entre les feuillets de graphène. Cette distance est définie comme la *distance interplanaire* d_i. A l'inverse, la distance séparant deux couches d'intercalat est nommée *période d'identité* I_C. Afin de décrire l'arrangement périodique des couches d'intercalat entre les feuillets de graphène on parlera de *stade* s. Le stade fait donc référence au nombre de feuillets de graphène séparant deux couches d'intercalat successives. Ces trois paramètres peuvent être reliés par l'équation Eq. I.8 :

$$I_C = d_i + 335 \cdot (s - 1) \qquad \text{Eq. I.8}$$

avec I_C la période d'identité (en pm), d_i la distance interplannaire (en pm) et s le nombre de stade.

Le phénomène d'intercalation peut être décrit par deux modèles (***Figure I.14***). Le premier est le modèle de Rüdorff-Hofmann [59], considéré comme le modèle classique, dans lequel soit l'insertion se fait en remplissant totalement l'espace entre deux feuillets, soit celui-ci est totalement vide. Ainsi, une fois que tous les espaces inter-feuillets sont occupés, c'est un composé dit de premier stade (s = 1) qui est obtenu, où $I_C = d_i$. Pour des stades supérieurs à 1, le modèle de Daumas-Hérold [60] peut aussi être utilisé. Dans celui-ci, on tient compte du fait que les feuillets de graphène sont flexibles et que l'intercalation peut être partielle, engendrant une déformation des feuillets de graphène proche des espèces intercalées.

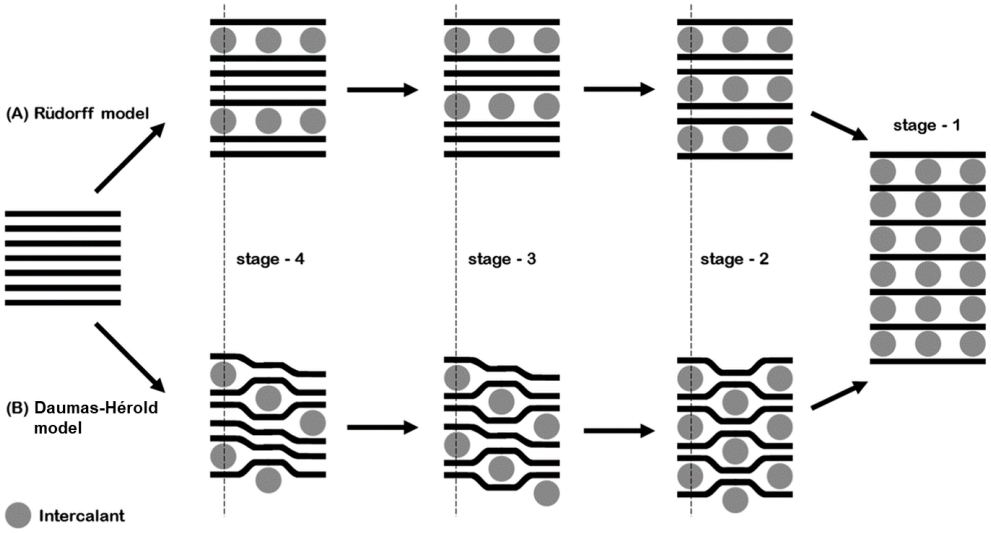

Figure I.14 Représentation schématique des modèles de Rüdorff (A) et de Daumas-Hérold (B) du phénomène de stade d'intercalation dans les CIG. Repris de Sole *et al.* (2014) [61].

3.2 CAS DE L'INTERCALATION DES HALOGENES

Le graphite forme des composés d'intercalation avec tous les halogènes sauf l'iode [62]. En revanche, il est possible d'intercaler des espèces halogénées mixtes telles que BrCl, ICl ou IBr. Pour le chlore et le brome, le produit obtenu est un composé de stade 2 ayant pour formule C_8X, avec X = Cl ou Br. A noter que l'intercalation se fait plus facilement avec Br_2 qu'avec Cl_2.

La d_i des CIG halogénés et d'halogènes mixtes est présentée dans la ***Figure I.15***. L'insertion de Cl_2 permet de doubler la distance entre deux plans de graphène (6,7 Å au lieu de 3,35 Å). Comme attendu, l'élargissement du diamètre atomique lorsque l'on descend dans la colonne des halogènes augmente la d_i, où la valeur la plus élevée correspond à IBr (~7,2 Å).

Par ailleurs, bien qu'il ne soit pas possible de créer des liaisons covalentes Cl-/Br-/I-C dans le graphite, cela est réalisable avec du graphène, notamment par exfoliation thermique d'oxyde de graphite dans une atmosphère halogénée [63].

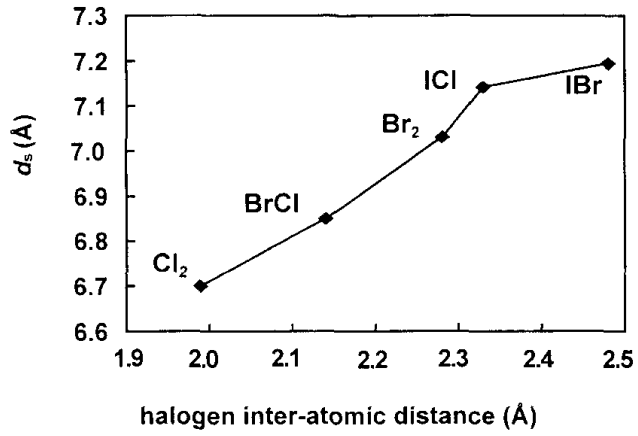

Figure I.15 Distance interplanaire d_i pour des CIG halogénés et d'halogènes mixtes. Repris de Enoki *et al.* (2003) [64].

Le fluor se différentie en étant le seul halogène à pouvoir créer des liaisons covalentes avec le carbone dans le graphite de par sa grande affinité avec le carbone, la faible énergie de dissociation de la molécule F_2 (157 kJ/mol contre 243 kJ/mol pour Cl_2 [65]) et sa forte électronégativité (***Tableau I.3***), formant ainsi des *graphites fluorés* (GF). Ces matériaux seront traités plus en détail dans la section §I.3.3.2. En outre, il est également possible d'intercaler du fluor sans créer de liaisons covalentes et conserver l'hybridation sp^2 des feuillets de graphène, ce sont les *composés d'intercalation du graphite fluorés* F-CIG. Ces composés sont classiquement décrits par la formule C_xF où le fluor est présent à l'état ionique entre les plans de graphène, ce qui étend la d_i à ~6 Å [64]. Pour synthétiser ces F-CIG, une réaction gaz-solide est employée avec l'utilisation d'un agent fluorant (AF), principalement des fluorures gazeux (HF, IF_5, WF_6, SF_4, etc.) et généralement en-dessous de 100 °C [66,67]. Avec du fluor moléculaire pur ($F_{2\,(g)}$), aucune réaction ne se produit avec le graphite en dessous de 300 °C. Cette réaction, au-dessus de cette température et jusqu'à 650°C, aboutit uniquement à la création de liaisons C-F covalentes, donnant les graphites fluorés de composition chimique CF_x allant jusqu'à CF_1 [67].

Tableau I.3 Electronégativité (χ), longueur et force des liaisons C-X, avec X = F, Cl, Br et I. Les données concernant les liaisons C-C, C=C et C≡C sont également indiquées.

X	Electronégativité χ	Longueur de la liaison C-X (Å)	Force de la liaison C-X (kJ/mol)
C-C		1,54	347
C=C	2,55	1,34	614
C≡C		1,20	839
F	3,98	1,39	472
Cl	3,16	1,78	350
Br	2,96	1,93	293
I	2,66	2,14	239

Il existe un type de liaison C-F intermédiaire entre ionique (F-CIG) et covalent (GF) : la liaison « *semi-ionique* », bien que certains auteurs préfèrent employer le terme « *semi-covalente* » [68–70]. Cette covalence affaiblie affecte également la longueur de liaison puisque celle-ci est d'environ 1,7 Å contre 3 et 1,4 Å pour les liaisons ionique et covalente, respectivement [71,72]. Contrairement aux liaisons purement covalentes, ces liaisons partiellement covalentes permettent de conserver la symétrie planaire du graphite tout en adoptant une hybridation sp^3 [72]. Il est d'ailleurs possible d'obtenir des matériaux mixtes covalents (sp^3) / semi-ioniques (sp^2) en présence de plusieurs agents fluorés (F_2, HF et IF_5) [72]. Comme illustré dans la ***Figure I.16***, les liaisons semi-ioniques sont obtenues en augmentant le taux de fluoration d'un composé F-CIG purement ionique et par conséquent en diminuant son stade. Si la fluoration se poursuit, alors les liaisons covalentes sont favorisées, d'autant plus à haute température (> 300 °C). Ce sont donc les conditions expérimentales qui vont déterminer la nature de la liaison : des liaisons covalentes fortes dans les GF et des semi-ioniques faibles dans les F-CIG [71]. La notion d'hyperconjugaison introduite par Sato *et al.* [69] amène un élément de compréhension sur le lien entre liaisons semi-ioniques (semi-covalentes) et covalentes. Cette notion, classique en chimie organique, définit l'hyperconjugaison comme l'interaction des électrons d'une liaison σ (habituellement C–H ou C–C mais C-F pour notre cas) avec une orbitale adjacente ou partiellement remplie – dans le

cas où cette orbitale est une orbitale p antiliante, une orbitale antiliante, une orbitale π ou une orbitale π saturée – formant ainsi une orbitale moléculaire élargie qui augmente la stabilité du système [73–75]. Lorsque l'environnement d'une liaison C-F est constitué d'un atome de carbone non fluoré et donc hybridé sp^2, le recouvrement des OA est impacté, affaiblissant la liaison C-F covalente. Le terme de « covalence affaiblie » est alors plus rigoureux que celui de « semi-covalence ». L'augmentation de la stabilité du système au sens « organique » concerne la comparaison avec l'état de référence « ionique » (la liaison C-F à covalence affaiblie est plus stable qu'une liaison ionique).

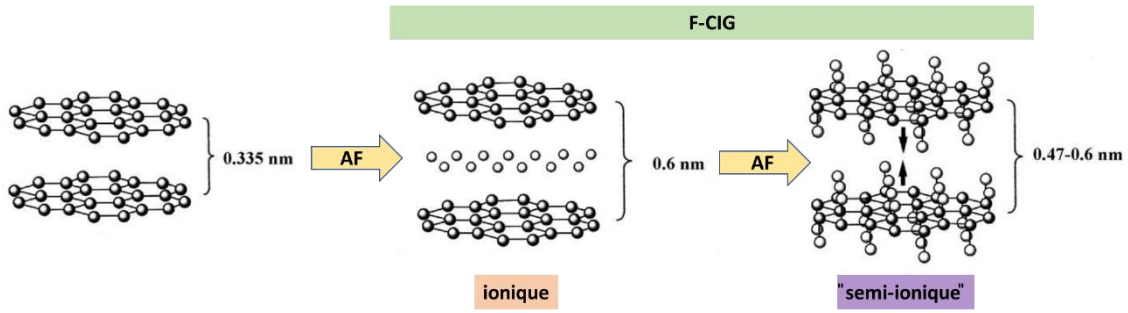

Figure I.16 Schématisation de la fluoration d'un graphite afin d'aboutir à un F-CIG ionique puis semi-ionique. La distance interplanaire d_i est indiquée. Ici, AF est utilisé pour symboliser tout agent de fluoration utilisable pour l'obtention d'un F-CIG. Adapté de Gupta *et al.* (2003) [68].

Finalement, bien que les CIG ioniques soient utilisés dans un grand nombre d'applications comme la lubrification et le stockage de l'énergie (batteries primaires au lithium), l'absence de liaisons purement covalentes et leur stabilité chimique et thermique plus faibles que celles des GIC covalents ne permet par leur utilisation pour la fabrication de réflecteurs de neutrons lents. Ainsi, dans ce travail de thèse, nous avons cherché à synthétiser des « CIG covalents » qui possèdent les critères de stabilité adéquats. De manière générale, plus la température de fluoration est élevée plus la stabilité (la force de liaison) est élevée.

3.3 CIG COVALENTS

Les CIG covalents sont beaucoup moins étudiés que les CIG ioniques plus classiques. Par ailleurs, l'appellation « CIG » pour ces composés est faussée puisqu'il n'y a pas d'intercalation d'espèces entre deux feuillets de graphène, mais plutôt un greffage de l'espèce d'intérêt sur les atomes de carbone des plans de graphène ainsi qu'un changement d'hybridation et de morphologie des carbones qui passent d'une structure plane C sp^2 à une structure en feuillets plissés composés de C sp^3 (voir ***Figure I.17***). A ce jour, très peu de composés covalents existent. On peut citer : l'oxyde de graphite (GO) et la famille des graphites fluorés (GF) avec notamment le poly(dicarbon monofluoride) $(C_2F)_n$ et le poly(carbon monofluoride) $(CF)_n$. Une dernière famille existe et consiste en la combinaison de GO et GF pour former des oxyfluorures de graphite *via* la fluoration de GO ou l'oxydation de GF [76–78]. Plus éloignés des matériaux auxquels on s'intéresse dans cette thèse, les oxyfluorures de graphite ne seront pas discutés dans la suite de ce manuscrit. Le GO sera brièvement décrit dans la section §I.3.3.1, tandis que la famille des GF sera détaillée dans la section §I.3.3.2.

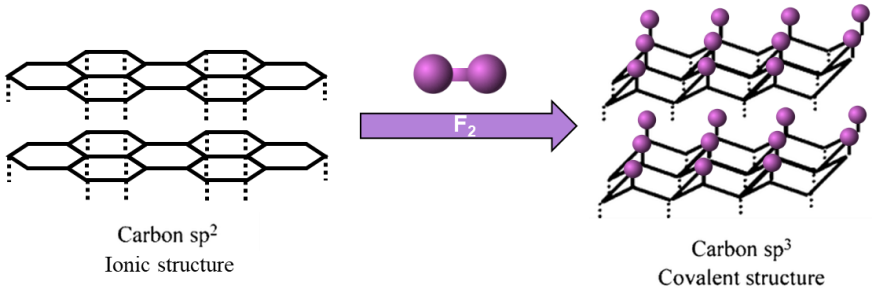

Figure I.17: Représentation schématique de la fluoration d'un graphite. Adapté de Guérin *et al.* (2004) [72].

3.3.1 OXYDE DE GRAPHITE

La première synthèse de GO remonte en 1855 par Brodie [79], qui fait réagir du graphite avec du chlorate de potassium $KClO_3$ et H_2SO_4 concentré, puis en 1859 [53] en remplaçant H_2SO_4 par l'acide nitrique fumant. Bien qu'il parle d'oxydation du graphite, il ne mentionne pas le GO comme un nouveau composé carboné, mais l'appellera plutôt 'acide graphitique' [53,54].

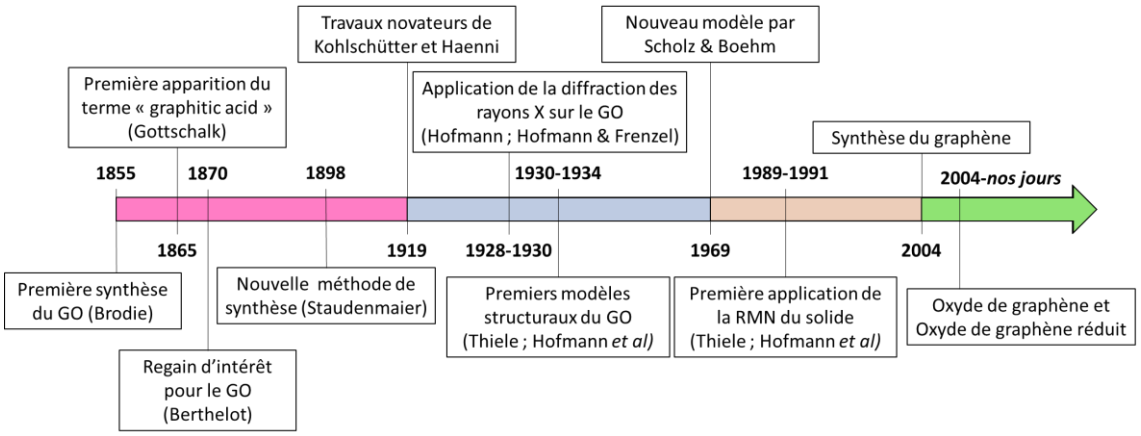

Figure I.18 Brève histoire de la synthèse et du développement des modèles structuraux de l'oxyde de graphite, ainsi que l'avènement de l'oxyde de graphène et sa version 'réduite'. Indication des trois périodes d'intérêt évoquées par Lerf [54] en rose, bleu et orange. La quatrième période est indiquée en vert.

Selon Lerf [54], trois périodes d'activité entourent le GO et sont schématisées dans la ***Figure I.18***. La première se déroule de 1855 à 1919 avec les premières synthèses du GO et s'achève avec les travaux de Kohlschütter et Haenni [80] qui livrent une revue sur les précédentes synthèses et font également une étude basée sur des données cristallographiques. Cela marque la fin des approches classiques du GO, fondées sur une étude analytique et une description des expériences et des phénomènes observés. Le développement de la DRX permet notamment l'émergence de la deuxième période d'intérêt autour du GO, avec des études cristallographiques et les premiers modèles structuraux du composé. Ce n'est qu'à partir des années 1990 que de nouveaux modèles seront proposés, notamment à partir des premières études par spectroscopie RMN. Cinq modèles structuraux du GO sont illustrés dans la ***Figure I.19***.

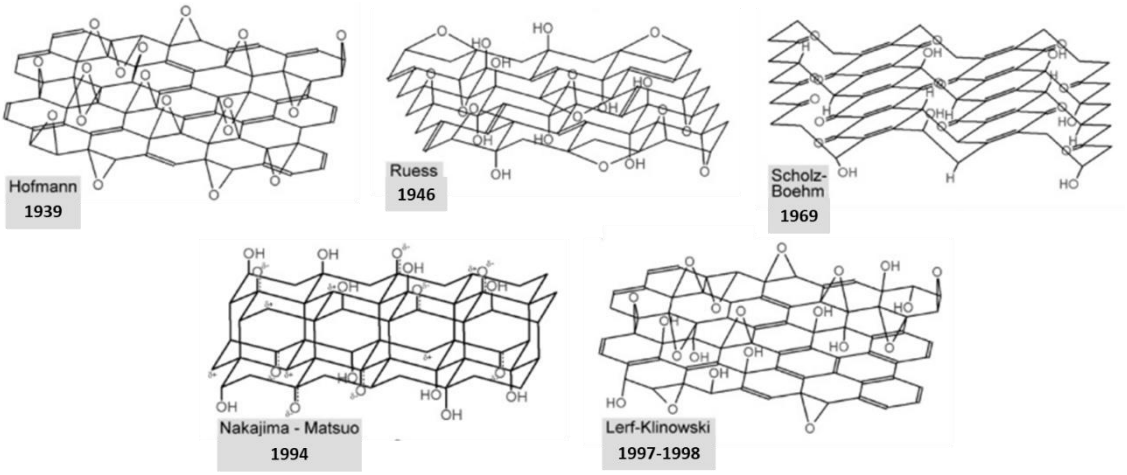

Figure I.19 Représentations structurales de l'oxyde de graphite. Adapté de Szabó *et al*. (2006) [81].

On pourrait également inclure une quatrième période d'intérêt avec l'avènement du graphène en 2004, bien que ce ne soit pas un CIG, mais un dérivé. En effet, le GO est utilisé comme précurseur à la synthèse du graphène par exfoliation. On peut constater sur la ***Figure I.20*** que depuis 2004, le nombre de publications mentionnant le terme 'graphene oxide' est en constante augmentation, dépassant même d'un facteur 5 le nombre de publications du 'graphite oxide' depuis une dizaine d'années.

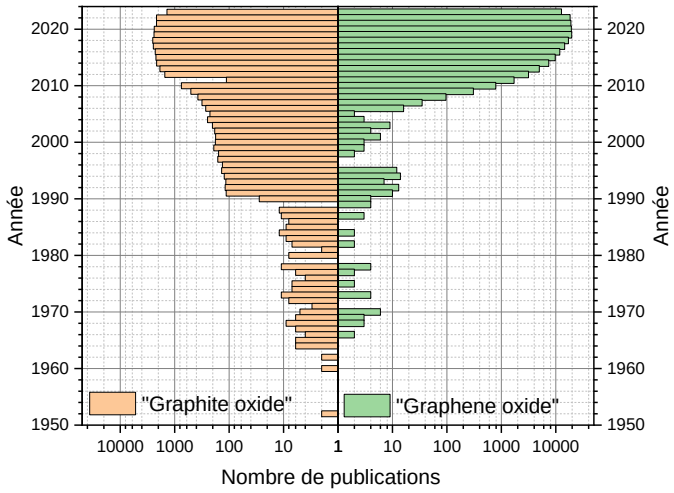

Figure I.20 Nombre de publications comportant « graphite oxide » (gauche) et « graphene oxide » (droite) en fonction de l'année de publication. Réalisé à partir des résultats de Web Of Science en Octobre 2023.

Bien que le GO soit un composé covalent, cela n'empêche pas l'intercalation d'espèces entre ses feuillets, aboutissant à des '*graphite oxide frameworks*' (GOFs) [82]. La nature des fonctions greffées sur le graphite et le taux de fonctionnalisation vont modifier la distance entre les feuillets du GO, pouvant aller de 6 à 13 Å [82–84]. En revanche, le GO peut être constitué de groupements hydroxyles -OH et intercaler de l'eau venant de l'humidité ambiante ou du milieu de synthèse au sein de sa structure [83], ce qui nuit drastiquement à son éventuel potentiel pour être utilisé comme réflecteur de neutrons lents puisque l'hydrogène est hautement absorbeur de neutrons. Ainsi, malgré les grandes distances interfeuillets qu'il peut offrir, le GO ne représente pas un bon candidat pour fabriquer des réflecteurs de neutrons lents.

3.3.2 LES GRAPHITES FLUORES

La deuxième famille de CIG covalent est constituée par les graphites fluorés. La première synthèse de GF remonte à 1934 par Ruff et Bretschneider [85] qui firent réagir du fluor moléculaire sur du graphite à 420 °C. La difficulté de cette synthèse réside dans le fait que le graphite est stable sous F_2 jusqu'à 300-400 °C, s'exfolie à partir de 500 °C si un apport trop rapide de fluor est effectué, et au-dessus de 700 °C celui-ci se décompose en CF_4 et C_2F_6 [62]. Ainsi, Ruff et Bretschneider ont synthétisé un composé $CF_{0,92}$ qu'ils appelèrent 'carbon monofluoride' de structure $(CF)_n$. Plus tard, W. Rüdorff et G. Rüdorff publièrent une série de travaux entre 1947 et 1959 portant sur les GF. Ils ont synthétisé des composés allant de $CF_{0,68}$ à $CF_{0,995}$ dont la couleur s'éclaircit à mesure que le taux de fluor (F/C) augmente au sein de l'échantillon (de noir à blanc) [62]. Une augmentation de la résistance électrique jusqu'à un composé quasiment isolant [62] est également une conséquence de l'augmentation de F/C ; le changement d'hybridation de sp^2 à sp^3 pour chaque liaison C-F formée rompt localement la délocalisation π initiale. Lorsque la saturation en fluor est atteinte, soit pour la composition CF_1, plus aucun électron n'est mobile du fait de l'absence d'OA 2p et de délocalisation π.

Ce n'est qu'en 1979 que la seconde structure de GF fut découverte par Kita *et al.* [86]. Il s'agit du 'dicarbon monofluoride' $(C_2F)_n$. Les structures $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$ sont représentées dans la ***Figure I.21***. Le type structural $(C_2F)_n$ contient moitié moins de fluor que la structure $(CF)_n$ mais possède la plus grande distance interfeuillet (notée d_{001} dans la figure, disques blancs). En effet, comme illustré dans la ***Figure I.21***, l'étude par DRX révèle que la structure $(C_2F)_n$ possède une d_{001} de 9 Å contre 6 Å pour la structure $(CF)_n$. Plus le taux de fluoration augmente au sein du GF, autrement dit plus on s'approche de la structure $(CF)_n$, plus la d_{001} va diminuer. Lorsque l'on considère la largeur de la réflexion (001), notée β_{001} (ronds noirs), il apparait qu'elle augmente jusqu'à un maximum, puis diminue en fonction de la température de fluoration. Cela traduit une coexistence des deux structures au sein du GF à mesure que F/C augmente, jusqu'à conversion complète en $(CF)_n$. Ainsi, selon les travaux de Kita *et al.* [86], pour obtenir des phases covalentes pures, il faut réaliser la fluoration du graphite entre 350-400 °C pour $(C_2F)_n$ et à partir de 600 °C pour obtenir $(CF)_n$. De plus, pour le type structural $(C_2F)_n$ en particulier, il convient d'ajuster la durée de réaction afin de ne pas conserver une phase graphitique résiduelle.

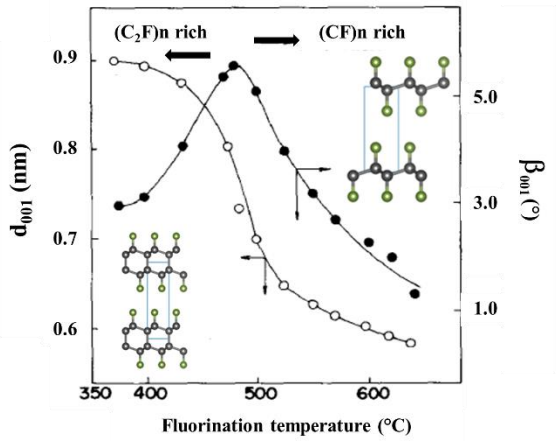

Figure I.21 Evolution de la distance interfeuillet d_{001} (cercle blanc) et de la largeur de la réflexion (001) β_{001} (rond noir) au cours de la fluoration sous F_2 pur d'un graphite en fonction de la température de fluoration. La structure $(C_2F)_n$ est représentée en bas à gauche tandis que la structure $(C_2F)_n$ est indiquée en haut à droite. Adapté de Kita *et al.* [86].

La ***Figure I.21*** illustre parfaitement la difficulté expérimentale de s'arrêter à la phase intermédiaire $(C_2F)_n$ avec un gaz aussi réactif que le fluor moléculaire F_2 selon une réaction hétérogène gaz/solide (avec un risque de gradient de composition de la surface vers le cœur de grain). Si la nomenclature GIC est reprise, $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$ sont de stade 2 et 1 avec, respectivement, des empilements FCCF/FCCF et FCF/FCF soit une bicouche de fluor entre 2 et 1 feuillets d'atomes de carbone (***Figure I.21***).

Comme évoqué précédemment, afin de créer le réflecteur de neutrons lents parfait il faut augmenter le domaine d'interaction du graphite en passant par des composés covalents. Les GF constituent une bonne alternative contrairement aux GO, puisqu'ils ne comportent pas de groupements -OH. De plus, la d_i peut aller jusqu'à 9 Å dans le cas de la phase $(C_2F)_n$. L'enjeu réside donc dans la méthode permettant de synthétiser cette phase de manière prépondérante, voire pure.

Kita *et al.* [86] ont livré une étude cristallographique très approfondie sur l'influence des paramètres de fluoration (durée, température, nature des précurseurs carbonés, etc.) lors de la synthèse des phases $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$. Une partie de ces travaux, qui constitue des connaissances importantes pour ce travail de thèse, est illustrée dans la ***Figure I.22***.

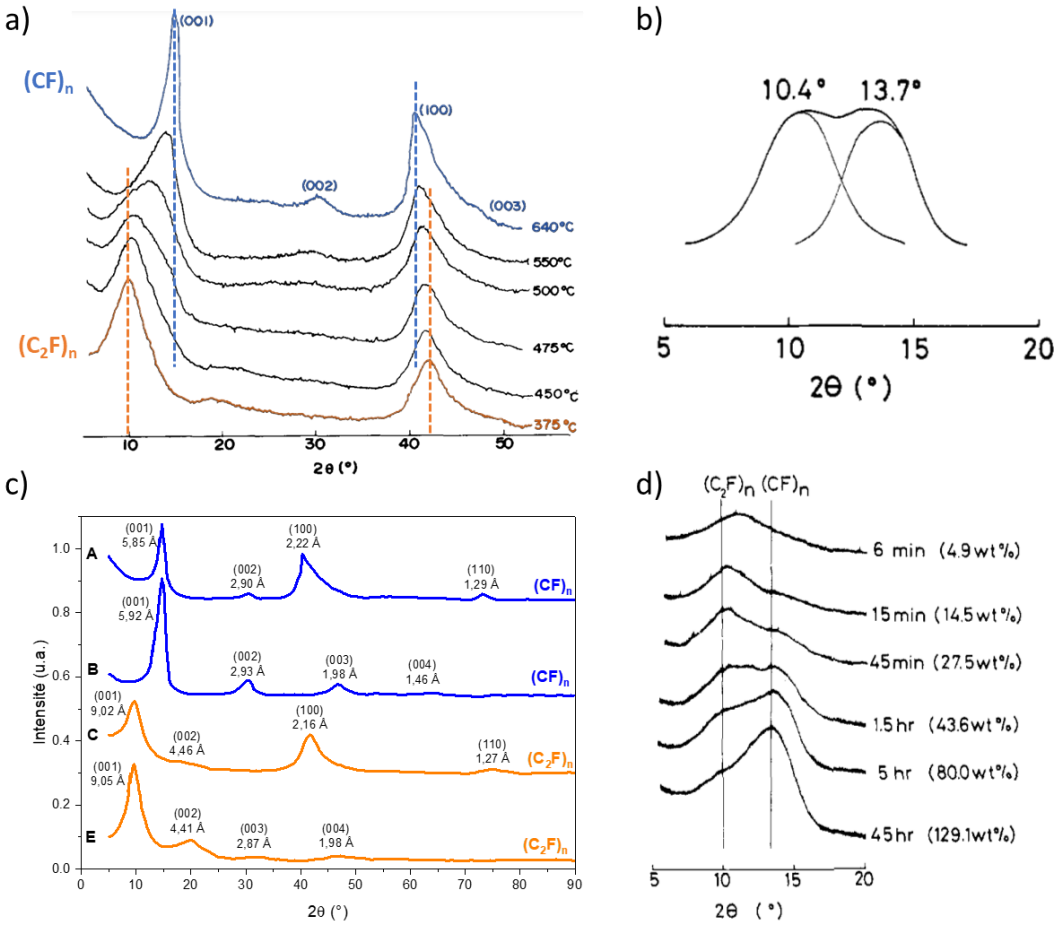

Figure I.22 (**a**) Diffractogrammes de GF fluoré à différentes températures. (**b**) Profil (001) corrigé par les facteurs de polarisation et de Lorentz d'un GF préparé à 425 °C. (**c**) Diffractogrammes des échantillons A, B, C et E. (**d**) Evolution au cours du temps de la réflexion (001) d'un GF préparé à 485 °C. Les phases pures $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$ sont représentées en bleu et orange. Adapté de Kita *et al.* [86].

Le diffractogramme ***Figure I.22a*** montre l'évolution d'un GF en fonction de la température de fluoration. *A priori* la température de fluoration affecte uniquement les réflexions (00*l*) qui se déplacent vers les angles plus élevés, soit une diminution de la d_i, tandis que la réflexion (100) subit un léger décalage vers les angles plus faibles. Les plans (*00l*) sont caractéristiques de l'axe $\vec{c}$ et les plans (*hk*0) le sont de la structure planaire C-C (les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$).

En ne considérant que le plan (001), il est assez difficile d'établir le pourcentage $(C_2F)_n/(CF)_n$. En revanche lorsque cette réflexion est corrigée par les facteurs de polarisation ($P = (1+\cos^2(2\theta))/2$) et de Lorentz ($L = 1/\sin(2\theta)$), une décomposition en deux profils peut être réalisée afin de déterminer le rapport $(C_2F)_n/(CF)_n$ (***Figure I.22b***).

Afin d'étudier en détail la structure type $(C_2F)_n$, Kita *et al.* ont rapporté dans leur article les conditions de synthèse aboutissant aux deux types de GF. Une partie de ces conditions est rassemblée dans le ***Tableau I.4*** qui répertorie le type de précurseur carboné (graphite ou coke de pétrole) ainsi que la dimension des grains utilisés. Les conditions de fluoration (température, pression et durée) sont également indiquées. En se basant sur nos connaissances actuelles, les phases ont été attribuées pour chacun des échantillons présentés dans le ***Tableau I.4*** (échantillons A, B, C, E, F, J et K). Ainsi, les diffractogrammes présentés dans la ***Figure I.22c*** correspondent aux échantillons A, B, C et E.

Pour les échantillons A et B (en bleu), la (001) se situe à 5,85-5,92 Å, signe que la phase synthétisée est de type $(CF)_n$. Cela s'explique simplement par la température relativement élevée utilisée (635-640 °C), et cela peu importe la dimension du grain initial. En revanche, la dimension du grain utilisé a une influence sur le type des réflexions visibles en DRX. En effet, pour des grains de dimension supérieure à 100 µm (A), les réflexions (100) et (110) sont visibles, tandis que pour des grains de dimension plus élevée (> 300 µm, B) uniquement les réflexions (*00l*) sont présentes. La durée de fluoration a été augmentée (de 36 à 45 heures) pour B, permettant une meilleure diffusion du fluor au sein des particules de graphite. Cela traduit le fait que l'utilisation d'une granulométrie importante de graphite ralentit la modification de la structure planaire C-C.
Dans le cas des échantillons C et E (en orange), les conditions expérimentales favorisent la synthèse de la phase $(C_2F)_n$ sans doute grâce à la faible température (370-375 °C) et la longue durée de fluoration (132 et 180 heures), ce qui est vérifié par la présence du plan (001) vers 9 Å. Tout comme A et B, la dimension des grains modifie les diffractogrammes : les plans (*00l*) et (*hk0*) sont visibles dans le diffractogramme de l'échantillon C (taille de grain de 60-74 µm) tandis qu'uniquement les plans (*00l*) apparaissent dans le diffractogramme de l'échantillon E (taille de grain de 297-841 µm).

Par ailleurs, pour $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$, les réflexions (002), (003) et (004) sont peu intenses et relativement larges, surtout pour $(C_2F)_n$, ce qui témoigne de l'augmentation du désordre dans la structure cristalline causée par la fluoration [87]. D'autre part, il semblerait que les réflexions (003) de $(CF)_n$ et (004) de $(C_2F)_n$ soient masquées par la réflexion (100) de ces phases. Il est important de noter que la d_i des plans (100) des deux phases sont très proches, 2,22 Å pour $(CF)_n$ et 2,16 Å pour $(C_2F)_n$. Le même constat peut être réalisé sur la réflexion (110) : 1,29 Å pour $(CF)_n$ contre 1,27 Å pour $(C_2F)_n$.

Tableau I.4 Liste des précurseurs carbonés et des conditions de fluoration des différents échantillons de graphite fluoré préparés par Kita *et al.* (1979) [86].

Echantillon	Précurseur	Dimension des grains utilisés (µm)	Fluoration			Phase
			Température (°C)	Pression (bar)	Durée (h)	
A	Graphite	60-74	640	0,27	36	$(CF)_n$
B	Graphite	297-841	635	0,27	45	$(CF)_n$
C	Graphite	60-74	370	1,01	132	$(C_2F)_n$
E	Graphite	297-841	375	1,01	180	$(C_2F)_n$
F	Graphite	297-841	620	0,27	48	$(CF)_n$
J	Graphite	60-74	375	0,27	120	$(C_2F)_n$
K	Echantillon J	60-74	600	0,27	120	

Un dernier paramètre expérimental important concerne la durée de fluoration (***Figure I.22d***). Pour un précurseur donné, plus la réaction de fluoration sera longue, plus le fluor aura le temps de diffuser au sein du graphite et d'interagir avec lui, favorisant donc la synthèse de la phase $(CF)_n$. Toutefois, on remarque que dès les premières minutes, une coexistence des deux phases semble se produire. Cela s'explique par la température choisie, qui est ici de 485 °C, supérieure à celle idéale de synthèse de $(C_2F)_n$ (~300-400 °C), notée « $(C_2F)_n$ rich » dans la ***Figure I.21***, mais bien inférieure à celle préconisée pour l'obtention de $(CF)_n$ (« $(CF)_n$ rich »). Ce diffractogramme peut être relié à celui de la ***Figure I.22c*** où l'étude des plans (*hk0*) ne permettra pas de différencier l'un ou l'autre des types structuraux à cause de la position des pics de diffraction très proche pour les deux phases. Il est donc important d'étudier la première réflexion (*00l*) où la différenciation des phases $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$ est possible.

Finalement, les données disponibles dans la littérature concernant les diffractogrammes de $(CF)_n$ et de $(C_2F)_n$ [72,86–91] peuvent être résumées par la ***Figure I.23***. Comme évoqué précédemment, il apparaît que certaines réflexions présentent des positions angulaires très proches, voire identiques, rendant ainsi difficile la distinction entre les deux phases lors d'un mélange.

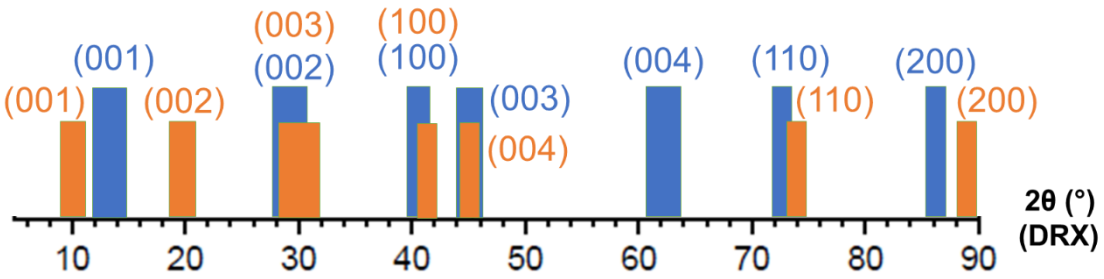

Figure I.23 Représentation schématique de la position angulaire 2θ (°) des réflexions (*hkl*) des phases $(CF)_n$ (bleu) et $(C_2F)_n$ (orange). Les intensités sont fixées arbitrairement, mais l'intensité des réflexions sont égales au sein d'une même phase de GF.

Kita et ses collaborateurs se sont également basés sur la spectroscopie infrarouge (IR) pour caractériser les deux phases des GF. Cette dernière permet de déterminer la nature de la liaison C-F puisque l'augmentation de la covalence de la liaison se traduit par un décalage du nombre d'onde vers les plus hautes valeurs, ainsi la vibration C-F se situe entre 1100 et 1220 cm^{-1} suivant la covalence de

la liaison. Les spectres IR des phases $(CF)_n$ (échantillon F) et $(C_2F)_n$ (échantillon K) sont illustrés dans la ***Figure I.24***. La liaison C-F covalente se situe vers 1220 cm^{-1} pour les deux phases [72,86], là où une liaison C-F semi-covalente d'un composé $(C_xF)_n$ (F-CIG) présente généralement un nombre d'onde vers 1100 cm^{-1} [72]. On peut remarquer que les deux types structuraux des GF partagent également la même bande de vibration vers 1350 cm^{-1} mais avec des intensités très différentes. Cette bande est assignée dans la littérature à une élongation antisymétrique des groupements $>CF_2$ [72,86,92]. Cependant, comme les groupements CF_2 ne sont possibles qu'en bords de feuillets (liaisons C-F uniquement dans ceux-ci), l'intensité de leur bande de vibration (1350 cm^{-1}) ne semble pas compatible avec cette attribution. Si nous prenons l'exemple d'un graphite conventionnel, la contribution des carbones situés sur les bords des plans est négligeable devant ceux situés au cœur des feuillets. Le même raisonnement peut être appliqué dans le cas des groupements $>CF_2$ dans les GF. De plus, la bordure des feuillets des phases $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$ doit obligatoirement être stabilisée par des groupements $-CF_3$ ou $>CF_2$, l'intensité de la bande à 1350 cm^{-1} devrait donc être identique dans les deux GF. Par ailleurs, la bande visible à 1075 cm^{-1} du spectre de la phase $(CF)_n$ est assignée à l'élongation symétrique des groupements $>CF_2$. La même réserve sur l'attribution peut être faite selon son intensité.
En revanche, dans le cas de la phase $(C_2F)_n$, l'apparition d'une nouvelle bande de vibration vers 940 cm^{-1} est remarquable car elle a déjà été observée dans la littérature sans toutefois avoir été attribuée [86,92].

Ainsi, de par sa facilité d'utilisation, la spectroscopie infrarouge s'avère être une technique de choix pour distinguer les phases $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$. En revanche, elle ne permet pas de déterminer un rapport atomique F/C ni même de quantifier l'une ou l'autre des phases en présence.

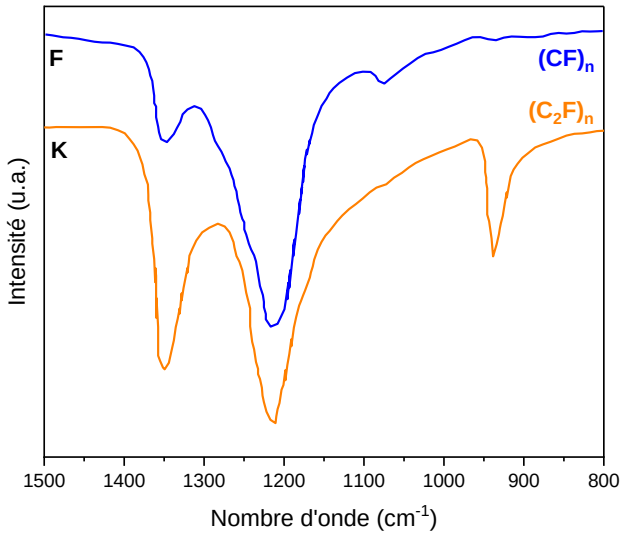

Figure I.24 Spectres FTIR des phases $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$. Adapté de Kita *et al.* (1979) [86].

Dans le cas des graphites fluorés, la spectroscopie RMN permet de sonder localement la force de la liaison C-F [70] mais aussi de quantifier les phases $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$ [87,92,93], cela dans tout le volume de l'échantillon et indépendamment de l'ordre cristallin. La fluoration induit toujours du désordre et sonder la matière à l'ordre local devient donc ici pertinent. Le spectre ^{19}F (***Figure I.25a***) permet d'identifier ces deux phases grâce à leurs déplacements chimiques, -178 ppm pour $(C_2F)_n$ et -187 ppm pour $(CF)_n$. Les différences pour des covalences qui sont attendues identiques s'expliquent

par le fait que la liaison C-F ne possède dans son environnement que des carbones fluorés dans la phase $(CF)_n$ et des C sp^3 non fluorés dans $(C_2F)_n$. Il est également possible de les différencier dans le spectre ^{13}C (***Figure I.25b***). En effet, la structure de la phase $(C_2F)_n$ est composée de C sp^3 (42 ppm) et de liaisons C-F (80-90 ppm) puisque le fluor n'est greffé qu'à un carbone sur deux. A l'inverse, le fluor est lié à chacun des carbones dans la structure $(CF)_n$, elle n'est donc constituée que de C-F ; seule la bande C-F apparaîtra sur le spectre ^{13}C. Il est également possible d'identifier des C sp^2 à proximité de liaisons C-F, notés C-C-F, situés vers 130 ppm. Cette résonance permet d'identifier des carbones non fluorés en faible interaction avec les fluors voisins (hyperconjugaison), comme c'est le cas pour des composés $(C_xF)_n$ comme $(C_{2,5}F)_n$ (en violet) par exemple, où uniquement les C sp^2 et les C-F sont visibles sur le spectre RMN ^{13}C.

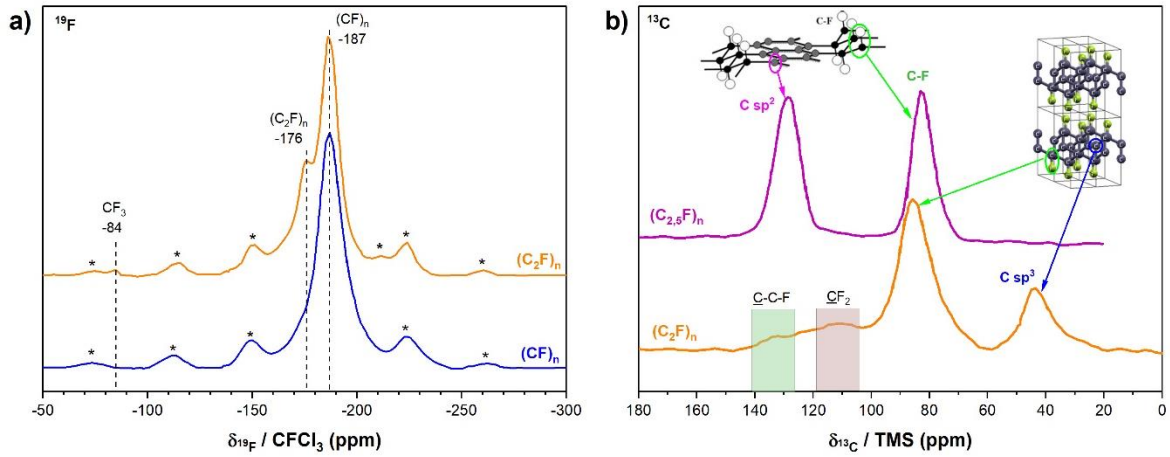

Figure I.25 Spectres RMN ^{19}F (a) des phases $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$, (b) spectres RMN ^{13}C d'un GF type $(C_2F)_n$ et d'un F-CIG type $(C_{2,5}F)_n$. * symbolise les bandes de rotations du rotor. Adapté de Chen *et al.* (2021) [87] et de Giraudet *et al.* (2007) [70].

Finalement, l'utilisation de techniques de caractérisation complémentaires permet d'identifier et de quantifier les phases $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$, malgré leur similitude. La difficulté réside dans la synthèse de la phase $(C_2F)_n$ pure, qui est un intermédiaire lors de la fluoration du graphite avant sa fluoration complète en $(CF)_n$. Si la fluoration n'est pas assez avancée ou inhomogène, des ilots graphitiques subsistent. Ainsi, de nombreuses publications, notamment récentes et utilisant des GF commerciaux, reportent des diffractogrammes avec la signature de graphite résiduel [70,87,94]. Le maintien de carbones hybridés sp^2 est le plus souvent subi (certains GF commerciaux) mais parfois délibéré (sous-fluoration) pour conserver un minimum de conduction électronique dans des applications électrochimiques comme cathode de batteries primaires au lithium. Pour une application aussi exigeante que les réflecteurs de neutrons lents, où les carbones sp^2 sont indésirables et où seule la phase $(C_2F)_n$ pure possède la distance caractéristique souhaitée de 9 Å, il faut donc parvenir à élaborer une méthode de synthèse permettant de contrôler efficacement l'incorporation du fluor au sein de la structure, sans toutefois aller jusqu'à sa complète fluoration, voire à l'exfoliation du graphite qui diminuerait la densité du matériau. Cet enjeu majeur de la thèse sera développé plus en détail dans le Chapitre II, tandis que la caractérisation des échantillons dans le Chapitre III permettra de discuter de l'obtention de la phase $(C_2F)_n$.

4 LES NANODIAMANTS

La production de diamants artificiels semble trouver son origine dans les années 1880 avec les travaux de Hannay [95]. Des controverses sur la véritable origine de ces diamants ne permettent cependant pas d'affirmer qu'il s'agit de la première véritable production artificielle de diamant. Dans les années qui ont suivi ces travaux, d'autres scientifiques ont également essayé sans toutefois réussir à reproduire ces expériences. Ce n'est qu'en 1955 que l'on atteste de la reproductibilité d'une synthèse de diamant rapportée par Bundy et ses collaborateurs [95,96]. Cette synthèse (HPHT) s'effectue donc sous haute pression HP (5-10 GPa) et haute température HT (> 2000 °C). Elle conduit à la formation de diamant dont la dimension est comprise entre 100 µm et 1 mm [96]. Ces conditions sont d'ailleurs représentées dans la ***Figure I.12*** par la zone verte 'catalytic HPHT synthesis'. De plus, le développement technique et économique de la méthode HPHT ainsi que l'amélioration de la compréhension de la physique des recuits dans les diamants ont permis la production industrielle de diamants artificiels vers la fin des années 1990 [97]. Ces diamants commerciaux peuvent adopter tout un panel de couleurs dû à la présence contrôlée d'impuretés à l'intérieur du cristal, constituants les fameux *centres colorés* des diamants. Cet aspect sera développé plus en détail dans la section §I.4.2.2.

Les années 1960 ont également vu apparaitre pour la première fois des nanoparticules de diamants, que nous nommerons *nanodiamants* (ND), auxquels nous nous sommes largement intéressés dans le deuxième volet de ce travail de thèse. L'histoire de la découverte et des redécouvertes des ND s'étale sur une quarantaine d'années [98–100]. Dans la continuité des travaux de Bundy *et al.* (1955) [96], Zababakhin proposa de produire des diamants à partir de la compression de graphite par ondes de choc. C'est en 1961 que DeCarli et Jamieson [101] parviennent à synthétiser du diamant par cette méthode. En parallèle, des chercheurs de l'institut VNIITF (All-Union Research Institute of Technical Physics, Snezhinsk, URSS), dont Zababakhin était le directeur, ont mené ces mêmes travaux de 1961 à 1965 [98,100]. C'est en 1963 que Volkov, Danilenko et Elin ont eu l'idée de simplifier la méthode de synthèse en plaçant dans un premier temps du graphite au milieu d'explosifs dans une chambre de détonation, puis de ne plus utiliser le graphite comme catalyseur pour ne laisser que les charges explosives réagir [98–100]. Une suie noire se forma sur les parois de la chambre après la détonation des explosifs et cette suie se révéla contenir des ND : ces produits de détonation seront dénommés *nanodiamants de détonation* (NDD). Malheureusement, dans un contexte de Guerre Froide, l'institut VNIITF garda ses résultats confidentiels et cessa toute recherche sur les NDD. Ce n'est qu'en 1987 que ces travaux refont surface en ex-URSS lorsque la synthèse de ND fut redécouverte par deux autres centres de recherches soviétiques en 1982 [98–100]. Une quatrième découverte de la synthèse de nanodiamants apparait en 1988 aux États-Unis d'Amérique, indépendamment des travaux précédents [100]. Ces NDD se rassemblent sous la forme d'agrégats entourés de matière carbonée, limitant l'accès aux propriétés intrinsèques des NDD de ces nouveaux matériaux. La recherche autour de la désagglomération des NDD et son succès a permis d'accéder aux propriétés intrinsèques des cœurs diamants de ces nanomatériaux, relançant de nouveau l'intérêt pour les nanodiamants.

4.1 SYNTHESE ET APPLICATIONS DES NANODIAMANTS

Malgré leur taille nanométrique, les ND ont hérité de toutes les propriétés du diamant bulk : grande dureté, biocompatibilité, propriétés optiques et de fluorescence, conductivité thermique élevée et isolant électrique. L'accès à ces propriétés pour des nanomatériaux ouvrit tout un champ d'applications [102–105], comme la médecine [106–109], l'optique [110], la catalyse hétérogène [111], les applications thermiques [112], mécaniques ou énergétiques [113], ou encore, comme nous le verrons pour ces travaux de thèse, en tant que constituant de réflecteurs de neutrons [32] (§I.1.4). Ces nombreuses applications sont également facilitées par le développement de nouvelles méthodes de synthèse des ND, comme par exemple la méthode par ablation laser [114], la croissance de films de diamant par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [115] (rectangle jaune dans la ***Figure I.12***), la chloration de carbures [116], l'irradiation ionique de graphite [117], l'irradiation de carbones oignons par des électrons [118], ou encore par cavitation ultrason [119]. Il est également possible d'obtenir des ND à partir de la synthèse de diamant par HPHT, notamment par l'utilisation de broyage de haute énergie [120]. Parmi toutes ces méthodes, seulement les ND produits par HPHT, détonation et ablation laser sont commercialisés.

Depuis quelques années, ces applications requièrent une certaine qualité de ND, notamment la pureté, une dispersion étroite en taille et un contrôle de leur chimie de surface. En effet, des puretés insuffisantes ou une large dispersion en taille limitent drastiquement certains champs d'application [121–124], tels que la médecine, l'optique, la thermique ou encore pour des réflecteurs de neutrons. Dans ce dernier cas, les ND utilisés doivent présenter une dimension contrôlée et une pureté élevée. Ainsi, le choix des précurseurs carbonés et de la méthode de synthèse sont cruciaux, puisqu'une inhomogénéité de taille va directement modifier la gamme de réflectivité des neutrons, tandis que des impuretés vont diminuer le potentiel de réflectivité. Il faut également ajouter que la présence d'impuretés métalliques engendre l'activation des ND lors de l'exposition sous neutrons, induisant de la radioactivité [41].

Afin de déterminer la méthode de synthèse adéquate pour la fabrication de nos réflecteurs de neutrons lents, les trois méthodes commerciales de production de ND seront passées en revue dans les sections suivantes.

4.1.1 HPHT

Deux méthodes existent pour obtenir des ND à partir de la synthèse HPHT (notés ND-HPHT par la suite). La première réside dans l'utilisation d'un précurseur carboné nanométrique, comme par exemple des fullerènes C_{60} qui vont engendrer des ND de 5-12 nm (P = 17 GPa, T ~ 2 230 °C) [125], ou des nanotubes de carbone (CNT) permettant la synthèse de ND dont la dimension est inférieure à 50 nm (P = 20 GPa, T = 2 000 °C) [126]. A noter que la méthode traditionnelle de synthèse de diamant par HPHT est réalisée à partir de graphite pour une pression d'environ 6 GPa et une température de 1500 °C en présence d'un catalyseur métallique (alliages Fe-Ni ou Fe-Ni-Co par exemple) [127].

La deuxième méthode, la plus courante, est une approche *top-down* qui consiste à produire des diamants micrométriques (P = 7-10 GPa, T = 1 500-2 200 °C) qui sont ensuite broyés jusqu'à atteindre une dimension nanométrique (***Figure I.26***) [120,128]. Toutefois, ce processus ne permet pas de contrôler

efficacement la taille et la forme des ND. En outre, le taux de conversion de microdiamants en nanodiamants par cette approche n'excède pas 15 pourcents massiques (%m) [120,129]. Pour isoler les ND-HPHT des microdiamants, un processus de centrifugation et de filtration est utilisé [129–131]. Récemment, des scientifiques ont réussi à réduire le diamètre des ND-HPHT jusqu'à 1 nm par oxydation sous air (450-500 °C), alors que le diamètre moyen après recuit se situe vers 4-6 nm [131].

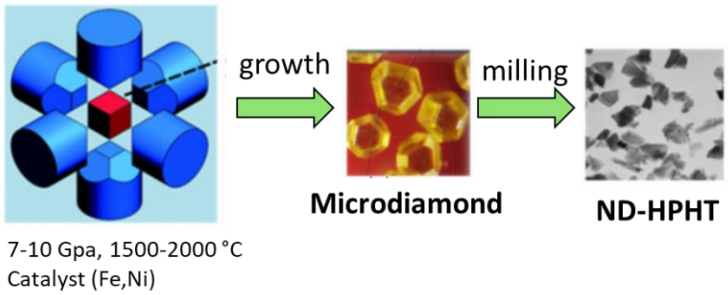

Figure I.26 Représentation schématique de la synthèse de ND-HPHT par broyage de poudres de microdiamants produits initialement par HPHT. Adapté de Nunn *et al*. (2017) [128].

Tout comme les diamants naturels, ceux produits par HPHT contiennent des défauts sous la forme d'atomes de substitution (azote ou bore) ainsi que des lacunes. Généralement pour la synthèse HPHT, l'azote est incorporé soit par infiltration de l'air atmosphérique contenu dans l'enceinte de l'appareil, avec une concentration ~150-250 ppm d'azote, soit par dopage à partir d'additifs organiques contenant de l'azote jusqu'à ~1000 ppm [132,133]. A l'inverse, il est également possible de réduire la concentration d'azote en utilisant des pièges à gaz [134]. Des contaminations dues au processus de broyage ont également été rapportées [129].

La principale utilisation des diamants synthétisés par HPHT réside dans les applications biomédicales grâce aux propriétés de photoluminescence [135]. De plus, l'utilisation de particules de taille nanométrique favorise leur application en imagerie médicale. En effet, les propriétés particulièrement intéressantes de photoluminescence des diamants HPHT viennent de leurs défauts. Leur irradiation par un laser vert fait apparaitre de la photoluminescence dans le domaine spectral rouge (longueur d'onde de 637 nm) [136].

4.1.2 ABLATION LASER PULSEE

L'ablation laser pulsé (ou *Pulsed Laser Ablation*, PLA, en anglais) trouve son origine dans les années 1960 lors de la création de lasers à rubis synthétiques. Aujourd'hui la méthode PLA est utilisée pour des analyses spectroscopiques [137,138], des traitements de surface ou encore pour la synthèse de nanomatériaux [121]. Dans ce dernier cas, la PLA permet de contrôler la taille et la morphologie des structures nanométriques en variant la puissance du laser, le précurseur et le milieu (voie liquide ou sèche).

C'est au début des années 1990 que les premiers travaux sur la synthèse de diamant par PLA en milieu liquide apparaissent avec des lasers nanosecondes [139]. Ces derniers génèrent des conditions de pression et de température élevées à l'interface solide-liquide qui s'avèrent être favorables à la formation de diamant. Cette synthèse s'effectue à partir de graphite immergé dans un milieu liquide

(benzène) et aboutit à des cristaux de diamant de diamètre entre 2 et 20 µm [139]. En 1995, une synthèse en milieu gazeux (1 mbar de dihydrogène) par PLA d'un graphite [140] fut rapportée avec des diamants d'1 µm de diamètre. C'est seulement trois ans plus tard que les premiers nanocristaux de diamants pourront être produits [114]. Par la suite, de nombreuses études se sont concentrées sur la réduction de la taille des diamants produits par PLA jusqu'à atteindre une dimension nanométrique [141,142].

Le principe de fonctionnement de la méthode PLA peut être décrit comme suit [121,143–146]. Pour la synthèse de ND par PLA, un laser de forte puissance (10^6 - 10^{14} W/cm²) et de courte durée (10^{-13}-10^{-8} s) est placé au-dessus d'une cible solide immergée dans un liquide. Lorsque le faisceau laser atteint la surface de la cible, une onde de choc est créée, engendrant des craquelures au sein même de la cible. Au même moment, l'énergie lumineuse est transmise au matériau par couplage photon-électron, provoquant des excitations électroniques. Le système va se désexciter par transfert thermique, menant à l'échauffement de la cible, à tel point que le matériau va localement entrer en fusion avec évaporation de la matière. En parallèle, un plasma va se créer à la surface de la cible et va être alimenté par cette matière évaporée. Au fur et à mesure de l'expansion du plasma, celui-ci va vaporiser la surface de la cible, alimentant le plasma en matière. Durant l'expansion du plasma, celui-ci va se refroidir au contact du liquide et transférer son énergie au liquide, créant une bulle de cavitation constituée des atomes de la surface de la cible et ceux du liquide. Une bulle de cavitation résulte de la formation d'une bulle de gaz dans un liquide soumis à une dépression (à une chute de la pression). Lorsque cette dépression est suffisamment élevée, alors la pression locale est inférieure à la pression de vapeur saturante du liquide et une bulle de vapeur se forme. Lorsqu'une certaine température et pression sont atteintes, la bulle va éclater, générant une onde de choc qui peut atteindre quelques milliers de °C et plusieurs GPa. Ces conditions extrêmes de température et de pression permettent la synthèse des ND.

4.1.3 DETONATION

La synthèse de ND par détonation (NDD) est principalement associée à la réaction entre deux charges explosives : le trinitrotoluène (TNT) et l'hexogène (RDX pour '*Research Department eXplosive'*) en proportion 60/40. Les deux molécules sont représentées dans la ***Figure I.27***.

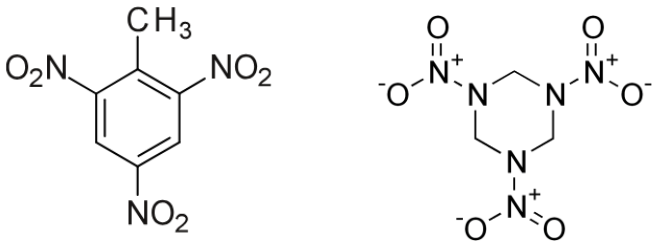

Figure I.27 Molécule de TNT (gauche) et de RDX (droite).

Lors de la détonation, ces deux molécules se décomposent de la manière suivante [147] :

$$\text{TNT} : C_7H_5N_3O_6\ (s) \rightarrow \frac{3}{2}\,N_2\ (g) + \frac{5}{2}\,H_2O\ (g) + \frac{7}{2}\,CO\ (g) + \frac{7}{2}\,C\ (s) \qquad \text{Re. I.3}$$

$$\text{RDX} : C_3H_6N_6O_6\ (s) \rightarrow 3\,N_2\ (g) + 3\,H_2O\ (g) + 3\,CO\ (g) \qquad \text{Re. I.4}$$

Ainsi, le carbone élémentaire produit par la décomposition de la TNT se condense dans la forme la plus stable dans les conditions de température et de pression de la détonation, en l'occurrence le diamant. Les charges explosives sont placées dans une chambre de détonation, dont les parois sont généralement en acier. La capacité volumique des chambres peut aller de quelques m^3 à 100 m^3 suivant la quantité d'explosifs introduits, allant de 1 kg pour les plus petites et de l'ordre de la dizaine de kilogrammes pour les plus grandes chambres. Pour initier la détonation, un détonateur est incorporé car la TNT et le RDX sont stables dans des conditions normales de pression et de température, et vont plutôt brûler qu'exploser.

De nombreuses études ont été réalisées pour comprendre le mécanisme de formation des NDD [122,148–150] et un schéma simplifié est proposé dans la ***Figure I.28*** [102]. La propagation de l'onde de détonation peut être décomposée en plusieurs zones : I) le front de l'onde de choc ; II) la zone de décomposition des explosifs ; III) la zone où les conditions de pression et de température sont suffisamment élevées pour la formation de nanoparticules de diamant ; IV) l'expansion des produits de détonation ; V) la formation de nanostructures carbonées ; VI) la coagulation des nanostructures carbonées en gouttelettes ; VII) les cristallisation, croissance et agglomération des ND. A savoir que toutes ces étapes se déroulent dans un lapse de temps très court, généralement inférieur à la microseconde. L'agglomération des NDD peut notamment être observée sur la micrographie MET en ***Figure I.29a***.

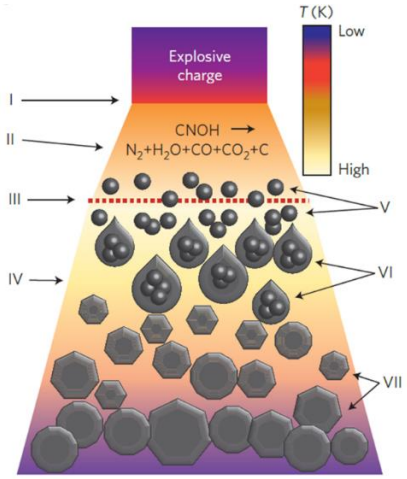

Figure I.28 Schéma de la synthèse par détonation des nanodiamants. Repris de Mochalin *et al.* (2012) [102].

Par ailleurs, la durée de la synthèse doit être précisément contrôlée afin de maximiser la production de NDD. Ce sont les chutes de pression et de température qui régulent la taille des NDD [151], plus la chute de pression et température sera lente, plus les NDD auront le temps de croitre et inversement. Comme les produits de détonation sont éjectés à mesure que l'onde de détonation s'étend, une chute brutale de pression s'opère sans toutefois diminuer la température des produits ($P < 10$ GPa et $T \geq 3000$ K). Ainsi, sans moyen de refroidissement rapide, les particules de diamants formées risquent de se convertir en graphite. Afin de réduire la température à l'intérieur de la chambre de détonation, les explosifs peuvent soit être immergés dans de l'eau, soit encapsulés dans une épaisse couche de glace [147]. Cette diminution rapide de la température fige alors la croissance des particules selon le diamètre ciblé (illustration de particules de 5 nm de diamètre en ***Figure I.29b***). C'est d'ailleurs ce processus qui engendre l'agglomération des NDD en amas (ou en chapelets) de plusieurs centaines de nanomètres.

De plus, la cristallisation ultrarapide des NDD aboutie à une structure cristalline défectueuse, notamment par l'apparition de macles (***Figure I.29c-d***).

Après formation, les NDD se déposent sur les parois de la chambre de détonation sous la forme d'une suie noire, nommée suie de détonation, collectée ensuite soit en arrosant les parois de la chambre par de l'eau déminéralisée [152] soit par utilisation d'un jet d'air [147]. Les débris macro- et microscopiques provenant des charges explosives et les produits issus de la corrosion des parois lors de la détonation sont ensuite séparés de la suie contenant les NDD.

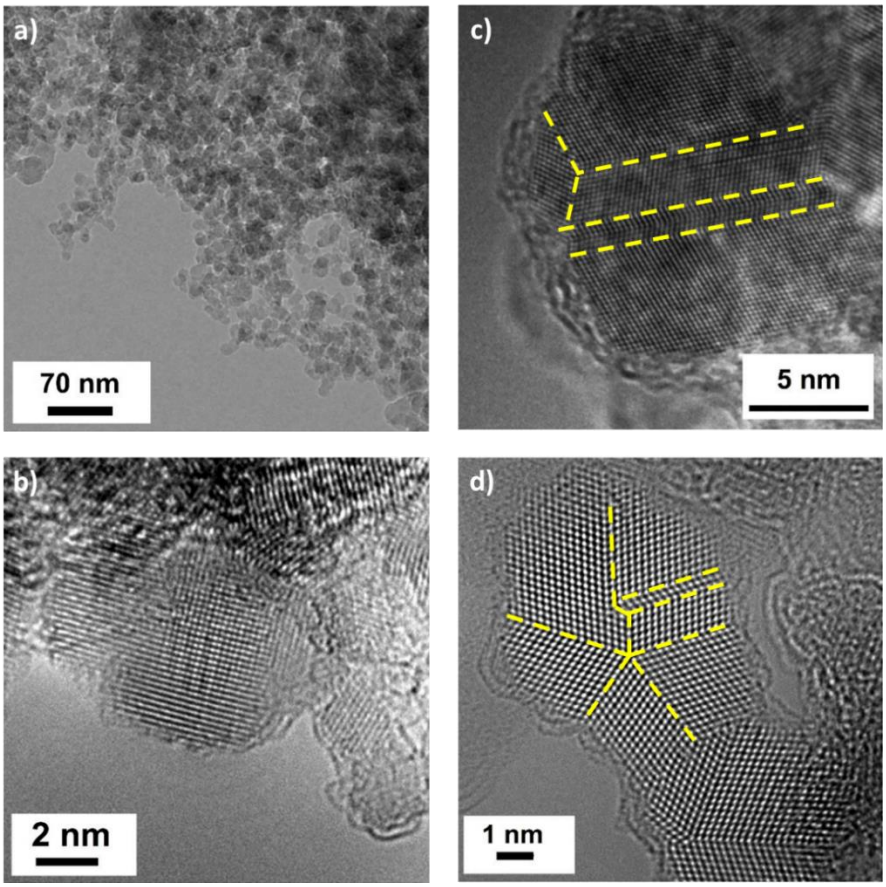

Figure I.29 (**a**) Micrographie obtenue par MET d'agglomérats de NDD, (**b-d**) micrographies haute résolution (HRTEM) de NDD comportant des couches graphitiques en surface, sans défauts structuraux (**b**) et comportant des défauts de types macles délimités par des pointillés jaunes (**c**, **d**). Adapté de Popov (2021) [153].

La synthèse par détonation permet d'obtenir des ND calibrés à 4-5 nm, ce qui ouvre un large champ d'applications [102–104,122,154], comme par exemple dans l'énergie (supercondensateurs, nanofluides) [113], pour la médecine [106–109], ou encore pour fabriquer des réflecteurs de neutrons [32,41]. Comme évoqué dans la section §I.4, la synthèse de ND prend son origine de la méthode par détonation en 1963. Ainsi, les premières utilisations des NDD étaient centrées principalement en tant que matériaux abrasifs ou encore comme lubrifiants [154].

4.1.4 BILAN – QUEL CHOIX DE MATERIAU POUR LES REFLECTEURS DE NEUTRONS ?

Afin de créer une nouvelle génération de réflecteurs de neutrons, le matériau choisi doit remplir les critères suivants : 1) être disponible en quantité industrielle, 2) être sous la forme de nanoparticules calibrées en taille, 3) comporter peu d'impuretés. La ***Figure I.30*** résume les principales caractéristiques des trois méthodes de synthèse présentées auparavant.

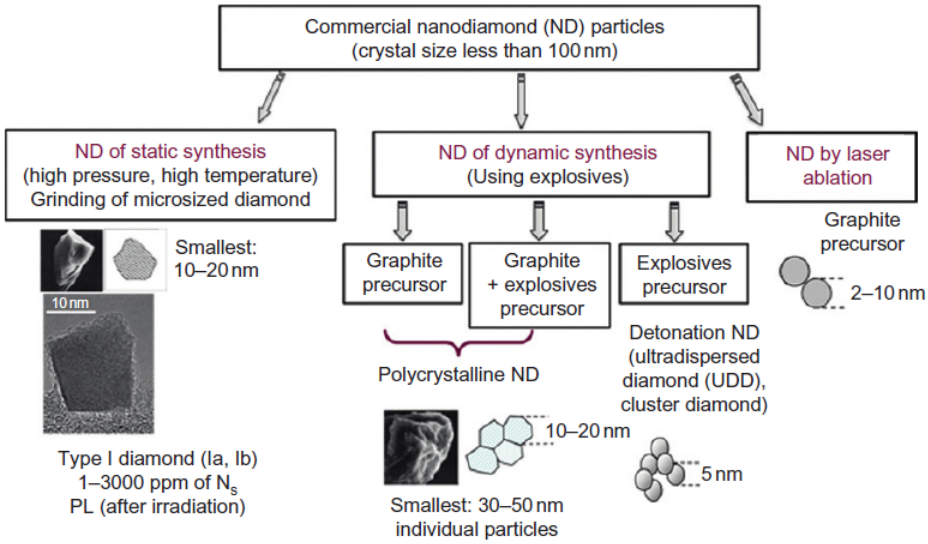

Figure I.30 Schéma regroupant les principales méthodes commerciales pour la production de ND. Repris du Chapitre 5 du livre édité par Shenderova et Gruen (2012) [100].

De par son principe de fonctionnement la méthode PLA est une méthode simple d'utilisation, non dangereuse, permettant de délivrer des ND non agglomérés. Malgré son potentiel, la production industrielle de ND par PLA reste encore coûteuse et limitée [121,151,155,156]. L'intérêt de la PLA sur la production de ND est plutôt de contrôler efficacement la fluorescence par incorporation de centres colorés (N, B, Si, etc.) pour des applications biomédicales, en photonique ou dans des technologies quantiques [155,157–159].

Les ND-HPHT présentent de nombreuses qualités, notamment leur grande cristallinité, leur pureté de surface et le contrôle sur les centres colorés. Tout comme la PLA, la synthèse de ND par HPHT est généralement dédiée à la production de ND photoluminescents pour des applications biomédicales. Ainsi, les ND-HPHT semblent être de bons candidats pour la conception de réflecteurs de neutrons. Toutefois, les durées de synthèse sont relativement longues (plusieurs jours) et, dans le cas du broyage de microdiamants, ce processus aboutit à un faible taux de conversion et à un mauvais contrôle de la taille et la forme des ND-HPHT. Il faut également ajouter que le précurseur carboné utilisé (de par sa cristallinité, sa nature et sa pureté) influence grandement les propriétés des ND-HPHT résultants [160].

Les NDD sont produits en très grandes quantités, de l'ordre de la tonne/an [128], et en une fraction de seconde. Cette synthèse ultrarapide permet de figer le diamètre des particules autour de 4-5 nm. Toutefois, cette méthode de synthèse amène son lot d'inconvénients, notamment la formation d'agrégats, une surface enrichie en C sp^2 et en groupements fonctionnels oxygénés/hydrogénés ainsi que des impuretés inorganiques.

Il est évident que les trois types de production de ND possèdent chacune des avantages et des inconvénients. Dans le cas de la conception de réflecteurs de neutrons lents, le choix de la quantité et de la taille sont primordiaux. Les NDD constituent donc les meilleurs candidats d'après ces critères. De plus, des tests de réflectivité ont déjà été réalisés avec ce type de matériau (cf. §I.1.4), montrant les potentialités élevées des NDD, notamment une fois la surface nettoyée de toutes fonctions chimiques autres que C-F (§I.1.4). Toutefois, ces études mentionnent l'impact négatif qu'ont les impuretés inorganiques des NDD sur les propriétés de réflectivité des neutrons. Ainsi, afin d'utiliser des ND produits par détonation, ceux-ci doivent être purifiés de toute impureté gênant les propriétés de réflectivité et/ou susceptible d'être activée sous flux de neutrons.

4.2 IMPURETES DANS LES NANODIAMANTS DE DETONATION

Avant de s'intéresser aux différents procédés permettant de purifier les NDD (*cf.* §I.4.3), il convient de donner les connaissances sur la nature et l'origine des impuretés contenues dans ce matériau, ceci dans le but de trouver une méthode de purification ou une combinaison efficace sur toutes les impuretés. Par nature, uniquement une faible proportion, 10 %m, du carbone contenu dans la TNT et le RDX pourra être convertie en diamant (réactions Re. I.3 et Re. I.4). Suivant la méthode utilisée, le taux de conversion du carbone élémentaire en diamant varie de 30 %m pour la « voie sèche » (chambre de détonation sous atmosphère N_2, Ar ou CO_2) à 95 %m pour la « voie humide » (utilisation d'eau ou de glace) [147]. En effet, c'est la chute de la température lors de la propagation de l'onde de détonation qui va assurer la conversion et la stabilisation des NDD [147]. Dans le cas contraire, différentes formes carbonées, majoritairement des C hybridés sp^2, peuvent être obtenues. Cela constitue la première impureté de la suie de détonation qui sera traitée par le fournisseur par des traitements post-synthèse. La deuxième source d'impuretés provient des débris des explosifs et des parois de la chambre de détonation lors de l'explosion. A noter que les éléments composants les explosifs et les parois de la chambre (Fe, Cr, Ti, Si, Cu, Mn, Ni, etc.) peuvent être oxydé lors de la détonation, formant ainsi des oxydes inorganiques (Fe_2O_3, Cr_2O_3, SiO_2, TiO_2, etc.) qui peuvent également constituer une autre source d'impureté dans la suie de détonation. Ce n'est qu'une fois la suie purifiée de toutes ces impuretés que les NDD seront accessibles. Cependant, comme nous le verrons dans la section §I.4.3, suivant les traitements de séparation et de purification utilisés et leur efficacité, des impuretés métalliques et inorganiques résiduelles peuvent persister dans la poudre de NDD. De plus, de par la forte teneur en azote des explosifs, des atomes d'azote en substitution du carbone apparaissent dans la structure cristalline des diamants.

Finalement, la matière obtenue à l'issu de la réaction de détonation est une suie composée de nanodiamants se trouvant en quantité variable selon les conditions de synthèse, d'espèces carbonées non-diamant (estimées entre 25 et 85 %m) ainsi que des métaux (Fe en particulier), des sels métalliques (estimés entre 1 et 8 %m) et des oxydes inorganiques (SiO_2) [129,147]. *Les traitements de purification employés par le fournisseur seront abordés dans la section §I.4.3. Ils sont importants parce qu'ils engendrent l'introduction de nouveaux éléments contaminants dans les échantillons de NDD fournis. En effet, après traitements de la suie de détonation, les NDD contiennent des impuretés métalliques et inorganiques résiduelles en plus de leurs défauts intrinsèques que sont les centres NV (atomes d'azote en substitution des atomes de carbone) et la surface des NDD est composée de groupements organiques engendrés par les traitements d'isolation. Ces trois types sont décrits ci-après.*

4.2.1 LES IMPURETES INORGANIQUES CONTENUES DANS LES NDD

La principale difficulté concernant les impuretés inorganiques contenues dans les NDD concerne leur identification et leur quantification. En effet, après séparation par voie liquide des NDD de la suie de détonation, la majorité des impuretés est éliminée. Toutefois, les traces (voire ultratraces) restantes constituent toujours un problème pour certaines applications spécifiques tels que les applications biomédicales où certains métaux peuvent agir comme cheval de Troie [161], ou encore lors de la fabrication de réflecteurs de neutrons où ces métaux seront rendus radioactifs sous flux de neutrons [41].

Du fait de la grande concentration en impuretés dans la suie, il est alors facile de les détecter et d'identifier leur nature, comme par exemple par DRX où SiO_2, TiO_2 et Fe (métal) ont été identifiés aux cotés de la phase diamant [147]. En revanche lorsque la suie est purifiée, quantifier les traces restantes d'impuretés n'est plus faisable par DRX car les quantités se trouvent en dessous de la limite de détection (LDD) de la technique.

Il existe de nombreuses techniques capables d'effectuer une identification élémentaire directe comme les spectroscopies de fluorescence des rayons X (XRF), d'absorption atomique (AAS) ou encore la spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) [124,162]. Néanmoins, seulement une poignée d'entre-elles permettent de quantifier des ultra-traces (< 1 µg/g, soit 10^{-6} g) [124], c'est notamment le cas de la spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) [163,164] ou les analyses par activation de neutron (NAA) [41] ou par activation prompt-gamma (PGAA) [165]. Malheureusement, de telles techniques ne sont généralement pas accessibles dans la plupart des laboratoires de recherche, ou alors ne sont disponibles qu'en tant que grand instrument (NAA et PGAA). C'est notamment grâce à ces dernières techniques que des analyses élémentaires précises sont possibles, permettant de tracer les impuretés métalliques les plus répandues dans les NDD. On peut notamment citer les travaux de Mitev, Nesterenko et de Paull qui ont porté sur des études par ICP-MS [124,163,164] sur un large éventail de NDD disponibles dans le commerce. La ***Figure I.31*** reprend d'ailleurs la liste des impuretés répertoriées par ces auteurs [124], au nombre de 34 avec le fer comme impureté principale. Ils concluent que la non uniformisation des traitements de purification conduit à des proportions et quantités variables en impuretés, limitant leur utilisation et nécessitant une adaptabilité des traitements de purification.

Nesterenko, Mitev et Paull ont d'ailleurs tenté d'attribuer les origines respectives de ces impuretés (***Tableau I.5***). Selon eux, les impuretés métalliques et inorganiques peuvent être rangées dans cinq grandes catégories selon leur origine : 1) la synthèse par détonation, 2) la séparation et la purification des NDD, 3) la désagrégation des agglomérats, 4) le stockage et 5) les autres processus. La dernière classification constitue les éléments volontairement introduits ou ceux naturellement présents comme les centres colorés. Ce dernier aspect sera brièvement traité dans la section §I.4.2.2. Il est important de noter que de nombreux métaux peuvent avoir plusieurs origines, d'où la difficulté de leur attribuer une origine précise et unique.

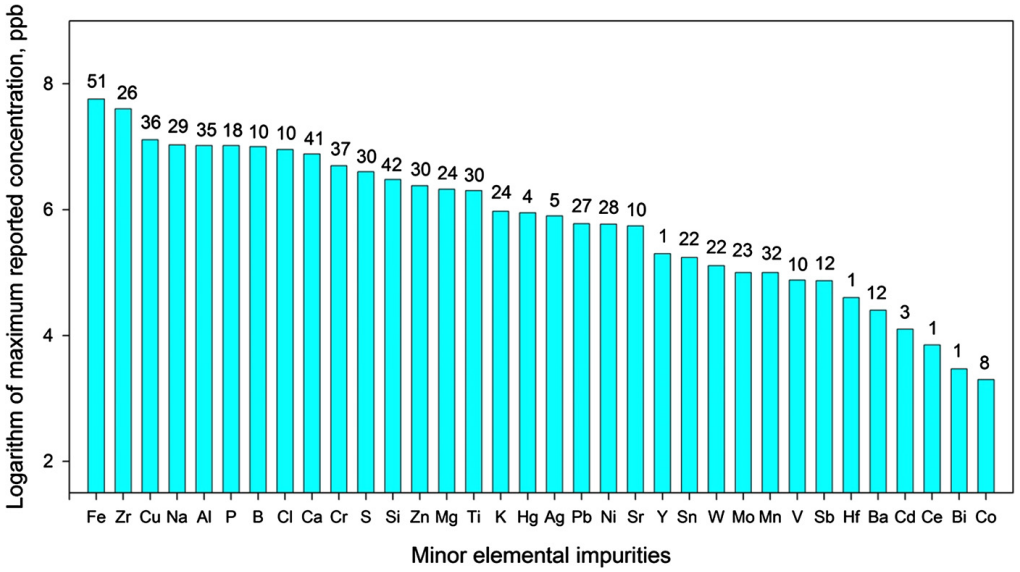

Figure I.31 Histogramme de concentrations (en log C, ppb) de 34 impuretés retrouvées dans les NDD. L'analyse a été réalisée par ICP-MS. Le numéro au-dessus des barres représente le nombre d'échantillons dans lesquels l'élément fut retrouvé. Repris de Nesterenko *et al.* (2017) [124].

Tableau I.5 Origine des impuretés élémentaires trouvées dans les NDD, repris de Nesterenko *et al.* (2017) [124].

Procédé	Source	Impuretés élémentaires
Synthèse par détonation	Explosifs	Variées
	Parois de la chambre de détonation	Fe, Ni, Cr, Mo, W, Si
	Refroidisseur (eau, glace)	H, O, Ca, Mg, Na
	Détonateur / initiateur de réaction	N (composés XN_3), O, Pb (PbN_3), Ba et Cr ($BaCrO_4$), Sb, Al, Cu (CuN_3), Ag (AgN_3), Zn, Hg, As
Isolation et purification	Résidus des agents oxydants et de lavage après oxydation chimique par voie liquide	H, N (HNO_3), O, Cl (HCl), S (H_2SO_4), K et Mn ($KMnO_4$), Cr (CrO_3 ou $K_2Cr_2O_7$)
	Catalyseurs d'oxydation	Ag, Ce, V (V_2O_5), Cr, Mg, Fe, B (B_2O_3)
	Inhibiteurs d'oxydation	B
Désagrégation	Sonication avec une sonotrode	Ti, V, Al, Mo, W
	Broyage	Zr, Y, Hf, Si, Al, Mg
	Milieu de désagrégation (sels solides, électrolytes, etc.)	Na, K, Mg, Ca, Al, Cl, P, S
Stockage	Adsorption des impuretés à partir d'agents chimiques	Variées
	Verrerie de laboratoire	Na (Na_2O), K (K_2O), B (B_2O_3), Si (Si_2O)
Dopage	Méthodes variées	B, N, Si, Ni, etc.

4.2.2 LES IMPURETES DE CŒUR: LES CENTRES NV

De façon générale, les diamants naturels et synthétiques sont catégorisés selon leur taux d'azote en substitution du carbone, la position des azotes dans la structure diamant et la présence ou non de bore en substitution (***Figure I.32***) : les diamants de **type I** contiennent de l'azote en substitution (***Figure I.32a-c***), tandis que le **type II** correspond à ceux n'en contenant pas (***Figure I.32d-e***) [97]. Ce sont les diamants de type I qui sont les plus abondants et contiennent entre 1 et 3 000 ppm d'azote. Ceux de types II contiennent moins d'1 ppm d'azote. En revanche, ils peuvent contenir des traces de bore. Ainsi, les diamants de type II seront rangés en deux autres catégories [97] : **IIa** pour ceux ne contenant ni azote ni bore (***Figure I.32d***) et le type **IIb** lorsque du bore est présent (***Figure I.32e***). En ce qui concerne les diamants de type I, on peut également les sous-diviser en deux catégories. Le **type Ib** (***Figure I.32a***) où les atomes d'azote sont en substitution (de 1 à 300 ppm), est aussi défini comme le *défaut C*. Le **type Ia** consiste en l'agrégation d'atomes d'azote en paire (*défaut A*, ***Figure I.32b***) ou en groupe de quatre autour d'une lacune V de carbone (*défaut B*, ***Figure I.32c***) [97]. Un atome d'azote voisin d'une lacune est communément appelé un *centre NV* (de l'anglais 'nitrogen vacancy'). Par ailleurs, la dénomination des centres NV est différente suivant le nombre d'atomes d'azote en subsitution autour de la lacune. Ainsi, pour un nombre d'atomes d'azote autour d'une lacune allant de 1 à 4, la dénomination sera notée 'H1', 'H3', 'N3' et 'H4', respectivement. Ces centres azotés font partie des centres colorés des diamants, tout comme les inclusions de bore (type IIb).

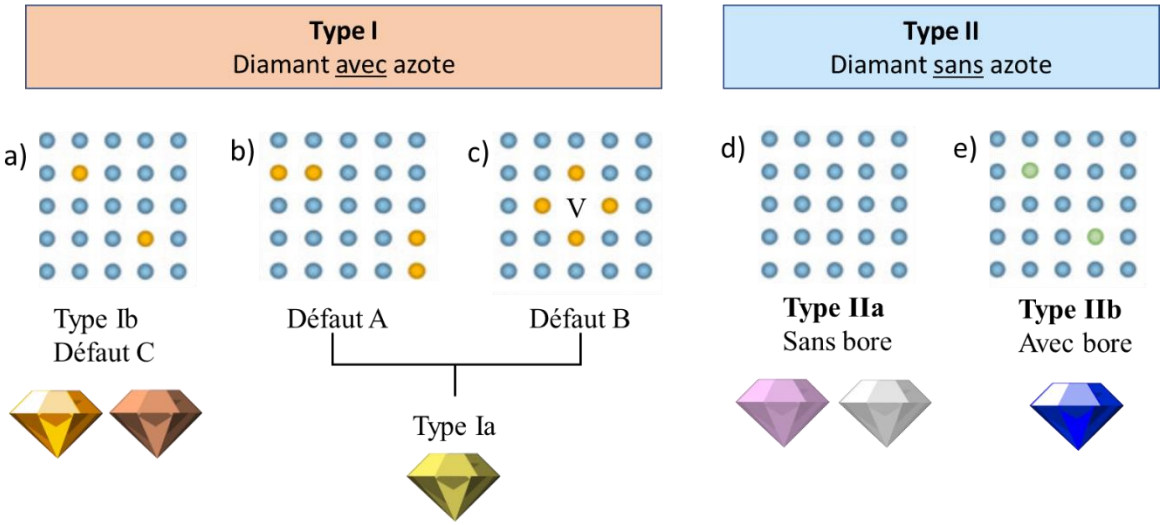

Figure I.32 Représentation des modèles atomiques du diamant en fonction des atomes d'azote en substitution, ainsi que de leur couleur. Le **type I** représente les diamants contenant des défauts azotés (**a-c**) et le **type II** ceux sans défaut azoté (**d-e**). (**a**) type **Ib**, défaut C : défaut ponctuel d'azote (en jaune) en substitution d'atomes de carbone (bleu). Le **type Ia** se divise en deux autres défauts : le **défaut A** (**b**) avec des paires d'atomes d'azote en substitution et le **défaut B** (**c**) où des complexes de quatre atomes substituants du carbone autour d'une lacune V apparaissent. Pour le **type II**, il existe des diamants sans impureté azoté ou de bore (**type IIa**, **d**) et ceux contenant du bore en faible proportion (**type IIb**, **e**). Adapté de Dobrinets *et al.* (2013) [97].

Dans le cas des NDD, la TNT et le RDX étant constitués de groupements azotés, il est inévitable que des centres NV se forment au cours de la synthèse. Ceux-ci sont d'ailleurs moins stables que ceux présents dans les ND-HPHT, notamment parce que les centres NV sont plus proches de la surface pour les NDD [136]. Toutefois, de par leur nature, les centres NV sont considérés comme des impuretés de cœur et l'azote représente la principale impureté des NDD. De plus, étant localisé à l'intérieur même

de la maille des diamants, son élimination est impossible avec les méthodes habituelles de traitement par voie sèche et par voie humide. Il est estimé que les ND commerciaux sont généralement constitués de 1 à 4 %m d'azote, mais que ce taux peut augmenter jusqu'à 8 %m [166]. La quantité d'impuretés azotées peut être modulée en amont à la baisse ou à la hausse respectivement en changeant de charges explosives ou en incorporant de l'azote par dopage.

Étant concentrés au niveau atomique, seules quelques techniques de caractérisation peuvent donner des informations sur les centres NV. La plus évidente est la spectroscopie de photoluminescence qui résulte en un spectre d'émission comportant des lignes fines caractéristiques à 637 nm (centre NV^-) et à 575 nm (centre NV^0) suivies d'une large bande aux longueurs d'ondes plus élevées [136,167]. Il est également possible de localiser ces centres par MET, et notamment grâce à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) [168,169], comme illustré dans la ***Figure I.33***. Grâce à l'EELS il est possible de distinguer les spectres des carbones diamants (C sp^3), des carbones graphitiques en surface (C sp^2) et de l'azote, permettant la création de cartographies (***Figure I.33c-f***). Les centres NV portent par ailleurs un spin électronique les rendant paramagnétiques et visibles par résonance paramagnétique électronique (RPE) avec la possibilité de discuter leur localisation dans les NDD [170,171].

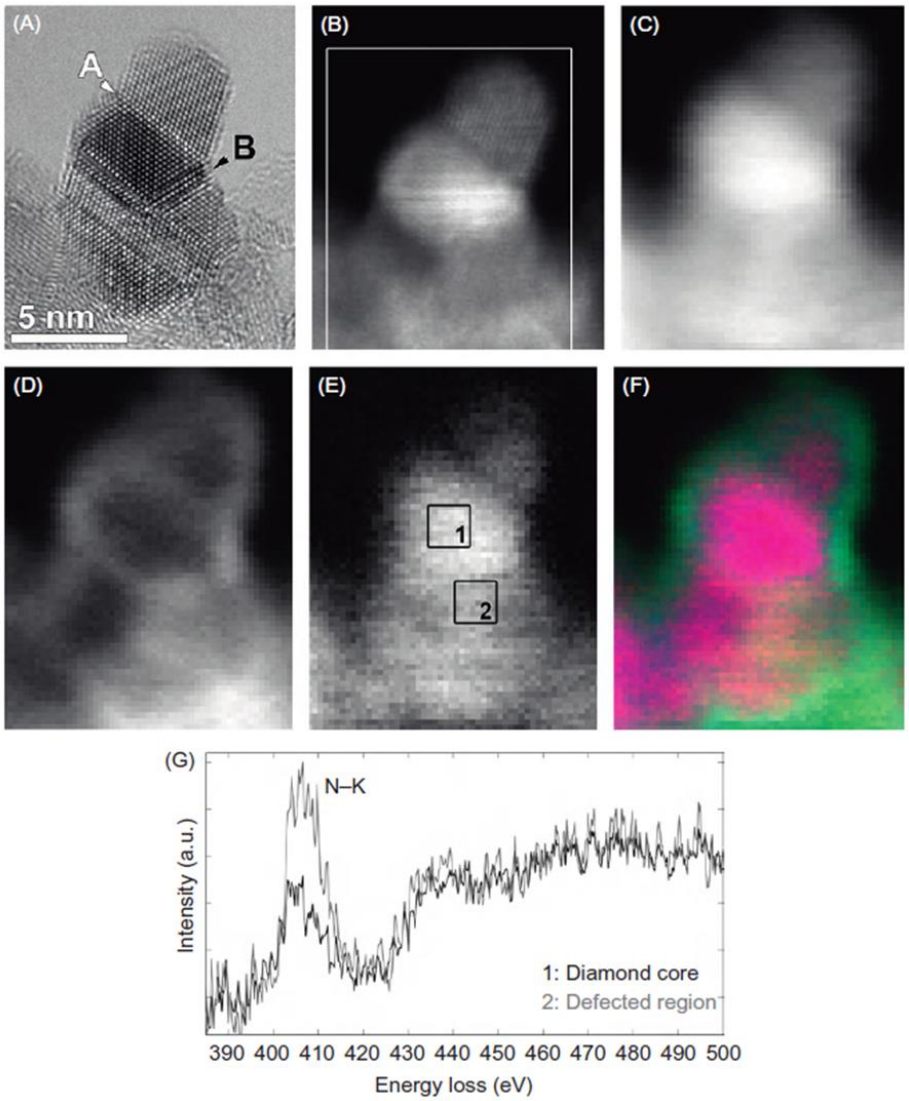

Figure I.33 Analyse par MET en mode balayage (STEM) de NDD, avec : (**a**) une image HRTEM avec indication des macles par A et B ; (**b**) l'image STEM en champ sombre annulaire (ADF) correspondante ; (**c**-**e**) des cartographies des C sp^3 (bleu), C sp^2 (vert), N (rouge) et (**f**) l'image composite résultante ; (**g**) les spectres EELS des zones 1 et 2 de la cartographie (**e**). Repris de Valsov *et al.* (2012) [172].

4.2.3 LES IMPURETES DE SURFACE

Précédemment, lors de la discussion sur la synthèse des NDD (§I.4.1.3), nous avons évoqué le problème d'oxydation lors de la descente en pression et température. Cette étape engendre la formation d'espèces carbonées non-diamant, également présentes à la surface des nanoparticules de diamant. En réalité du fait de leurs dimensions (4-5 nm), la surface des NDD se « graphitise » afin d'assurer une stabilité à l'ensemble. Cette couche est souvent traitée dans la littérature comme une reconstruction de type fullerène (C sp^2) tout autour des NDD qui eux adoptent une forme cuboctaèdrique (ou celle d'un octaèdre tronqué) [173,174]. Cette coquille de C sp^2 est d'ailleurs visible sur les ***Figure I.33d*** et ***Figure I.33f***.

La surface est également exposée au milieu réactionnel assurant la chute en *P* et *T* dans la chambre de détonation (H_2O sous forme liquide ou solide, atmosphère oxydante) et lors des traitements de séparation et de purification des NDD dans la suie de détonation. C'est notamment l'étape de séparation des NDD par voie liquide qui engendre la formation de groupements oxygénés en surface (*cf.* §I.4.3.1). Les groupements de surface les plus souvent retrouvés dans les NDD sont : les hydroxyles (-OH), les acides carboxyliques (-COOH), les cétones (-C=O) ou les amines ($-NH_2$) [152,175,176]. L'eau contenue dans l'atmosphère peut également être adsorbée et constitue une autre impureté de surface.

De plus, une couche de transition constituée de C sp^3 désordonnés d'environ 1 nm se situe entre le cœur diamant et la surface de C sp^2 [174,177]. Dans cette couche désordonnée se situent des carbones possédant des électrons libres (non appairés) immobiles : ce sont des *liaisons pendantes* (LP) [178]. Ces LP peuvent également se retrouver à la surface et être saturées par des espèces ou des molécules présentes dans le milieu réactionnel, ou se recombiner pour former des carbones hybridés sp^2 [179] et donc participer à la coque graphitique.

Finalement, en se basant sur les impuretés présentes dans les NDD (métalliques, centres NV, LP et groupements de surface) et sur les précédentes tentatives de représentation de nanodiamants de détonation [152,170,177,178,180], *nous proposons leur représentation schématique simplifiée en* ***Figure I.34****. La zone de cœur riche en C* sp^3 *(rose) est démarquée de la zone désorganisée (bleu). Les centres NV (ronds rouges) se situent dans les deux zones tandis que les LP (cercles rouges) se trouvent dans la zone désorganisée et à la surface des NDD. Ces LP peuvent être saturés par les fonctions de surface (-H, -COOH, -OH, -C=O et* $-NH_2$*) ou entre elles pour former des couches localisées graphitisées. Les impuretés métalliques et inorganiques* (SiO_2) *sont également représentées.*

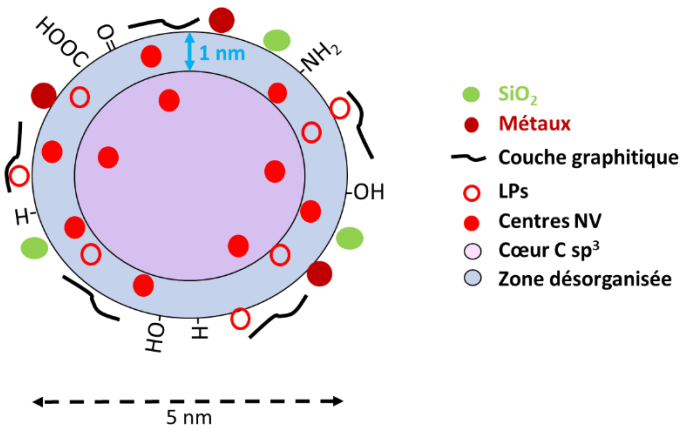

Figure I.34 Représentation schématique de la composition de nanodiamants de détonation avec mention des zones de cœur riche en C sp^3 (rose) et désorganisée (bleu), ainsi que des différentes impuretés tels que les centres NV (ronds rouges), les liaisons pendantes (cercles rouges), les métaux et oxydes inorganiques (SiO_2) et les couches partiellement graphitisées (C sp^2).

4.3 PURIFICATION DES NANODIAMANTS DE DETONATION

Après avoir donné la nature des impuretés présentes dans les NDD, les procédés de purification sont décrits dans cette partie. L'étude de ces procédés permettra de conforter le choix de la méthode la plus adéquate pour éliminer à la fois les fonctions de surface (absorbeurs neutroniques) et les impuretés inorganiques (rendues radioactives sous le faisceau de neutrons). De plus, le traitement appliqué ne doit ni endommager l'intégrité structurale des NDD ni modifier leur dimension.

De nombreux travaux ont été menés afin de déterminer la composition de la suie et isoler les NDD [122,147,173,175,181,182]. Deux voies de purification apparaissent : liquide et gazeuse. Ces deux méthodes sont fondées sur une oxydation sélective des espèces non-diamants et servent aussi bien à purifier la suie de détonation que les NDD. La ***Figure I.35*** résume les impuretés présentes dans la suie de détonation et la purification réalisée par le fournisseur afin d'isoler les NDD.

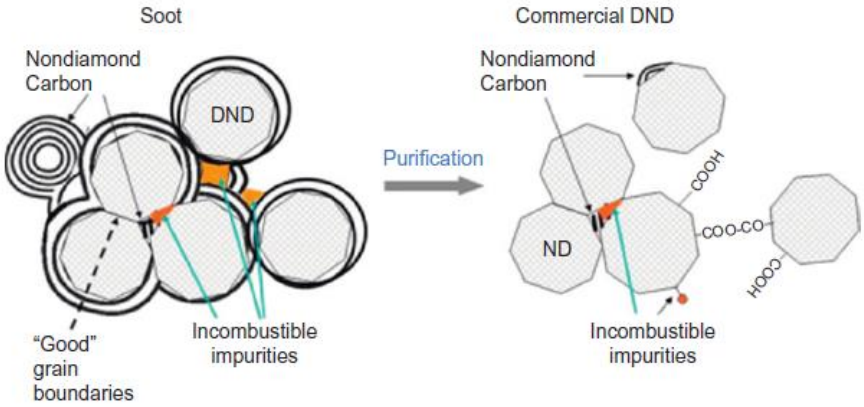

Figure I.35 Schématisation de la purification de la suie de détonation, avec indication de la présence d'impuretés métalliques (orange) et des espèces carbonées non-diamants. Repris de Ivanov et Ivanov (2012) [183].

La première partie de cette section sera donc dédiée aux procédés en voie liquide classiquement employés par les fournisseurs de NDD (§I.4.3.1) puis aux méthodes de purification en voie gazeuse (§I.4.3.2).

4.3.1 PURIFICATION PAR VOIE LIQUIDE

La purification en voie liquide consiste à faire réagir des agents chimiques oxydants, généralement des acides, afin d'oxyder les espèces non-diamants, mais également de réagir avec les impuretés métalliques issues de la détonation. Plusieurs réactifs peuvent être employés [102,147,184] : du chrome anhydre CrO_3 ou des chromates dissous dans de l'acide sulfurique H_2SO_4, du permanganate de potassium $KMnO_4$, de l'acide perchlorique $HClO_4$, du peroxyde d'hydrogène H_2O_2, de l'acide sulfurique concentré, de l'acide nitrique HNO_3 [185], etc. Néanmoins, l'efficacité de ces traitements reste débattue et plusieurs limitations apparaissent. En effet, d'après Dolmatov *et al.* (2013), l'acide nitrique ne permet d'éliminer que 10 à 15 %m des impuretés métalliques et seulement 5-7 %m des carbones non-diamants [123]. A l'inverse, les travaux de Pichot *et al.* (2008) montrent qu'un traitement avec H_2SO_4 d'une suie contenant 17 %m d'impuretés permet d'atteindre des taux d'impuretés inorganiques d'environ 6 %m et jusqu'à 1 %m avec un mélange HF/HNO_3 [186]. De plus, certains composés (CrO_3, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $HClO_4$, HF) sont soit corrosifs, toxiques, cancérogènes, nocifs pour l'environnement ou peuvent servir de comburant. Un stockage adapté et une manipulation soigneuse est donc nécessaire à leur utilisation. Les limitations de quelques réactifs sont également discutées ici :

- $HClO_4$ est très corrosif (acide fort) et forme des mélanges explosifs (Cl_2O_7 et ClO_2), limitant drastiquement son utilisation pour de futures applications [147,187]. La même tendance explosive peut être notée pour H_2O_2 concentré [147,187].

- Plus communément, des composés à base de chrome (acide chromique CrO_3 ou dichromate de potassium K_2CrO_7) avec de l'acide sulfurique concentré sont utilisés pour la purification des NDD. Ce procédé provient de la synthèse organique pour oxyder des alcools (R-OH) en acide carboxylique (R-COOH) ou en cétone (R-CO-R') *via* le mécanisme de Jones. Ce mécanisme est illustré dans la ***Figure I.36***. C'est de loin la méthode la plus simple et la plus utilisée. En revanche, son inconvénient majeur concerne les résidus de chrome induits, sous la forme de H_2CrO_4, Cr_2O_3 ou CrO_2 qui vont constituer une autre source d'impuretés après purification [123]. De plus, l'utilisation de Cr (+VI) s'avère problématique de par son caractère cancérogène [188].

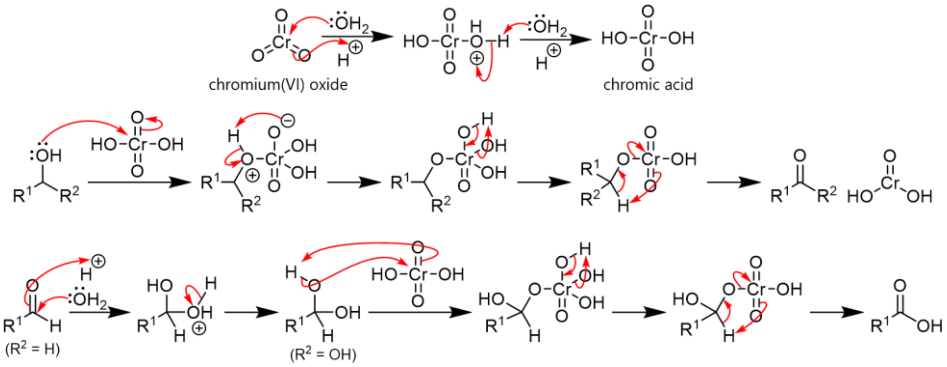

Figure I.36 Illustration du mécanisme d'oxydation de Jones, avec formation de l'acide chromique H_2CrO_4 à partir d'oxyde de chrome (VI) CrO_3 (haut), l'oxydation d'un alcool secondaire en ester (milieu) et d'un alcool primaire en acide carboxylique (bas) [189].

- Lorsque du permanganate de potassium $KMnO_4$ est utilisé, le même problème que pour les composés au chrome se pose, à savoir la formation de MnO_2 en tant que contaminant.

- Divers acides utilisés pour la purification des impuretés métalliques se retrouvent en tant que contaminants, comme le soufre pour l'acide sulfurique ou le chlore pour l'acide chlorhydrique. Ce dernier exemple peut d'ailleurs être observé sur la ***Figure I.37*** qui reprend les données quantitatives obtenues par activation de neutrons de Nesvizhevsky *et al.* (2018) [41]. L'analyse d'une poudre de NDD (obtenue après purification par le fournisseur) révèle la présence de quinze éléments différents dont du Cr et du Fe. Après un premier traitement par HCl concentré, une diminution drastique des impuretés d'un facteur 2 à 9 est observée, passant par exemple de 970 à 440 ppm pour Cr (réduction de 54 %), de 180 à 40 ppm pour Fe (78 %) ou encore de 24 à 2 ppm pour Cu (92 %). Néanmoins, une concentration six fois supérieure en Cl est trouvée après purification, probablement à cause d'une contamination pendant la purification par HCl. Une deuxième purification par HCl concentré est nécessaire afin de diminuer encore le taux d'impuretés, passant de 440 à 370 ppm pour Cr (16 % de réduction entre les deux traitements), de 40 à 5 ppm pour Fe (87 % de réduction) ou encore de 2 à 1,3 ppm pour Cu (35 % de réduction). Finalement, après deux purifications successives, entre 40 et 98 % des éléments sont éliminés, les meilleurs taux de purification étant ceux du Fe, Na, Cu et Ba.

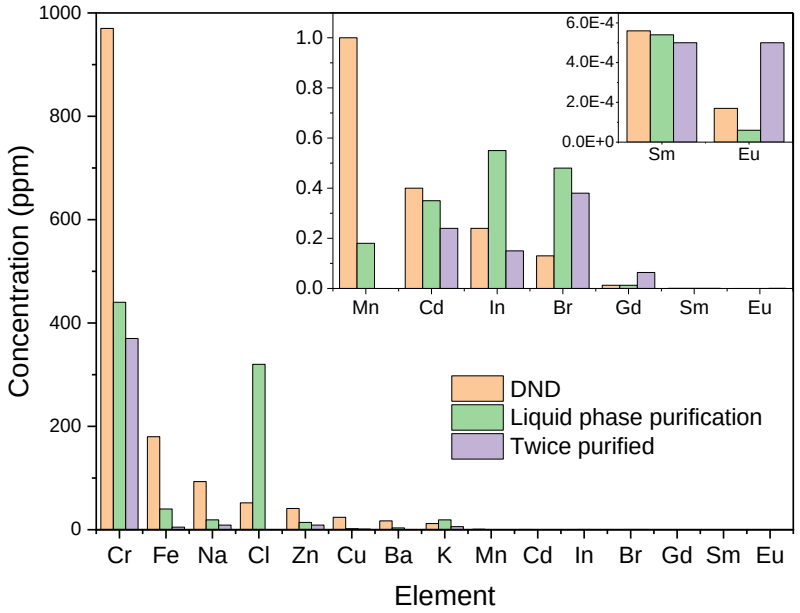

Figure I.37 Concentrations atomiques (en ppm) obtenues par activation de neutron (NAA) pour un échantillon de NDD brut (orange), purifié par de l'acide chlorhydrique (vert) et doublement purifié (violet). Adapté de Nesvizhevsky *et al.* (2018) [41].

En ce qui concerne les oxydes inertes tels que SiO_2 et TiO_2, ils ont une très bonne stabilité chimique en milieu acide ce qui rend leur élimination plus compliquée. L'utilisation d'alcalins est possible pour se débarrasser de ces impuretés, en revanche la plupart des hydroxydes alcalins (Li/Na/K-OH) peuvent être contaminés par ces oxydes inertes à hauteur de quelques pourcents, augmentant de ce fait la présence de SiO_2 et TiO_2 dans les NDD après traitement [147]. Un autre moyen implique l'acide fluorhydrique HF [147] pour former SiF_4 et TiF_4 qui ont respectivement des températures de sublimation de -86 °C et de 284 °C, donc facilement éliminables.

4.3.2 PURIFICATION PAR VOIE GAZEUSE

Une alternative à la purification en voie liquide est l'emploi de gaz oxydant en faisant réagir la suie de détonation, ou les NDD, afin d'induire une oxydation des carbones non-diamants. Le gaz le plus souvent employé est tout simplement l'air, ce qui en diminue drastiquement les coûts de traitement et facilite l'appareillage nécessaire [186,190,191]. Cette méthode aboutie à une pureté de 96 %m pour une température d'oxydation de 400-430 °C, mais ne permet pas d'éliminer les impuretés métalliques et inorganiques. Pour abaisser la température d'oxydation, des catalyseurs peuvent être ajoutés, tel que V_2O_5, Cr, Mg, Fe ou B_2O_3 [147]. Cet ajout de catalyseurs métalliques réduit la pureté des échantillons mais permet d'abaisser la température de combustion des espèces non-ND dans le domaine 200-350 °C. Toutefois l'oxydation à l'air comporte un risque à cause de sa difficulté de contrôle : les conditions changent en fonction de la masse à purifier, la sélectivité est faible et un risque de dégradation des ND eux-mêmes ne peut être écarté. A noter que des traitements thermiques dans l'air peuvent être utilisés pour réduire volontairement le diamètre des ND, avec ces mêmes inconvénients [131].

L'ozone est également utilisé pour purifier les NDD par voie gazeuse. Il présente l'avantage d'être un oxydant puissant ne nécessitant pas de catalyseurs et possédant une haute sélectivité [192]. Bien qu'il soit très efficace dans l'élimination des carbones non-diamants, la complexité des équipements requis, sa consommation énergétique, son coût élevé ou encore sa toxicité freinent son utilisation, d'autant qu'il ne permet pas d'éliminer les impuretés métalliques et inorganiques [147,184].

Les méthodes de purification des NDD sont des traitements relativement complexes. Ce que nous pouvons retenir avec intérêt pour la suite de ce travail est que i) les méthodes de purification en voie liquide déjà largement investies montrent des limitations qui sont préjudiciables pour l'application visée ici puisque la pureté ou quasi-pureté des NDD est requise pour développer des réflecteurs de neutrons avec des NDD ; ii) les traitements classiques de purification en phase gaz en utilisant l'air ou l'ozone ne permettent pas d'éliminer les impuretés inorganiques/métalliques des échantillons de NDD ; iii) l'oxygène de l'air ou l'ozone sont réactifs vis-à-vis des espèces carbonées et donc des NDD, ce qui n'est pas adapté pour notre objectif d'utiliser les NDD comme réflecteurs de neutrons puisqu'il est indispensable de ne pas les attaquer pour conserver leur dimension ; iv) ces réactifs oxydants montrent un manque crucial de sélectivité et ne permettent pas d'éliminer préférentiellement et de façon contrôlée les fonctions de surface et les impuretés métalliques/inorganiques.

4.4 HALOGENATION DES NANODIAMANTS DE DETONATION

Comme nous le verrons dans cette partie, des traitements sous atmosphère riche en chlore (Cl_2 ou CCl_4 par exemple) ou en fluor (F_2, HF, SF_4, WF_6, etc.) ont démontrés de très bonne sélectivité de réaction envers un type d'espèce de l'échantillon. Le Cl_2 permet d'éliminer préférentiellement et efficacement les espèces inorganiques/métalliques d'échantillons de nanomatériaux carbonés, par exemple des CNT. Le F_2 est connu pour être très réactif vis-à-vis des C sp^2 d'un échantillon. Les spécificités de la réactivité de ces deux gaz halogènes par rapport aux espèces inorganiques et carbonés contenues dans les échantillons de NDD sont décrites ci-après.

4.4.1 FLUORATION

La fluoration par voie gazeuse est utilisée pour la fluoration de nombreux matériaux, tels que les polymères, les matériaux inorganiques ou encore les matériaux carbonés [193]. Pour ce faire, de nombreux agents fluorant (AF) peuvent être utilisés (F_2, HF, SF_4, WF_6, etc.) et sont couramment employés lors de la fluoration de matériaux carbonés, comme pour synthétiser des F-CIG par exemple (*cf.* §I.3.2). Ces AF sont hautement réactifs et peuvent facilement interagir avec la surface carbonée d'un matériau y compris à température ambiante sans ajout de catalyseur surtout si la coque de C sp^2 présente un faible ordre cristallin et une surface spécifique élevée. En effet, plus le matériau carboné est graphitisé, plus sa température de fluoration est élevée, à l'image du graphite (*cf.* §I.3.2). Comme toute réaction hétérogène gaz/solide, la fluoration est accélérée lorsque la surface spécifique est élevée (environ 270 m^2/g pour les NDD de notre étude). L'intérêt de la fluoration a été démontré pour la modification des propriétés optiques [194,195], électroniques [196] et mécaniques [197] ou encore afin d'augmenter le caractère hydrophobe du matériau [198].

La fluoration des nanodiamants est utilisée depuis une vingtaine d'années afin de modifier leur surface, mais également leurs propriétés optiques et électroniques [199–201]. La non-réactivité des carbones hybridés sp^3 du diamant contrairement aux matériaux carbonés hybridés sp^2 fournit une excellente sélectivité pour les traitements purification des ND. La fluoration des ND peut se faire de manière directe au moyen de fluor élémentaire F_2 [41,202], par un mélange F_2/H_2 permettant de diminuer la température de réaction et augmenter l'efficacité du traitement [200,201], par des agents fluorés (SF_4) ou par traitements plasma [203]. Le fluor va interagir avec toutes les espèces non-hybridés sp^3 pour former des composés fluorés volatils (HF, CF_4, C_xF_y) si la température de réaction est suffisamment élevée. Ainsi, tous les groupements oxygénés et les liaisons C-H vont être remplacés par des liaisons C-F ou des groupements CF_2 [204], entrainant une augmentation de l'hydrophobicité des ND fluorés (F-ND) et, par conséquent, la diminution de la chimisorption de molécules d'eau. C'est d'ailleurs cette élimination des groupements de surface et les propriétés hydrophobes qui ont été exploités pour le calcul des propriétés de réflectivité de neutrons des F-ND [41,204–207]. Cette conversion de la surface des ND par le fluor permet notamment un greffage plus facile de molécules ou de fonctions d'intérêts, notamment dans le cas d'applications biomédicales dans le domaine 'drug delivery' (administration de médicament) [201,208]. Un autre avantage de convertir et/ou éliminer la surface graphitique des ND par du fluor est l'augmentation de la stabilité thermique du composé, où un gain de 100 °C sur la température d'oxydation a pu être observée par ATG [209].

Bien que le fluor gazeux soit très efficace vis-à-vis des fonctions de surface, il ne permet pas d'éliminer les impuretés métalliques. En effet, l'étude NAA de Nesvizhevsky *et al.* (2018) montre un taux de ces impuretés identique avant et après fluoration d'une poudre de NDD [41]. Néanmoins, comme mentionné précédemment, le fluor réagit avec les oxydes inertes tels que SiO_2 et TiO_2 pour former les fluorures volatils SiF_4 et TiF_4.

4.4.2 CHLORATION

Dans le cas des nanodiamants, le chlore gazeux est principalement utilisé afin de fonctionnaliser la surface du matériau afin de faciliter la modification de la surface par greffage de molécules d'intérêt, notamment pour des applications biologiques. Pour cela plusieurs méthodes ont été rapportées [210] : 1) la chloration photochimique qui consiste en une irradiation UV ou visible d'une poudre de ND dispersés dans une solution de Cl_2 dans CCl_4 ; 2) l'halogénation en voie liquide ; 3) la réaction par du chlore moléculaire (gazeux) ; 4) la chloration par un plasma de CCl_4. Récemment, la fonctionnalisation de la surface des ND a été reportée par irradiation avec un faisceau électronique de ND suspendu dans une solution de CCl_4, $CHCl_3$ ou CH_2Cl_2 [211].

Dans notre cas, nous nous concentrerons uniquement sur les méthodes en voie gaz puisque, d'une part, seuls ces traitements permettent une bonne diffusion du gaz réactif à l'intérieur des agrégats de NDD et, d'autre part, les traitements en phase liquide peuvent également ajouter des impuretés, comme déjà mentionné. Par ailleurs, il a été récemment démontré que la chloration par voie gazeuse (Cl_2) d'une poudre de NDD était plus avantageuse que la voie liquide notamment dans le cas d'applications biomédicales [210] : 1) des agents chlorés à base de soufre ($SOCl_2$) sont utilisés en voie liquide ce qui peut ajouter des impuretés soufrés, 2) la voie gazeuse permet de diminuer la quantité d'impuretés métalliques, évitant un effet « cheval de Troie » de ces dernières dans l'organisme.

De plus, les différentes réactions chlore-métal sont bien connues avec le développement de la « métallurgie de chloration » [212–215]. Par exemple, la chloration de minerai est utilisée afin d'obtenir des chlorures métalliques, des composés plus volatils et plus solubles dans l'eau que les composés métalliques contenues dans les minerais ; ils sont ensuite condensés puis récupérés afin d'extraire le métal souhaité. Des réactions dites de « carbochloration » peuvent également être utilisées lors du traitement de carbures métalliques par du chlore [116,212].

Ce processus de sublimation des métaux par chloration a d'ailleurs déjà été utilisé dans le cas de la purification de CNT [216–220]. Ces travaux visaient à éliminer les particules métalliques utilisés lors de la synthèse des CNT par la formation de chlorures volatils. En particulier, il a été reporté qu'une durée de traitement même très courte (10 min à 1000 °C) permettait réduire efficacement la quantité des éléments suivants : Mg, Al, Mn, Fe, Co et Ni [220]. La réactivité du chlore est nettement plus faible vis-à-vis des atomes de carbone que le fluor puisqu'il possède : *i*) une électronégativité plus faible ($\chi(Cl) = 3{,}16$ contre $\chi(F) = 3{,}98$) ; *ii*) un rayon plus grand (0.97 Å) que le fluor (0.57 Å) ; *iii*) une énergie de dissociation de sa forme moléculaire plus élevée (242 kJ/mol contre 157 kJ/mol pour F_2) ; *iv*) une liaison C-X moins forte (X = Cl, F, avec 397 kJ/mol pour C-Cl contre 536 kJ/mol pour C-F). Ainsi, le greffage de fonctions -Cl est plus difficile [203]. Cette réactivité limitée est un avantage pour l'élimination hautement sélective des impuretés métalliques sans endommager les CNT.

Spitsyn *et al.* (2006) ont été les premiers à travailler sur la chloration de NDD dans un but d'élimination des impuretés métalliques [221] en faisant réagir sous une atmosphère de Cl_2 une poudre de ND à 850 °C pendant 30 min. Malgré une faible durée de réaction, ce traitement a permis une élimination totale d'Al et de Cr, ainsi qu'une forte diminution de Si et Fe. Toutefois, il apparait que le Cu présent dans l'échantillon étudié n'était pas affecté par la chloration. Malheureusement, aucune autre

analyse que la quantification par spectroscopie de fluorescence X n'avait été effectuée pour cet article. Ces auteurs mentionnent également l'utilisation possible d'un mélange Ar/CCl_4 à 450 °C, mais relativement peu d'informations sont disponibles quant à la modification structurale qui pourrait être induite par ce traitement sur les ND ou sur l'élimination des impuretés métalliques.

Une étude plus détaillée de la structure et des liaisons C-Cl formées dans une poudre de NDD fonctionnalisée au chlore a été réalisée par Panich *et al.* (2015) [222] ; ils ont conclu qu'un traitement thermique sous Cl_2 à 800 °C aboutissait à un greffage partiel du chlore (4,2 %at.), et donc à une élimination partielle des groupements organiques de surface. De plus, la formation d'une structure graphitique en surface a été observée, probablement liée aux températures élevées de traitement.

4.4.3 BROMATION ET IODATION

A mesure que l'on descend dans la famille des halogènes le greffage est de plus en plus compliqué à cause de l'encombrement stérique et de la sensitivité à l'hydrolyse croissante. Les travaux sur la bromation de ND sont rares. On peut notamment citer la bromation partielle de ND hydrogénés à partir de *N*-bromosuccinimide dans du CCl_4 [223], ou encore des travaux récents utilisant $SOBr_2$ [224] ou du brome moléculaire sous irradiation [225]. L'iodation de ND n'a pas encore été reportée, à notre connaissance.

Ainsi, il apparait qu'un traitement de fluoration seul ou de chloration seul n'est pas capable d'éliminer à la fois les groupements fonctionnels de surface et les impuretés métalliques et inorganiques des NDD. Toutefois, ces deux traitements en voie gaz apparaissent complémentaires et la possibilité de les combiner parait particulièrement intéressant pour atteindre une grande qualité de purification des NDD comme désiré dans ce travail.

5 LES OBJECTIFS DE LA THESE

Afin de concevoir des réflecteurs de neutrons performant à la fois dans la gamme des UCN (vélocité < 8 m/s), des VCN (< 200 m/s) et des CN (< 1000 m/s), le matériau sélectionné doit être constitué de carbone et de fluor uniquement. Nous avons vu que des nanodiamants purifiés par fluoration permettraient d'obtenir de bonnes propriétés de réflectivité des neutrons jusqu'à 300-400 m/s, tandis que des graphites fluorés permettraient de combler la plage de 400 à 1000 m/s. Ainsi, la nouvelle génération de réflecteurs de neutrons à laquelle on s'intéresse ici consiste à combiner des réflecteurs de nanodiamants fluorés rendus ultrapurs par chloration et de graphites fluorés présentant une distance interfeuillet la plus élevée possible.

Les objectifs de la thèse sont donc multiples :

1) Synthétiser la phase $(C_2F)_n$ des graphites fluorés puisqu'elle possède la distance interfeuillet la plus élevée (9 Å), comparativement à la phase $(CF)_n$ (6 Å). Le défi consiste à isoler cette phase intermédiaire sans graphite résiduel et sans surfluorer le graphite en $(CF)_n$ (qui conduirait à une diminution de d_i) ou l'exfolier (réduction de densité), et de plus en grande quantité. Il convient également de s'interroger sur la mise en forme des GF de type $(C_2F)_n$ pour les futurs réflecteurs de neutrons lents puisqu'une densité élevée est nécessaire, soit par la densification de la poudre de GF soit par l'emploi de feuilles de graphite (par nature plus dense qu'une poudre).

2) Obtenir des nanodiamants de détonation ultrapurs en combinant des traitements thermiques avec les halogènes gazeux (F_2 et Cl_2) afin d'éliminer à la fois les groupements organiques de surface (-H , -OH, etc) absorbeurs de neutrons et les impuretés métalliques et inorganiques. L'ordre préférentiel de la combinaison, fluoration puis chloration ou l'inverse, devra être déterminé.

3) Evaluer la réflectivité des matériaux synthétisés vis-à-vis des neutrons lents, tout du moins en première approche car l'échelle de temps d'une telle étude complète est supérieure à la durée d'une thèse (conception et réalisation des mesures sous faisceau de neutrons lents, puis analyse de la quantité phénoménale de données selon plusieurs angles d'incidence et toutes les longueurs d'onde).

Ainsi, ce manuscrit de thèse abordera la synthèse préférentielle de la phase $(C_2F)_n$ au travers de l'étude de la fluoration de divers précurseurs graphitiques sous formes de poudre ou de feuilles flexibles. Cette étude sera présentée dans le Chapitre III de ce manuscrit. Le Chapitre IV quant à lui abordera l'étude approfondie de la surface et des impuretés de notre poudre de NDD, la méthode développée permettant de concentrer ses impuretés pour un objectif de quantification. Les traitements de chloration et de fluoration seront également étudiés dans ce chapitre, ainsi que le vieillissement des ND fluorés.

RÉFÉRENCES

[1] J. Chadwick, Possible Existence of a Neutron, Nature 129 (1932) 312–312. https://doi.org/10.1038/129312a0.

[2] J. Chadwick, The existence of a neutron, Proc. R. Soc. Lond. A 136 (1932) 692–708. https://doi.org/10.1098/rspa.1932.0112.

[3] E. Amaldi, From the discovery of the neutron to the discovery of nuclear fission, Physics Reports 111 (1984) 1–331. https://doi.org/10.1016/0370-1573(84)90214-X.

[4] V. Nesvizhevsky, J. Villain, The discovery of the neutron and its consequences (1930–1940), Comptes Rendus Physique 18 (2017) 592–600. https://doi.org/10.1016/j.crhy.2017.11.001.

[5] E. Rutherford, Bakerian Lecture: Nuclear constitution of atoms, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character 97 (1920) 374–400. https://doi.org/10.1098/rspa.1920.0040.

[6] F. Fernandez-Alonso, D.L. Price, eds., Neutron scattering - fundamentals, ElsevierAcademic Press, Amsterdam, 2013.

[7] J. Chadwick, M. Goldhaber, Disintegration by slow Neutrons, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 31 (1935) 612–616. https://doi.org/10.1017/S0305004100013621.

[8] A. Furrer, T. Strassle, J. Mesot, Neutron scattering in condensed matter physics, World Scientific Pub, Singapore ; River Edge, N.J, 2009.

[9] K.H. Beckurts, K. Wirtz, Production and Nuclear Interaction of Neutrons, in: K.H. Beckurts, K. Wirtz (Eds.), Neutron Physics, Springer, Berlin, Heidelberg, 1964: pp. 1–21. https://doi.org/10.1007/978-3-642-87614-1_1.

[10] H. Abele, The neutron. Its properties and basic interactions, Progress in Particle and Nuclear Physics 60 (2008) 1–81. https://doi.org/10.1016/j.ppnp.2007.05.002.

[11] D.P. Mitchell, P.N. Powers, Bragg Reflection of Slow Neutrons, Phys. Rev. 50 (1936) 486–487. https://doi.org/10.1103/PhysRev.50.486.2.

[12] A.G. Klein, S.A. Werner, Neutron optics, Rep. Prog. Phys. 46 (1983) 259–335. https://doi.org/10.1088/0034-4885/46/3/001.

[13] W.B. Yelon, An Introduction to Neutron Scattering, in: F. Grandjean, G.J. Long, K.H.J. Buschow (Eds.), Interstitial Intermetallic Alloys, Springer Netherlands, Dordrecht, 1995: pp. 225–248. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0295-7_9.

[14] V.F. Sears, Fundamental aspects of neutron optics, Physics Reports 82 (1982) 1–29. https://doi.org/10.1016/0370-1573(82)90151-X.

[15] V.F. Sears, Neutron scattering lengths and cross sections, Neutron News 3 (1992) 26–37. https://doi.org/10.1080/10448639208218770.

[16] K.H. Beckurts, K. Wirtz, Neutron Fields, in: K.H. Beckurts, K. Wirtz (Eds.), Neutron Physics, Springer, Berlin, Heidelberg, 1964: pp. 81–103. https://doi.org/10.1007/978-3-642-87614-1_5.

[17] Nuclear reactor | Definition, History, & Components | Britannica, (2023). https://www.britannica.com/technology/nuclear-reactor#/media/1/421763/177366 (accessed October 21, 2023).

[18] J.J. Duderstadt, L.J. Hamilton, Nuclear reactor analysis, Wiley, New York, 1976.

[19] J.R. Granada, J.I.M. Damián, C. Helman, Studies on Reflector Materials for Cold Neutrons, EPJ Web Conf. 231 (2020) 04002. https://doi.org/10.1051/epjconf/202023104002.

[20] Instruments - ILL Neutrons for Society, (n.d.). https://www.ill.eu/users/instruments (accessed July 1, 2021).

[21] H. Abele, D. Dubbers, H. Häse, M. Klein, A. Knöpfler, M. Kreuz, T. Lauer, B. Märkisch, D. Mund, V. Nesvizhevsky, A. Petoukhov, C. Schmidt, M. Schumann, T. Soldner, Characterization of a ballistic supermirror neutron guide, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 562 (2006) 407–417. https://doi.org/10.1016/j.nima.2006.03.020.

[22] B. Ballot, F.J. Samuel, B. Farnoux, Supermirror neutron guide, in: Neutron Optical Devices and Applications, SPIE, 1992: pp. 159–165. https://doi.org/10.1117/12.130627.

[23] F. Mezei, Novel polarized neutron devices: supermirror and spin component amplifier, Communications on Physics (London) 1 (1976) 81–85.
[24] S. Broekhuijsen, 11B4C containing Ni/Ti neutron multilayer mirrors, (2021). https://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:liu:diva-174637 (accessed October 18, 2023).
[25] M. Hou, X. Zhou, B. Liu, Beryllium oxide utilized in nuclear reactors: Part I: Application history, thermal properties, mechanical properties, corrosion behavior and fabrication methods, Nuclear Engineering and Technology 54 (2022) 4393–4411. https://doi.org/10.1016/j.net.2022.07.017.
[26] L. Fuks, I. Herdzik-Koniecko, K. Kiegiel, G. Zakrzewska-Koltuniewicz, Management of Radioactive Waste Containing Graphite: Overview of Methods, Energies 13 (2020) 4638. https://doi.org/10.3390/en13184638.
[27] D.E. Baker, Graphite as a neutron moderator and reflector material, Nuclear Engineering and Design 14 (1971) 413–444. https://doi.org/10.1016/0029-5493(70)90160-3.
[28] R. Golub, J.M. Pendlebury, Ultra-cold neutrons, Rep. Prog. Phys. 42 (1979) 439. https://doi.org/10.1088/0034-4885/42/3/002.
[29] V.V. Nesvizhevsky, Interaction of neutrons with nanoparticles, Phys. Atom. Nuclei 65 (2002) 400–408. https://doi.org/10.1134/1.1465480.
[30] V. Nesvizhevsky, R. Cubitt, E. Lychagin, A. Muzychka, G. Nekhaev, G. Pignol, K. Protasov, A. Strelkov, Application of Diamond Nanoparticles in Low-Energy Neutron Physics, Materials 3 (2010) 1768–1781. https://doi.org/10.3390/ma3031768.
[31] R. Cubitt, E.V. Lychagin, A.Y. Muzychka, G.V. Nekhaev, V.V. Nesvizhevsky, G. Pignol, K.V. Protasov, A.V. Strelkov, Quasi-specular reflection of cold neutrons from nano-dispersed media at above-critical angles, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 622 (2010) 182. https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.07.049.
[32] V.V. Nesvizhevsky, E.V. Lychagin, A.Y. Muzychka, A.V. Strelkov, G. Pignol, K.V. Protasov, The reflection of very cold neutrons from diamond powder nanoparticles, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 595 (2008) 631–636. https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.07.149.
[33] E.V. Lychagin, A.Yu. Muzychka, V.V. Nesvizhevsky, G. Pignol, K.V. Protasov, A.V. Strelkov, Storage of very cold neutrons in a trap with nano-structured walls, Physics Letters B 679 (2009) 186–190. https://doi.org/10.1016/j.physletb.2009.07.030.
[34] J.R. Granada, J.I.M. Damián, J. Dawidowski, J.I. Robledo, C. Helman, G. Romanelli, G. Škoro, Development of neutron scattering kernels for cold neutron reflector materials, ArXiv:2103.09145 [Physics] (2021). http://arxiv.org/abs/2103.09145 (accessed June 27, 2021).
[35] F. Atchison, T. Bryś, M. Daum, P. Fierlinger, P. Geltenbort, R. Henneck, S. Heule, M. Kasprzak, K. Kirch, A. Pichlmaier, C. Plonka, U. Straumann, C. Wermelinger, First storage of ultracold neutrons using foils coated with diamond-like carbon, Physics Letters B 625 (2005) 19–25. https://doi.org/10.1016/j.physletb.2005.08.066.
[36] T. Brys, M. Daum, P. Fierlinger, A. Foelske, M. Gupta, R. Henneck, S. Heule, M. Kasprzak, K. Kirch, M. Kuzniak, T. Lippert, M. Meier, A. Pichlmaier, U. Straumann, Diamond-like carbon coatings for Ultracold Neutron applications, Diamond and Related Materials 15 (2006) 928–931. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.10.029.
[37] F. Atchison, T. Bryś, M. Daum, P. Fierlinger, A. Foelske, M. Gupta, R. Henneck, S. Heule, M. Kasprzak, K. Kirch, R. Kötz, M. Kuźniak, T. Lippert, C.-F. Meyer, F. Nolting, A. Pichlmaier, D. Schneider, B. Schultrich, P. Siemroth, U. Straumann, Structural characterization of diamond-like carbon films for ultracold neutron applications, Diamond and Related Materials 16 (2007) 334–341. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.06.008.
[38] Yu.B. Zeldovich, STORAGE OF COLD NEUTRONS, Journal of Experimental & Theoretical Physics 9 (1959) 1389.
[39] R. Golub, Ultracold neutrons: Their role in studies of condensed matter, Rev. Mod. Phys. 68 (1996) 329–347. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.68.329.
[40] Béryllium et composés minéraux (FT 92). Recommandations - Fiche toxicologique - INRS, (n.d.). https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_92 (accessed October 24, 2023).

[41] V. Nesvizhevsky, U. Köster, M. Dubois, N. Batisse, L. Frezet, A. Bosak, L. Gines, O. Williams, Fluorinated nanodiamonds as unique neutron reflector, Carbon 130 (2018) 799–805. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.086.
[42] R. Maruyama, D. Yamazaki, T. Ebisawa, M. Hino, K. Soyama, Development of neutron supermirrors with large critical angle, Thin Solid Films 515 (2007) 5704–5706. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.022.
[43] A. Steyerl, Ultracold neutrons: Production and experiments, Physica B: Condensed Matter 156–157 (1989) 528–533. https://doi.org/10.1016/0921-4526(89)90722-9.
[44] Ultracold neutron facility - ILL Neutrons for Society, (n.d.). https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/pf2/description/ultracold-neutron-facility (accessed October 24, 2023).
[45] Ultracold Neutrons, (n.d.). https://lansce.lanl.gov/facilities/ultracold-neutrons/index.php (accessed October 24, 2023).
[46] UCN Experiments, (n.d.). https://lansce.lanl.gov/facilities/ultracold-neutrons/experiments.php (accessed October 24, 2023).
[47] V.V. Nesvizhevsky, Experiments with ultracold neutrons, Low Temperature Physics 37 (2011) 367–371. https://doi.org/10.1063/1.3597610.
[48] Neutron scattering lengths and cross sections, (n.d.). https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/ (accessed October 21, 2023).
[49] Réflecteurs de neutrons lents utilisant des nanodiamants et graphite fluorés, Agence nationale de la recherche (n.d.). https://anr.fr/Projet-ANR-20-CE08-0034 (accessed October 24, 2023).
[50] E. Burkel, F. Zhang, Diamond Formation in Graphene Nanoplatelets, Carbon Nanotubes and Fullerenes Under Spark Plasma Sintering, in: B. Bhushan (Ed.), Encyclopedia of Nanotechnology, Springer Netherlands, Dordrecht, 2014: pp. 1–16. https://doi.org/10.1007/978-94-007-6178-0_100919-1.
[51] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science 306 (2004) 666–669. https://doi.org/10.1126/science.1102896.
[52] C. Schafhaeutl, Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gallungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden, Journal Für Praktische Chemie 21 (1840) 129–157. https://doi.org/10.1002/prac.18400210117.
[53] B.C. Brodie, XIII. On the atomic weight of graphite, Philosophical Transactions of the Royal Society of London 149 (1859) 249–259. https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013.
[54] A. Lerf, Graphite Oxide Story – From the Beginning Till the Graphene Hype, in: Graphene Oxide, John Wiley & Sons, Ltd, 2016: pp. 1–35. https://doi.org/10.1002/9781119069447.ch1.
[55] K. Fredenhagen, G. Cadenbach, Die Bindung von Kalium durch Kohlenstoff, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 158 (1926) 249–263. https://doi.org/10.1002/zaac.19261580122.
[56] M.S. Whittingham, A.J. Jacobson, eds., Intercalation chemistry, Academic Press, New York, 1982.
[57] M.S. Stark, K.L. Kuntz, S.J. Martens, S.C. Warren, Intercalation of Layered Materials from Bulk to 2D, Advanced Materials 31 (2019) 1808213. https://doi.org/10.1002/adma.201808213.
[58] S. Cahen, L. Speyer, P. Lagrange, C. Hérold, Topotactic Mechanisms Related to the Graphene Planes: Chemical Intercalation of Electron Donors into Graphite, European Journal of Inorganic Chemistry 2019 (2019) 4798–4806. https://doi.org/10.1002/ejic.201900758.
[59] W. Rüdorff, U. Hofmann, Über Graphitsalze, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 238 (1938) 1–50. https://doi.org/10.1002/zaac.19382380102.
[60] N. Daumas, A. Hérold, Sur les relations entre la notion de stade et les mécanismes réactionnels dans les composés d'insertion du graphite, C.R. Acad. Sc. 268 (1969) 373–379.
[61] C. Sole, N.E. Drewett, L.J. Hardwick, In situ Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite, Faraday Discuss. 172 (2014) 223–237. https://doi.org/10.1039/C4FD00079J.
[62] W. Rüdorff, Graphite Intercalation Compounds, in: H.J. Emeléus, A.G. Sharpe (Eds.), Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Academic Press, 1959: pp. 223–266. https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60255-1.

[63] H.L. Poh, P. Šimek, Z. Sofer, M. Pumera, Halogenation of Graphene with Chlorine, Bromine, or Iodine by Exfoliation in a Halogen Atmosphere, Chemistry – A European Journal 19 (2013) 2655–2662. https://doi.org/10.1002/chem.201202972.
[64] T. Enoki, M. Endo, M. Suzuki, Graphite Intercalation Compounds and Applications, Oxford University Press, 2003. https://doi.org/10.1093/oso/9780195128277.001.0001.
[65] J.G. Speight, ed., BOND LENGTHS AND STRENGTHS, in: Lange's Handbook of Chemistry, 17th Edition, McGraw-Hill Education, New York, 2017. https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9781259586095/toc-chapter/chapter1/section/section99.
[66] T. Nakajima, ed., Fluorine-carbon and fluoride-carbon materials: chemistry, physics, and applications, M. Dekker, New York, 1995.
[67] A. Tressaud, Aspects of Intercalation of Fluorine and Metal Fluorides into Graphite, Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals 244 (1994) 13–28. https://doi.org/10.1080/10587259408050077.
[68] V. Gupta, T. Nakajima, Y. Ohzawa, B. Žemva, A study on the formation mechanism of graphite fluorides by Raman spectroscopy, Journal of Fluorine Chemistry 120 (2003) 143–150. https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00323-8.
[69] Y. Sato, K. Itoh, R. Hagiwara, T. Fukunaga, Y. Ito, On the so-called "semi-ionic" C–F bond character in fluorine–GIC, Carbon 42 (2004) 3243–3249. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.012.
[70] J. Giraudet, M. Dubois, K. Guérin, C. Delabarre, A. Hamwi, F. Masin, Solid-State NMR Study of the Post-Fluorination of (C2.5F)n Fluorine−GIC, J. Phys. Chem. B 111 (2007) 14143–14151. https://doi.org/10.1021/jp076170g.
[71] W. Feng, P. Long, Y. Feng, Y. Li, Two-Dimensional Fluorinated Graphene: Synthesis, Structures, Properties and Applications, Advanced Science 3 (2016) 1500413. https://doi.org/10.1002/advs.201500413.
[72] K. Guérin, J.P. Pinheiro, M. Dubois, Z. Fawal, F. Masin, R. Yazami, A. Hamwi, Synthesis and Characterization of Highly Fluorinated Graphite Containing sp2 and sp3 Carbon, Chem. Mater. 16 (2004) 1786–1792. https://doi.org/10.1021/cm034974c.
[73] R.S. Mulliken, C.A. Rieke, W.G. Brown, Hyperconjugation*, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 41–56. https://doi.org/10.1021/ja01846a008.
[74] I.V. Alabugin, K.M. Gilmore, P.W. Peterson, Hyperconjugation, WIREs Computational Molecular Science 1 (2011) 109–141. https://doi.org/10.1002/wcms.6.
[75] J. McMurry, Organic chemistry, 7e ed., Thomson Brooks/Cole, Belmont, CA, 2008.
[76] A. Hamwi, I.A. Saleh, D. Djurado, J.C. Cousseins, Between Graphite Fluoride and Graphite Oxide: The Graphite Oxyfluoride, Materials Science Forum 91–93 (1992) 245–249. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.91-93.245.
[77] A. Hamwi, I.A. Saleh, Structural Study of Graphite Oxyfluoride and their Derivative Compounds, Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals 244 (1994) 361–366. https://doi.org/10.1080/10587259408050130.
[78] D. Villamanca, M. Colin, K. Ching, A. Rawal, Y. Wu, D. Jun Kim, M. Dubois, S. Chen, Preparation and properties of graphene oxyfluoride films, Applied Surface Science 646 (2024) 158822. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158822.
[79] Crochard, V. Masson, eds., Annales de chimie et de physique, 1855. https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k6567076c (accessed November 28, 2023).
[80] V. Kohlschütter, P. Haenni, Zur Kenntnis des Graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäure, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 105 (1919) 121–144. https://doi.org/10.1002/zaac.19191050109.
[81] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides, Chem. Mater. 18 (2006) 2740–2749. https://doi.org/10.1021/cm060258+.
[82] J. Lee, C. Kim, J.Y. Cheong, I.-D. Kim, An angstrom-level d-spacing control of graphite oxide using organofillers for high-rate lithium storage, Chem 8 (2022) 2393–2409. https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.05.002.

[83] T.N. Blanton, D. Majumdar, X-ray diffraction characterization of polymer intercalated graphite oxide, Powder Diffraction 27 (2012) 104–107. https://doi.org/10.1017/S0885715612000292.
[84] W.-S. Hung, C.-H. Tsou, M. De Guzman, Q.-F. An, Y.-L. Liu, Y.-M. Zhang, C.-C. Hu, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, Cross-Linking with Diamine Monomers To Prepare Composite Graphene Oxide-Framework Membranes with Varying d-Spacing, Chem. Mater. 26 (2014) 2983–2990. https://doi.org/10.1021/cm5007873.
[85] O. Ruff, O. Bretschneider, Die Reaktionsprodukte der verschiedenen Kohlenstoffformen mit Fluor II (Kohlenstoff-monofluorid), Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 217 (1934) 1–18. https://doi.org/10.1002/zaac.19342170102.
[86] Y. Kita, N. Watanabe, Y. Fujii, Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 3832–3841. https://doi.org/10.1021/ja00508a020.
[87] X. Chen, M. Dubois, S. Radescu, A. Rawal, C. Zhao, Liquid-phase exfoliation of F-diamane-like nanosheets, Carbon 175 (2021) 124–130. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.081.
[88] V. Pischedda, S. Radescu, M. Dubois, N. Batisse, F. Balima, C. Cavallari, L. Cardenas, Experimental and DFT high pressure study of fluorinated graphite (C2F)n, Carbon 114 (2017) 690–699. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.051.
[89] Y. Sato, K. Itoh, R. Hagiwara, T. Fukunaga, Y. Ito, Short-range structures of poly(dicarbon monofluoride) (C2F)n and poly(carbon monofluoride) (CF)n, Carbon 42 (2004) 2897–2903. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.06.042.
[90] N. Watanabe, Two types of graphite fluorides, (CF)n and (C2F)n, and discharge characteristics and mechanisms of electrodes of (CF)n and (C2F)n in lithium batteries, Solid State Ionics 1 (1980) 87–110. https://doi.org/10.1016/0167-2738(80)90025-9.
[91] H. Touhara, K. Kadono, Y. Fujii, N. Watanabe, On the Structure of Graphite Fluoride, Z. Anorg. Allg. Chem. 544 (1987) 7–20. https://doi.org/10.1002/zaac.19875440102.
[92] M. Herraiz, M. Dubois, N. Batisse, S. Hajjar-Garreau, L. Simon, Large-scale synthesis of fluorinated graphene by rapid thermal exfoliation of highly fluorinated graphite, Dalton Trans. 47 (2018) 4596–4606. https://doi.org/10.1039/C7DT04565D.
[93] M. Colin, X. Chen, M. Dubois, A. Rawal, D.J. Kim, F-diamane-like nanosheets from expanded fluorinated graphite, Applied Surface Science 583 (2022) 152534. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152534.
[94] W. Kang, S. Li, Preparation of fluorinated graphene to study its gas sensitivity, RSC Adv. 8 (2018) 23459–23467. https://doi.org/10.1039/C8RA03451F.
[95] S. Ferro, Synthesis of diamond, J. Mater. Chem. 12 (2002) 2843–2855. https://doi.org/10.1039/B204143J.
[96] F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorfjun., Man-Made Diamonds, Nature 176 (1955) 51–55. https://doi.org/10.1038/176051a0.
[97] I.A. Dobrinets, A.M. Zaitsev, V.G. Vins, HPHT-treated diamonds: diamonds forever, Springer, Berlin New York, 2013.
[98] V.V. Danilenko, On the history of the discovery of nanodiamond synthesis, Phys. Solid State 46 (2004) 595–599. https://doi.org/10.1134/1.1711431.
[99] E. Ōsawa, Monodisperse single nanodiamond particulates, Pure and Applied Chemistry 80 (2008) 1365–1379. https://doi.org/10.1351/pac200880071365.
[100] V. Danilenko, O.A. Shenderova, Chapter 5 - Advances in Synthesis of Nanodiamond Particles, in: O.A. Shenderova, D.M. Gruen (Eds.), Ultananocrystalline Diamond (Second Edition), William Andrew Publishing, Oxford, 2012: pp. 133–164. https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3465-2.00005-0.
[101] P.S. DeCarli, J.C. Jamieson, Formation of Diamond by Explosive Shock, Science 133 (1961) 1821–1822.
[102] V.N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi, The properties and applications of nanodiamonds, Nature Nanotech 7 (2012) 11–23. https://doi.org/10.1038/nnano.2011.209.
[103] V.Y. Dolmatov, Detonation synthesis ultradispersed diamonds: properties and applications, Russ. Chem. Rev. 70 (2001) 607–626. https://doi.org/10.1070/RC2001v070n07ABEH000665.
[104] M. Baidakova, A. Vul', New prospects and frontiers of nanodiamond clusters, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 6300–6311. https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/20/S14.

[105] O.A. Shenderova, D.M. Gruen, eds., Ultananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications, 2nd ed., Elsevier, 2012. https://doi.org/10.1016/C2010-0-67069-6.
[106] A.M. Schrand, S.A.C. Hens, O.A. Shenderova, Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 34 (2009) 18–74. https://doi.org/10.1080/10408430902831987.
[107] K. Turcheniuk, V.N. Mochalin, Biomedical applications of nanodiamond (Review), Nanotechnology 28 (2017) 252001. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6ae4.
[108] KiranJ. van der Laan, M. Hasani, T. Zheng, R. Schirhagl, Nanodiamonds for In Vivo Applications, Small 14 (2018) 1703838. https://doi.org/10.1002/smll.201703838.
[109] A.M. Schrand, H. Huang, C. Carlson, J.J. Schlager, E. Ōsawa, S.M. Hussain, L. Dai, Are Diamond Nanoparticles Cytotoxic?, J. Phys. Chem. B 111 (2007) 2–7. https://doi.org/10.1021/jp066387v.
[110] A.V. Zvyagin, N.B. Manson, Chapter 10 - Optical and Spin Properties of Nitrogen-Vacancy Color Centers in Diamond Crystals, Nanodiamonds, and Proximity to Surfaces, in: O.A. Shenderova, D.M. Gruen (Eds.), Ultananocrystalline Diamond (Second Edition), William Andrew Publishing, Oxford, 2012: pp. 327–354. https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3465-2.00010-4.
[111] N. Gupta, Q. Wang, G. Wen, D. Su, Chapter 18 - Nanodiamonds for catalytic reactions, in: J.-C. Arnault (Ed.), Nanodiamonds, Elsevier, 2017: pp. 439–463. https://doi.org/10.1016/B978-0-32-343029-6.00019-2.
[112] B.T. Branson, P.S. Beauchamp, J.C. Beam, C.M. Lukehart, J.L. Davidson, Nanodiamond Nanofluids for Enhanced Thermal Conductivity, ACS Nano 7 (2013) 3183–3189. https://doi.org/10.1021/nn305664x.
[113] H. Wang, Y. Cui, Nanodiamonds for energy, Carbon Energy 1 (2019) 13–18. https://doi.org/10.1002/cey2.9.
[114] G.-W. Yang, J.-B. Wang, Q.-X. Liu, Preparation of nano-crystalline diamonds using pulsed laser induced reactive quenching, J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 7923. https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/35/024.
[115] M. Frenklach, W. Howard, D. Huang, J. Yuan, K.E. Spear, R. Koba, Induced nucleation of diamond powder, Applied Physics Letters 59 (1991) 546–548. https://doi.org/10.1063/1.105434.
[116] S. Welz, Y. Gogotsi, M.J. McNallan, Nucleation, growth, and graphitization of diamond nanocrystals during chlorination of carbides, Journal of Applied Physics 93 (2003) 4207–4214. https://doi.org/10.1063/1.1558227.
[117] T.L. Daulton, M.A. Kirk, R.S. Lewis, L.E. Rehn, Production of nanodiamonds by high-energy ion irradiation of graphite at room temperature, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 175–177 (2001) 12–20. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(00)00603-0.
[118] F. Banhart, P.M. Ajayan, Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation, Nature 382 (1996) 433–435. https://doi.org/10.1038/382433a0.
[119] É.M. Galimov, A.M. Kudin, V.N. Skorobogatskii, V.G. Plotnichenko, O.L. Bondarev, B.G. Zarubin, V.V. Strazdovskii, A.S. Aronin, A.V. Fisenko, I.V. Bykov, A.Yu. Barinov, Experimental corroboration of the synthesis of diamond in the cavitation process, Dokl. Phys. 49 (2004) 150–153. https://doi.org/10.1134/1.1710678.
[120] J.-P. Boudou, P.A. Curmi, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. Aubert, M. Sennour, G. Balasubramanian, R. Reuter, A. Thorel, E. Gaffet, High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds, Nanotechnology 20 (2009) 235602. https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/23/235602.
[121] B. Zousman, O. Levinson, Chapter 5. Pure Nanodiamonds Produced by Laser-assisted Technique, in: O.A. Williams (Ed.), Nanoscience & Nanotechnology Series, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014: pp. 112–127. https://doi.org/10.1039/9781849737616-00112.
[122] V.Yu. Dolmatov, A.N. Ozerin, I.I. Kulakova, O.O. Bochechka, N.M. Lapchuk, V. Myllymäki, A. Vehanen, Detonation nanodiamonds: new aspects in the theory and practice of synthesis, properties and applications, Russ. Chem. Rev. 89 (2020) 1428–1462. https://doi.org/10.1070/RCR4924.

[123] V.Yu. Dolmatov, A. Vehanen, V. Myllymäki, K.A. Rudometkin, A.N. Panova, K.M. Korolev, T.A. Shpadkovskaya, Deep purification of detonation nanodiamond material, J. Superhard Mater. 35 (2013) 408–414. https://doi.org/10.3103/S1063457613060099.
[124] P.N. Nesterenko, D. Mitev, B. Paull, Chapter 5 - Elemental analysis of nanodiamonds by inductively coupled plasma hyphenated methods, in: J.-C. Arnault (Ed.), Nanodiamonds, Elsevier, 2017: pp. 109–130. https://doi.org/10.1016/B978-0-32-343029-6.00005-2.
[125] N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, F. Langenhorst, S. Jacobsen, C. Liebske, Nanocrystalline diamond synthesized from C60, Diamond and Related Materials 14 (2005) 16–22. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.06.017.
[126] H. Yusa, Nanocrystalline diamond directly transformed from carbon nanotubes under high pressure, Diamond and Related Materials 11 (2002) 87–91. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00532-5.
[127] M.N.R. Ashfold, J.P. Goss, B.L. Green, P.W. May, M.E. Newton, C.V. Peaker, Nitrogen in Diamond, Chem. Rev. 120 (2020) 5745–5794. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00518.
[128] N. Nunn, M. Torelli, G. McGuire, O. Shenderova, Nanodiamond: A high impact nanomaterial, Current Opinion in Solid State and Materials Science 21 (2017) 1–9. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2016.06.008.
[129] L. Basso, M. Cazzanelli, M. Orlandi, A. Miotello, Nanodiamonds: Synthesis and Application in Sensing, Catalysis, and the Possible Connection with Some Processes Occurring in Space, Applied Sciences 10 (2020) 4094. https://doi.org/10.3390/app10124094.
[130] Y. Morita, T. Takimoto, H. Yamanaka, K. Kumekawa, S. Morino, S. Aonuma, T. Kimura, N. Komatsu, A Facile and Scalable Process for Size-Controllable Separation of Nanodiamond Particles as Small as 4 nm, Small 4 (2008) 2154–2157. https://doi.org/10.1002/smll.200800944.
[131] S. Stehlik, M. Varga, M. Ledinsky, V. Jirasek, A. Artemenko, H. Kozak, L. Ondic, V. Skakalova, G. Argentero, T. Pennycook, J.C. Meyer, A. Fejfar, A. Kromka, B. Rezek, Size and Purity Control of HPHT Nanodiamonds down to 1 nm, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 27708–27720. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05259.
[132] V.Yu. Osipov, F.M. Shakhov, K.V. Bogdanov, K. Takai, T. Hayashi, F. Treussart, A. Baldycheva, B.T. Hogan, C. Jentgens, High-Quality Green-Emitting Nanodiamonds Fabricated by HPHT Sintering of Polycrystalline Shockwave Diamonds, Nanoscale Res Lett 15 (2020) 209. https://doi.org/10.1186/s11671-020-03433-7.
[133] K.V. Bogdanov, M.V. Zhukovskaya, V.Yu. Osipov, E.V. Ushakova, M.A. Baranov, K. Takai, A. Rampersaud, A.V. Baranov, Highly intensive emission of the NV− centers in synthetic HPHT microdiamonds at low nitrogen doping, APL Materials 6 (2018) 086104. https://doi.org/10.1063/1.5045535.
[134] L. Chen, X. Miao, H. Ma, L. Guo, Z. Wang, Z. Yang, C. Fang, X. Jia, Synthesis and characterization of diamonds with different nitrogen concentrations under high pressure and high temperature conditions, CrystEngComm 20 (2018) 7164–7169. https://doi.org/10.1039/C8CE01533C.
[135] M.H. Alkahtani, F. Alghannam, L. Jiang, A. Almethen, A.A. Rampersaud, R. Brick, C.L. Gomes, M.O. Scully, P.R. Hemmer, Fluorescent nanodiamonds: past, present, and future, Nanophotonics 7 (2018) 1423–1453. https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0025.
[136] F. Treussart, I.I. Vlasov, Chapter 7 - Photoluminescence of color centers in nanodiamonds, in: J.-C. Arnault (Ed.), Nanodiamonds, Elsevier, 2017: pp. 155–181. https://doi.org/10.1016/B978-0-32-343029-6.00007-6.
[137] B.C. Windom, D.W. Hahn, Laser ablation—laser induced breakdown spectroscopy (LA-LIBS): A means for overcoming matrix effects leading to improved analyte response, J. Anal. At. Spectrom. 24 (2009) 1665–1675. https://doi.org/10.1039/B913495F.
[138] Y. Weiss, W.L. Griffin, S. Elhlou, O. Navon, Comparison between LA-ICP-MS and EPMA analysis of trace elements in diamonds, Chemical Geology 252 (2008) 158–168. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.02.008.
[139] S.B. Ogale, A.P. Malshe, S.M. Kanetkar, S.T. Kshirsagar, Formation of diamond particulates by pulsed ruby laser irradiation of graphite immersed in benzene, Solid State Communications 84 (1992) 371–373. https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90479-S.

[140] M.C. Polo, J. Cifre, G. Sánchez, R. Aguiar, M. Varela, J. Esteve, Pulsed laser deposition of diamond from graphite targets, Applied Physics Letters 67 (1995) 485–487. https://doi.org/10.1063/1.114544.
[141] S. Hu, F. Tian, P. Bai, S. Cao, J. Sun, J. Yang, Synthesis and luminescence of nanodiamonds from carbon black, Materials Science and Engineering: B 157 (2009) 11–14. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.12.001.
[142] D. Amans, A.-C. Chenus, G. Ledoux, C. Dujardin, C. Reynaud, O. Sublemontier, K. Masenelli-Varlot, O. Guillois, Nanodiamond synthesis by pulsed laser ablation in liquids, Diamond and Related Materials 18 (2009) 177–180. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.10.035.
[143] S.R.J. Pearce, S.J. Henley, F. Claeyssens, P.W. May, K.R. Hallam, J.A. Smith, K.N. Rosser, Production of nanocrystalline diamond by laser ablation at the solid/liquid interface, Diamond and Related Materials 13 (2004) 661–665. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2003.08.027.
[144] A. Resano-Garcia, Élaboration par ablation laser en milieu liquide de nanoparticules métalliques : caractérisation et modélisation des réponses plasmoniques des nanoparticules d'or et d'argent, phdthesis, Université de Lorraine, 2016. https://theses.hal.science/tel-01544984 (accessed December 27, 2023).
[145] S. Besner, Synthèse de nanoparticules plasmoniques par laser femtoseconde en milieu liquide pour des applications biomédicales, phd, École Polytechnique de Montréal, 2010. https://publications.polymtl.ca/321/ (accessed December 27, 2023).
[146] R. Singh, R.K. Soni, Chapter 11 - Laser-Induced Heating Synthesis of Hybrid Nanoparticles, in: S. Mohapatra, T.A. Nguyen, P. Nguyen-Tri (Eds.), Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles, Woodhead Publishing, 2019: pp. 195–238. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814134-2.00011-5.
[147] A.E. Aleksenskii, Technology of Preparation of Detonation Nanodiamond, in: Detonation Nanodiamonds, Jenny Stanford Publishing, 2013.
[148] V.Y. Dolmatov, Detonation-synthesis nanodiamonds: synthesis, structure, properties and applications, Russ. Chem. Rev. 76 (2007) 339. https://doi.org/10.1070/RC2007v076n04ABEH003643.
[149] V.V. Danilenko, Specific Features of Synthesis of Detonation Nanodiamonds, Combust Explos Shock Waves 41 (2005) 577–588. https://doi.org/10.1007/s10573-005-0072-5.
[150] V.Yu. Dolmatov, 11 - Synthesis and Post-Synthesis Treatment of Detonation Nanodiamonds, in: O.A. Shenderova, D.M. Gruen (Eds.), Ultrananocrystalline Diamond, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2006: pp. 347–377. https://doi.org/10.1016/B978-081551524-1.50013-5.
[151] A.Ya. Vul', O.A. Shenderova, Carbon at the Nanoscale, in: Detonation Nanodiamonds, Jenny Stanford Publishing, 2013.
[152] V. Pichot, M. Comet, E. Fousson, D. Spitzer, Les nanodiamants élaborés par détonation : leur synthèse et leur utilisation en pyrotechnie, L'Actualité Chimique (2009) 8–13.
[153] V. Popov, Several Aspects of Application of Nanodiamonds as Reinforcements for Metal Matrix Composites, Applied Sciences 11 (2021) 4695. https://doi.org/10.3390/app11104695.
[154] A.T. Dideikin, Applications of Detonation Nanodiamonds, in: Detonation Nanodiamonds, Jenny Stanford Publishing, 2013.
[155] L. Basso, N. Bazzanella, M. Cazzanelli, A. Miotello, On the route towards a facile fluorescent nanodiamonds laser-synthesis, Carbon 153 (2019) 148–155. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.07.025.
[156] J. Hao, L. Pan, S. Gao, H. Fan, B. Gao, Production of fluorescent nano-diamonds through femtosecond pulsed laser ablation, Opt. Mater. Express, OME 9 (2019) 4734–4741. https://doi.org/10.1364/OME.9.004734.
[157] M. Cazzanelli, L. Basso, C. Cestari, N. Bazzanella, E. Moser, M. Orlandi, A. Piccoli, A. Miotello, Fluorescent Nanodiamonds Synthesized in One-Step by Pulsed Laser Ablation of Graphite in Liquid-Nitrogen, C 7 (2021) 49. https://doi.org/10.3390/c7020049.
[158] L. Basso, F. Gorrini, M. Cazzanelli, N. Bazzanella, A. Bifone, A. Miotello, An all-optical single-step process for production of nanometric-sized fluorescent diamonds, Nanoscale 10 (2018) 5738–5744. https://doi.org/10.1039/C7NR08791H.

[159] L. Basso, F. Gorrini, N. Bazzanella, M. Cazzanelli, C. Dorigoni, A. Bifone, A. Miotello, The modeling and synthesis of nanodiamonds by laser ablation of graphite and diamond-like carbon in liquid-confined ambient, Appl. Phys. A 124 (2017) 72. https://doi.org/10.1007/s00339-017-1491-3.
[160] J.-X. Qin, X.-G. Yang, C.-F. Lv, Y.-Z. Li, K.-K. Liu, J.-H. Zang, X. Yang, L. Dong, C.-X. Shan, Nanodiamonds: Synthesis, properties, and applications in nanomedicine, Materials & Design 210 (2021) 110091. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110091.
[161] Y. Zhu, Y. Zhang, G. Shi, J. Yang, J. Zhang, W. Li, A. Li, R. Tai, H. Fang, C. Fan, Q. Huang, Nanodiamonds act as Trojan horse for intracellular delivery of metal ions to trigger cytotoxicity, Particle and Fibre Toxicology 12 (2015) 2. https://doi.org/10.1186/s12989-014-0075-z.
[162] Trace and Ultratrace Elemental Analysis, in: ACS Reagent Chemicals, American Chemical Society, Washington, DC, 2017. https://doi.org/10.1021/acsreagents.2006.20200501.
[163] D.P. Mitev, A.T. Townsend, B. Paull, P.N. Nesterenko, Screening of elemental impurities in commercial detonation nanodiamond using sector field inductively coupled plasma-mass spectrometry, J Mater Sci 49 (2014) 3573–3591. https://doi.org/10.1007/s10853-014-8036-3.
[164] D.P. Mitev, A.T. Townsend, B. Paull, P.N. Nesterenko, Direct sector field ICP-MS determination of metal impurities in detonation nanodiamond, Carbon 60 (2013) 326–334. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.045.
[165] R.Yu. Yakovlev, N.N. Dogadkin, I.I. Kulakova, G.V. Lisichkin, N.B. Leonidov, V.P. Kolotov, Determination of impurities in detonation nanodiamonds by gamma activation analysis method, Diamond and Related Materials 55 (2015) 77–86. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.03.010.
[166] A.S. Barnard, Chapter 1 - Stability of Diamond at the Nanoscale, in: O.A. Shenderova, D.M. Gruen (Eds.), Ultananocrystalline Diamond (Second Edition), William Andrew Publishing, Oxford, 2012: pp. 3–52. https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3465-2.00001-3.
[167] I.I. Vlasov, O.A. Shenderova, Raman and Photoluminescence Spectroscopy of Detonation Nanodiamonds, in: Detonation Nanodiamonds, Jenny Stanford Publishing, 2013.
[168] S. Turner, O.I. Lebedev, O. Shenderova, I.I. Vlasov, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, Determination of Size, Morphology, and Nitrogen Impurity Location in Treated Detonation Nanodiamond by Transmission Electron Microscopy, Advanced Functional Materials 19 (2009) 2116–2124. https://doi.org/10.1002/adfm.200801872.
[169] S. Turner, Chapter 3 - Structure, shape, defects and impurities in nanodiamonds investigated by HRTEM and STEM-EELS, in: J.-C. Arnault (Ed.), Nanodiamonds, Elsevier, 2017: pp. 57–84. https://doi.org/10.1016/B978-0-32-343029-6.00003-9.
[170] A.I. Shames, Study of Detonation Nanodiamonds by Electron Paramagnetic Resonance, in: Detonation Nanodiamonds, Jenny Stanford Publishing, 2013.
[171] A.I. Shames, A.M. Panich, Chapter 6 - Paramagnetic defects in nanodiamonds, in: J.-C. Arnault (Ed.), Nanodiamonds, Elsevier, 2017: pp. 131–154. https://doi.org/10.1016/B978-0-32-343029-6.00006-4.
[172] I.I. Vlasov, S. Turner, G. Van Tendeloo, A.A. Shiryaev, Chapter 9 - Recent Results on Characterization of Detonation Nanodiamonds, in: O.A. Shenderova, D.M. Gruen (Eds.), Ultananocrystalline Diamond (Second Edition), William Andrew Publishing, Oxford, 2012: pp. 291–326. https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3465-2.00009-8.
[173] A.Ya. Vul', A.T. Dideikin, A.E. Aleksenskii, M.V. Baidakova, CHAPTER 2. Detonation Nanodiamonds: Synthesis, Properties and Applications, in: O.A. Williams (Ed.), Nanoscience & Nanotechnology Series, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014: pp. 27–48. https://doi.org/10.1039/9781849737616-00027.
[174] A. Aleksenskiy, M. Baidakova, V. Osipov, A. Vul', The Fundamental Properties and Characteristics of Nanodiamonds, in: D. Ho (Ed.), Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine, Springer US, Boston, MA, 2010: pp. 55–77. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0531-4_3.
[175] A. Krueger, The structure and reactivity of nanoscale diamond, J. Mater. Chem. 18 (2008) 1485. https://doi.org/10.1039/b716673g.
[176] A. Krueger, D. Lang, Functionality is Key: Recent Progress in the Surface Modification of Nanodiamond, Advanced Functional Materials 22 (2012) 890–906. https://doi.org/10.1002/adfm.201102670.

[177] X. Fang, J. Mao, E.M. Levin, K. Schmidt-Rohr, Nonaromatic Core−Shell Structure of Nanodiamond from Solid-State NMR Spectroscopy, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 1426–1435. https://doi.org/10.1021/ja8054063.
[178] A.M. Panich, N.A. Sergeev, S.D. Goren, Location of paramagnetic defects in detonation nanodiamond from proton spin-lattice relaxation data, Solid State Nuclear Magnetic Resonance 105 (2020) 101624. https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2019.101624.
[179] F. Ducrozet, H.A. Girard, J. Leroy, E. Larquet, I. Florea, E. Brun, C. Sicard-Roselli, J.-C. Arnault, New Insights into the Reactivity of Detonation Nanodiamonds during the First Stages of Graphitization, Nanomaterials 11 (2021) 2671. https://doi.org/10.3390/nano11102671.
[180] P.M.V. Baidakova, Methods of Characterization and Models of Nanodiamond Particles, in: Detonation Nanodiamonds, Jenny Stanford Publishing, 2013.
[181] I.L. Petrov, O.A. Shenderova, 16 - History of Russian Patents on Detonation Nanodiamonds, in: O.A. Shenderova, D.M. Gruen (Eds.), Ultrananocrystalline Diamond, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2006: pp. 559–588. https://doi.org/10.1016/B978-081551524-1.50018-4.
[182] O. Shenderova, N. Nunn, Chapter 2 - Production and purification of nanodiamonds, in: J.-C. Arnault (Ed.), Nanodiamonds, Elsevier, 2017: pp. 25–56. https://doi.org/10.1016/B978-0-32-343029-6.00002-7.
[183] M.G. Ivanov, D.M. Ivanov, Chapter 14 - Nanodiamond Nanoparticles as Additives to Lubricants, in: O.A. Shenderova, D.M. Gruen (Eds.), Ultananocrystalline Diamond (Second Edition), William Andrew Publishing, Oxford, 2012: pp. 457–492. https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3465-2.00014-1.
[184] S. Osswald, CHAPTER 4. Nanodiamond Purification, in: O.A. Williams (Ed.), Nanoscience & Nanotechnology Series, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014: pp. 89–111. https://doi.org/10.1039/9781849737616-00089.
[185] V.G. Sushchev, V.Yu. Dolmatov, V.A. Marchukov, M.V. Veretennikova, Fundamentals of chemical purification of detonation nanodiamond soot using nitric acid, J. Superhard Mater. 30 (2008) 297–304. https://doi.org/10.3103/S1063457608050031.
[186] V. Pichot, M. Comet, E. Fousson, C. Baras, A. Senger, F. Le Normand, D. Spitzer, An efficient purification method for detonation nanodiamonds, Diamond and Related Materials 17 (2008) 13–22. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.09.011.
[187] J. Leleu, J. Triolet, Réactions chimiques dangereuses, INRS ED 697, Institut national de recherche et de sécurité (France), 2003.
[188] IARC, Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts, n.d. https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Arsenic-Metals-Fibres-And-Dusts-2012 (accessed November 11, 2023).
[189] jones-oxidation, (n.d.). https://chemist.swiswiswift.com/reaction/jones-oxidation (accessed November 13, 2023).
[190] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S.O. Kucheyev, Y. Gogotsi, Control of sp2/sp3 Carbon Ratio and Surface Chemistry of Nanodiamond Powders by Selective Oxidation in Air, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 11635–11642. https://doi.org/10.1021/ja063303n.
[191] A.V. Tyurnina, I.A. Apolonskaya, I.I. Kulakova, P.G. Kopylov, A.N. Obraztsov, Thermal purification of detonation diamond, J. Synch. Investig. 4 (2010) 458–463. https://doi.org/10.1134/S102745101003016X.
[192] I. Petrov, O. Shenderova, V. Grishko, V. Grichko, T. Tyler, G. Cunningham, G. McGuire, Detonation nanodiamonds simultaneously purified and modified by gas treatment, Diamond and Related Materials 16 (2007) 2098–2103. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.05.013.
[193] S. Ha, C. Lim, Y.-S. Lee, Fluorination methods and the properties of fluorinated carbon materials for use as lithium primary battery cathode materials, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 111 (2022) 1–17. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.03.044.
[194] H. Touhara, F. Okino, Property control of carbon materials by fluorination, Carbon 38 (2000) 241–267. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00140-2.
[195] M. Colin, S. Chen, H. Farhat, K. Guérin, M. Dubois, Transparent wafer-scale self-standing fluorinated graphene films, Carbon 202 (2023) 137–149. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.10.082.

[196] B. Mortazavi, F. Shojaei, B. Javvaji, M. Azizi, H. Zhan, T. Rabczuk, X. Zhuang, First-principles investigation of mechanical, electronic and optical properties of H-, F- and Cl-diamane, Applied Surface Science 528 (2020) 147035. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147035.
[197] Y. Liu, L. Jiang, H. Wang, H. Wang, W. Jiao, G. Chen, P. Zhang, D. Hui, X. Jian, A brief review for fluorinated carbon: synthesis, properties and applications, Nanotechnology Reviews 8 (2019) 573–586. https://doi.org/10.1515/ntrev-2019-0051.
[198] O. Téraube, L. Gratier, J.-C. Agopian, M.F. Pucci, P.-J. Liotier, S. Hajjar-Garreau, E. Petit, N. Batisse, A. Bousquet, K. Charlet, É. Tomasella, M. Dubois, Elaboration of hydrophobic flax fibers through fluorine plasma treatment, Applied Surface Science 611 (2023) 155615. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155615.
[199] J. Havlik, H. Raabova, M. Gulka, V. Petrakova, M. Krecmarova, V. Masek, P. Lousa, J. Stursa, H.-G. Boyen, M. Nesladek, P. Cigler, Benchtop Fluorination of Fluorescent Nanodiamonds on a Preparative Scale: Toward Unusually Hydrophilic Bright Particles, Advanced Functional Materials 26 (2016) 4134–4142. https://doi.org/10.1002/adfm.201504857.
[200] V. Khabashesku, Y. Liu, J. Margrave, M. Margrave, Functionalization of nanodiamond powder through fluorination and subsequent derivatization reactions, US20050158549A1, 2005. https://patents.google.com/patent/US20050158549A1/en (accessed November 19, 2023).
[201] Y. Liu, Z. Gu, J.L. Margrave, V.N. Khabashesku, Functionalization of Nanoscale Diamond Powder: Fluoro-, Alkyl-, Amino-, and Amino Acid-Nanodiamond Derivatives, Chem. Mater. 16 (2004) 3924–3930. https://doi.org/10.1021/cm048875q.
[202] Y. Wang, H. Huang, J. Zang, F. Meng, L. Dong, J. Su, Electrochemical Behavior of Fluorinated and Aminated Nanodiamond, International Journal of Electrochemical Science 7 (2012) 6807–6815. https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15749-X.
[203] A. Krueger, Chapter 8 - Current issues and challenges in surface chemistry of nanodiamonds, in: J.-C. Arnault (Ed.), Nanodiamonds, Elsevier, 2017: pp. 183–242. https://doi.org/10.1016/B978-0-32-343029-6.00008-8.
[204] M. Herraiz, N. Batisse, M. Dubois, V.V. Nesvizhevsky, C. Cavallari, M. Brunelli, V. Pischedda, S. Radescu, A Multitechnique Study of Fluorinated Nanodiamonds for Low-Energy Neutron Physics Applications, J. Phys. Chem. C 124 (2020) 14229–14236. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03083.
[205] A. Aleksenskii, M. Bleuel, A. Bosak, A. Chumakova, A. Dideikin, M. Dubois, E. Korobkina, E. Lychagin, A. Muzychka, G. Nekhaev, V. Nesvizhevsky, A. Nezvanov, R. Schweins, A. Shvidchenko, A. Strelkov, K. Turlybekuly, A. Vul', K. Zhernenkov, Clustering of Diamond Nanoparticles, Fluorination and Efficiency of Slow Neutron Reflectors, Nanomaterials 11 (2021) 1945. https://doi.org/10.3390/nano11081945.
[206] A. Bosak, A. Dideikin, M. Dubois, O. Ivankov, E. Lychagin, A. Muzychka, G. Nekhaev, V. Nesvizhevsky, A. Nezvanov, R. Schweins, A. Strelkov, A. Vul', K. Zhernenkov, Fluorination of Diamond Nanoparticles in Slow Neutron Reflectors Does Not Destroy Their Crystalline Cores and Clustering While Decreasing Neutron Losses, Materials 13 (2020) 3337. https://doi.org/10.3390/ma13153337.
[207] V.V. Nesvizhevsky, M. Dubois, Ph. Gutfreund, E.V. Lychagin, A.Yu. Nezvanov, K.N. Zhernenkov, Effect of nanodiamond fluorination on the efficiency of quasispecular reflection of cold neutrons, Phys. Rev. A 97 (2018) 023629. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.97.023629.
[208] G. Reina, L. Zhao, A. Bianco, N. Komatsu, Chemical Functionalization of Nanodiamonds: Opportunities and Challenges Ahead, Angewandte Chemie International Edition 58 (2019) 17918–17929. https://doi.org/10.1002/anie.201905997.
[209] V.N. Khabashesku, V.P. Filonenko, R.Kh. Bagramov, A.S. Anokhin, E.V. Kukueva, O.V. Kuznetsov, Impact of surface fluorination on phase stability of nanodiamond particles and inter-granular bonding in polycrystalline diamond under HPHT conditions, Diamond and Related Materials 112 (2021) 108247. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108247.
[210] I.I. Kulakova, A.Yu. Pereyaslavcev, G.V. Lisichkin, Regularities of Chlorination of the Detonation NanoDiamond Surface, Moscow Univ. Chem. Bull. 74 (2019) 246–256. https://doi.org/10.3103/S0027131419050079.

[211] J. Zhou, C. Laube, W. Knolle, S. Naumov, A. Prager, F.-D. Kopinke, B. Abel, Efficient chlorine atom functionalization at nanodiamond surfaces by electron beam irradiation, Diamond and Related Materials 82 (2018) 150–159. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.01.012.
[212] J. Dugua, M. Sibony, Chloration des métaux et carbochloration des oxydes, Techniques de l'Ingénieur (1996). https://doi.org/10.51257/a-v2-j5630.
[213] A. Zahs, M. Spiegel, H.J. Grabke, Chloridation and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400–700°C, Corrosion Science 42 (2000) 1093–1122. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00142-0.
[214] N.V. Manukyan, V.H. Martirosyan, Investigation of the chlorination mechanism of metal oxides by chlorine, Journal of Materials Processing Technology 142 (2003) 145–151. https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00595-8.
[215] P.K. JENA, E.A. BROCCHI, Metal Extraction Through Chlorine Metallurgy, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 16 (1997) 211–237. https://doi.org/10.1080/08827509708914136.
[216] N. Berrada, A. Desforges, C. Bellouard, E. Flahaut, J. Gleize, J. Ghanbaja, B. Vigolo, Protecting Carbon Nanotubes from Oxidation for Selective Carbon Impurity Elimination, J. Phys. Chem. C 123 (2019) 14725–14733. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12554.
[217] G. Mercier, C. Hérold, J.-F. Marêché, S. Cahen, J. Gleize, J. Ghanbaja, G. Lamura, C. Bellouard, B. Vigolo, Selective removal of metal impurities from single walled carbon nanotube samples, New J. Chem. 37 (2013) 790–795. https://doi.org/10.1039/C2NJ41057E.
[218] A. Desforges, A.V. Bridi, J. Kadok, E. Flahaut, F. Le Normand, J. Gleize, C. Bellouard, J. Ghanbaja, B. Vigolo, Dramatic enhancement of double-walled carbon nanotube quality through a one-pot tunable purification method, Carbon 110 (2016) 292–303. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.033.
[219] E. Remy, S. Cahen, B. Malaman, J. Ghanbaja, C. Bellouard, G. Medjahdi, A. Desforges, S. Fontana, J. Gleize, B. Vigolo, C. Hérold, Quantitative investigation of mineral impurities of HiPco SWCNT samples: Chemical mechanisms for purification and annealing treatments, Carbon 93 (2015) 933–944. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.015.
[220] E.L.K. Chng, H.L. Poh, Z. Sofer, M. Pumera, Purification of carbon nanotubes by high temperature chlorine gas treatment, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 5615–5619. https://doi.org/10.1039/C3CP50348H.
[221] B.V. Spitsyn, J.L. Davidson, M.N. Gradoboev, T.B. Galushko, N.V. Serebryakova, T.A. Karpukhina, I.I. Kulakova, N.N. Melnik, Inroad to modification of detonation nanodiamond, Diamond and Related Materials 15 (2006) 296–299. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.07.033.
[222] A.M. Panich, N.A. Sergeev, M. Olszewski, N. Froumin, A.T. Dideykin, V.V. Sokolov, A.Ya. Vul', Structure and Bonding in Chlorine-Functionalized Nanodiamond—Nuclear Magnetic Resonance and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study, J Nanosci Nanotechnol 15 (2015) 1030–1036. https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9737.
[223] R. Martín, P.C. Heydorn, M. Alvaro, H. Garcia, General Strategy for High-Density Covalent Functionalization of Diamond Nanoparticles Using Fenton Chemistry, Chem. Mater. 21 (2009) 4505–4514. https://doi.org/10.1021/cm9012602.
[224] C. Melendrez, J.A. Lopez-Rosas, C.X. Stokes, T.C. Cheung, S.-J. Lee, C.J. Titus, J. Valenzuela, G. Jeanpierre, H. Muhammad, P. Tran, P.J. Sandoval, T. Supreme, V. Altoe, J. Vavra, H. Raabova, V. Vanek, S. Sainio, W.B. Doriese, G.C. O'Neil, D.S. Swetz, J.N. Ullom, K. Irwin, D. Nordlund, P. Cigler, A. Wolcott, Metastable Brominated Nanodiamond Surface Enables Room Temperature and Catalysis-Free Amine Chemistry, J. Phys. Chem. Lett. 13 (2022) 1147–1158. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c04090.
[225] P.G. Mingalev, A.S. Surmillo, G.V. Lisichkin, Brominated Nanodiamond as a Platform for Isoniazid Immobilization, Colloid J 83 (2021) 352–355. https://doi.org/10.1134/S1061933X2103011X.

CHAPITRE II

-

MATERIELS ET METHODES

TABLE DES MATIERES

1 HALOGENATION DES MATERIAUX CARBONES 82

1.1 FLUORATION 82

1.1.1 FLUORATION DES NANODIAMANTS DE DETONATION 83

1.1.2 FLUORATION DU GRAPHITE 85

1.1.2.1 FLUORATION DES POUDRES DE GRAPHITE 85

1.1.2.2 FLUORATION DE FEUILLES DE GRAPHITE 87

1.2 CHLORATION 88

2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX 90

2.1 RAYONNEMENT X 91

2.1.1 DIFFRACTION DES RAYONS X 91

2.1.1.1 NATURE DES RAYONS X 91

2.1.1.2 LA CRISTALLOGRAPHIE DES RAYONS X 92

2.1.1.3 PRODUCTION DES RAYONS X 93

2.1.1.4 CHOIX DE L'ANODE 93

2.1.1.5 CONDITIONS EXPERIMENTALES 95

2.2 SPECTROSCOPIES 96

2.2.1 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE 96

2.2.2 SPECTROSCOPIE RAMAN 97

2.2.3 SPECTROSCOPIE PAR PHOTOELECTRON X 98

2.2.4 SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER 99

2.2.5 SPECTROSCOPIE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE 100

2.2.6 SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE 102

2.3 IMAGERIE ELECTRONIQUE ET SPECTROSCOPIES ASSOCIEES 104

2.3.1 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION 104

2.3.2 LES MODES D'ANALYSES ASSOCIEES AU MET 105

2.4 ANALYSE THERMIQUE 107

2.5 SPECTROMETRIE DE MASSE A PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF 110

RÉFÉRENCES 111

1 HALOGENATION DES MATERIAUX CARBONES

Avant de décrire les montages expérimentaux et les conditions de traitement, il convient de rappeler que les gaz halogénés sont toxiques (F, Cl, Br et I), corrosifs (F, Cl et Br), dangereux pour l'environnement (F, Cl et Br) et peuvent servir de comburant (F et Cl). En outre, leur inhalation mène à de graves problèmes respiratoires, potentiellement létaux. Il est donc impératif de travailler avec des équipements spécialisés, un endroit de stockage adapté et des mesures de sécurités particulières. L'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) et l'Institut Jean Lamour (IJL) sont tous deux parfaitement adaptés, respectivement, aux travaux de fluoration et de chloration des matériaux carbonés.

1.1 FLUORATION

La fluoration des nanodiamants et des graphites utilisés pendant cette thèse a été effectuée à l'ICCF. Ces deux types de carbone ont été fluorés dans des conditions différentes, détaillées par la suite. Le montage expérimental utilisé possède un four tubulaire de 5 L fabriqué avec un alliage de nickel et passivé avec du NiF_2 (***Figure II.1***). Ce four est relié à des amenées de fluor (F_2) et d'azote (N_2) notamment utilisé pour effectuer les purges après les réactions de fluoration (***Figure II.1a***). La bouteille de 2,5 kg de fluor sous pression (25 bars) se trouve à l'extérieur dans une armoire dédiée. Des débitmètres massiques servent à contrôler l'apport en ces deux gaz de façon indépendante. Des capteurs thermiques sont placés sur toute la longueur du four tubulaire afin de suivre l'évolution de la température pendant les réactions de fluoration et donc suivre leur exothermicité avérée (***Figure II.1b***). Il est également possible de mesurer la pression dans le réacteur F_2 (détaillé par la suite) pendant la réaction. Un spectromètre infrarouge en phase gaz est positionné en ligne en aval du réacteur pour identifier les gaz formés (actif en infrarouge dans la fenêtre 900-400 cm^{-1}). L'ensemble est placé dans une cage sous aspiration continue (voir ***Figure II.1b***). Un bras aspirant complète la protection de l'opérateur lors de l'ouverture du four et de la cage.

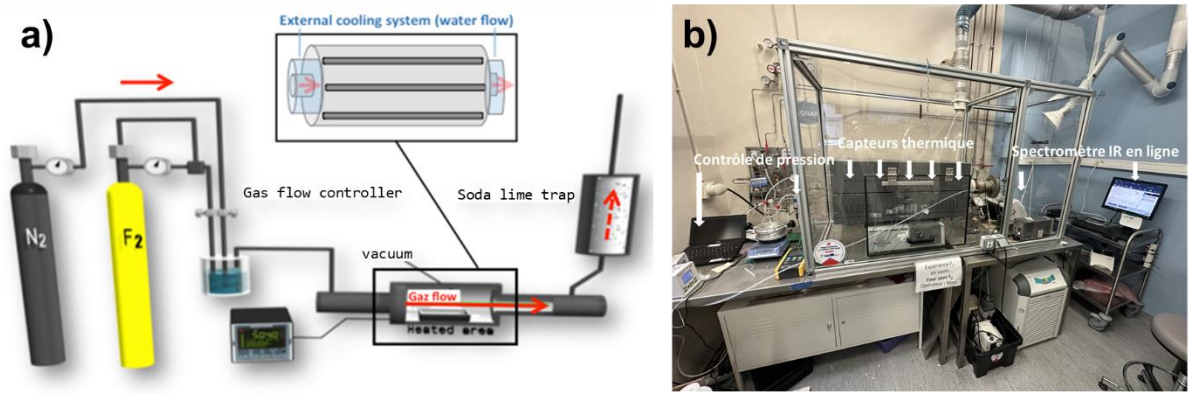

Figure II.1 (**a**) Schéma du montage expérimental de fluoration utilisé disponible à l'ICCF [1] et (**b**) Photographie du montage connecté à un spectromètre infrarouge en ligne, des capteurs thermiques et le système de contrôle de la pression suivie en temps réel.

Le tube en alliage de Ni s'étend de part et d'autre de la partie de chauffe proprement dite, ceci afin de faciliter l'introduction et la récupération des échantillons. Le refroidissement de la porte du réacteur – et surtout du joint en fluoroélastomère Viton, qui assure l'étanchéité de l'enceinte, serait dégradé sous F_2 à chaud – est assuré par un circuit fermé d'eau (cryostat Julabo de puissance adaptée). Un piège rempli de granules de chaux sodée (CaO et NaOH) sur dix plateaux empilés (non visible sur la photographie de la ***Figure II.1*** car positionné sous la cage, derrière la pompe) est placé en sortie du réacteur afin de neutraliser l'excédent de F_2 qui n'a pas réagi et les espèces gazeuses issues des réactions de fluoration des matériaux, CF_4, C_2F_6, SiF_4. Ces espèces peuvent également être analysées en temps réel *via* le spectromètre infrarouge en ligne situé en dérivation de la sortie du réacteur, avant le piège. Cette partie sera détaillée dans la section §II.2.2.1. Pour les réactions de fluoration, la procédure suivie est systématiquement la même. Les échantillons sont déposés sur des supports en nickel (***Figure II.2***) passivés (NiF_2) qui sont ensuite introduits à l'intérieur du réacteur. Pour obtenir une fluoration homogène sur l'ensemble des poudres, l'épaisseur du dépôt reste inférieure à 2 mm sur une longueur d'environ 20 cm qui correspond à la zone d'homogénéité en température du four. Deux ou trois plateaux en Ni peuvent être employés pour augmenter la quantité de poudre traitée, au maximum 50 g de nanodiamants et 10 g de graphite pulvérulent. La largeur des plateaux est de 7 cm, ce qui conditionne les dimensions maximales des feuilles de graphite à traiter, soit 7 x 20 cm^2 et typiquement 7 x 7 cm^2, comme discuté dans la section §II.1.1.2.2.



Figure II.2 Photographie d'un support en nickel contenant de la poudre de nanodiamants de détonation.

La suite de cette section décrira les conditions expérimentales utilisées pour les réactions de fluoration de notre échantillon de nanodiamants de détonation, dénommé NDb, (§.II.1.1.1) et celles utilisées dans le cas de la synthèse des graphites fluorés (§.II.1.1.2).

1.1.1 FLUORATION DES NANODIAMANTS DE DETONATION

Dans le cas de la fluoration de NDb, un mode statique a été utilisé où la pression de F_2 est fixée initialement en partant d'un vide primaire (10^{-3} mbar) et éventuellement réajustée dans un réacteur fermé, par opposition avec le mode dynamique avec un flux continu de gaz dans un réacteur ouvert vers le piège. La première étape consiste donc en une purge sous vide primaire du réacteur (10^{-3} mbar), parfois aussi utilisée pour éliminer les molécules d'eau adsorbées sur les matériaux carbonés ; dans ce cas, l'application du vide est couplée à une chauffe, typiquement 200 °C. Ensuite, du F_2 gazeux (pureté de 99,9 %) est injecté dans l'enceinte du réacteur.

Si nous considérons F_2 comme un gaz parfait, son comportement peut être décrit par la relation Eq. II.1 suivante :

$$P_{F_2} \cdot V_{F_2} = n \cdot R \cdot T_F \qquad \text{Eq. II.1}$$

où P_{F_2} (en bar, 10^5 Pa) représente la pression du F_2 introduit, V_{F_2} le volume de F_2 (en m^3), *n* constitue la quantité de matière (en moles), *R* la constante universelle des gaz parfaits (8,314 J/K/mol) et T_F la température de fluoration (en K).

Ainsi, lorsque température du four augmente jusqu'à atteindre la température de fluoration désirée (T_F), P_{F_2} augmente également. Ce phénomène est illustré dans la ***Figure II.3***, où l'exemple de l'évolution de la pression relative de F_2 en fonction du temps lors de la fluoration à 520 °C de l'échantillon NDb est tracée. Dès l'introduction de F_2 (t = 0 s, avec un débit de 150 mL/min maximum), la chauffe du réacteur est enclenchée (10 °C/min). Une fois une pression de 1 bar de F_2 atteinte, soit une pression relative nulle (à t ~800 s), l'introduction de fluor est arrêtée et la montée en température continue jusqu'à la température de consigne (520 °C ici) et maintenue constante pendant 12 h. Comme attendu, pendant la montée en température la pression de F_2 augmente après son injection. La pression à l'intérieur du four a été fixée à 1,2 bar de F_2 afin d'éviter une surpression, soit une pression relative de 0,2 bar sur le graphique. Une fois la fluoration du matériau terminée (ici l'échantillon NDb), un refroidissement naturel à température ambiante du four est effectué, puis le réacteur est purgé sous un flux de N_2 de 400 mL/min maximum pendant 1 h pour éliminer le F_2, le HF et les produits de fluoration volatils inutilisés qui seront directement neutralisés dans le piège en sortie du réacteur.

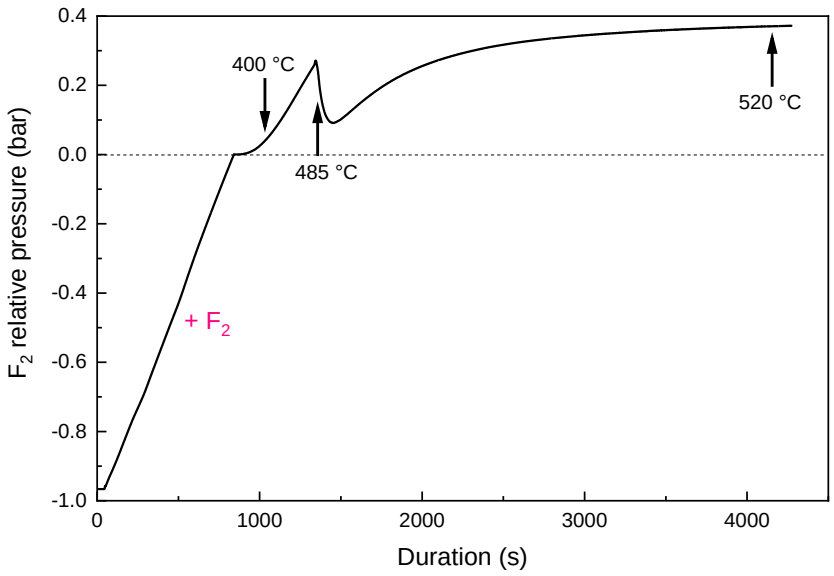

Figure II.3 Suivi de la pression de F_2 en fonction du temps lors de la fluoration de l'échantillon NDb jusqu'à 520 °C.

Le suivi de l'évolution de la pression de fluor en fonction du temps permet de visualiser le greffage du fluor sur les NDD. Une diminution importante de P_{F_2} (ici vers 460 °C) traduira le greffage de fluor. Au contraire, une élévation de pression pourra traduire la formation d'espèces gazeuses tels que HF et divers CF_x à partir de carbones perfluorés (contenant CF_2 et CF_3). L'apport d'une molécule de F_2 sur deux groupements CF_3 permet de former 2 CF_4 (la différence en nombre de moles gazeuses est positive). Ces phénomènes seront détaillés dans le Chapitre IV-III. Dans le cas des NDb, ils sont probablement

concomitants. Il faut noter aussi que l'exothermicité de la fluoration peut conduire à une augmentation de la pression dans le réacteur par accroissement de la température.

Comme évoqué, les débits de gaz de F_2 et N_2 maximums sont respectivement 150 et 400 mL/min. Pour le débit de F_2 une différence majeure existe entre NDb et graphite, liée à l'objectif de la fluoration. En effet, une purification est attendue pour NDb avec un cœur diamant non-réactif vis-à-vis du fluor alors qu'il s'agit d'une fluoration dans le volume pour le graphite. Ainsi, un fort débit et une montée en température rapide favoriseront la décomposition des carbones hybridés sp^2 en surface. De telles conditions pour le graphite conduirait à une exfoliation massive. Dans ce dernier cas, une montée en température par palier et un débit faible (20 mL/min) seront privilégiés (*cf* §II.1.1.2).

1.1.2 FLUORATION DU GRAPHITE

Dans le cas de la fluoration du graphite, le protocole est plus complexe que celui utilisé pour les nanodiamants. Ici, outre la nécessité d'éviter l'exfoliation déjà évoquée, tout l'enjeu est d'empêcher la fluoration totale du graphite et d'obtenir une stœchiométrie F/C inférieure à 1, différente de celle de la phase $(CF)_n$. Les conditions expérimentales choisies, faible débit et montée en température progressive, permettent de favoriser une diffusion lente du fluor au sein des échantillons afin de rendre la réaction sélective envers la formation de la phase $(C_2F)_n$. Ces conditions, discutées dans la Chapitre III, sont décrites ci-après pour des échantillons de graphite dont la mise en forme est différente : deux poudres commerciales de granulométrie différente et du graphite sous forme de feuille (Papyex, Mersen).

1.1.2.1 FLUORATION DES POUDRES DE GRAPHITE

Les deux types de graphite utilisés sont du graphite Timrex KS44 (Imerys) pulvérulent, qui possède une granulométrie de 44 µm, et un graphite naturel (Sigma Aldrich), noté NG, sous forme de flocons de 200-400 µm de taille latérale et de 1-150 µm d'épaisseur. Environ 5 g de graphite ont été répartis sur deux plateaux en NiF_2. Une fois l'obtention d'un vide primaire (10^{-3} mbar) dans l'enceinte du réacteur, la température du four a été programmée sur 200 °C, ceci afin d'éliminer l'humidité et l'oxygène du réacteur, de même que les molécules d'eau physisorbées sur le matériau. Le gaz F_2 a été ajouté à 20 mL/min à 270 °C et maintenu en température pendant une heure, puis la température de fluoration a été augmentée à 360 °C et gardée constante pendant deux heures. D'après Kita *et al.*, la plage optimale de température de fluoration pour former la phase $(C_2F)_n$ se situe entre 350 et 400 °C [2]. Afin de privilégier la diffusion du fluor dans le graphite de manière uniforme, une longue fluoration de 24 h a été réalisée à T_F, la température de fluoration. Par la suite, afin de minimiser les phases graphitiques résiduelles, un recuit sous F_2 pendant 24 h a également été effectué, à T_A la température de recuit. Au total, la fluoration s'est déroulée en mode statique pendant 48 à 72 h. Après la réaction de fluoration et pendant le refroidissement du réacteur, l'atmosphère réactive a été purgée avec de l'azote gazeux (400 mL/min au maximum, adapté selon de temps disponible). Un volume de N_2 trois fois égal à celui du réacteur (5 L) est nécessaire pour purger efficacement celui-ci et ainsi mettre en sécurité l'opérateur lors de l'ouverture de l'enceinte (soit 38 min à 400 mL/min). L'étape de purge n'est pas déterminante sur la qualité du graphite fluoré produit.

Concernant la fluoration des graphites KS44 et NG, après l'étape préliminaire (vide primaire à 200 °C, ajout de F_2 à 270 °C, étape à 360 °C pendant 2 h), la température de réaction a d'abord été maintenue à 390 °C pendant 24 h pour former la phase $(C_2F)_n$ et a ensuite été augmentée à T_A = 390, 410, 440, 450, 550 et 610 °C pour améliorer l'homogénéité structurelle par recuit. La température de recuit a été maintenue pendant 24 h. Pour T_A = 520 °C, la durée n'a été que de 18 h pour des raisons techniques (arrêt sorbonne programmé). Les échantillons sont désignés respectivement par FT_A-KS et FT_A-NG. Les conditions de fluorations sont rassemblés dans le ***Tableau II.1***. À titre de comparaison, un GF de type $(CF)_n$ a été préparé à 600 °C pendant 3 h en utilisant de la poudre de graphite (graphite Timrex KS4 avec une granulométrie de 4 µm). Sa composition est CF_1.

Tableau II.1 Conditions de fluoration des poudres de graphites KS et NG.

Graphite initial	**Granulométrie/ dimension des flocons (µm)**	**T_F (°C)**	**Durée (h)**	**T_A (°C)**	**Durée (h)**	**Echantillon**
KS	44	390	24	450	24	F450-KS
KS	44	390	24	520	18	F520-KS
KS	44	390	24	550	24	F550-KS
KS	44	390	24	610	24	F610-KS
NG	200-400	390	24	410	48	F410-NG
NG	200-400	390	24	440	24	F440-NG
NG	200-400	390	24	610	24	F610-NG
KS	4	600	3	-	-	$(CF)_n$

Ce protocole de traitement se base sur le suivi de la pression de F_2 en fonction du temps pendant la fluoration d'un graphite dans le but de synthétiser un GF (***Figure II.4***). Ainsi, chaque diminution de P_{F_2} traduit le greffage du fluor sur les atomes de carbone du graphite. Pour le graphite, la décomposition en CF_4 est négligeable. Pour compenser cette perte de fluor dans l'enceinte du réacteur, et donc une diminution de la réactivité de l'atmosphère, F_2 a été réintroduit à hauteur d'une pression relative de 0 bar (1 bar de F_2 au total depuis le vide primaire). Ainsi, la première perte en F_2 lente vers 360 °C traduit la synthèse lente de la phase $(C_2F)_n$. Elle s'accélère vers 430 °C. Ces observations sont en bon accord avec les travaux du groupe de Kita [2]. Pour chaque température de recuit, une diminution de P_{F_2}est observée. Une dernière diminution importante de P_{F_2} est enregistrée à 610 °C, signe de la synthèse et de la conversion en phase $(CF)_n$ selon Kita *et al*. Ce suivi de P_{F_2} permet de déduire l'avancement de la synthèse des GF, de la phase intermédiaire $(C_2F)_n$ à la phase $(CF)_n$.

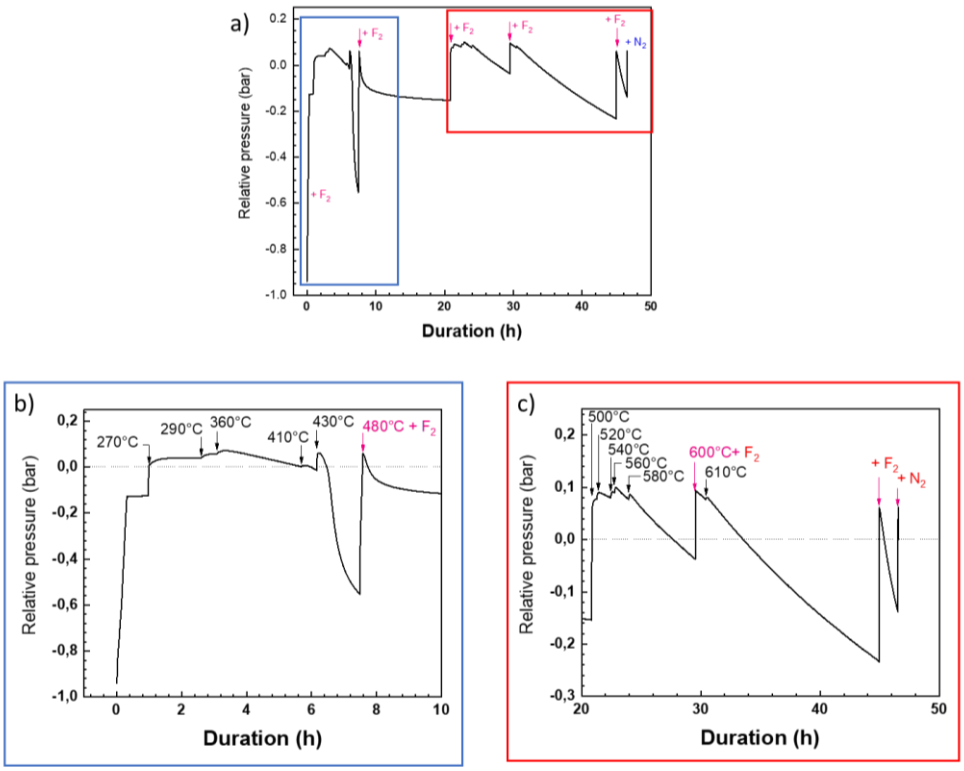

Figure II.4 (**a**) Suivi de la pression de fluor en fonction du temps lors de la fluoration de poudres de graphite KS44, choisie comme révélateur de réactivité. (**b**) zoom sur la zone de 0 à 10 h et (**c**) zoom sur la zone allant de 20 à 50 h, avec indication des températures et injection de fluor et azote.

1.1.2.2 FLUORATION DE FEUILLES DE GRAPHITE

Des feuilles de graphite flexible (Papyex) de 70 x 70 mm² et d'une épaisseur de 1,0 ou 0,1 mm de haute pureté et de qualité supérieure, ou de qualité nucléaire (taux de carbone et teneur en cendres respectivement de 99,9 % et 0,1 %.) [3], de l'entreprise Mersen ont été utilisées pour la préparation des feuilles de graphites fluorés. Pour ces échantillons de graphite, la même procédure de fluoration multi-étape que pour les poudre a été utilisée. Toutefois les températures ont été légérement modifiées afin d'éviter l'exfoliation des échantillons pendant l'ajout du gaz F_2 et surtout de tenir compte de l'ordre cristallin inférieur par rapport au graphite. En effet, ces feuilles de graphite sont issues d'un processus d'oxydation à l'aide d'acides et d'agents oxydants, d'expansion par traitement thermique puis de recompression par laminage de graphite naturel [4]. Cette dernière étape permet notamment de former une bande de graphite continue, sans l'ajout d'un liant. Il en résulte alors un matériau possédant une cristallinité moindre que celle du graphite naturel d'origine (voir la comparaison entre le diffractogramme d'une poudre de NG et celui d'une feuille de graphite en ***Figure II.10***). C'est ce dernier aspect qui entraine une diminution des températures de recuit sous F_2.

Les échantillons sont désignés par la température de recuit sous F_2, T_A, et l'épaisseur de la feuille (0,1 ou 1,0 mm), c'est-à-dire FT_A-Foil0,1 et FT_A-Foil1,0 (***Tableau II.2***).

Tableau II.2 Conditions de fluoration de feuilles de graphites d'épaisseur 0,1 et 1,0 mm.

Graphite initial	Epaisseur (mm)	T_F (°C)	Durée (h)	T_A (°C)	Durée (h)	Echantillon
Feuille de graphite (Papyex)	0,1	390	24	390	24	F390-Foil0,1
	0,1	390	24	410	24	F410-Foil0,1
	0,1	390	24	430	24	F430-Foil0,1
	0,1	390	24	460	24	F460-Foil0,1
	1,0	390	24	410	24	F430-Foil1,0

Le choix des conditions de fluoration a été dicté par l'objectif de former la phase $(C_2F)_n$ mais aussi de moduler le taux de carbone graphitique résiduel et de la phase $(CF)_n$. Disposer d'un panel large d'échantillons aidera à l'interprétation des propriétés physico-chimiques. Si les conditions de fluoration des nanodiamants et graphites étaient bien connues dans le consortium de NERF, celles de chloration ont nécessité une optimisation chronophage.

1.2 CHLORATION

Le traitement de purification par le dichlore est effectué au sein de l'IJL. Une bouteille de Cl_2 gazeux (quantité Cl_2 > 99,5 %, H_2O < 40 ppm, NCl_3 < 20 ppm) provenant de l'entreprise AirLiquide est utilisée. Le montage expérimental, placé sous une sorbonne et schématisé en ***Figure II.5***, est constitué d'un four tubulaire dans lequel un tube en quartz d'un mètre de long (diamètre 30 mm) sert de chambre réactionnelle. A ses extrémités, des bouchons en caoutchouc percés sont fixés afin de raccorder ce tube à l'arrivé des gaz (à l'entrée du tube) à trois flacons disposés en série remplis de soude (17 %m) pour neutraliser l'excès de Cl_2 qui n'a pas réagi. Entre le four et ces trois flacons, un flacon dit de garde (vide) évite un reflux éventuel de NaOH dans le four. Les flacons sont reliés entre eux par des tubes en PVC sans phtalate. Les débits de Cl_2 et de N_2 sont contrôlés par des débitmètres massiques SLA5800 de BROOKS® instrument, avec une interface de contrôle de SERV' instrumentation modèle 0151.

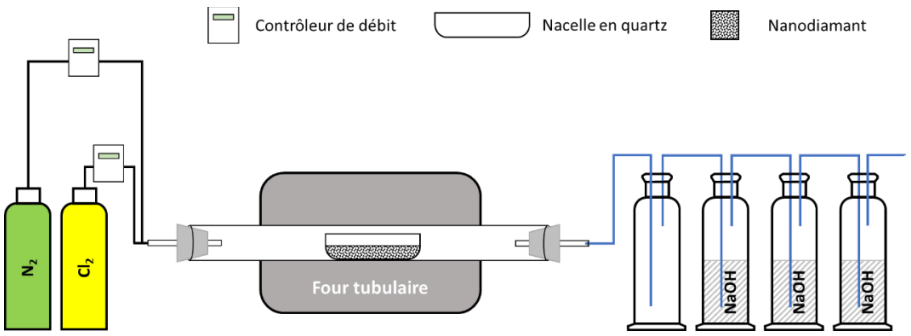

Figure II.5 Schéma du montage expérimental de purification des nanodiamants de détonation par dichlore gazeux.

Tout comme le traitement par fluoration, le traitement thermique sous Cl_2 est un recuit sous atmosphère réactive. Une étude de l'influence de la température de recuit en atmosphère inerte (sous N_2) a d'abord été réalisée afin de décorréler les effets liés au recuit de ceux dus à la chloration. Environ 300 mg de l'échantillon NDb sont placés dans une nacelle en quartz de 10 cm de long et de 1 cm de large. Cette dernière est positionnée au milieu du tube en quartz, dans la zone chaude du four tubulaire.

Une purge sous N_2 (débit de 100 mL/min) est amorcée afin de remplacer l'atmosphère pendant 30 min. Ensuite, la chauffe du four est enclenchée à 10 °C/min jusqu'à la température de recuit T_N désirée, puis maintenue pendant 1 h. Pour mesurer la température, un thermocouple est placé entre le four et le tube en quartz au plus près de l'échantillon. Le refroidissement du réacteur se fait naturellement, tout en maintenant un débit de N_2 de 100 mL/min. T_N varie de 400 à 1000 °C avec une étude du recuit tous les 100 °C. Ainsi, 7 échantillons recuits sous N_2 ont été réalisés, dénommés NT_N-ND par la suite.

Pour les traitements de chloration, environ 120-150 mg de l'échantillon NDb sont placés dans la nacelle en quartz. Il a été observé que lors de la chloration de 300 mg de NDb sous des haut-débits de Cl_2 (50 mL/min) ou durant des longs recuits (4 h), une coloration inhomogène de l'échantillon était obtenue, notamment un assombrissement de la poudre au niveau des bords de la nacelle. Une meilleure homogénéité a été trouvée pour une masse initiale réduite. Tout comme l'étude sous N_2, une première phase de purge est effectuée afin de chasser l'air ambiant du tube en quartz pendant trente minutes (100 mL/min de N_2). Le chauffage est ensuite commencé sous N_2 avec une rampe de température de 10 °C/min. A 400 °C, le flux d'azote est arrêté et remplacé par un flux de Cl_2. Une étude sur l'influence du débit de Cl_2 a été réalisée, avec un flux de 5, 7, 20 et 50 mL/min de Cl_2. Pour les études en durée et en température, celui-ci a été fixé à 20 mL/min. Une fois la température de consigne atteinte (T_{Cl} ~ 500-900 °C), l'échantillon est traité sous Cl_2 pendant une durée déterminée préalablement (30 min, 1, 2 ou 4 h). Lorsque cette durée est achevée, le flux de Cl_2 est coupé et remplacé par N_2 (100 mL/min) afin d'éviter toute réaction pendant la phase de refroidissement qui se fait naturellement. Le ***Tableau II.3*** récapitule les conditions de traitement des études en débit, durée et en température sous Cl_2, ainsi que la nomenclature des échantillons.

Tableau II.3 Conditions de chloration de la poudre de NDb et étude paramétrique associée.

Etude	T_{Cl} (°C)	Durée (min)	Débit (mL/min)	Echantillon
Débit Cl_2	600	60	5	Cl(600 ; 5 mL/min)-ND
	600	60	7	Cl(600 ; 7 mL/min)-ND
	600	60	20	Cl(600 ; 20 mL/min)-ND
	600	60	50	Cl(600 ; 50 mL/min)-ND
Durée	600	120	20	Cl(600 ; 2h)-ND
	650	30	20	Cl(650 ; 30min)-ND
	650	60	20	Cl(650 ; 1h)-ND
	650	120	20	Cl(650 ; 2h)-ND
	650	240	20	Cl(650 ; 4h)-ND
	700	120	20	Cl(700 ; 2h)-ND
	700	240	20	Cl(700 ; 4h)-ND
Température	500	60	20	Cl500-ND
	600	60	20	Cl600-ND
	650	60	20	Cl650-ND
	700	60	20	Cl700-ND
	800	60	20	Cl800-ND
	900	60	20	Cl900-ND

2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX

Plusieurs techniques de caractérisation utilisées au cours de cette thèse reposent sur des principes physiques de l'interaction de la matière avec des rayonnements de différents domaines du spectre électromagnétique. L'onde électromagnétique est composée d'un vecteur électrique ($\vec{E}$) et d'un vecteur magnétique ($\vec{B}$) perpendiculaire, comme décrit dans la ***Figure II.6***. Cette onde possède plusieurs caractéristiques : sa longueur d'onde λ (m), l'espace entre deux pics de l'onde sinusoïdale ; sa fréquence υ (Hz ou s^{-1}) correspondante au nombre d'oscillations de l'onde en une seconde ; son nombre d'onde σ (m^{-1}) inversement proportionnelle à la longueur d'onde ; son énergie *E* (en J) décrit dans l'équation Eq. II.2.

$$E = h\upsilon = \frac{hc}{\lambda} \qquad \text{Eq. II.2}$$

où *E* est l'énergie (en J), *h* la constante de Planck de valeur $6{,}63.10^{-34}$ J.s, υ la fréquence (Hz ou s^{-1}), *c* la célérité de la lumière dans le vide soit ~$3{,}00.10^{8}$ m/s et λ la longueur d'onde (m).

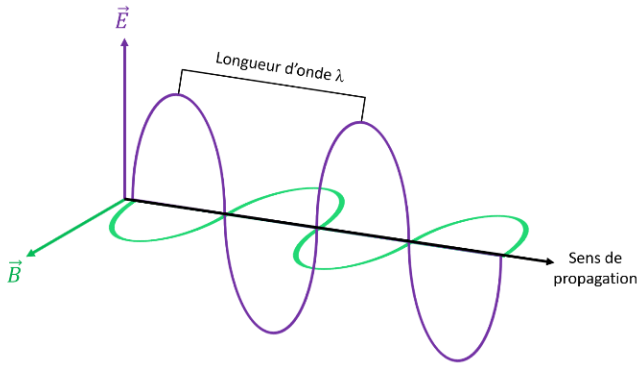

Figure II.6 Représentation schématique d'une onde électromagnétique composée d'un champ électrique ($\vec{E}$) et d'un champ magnétique ($\vec{B}$) perpendiculaire.

Or, la lumière se comporte également comme un flux de particules : les *photons*, des particules élémentaires de masse nulle. C'est cette dualité onde-corpuscule de la lumière qui est à l'origine de ses différentes propriétés. C'est d'ailleurs le même cas pour les neutrons. Les phénomènes optiques comme la transmission, la réfraction, la réflexion, la diffusion et la diffraction sont liés à la partie ondulatoire de la lumière. A l'inverse, en tant que particule le photon peut interagir avec la matière sur un transfert d'énergie, ce qui donne lieu à des phénomènes d'origine quantique, telles que la fluorescence, la phosphorescence ou l'absorption.

L'ensemble du spectre électromagnétique est divisé en plusieurs domaines se basant sur la longueur d'onde, l'énergie ou la fréquence : les ondes radio, les micro-ondes, l'infrarouge (IR), le domaine visible, l'ultraviolet (UV), les rayons X (RX) et les rayons gamma. La ***Figure II.7*** décrit l'ensemble du spectre électromagnétique et ses séparations, ainsi que les techniques de caractérisation de la matière associées.

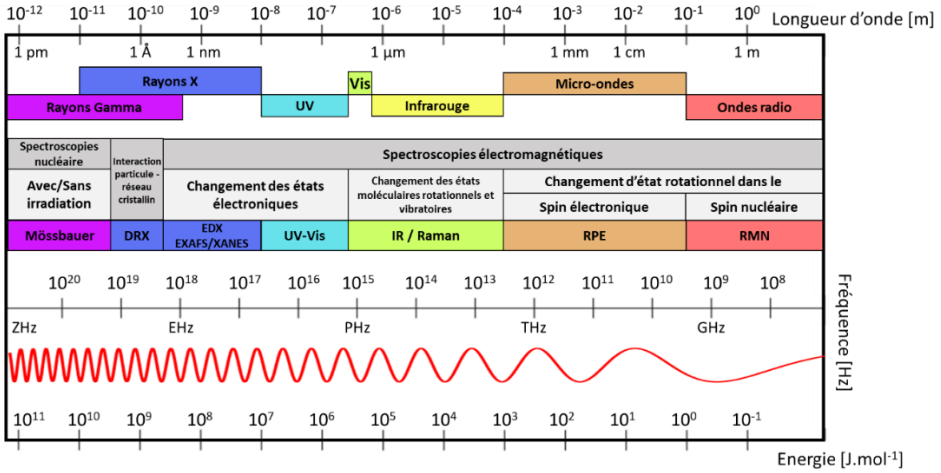

Figure II.7 Représentation du spectre électromagnétique et des différentes techniques de caractérisation associées en fonction de leur longueur d'onde (en m), de leur énergie (en J/mol) ou de leur fréquence (en Hz). Adapté de Hofmann (2010) [5].

De par leur énergie, longueur d'onde ou fréquence, l'interaction rayonnement-matière va engendrer des phénomènes physiques différents et caractéristiques du type de rayonnement. Ainsi, de nombreuses techniques expérimentales ont été développées afin de comprendre ces interactions rayonnement-matière et pouvoir les utiliser afin de caractériser la matière. Nous pouvons regrouper la plupart de ces techniques sous le terme de « spectroscopies électromagnétiques », allant des ondes radios aux rayons X, ou de « spectroscopie nucléaire » concernant les rayons gamma. L'interaction lumière-matière peut apporter des modifications sur le spin nucléaire ou le spin électronique de l'atome, mais aussi sur les états vibrationnels des molécules ou bien sur les états électroniques. Avec les rayons gamma, il y a possibilité d'interagir avec le noyau de l'atome, avec ou sans irradiation de celui-ci. Bien entendu, les particules constituants le rayonnement électromagnétique peuvent entrer en interaction avec le réseau cristallin de la matière et engendrer des phénomènes optiques, tel que la diffraction des rayons X.

Dans le cadre de ce travail de thèse, de nombreuses techniques expérimentales ont été nécessaires afin de caractériser en profondeur les échantillons de nanodiamants et de graphites fluorés. L'ensemble des techniques utilisées seront décrites dans les parties ci-dessous, ainsi que les équipements et les conditions utilisés.

2.1 Rayonnement X

2.1.1 Diffraction des rayons X

2.1.1.1 Nature des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale qui permet de déterminer l'arrangement spatial des atomes et la composition de la matière. Les RX font partie du spectre électromagnétique, avec une courte longueur d'onde ($\lambda \approx$ 100-0.1 Å) et une haute fréquence (10^2-10^6 eV) [6]. La longueur d'onde des RX est similaire à la distance entre les atomes d'un cristal, menant à un phénomène optique d'interférences constructives : la **diffraction**.

2.1.1.2 LA CRISTALLOGRAPHIE DES RAYONS X

L'arrangement spatial des atomes dans un cristal peut être décrit par des plans imaginaires, les **plans cristallographiques**. L'orientation de ces plans dans le cristal est définie par les **indices de Miller**, *h k l*, agissant comme des coordonnées spatiales. Ainsi, un plan sera décrit de la façon suivante : (*hkl*). Deux plans parallèles sont séparés par la **distance interplannaire**, *d*.
Lorsque la matière est exposée à un faisceau incident de rayons X, ces derniers sont diffractés par les atomes régulièrement espacés. L'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est décrit par θ, le **demi-angle de diffraction**. William H. Bragg et William L. Bragg ont développés en 1913 une méthode géométrique prédisant cet angle [7], la fameuse **loi de Bragg** (Eq. II.3) :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \qquad \text{Eq. II.3}$$

où *n* représente l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau incident et d_{hkl} est la distance interplannaire correspondant au plan *hkl* générant la diffraction.

En scannant l'échantillon sur une plage angulaire (2θ, en degrés [°]), il est alors possible de détecter tous les plans de diffraction de l'échantillon – sous forme de pics, **les pics de Bragg** – et de les relier à leur distance interplannaire. Chaque élément (ou phase) possède ses propres distances *d*, permettant leur identification.

Par ailleurs, il est possible de mesurer la taille des domaines cristallisés d'une particule, non forcement égale à ses dimensions physiques. A savoir qu'une particule peut être composée d'un seul domaine ou de plusieurs. Ces domaines sont appelés *cristallites*. La formule de Scherrer simplifiée [8,9], décrite dans l'équation Eq. II.4 ci-dessous, peut être utilisée pour mesurer la taille des cristallites :

$$< D_{\mathrm{hkl}} > = \frac{K \times \lambda}{\beta_{\mathrm{hkl}} \times cos\,(\theta_{\mathrm{hkl}})} \qquad \text{Eq. II.4}$$

avec $< D_{\mathrm{hkl}} >$ la dimension des cristallites attribuée à la réflexion (hkl), où *K* est le facteur de forme (adimensionnel, 0,89), λ la longueur d'onde de la source RX incidente ($CuK\alpha_1$ = 1,54056 Å), β_{hkl} est la largeur à mi-hauteur de la réflexion (hkl) et θ_{hkl} l'ange de Bragg de cette réflexion.

Il est à noter qu'en réalité le paramètre β_{hkl} est corrigé afin de prendre en compte l'élargissement instrumentale (mesure optique). β_{hkl} adopte alors la formule $\beta = \sqrt{H^2 - s^2}$, avec *H* la largeur à mi-hauteur du pic (mesurée) et *s* l'élargissement intrumental mesuré en fonction d'une référence (aluminum, silicium, LaB_6, etc.). Dans notre cas, une faible déviation est obtenue (< 0,5 Å). La formule simplifiée de Scherrer peut donc être appliquée.

La formule de Scherrer est également utilisée dans les échantillons lamellaires (comme le graphite) pour déterminer la longueur des cristallites le long de l'axe *c*, noté L_c La formule est identique à Eq. II.4. Cette L_c est notamment employée afin de déterminer le nombre de couches du matériau. Il suffit de diviser L_c par la $d_{(hkl)}$ correspondante. Les paramètres de maille (*a*, *b* et *c*) peuvent également être déterminés à partir de $d_{(hkl)}$. Dans une structure cubique, comme la maille diamant, les trois longueurs *a*, *b* et *c* sont identiques et leurs angles équivalents à 90° ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$), ce qui revient à déterminer uniquement le paramètre de maille *a* de la manière suivante (Eq. II.5) :

$$\frac{1}{{d_{\mathrm{hkl}}}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$ Eq. II.5

Pour le graphite et les graphites fluorés, la maille est de type hexagonale ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$) et la relation suivante est donnée (Eq. II.6) :

$$\frac{1}{{d_{\mathrm{hkl}}}^2} = \frac{4}{3}\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$ Eq. II.6

De plus, il est possible de déterminer la distance C-C ($d_{\mathrm{C\text{-}C}}$) dans le graphite à partir du paramètre a en utilisant la relation Eq. II.7 suivante :

$$a = 2 \cdot d_{C-C} \cdot cos(30) = d_{C-C} \cdot \sqrt{3}$$ Eq. II.7

2.1.1.3 PRODUCTION DES RAYONS X

Pour produire des rayons X, la source la plus commune en laboratoire est le tube à rayons X. Ces ondes électromagnétiques sont produites par l'impact d'électrons à haute énergie sur une cible métallique. Pour produire ses électrons, le tube à RX est constitué d'une cathode, généralement un filament de tungstène chauffé, et d'une anode refroidie à l'eau constituant la cible métallique. Lorsque le courant électrique (10-50 mA) traverse la cathode, les électrons sont arrachés et accélérés par un fort potentiel électrostatique (entre 30 et 60 kV) vers l'anode. Une faible quantité de l'énergie est convertie en RX, de par la libération de photons hautement énergétiques (de faible longueur d'onde), le reste étant dissipé en énergie thermique dû à l'impact. Pour dissiper cet excès de chaleur, la cible est en rotation, en plus d'être refroidie à l'eau. Les RX générés sont dispersés à travers le tube, et passent par des fenêtres en béryllium, puis captés par un détecteur [10,11].

2.1.1.4 CHOIX DE L'ANODE

Habituellement, c'est une anode en cuivre qui équipe la plupart des diffractomètres de laboratoire, mais différents métaux peuvent être utilisés, comme le chrome, le fer, le cobalt ou le molybdène. Ce qui détermine le choix du matériau anodique est la longueur d'onde caractéristique résultante de l'impact des électrons hautement énergétiques envers l'anode. En effet, lorsque les électrons accélérés vont éjecter les électrons de la couche K (l'orbitale 1s) les électrons des couches supérieures (les couches L, M, etc.) vont transiter vers ces états d'énergies vacants, libérant ainsi des photons de haute énergie, les rayons X. Les différentes transitions entre les couches K, L ou M de l'atome vont alors générer des photons de longueurs d'onde différentes. Ainsi, les transitions $L \rightarrow K$ vont donner la longueur d'onde dite $K\alpha$, tandis que les transitions $M \rightarrow K$ vont donner la longueur d'onde $K\beta$ [10,11]. La ***Figure II.8*** décrit ce procédé.

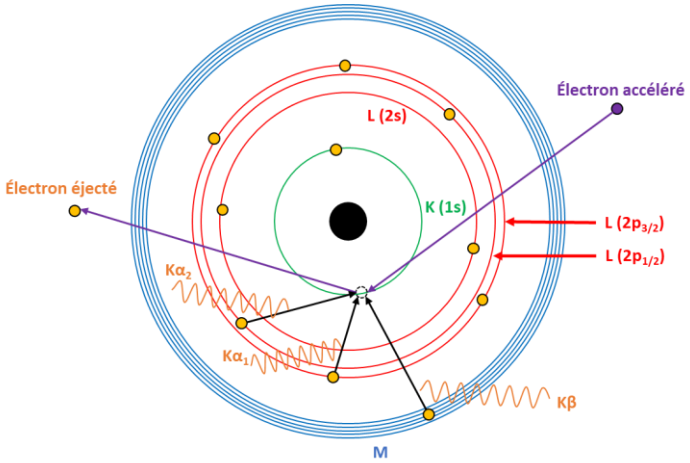

Figure II.8 Schéma simplifié des états énergétiques d'un atome suite à l'impact d'électrons accélérés (hautement énergétiques), aboutissant à l'émission de rayons X. Les couches *K*, *L* et *M* sont respectivement représentées par les cercles verts, rouges et bleus. Les traits ondulés représentent l'émission de rayons X.

Il est d'ailleurs important de noter que la terminologie « couches électroniques » est une simplification de la représentation « quantique » de l'atome, puisque celui-ci est décrit par des orbitales atomiques et des nombres quantiques (n =1, 2, 3, … pour les couches *K*, *L*, *M*, etc.). Cela explique d'ailleurs les multitudes de transitions observées dans le spectre d'émission des rayons X. Par exemple, la longueur d'onde *K*α est en fait dédoublée : $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ correspondant aux transitions $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ et $2p_{1/2} \rightarrow 1s$, respectivement. Il en va de même pour les raies *K*β, mais leurs intensités sont faibles et leurs longueurs d'onde plus élevées que celles exploitées en DRX. Les anodes couramment utilisées génèrent des longueurs d'ondes *K*α comprises entre 0,7 et 2,3 Å [10,11]. Ces valeurs sont rassemblées dans le ***Tableau II.4***.

Tableau II.4 Longueur d'onde caractéristique des cinq anodes les plus couramment utilisées en diffraction des rayons X. Issu de Pecharsky et Zavalij (2009) [11].

Métal	Longueur d'onde (Å)		
	$L \rightarrow K$		$M \rightarrow K$
	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta$
Cr	2,28975	2,29365	2,08491
Fe	1,93608	1,94002	1,75664
Co	1,78900	1,79289	1,62082
Cu	1,54059	1,54441	1,39225
Mo	0,70932	0,71361	0,63230

Malgré le nombre d'anodes disponibles, seulement deux sont couramment utilisées : le cuivre pour de la diffraction sur poudre et le molybdène pour des mesures d'échantillons orientés [11]. Plus la longueur d'onde est faible, plus la résolution structurale atomique sera grande contrairement à la résolution du diffractogramme qui sera faible car les pics de Bragg seront plus proches les uns des autres. A l'inverse, une longueur d'onde plus élevée va espacer les pics de Bragg, augmentant la résolution du diffractogramme au détriment de la résolution structurale. Cet effet est visible dans la ***Figure II.9*** où les pics de Bragg théoriques d'un graphite (groupe d'espace $P6_3/mmc$, n° 194) sont représentés en fonction de l'anode utilisée.

Une autre motivation quant au choix de la longueur d'onde réside dans le seuil d'absorption des RX de chaque élément. Plus ce seuil sera proche de la longueur d'onde utilisée, plus le bruit de fond sera important (apparition d'un fond de fluorescence), réduisant la résolution du diffractogramme [10].

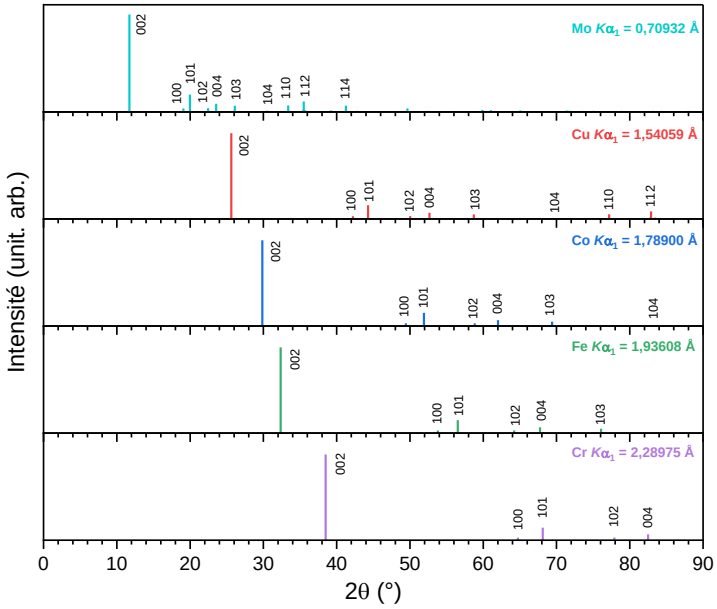

Figure II.9 Diffractogrammes théoriques d'un échantillon de graphite en fonction de l'anode utilisée : Mo, Cu, Co, Fe ou Cr. Les plans (*hkl*) sont indiqués sur les pics principaux.

2.1.1.5 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Dans le cadre de cette thèse, les divers échantillons carbonés ont été caractérisés en parallèle à l'IJL et à l'ICCF. Les appareils et procédures utilisés sont décrits ci-après.

ICCF : pour les mesures de DRX sur poudre sur les graphites et graphites fluorés, un diffractomètre PANalytical X'pert Multipurpose X-ray Diffraction System (MPD) avec une géométrie type Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ a été utilisé. L'anode est en cuivre ($K\alpha_1$ = 1,54060 Å ; $K\alpha_2$ = 1,54440 Å ; $K\beta$ = 1,39224 Å). Des scans $\theta/2\theta$ allant de 2 à 100 ° avec un pas de 0,033 ° ont été enregistrés.

IJL :
i) les poudres de nanodiamants de détonation ont été caractérisées sur un Bruker D8 advance avec une anode en Cu ($K\alpha_1$ = 1,54060 Å ; $K\alpha_2$ = 1,54439 Å ; $K\beta$ = 1,39222 Å), également en géométrie Bragg-Brentano, équipé d'un détecteur rapide 1D LynkEye. La tension et le courant utilisés sont respectivement de 40 kV et de 40 mA. Un scan $\theta/2\theta$ allant de 20 à 145 ° avec un pas de 0,02 ° a été réalisé.

ii) pour les échantillons graphitiques (poudres ou échantillons orientés), une anode en Mo ($K\alpha_1$ = 0,7093 Å ; $K\alpha_2$ = 0,71359 Å ; $K\beta$ = 0,63229 Å) a été utilisée sur un autre appareil D8 Advance, équipé d'un détecteur 2D à Pixel Hybride de Heiger. La tension et le courant utilisés sur cet appareil sont de 50 kV et 45 mA. Les échantillons sont placés dans des capillaires en verre de Lindemann de diamètre 1,5 mm. Pour les échantillons sous forme de poudre, le capillaire est mis en rotation (10 tours

par minute) afin de limiter le phénomène d'orientation préférentielle. La plage angulaire mesurée en 2θ s'étend de 2° à 45° (pas de 0,02 °). Les diffractogrammes sur poudre ont été enregistrés pendant 1 h et accumulés 8 fois afin de réduire le rapport signal/bruit. A l'inverse, pour les échantillons orientés, seulement 5 accumulations ont été nécessaires.

Cette différence entre poudre et échantillon orienté est illustrée dans la ***Figure II.10*** où une poudre de NG (***Figure II.10a***) est comparée à une feuille de graphite exfoliée/recompressée (***Figure II.10b*** et ***Figure II.10c***). Ainsi, suite à l'orientation aléatoire des grains de poudre – et la mise en rotation de l'échantillon –tous les plans (*hkl*) sont sondés par les RX, alors que pour les échantillons orientés, seuls les plans (*hk0*) ou (*00l*) peuvent être détectés.
Il est à noter que les pics « parasites » (*00l*) dans les plans (*hk0*) – et inversement – sont dus à la nature de l'échantillon, puisque des défauts d'empilement des plans de graphène ont pu apparaitre lors de la phase de compression.

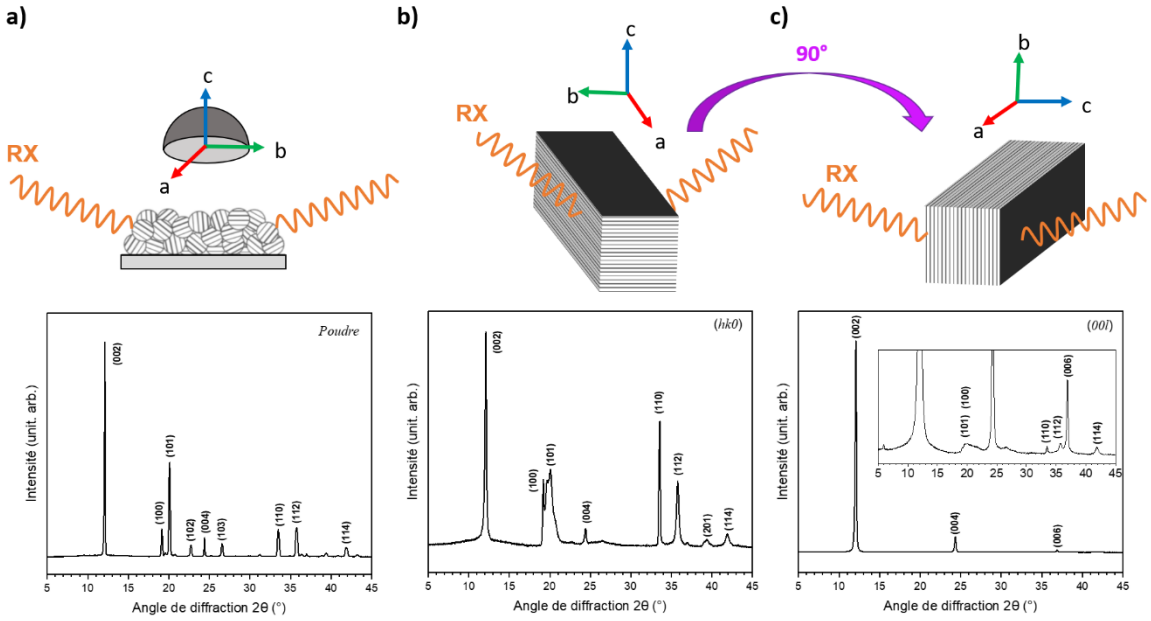

Figure II.10 (**a**) Schéma d'une analyse de DRX sur une poudre de graphite naturel de Madagascar et son diffractogramme associé. La sphère entourant les coordonnées symbolise la sphère d'interaction des plans (*hkl*). (**b** et **c**) Schémas d'une feuille de graphite orientée préférentiellement selon les plans (*hk0*) et (*00l*), respectivement, ainsi que leur diffractogramme associé.

2.2 SPECTROSCOPIES

2.2.1 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique vibrationnelle d'absorption de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par un faisceau IR, l'interaction lumière-matière modifie l'énergie vibrationnelle et rotationnelle de la molécule. La matière va alors absorber une partie du rayonnement (son énergie) pour rentrer dans un état excité. L'augmentation de l'énergie peut être caractérisée par un nombre d'onde ν (=1/λ, avec λ la longueur d'onde) qui sera caractéristique des liaisons et de la nature de leur environnement. Il existe six modes de vibrations moléculaires, les élongations (ou étirements) symétrique (ν_s) et antisymétrique (ν_{as}) ainsi que les quatre modes de déformation : cisaillement

(*scissoring*, δ), balancement (*rocking*, ρ), rotation hors du plan (*wagging*, ω) et torsion (*twisting*, τ). Ces modes sont illustrés dans la ***Figure II.11***. Chacun de ces modes de vibration se produit à des fréquences différentes et spécifiques de la molécule étudiée. Autrement dit, chaque vibration va absorber différemment la lumière IR et donc avoir un niveau d'énergie différent.

Cette différence de niveau d'énergie due à l'absorption de la lumière IR existe également suivant la nature d'une liaison, qu'elle soit ionique, covalente ou semi-covalente (covalente affaiblie). Dans le cas précis des liaisons C-F, leurs bandes de vibration se situent entre 1100 et 1220 cm^{-1} suivant la covalence de la liaison. Plus la liaison est covalente plus le nombre d'onde est élevé. Il est alors possible d'identifier le composé grâce à la position de la bande C-F, voire de différencier des CIG ioniques de GF covalents.

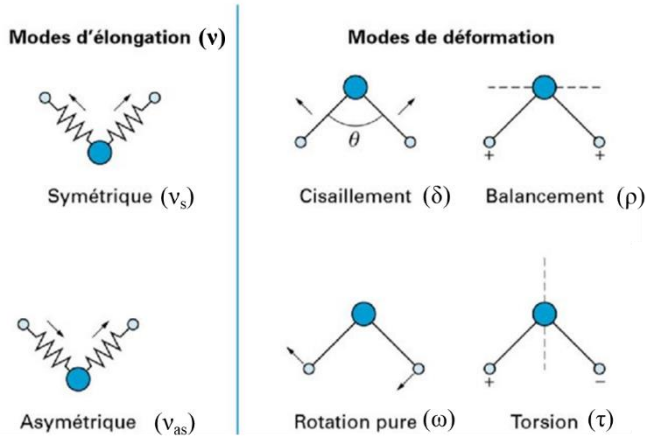

Figure II.11 Schéma des six modes de vibrations moléculaires. Adapté de Dalibart et Servant (2000) [12].

Dans cette thèse, différents spectromètres FTIR ont été utilisés pour caractériser les NDD, graphites et cendres. L'appareil utilisé à l'IJL est un spectromètre Nicolet 6700 FT-IR (Thermo Scientific) en mode « réflexion totale atténuée » (ATR). Les spectres ont été enregistrés en accumulant 100 scans avec une résolution de 2 cm^{-1}. A l'ICCF, deux appareils ont été utilisés : 1) pour les échantillons solides (NDD et graphite) un spectromètre Summit (Thermo Scientific) en mode ATR avec une résolution de 4 cm^{-1} et 64 scans accumulés ; 2) le même spectromètre avec une cellule gaz chauffée avec une résolution de 4 cm^{-1} et 32 scans pour l'étude de la fluoration en ligne de la poudre de NDb.

2.2.2 SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectrométrie Raman, technique vibrationnelle complémentaire à l'IR, est fondée sur la détection de la signature des états vibrationnels d'une molécule *via* la diffusion inélastique d'une lumière laser monochromatique. Lorsqu'un photon interagit avec la matière, il peut être diffusé élastiquement (sans perte d'énergie) ; c'est la diffusion Rayleigh. Il peut toutefois échanger de l'énergie avec la matière pour la faire changer de niveau de vibration : il s'agit alors de la diffusion Raman.
La spectroscopie Raman est couramment utilisée dans le domaine des matériaux carbonés puisqu'elle est sensible à la structure cristalline ou encore au nombre de défauts.

Les études Raman ont été réalisées à l'IJL avec un spectromètre microRaman LabRAM HR 800. Les conditions sont les suivantes :

- Pour les échantillons de NDD, un laser ultraviolet He-Cd de longueur d'onde 325 nm a été utilisé afin d'amplifier le signal Raman du nanodiamant et supprimer la bande D du carbone graphitique. En effet, l'effet de blindage des carbones graphitique et amorphe autour du noyau de diamant peut masquer la faible section de diffusion Raman du diamant. Les lasers ultraviolets, utilisés ici, possèdent une énergie d'excitation proche de la bande interdite du diamant (5,5 eV), amplifiant ainsi leur signal [13].

- Pour la détermination des phases cristallines présentes dans les échantillons obtenus après combustion sélective des espèces carbonées des échantillons de NDD (cendres ODND), une diode laser Torus avec une longueur d'onde de 532 nm provenant de Laser Quantum a été utilisée. La puissance de ce laser en sortie de spectromètre est de 13 mW. Un objectif x100 à été utilisé pour les mesures, possédant un diamètre de faisceau de 1,5 µm. L'énergie reçue par l'échantillon se situe autour de 1840 µW/µm² à pleine puissance. Un filtre ne laissant passé que 25 % de la puissance du laser a été utilisé pour les spectres de Cr_2O_3, ce qui équivaut à une énergie reçue de 460 µW/µm².

Dans tous les cas, les poudres ont été déposées sur une lame de microscope en verre. Un minimum de cinq spectres par échantillon a été acquis. Le ***Tableau II.5*** rassemble les conditions expérimentales de tous les échantillons analysés.

Tableau II.5 Conditions expérimentales des spectres Raman des échantillons présentés dans ce manuscrit de thèse

Echantillon	Laser	Puissance	Objectif	Durée d'acquisition (s)	Nombre de répétitions	Nombres de spectres moyennés
NDb	325 nm	100 %	Cassegrain, x74	120	3	-
Cendres ODND	532 nm	25 %	x100	30	1	-
NDb	325 nm	100 %	Cassegrain, x74	160	1	3
N400-ND	325 nm	100 %	Cassegrain, x74	160	1	5
N600-ND	325 nm	100 %	Cassegrain, x74	160	1	4
N1000-ND	325 nm	100 %	Cassegrain, x74	160	1	4

2.2.3 SPECTROSCOPIE PAR PHOTOELECTRON X

La spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS, de l'anglais *X-ray photoelectron spectroscopy*) est une technique analytique de la composition chimique de surface d'un matériau par le biais de l'interaction entre une source d'énergie incidente (faisceau de rayons X monochromatique) et la matière, entrainant l'émission de photoélectrons dont les énergies sont caractéristiques des éléments situés dans la zone étudiée. Les RX incidents (d'énergie hv) envoyés sur les atomes du matériau entrainent l'excitation des électrons qui vont alors quitter l'orbitale dans laquelle ils se trouvent avec une certaine énergie (énergie cinétique *Ec*). Les électrons éjectés sont propulsés dans le vide vers le

détecteur où ils sont collectés et analysés en fonction de leur *Ec*. L'énergie de liaison (notée *EL*, en eV) caractéristique de chaque atome est déterminée par la relation suivante : $h\nu = Ec + EL$.

La spectroscopie XPS est une technique d'extrême surface puisque la profondeur analysée est d'environ 5 nm. Néanmoins, cette profondeur d'analyse est du même ordre de grandeur que les particules individuelles de NDD. La spectroscopie XPS peut alors être utilisée pour déterminer la composition de nos échantillons de NDD dans tout leur volume.

Les mesures d'XPS ont été réalisées à la plateforme *"Spectroscopies et Microscopies des Interfaces*" du LCPME, à Nancy par Dr. M. Mallet et A. Renard. Les spectres XPS ont été collectés sur un spectromètre Kratos Axis Ultra (Kratos Analytical, UK) équipé d'une source monochromatique Al Kα (1486,6 eV). Tous les spectres ont été enregistrés à un angle de 90°. Les régions à haute résolution ont été acquises avec un pas de 0,1 eV et une énergie de passage de 20 eV (résolution instrumentale meilleure que 0,5 eV). Pour l'analyse, les poudres ont été fixées sur un ruban adhésif en cuivre. La décomposition des spectres a été effectuée sur le logiciel Casa XPS à l'aide de fonctions gaussiennes/lorentziennes (70/30) après soustraction du fond de type Shirley.

2.2.4 SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

La spectrométrie Mössbauer est une méthode de résonance nucléaire liée à l'émission puis à l'absorption de photons γ sans effet du recul du noyau de l'atome sondé [14]. Non destructive, elle permet d'étudier les états de valence des atomes, leurs liaisons chimiques ainsi que leur coordinence au sein de phases solides. Cette technique est principalement connue pour l'étude des matériaux à base de fer (^{57}Fe) et d'étain (^{119}Sn).

La source Mössbauer (généralement ^{57}Co) est mobile, ce qui permet de varier la fréquence des photons γ par effet Doppler. Ce balayage en fréquence permet de mesurer la variation d'absorption des photons en fonction de la fréquence. Par ailleurs, les champs électriques et magnétiques environnant les noyaux perturbent l'absorption des photons γ, ce qui conduit à des variations des niveaux d'énergie nucléaire : ce sont les *interactions hyperfines*. Elles peuvent être caractérisées par trois paramètres : 1) le déplacement isomérique δ (en mm/s), qui traduit la différence de densité électronique entre le noyau sondé et la source, d'où un décalage de la bande d'absorption ; 2) l'éclatement quadripolaire (EQ ou ΔE_Q, en mm/s), qui résulte de l'asymétrie de la distribution de charge, ce qui induit une levée de dégénérescence partielle, un dédoublement du pic d'absorption se produit alors sur le spectre ; 3) le champ hyperfin (B_{hyp} en T), ou interaction dipolaire magnétique (ΔE_M), qui lève totalement la dégénérescence du niveau nucléaire et aboutie à la formation d'un sextuplet. Ces paramètres sont représentés dans la ***Figure II.12***.

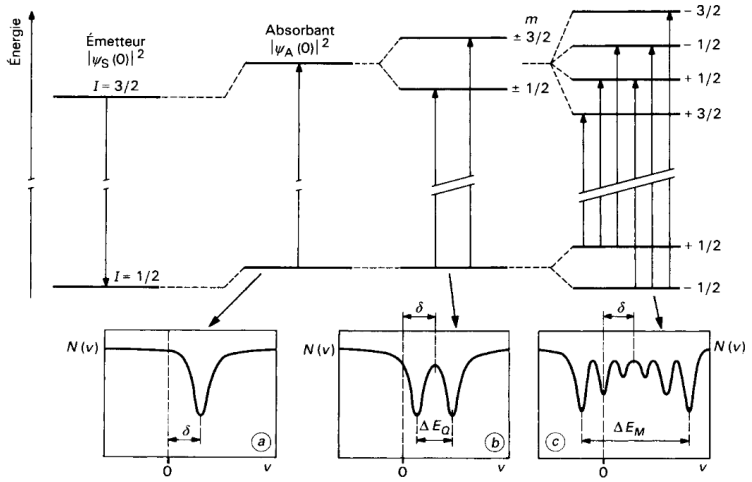

Figure II.12 Spectres Mössbauer en fonction des interactions quadripolaire et magnétique. Repris de la référence [15].

Ce sont les électrons de cœur qui sont responsables du déplacement isomérique, δ est donc très sensible à la coordinance, à l'état d'oxydation et à l'état de spin. Pour le fer, les valeurs typiques du déplacement isomérique se situent entre -0,2 et 0,2 mm/s dans les systèmes métalliques (Fe^0) ; dans les oxydes les valeurs vont de 0,1 à 0,6 mm/s pour Fe^{3+} et de 0,7 à 1,4 mm/s pour Fe^{2+} [15].

Les spectres Mössbauer des poudres de NDb, F-ND et ODND ont été réalisées à l'IJL en mode transmission, à température ambiante (300 K) avec une source de ^{57}Co.

2.2.5 SPECTROSCOPIE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) permet de mettre en évidence la présence d'électrons non appariés dans des solides, des liquides ou des gaz et de déterminer l'environnement de ces derniers. Ces électrons sont paramagnétiques, c'est-à-dire qu'ils vont s'orienter de manière parallèle ou antiparallèle à la direction d'un champ magnétique externe appliqué B. Par la différence d'énergies d'interaction selon le spin, une levée de dégénérescence est induite avec la création de deux niveaux d'énergie. Une résonance entre ces niveaux peut être induite par l'application d'une onde électromagnétique dans le domaine des micro-ondes de fréquence ν, de l'ordre du GHz (voir ***Figure II.7***). Généralement, pour obtenir un spectre d'absorption, la fréquence microonde est fixe (9 GHz pour la bande X et 34 GHz pour la bande Q) et un balayage en champ magnétique B est appliqué. Pour une valeur particulière de B, l'écart en énergie entre niveaux énergétiques vaut exactement hν et l'onde micro-onde est alors absorbée. En RPE c'est la première dérivée de l'absorption qui est représentée, comme illustré pas la ***Figure II.13***.

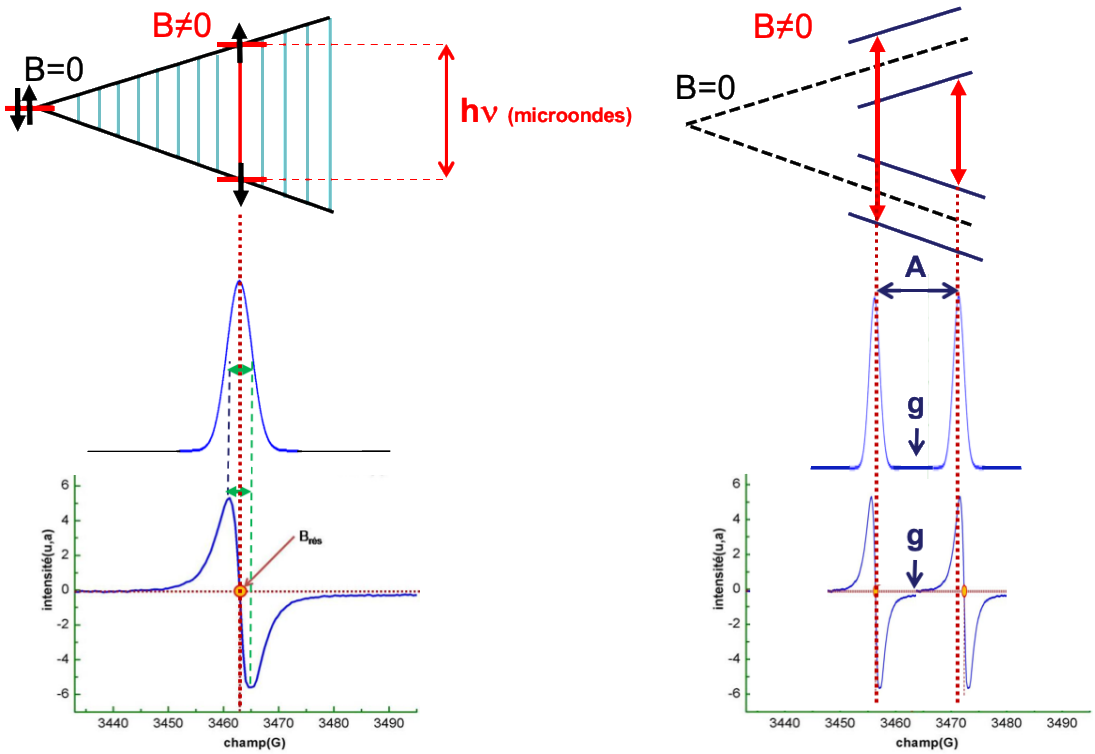

Figure II.13 a) Spectres typiques d'absorption et de sa première dérivée obtenus à une fréquence fixe (bande X) en fonction du champ magnétique (en Gauss). b) Interaction hyperfine avec un noyau de nombre de spin nucléaire I = ½.

Lorsqu'un ou plusieurs noyaux de nombre de spin nucléaire I différent de zéro est (sont) présent(s) à distance d'interaction magnétique de l'électron célibataire, un couplage hyperfin s'établit avec une séparation des niveaux d'énergie en 2I + 1 composantes (***Figure II.13a*** pour le cas I=1/2). La dérivée du signal d'absorption se sépare alors en 2NI + 1 composantes, N le nombre de noyaux. On parle de structure hyperfine. Ce cas de figure peut se produire avec les noyaux ^{14}N (I=1) et ^{19}F (I=1/2) par exemple. Les spectres de graphites hautement fluorés (F/C proche de 1) présentent une structure hyperfine à 7 signaux du fait de l'implication de 6 noyaux autour de la liaison pendante, espèce paramagnétique identifiée [16]. La structure hyperfine dépend de l'environnement autour du centre paramagnétique et la RPE constitue donc une technique qui sonde aussi l'ordre local.

Les spectres RPE ont été enregistrés avec un spectromètre à Bande X Bruker EMX à l'ICCF. Le diphénylpicrylhydrazyl (DPPH) est utilisé pour calibrer la cavité en fréquence. La fréquence du champ microonde est 9,85 GHz. Les spectres sont acquis à température ambiante à l'air ou sous vide primaire (l'échantillon, typiquement 5 à 20 mg, est placé alors dans un tube en quartz muni d'un robinet et d'une connexion vers une pompe). Une première étape est effectuée pour déterminer la puissance optimale des microondes. Pour cela, la linéarité entre l'intensité et la racine carrée de la puissance est vérifiée (dans le cas contraire, une saturation du signal entraine une erreur sur l'intensité). L'acquisition et la simulation des spectres en plusieurs composantes lorentziennes ou gaussiennes (ou leur combinaison) sont opérées par les logiciels Xenon et SimFit de Bruker. Les principaux paramètres de chaque composant (facteur de Landé ou g, largeur pic-à-pic ΔH_{PP} (en Gauss), surface intégrée et constante de couplage hyperfin noté A) sont extraits de cette simulation par SimFit.

2.2.6 SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Tout comme la RPE, le principe de fonctionnement de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est fondée sur l'émission d'un signal électromagnétique (ici des ondes radios dans le domaine des MHz) qui sera absorbé par la matière lors de l'application d'un champ magnétique. En revanche, la RMN est fondée sur le spin nucléaire (I non nul) de certains noyaux atomiques (^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, etc). Contrairement à la RPE, le champ magnétique extérieur B_0 est fixe. Il crée aussi une levée de dégénérescence selon le spin nucléaire. La différence de populations entre les niveaux d'énergie est faible mais suffisant pour générer une aimantation macroscopique, parallèle à B_0 à l'équilibre. Les ondes radiofréquences sont envoyées de manière impulsionnelle afin de favoriser l'absorption (idéalement un basculement de l'aimantation perpendiculairement à B_0) et la relaxation (renvoi de l'énergie électromagnétique par retour de l'aimantation vers l'état d'équilibre) des ondes radiofréquences par ces noyaux. Après l'impulsion, l'aimantation retourne à son état d'équilibre selon un mouvement de précession libre (FID pour *Free Induction Decay*) selon une fréquence propre à chaque noyau (fréquence de Larmor). Le signal RMN correspond à la transformée de Fourrier de la FID (sinusoïde amortie). La puissance et la durée d'impulsion, quelques µs, doivent être optimisées pour que le basculement de l'aimantation se réalise avec un angle de $\pi/2$ par rapport à B_0. La temps de recyclage D_1 après l'impulsion doit aussi être ajustée pour que 99,999 % de l'aimantation initiale soit retrouvée parallèlement à B_0 avant une nouvelle impulsion. D_1 doit être égal à 5 fois le temps de relaxation spin-réseau T_1 (un des deux temps caractéristiques du noyau et de son environnement avec le temps de relaxation spin-spin T_2). Le dernier paramètre à choisir est le gain pour amplifier le signal, sans le déformer.

Si la RMN de l'état liquide donne directement accès aux déplacements chimiques isotopes, et aux couplages scalaires, de par la finesse des signaux permise par le mouvement moléculaire qui moyenne les interactions qui affectent les noyaux, le cas est très différent pour un solide. Les positions fixes des noyaux à l'état solide impliquent que toutes les interactions s'expriment, à savoir l'anisotropie de déplacement chimique, le couplage dipolaire et le couplage quadripolaire pour les noyaux de I strictement supérieur à ½. La conséquence est un élargissement des signaux et une perte totale de résolution. La solution est alors d'enregistrer le signal lorsque l'échantillon est en rotation à l'angle magique (54°74 par rapport à B_0). L'échantillon, forcément en poudre donc broyé si nécessaire, est tassé dans un rotor pour permettre cette rotation.

Lorsque des spins abondants comme ^{1}H ou ^{19}F sont présents (99,98 % et 100 % d'abondance isotopique, respectivement), leurs rapports gyromagnétiques élevés ($\gamma 1_H = 26{,}752.10^7$ rad/s/T et $\gamma 19_F = 25{,}181.10^7$ rad/s/T contre $\gamma 13_C = 6{,}73.10^7$ rad/s/T) et leurs temps de relaxation spin-réseau généralement courts peuvent être mis à profit dans une séquence de polarisation croisée (CP pour *Cross-Polarization*). Ces noyaux sont aimantés sous l'onde radiofréquence puis leur polarisation est transférée vers les ^{13}C (spins rares à 1,1 % d'abondance isotopique) durant un temps de contact T_C (typiquement de l'ordre de la ms) en respectant la condition de Hartmann-Hahn d'égalité des pulsations $\omega 13_C = \omega 1_H$ dans le repère tournant ($\omega = 2\pi\nu$).

De plus, la spectroscopie RMN étant sensible aux perturbations du nuage électronique autour du noyau considéré, ^{13}C ou ^{19}F, engendrées par les atomes voisins – autrement dit à l'environnement chimique de l'atome ciblé – il est alors possible de remonter à la force de liaison C-F ainsi qu'aux groupements chimiques constituants l'échantillon pour permettre leur quantification. Ainsi, avec l'analyse des noyaux ^{13}C et ^{19}F, des informations sur les groupements fluorés, la force de la liaison C-F (covalente ou covalente affaiblie) ou l'hybridation des atomes de carbone sont obtenues en fonction du déplacement chimique δ (***Figure II.14***).

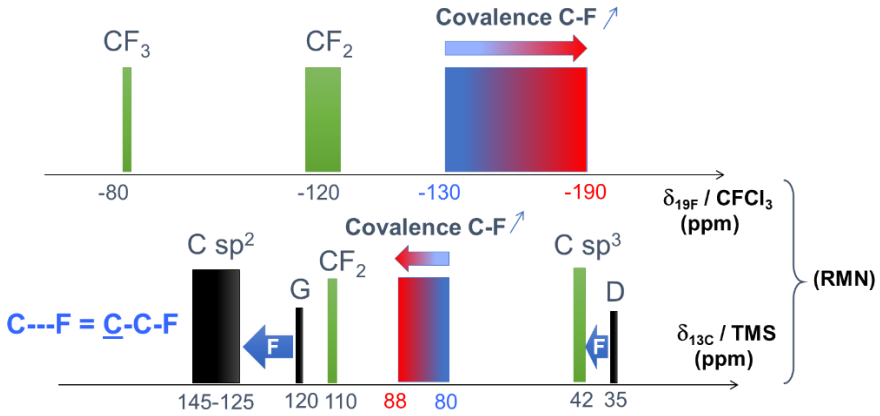

Figure II.14 Représentation de l'évolution de la nature de la liaison C-F au travers des spectroscopies RMN ^{19}F (haut) et ^{13}C (bas). La couleur bleue signifie une liaison C-F semi-covalente (ou covalente affaiblie) et rouge une liaison totalement covalente. D'autres types de liaisons sont indiqués ($-CF_3$, $>CF_2$, C sp^2 et sp^3, etc). En RMN ^{13}C, les positions des pics du graphite (G) et du diamant (D) pur sont également indiquées pour mettre en évidence l'interaction de ce type de carbone avec une ou plusieurs liaison(s) C-F voisine(s), voir flèches horizontales bleues.

Dans le cas des GF, le spectre du ^{19}F révèle la présence de groupements $>CF_2$ vers -120 ppm et $-CF_3$ vers -80 ppm en faible quantité car localisés aux bords de feuillet et des défauts structuraux. Le δ est ici référencé par rapport à $CFCl_3$. En ce qui concerne les liaisons C-F, le déplacement chimique peut varier de -130 à -190 ppm, de la liaison covalente affaiblie à celle purement covalente, respectivement. Le spectre ^{13}C quant à lui indique l'hybridation des carbones de l'échantillon. Les hybridations sp^2 et sp^3 pures se retrouvent dans le graphite (G, signal très large à cause de la perturbation des électrons de conduction) et le diamant (D), avec des déplacements de 120 et 35 ppm (tétraméthylsilane TMS comme référence). Lorsque les nuages électroniques de ces C hybridés sp^2 ou sp^3 sont perturbés par la présence d'une ou plusieurs liaisons C-F l'environnement proche, leur déplacement chimique se décale vers des valeurs plus élevées. Ainsi, pour un C sp^2 en interaction faible avec un atome de fluor (=C-CF), sa valeur peut aller de 125 à 140 ppm. Dans le cas d'une hybridation sp^3 (Csp^3-C-F), le décalage s'effectue à 42 ppm pour un C sp^3 non fluoré à proximité d'une liaison C-F covalente. Une liaison C-F quant à elle va se situer entre 80 et 90 ppm suivant la covalence de la liaison. Plus la covalence est forte, plus le déplacement chimique est élevé.

Les expériences de RMN ont été réalisées à l'ICCF avec un spectromètre Bruker Avance, avec des fréquences de travail pour les ^{13}C, ^{1}H et ^{19}F de 73,4, 300,1 et 282,2 MHz, respectivement. Deux sondes MAS (Magic Angle Spinning) (Bruker) fonctionnant avec des rotors de 2,5 et 4 mm ont été utilisées. Pour les spectres MAS, une séquence simple a été réalisée avec une temps d'impulsion π/2 unique de 4,0, 4,0 et 3,5 µs pour les ^{19}F, ^{1}H et ^{13}C, respectivement. Les temps de recyclage D_1 étaient 3 s (^{19}F), 5 s (^{1}H) et 25 s (^{13}C), reflétant les T_1 plus longs pour les ^{13}C. Dans certains cas, des spectres CP-MAS ont

été enregistrés pour mettre en évidence les groupements hydrogénés ($^{1}H \rightarrow ^{13}C$) ou fluorés ($^{19}F \rightarrow ^{13}C$). Les déplacements chimiques du ^{13}C ont été référencés par rapport au TMS, tandis que les déplacements chimiques du ^{19}F ont été référencés par rapport au $CFCl_3$.

2.3 IMAGERIE ELECTRONIQUE ET SPECTROSCOPIES ASSOCIEES

2.3.1 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

La microscopie électronique en transmission (MET) est une méthode d'imagerie et de caractérisation locale de la matière utilisant un faisceau d'électrons à haute tension (entre 50 et 200 kV), émis par un canon à électrons. Ce canon est constitué d'un filament de tungstène chauffé permettant l'émission des électrons, puis ceux-ci sont accélérés jusqu'à atteindre des hautes tensions. Le faisceau d'électron est ensuite focalisé par des lentilles électromagnétiques sur un échantillon de faible épaisseur. Cette interaction électron-matière engendre divers phénomènes comme la diffraction des électrons, l'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés ou encore l'émission de photons X. Ces phénomènes seront décrits dans la section §II.2.3.2 suivante. De nombreuses informations peuvent être obtenues en fonction des modes d'acquisition des micrographies et des détecteurs utilisés, comme par exemple l'épaisseur du matériau ou sa nature chimique et cristallographique.

Pour l'analyse MET et à haute résolution (HRTEM), les échantillons présentés dans la thèse ont été analysés de la manière suivante :

- Les NDD ont été dispersés dans de l'éthanol sous sonication pendant 15 min. Une goutte de la dispersion a été déposée sur une grille de carbone trouée (200 mesh) fournie par Delta Microscopies. Les observations MET ont été effectuées à l'aide d'un appareil Cold FEG JEOL JEM-ARM 200F équipé d'un correcteur d'aberration sphérique (Cs) fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV. Dans un souci de représentativité de l'échantillon, au moins 30 images ont été systématiquement acquises à différents endroits d'un même échantillon.

- Pour l'échantillon F440-KS, la préparation est identique à celles des nanodiamants et le même appareil a été utilisé. Ici, l'analyse a été réalisée avec une tension d'accélération de 80 kV équipé d'un porte-échantillon refroidi à l'azote liquide (-196 °C) afin de ne pas dégrader l'échantillon.

Des expériences de spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS) et de spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) ont été réalisées par MET en mode balayage (STEM), ainsi que des images en champ sombre annulaire à angle élevé (HAADF). Ces modes d'analyse sont décrits dans la section §II.2.3.2 suivante. Les cartes X et les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Jeol (SDD, Jeol DRY SD 30 GV).
Pour les mesures EELS, le spectromètre a été réglé sur une dispersion d'énergie de 0,25 eV/canal afin de collecter les seuils d'ionisation C-K, N-K, O-K, Cr-$L_{2,3}$ et Fe-$L_{2,3}$. Pour effectuer l'analyse, des zones de faible épaisseur ($t / \lambda < 0,8$) ont été choisies afin d'éviter les phénomènes de multiple diffusion. Expérimentalement, les analyses ont été réalisées sur le bord des agglomérats, de préférence dans un trou du film de carbone de la grille afin que le spectre EELS ne contienne pas le signal de ce film amorphe.

2.3.2 LES MODES D'ANALYSES ASSOCIEES AU MET

Mode image :

Afin d'obtenir une micrographie de l'échantillon analysé, l'image électronique doit se former dans le plan image. Pour cela, les électrons du faisceau incident vont traverser directement l'échantillon, passer par le plan focal image puis se former sur l'écran placé dans le plan image. Des diaphragmes de contraste sont placés afin de ne sélectionner que les électrons directs. Les électrons diffractés ou absorbés ne participeront pas à l'image électronique. Cette méthode de visualisation est dite de *champ clair* (BF pour *bright field*). Ainsi, les éléments atomiques à *Z* élevé, les zones de plus forte densité et les parties de l'échantillons en condition de diffraction apparaitront plus foncées (car plus grande absorption électronique). L'imagerie en champ clair permet ainsi des contrastes d'épaisseur, de densité, chimique et cristallographique.

A l'inverse, si le diaphragme de contraste est inséré dans le plan focal image, de manière à laisser passer uniquement un faisceau d'électrons déviés, l'imagerie est dite en *champ sombre* (DF pour *dark field*). Ce type d'imagerie permet de mettre en évidence les atomes les plus lourds en clair, ainsi que certaines orientations cristallographiques en fonction de la position du diaphragme de contraste.
Un dernier mode d'imagerie est le mode STEM, consistant à focaliser le faisceau d'électrons en une sonde qui va ensuite balayer la zone étudiée. Le principal intérêt de ce mode consiste en la reconstitution point par point de l'image, plutôt qu'une formation dans le plan image. Ce mode permet notamment d'utiliser les analyses EDX et EELS qui seront développées ci-après. Dans ce mode, trois détecteurs peuvent être utilisés pour collecter les électrons : 1) un détecteur BF ; 2) un détecteur annulaire à champ sombre (ADF) ; 3) aux grands angles avec un détecteur ADF (HAADF), fournissant une image dont le contraste est fonction du numéro atomique (même principe qu'en champ sombre). Le mode STEM permet notamment d'établir des cartographies chimiques élémentaires à l'échelle nanométrique par imagerie X (STEM-EDX) ou imagerie filtrée en énergie (EFTEM).

Mode diffraction :

Au-delà de l'imagerie, le microscope peut être utilisé en mode diffraction électronique en sélection d'aire (SAED pour *Selected Area Electron Diffraction*) pour obtenir des informations cristallographiques de l'échantillon étudié. Pour obtenir ce mode d'analyse, il faut se placer dans le plan focal de la lentille objectif. Les clichés de diffraction permettent de déterminer les distances séparant les différents plans atomiques dans la zone étudiée, l'orientation de ces plans, et ainsi, remonter à la phase cristallographique du matériau. Trois types de clichés peuvent-être obtenus : *i*) des anneaux diffus, caractéristiques d'un échantillon amorphe ; *ii*) des anneaux bien définis, typiques d'un matériau polycristallin (exemple d'une poudre) ; *iii*) des taches de diffraction, caractéristiques d'un domaine monocristallin.

Mode analyse X :

Comme expliqué dans la section §II.2.1.1.4, lorsque la matière est ionisée par des électrons de hautes énergies, la désexcitation des atomes produits des rayons X. Or, ce rayonnement est caractéristique de l'atome qui l'émet et des analyses élémentaires peuvent être réalisées au moyen d'un détecteur adapté. Cette technique est la spectroscopie EDX. Des cartographies X peuvent également être réalisées à partir du mode STEM du microscope. Généralement, les éléments à partir du bore ($Z = 5$) sont détectés.

Toutefois, la principale limitation de cette technique est la largeur des raies, puisque des éléments comme N et O ne sont pas totalement séparés (énergie des raies $K\alpha_1$ respectivement de 0,40 keV et 0,53 keV). Pour les éléments plus lourds, les raies L peuvent interférer avec les raies K d'atomes plus légers. La spectroscopie EDX permet donc d'obtenir des informations qualitatives mais également semi-quantitatives.

Spectroscopie EELS :

La spectroscopie EELS est fondée sur l'analyse des interactions électroniques inélastiques avec la matière. Ces interactions inélastiques vont faire perdre de l'énergie aux électrons qui seront alors déviés de leur trajectoire. L'étude de ces pertes énergétiques permet de mettre en évidence l'excitation des phonons, les transitions entre couches électroniques, l'excitation des plasmons ou encore l'ionisation par perte d'électrons des couches internes. Toutes ces informations permettent de remonter à la composition élémentaire de l'échantillon analysé, à l'hybridation du carbone, au degré d'oxydation des métaux, etc. La spectroscopie EELS est d'ailleurs très sensible aux éléments légers (jusqu'au Li).

Un spectre EELS se divise en deux parties : 1) la zone des pertes faibles, où les électrons n'ayant perdu aucune énergie se trouvent (on parle du pic *zero-loss*) ainsi que l'excitation des plasmons ; 2) la zone des pertes élevées, correspondant au seuil d'ionisation de la plupart des atomes. Pour effectuer l'analyse, une zone de faible épaisseur doit être choisie afin d'éviter les phénomènes de multiple diffusion. En effet, la diffusion multiple apparait lorsque les électrons passant à travers l'échantillon sont diffusés inélastiquement plus d'une fois, élargissant ainsi le signal. Pour mesurer l'épaisseur de l'échantillon, la méthode *log-ratio* est couramment utilisée [17]. Elle consiste à mesurer l'intensité intégrée I_0 du pic zero-loss par rapport à l'intensité intégrale I_t de l'ensemble du spectre. La loi de Poisson de la diffusion inélastique donne la formule Eq. II.8 [17–19].

$$t/\lambda = \ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \qquad \text{Eq. II.8}$$

où t est l'épaisseur, λ le libre parcours moyen de la diffusion inélastique des électrons (c'est-à-dire la distance moyenne entre les collisions), et $I_t = I_{plasmons} + I_0$.

Tout comme la spectroscopie EDX, les spectres EELS peuvent être utilisés pour cartographier l'échantillon et représenter la distribution élémentaire, ou dans le cas du carbone son hybridation.
Dans notre cas, nous pouvons imager la distribution de C sp^3 et de C sp^2 au sein de nos échantillons. Pour cela, des spectres typiques du diamant et des couches de surface doivent être acquis et servir de référence afin de décomposer les spectres expérimentaux. De plus, le bruit de fond du spectre doit être soustrait. Celui-ci suit une loi de puissance dépendante de l'énergie est décrit par AE^{-r}, où A est une constante, E l'énergie perdue et r le facteur de courbure généralement compris entre 2 et 6 [20]. A et r sont déterminés par la méthode des moindres carrés. Le background et les spectres EELS d'une zone riche en C sp^3 et en C sp^2 sont illustrés dans la ***Figure II.15***.

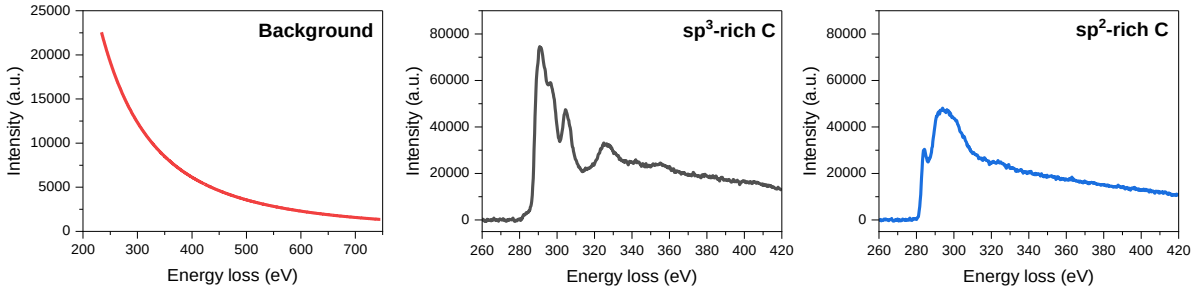

Figure II.15 Background et spectres EELS d'une zone riche en C sp^3 et en C sp^2 (de gauche à droite) utilisés comme référence pour établir les cartographies EELS.

2.4 ANALYSE THERMIQUE

L'analyse thermogravimétrique (ATG) prend en compte la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et sous atmosphère (air, He, Ar). Cette étude permet de remonter à la composition du matériau étudié, à sa stabilité et sa dégradation par oxydation ou combustion. Dans ce dernier cas, l'ATG est une technique destructrice. Toutefois, la combustion du composé permet de remonter à son taux d'impuretés puisque des éléments non-combustibles vont rester dans le creuset d'analyse. La variation de masse est enregistrée avec une microbalance de haute précision.

Dans le cas des ND traités sous atmosphère riche en Cl_2 ou F_2, cette analyse a été utilisée systématiquement pour suivre l'effet des traitements chimiques. L'appareil utilisé à l'IJL est un Setaram Setsys evolution 1750 Thermal Gravimetric Analyzer. Celui-ci est couplé à un spectromètre de masse (MS) Pfeiffer GSD 301C Vacuum Omnistar. Ce couplage permet d'étudier les fragments se détachant de l'échantillon carboné et émis lors de la montée en température de l'échantillon, et ainsi remonter à la nature de ces fragments qui proviennent des fonctions de surface du matériau carboné. Un creuset en alumine a été employé pour les mesures ATG dans lequel environ 10 g d'échantillon ont été placés. Alors que pour les études de combustion une atmosphère d'air sec reconstituée a été utilisée, une atmosphère He a été préférée pour les mesures ATG-MS.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Pour les mesures ATG sous air sec reconstitué, le creuset en alumine rempli de la masse d'échantillon désirée (environ 10 mg) est tout d'abord placé dans la chambre d'analyse. Celle-ci est balayée pendant une heure à 20 mL/min afin de travailler dans une atmosphère contrôlée. La température est alors augmentée de 5 °C/min jusqu'à atteindre 900 °C, puis la chambre est refroidie jusqu'à la température ambiante avec une rampe de 20 °C/min.

- Pour la série de ND traités sous Cl_2 pendant 1 h sous 20 mL/min de Cl_2 à différentes températures (ClT_{Cl}-ND), une étape supplémentaire a été ajoutée. En effet, comme ceux-ci ne présentent pas de phase de déshydratation due à une surface hydrophobe empêchant par conséquent l'absorption de molécules d'eau, il a donc été décidé de déshydrater au préalable la poudre de NDb afin de pouvoir comparer de manière similaire les échantillons de Cl-ND. Ainsi, en plus du palier de 1 h à 20 °C, un autre palier à 100 °C a été réalisé pendant 1 h durant l'ATG sur la poudre de NDb et sur la série ClT_{Cl}-ND. Les rampes de température restent inchangées.

- Pour étudier les groupements fonctionnels de surface, les analyses ont été effectuées sous He. De la même façon que pour les analyses par ATG sous air, environ 10 mg de l'échantillon sont placés dans un creuset en alumine qui est introduit dans la chambre d'analyse. Afin d'éliminer toute trace d'oxygène de la chambre réactionnelle, deux cycles de purge/remplissage ont été effectués. La température choisie a été fixée à 1100 °C, les rampes de chauffe et de refroidissement sont les mêmes que celles utilisées pour l'étude ATG sous air.

Les thermogrammes obtenus représentent l'évolution de la perte de masse en fonction de la température. Certaines corrections ont été apportées au signal brut. La première concerne l'évolution du creuset en fonction de la température. En effet, le creuset vide en alumine, lorsqu'il est soumis aux mêmes conditions expérimentales que nos échantillons, gagne de la masse à cause de la poussée d'Archimède qui est modifiée (***Figure II.16a***). Afin d'obtenir uniquement la contribution de l'échantillon, le signal ATG relatif au creuset vide (nommé TG_{blanc}) est soustrait au signal brut de l'échantillon (TG_i). La deuxième correction concerne la variation de la masse de l'échantillon lors de la phase de balayage sous air sec (notée Δm_{3600}, illustrée en ***Figure II.16b***). Celle-ci se stabilise au fur et à mesure du balayage et donc la masse initiale est modifiée. La masse initiale de l'échantillon (notée m_i) est corrigée de cette variation de masse après une heure de mise sous air sec. Pour pouvoir comparer les échantillons, les données sont tracées en pourcentage massique (***Figure II.16c***). La masse (TG en %m) des échantillons est obtenue avec la relation Eq. II.9 :

$$\mathrm{TG}\ (\%) = 100 + \left(\frac{TG_i - \mathrm{TG}_{blanc}}{\mathrm{m}_i + \Delta m_{3600}}\right) * 100 \qquad \text{Eq. II.9}$$

La ***Figure II.16c*** représente les thermogramme brut et corrigé d'un échantillon de NDb. La correction de la masse est plus significative au niveau des pertes à hautes températures, ce qui concerne la masse résiduelle d'impuretés. Il s'avère que la correction diminue cette masse résiduelle, passant de 6 %m à 3,5 %m.

Un dernier paramètre à prendre en compte en ATG est la température de combustion de nos échantillons. Elle sera déterminée en utilisant la première dérivée par rapport au temps du thermogramme (***Figure II.16d***). En effet, cette dérivée, notée dTG, permet de visualiser plus finement les variations massiques au cours de la combustion des échantillons. Ici, la courbe dTG a été tracée négativement de manière à illustrer les pertes. La température de combustion (T_{comb}) sera donc déterminée à partir du centre du minimum de la dTG, représenté sur la ***Figure II.16d*** par le trait en pointillé orange.

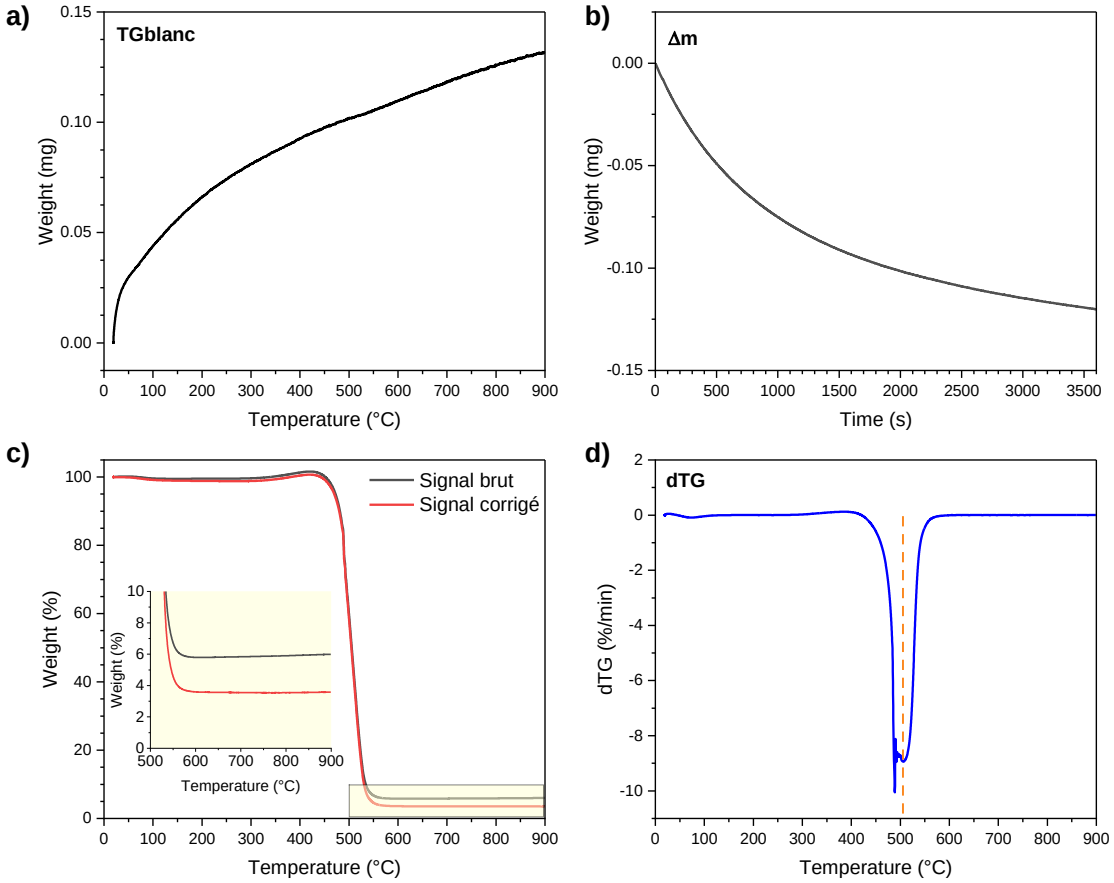

Figure II.16 (**a**) Thermogramme sous air du creuset en alumine utilisé vide ; (**b**) variation de la masse de l'échantillon de NDb en fonction du temps lors du balayage sous air ; (**c**) thermogrammes des signaux brut et corrigé de l'échantillon de NDb, et un zoom sur la zone des hautes températures (en insert) ; (**d**) courbe dTG associé au thermogramme de NDb. Le trait en pointillé orange représente la température de combustion principale de l'échantillon.

2.5 SPECTROMETRIE DE MASSE A PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF

La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) est une méthode d'analyse chimique permettant de quantifier la quasi-totalité des éléments en fonction de leur masse avec une grande précision (µg/g). Cette technique consiste au couplage d'une torche à plasma permettant d'ioniser l'échantillon et d'un spectromètre de masse quadripolaire qui va séparer ces ions en fonction de leur masse. Le protocole opératoire est le suivant : tout d'abord l'échantillon est mis en solution par dissolution dans un acide (HNO_3 par exemple). La solution est ensuite introduite dans une chambre de vaporisation où un nébuliseur va transformer le liquide en aérosol (gouttelettes en suspension dans l'air). L'aérosol est ensuite envoyé vers la torche à plasma où il y aura vaporisation puis ionisation de ce dernier. Ces ions sont ensuite accélérés puis envoyés vers un filtre de masse quadripolaire. Ce dernier permet de trier les ions en fonction d'un rapport masse sur charge (m/z) spécifique. Une fois trié, les ions sont envoyés vers le spectromètre de masse.

Les analyses par ICP-MS ont été réalisées au sein du *Laboratoire Edifices Nanométriques* (LEDNA, Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191 Gif sur Yvette, France). Le quadripôle ICP-MS est un iCAPQ (ThermoElectron) classiquement équipé d'une chambre de nébulisation cyclonique en verre (réglée en mode 'haute matrice', avec un temps de séjour fixé à 40 ms) et d'un nébuliseur de nanoparticules en verre (Glass Expansion). Une cellule de collision est utilisée pour éviter les ions moléculaires qui pourraient se former dans le plasma d'argon. Les échantillons sont analysés par étalonnage externe dans la gamme de 5 à 150 ppb. Toutes les dilutions sont effectuées en poids. Les solutions étalons de baryum, cuivre, aluminium, fer, zinc, calcium, sodium et plomb sont obtenues par dilution à partir d'un SPEX CertiPrep Claritas et d'acide chlorhydrique à 2 % purifié par distillation sous ébullition.

Concernant la préparation des échantillons, une dilution des échantillons NDb et ODND a été réalisée dans 10 mL d'acide nitrique pur, en ajoutant 1 mL d'isopropanol, et 20 mL acide nitrique 2 %. L'analyse est réalisée sous sonication constante dans un bain à ultrasons.
Avant la quantification des éléments, un scan global des échantillons NDb et ODND est effectué. Celui-ci est reporté dans le ***Tableau II.6***.

Tableau II.6 Liste des éléments identifiés lors du scan global des poudre de NDb et ODND par ICP-MS.

	NDb	**ODND**
Eléments	Cr, Si, Fe, Ca, Ba, Na, Al, Cu, Ti, Pb, Ga Zn	Cr, Si, Fe, Ca, Ba, Na, Al, Cu, Ti, Pb, Ga, Zn, Sn, Sb, Mo, W, Sr, Ce, Zr

REFERENCES

[1] V. Nesvizhevsky, U. Köster, M. Dubois, N. Batisse, L. Frezet, A. Bosak, L. Gines, O. Williams, Fluorinated nanodiamonds as unique neutron reflector, Carbon 130 (2018) 799–805. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.086.

[2] Y. Kita, N. Watanabe, Y. Fujii, Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 3832–3841. https://doi.org/10.1021/ja00508a020.

[3] K. Shen, X. Chen, W. Shen, Z.-H. Huang, B. Liu, F. Kang, Thermal and gas purification of natural graphite for nuclear applications, Carbon 173 (2021) 769–781. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.062.

[4] MERSEN | Graphite souple | étanchéité | joint | protection thermique, (n.d.). https://www.mersen.com/fr/produits/specialites-graphite/graphite-souple (accessed April 2, 2024).

[5] A. Hofmann, Spectroscopic techniques: I Spectrophotometric techniques, in: J. Walker, K. Wilson (Eds.), Principles and Techniques of Biochemistry and Molecular Biology, 7th ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2010: pp. 477–521. https://doi.org/10.1017/CBO9780511841477.013.

[6] C. Suryanarayana, M.G. Norton, X-Rays and Diffraction, in: C. Suryanarayana, M.G. Norton (Eds.), X-Ray Diffraction: A Practical Approach, Springer US, Boston, MA, 1998: pp. 3–19. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0148-4_1.

[7] W.H. Bragg, W.L. Bragg, The reflection of X-rays by crystals, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character 88 (1913) 428–438. https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040.

[8] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, Phys. Rev. 56 (1939) 978–982. https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978.

[9] A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi, Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD, WJNSE 02 (2012) 154–160. https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020.

[10] M. Ladd, R. Palmer, Structure Determination by X-ray Crystallography, Springer US, Boston, MA, 2013. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3954-7.

[11] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, eds., Properties, Sources, and Detection of Radiation, in: Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer US, Boston, MA, 2009: pp. 107–132. https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0_6.

[12] Spectroscopie dans l'infrarouge, Techniques de l'Ingénieur (n.d.). https://www-techniques-ingenieur-fr.bases-doc.univ-lorraine.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-techniques-d-analyse-tiata/archive-3/spectroscopie-dans-l-infrarouge-p2845/ (accessed December 15, 2023).

[13] V.N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi, The properties and applications of nanodiamonds, Nature Nanotech 7 (2012) 11–23. https://doi.org/10.1038/nnano.2011.209.

[14] R.L. Mössbauer, Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir191, Z. Physik 151 (1958) 124–143. https://doi.org/10.1007/BF01344210.

[15] J.-P. EYMERY, J. TEILLET, Spectrométrie Mössbauer, Techniques de l'Ingénieur (1994). https://doi.org/10.51257/a-v1-p2600.

[16] J. Giraudet, M. Dubois, A. Hamwi, W.E.E. Stone, P. Pirotte, F. Masin, Solid-State NMR (19F and 13C) Study of Graphite Monofluoride (CF)n: 19F Spin−Lattice Magnetic Relaxation and 19F/13C Distance Determination by Hartmann−Hahn Cross Polarization, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 175–181. https://doi.org/10.1021/jp046833j.

[17] T. Malis, S.C. Cheng, R.F. Egerton, EELS log-ratio technique for specimen-thickness measurement in the TEM, Journal of Electron Microscopy Technique 8 (1988) 193–200. https://doi.org/10.1002/jemt.1060080206.

[18] R.F. Egerton, Physics of Electron Scattering, in: R.F. Egerton (Ed.), Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Springer US, Boston, MA, 2011: pp. 111–229. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9583-4_3.

[19] R.F. Egerton, Electron energy-loss spectroscopy in the TEM, Rep. Prog. Phys. 72 (2008) 016502. https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/1/016502.

[20] R.F. Egerton, Quantitative Analysis of Energy-Loss Data, in: R.F. Egerton (Ed.), Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Springer US, Boston, MA, 2011: pp. 231–291. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9583-4_4.

CHAPITRE III

-

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE GRAPHITES FLUORES A HAUTE TENEUR EN PHASE $(C_2F)_n$ POUR DES APPLICATIONS EN REFLECTIVITE DES NEUTRONS LENTS

TABLE DES MATIERES

1 INTRODUCTION 114

2 SYNTHESE DE GRAPHITES FLUORES A HAUTE TENEUR EN PHASE $(C_2F)_N$ 117

2.1 POUDRES DE GRAPHITE : L'INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE 117

2.1.1 ETUDE STRUCTURALE ET CRISTALLOGRAPHIQUE 117

2.1.2 ETUDE DE LA COMPOSITION ET DE LA NATURE DES LIAISONS C-F 120

2.2 FEUILLES DE GRAPHITE : INFLUENCE DE LA MISE EN FORME 128

2.2.1 ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE 129

2.2.2 TENEUR EN PHASE $(C_2F)_N$ ET NATURE DES LIAISONS C-F 133

3 LA PHASE $(C_2F)_N$ EN TANT QUE REFLECTEUR DE NEUTRONS LENTS 137

4 CONCLUSION 142

RÉFÉRENCES 144

1 INTRODUCTION

Comme évoqué dans le Chapitre I (section §I.1.4), l'objectif de ce travail de thèse consiste à fournir des matériaux permettant la construction de réflecteurs de neutrons efficaces sur toute la plage de vitesses des neutrons lents (0-2000 m/s, ***Figure III.1***). Ce choix des matériaux est inspiré par le fait que le graphite et les nanodiamants ont déjà montrés leur utilité dans cette application et la stratégie consiste en leur fluoration, avec une purification préalable pour les NDD. Cependant la réflectivité neutronique est limitée à des vitesses allant de 600 à 1400 m/s pour le graphite (ligne en tiret-point) et de 40 à 160 m/s pour les NDD (points verts). Il existe donc un gap de réflectivité entre 200 et 600 m/s, représenté par une flèche rouge sur la ***Figure III.1***. La fluoration du graphite permettant de combler partiellement ce gap sera discutée dans ce chapitre, tandis que les traitements de modification des ND seront présentés dans le Chapitre IV.

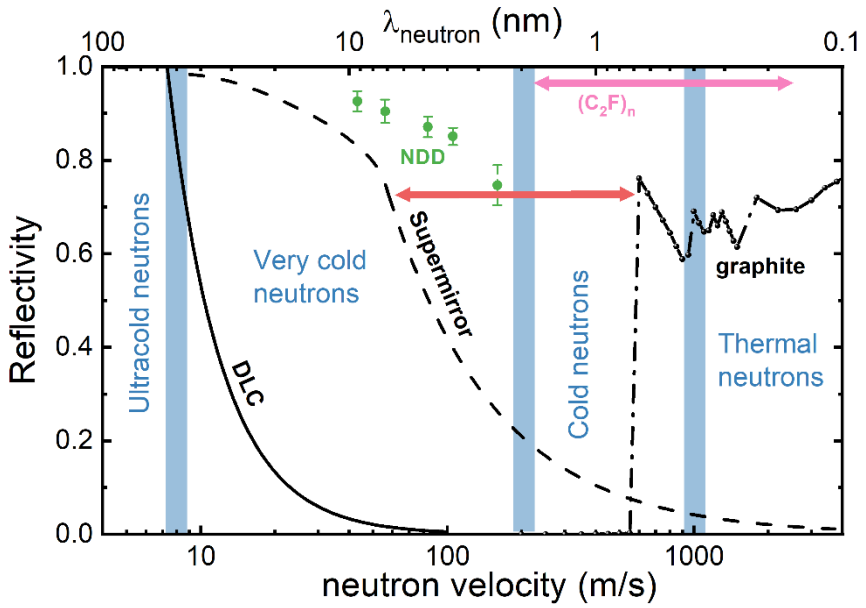

Figure III.1 Probabilité de réflexion élastique pour un flux de neutrons en fonction de la vitesse des neutrons (échelle du bas) et de leur longueur d'onde (échelle du haut) pour différents réflecteurs: 1) DLC (ligne noire continue) ; 2) le meilleur supermiroir (tirets) ; 3) poudre de NDD (points verts) ; 4) graphite de réacteur d'épaisseur infinie à température ambiante (calcul, ligne tiret-point). La flèche rouge représente le gap de réflectivité actuel à combler, tandis que la flèche rose représente la réflectivité attendue pour le graphite fluoré adoptant la plus grande distance interplannaire, la phase $(C_2F)_n$ avec d_i = 9 Å.

Pour remédier au problème du gap de réflectivité, la nature de l'interaction neutron-matière doit être détaillée. L'efficacité des réflecteurs de neutrons lents est basée sur le *seuil de Bragg* (noté λ^{Bragg}), correspondant à la longueur d'onde des neutrons λ_n à partir de laquelle celle-ci est supérieure à la distance caractéristique entre les atomes d'une substance (de l'ordre de l'Angström). Une fois ce seuil atteint, les neutrons pénètrent alors dans la substance sans diffusion intense, ce qui a pour effet une chute considérable de la réflectivité. Ce seuil dépend du matériau réflecteur : le λ_n correspondant à cette valeur d'énergie est égale à 2 distances interplanaires d_i ($\lambda_n = 2\ d_i$). Pour le graphite [1], elle est de $\lambda_n^{Bragg(Gr)} = 2 \cdot d_{Gr} = 6.70$ Å, où d_{Gr} équivaut à 3,35 Å, et correspondant à une vitesse de neutron d'environ 600 m/s. Or, il est possible de décaler ce seuil vers les plus basses vitesses en augmentant la distance entre les feuillets de graphite (la vitesse des neutrons est inversement proportionnelle à leur

longueur d'onde). Pour ce faire, il faut utiliser des composés d'intercalation du graphite, plus particulièrement des graphites fluorés. Ceux-ci ont la particularité de posséder des liaisons C-F covalentes avec une *d* comprise entre 6 et 9 Å suivant la phase obtenue durant la fluoration du graphite, $(CF)_n$ ou $(C_2F)_n$, respectivement. Ainsi, λ_n^{Bragg} serait donc compris entre 12 et 18 Å, ce qui équivaut à une vitesse comprise entre 330 et 220 m/s, suivant la phase de GF. La flèche rose dans la ***Figure III.1*** représente la réflectivité maximale atteinte pour la phase $(C_2F)_n$ possédant la d_i la plus élevée parmi les GF (9 Å). Afin de maximiser les chances d'obtenir une bonne réflectivité sur le domaine le plus large possible, cette dernière phase est donc à privilégier.

Pour rappel, suivant l'avancement de la fluoration deux composés sont obtenus : la phase $(CF)_n$ où la séquence d'empilement FCF/FCF correspond alors à une distance interfeuillet de 6 Å et la phase $(C_2F)_n$ avec des feuillets FCCF empilés et distants de 9 Å (***Figure III.2***). Or, de par la très grande réactivité du fluor, c'est la phase la plus saturée qui est plus facilement obtenue par la réaction de fluoration ($(CF)_n$), faisant de la phase $(C_2F)_n$ une phase intermédiaire. De plus, comme tout composé « d'insertion » du graphite, le processus d'écartement des feuillets et d'incorporation de l'intercalat (un greffage covalent du fluor sur les carbones ici) est lent, et des traitements de longues durées sont privilégiés afin d'atteindre le cœur et ainsi aboutir à une fluoration homogène sur l'ensemble du graphite. Dans le cas contraire, des ilots graphitiques résiduels peuvent être obtenus avec en outre le bord des feuillets fluorés puisque directement en contact avec l'agent fluoré (F_2, HF, IF_5, etc.).

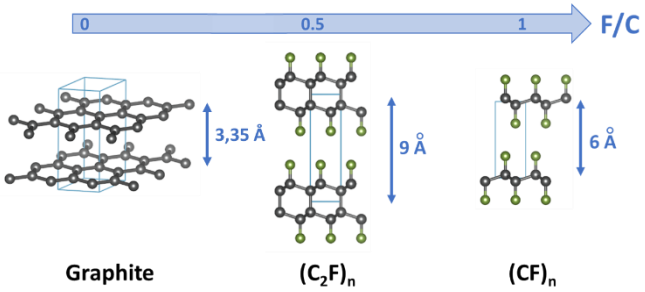

Figure III.2 Structure du graphite, du *poly(dicarbon monofluoride)* $(C_2F)_n$ et du *poly(carbon monofluoride)* $(CF)_n$, avec indication du rapport F/C augmentant à mesure de la saturation en fluor du graphite. La distance interplanaire d_i (en Å) est indiquée pour chacune des structures.

Les travaux fondateurs de Kita *et al.* [2] ont permis de délimiter les domaines de synthèse des phases $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$, avec une température de fluoration comprise entre 350 et 400 °C dans le premier cas, et une température de 600 °C dans le second. Sachant qu'une température intermédiaire aboutit à la coexistence des deux composés dans le graphite. Deux stratégies de fluoration ont été opérées par Kita : *i*) une fluoration longue à 370 °C (132 et 180 h pour fluorer de manière homogène des graphites de 60-74 et 300-840 µm de diamètre, respectivement) ; *ii*) une première fluoration à 375 °C pour fixer la phase $(C_2F)_n$ puis une deuxième fluoration à 600 °C (s'apparentant à un recuit sous F_2), d'une durée de 120 h chacune, afin de diffuser le fluor au sein de la structure. Cependant, ces deux méthodes ne peuvent être comparées directement puisqu'elles n'utilisent pas la même pression de fluor. Il est clair qu'en utilisant une pression F_2 plus élevée (1 bar dans la première méthode contre 0,26 bar dans la seconde), les durées de fluoration (ou recuit) peuvent être abaissées. Il faut également garder à l'esprit que de grandes quantités de matière seront nécessaires à la fabrication des réflecteurs de neutron, réduire la durée est donc nécessaire afin de ne pas engendrer des coûts de production trop importants.

Un autre aspect à prendre en compte est la densité du graphite fluoré, plus celle-ci sera grande et plus l'épaisseur des parois du réflecteur pourra être minimisée, permettant ainsi d'avoir recours à moins de matière. En effet, plus le matériau sera dense, et plus la probabilité d'interaction des neutrons avec celui-ci sera élevée.

Afin de mieux accommoder la réactivité de F_2 vis-à-vis du graphite, et donc favoriser la synthèse de la phase $(C_2F)_n$, des particules de grande granulométrie sont à privilégier. En effet, comme le bord des particules est en contact permanant avec F_2 ce dernier aura tendance à être saturé en fluor, donc à être principalement composé de la phase $(CF)_n$. Pour limiter cette possibilité, il faut que le volume de la particule soit largement supérieur au volume que représente les bords de celle-ci, diluant ainsi la potentielle synthèse de la phase $(CF)_n$.

Ainsi, notre stratégie de fluoration repose sur deux points : *i*) l'utilisation de graphites de grande granulométrie (poudre de 44 µm et flocons de 200-400 µm) afin de ralentir la conversion du type $(C_2F)_n$ en $(CF)_n$ grâce à la limitation de la réactivité du fluor et *ii*) une durée de fluoration de 24 h (à la température T_F) permettant de synthétiser la phase $(C_2F)_n$, suivi d'un recuit toujours sous F_2 de 24 h (à la température notée T_A) (*cf.* §II.1.1.2, Chapitre II) afin d'assurer une diffusion totale de F_2 et donc de l'homogénéité sur la répartition des fluors. Cette réduction de la durée de fluoration par rapport aux travaux de Kita (120, 132 ou 180 h) est réalisable puisqu'une plus grande pression de F_2 est utilisée, ce qui permettra de favoriser par ailleurs le transfert du processus à grande échelle. Un contrôle minutieux de l'augmentation de la température de fluoration et de l'ajout de fluor gazeux est donc obligatoire pour la synthèse de $(C_2F)_n$ homogène. Afin d'obtenir une densité maximale, là encore deux stratégies ont été expérimentées : 1) la densification des poudres de GF, réalisée par des collègues de l'Institut Lumière Matière (Lyon, France) ; 2) l'utilisation de feuilles de graphite comme matériaux graphitiques de départ.

Ce chapitre va donc présenter les travaux liés à la fluoration de graphites de forme et granulométrie différentes, notée KS pour la granulométrie 44 µm et NG (natural graphite) pour les flocons de 200-400 µm, mais également de la fluoration de feuilles de graphite d'épaisseurs différentes. Au moment où ce manuscrit de thèse est rédigé, les travaux portant sur la synthèse de graphites fluorés à partir des poudres de graphites KS et NG, ainsi que l'étude de la réflectivité de ces matériaux, ont été acceptés pour publication dans le journal *Carbon*. Les travaux de fluoration des feuilles de graphite ont été récemment publiés dans le journal *Dalton Transaction* [3].

2 SYNTHESE DE GRAPHITES FLUORES A HAUTE TENEUR EN PHASE $(C_2F)_N$

2.1 POUDRES DE GRAPHITE : L'INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE

Pour rappel, les poudres de graphite KS et NG ont subi deux traitements de fluoration, une première fluoration de 24 h à 390 °C (T_F) afin de former la phase $(C_2F)_n$ ainsi qu'une seconde fluoration de 24 h également à des températures (T_A) variant de 410 à 610 °C suivant l'échantillon. La deuxième étape de fluoration est considérée comme un recuit sous F_2 puisque la phase $(C_2F)_n$ s'est déjà formée lors de la première fluoration à 390 °C. Le recuit sous F_2 permet donc la diffusion du fluor au sein de la structure et d'assurer une fluoration homogène et ainsi minimiser la présence de graphite résiduel. Ainsi, la poudre commerciale Timrex KS44 (particules de 44 µm de diamètre) a subi des températures de recuit (T_A) de 450, 520, 550 et 610 °C, tandis que la poudre de graphite naturel (NG, flocons de 200-400 µm) a subi une T_A de 410, 440 et 610 °C. Ces échantillons seront dénommés FT_A-KS et FT_A-NG par la suite. La synthèse de chacun des composés est détaillée dans le Chapitre II (§II.1.1.2.1) et les conditions de fluoration de chaque échantillon sont rassemblées dans le ***Tableau II.1***.

2.1.1 ETUDE STRUCTURALE ET CRISTALLOGRAPHIQUE

Après chaque fluoration, le matériau obtenu est pesé afin de déterminer le ratio molaire F/C à partir de la prise de masse liée au greffage covalent des atomes de fluor. Ici, quelle que soit la nature du graphite (KS ou NG) ou la température de recuit utilisée, le rapport F/C obtenu est d'environ 0,6, ce qui est légèrement plus élevé que la valeur théorique de 0,5 attendue. Ce rapport constitue un premier indice quant à la présence majoritaire de la phase $(C_2F)_n$.

La DRX a été utilisée de façon systématique pour détecter la présence éventuelle de la phase $(C_2F)_n$. Les diffractogrammes des échantillons F450-KS et F410-NG sont présentés dans la ***Figure III.3.*** Ils présentent cinq pics de diffraction localisés à environ 4, 9, 19, 32 et 38 °. Par ailleurs, les diffractogrammes ont été enregistrés avec une source Mo Kα (0,70930 Å), ce qui donne un domaine angulaire environ 2 fois plus petit qu'un diffractogramme enregistré à partir d'une source Cu Kα (1,5406 Å). Afin de comparer nos résultats avec ceux de la littérature (***Figure I.22*** en Chapitre I par exemple), uniquement la distance interplanaire d_i sera étudiée.

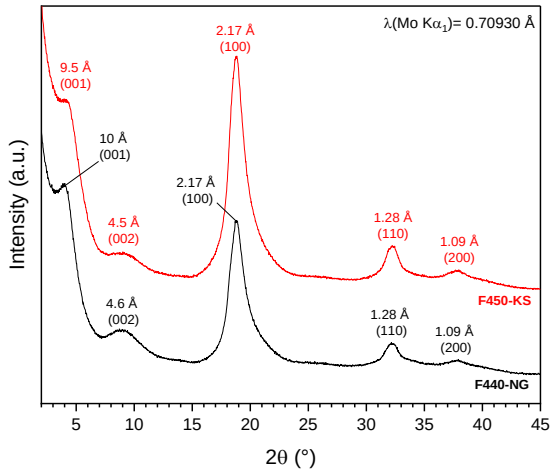

Figure III.3 Diffractogrammes des échantillons F440-NG (noir) et F450-KS (rouge). La source utilisée est une source Mo Kα (0,70930 Å).

Ainsi, les deux premiers pics des diffractogrammes se trouvent respectivement à 9,5 et 4,5 Å pour F450-KS et à 10 et 4,6 Å pour F410-NG. Ces valeurs de d_i élevées indiquent que les diffractogrammes correspondent à la phase $(C_2F)_n$ où une d_i entre 8,72 et 9,05 Å est attendue [2,4]. Les deux premiers pics peuvent donc être attribués aux plans (001) et (002) de la phase $(C_2F)_n$. Cependant, en raison de la diffusion aux petits angles masquant partiellement le pic (001), créant ainsi une d_i supérieure à celle attendue, la position du pic de diffraction (002) a été utilisée pour attribuer la d_i de la phase $(C_2F)_n$ synthétisée. Les distances obtenues pour F450-KS et F440-NG sont respectivement de 9,0 et 9,2 Å, valeurs bien plus en accord avec la littérature (8,72-9,05 Å) [2,4]. De ce fait, les trois autres pics de diffraction sont indexés aux plans (*hk0*) suivant : (100), (110) et (200) à 2,18, 1,28 et 1,09 Å, respectivement. Cette indexation est en parfait accord avec la littérature [2,4]. Par ailleurs, à notre connaissance c'est la première fois que le plan (200) est reporté.

A partir de l'étude des plans (*hk0*), le paramètre de maille *a* et la distance entre deux atomes de carbone (d_{C-C}) dans la structure $(C_2F)_n$ peuvent être déterminés. Ainsi, si l'on considère que $(C_2F)_n$ est une structure hexagonale [5], a = 2,53 Å et d_{C-C} = 1,46 Å pour les deux échantillons étudiés puisqu'ils partagent exactement la position des plans (*hk0*). En comparaison, les paramètres *a* et d_{C-C} du graphite valent respectivement 2,46 et 1,42 Å. Ainsi, la fluoration du graphite induit une augmentation de la distance entre les atomes de carbone, élargissant de ce fait la maille cristallographique. Les calculs de *a* et d_{C-C} proviennent des équations Eq. II.6 et Eq. II.7 (Chapitre II).

Finalement, aucune différence significative entre les échantillons F450-KS et F410-NG étudiés n'a été observée en ce qui concerne leur cristallinité, car les largeurs des pics et les positions des réflexions hk0 sont similaires. Indépendamment du graphite de départ, KS ou NG, et de la température de recuit T_A utilisée (450 ou 410 °C), les deux diffractogrammes peuvent être indexés sur les positions de la phase $(C_2F)_n$ et aucun pic de diffraction supplémentaire n'est visible. On peut par exemple noter l'absence de pics de diffraction correspondant à du graphite résiduel ($d_{(002)}$ = 3,35 Å) ou à la phase $(CF)_n$ ($d_{(001)}$ = 6 Å).

Par la suite, une investigation approfondie de la structure de l'échantillon F450-KS a été menée par MET (***Figure III.4***). La ***Figure III.4a*** montre des feuillets déposés sur la grille MET et les observations ont été réalisées sur des zones fines des feuillets. Plusieurs plans ont pu être clairement observés dans les ***Figure III.4b*** et dans l'image HRTEM ***Figure III.4c*** (cette dernière étant une zone agrandie de l'image montrée dans la ***Figure III.4b***). L'image FFT, prise sur une zone du feuillet observé dans l'image HRTEM (le carré jaune, ***Figure III.4c***), présente quatre taches de diffraction dont la d_i est estimée à 8,59, 5,30, 4,23 et 2,12 Å. Ces valeurs sont en bon accord avec les plans (001) de $(C_2F)_n$ (en vert), (001) de $(CF)_n$ (en bleu) et aux plans (002) et (004) de la structure $(C_2F)_n$, respectivement. A noter que ces valeurs sont, dans la majeure partie, légèrement plus faibles que celles attendues, à savoir 8,72-9,05, 4,41-4,46 et 1,98 Å pour les plans (001), (002) et (004) de la phase $(C_2F)_n$ contre 5,85-6,0 Å pour le plan (001) de $(CF)_n$ [2,4]. Cette différence peut s'expliquer par la zone d'analyse constituée d'un nombre limité de plans et par la précision obtenue par la FFT puisque des taches diffuses et peu résolues sont obtenues.

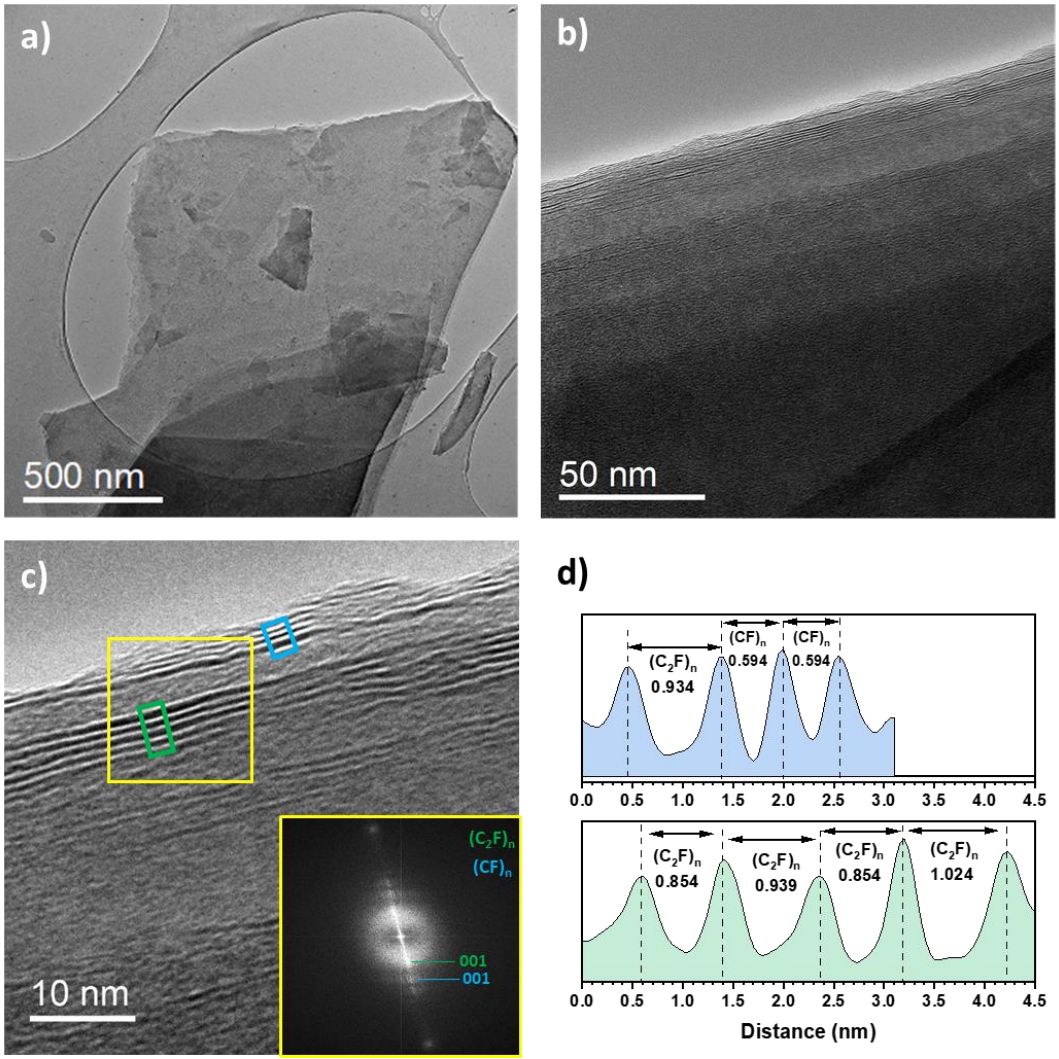

Figure III.4 Images MET de F450-KS montrant des feuillets déposés sur la grille MET (**a**) et le bord de ceux-ci (**b**). (**c**) est une image MET haute résolution du bord des feuillets présentée en (**b**), avec l'image FFT correspondante (insert) prise sur la zone encadrée en jaune et les lignes de profil associées au bord (rectangle vert) et aux bords extrêmes (rectangle bleu) des feuillets (**d**).

Des lignes de profil ont également été tracées sur deux zones différentes des feuillets (***Figure III.4d***) : *i*) au bord (bleu) et *ii*) une zone plus éloignée du bord (vert). Les bords semblent être formés par quelques couches $(CF)_n$ puisque la d_i est mesurée à 5,94 Å. Cette mesure confirme la présence du plan (001) de $(CF)_n$ dans l'image FFT, avec ici une d_i plus élevée et en adéquation avec les valeurs de 5,85-6,0 Å qui sont rapportés dans la littérature. La phase $(CF)_n$ est certainement favorisée dans ces zones où la diffusion de F_2 est plus facile. L'intérieur des feuillets est constitué de la phase $(C_2F)_n$ où l'espacement entre deux plans varie de 8,54 Å à 10,24 Å. Cela traduit une certaine exfoliation des feuillets de graphène lors du recuit sous F_2. Par ailleurs, cette non uniformité de la distance entre les feuillets de $(C_2F)_n$ pourrait expliquer la largeur des pics du diffractogramme de F450-KS (***Figure III.3***). Pour plusieurs autres régions étudiées (non montrées ici), le même résultat est obtenu avec une phase principale $(C_2F)_n$, et de petites fractions de $(CF)_n$ sur les bords des feuillets.

Ainsi, les diffractogrammes des échantillons étudiés montrent clairement la présence de la phase $(C_2F)_n$ sans graphite résiduel ni structure $(CF)_n$. L'étude structurale de l'échantillon F450-KS par MET révèle que les feuillets de graphite fluoré sont majoritairement constitués de $(C_2F)_n$ bien que quelques couches de $(CF)_n$ ont pu être observées uniquement en bordure. Ainsi, la présence de $(CF)_n$ préférentiellement en bordure des feuillets ne représente sans doute pas une quantité suffisante pour que cette phase soit détectée par DRX. Il est notamment attendu que le taux de fluoration soit plus élevé en périphérie des grains, qui plus est dans un matériau bidimensionnel comme le graphite, puisque les bords de plan constituent des accès privilégiés pour le fluor. La même remarque peut être appliquée à propos de l'échantillon F410-NG.

2.1.2 ETUDE DE LA COMPOSITION ET DE LA NATURE DES LIAISONS C-F

Afin d'étudier plus en détail la présence de la phase $(CF)_n$ au sein des échantillons F450-KS et F410-NG, la RMN du solide a été utilisée puisqu'elle permet de sonder l'ordre local avec une bonne sensibilité (*cf.* §II.2.2.6 du Chapitre II). En effet, les phases $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$ ne possédant pas le même environnement chimique (un fluor tous les deux carbones pour $(C_2F)_n$ contre un fluor tous les carbones pour $(CF)_n$), des pics caractéristiques pour chacune des phases sont attendues, permettant de ce fait de les distinguer facilement. Les différentes contributions attendues dans les spectres MAS-RMN des noyaux ^{13}C et ^{19}F pour les phases $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$, ainsi que d'autres groupements fluorocarbonés sont rassemblées dans le ***Tableau III.1***.

Tableau III.1 Liste des contributions attendues dans les spectres MAS-RMN des noyaux ^{13}C et ^{19}F pour les phases $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$, avec indication de la nature de la liaison, le déplacement chimique δ associé (en ppm) et la proportion attendue (en %), ainsi que les autres groupements fluorocarbonés existants.

	Spectre MAS ^{13}C			**Spectre MAS ^{19}F**		
	Liaison	δ / TMS (ppm)	Proportion attendue (%)	Liaison	δ / $CFCl_3$ (ppm)	Proportion attendue (%)
$(C_2F)_n$ FCCF/FCCF	C(sp^3)-C-F	42	50	(C_2F)(C_2F)	-176	100
	C-F	86	50			
$(CF)_n$ FCF/FCF	C-F	86	100	(CF)(CF)	-184	100
Autre	CF_2	110	0	CF_2	-120	Proche de 0*
	C(sp^2)-C-F	125-145	0	CF_3	-80	0

*En bord de feuillet

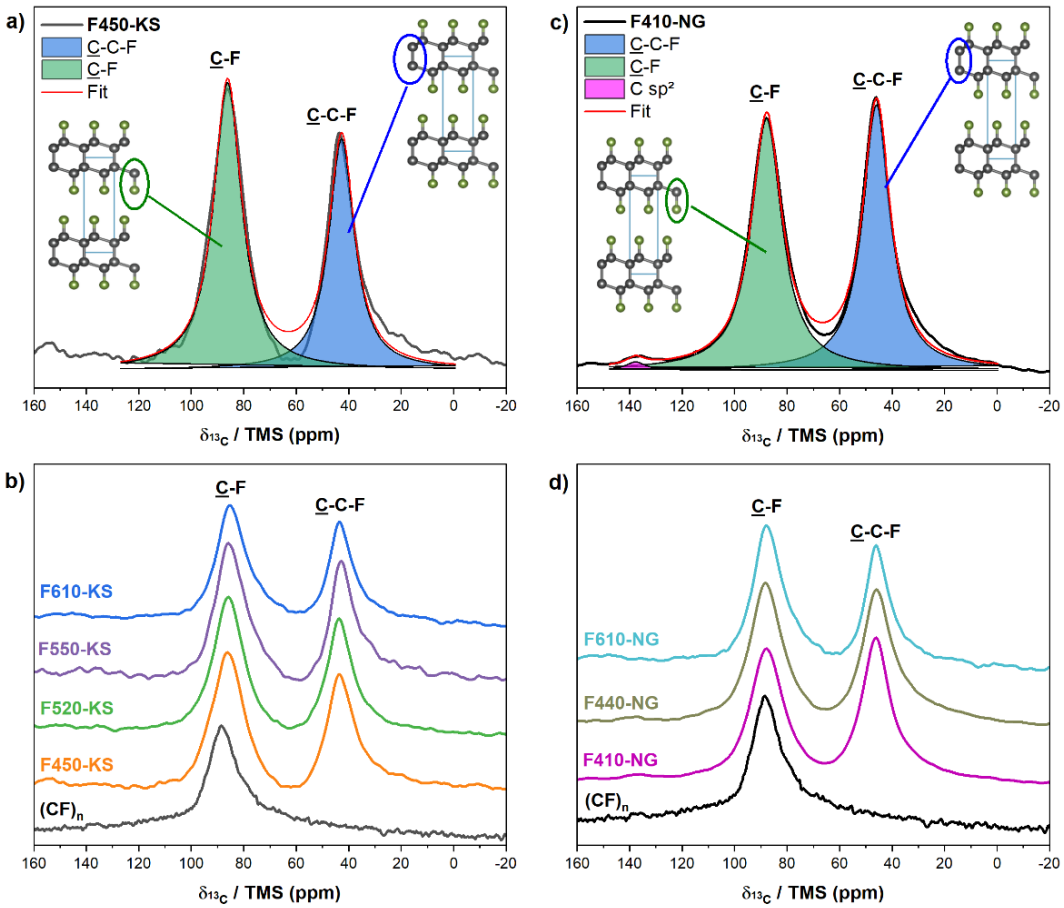

Figure III.5 Spectres MAS-RMN du noyau ^{13}C pour l'échantillon F450-KS (**a**), la série FT_A-KS (**b**), l'échantillon F410-NG (**c**) et la série FT_A-NG (**d**). La déconvolution des spectres ^{13}C pour F450-KS et F410-NG est réalisée à partir de 2 fonctions Lorentzienne. La rotation à l'angle magique est de 10 kHz.

Le spectre MAS-RMN du ^{13}C de l'échantillon F450-KS (***Figure III.5a***) est constitué de deux pics à 42 et 86 ppm qui correspondent aux signatures des liaisons C-F (80-90 ppm) et des carbones hybridés sp^3 non-fluorés (42 ppm). Ces derniers sont notés C-C-F car les C sp^3 se situent entre deux liaisons C-F, comme indiqué par le cercle bleu sur la structure cristallographique de $(C_2F)_n$ (***Figure III.5a***). La signature des liaisons $>CF_2$ n'est pas observée à 110 ppm, signe que les bords sont négligeables. Par ailleurs, aucune trace de C sp^2 n'est mise en évidence sur le spectre ^{13}C de F450-KS (attendu vers 130-140 ppm), ce qui indique qu'il n'y a pas ou très peu de graphite résiduel après la fluoration, celle-ci a donc été homogène. Afin de déterminer la composition d'un graphite fluoré, le rapport de l'intensité des bandes C-F et C-C-F peut être observé. En effet, pour une structure $(C_2F)_n$ parfaite, le nombre de liaisons C-F doit être égal à celui des C sp^3 voisins, donc les intensités des bandes C-F et C-C-F doivent être égales. A l'inverse, pour un $(CF)_n$ pur, uniquement la bande C-F à -86 ppm est visible (***Figure III.5b***). Or, pour F450-KS l'intensité de la bande C-F est plus élevée que celle de la bande C-C-F, ce qui signifie qu'il y a un excès de fluor dans la structure. Cet excès est en accord avec la présence de la phase $(CF)_n$, observée par MET (***Figure III.4***). Une déconvolution des pics en lorentziennes permet d'accéder à leur surface et ainsi évaluer le rapport $(C_2F)_n/(CF)_n$ par la formule Eq. III.1 suivante:

$$100 * (C_2F)_n/(CF)_n = 100 * S_{C\text{-}C\text{-}F}/S_{C\text{-}F}\ (\%) \qquad \text{Eq. III.1}$$

où $S_{C\text{-}C\text{-}F}$ représente la surface de la bande C-C-F et $S_{C\text{-}F}$ celle de la bande C-F

Ainsi, le rapport $(C_2F)_n/(CF)_n$ indique un taux de 76 % de la phase $(C_2F)_n$ pour F450-KS. Ce taux indique par ailleurs que 24 % des liaisons C-F proviennent la phase $(CF)_n$. Il est également possible d'extraire le rapport F/C à partir de la formule Eq. III.2 issue de la décomposition des bandes du spectre ^{13}C :

$$F/C = S_{C\text{-}F}/(S_{C\text{-}F} + S_{C\text{-}C\text{-}F}) \qquad \text{Eq. III.2}$$

Un rapport F/C de 0,57 est obtenu pour F450-KS, proche de 0,6, valeur obtenue par les mesures de prise de masse.

A la vue des résultats de F450-KS, les autres échantillons de la série FT_A-KS ont également été étudiés par RMN (***Figure III.5b***) et comparés au spectre de notre référence de $(CF)_n$ qui est un graphite KS Timrex de granulométrie 4 µm fluoré à 600 °C pendant 3 h. Les spectres ^{13}C des échantillons F520-KS, F550-KS et F610-KS présentent également les bandes C-F et C-C-F, sans trace de CF_2 (110 ppm) ou de C sp^2 (125-145 ppm). Une très légère diminution de la bande C-C-F est observée par rapport à la bande C-F. Le taux F/C se situe entre 0,58 et 0,6, et ce quelle que soit la température de recuit. En revanche, le pourcentage de $(C_2F)_n$ diminue à mesure que T_A augmente : 70 % pour F520-KS, 72 % pour F550-KS et 67 % pour F610-KS. Pour des raisons techniques, F550-KS n'a été fluoré que durant 18 h (*cf.* §II.1.1.2.1), expliquant un taux de $(C_2F)_n$ plus élevé que pour les échantillons fluorés pendant 24 h. Une teneur entre 70 et 67 % aurait probablement été atteinte si F550-KS avait également été fluoré pendant 24 h. Le pourcentage de $(C_2F)_n$ ainsi que le rapport F/C pour chacun des échantillons de la série FT_A-KS sont rassemblés dans le ***Tableau III.2***.

Tableau III.2 Pourcentages de la phase $(C_2F)_n$ à partir des données RMN ^{13}C pour les séries FT_A-KS et FT_A-NG.

	% $(C_2F)_n$	**F/C**
F450-KS	74 ± 2	0,57 ± 0,01
F520-KS	70 ± 2	0,59 ± 0,01
F550-KS	72 ± 2	0,58 ± 0,01
F610-KS	67 ± 2	0,60 ± 0,01
F410-NG	96 ± 2	0,51 ± 0,01
F440-NG	94 ± 2	0,52 ± 0,01
F610-NG	67 ± 2	0,60 ± 0,01

L'influence d'une plus grande granulométrie a été étudiée par RMN au travers de la série FT_A-NG (200-400 µm contre 44 µm pour KS). Pour la poudre de NG fluorée à 390 °C puis 410 °C pendant 48 h (F410-NG), le rapport des surfaces du spectre ^{13}C donne un taux de $(C_2F)_n$ de 96 % (***Figure III.5c***) et un F/C de 0,51, indiquant l'obtention d'une phase $(C_2F)_n$ quasiment pure. A noter la présence de C sp^2 non fluorés en faible quantité (pic à 135 ppm de faible intensité). Ainsi, une très faible quantité de graphite non fluoré existe au sein de l'échantillon F410-NG.

En guise de comparaison, les spectres ^{13}C des échantillons F440-NG et F610-NG ont également été acquis (***Figure III.5d***). Ils possèdent respectivement un taux de 94 % et 67 % de $(C_2F)_n$ tandis que le rapport F/C est de 0,52 pour F440-NG et de 0,6 pour F610-NG (***Tableau III.2***). Cette comparaison révèle également que, malgré une durée de recuit sous F_2 deux fois moins longue pour F440-NG (24 h) que pour F410-NG (48 h), un taux similaire de $(C_2F)_n$ est atteint. Ainsi, une fluoration de 24 h à 390 °C

suivi d'un recuit sous F_2 de 24 h entre 410 et 440 °C permettrait également d'obtenir une phase $(C_2F)_n$ quasi pure. En revanche, pour les températures de recuit plus élevées utilisées une conversion partielle vers la phase $(CF)_n$ semble se produire.

Ainsi, les deux séries FT_A-KS et FT_A-NG s'avèrent très riches en phase $(C_2F)_n$, avec un taux pouvant atteindre 96 % pour F410-NG. De plus, l'étude du spectre ^{13}C indique que l'augmentation modérée de la température de recuit maintient la phase $(C_2F)_n$, seules les températures les plus élevées utilisées induisent sa conversion en $(CF)_n$, néanmoins limitée (67 % de $(C_2F)_n$ à T_F = 610 °C). Cette conversion a probablement lieu à la surface du matériau. Une fois formée dans le domaine de température préconisé par Kita et al. [2], la phase $(C_2F)_n$ est donc particulièrement stable. D'après nos connaissances, des graphites fluorés avec des taux aussi élevés en $(C_2F)_n$ sont synthétisés et caractérisés par RMN pour la première fois.

Jusqu'à présent, pour l'analyse des spectres MAS-RMN du noyau ^{19}F de GF, des structures $(CF)_n$ pures ou des mélanges $(C_2F)_n/(CF)_n$ ont été considérés (présence simultanée des bandes $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$ à -176 et -187 ppm, respectivement) [4,6–9] ; un exemple en est donné en ***Figure I.25*** du Chapitre I. Avec des échantillons de GF comportant une phase $(C_2F)_n$ quasiment pure, de nouvelles informations pourraient être extraites du spectre ^{19}F de ces composés. Cette étude en RMN ^{19}F permettra non seulement d'analyser plus en détail l'influence des couches de surface de $(CF)_n$ observées lors de l'analyse MET et mise en évidence en RMN ^{13}C, mais également l'effet d'un recuit sur les liaisons C-F. Les spectres ^{19}F des échantillons F450-KS et F410-NG sont présentés en ***Figure III.6a*** et ***6c*** tandis que ceux des séries d'échantillons FT_A-KS et FT_A-NG sont en ***Figure III.6b*** et ***6d***.

Pour commencer, on retrouve bien les bandes $(C_2\underline{F})(C_2\underline{F})$ et $(C\underline{F})(C\underline{F})$ à -176 et -186 ppm dans le spectre ^{19}F de l'échantillon F450-KS (***Figure III.6a***). Par ailleurs, les bandes liées aux liaisons $-CF_2$ et $-CF_3$ sont également observées à -120 et -80 ppm. Toutefois l'origine de l'épaulement reste encore à éclaircir. Pour cela, le spectre ^{19}F de F450-KS a été déconvolué par plusieurs fonctions Lorentzienne, dont celles précédemment identifiées. Afin d'obtenir une déconvolution satisfaisante, plusieurs contributions supplémentaires sont nécessaires à -157, -167 et -183 ppm. Du fait de la coexistence des phases $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$, notamment de leur proximité (*cf.* micrographie HRTEM et lignes de profil en ***Figure III.4***), des liaisons C-F de $(C_2F)_n$ situées à proximité des C-F de $(CF)_n$ doivent exister. Il est donc naturel d'attribuer la contribution située à -183 ppm à ce type de configuration, puisqu'elle se trouve entre les contributions $(C_2\underline{F})(C_2\underline{F})$ et $(C\underline{F})(C\underline{F})$ (représentées en bleu et vert, respectivement). Cette dernière est notée $(C_2\underline{F})(CF)$ et est représentée en rouge. Cette dernière contribution explique donc pourquoi l'intensité de la bande $(C\underline{F})(C\underline{F})$ est identique à celle de $(C_2\underline{F})(C_2\underline{F})$: dans un GF à haute teneur en $(C_2F)_n$, la bande $(C\underline{F})(C\underline{F})$ est étroitement reliée à $(C_2\underline{F})(CF)$, ce qui augmente artificiellement l'intensité de la bande $(CF)_n$.

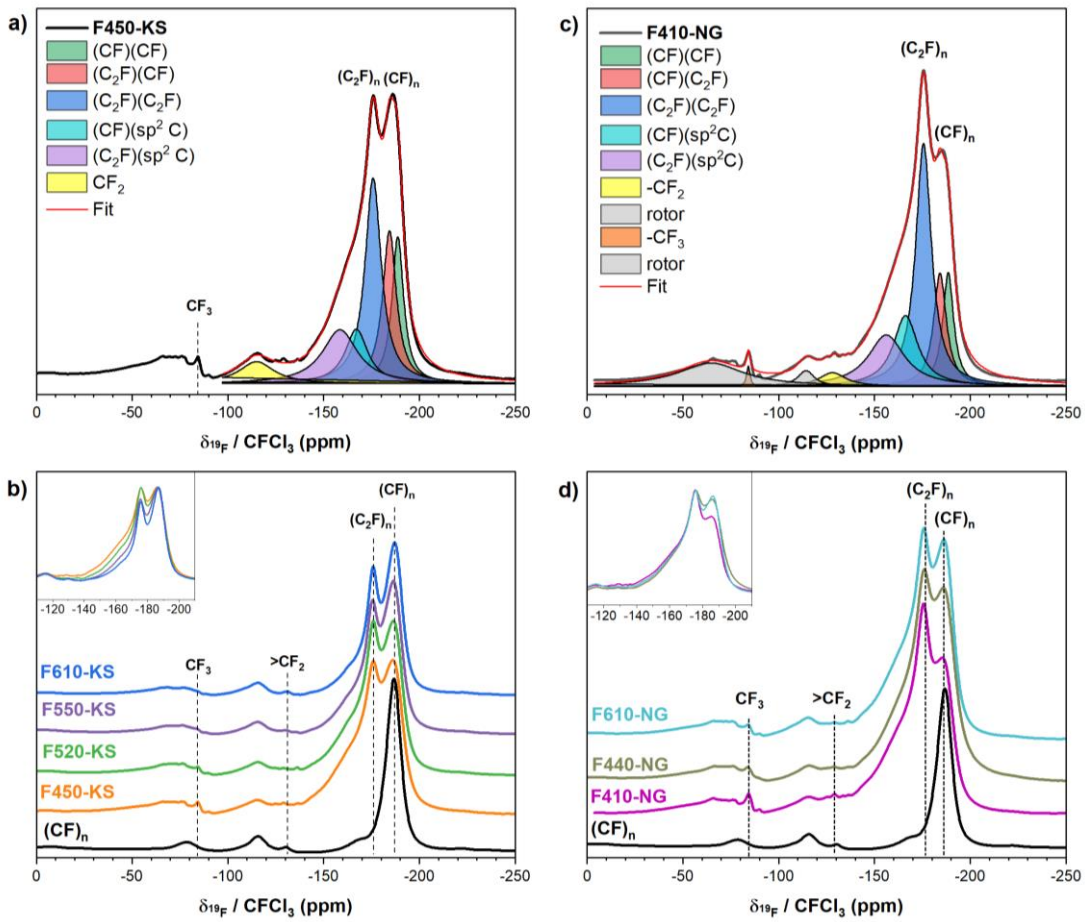

Figure III.6 Spectres MAS-RMN du noyau ^{19}F pour l'échantillon F450-KS (**a**), la série FT_A-KS (**b**), l'échantillon F410-NG (**c**) et la série FT_A-NG (**d**). Les inserts dans les panneaux (**b**) et (**d**) montrent la superposition des spectres ^{19}F des séries FT_A-KS et FT_A-NG, respectivement. La décomposition des spectres ^{19}F est réalisée à partir de fonctions Lorentzienne et les bandes grises correspondent aux bandes de rotation du massif central. La rotation à l'angle magique est de 30 kHz.

L'étude du spectre ^{19}F des échantillons de graphite fluoré recuits à des températures plus élevées de la série FT_A-KS montre une diminution de l'épaulement et de la contribution ($C_2\underline{F}$)($C_2\underline{F}$) à mesure que T_A augmente (encart ***Figure III.6b***). Nous savons qu'augmenter la température de recuit sous F_2 engendre la conversion de $(C_2F)_n$ en $(CF)_n$. Or, si l'épaulement diminue au fur et à mesure de la conversion de $(C_2F)_n$, cela signifie qu'une phase à proximité est également convertie. Cette phase pourrait très bien être le graphite résiduel initialement présent lors de la première fluoration à 390 °C. De ce fait, à mesure que T_A augmente, la fluoration des C sp² se poursuit et entraine la formation des phases $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$, cette dernière devenant dominante à haute température (610 °C). Ainsi, les taux de C sp² et des liaisons C-F de $(C_2F)_n$ diminuent.

Les liaisons C-F de $(C_2F)_n$ et celles de $(CF)_n$ à proximité de C sp² pourraient correspondre aux deux contributions supplémentaires. Ainsi, en se basant sur la position des bandes ($C\underline{F}$)(CF) (-183 ppm) et ($C_2\underline{F}$)(C_2F) (-178 ppm), la bande à -157 ppm (bleue claire) a été assignée aux liaisons C-F de $(C_2F)_n$ en interaction avec les C sp², notées ($C_2\underline{F}$)(Csp^2), tandis que les liaisons C-F de $(CF)_n$ à proximité des C sp² possèdent un déplacement chimique de -167 ppm, notées ($C\underline{F}$)(Csp^2) (violet). A notre connaissance, les signaux des liaisons C-F des phases $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$ en interaction avec du C sp² sont reportés pour la première fois. Généralement, l'épaulement est indexé par des liaisons C-F de faible covalence ou à des défauts proches de C-F covalentes [9].

De la même manière, le spectre ^{19}F de F410-NG a été étudié (***Figure III.6c***) et présente une bande ($C_2\underline{F}$)(C_2F) plus intense que la bande à -185 ppm constituée des bandes relatives à $(CF)_n$, (C$\underline{F}$)(CF) et ($C_2\underline{F}$)(CF). Cela s'explique par le pourcentage $(C_2F)_n$ bien plus élevé dans F410-NG (96 %) par rapport à F450-KS (74 %) où les bandes situées à -176 et -185 ppm sont identiques. Par ailleurs, le même résultat que pour la série FT_A-KS est trouvé pour les échantillons recuits FT_A-NG où la diminution de $(C_2F)_n$ par l'élévation de la température de recuit sous F_2 engendre l'augmentation du signal des contributions $(CF)_n$ (***Figure III.6d***).

Finalement parmi les deux séries d'échantillons FT_A-KS et FT_A-NG, l'échantillon F410-NG (96 %), et à un degré moindre F450-KS (74 %), peuvent être considérés comme des phases $(C_2F)_n$ quasi-pures. Ces deux séries ont permis d'indexer totalement le spectre ^{19}F de $(C_2F)_n$ en prenant en compte l'environnement des liaisons C-F des phases $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$ ainsi que des carbones sp².

La spectroscopie IR est également utilisée dans la littérature [2,10–12] afin de distinguer les deux phases dans un GF et d'étudier la nature de la liaison C-F. Toutefois, la même remarque que pour la spectroscopie ^{19}F sur les GF peut être faite ici : l'indexation des bandes de vibration est réalisée à partir de GF de composition $(CF)_n$ qui est en réalité constitué d'un mélange $(C_2F)_n$/$(CF)_n$. Il est évident que la caractérisation de composés hautement riches en $(C_2F)_n$ tels que F450-KS ou F410-NG permettra d'actualiser l'assignement du spectre IR de $(C_2F)_n$.

Les spectres FTIR des échantillons de la série FT_A-KS sont présentés en ***Figure III.7*** et comparés avec celui de F410-NG et de notre référence $(CF)_n$. Les échantillons F410-NG, F450-KS, F520-KS, F550-KS et F610-KS présentent tous une bande principale à 1205 cm^{-1} et deux secondaires à 1341 et 935 cm^{-1}. On remarque que peu importe la T_A, le spectre FTIR est similaire pour les quatre échantillons de la série FT_A-KS. Ce constat est également valide pour F410-NG et la série FT_A-KS. Pour notre référence $(CF)_n$, uniquement la bande principale à 1195 cm^{-1} est observée. Ainsi, les bandes à 1205 et 1195 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons covalentes C-F, généralement situées à environ 1220 cm^{-1} pour les deux phases [2,10,12]. Au regard des spectres FTIR des échantillons à haute teneur en $(C_2F)_n$ et de la phase $(CF)_n$, il est évident que les deux bandes secondaires à 1341 et 935 cm^{-1} sont fortement liées à la phase $(C_2F)_n$ uniquement.

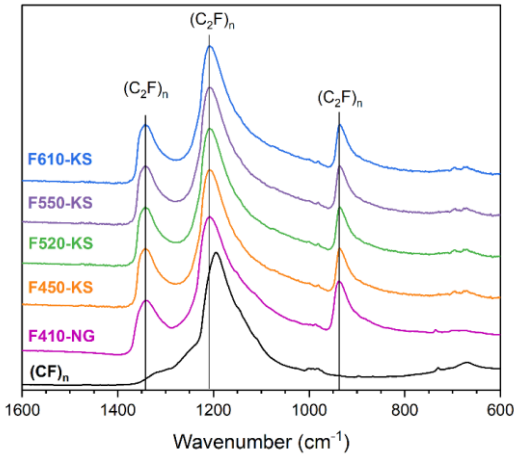

Figure III.7 Spectres FTIR de la série FT_A-KS (T_A = 450, 520, 550 et 610 °C) et de l'échantillon F410-NG. Le spectre FTIR de la référence $(CF)_n$ est ajouté en comparaison.

Dans notre recherche des conditions optimales de synthèse de la phase $(C_2F)_n$, nous avons préparé plusieurs GF avec des taux différents en cette phase. La spectroscopie IR s'est révélée particulièrement discriminante entre les deux phases de GF, $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$, de par la présence des bandes à 1350 et 940 cm^{-1}. Pour aller plus loin, les rapports d'intensité I_{1350}/I_{1205} et I_{940}/I_{1205} ont été tracés en fonction du taux de $(C_2F)_n$ extrait de la RMN ^{13}C. Des données de la littérature sont aussi considérées : $(C_2F)_n$ de composition $CF_{0,61}$ avec une phase graphite résiduelle du fait d'une durée trop courte de fluoration (3 h) [8] et un graphite expansé fluoré ('expansed')[12] de même que des GF commerciaux (ARC3000) et ceux présents à l'ICCF ($CF_{0.71}$ et $CF_{0.83}$ préparés à partir de KS de granulométrie 4 µm à 480 et 550 °C respectivement durant 3 h sous F_2 pur). Les spectres RMN ^{13}C et FTIR des échantillons $CF_{0.71}$, $CF_{0.83}$ et ARC3000 sont reportés dans les ***Figure III.8a*** et ***III.8b***. On observe bien que plus le rapport F/C tends vers 1, donc vers la phase $(CF)_n$, plus la bande C-C-F diminue (***Figure III.8a***). La même remarque peut être effectuée sur les bandes de vibration à 1340 et 940 cm^{-1} dans le spectre FTIR (***Figure III.8b***).

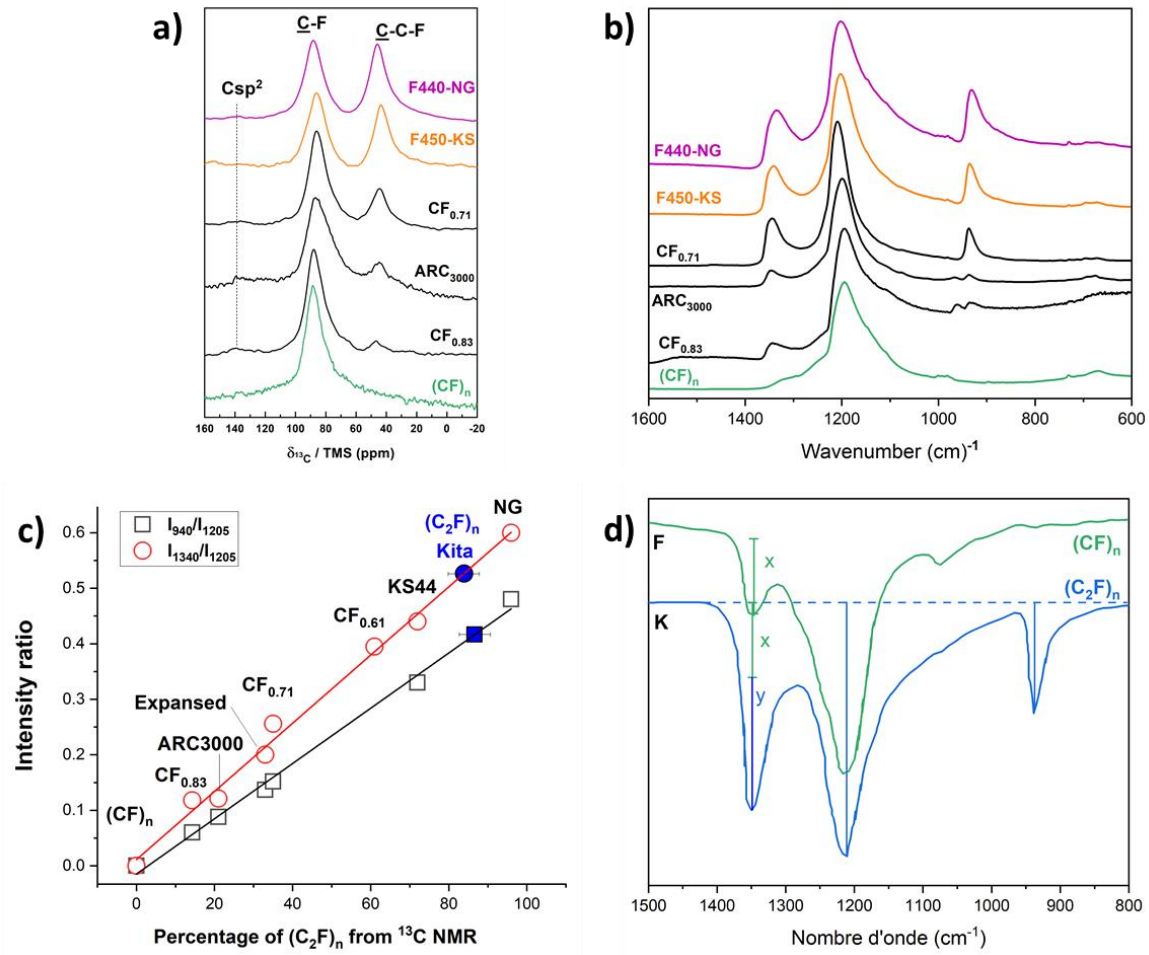

Figure III.8 Spectres MAS RMN du noyau ^{13}C **(a)** et spectres FTIR **(b)** pour les échantillons $CF_{0,71}$, $CF_{0,83}$ et ARC3000. Ces derniers sont comparés avec les échantillons F440-KS, F410-NG et notre référence $(CF)_n$. **(c)** Rapports d'intensités I_{1350}/I_{1205} et I_{940}/I_{1205} en fonction du taux de $(C_2F)_n$ extrait de la RMN ^{13}C et **(d)** détermination des rapports I_{1350}/I_{1205} et I_{940}/I_{1205} des spectres FTIR de $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$ issus des travaux de Kita *et al.* [2].

La ***Figure III.8c*** montre la dépendance quasi-linéaire entre I_{1350}/I_{1205} ou I_{940}/I_{1205} et le taux de $(C_2F)_n$. Cette linéarité ouvre la perspective d'employer la spectroscopie IR pour estimer le taux de $(C_2F)_n$ sans avoir recours à la RMN, fastidieuse sur les noyaux ^{13}C du fait des temps de relaxation longs et de l'abondance isotopique faible du ^{13}C (1,1%). Pour information, les spectres présentés ici (***Figure III.8a***) ont été acquis en 12 h minimum (18 h si nécessaire pour avoir un rapport signal/bruit suffisant pour une déconvolution fiable). C'est la première fois qu'une telle méthode est proposée.

Néanmoins, cette représentation indique seulement le taux de $(C_2F)_n$ sans dire si c'est la fraction de graphite (cas de $CF_{0,61}$) ou de $(CF)_n$ (exemple de F450-KS, ARC3000 et $CF_{0.83}$) qui limite cette phase ; la DRX pourra alors donner cette information. Pour valider la méthode, les spectres issus des travaux de Kita *et al.* [2] (***Figure I.24***, Chapitre I), ont été considérés (***Figure III.8d***). Le rapport I_{940}/I_{1205} extrait du spectre a été reporté (carré bleu sur ***Figure III.8c***) et indique un taux de $(C_2F)_n$ d'environ 82 %. La valeur de I_{1350}/I_{1205} sans traitement vaut 0,82, donc hors du domaine de la ***Figure III.8c***. La comparaison des spectres de $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$, issus des travaux de Kita, montre que cette seconde phase peut contribuer à l'intensité I_{1350} (segment *x* en bleu dans ***Figure III.8d***). Le spectre IR de notre référence de $(CF)_n$ ne comportait pas la contribution à 1340 cm^{-1} (***Figure III.8b***). Si seul le segment *y* est pris en compte pour I_{1350}, le rapport I_{1350}/I_{1205} se place à 82 % de $(C_2F)_n$ (rond bleu). Le fait de disposer de deux droites pour I_{1350}/I_{1205} et I_{940}/I_{1205} permet de repérer des singularités comme la présence de $(CF)_n$. Il faut noter que pour des échantillons dans lesquels une phase graphitique résiduelle est présente, la bande vers 940 cm^{-1} se dédouble (voir spectres de ARC3000 et $CF_{0.83}$). Il faut dans ce cas ajouter les deux intensités pour calculer I_{940}/I_{1205}.

Finalement, grâce à une stratégie de synthèse basée sur une première fluoration sous F_2 pur à 390 °C, afin d'amorcer la formation de la phase $(C_2F)_n$, puis d'une étape de recuit sous F_2 permettant la conversion totale des phases graphitiques résiduelles en $(C_2F)_n$, des échantillons à haute teneur en cette phase ont pu être préparés (FT_A-KS, 74 % de $(C_2F)_n$) et l'obtention d'une phase $(C_2F)_n$ quasi-parfaite (F410-NG, 96 %) a été montrée pour la première fois. Au travers de cette étude, il s'avère que la température de recuit utilisée est étroitement liée à la taille des particules. En effet, il a été montré que les bords des feuillets (et des particules) étaient en réalité saturés en fluor et adoptent la structure $(CF)_n$ puisqu'ils constituent les voies d'accès du fluor jusqu'au cœur des particules. Plus ces dernières auront un diamètre élevé et plus le volume des bords va représenter une infime proportion du volume total de la particule. Ainsi, en utilisant une granulométrie élevée et une température de recuit sous F_2 ne dépassant pas 450 °C, des composés $(C_2F)_n$ quasi purs sont synthétisés (94-96 %). A l'inverse, pour une même température de recuit mais avec une granulométrie plus faible, la teneur en $(C_2F)_n$ de ces échantillons diminue jusqu'à 70 %. L'obtention de $(C_2F)_n$ quasi pur a également permis d'attribuer entièrement le spectre ^{19}F de la famille des graphites fluorés, ainsi que d'actualiser son spectre IR. Une bonne complémentarité entre les spectres IR et RMN du noyau ^{13}C a été trouvée, permettant de proposer une nouvelle méthode de quantification de la phase $(C_2F)_n$ se basant sur le rapport d'intensité des bandes de vibration du spectre IR de $(C_2F)_n$ et ce sans passer par l'acquisition longue et couteuse des spectres ^{13}C. Néanmoins, cette méthode ne permet pas de déterminer si du graphite ou du $(CF)_n$ limite l'obtention de $(C_2F)_n$. La DRX est donc une technique complémentaire indispensable.

2.2 FEUILLES DE GRAPHITE : INFLUENCE DE LA MISE EN FORME

Maintenant que le premier objectif de cette thèse est accompli, c'est-à-dire la synthèse d'un graphite fluoré constitué intégralement par la structure $(C_2F)_n$, la prochaine étape consiste en la densification de ce composé. En effet, la densification permet de réduire l'espace entre les particules, donc d'assurer l'homogénéité du matériau, ce qui favorise alors les interactions neutron-matière et maximise ainsi la réflectivité des neutrons. Des travaux de densification sur des GF produits au cours de la thèse ont été réalisés par des membres de l'Institut Lumière Matière (Lyon, France) partenaires du projet NERF. Cependant, la densification des matériaux carbonés fluorés est particulièrement difficile, en partie à cause de la répulsion coulombienne entre fluors et de la nature hydrophobe des feuillets de fluorocarbone. Plus la teneur en fluor est élevée, plus il est difficile de comprimer l'échantillon. Ainsi, aucune pastille dense et stable n'a pu être obtenue avec les poudres de F450-KS et F410-NG (voir Annexe 1).

Pour pallier cette difficulté, nous avons eu l'idée d'appliquer la réaction de fluoration à du graphite déjà compacté sous forme de feuilles. Cette approche comporte plusieurs avantages : 1) le matériau est déjà mis en forme, 2) la flexibilité des feuilles de graphite permettrait d'adapter la géométrie des réflecteurs de neutrons lents, 3) une qualité dite « nucléaire », c'est-à-dire que ces feuilles sont dépourvues d'éléments absorbant les neutrons [13] et 4) ces feuilles sont disponibles en grande quantité dans le commerce (voir §II.1.1.2.2 pour plus de détails).

Néanmoins, la principale difficulté expérimentale que pose cette autre stratégie de fluoration est l'exfoliation de la feuille de graphite pendant la réaction [11,12,14,15]. L'exfoliation de la feuille de graphite mènerait alors à l'obtention de nombreux feuillets détachés les uns des autres, de plus faible densité que la feuille de graphite initiale. Afin de maintenir la densité aussi élevée que possible, ce phénomène est donc à éviter. Comme de larges feuilles sont nécessaires pour la réflexion des neutrons, les conditions de réaction doivent être adaptées pour obtenir une dispersion homogène des atomes de fluor au cœur des feuilles, sans graphite résiduel. Le même protocole que la fluoration de poudre de graphite a été repris pour les feuilles : une première fluoration à 390 °C de 24 h pour ancrer la phase $(C_2F)_n$ et un recuit sous F_2 pur de 24 h pour convertir les C sp^2 en $(C_2F)_n$ sans favoriser la formation de la phase $(CF)_n$. Afin d'étudier les limites techniques de la fluoration de tels matériaux, des feuilles de graphite d'épaisseurs 1,0 et 0,1 mm, coupées en morceaux de 7x7 cm, ont été utilisées comme matériaux de départ pour la fluoration (***Figure III.9a***). Différentes températures de recuit sous F_2 ont été appliquées pour la feuille de graphite de 0,1 mm d'épaisseur (T_A = 390, 410, 430 ou 460 °C). Pour la feuille de 1,0 mm d'épaisseur, uniquement une T_A de 410 °C a été utilisée. Ces échantillons se nommeront F410-Foil1,0 pour la feuille de 1,0 mm d'épaisseur, et pour la feuille de 0,1 mm d'épaisseur recuits à différentes températures, ils seront référencés par FT_A-Foil0,1 (T_A = 390, 410, 430 ou 460 °C).

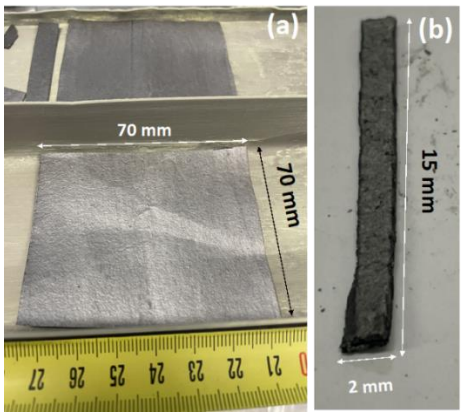

Figure III.9 Photographies d'une feuille de GF (**a**) et d'un morceau de feuille coupé pour les analyses par DRX (**b**).

2.2.1 ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Après la réaction de fluoration, la masse de la feuille est comparée à celle du matériau initial pour en déduire le rapport F/C. Quelle que soit l'épaisseur de la feuille ou la température de recuit utilisée, un rapport F/C proche de 0,6 est obtenu. Une valeur similaire avait été obtenue pour les poudres de graphite FT_A-KS et FT_A-NG. Ici également, une forte teneur en $(C_2F)_n$ pour les feuilles fluorées est donc attendue.

Afin d'étudier la structure cristalline au cœur des feuilles de GF, ces dernières ont été coupées en baguette de 15 mm de long pour 2 mm de large (***Figure III.9b***). Dans un premier temps, les résultats obtenus pour les feuilles de 0,1 mm d'épaisseur seront discutés, notamment l'effet de T_A sur leur cristallinité. Par la suite, les échantillons F410-Foil0,1 et F410-Foil1,0, où les mêmes conditions de fluoration ont été appliquées, seront caractérisés afin de déterminer l'influence de l'épaisseur de la feuille de départ sur la synthèse de la phase $(C_2F)_n$.
La caractérisation par DRX de ces morceaux a d'abord été menée à l'ICCF avec un diffractomètre équipé d'une source Cu Kα (***Figure III.10a***). Comme les feuilles de GF sont des matériaux lamellaires bi-dimensionnelles possédant une orientation préférentielle (*cf.* §II.1.1.2.2 du Chapitre II), celles-ci peuvent être considérés comme des « cristaux orientables » en DRX, permettant d'obtenir de ce fait des informations sélectivement sur la famille de plans (*00l*) ou (*hk0*) en analysant respectivement le plan basal et les bords des feuilles (voir Chapitre II, ***Figure II.10*** pour plus de détails). Pour ce type de mesures, les échantillons ont été caractérisés à l'IJL avec un diffractomètre possédant une source Mo Kα. Les diffractogrammes (*00l*) et *(hk0*) de F410-Foil1,0 et F410-Foil0,1 ont été acquis et sont respectivement montrés dans les ***Figure III.10c*** et ***Figure III.10d***.

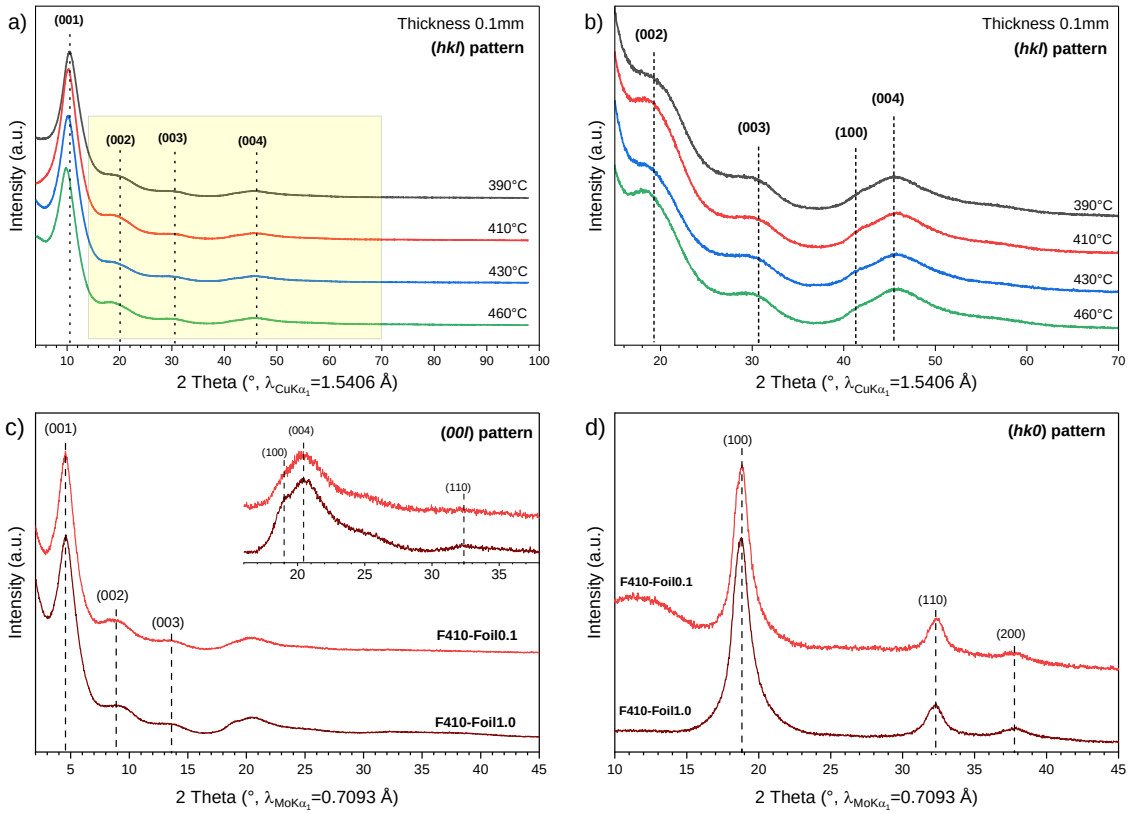

Figure III.10 (**a**) Diffractogrammes avec une source Cu Kα ($\lambda_{K\alpha1}$ = 1,5406 Å) des feuilles de graphite fluoré et (**b**) agrandissement de la plage angulaire 2θ de 15-70°, représentée par une zone jaune sur (**a**). (**c**) et (**d**) sont respectivement les diffractogrammes des plans (*00l*) et (*hk0*) de feuilles de GF de 0,1 (F410-Foil 0,1, rouge) et 1,0 mm d'épaisseur (F410-Foil1.0, rouge foncé). Ces dernières mesures ont été acquises avec une source Mo Kα ($\lambda_{K\alpha1}$ = 0.7093 Å).

La ***Figure III.10a*** reporte les diffractogrammes des quatre échantillons de FT_A-Foil0,1 qui sont par ailleurs relativement similaires, avec un pic de diffraction particulièrement intense et visible à 10 °, ainsi que trois autres pics de plus faible intensité à 20, 31 et 46 °. Ces quatre pics peuvent être indexés avec les plans (001), (002), (003) et (004) de la phase $(C_2F)_n$ et leur position angulaire est en bonne adéquation avec la littérature [2,4,8]. A noter que les pics (002), (003) et (004) semblent particulièrement larges, ce qui complique la détermination de la d_i. Cela peut s'expliquer par la nature défectueuse des feuilles de graphite initiales causée par leur méthode de préparation, par des défauts possibles sur les bords des feuillets fluorés, ou encore par une légère exfoliation. Un agrandissement de la région 15-70 ° est présenté dans la ***Figure III.10b*** (zone surlignée en jaune dans la ***Figure III.10a***). Celui-ci montre la présence d'un fond continu jusqu'à 36 °, rendant les pics (002) et (003) particulièrement asymétriques. Par ailleurs, l'épaulement visible autour de 41 ° pourrait correspondre au plan (100). En effet, il est généralement observé dans les diffractogrammes de la littérature que le plan (100) occulte complétement le pic (004) et forme ainsi un épaulement vers 45 ° [2,4,8].

Afin de calculer avec plus de précision la d_i et la taille des cristallites le long de l'axe *c* (L_c, déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur FWHM ; *cf.* Eq. II.4 Chapitre II), le bruit de fond du diffractogramme a été soustrait mathématiquement avec le logiciel Driffrac.EVA (non montré ici). Les différentes valeurs de d_i, L_c et FWHM obtenues sont rassemblées dans le ***Tableau III.3***. La d_i est de 8,41 Å pour

l'échantillon F390-Foil0,1, de 8,63 Å pour F410-Foil0,1 et F430-Foil0,1, ainsi que de 8,90 Å pour F460-Foil0,1. On constate que la d_i augmente avec la température de recuit, mais reste en bon accord avec les données de la littérature (8,72-9,05 Å) [2,4] et par rapport à l'échantillon F410-NG en poudre qui comporte un taux de 96 % de phase $(C_2F)_n$ dont la d_i est de 9,2 Å. Bien que la d_i de F390-Foil0.1 soit légèrement plus faible que celle attendue pour une phase $(C_2F)_n$ pure, aucun autre pic de diffraction n'apparaît, signe d'une fluoration homogène de la feuille. C'est d'ailleurs le cas pour toute la série FT_A-Foil0,1. A noter que les valeurs de FWHM ne semblent pas suivre de tendance particulière, tout comme L_c qui est comprise dans la gamme 22-24,4 Å. De ce fait, la larguer à mi-hauteur des pics de diffraction ainsi que la taille des cristallites ne semblent pas être particulièrement affectés par les conditions de recuit sous F_2. Par ailleurs, le nombre de feuillets constituant une cristallite peut être estimé en calculant le rapport L_c/d_i et vaut respectivement 2,90, 2,55, 2,60 et 2,57 pour les échantillons F390-Foil0,1, F410-Foil0,1, F430-Foil0,1 et F460-Foil0,1. Celui-ci ne montre également pas d'évolution particulière à mesure que la température de recuit sous F_2 augmente.

Tableau III.3 Indication de la $d_{(00l)}$ (en Å), FWHM (°) et $L_{c\,(001)}$ (en Å) des quatre échantillons recuits FT_A-Foil0,1 (T_A = 390, 410, 430 et 460 °C). Les données DRX ont été acquises en utilisant un source Cu $K\alpha_1$ (λ = 1.5406 Å).

	F390-Foil0,1			**F410-Foil0,1**			**F430-Foil0,1**			**F460-Foil0,1**		
	$d_{(00l)}$ (Å)	FWHM (°)	$L_{c\,(001)}$ (Å)	$d_{(00l)}$ (Å)	FWHM (°)	$L_{c\,(001)}$ (Å)	$d_{(00l)}$ (Å)	FWHM (°)	$L_{c\,(001)}$ (Å)	$d_{(00l)}$ (Å)	FWHM (°)	$L_{c\,(001)}$ (Å)
(001)	8,41	3,41	24,4	8,63	3,62	22,0	8,63	3,54	22,5	8,90	3,48	22,9
(002)	4,35	4,08	-	4,48	4,27	-	4,53	3,73	-	4,59	4,46	-
(003)	2,91	3,93	-	2,95	4,06	-	2,95	4,18	-	2,94	3,79	-
(004)	1,97	-	-	1,98	-	-	1,98	-	-	1,98	-	-

Comme évoqué précédemment, une feuille dix fois plus épaisse que celle de 0,1 mm a été fluorée dans les mêmes conditions que celle utilisée pour l'échantillon F410-Foil0,1. Cet échantillon, nommé F410-Foil1,0, a été caractérisé par DRX à l'IJL puisque le diffractomètre utilisé permet une analyse en mode « cristal orientable » et permet donc d'étudier plus finement sa structure cristalline. L'échantillon F410-Foil0,1 a également été caractérisé de cette manière afin de pouvoir comparer l'effet de l'épaisseur de la feuille initiale pour la synthèse de la phase $(C_2F)_n$.

Les diffractogrammes (*00l*) des échantillons F410-Foil1,0 et F410-Foil0,1 (***Figure III.10c***) présentent des allures identiques et sont par ailleurs similaires aux diffractogrammes de la série FT_A-Foil0,1 acquis par un diffractomètre avec une source Cu Kα. On retrouve ainsi les plans (001), (002), (003), et (004) à 4,5, 8,9, 13,6 et 20,5 °. Les valeurs de d_i, FWHM et L_c ont été calculées pour ces deux échantillons et sont rassemblés dans le ***Tableau III.4***. On remarque que les échantillons F410-Foil0.1 et F410-Foil1,0 présentent une $d_{(001)}$ similaire 8,9 et 8,8 Å, respectivement. La longueur de cohérence L_c est de 26 Å pour F410-Foil0,1 et de 28,8 Å pour F410-Foil1,0. En se basant sur ces valeurs et la $d_{(001)}$, le nombre de feuillets de ces deux échantillons dans une cristallite vaut respectivement 2,92 et 3,27. Ainsi, puisque les valeurs de L_c sont similaires entre les deux feuilles et que le nombre de feuillet se situe aux alentours de 3, nous pouvons alors conclure que ni la taille des cristallites, ni le nombre de feuillets les constituants, ne sont modifiés dans le cas de la fluoration d'une feuille 10 fois plus épaisse (F410-Foil1,0). La fluoration est donc équivalente pour une feuille de 0,1 ou de 1,0 mm d'épaisseur.

Tableau III.4 Comparaison de la $d_{(hkl)}$ (en Å), FWHM (°) et $Lc_{(001)}$ (en Å) entre la feuille de GF de 0,1 et de 1 mm d'épaisseur. Les données DRX ont été acquises en utilisant un source Mo $K\alpha_1$ (λ = 0,7093 Å).

	F410-Foil0,1			**F410-Foil1,0**		
	$d_{(00l)}$ (Å)	FWHM (°)	$L_{c\ (001)}$ (Å)	$d_{(00l)}$ (Å)	FWHM (°)	$L_{c\ (001)}$ (Å)
(001)	8,90	1,41	26,0	8,80	1,27	28,8
(002)	4,50	2,07	-	4,33	1,92	-
(003)	2,95	1,74	-	2,97	1,86	-
(004)	1,99	-	-	1,99	-	-

Par ailleurs, il est intéressant de noter qu'une L_c de 22 Å et une $d_{(001)}$ de 8,63 Å (2,55 feuillets/cristallite) avaient été calculées sur le diffractogramme CuKα de l'échantillon F410-Foil0,1 (26 et 8,9 Å, respectivement, dans le diffractogramme MoKα). Une explication serait le fait que deux morceaux de l'échantillon (provenant de la même feuille de F410-Foil0,1) aient été analysés, d'où ces légères différences. Ainsi, l'analyse des plans (*00l*) des échantillons F410-Foil1,0 et F410-Foil0,1 confirme la distance inter-feuillet élevée avec une valeur de 8,9 Å, ce qui correspondrait à une teneur élevée en $(C_2F)_n$. Néanmoins, deux plans (*hk0*) sont observés dans le diffractogramme (*00l*) : (100) à 2,18 Å (~19 °) et (110) à 1,28 Å (~32 °). Cet effet peut être attribué au fait que lors du processus de synthèse des feuilles de graphite par exfoliation puis compaction par laminage (*cf*. §II.1.1.2.2, Chapitre II), certains feuillets ont pu être pliés, se positionnant alors dans une orientation cristallographique différente de l'axe *c*.

En ce qui concerne le motif (*hk0*) (***Figure III.10d***), trois pics de diffraction sont visibles pour les deux échantillons analysés : les plans (100), (110) et (200) à 2,17 (19 °), 1,28 (32 °) et 1,09 Å (38 °), respectivement. Comme précédemment, la variation de l'épaisseur de la feuille n'engendre aucune différence significative sur les diffractions ; les largeurs et positions des pics *hk0* restent équivalentes à celles obtenues pour la feuille de 0,1 mm d'épaisseur. On peut remarquer la présence d'une large bande vers 11 ° dans le diffractogramme de F410-Foil0,1, qui est par ailleurs absente dans celui de F410-Foil1,0. Ce signal s'explique facilement par la quantité de matière plus faible dans une feuille de 0,1 mm d'épaisseur que dans une feuille 10 fois plus épaisse. De plus, le morceau de F410-Foil0,1 analysé était légèrement biseauté contrairement à F410-Foil1,0, ce qui a dû modifier très légèrement le diffractogramme.

Puisque l'étude des plans (*hk0*) des échantillons F410-Foil0,1 et F410-Foil1,0 indique des résultats similaires pour les deux feuilles : le paramètre de maille *a* et la distance entre deux atomes de carbone $d_{C\text{-}C}$ peuvent être considérés identiques dans les deux échantillons. Ainsi, *a* = 2,53 Å et $d_{C\text{-}C}$ = 1,46 Å pour les deux feuilles de GF. Ces valeurs sont identiques à celles obtenues pour des poudres de GF (§III.2.1.1), ce qui était attendu puisque les feuilles de GF (quelle que soit l'épaisseur) sont constituées majoritairement par la phase $(C_2F)_n$, tout comme les échantillons en poudre.

En résumé, les conclusions obtenues par la caractérisation par DRX indiquent que quelle que soit l'épaisseur de la feuille et, de manière plus surprenante, quelle que soit la température de recuit sous F_2 (390-460 °C), les diffractogrammes des feuilles de graphite fluoré peuvent être indexés par la phase $(C_2F)_n$ et aucun pic de diffraction correspondant au graphite initial ou à la phase $(CF)_n$ n'a été observé. Ainsi, la fluoration des feuilles, d'épaisseur 0,1 ou 1,0 mm, est homogène même à cœur puisque des morceaux provenant du centre des feuilles ont été analysés et ne montrent aucune trace d'exfoliation. Par ailleurs, un recuit sous F_2 pur de la feuille de GF de 0,1 mm d'épaisseur semble favoriser une teneur élevée en $(C_2F)_n$ contrairement à un recuit à 390 °C puisqu'une d_i de 8,9 Å (F460-Foil0,1) est atteinte contre 8,4 Å pour F390-Foil0,1.

2.2.2 TENEUR EN PHASE $(C_2F)_N$ ET NATURE DES LIAISONS C-F

De la même façon que pour les poudres de graphite, une étude par spectroscopie RMN sur les noyaux ^{13}C (***Figure III.11a***) et ^{19}F (***Figure III.11b***) a été réalisée sur les échantillons F410-Foil0,1 et F410-Foil1,0. Par ailleurs, l'échantillon F410-NG (96 % de $(C_2F)_n$) est utilisé ici comme référence tandis que l'échantillon de graphite fluoré à 600 °C pendant 3 h constitue notre référence $(CF)_n$.

Comme attendu, les spectres RMN ^{13}C des feuilles fluorées (1,0 mm courbe noire, 0,1 mm courbe rouge) sont composés des résonances des liaisons C-F (84 ppm) et C sp^3 (ou C-C-F, 42 ppm) et s'avèrent similaires à $(C_2F)_n$. Cela indique une teneur élevée en $(C_2F)_n$ des feuilles de GF. Une très faible quantité de carbones sp^2 non fluorés (nommé Csp^2-C-F) est mis en évidence dans les échantillons F410-Foil0,1 et F410-Foil1,0 par la bande à 135 ppm. Afin de mettre en évidence les groupements CF_2 avec une bande attendue à 110 ppm, des spectres MAS en polarisation croisée ^{19}F vers ^{13}C (dénommés ^{19}F-^{13}C CP-MAS) ont été enregistrés. Seules les caractéristiques des liaisons C-F et C-C-F apparaissent, signe que les groupements CF_2 sont très faibles voire inexistants dans F410-Foil0,1 et F410-Foil1,0.

En comparaison du spectre ^{13}C de $(C_2F)_n$ (***Figure III.11a***), les bandes C-C-F des deux feuilles de GF sont moins intenses. D'après le rapport des surfaces $S_{C\text{-}F}$ et $S_{C\text{-}C\text{-}F}$, un taux en liaison C-F dans la phase $(C_2F)_n$ de 77 % (23 % dans $(CF)_n$) est atteint pour F410-Foil0.1 (décomposition du spectre ^{13}C visible en ***Figure III.11b***). Le rapport F/C donne une valeur de 0,55, en bonne adéquation avec la méthode par prise de masse (proche de 0,6). Lorsque l'épaisseur initiale de la feuille est de 1,0 mm, des données très proches sont obtenues. F410-Foil1.0 présente un F/C de 0,58 et une teneur en phase $(C_2F)_n$ égale à 71 %. Ainsi, malgré des conditions de fluoration identiques, un taux de $(CF)_n$ plus élevé est obtenu pour une feuille d'1,0 mm d'épaisseur.

Les spectres ^{13}C de l'ensemble des échantillons de la série FT_A-Foil0,1 ont été enregistrés afin de suivre l'influence de la température de recuit sous F_2 (***Figure III.11c***). Tous présentent les bandes C-F et Csp^3-C-F comme attendu, et le signal Csp^2-C-F semble diminuer à mesure que T_A augmente. Les taux de liaison C-F de la phase $(C_2F)_n$ suivants sont obtenus pour les échantillons F390-Foil0,1, F430-Foil0,1 et F460-Foil0,1 : 75, 76 et 69 %, respectivement. Ainsi, pour une température de recuit sous F_2 comprise entre 390 et 430 °C le pourcentage en $(C_2F)_n$ reste identique, tout comme le rapport F/C qui est de 0,56 pour les trois échantillons. Seul l'échantillon avec une T_A de 460 °C montre un pourcentage inférieur à 70 % en $(C_2F)_n$ et un rapport F/C de 0,59. L'ensemble des valeurs du pourcentage de $(C_2F)_n$ et du rapport F/C sont rassemblées dans le ***Tableau III.5***.

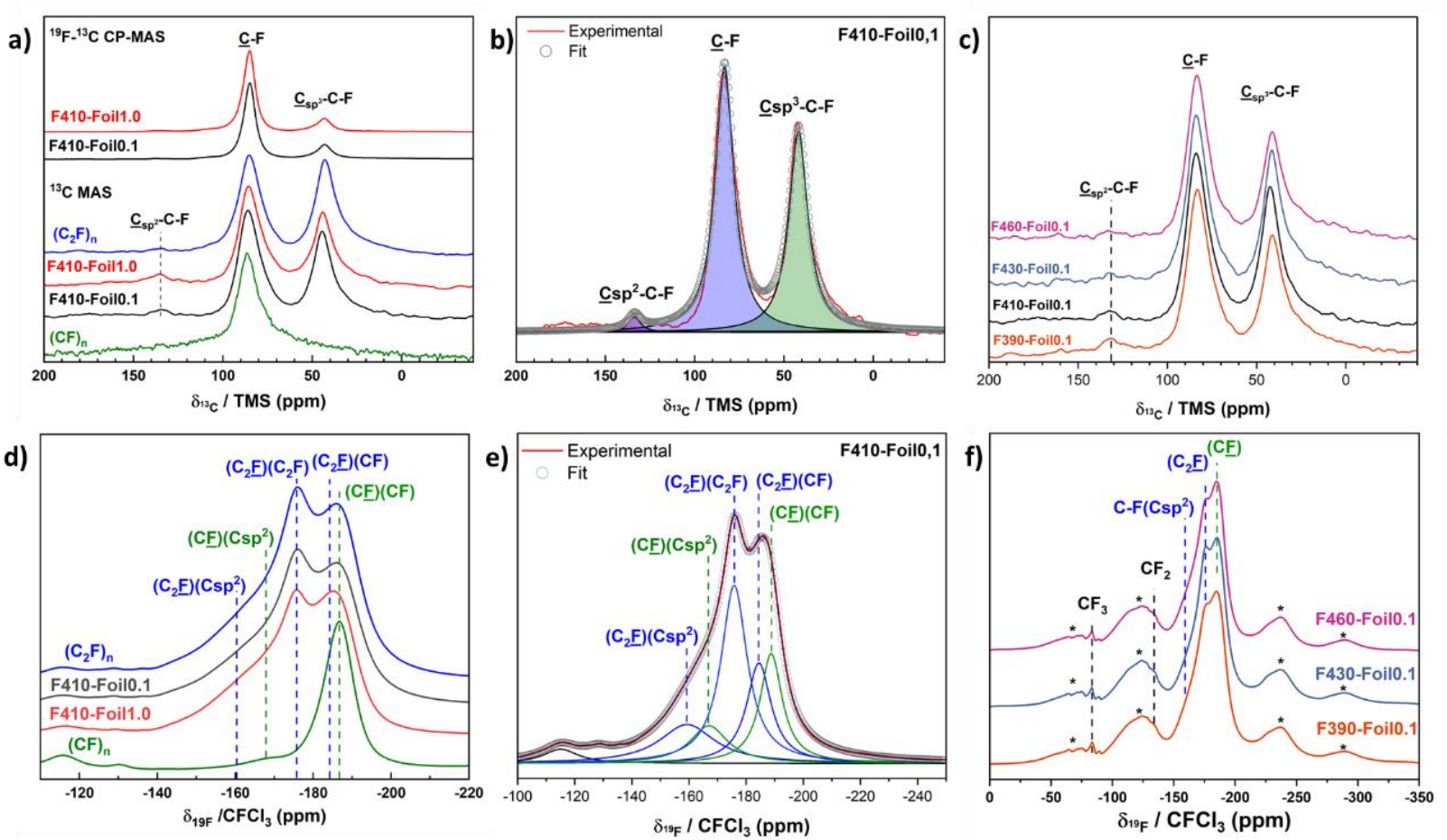

Figure III.11 (**a**) Spectres MAS-RMN du noyau ^{13}C et CP ^{19}F-^{13}C des échantillons F410-Foil0,1 (ligne noire) et F410-Foil1,0 (ligne rouge). (**b**) Exemple de déconvolution du spectre ^{13}C de F410-Foil0,1. (**c**) Spectres ^{13}C des échantillons de la série FT_A-Foil0,1, avec T_A = 390, 410, 430 et 460 °C. (**d**) Spectres MAS-RMN du noyau ^{19}F des échantillons F410-Foil0,1 et F410-Foil1,0, avec (**e**) la déconvolution du spectre ^{19}F de F410-Foil0,1 et (**f**) les spectres ^{19}F des échantillons F390-Foil0,1, F430-Foil0,1 et F460-Foil0,1. La vitesse de rotation est de 10 et 30 kHz, respectivement pour les spectres ^{13}C et ^{19}F. Les spectres ^{19}F des échantillons F390-Foil0,1, F430-Foil0,1 et F460-Foil0,1 ont été enregistrés avec une autre sonde que celle utilisée pour F410-Foil0,1, la vitesse de rotation est cette fois de 14 kHz (rotor de 4 mm de diamètre). L'échantillon F440-NG est utilisé comme référence $(C_2F)_n$ pour les spectres ^{13}C et ^{19}F (en bleu) et un échantillon de KS de granulométrie 4 µm fluoré à 600 °C pendant 3 h constitue notre référence $(CF)_n$ (en vert).

Tableau III.5 Pourcentages de la phase $(C_2F)_n$ extraits des données RMN ^{13}C pour la série d'échantillons FT_A-Foil0,1 et de l'échantillon F410-Foil1,0.

	F390-Foil0,1	**F410-Foil0,1**	**F430-Foil0,1**	**F460-Foil0,1**	**F410-Foil1,0**
% $(C_2F)_n$	75 ± 2	77 ± 2	76 ± 2	69 ± 2	71 ± 2
F/C*	0,56 ± 0,01	0,56 ± 0,01	0,56 ± 0,01	0,59 ± 0,01	0,58 ± 0,01

Les spectres ^{19}F des feuilles de graphite de 0,1 et 1,0 mm recuit sous F_2 à 410 °C ont été enregistrés et sont présentés en ***Figure III.11d***. Comme attendu de par leur teneur élevée en phase $(C_2F)_n$, les échantillons F410-Foil1,0 et F410-Foil0,1 présentent un spectre ^{19}F similaire à celui de $(C_2F)_n$ et indique la coexistence des deux phases de GF puisque la bande à -178 ppm ($(C_2F)_n$) et celle à -184 ppm ($(CF)_n$) sont visibles. L'épaulement de -140 à -170 ppm des spectres ^{19}F de F410-Foil1,0 et F410-Foil0,1 indique la présence de liaisons C-F à proximité de C sp². La décomposition des spectres ^{19}F de F410-Foil0,1 et F410-Foil1,0 a été réalisée de la même façon que précédemment (l'exemple de F410-Foil0,1 est donné en ***Figure III.11e***). La présence de groupements CF_2 (-120 ppm) et CF_3 (-80 ppm) est exclue au vu de leur absence des spectres de polarisation croisée ^{19}F-^{13}C. Ainsi, les spectres ^{19}F sont constitués des liaisons C-F dans $(C_2F)_n$ pure, $(C_2\underline{F})(C_2F)$ à -178 ppm, et $(CF)_n$, $(C\underline{F})(CF)$ à -188 ppm, mais également des liaisons C-F de $(C_2F)_n$ en interaction avec les C-F de $(CF)_n$, $(C_2\underline{F})(CF)$, à -183 ppm. La présence de C sp² dans le spectre ^{13}C des feuilles de GF implique l'existence de liaisons $\underline{C}sp^2$-C-F en interaction avec les deux phases. Ainsi, l'épaulement à -164 ppm est attribué aux liaisons C-F dans les types $(C_2F)(\underline{C}sp^2)$ et $(CF)(\underline{C}sp^2)$.

Les spectres ^{19}F des échantillons F390-Foil0,1, F430-Foil0,1 et F460-Foil0,1 ont également été acquis (***Figure III.11f***), mais cette fois avec une sonde ^{19}F différente de celle utilisée pour caractériser les échantillons F410-Foil0,1 et F410-Foil1,0. La vitesse de rotation n'est ici que de 14 kHz, contre 30 kHz pour ces deux derniers échantillons. Il en résulte des bandes de rotation plus proches de celles isotropes (symbolisées par *). Cependant les mêmes informations sont obtenues, à savoir la présence des liaisons C-F de $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$, leur interaction mutuelle et avec les C sp² résiduels. Par ailleurs, on peut observer que l'intensité de la bande $(C\underline{F})$ à -188 ppm est plus élevée que celle de $(C_2\underline{F})$ dans les spectres ^{19}F des échantillons F390-Foil0,1, F430-Foil0,1 et F460-Foil0,1, or seul F460-Foil0,1 possède un $\%(C_2F)_n$ plus faible que les autres échantillons (69 % contre 77 % en moyenne). Une explication pourrait être une légère surestimation du $\%(C_2F)_n$ dans ces 3 échantillons (incertitude de 2 % ici).

En résumé, le même protocole de fluoration en deux étapes que pour les poudres de graphite a été utilisé sur des feuilles de graphite. Il en résulte alors des GF avec une teneur élevée en phase $(C_2F)_n$, entre 70 et 77 % suivant la température de recuit sous F_2. Une feuille de graphite 10 fois plus épaisse que celle de 0,1 mm a également été fluorée et là encore un taux de $(C_2F)_n$ de 71 % est obtenu, ce qui indique que les conditions de fluoration et de recuit sous F_2 sont parfaitement adaptées pour des feuilles de graphite plus épaisses. Cependant, la présence de carbones graphitiques résiduels a été reportée dans toutes les feuilles de GF analysées. Une durée de fluoration plus longue permettrait probablement de les convertir en $(C_2F)_n$.

Il est également intéressant de comparer les spectres infrarouge de nos références $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$ avec ceux de F410-Foil0.1 et F410-Foil1.0 (***Figure III.12***). Le même profil que celui observé pour $(C_2F)_n$ est observé pour les deux feuilles de GF avec la présence des vibrations de la liaison C-F covalente située à environ 1200 cm^{-1} et celles liées à $(C_2F)_n$ à 1350 et 940 cm^{-1}. La principale différence entre les spectres FTIR des feuilles et de la poudre de GF réside dans la largeur de la bande à 1200 cm^{-1}, qui est plus étroite pour les feuilles.

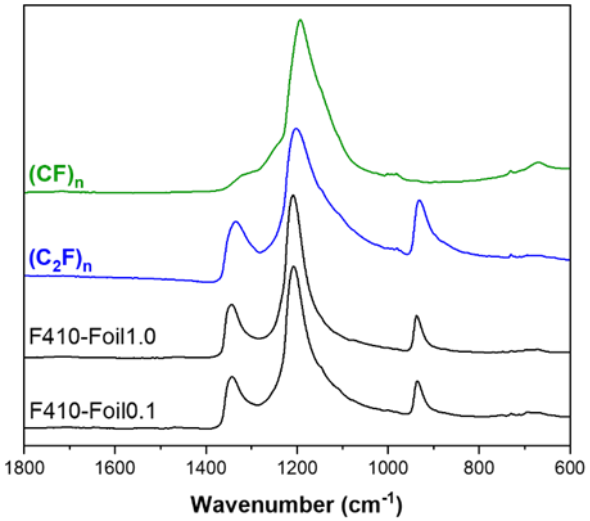

Figure III.12 Spectres FTIR des feuilles de graphite fluoré (0,1 et 1,0 mm recuites à 410 °C) et de composés de référence $(C_2F)_n$ (échantillon F440-NG) et $(CF)_n$.

Finalement, l'application du même protocole de fluoration que celui utilisé pour les poudres de graphite a permis d'éviter l'exfoliation partielle des feuilles de graphite, quelle que soit leur épaisseur initiale, 0,1 ou 1,0 mm, tout en assurant une fluoration homogène. En effet, les diffractogrammes des deux feuilles correspondent parfaitement à la phase $(C_2F)_n$ avec une distance interfeuillet entre 8,4 et 8,9 Å suivant l'échantillon. De plus, aucun pic de diffraction de la phase $(CF)_n$ ou de graphite n'a été détecté sur les diffractogrammes. La fluoration des feuilles de graphite a abouti à des GF possédant une forte teneur en $(C_2F)_n$, à savoir 77 et 71 % pour les feuilles de graphite de 0,1 et 1,0 mm d'épaisseur. Ce taux élevé fournit un spectre IR typique de la phase $(C_2F)_n$ (3 bandes à 1350, 1200 et 940 cm^{-1}). Cependant, l'analyse par RMN a révélé la présence de C sp^2 résiduel, mais en faible teneur compte tenu de l'intensité de la bande Csp²-C-F. De fortes teneurs en $(C_2F)_n$ sont également obtenues pour des feuilles d'épaisseur 0,1 mm recuit à 390 et 430 °C (75-76 %), seule une température de recuit de 460 °C induit la conversion des liaisons C-F en $(CF)_n$. Ainsi, avec une durée de fluoration légèrement plus élevée, des feuilles de GF sans C sp^2 résiduel pourraient être synthétisées. Ces feuilles sont donc très prometteuses en tant que réflecteurs de neutrons lents.

3 LA PHASE $(C_2F)_N$ EN TANT QUE REFLECTEUR DE NEUTRONS LENTS

Les mesures de diffusion de neutrons lents ont été effectuées à l'ILL sur la ligne PF1B au travers de longues campagnes de mesures (28 jours de faisceau sur PF1B obtenus sur proposals compétitifs) qui ont impliquées la plupart des membres partenaires de l'ANR NERF. Un nombre conséquent d'échantillons de GF sous forme de poudre ou de feuilles a été caractérisé et le traitement numérique de ces nombreuses données est actuellement toujours en cours à l'ILL et auprès de collaborateurs externes. Uniquement les résultats liés aux échantillons F450-KS et F440-NG sont présentés ici.

Afin de caractériser les échantillons de GF en termes d'efficacités de réflexion neutronique, un diffractomètre spécialisé a été construit par les membres de l'ANR NERF à cet effet. La description de ce montage peut être trouvée en Annexe 2. Ce diffractomètre permet d'utiliser des longueurs d'onde neutroniques bien supérieures à celles couramment utilisées, de mesurer différentes longueurs d'onde sur une large gamme et de mesurer les neutrons diffusés à presque tous les angles (10-150°).

Afin de déterminer le potentiel de réflectivité d'un matériau, une mesure de la section efficace de diffusion cohérente des neutrons $\sigma_{diff.coh}$ doit être effectuée. Cette grandeur caractérise la probabilité d'interaction des neutrons avec la matière, dont la diffusion se fait de manière unidirectionnelle. Or, la diffusion s'effectue dans toute la gamme angulaire. Cette dépendance angulaire des neutrons diffusés est un aspect très important de la diffusion des neutrons. Pour décrire cette dépendance la *section efficace de diffusion différentielle* $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ est utilisée et est définie comme l'intensité des neutrons diffusés dans un angle solide particulier, dΩ, de direction θ et ϕ. L'angle de diffusion θ, l'angle azimutal ϕ et l'angle solide dΩ sont illustrés dans la ***Figure III.13***.

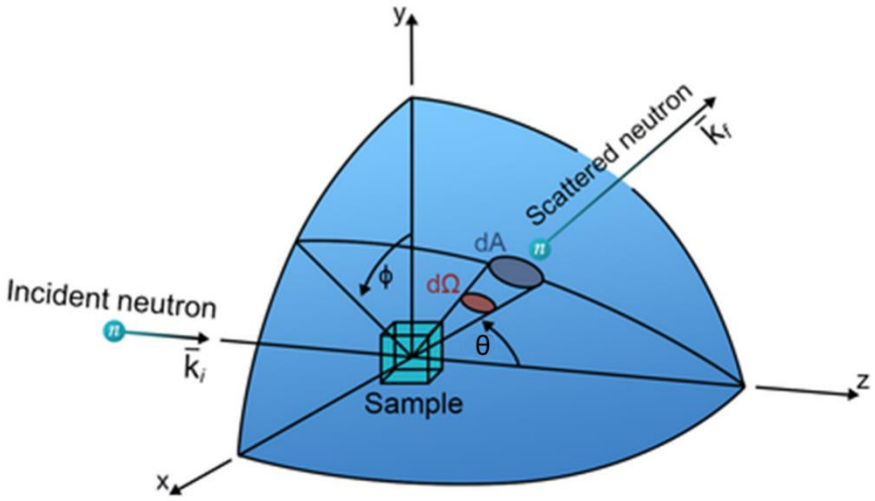

Figure III.13 Illustration de la géométrie de diffusion des neutrons. Les neutrons incidents diffusent au centre de la sphère avec l'angle de diffusion θ (dans le plan yz) et l'angle azimutal ϕ (dans le plan xy). Les neutrons diffusent au travers de l'angle solide dΩ. Repris de la référence [16].

La section efficace de diffusion différentielle peut être élargie à l'ensemble du matériau sondé et se traduit par une autre grandeur : la *section efficace de diffusion différentielle macroscopique* $\frac{d\Sigma(\lambda_n)}{d\Theta}$. Ici Σ (*section efficace de diffusion macroscopique*) représente $\sigma_{diff.coh}$ par rapport à la densité volumique d'atome (N) dans le matériau, donnant la relation suivante :

$$\Sigma = \sigma \cdot \mathrm{N} = \sigma \cdot \frac{\rho \cdot \mathcal{N}_A}{M} \qquad \text{Eq. III.3}$$

avec ρ la densité du matériau (en g/cm^3), $\mathcal{N}_A$ la constante d'Avogadro (6,022.10^{23} atomes/mol) et M la masse molaire du matériau (en g/mol).

$\frac{d\Sigma(\lambda_n)}{d\Theta}$ représente donc le nombre total de neutrons diffusés, après interaction avec le matériau, au travers de l'angle solide dΩ par rapport aux angles θ et ϕ. Une manière de représenter cette grandeur consiste à tracer la probabilité de neutrons diffusés en fonction de l'angle de diffusion et de la longueur d'onde des neutrons. D'une manière simplifiée, $\frac{d\Sigma(\lambda_n)}{d\Theta}$ peut être théorisé à partir d'un autre phénomène optique, la diffraction. En effet, la diffraction et la diffusion représentent *in fine* la courbure, la redirection et la dispersion d'onde, qu'elles soient de nature électromagnétique (RX) ou neutronique. Ainsi, à partir des données expérimentales de DRX des échantillons F450-KS, F440-NG et KS44 (non montrées) il est possible d'estimer l'allure de $\frac{d\Sigma(\lambda_n)}{d\Theta}$.

Les ***Figure III.14a*** et ***Figure III.14b*** représentent la loi de Bragg (Eq. II.3, Chapitre II) en fonction de la longueur d'onde des RX pour chaque $d_{(hkl)}$ identifiée pour le graphite initial KS44 (***Figure III.14a***) et pour les GF F450-KS et F440-NG (***Figure III.14b***). Comme illustré, il n'y a que très peu de différence entre un GF de 74 ou 96 % en $(C_2F)_n$, contrairement au graphite initial KS44. Ainsi, en mesurant $\frac{d\Sigma(\lambda_n)}{d\Theta}$ nous devons nous attendre à obtenir des courbes similaires, qui permettront par ailleurs de vérifier la d_i des GF.

La section efficace de diffusion différentielle macroscopique $\frac{d\Sigma(\lambda_n)}{d\Theta}$ a été mesurée sur la poudre de graphite initial KS44 (***Figure III.14c***) et sur la poudre de F450-KS (***Figure III.14d***). La densité ρ de ces échantillons est respectivement 0.337 et 0.586 g/cm^3. L'axe des abscisses correspond à l'angle de diffusion θ (en °) et l'axe des ordonnées correspond à la longueur d'onde des neutrons λ_n (en Å), la luminosité correspond à $\frac{d\Sigma(\lambda_n)}{d\Theta}$ (en cm/degré).

Concernant KS44 (***Figure III.14c***), trois courbes sont observées, dont une particulièrement intense. La ligne bleue continue montre comment le pic de diffusion de KS44 devrait se produire suivant le plan cristallin ayant la plus grande distance interplanaire ((002) à 3,35 Å). Ainsi, la courbe intense représente bien le plan (002) du graphite. La courbe située au-dessus est due au téflon entourant l'échantillon. Son pic de diffusion a été calculé avec d ~ 4,9 Å (ligne cyan en pointillée). Certains effets comme la diffusion des neutrons sur le porte-échantillon en téflon des échantillons et les distorsions aux petits angles de diffusion ne sont pas encore éliminés des données expérimentales. Ces analyses sont en cours de traitement par nos collègues de l'ILL. La troisième courbe est le pic de diffusion du plan (100) du graphite, d = 2,13 Å (ligne verte continue).

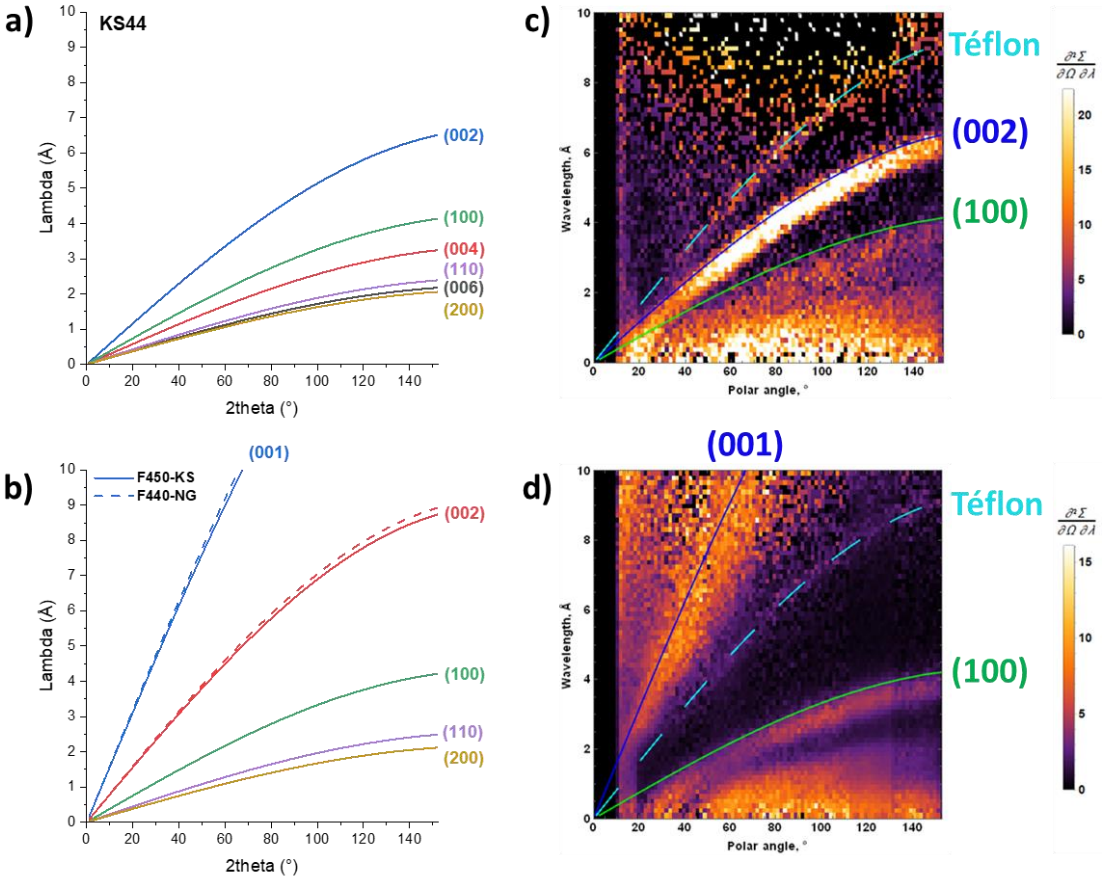

Figure III.14 Illustration de la diffusion angulaire en fonction de la longueur d'onde λ à partir des données DRX du graphite initial KS44 (**a**) et des échantillons F440-NG et F450-KS (**b**). Le plan de diffraction (*hkl*) est indiqué entre parenthèses. (**c**-**d**) mesures expérimentales de la section efficace de diffusion différentielle macroscopique $\frac{d\Sigma(\lambda_n)}{d\Theta}$ des échantillons KS44 (**c**) et F450-KS (**d**), respectivement. La barre colorimétrique correspond à $\frac{d\Sigma(\lambda_n)}{d\Theta}$ (en cm/degrés). Les lignes solides représentent les échantillons (KS44 et F450-KS), tandis que les lignes en pointillées (cyan) représentent le porte-échantillon en Téflon (d = 4,9 Å).

La ***Figure III.14d*** montre les données expérimentales de F450-KS, où les pics de diffusion du plan (001) de F450-KS calculées à 9,1 Å (ligne bleue continue) et du téflon (ligne pointillée) sont représentés. Comme précédemment, trois courbes sont observées correspondant à la diffusion du plan (001) de F450-KS (ligne bleue continue), du téflon (ligne cyan en pointillée) et du plan (100) de F450-KS (ligne verte continue). On remarque que l'intensité de la diffusion est moins élevée que pour KS44, mais la diffusion du plan (100) est bien mieux marquée. Les plans (110) et (200) de F450-KS pourraient également apporter de la diffusion puisqu'une courbe semble se démarquer aux grands angles (> 100°) du bruit de fond vers les faibles λ.

Ainsi, une bonne correspondance est trouvée entre le modèle basé sur les données DRX, la simulation du pic de diffusion des neutrons des plans possédant la plus grande distance interplanaire et les données expérimentales.

Pour rappel, la détermination de l'efficacité des GF en tant que réflecteurs de neutrons lents se base sur le seuil de Bragg, correspondant à λ_n à partir de laquelle celle-ci est supérieure à la distance caractéristique entre les atomes d'une substance. Dans le cas du graphite cette dernière correspond à $\lambda_n^{Bragg(Gr)} = 2 \cdot d_{Gr} = 6.70$ Å (d_{gr} = 3,35 Å) [1]. Ainsi, en théorie pour des GF à haute teneur en phase $(C_2F)_n$, ce seuil devrait se situer aux alentours de 18 Å pour une $d_{(C2F)n}$ de 9 Å.

La ***Figure III.15*** illustre les données sur la section efficace macroscopique totale pour la diffusion des neutrons dans la gamme d'angles 10-150° pour les poudres F440-NG ($\rho_{F440\text{-}NG}$ = 0,677 g/cm^3), F450-KS ($\rho_{F450\text{-}KS}$ = 0,586 g/cm^3) et du graphite initial KS44 (ρ_{KS44} = 0,337 g/cm^3). La section efficace macroscopique totale de diffusion des neutrons sur l'échantillon KS44 est constante pour λ_n allant de 2 à 5 Å (~2000-790 m/s) puis, comme attendu, chute brusquement à proximité de $\lambda_n^{Bragg(Gr)}$ (> 5 Å), jusqu'à atteindre pratiquement zéro pour une longueur d'onde de 9 Å (440 m/s). A l'inverse, la diffusion des neutrons avec des longueurs d'onde $< \lambda_n^{Bragg(Gr)}$ dans les échantillons F450-KS et F440-NG est approximativement égale à la diffusion dans le graphite de départ KS44, mais aux longueurs d'onde $> \lambda_n^{Bragg(Gr)}$, la diffusion augmente jusqu'à des valeurs dépassant les sections efficaces des neutrons avec des longueurs d'onde $< \lambda_n^{Bragg(Gr)}$. La section efficace macroscopique totale calculée pour un échantillon de F450-KS compacté (ρ = 2,6 g/cm^3) montre une augmentation significative de la diffusion des neutrons lorsque $\lambda_n > \lambda_n^{Bragg(Gr)}$. Ce comportement illustre parfaitement l'influence de la densification des poudres sur l'efficacité de la diffusion des neutrons.

La réflectivité théorique de plusieurs couches de F450-KS compressées a été calculée avec différentes épaisseurs (5, 10, 20 cm et une épaisseur infinie) et est présentée dans la ***Figure III.16***. La réflectivité a été simulée à l'aide d'une méthode algébrique de calcul de l'albédo neutronique [17]. D'après ces calculs, peu importe l'épaisseur du réflecteur, une chute de la réflectivité est observée au-delà d'une longueur d'onde neutronique de 3 Å (soit v ~1320 m/s), puis finit par augmenter au-delà de 5 Å (~ 790 m/s) pour retrouver sa réflectivité initiale à 9 Å (~ 440 m/s). Par ailleurs, on peut constater que plus l'épaisseur du réflecteur est grande, meilleure est la réflectivité. De plus, peu de différences sont visibles entre un réflecteur de F450-KS de 20 cm d'épaisseur ou doté d'une épaisseur infinie.

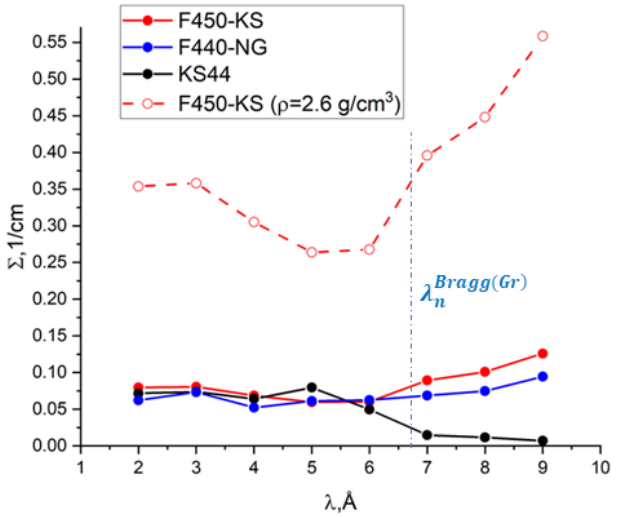

Figure III.15 Section efficace de diffusion des neutrons macroscopique totale dans la gamme angulaire 10-150° pour les trois échantillons F440-NG ($\rho_{F440\text{-}NG}$ = 0,677 g/cm^3), F450-KS ($\rho_{F450\text{-}KS}$ = 0,586 g/cm^3) et du graphite initial KS44 (ρ_{KS44} = 0,337 g/cm^3). La courbe en pointillés représente la valeur théorique atteinte par l'échantillon F450-KS après densification (ρ = 2,6 g/cm^3). $\lambda_n^{Bragg(Gr)}$ est indiquée par la ligne en tiret-point bleue.

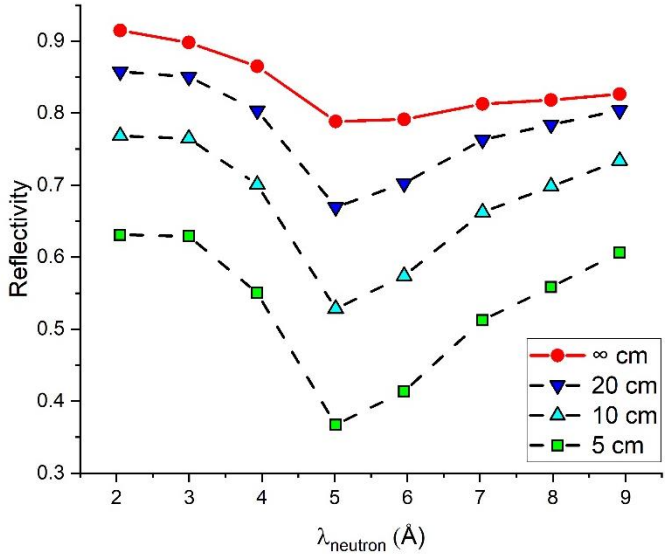

Figure III.16 Réflectivité neutronique calculée en fonction de la longueur d'onde pour des couches de F450-KS avec différentes épaisseurs (5 cm (carrés verts), 10 cm (triangles bleus clairs), 20 cm (triangles bleus), infini (ronds rouges)). Les calculs ont été effectués à partir d'une densité de 2,6 g/cm^3.

Finalement, les mesures de diffusion de neutrons sur les poudres de F440-NG et F450-KS ont confirmé la distance interplannaire de ces échantillons, mais surtout l'hypothèse initiale : les graphites fluorés à haute teneur en phase $(C_2F)_n$ sont des réflecteurs efficaces pour les neutrons avec des longueurs d'onde supérieures à $\lambda_n^{Bragg(Gr)}$ de 6,70 Å.

4 CONCLUSION

Pour créer des réflecteurs de neutrons lents efficaces sur l'entièreté de la plage de vitesses des neutrons lents (0-1000 m/s), le gap de réflectivité situé entre le meilleur supermiroir et le graphite, entre 90 et 600 m/s, doit être comblé. L'hypothèse de départ impliquait l'utilisation du graphite, dont le domaine est défini entre 600 et 4000 m/s, et de mettre à profit sa capacité d'insertion de composés entre ses feuillets afin d'étendre la distance interplannaire et ainsi directement influencer le seuil de Bragg du graphite. Ce seuil définit la longueur d'onde neutronique à laquelle les neutrons traverseront la matière sans être diffusés : il n'y a pas d'interaction et ses neutrons sont perdus. Pour ce faire, uniquement des éléments atomiques possédant une faible absorption des neutrons et une forte probabilité de diffusion sont autorisées. Finalement, mis à part le carbone, le fluor est le seul élément répondant à ce critère. Parmi la liste des matériaux composés de C et de F, les graphites fluorés sortent du lot. En effet, la liaison covalente entre les plans de graphite et les atomes de fluor permet d'étendre la distance interfeuillet jusqu'à 9 Å pour une structure dite poly(dicarbon monofluoride) $(C_2F)_n$. Avec une telle distance, le seuil de Bragg ($\lambda_n^{Bragg} = 2d$) de ce matériau se situe aux alentours de 18 Å, ce qui correspond à une vélocité des neutrons d'environ 220 m/s ; ceci étend donc drastiquement le domaine de diffusion des neutrons. Il est important de noter que ce matériau est une phase intermédiaire lors de la synthèse de graphite hautement fluoré ; la structure finale, de composition CF_1 est un poly(carbon monofluoride) $(CF)_n$ dont la d_i est de 6 Å (λ_n^{Bragg} = 12 Å, soit une vitesse neutronique d'environ 330 m/s).

Malgré la difficulté d'obtenir la phase intermédiaire $(C_2F)_n$, de par son domaine de température de fluoration restreint (350-400 °C), la tendance à la surfluoration et le risque d'exfoliation, nous sommes parvenus à synthétiser des poudres de graphites fluorés à haute teneur en $(C_2F)_n$ dont la teneur maximale obtenue est de 96 % de $(C_2F)_n$, avec une distance interplannaire d'environ 9 Å. Pour cela, la fluoration du graphite s'est déroulée en deux étapes, une première fluoration sous F_2 à 390 °C afin de synthétiser la phase $(C_2F)_n$, puis une deuxième phase de recuit sous F_2 à des températures variables afin de propager la diffusion du fluor au sein des grains et convertir les C sp^2 en $(C_2F)_n$, sans toutefois les surfluorer et aboutir à la phase $(CF)_n$. Disposer d'une phase $(C_2F)_n$ quasi-pure a permis de contribuer à sa compréhension et de faire avancer les techniques de caractérisation, en particulier les spectroscopies RMN et infrarouge. Des attributions plus complètes sont proposées dans les deux cas, de même qu'une méthode simple d'estimation du taux de $(C_2F)_n$ sur la base de simples spectres infrarouge (acquis en quelques minutes contre 12 à 18 h pour la RMN ^{13}C). Le seul inconvénient des GF sous forme de poudre est leur impossibilité à se densifier par compaction, notamment due à la répulsion coulombienne entre les atomes de fluor. En effet, une densité élevée permet de favoriser les interactions neutron-matière et ainsi favoriser la réflectivité des neutrons lents.

Afin de palier à la difficulté que représente la densification de tels composés, des feuilles de graphites ont été fluorées en appliquant les mêmes conditions de fluoration que pour les poudres de graphite. Le principale désavantage des feuilles de graphites est leur tendance à l'exfoliation, ce qui nuirait drastiquement aux propriétés de réflectivité des neutrons puisque le matériau perdrait de sa densité. Or, de par ces conditions de fluoration des taux élevés en $(C_2F)_n$ ont également été obtenus, soit ~75 % et aucune exfoliation n'a été constatée. Ces différents échantillons ont été caractérisés par DRX,

MET et par spectroscopies RMN et IR. L'ensemble de ces techniques confirme la haute teneur en $(C_2F)_n$ et la grande distance interplanaire (9-9,2 Å) des feuilles de GF. Cependant, une très faible teneur en C sp^2 résiduel est détectée, mais en trop faible quantité pour influencer la structure cristalline des GF. De plus, la flexibilité des feuilles est maintenue après la fluoration, ce qui permettrait de construire des parois courbes avec les feuilles de graphite fluoré pour ces nouveaux réflecteurs de neutrons lents. Toutes ces caractéristiques font que les feuilles de graphite fluoré sont très prometteuses en tant que réflecteurs de neutrons lents.

Afin de caractériser ces matériaux et déterminer leur efficacité à réfléchir des neutrons lents, plusieurs campagnes de mesures en utilisant le faisceau de neutrons de l'instrument PF1B à l'ILL (Grenoble, France) ont été nécessaires, tout comme la construction d'un diffractomètre spécialisé pour nos travaux et unique au monde. Les mesures ont révélé qu'un graphite fluoré riche en $(C_2F)_n$ peut être utilisé comme un réflecteur efficace pour les neutrons lents dont les longueurs d'onde se situent dans la gamme $\lambda_n^{Bragg(Gr)} - \lambda_n^{(C_2F)n} \cong 6 - 18$ Å et en dessous, couvrant complètement l'écart dans la réflectivité des réflecteurs de neutrons modernes. Ces données sont tracées dans la ***Figure III.17*** et comparées aux autres réflecteurs généralement utilisés. La complémentarité avec les nanodiamants fluorés (F-ND, courbe verte en pointillée, issue de calculs) est évidente sur cette figure. Le gap de réflectivité peut être totalement couvert en couplant des F-ND et des GF. Les travaux sur la purification et la fluoration des nanodiamants seront décrits dans le chapitre suivant.

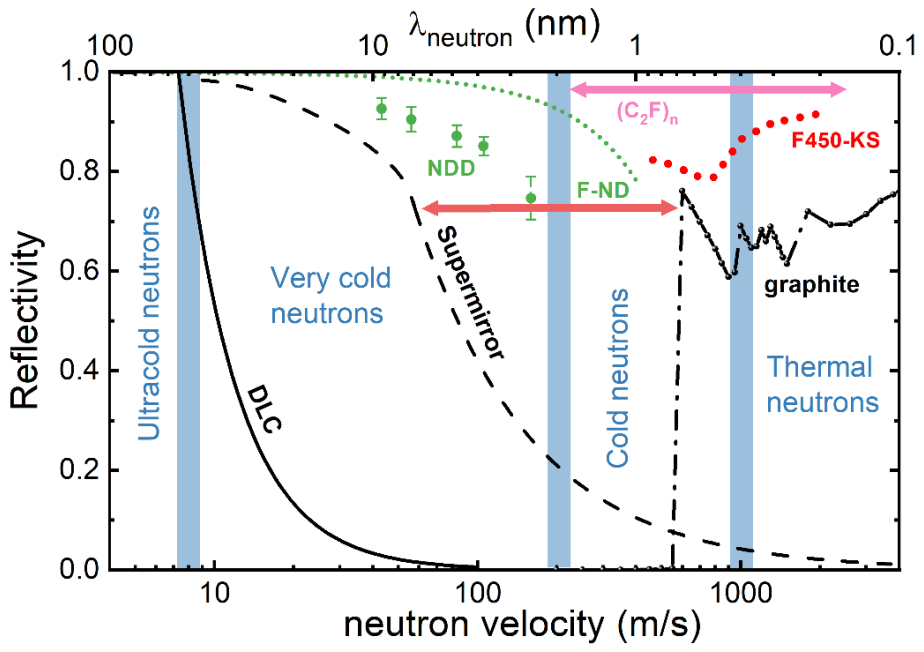

Figure III.17 Probabilité de réflexion élastique pour un flux de neutrons en fonction de la vitesse des neutrons (échelle du bas) et de leur longueur d'onde (échelle du haut) pour différents réflecteurs: 1) DLC (ligne noire continue) ; 2) le meilleur supermiroir (tirets) ; 3) poudre de NDD (points verts) ; 4) poudre de NDD fluorée (sans hydrogène) d'épaisseur infinie (ligne pointillée verte) ; 5) graphite de réacteur d'épaisseur infinie à température ambiante (calcul, ligne tiret-point) ; 6) réflectivité neutronique simulée pour une couche infinie de F450-KS (ronds rouges). Les gammes de vitesses (longueur d'onde) des neutrons ultrafroids, très froids, froids et thermiques sont séparées par de larges lignes verticales bleues. La flèche rose représente la gamme de longueur d'onde et de vitesses des neutrons pour laquelle une phase $(C_2F)_n$ parfaite fournie la meilleure réflectivité, tandis que la flèche rouge représente le gap de réflectivité.

RÉFÉRENCES

[1] M. UTSURO, K. INOUE, T. SHIBATA, Bragg Cut-Off Effects on Neutron Wave Propagation in Graphite, Journal of Nuclear Science and Technology 5 (1968) 298–308. https://doi.org/10.1080/18811248.1968.9732458.

[2] Y. Kita, N. Watanabe, Y. Fujii, Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 3832–3841. https://doi.org/10.1021/ja00508a020.

[3] K.Henry, et al. « Flexible Fluorinated Graphite Foils with High Content of (C2F)n Phase for Slow Neutron Reflector ». *Dalton Transactions*, 4 mai 2024. https://doi.org/10.1039/D4DT00794H.

[4] Y. Sato, K. Itoh, R. Hagiwara, T. Fukunaga, Y. Ito, Short-range structures of poly(dicarbon monofluoride) (C2F)n and poly(carbon monofluoride) (CF)n, Carbon 42 (2004) 2897–2903. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.06.042.

[5] H. Touhara, K. Kadono, Y. Fujii, N. Watanabe, On the Structure of Graphite Fluoride, Z. Anorg. Allg. Chem. 544 (1987) 7–20. https://doi.org/10.1002/zaac.19875440102.

[6] A.M. Panich, Nuclear magnetic resonance study of fluorine–graphite intercalation compounds and graphite fluorides, Synthetic Metals 100 (1999) 169–185. https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)01512-4.

[7] Y. Ahmad, M. Dubois, K. Guérin, A. Hamwi, Z. Fawal, A.P. Kharitonov, A.V. Generalov, A.Yu. Klyushin, K.A. Simonov, N.A. Vinogradov, I.A. Zhdanov, A.B. Preobrajenski, A.S. Vinogradov, NMR and NEXAFS Study of Various Graphite Fluorides, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 13564–13572. https://doi.org/10.1021/jp401579u.

[8] M. Dubois, J. Giraudet, K. Guérin, A. Hamwi, Z. Fawal, P. Pirotte, F. Masin, EPR and Solid-State NMR Studies of Poly(dicarbon monofluoride) (C2F)n, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 11800–11808. https://doi.org/10.1021/jp061291m.

[9] B.J. Walder, N.B. Schorr, L.B. Brunke, M.P. Siegal, T.M. Alam, K.J. Fritzsching, T.N. Lambert, Composites of (C4F)n and (CF)n Synthesized by Uncatalyzed Fluorination of Graphite, Solids 3 (2022) 237–257. https://doi.org/10.3390/solids3020017.

[10] J. Giraudet, M. Dubois, K. Guérin, C. Delabarre, A. Hamwi, F. Masin, Solid-State NMR Study of the Post-Fluorination of (C2.5F)n Fluorine−GIC, J. Phys. Chem. B 111 (2007) 14143–14151. https://doi.org/10.1021/jp076170g.

[11] X. Chen, M. Dubois, S. Radescu, A. Rawal, C. Zhao, Liquid-phase exfoliation of F-diamane-like nanosheets, Carbon 175 (2021) 124–130. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.081.

[12] M. Colin, X. Chen, M. Dubois, A. Rawal, D.J. Kim, F-diamane-like nanosheets from expanded fluorinated graphite, Applied Surface Science 583 (2022) 152534. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152534.

[13] K. Shen, X. Chen, W. Shen, Z.-H. Huang, B. Liu, F. Kang, Thermal and gas purification of natural graphite for nuclear applications, Carbon 173 (2021) 769–781. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.062.

[14] M. Dubois, K. Guérin, Y. Ahmad, N. Batisse, M. Mar, L. Frezet, W. Hourani, J.-L. Bubendorff, J. Parmentier, S. Hajjar-Garreau, L. Simon, Thermal exfoliation of fluorinated graphite, Carbon 77 (2014) 688–704. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.074.

[15] M. Herraiz, M. Dubois, N. Batisse, S. Hajjar-Garreau, L. Simon, Large-scale synthesis of fluorinated graphene by rapid thermal exfoliation of highly fluorinated graphite, Dalton Trans. 47 (2018) 4596–4606. https://doi.org/10.1039/C7DT04565D.

[16] Basics of neutron scattering - E-neutrons wiki, (n.d.). https://e-learning.pan-training.eu/wiki/Basics_of_neutron_scattering (accessed March 21, 2024).

[17] V.K. Ignatovich, E.P. Shabalin, Algebraic method for calculating a neutron albedo, Phys. Atom. Nuclei 70 (2007) 265–272. https://doi.org/10.1134/S106377880702007X.

CHAPITRE IV

-

ETUDES STRUCTURALES ET ELEMENTAIRES DE NANODIAMANTS DE DETONATION EN VUE DE LEUR PURIFICATION PAR DES TRAITEMENTS SELECTIFS PAR Cl_2 ET F_2

TABLE DES MATIERES

SOUS-CHAPITRE IV-I – CARACTERISATION DES NANODIAMANTS ET DETERMINATION DES IMPURETES INOGANIQUES 150

SOUS-CHAPITRE IV-II – PURIFICATION DE NANODIAMANTS PAR TRAITEMENT THERMIQUE AU CL_2 196

SOUS-CHAPITRE IV-III – MECANSIMES DE FLUORATION DES NANODIAMANTS DE DETONATION 226

La réflectivité des neutrons lents est limitée dans le domaine de vitesse 90-600 m/s à cause des réflecteurs utilisés actuellement. Des travaux sur des nanoparticules de diamant ont mis en évidence le potentiel de ce nanomatériau, avec une réduction du gap de réflectivité à la plage 200-600 m/s. Pour ce faire, des nanodiamants de détonation (NDD) ont été utilisés, car ces derniers possèdent un diamètre calibré autour de 5 nm, taille adéquate pour l'interaction neutron-matière désirée, et sont surtout disponible en quantité industrielle. Cependant, les nombreux groupements hydrogénés et oxygénés induits après le processus par détonation et la post-purification par le fournisseur limitent la réflectivité des NDD. En effet, les atomes d'hydrogène possèdent une section efficace d'absorption élevée (333 mbarn) et une longueur de diffusion *b* négative (-3,74 fm), signifiant que les neutrons seront sujets au potentiel attractif du noyau d'hydrogène. De plus, le processus par détonation aboutit à la formation d'impuretés métalliques et inorganiques qui se révèlent être radioactives une fois activées par le faisceau de neutrons. L'ensemble de ces impuretés limitent donc drastiquement la réflectivité des neutrons lents des NDD.

L'élimination de ces impuretés, sans endommager le cœur diamant et leur taille caractéristique, peut s'effectuer *via* des réactions gaz-solide, tout particulièrement en utilisant des gaz halogénés, le dichlore Cl_2 et le fluor élémentaire F_2. Le premier possède une réactivité élevée envers les métaux, tandis que le second va plutôt réagir sur les groupements C-H et C-OH pour les convertir en liaisons C-F covalentes. Ainsi, la combinaison de ces deux halogènes permettrait d'obtenir des NDD ultrapurs permettant de combler le gap de réflectivité dans le domaine de vitesse 0-400 m/s. La ***Figure IV.1*** représente les effets attendus par les traitements sous Cl_2 et F_2 combinés.

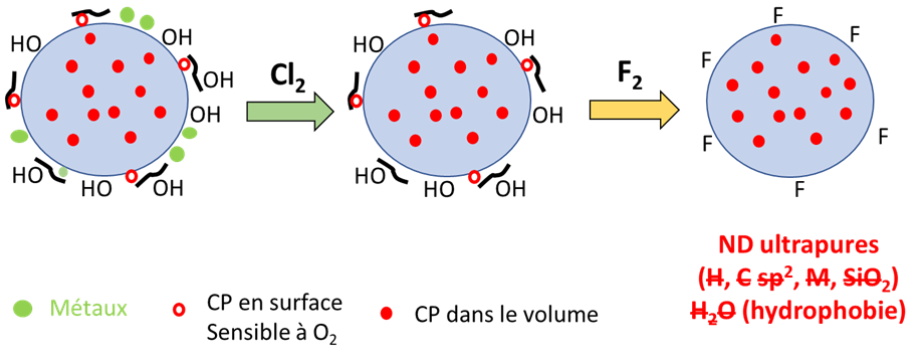

Figure IV.1 Représentation de la purification des NDD par traitement Cl_2 puis F_2. Les métaux sont représentés par les points verts, tandis que les centres paramagnétiques (liaisons pendants et centre NV) dans le cœur et en surface des particules sont représentés par des ronds et cercles rouges, respectivement.

Ce chapitre sera divisé en trois sous-chapitre dans un souci de clarté. Le premier sera dédié à l'étude approfondie de la composition de la surface des nanodiamants de détonation ainsi qu'à l'identification des impuretés inorganiques s'y trouvant à l'état de traces. Le second sous-chapitre détaillera les études de chloration des nanodiamants de détonation et des conditions optimales aboutissant à la réduction significative des impuretés métalliques dans ces particules. Le dernier sous-chapitre est dédié aux travaux de fluoration des nanodiamants purifiés par Cl_2. L'étude des mécanismes de fluoration des nanodiamants de détonation, de l'ordre des traitements d'halogénation, ainsi que de la stabilité physico-chimique de ces nanodiamants fluorés seront également abordés.

SOUS-CHAPITRE IV-I

–

CARACTERISATION DES NANODIAMANTS ET DETERMINATION DES IMPURETES INORGANIQUES

TABLE DES MATIERES

1 CARACTERISATION DES NANODIAMANTS DE DETONATION 152

1.1 ETUDE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DE L'ECHANTILLON ND_B 152
1.2 ETUDE DE LA SURFACE DES NANODIAMANTS 157
1.3 STABILITE THERMIQUE 165
1.4 LES IMPURETES INORGANIQUES DANS ND_B 166
1.4.1 DETECTION DES IMPURETES INORGANIQUES 166
1.4.2 DISCUSSION DE L'ORIGINE DES IMPURETES INORGANIQUES 169
1.4.2.1 ORIGINE DES PARTICULES A BASE DE SILICIUM 169
1.4.2.2 ORIGINE ET NATURE DES COMPOSES CONTENANT DU CHROME, DU FER ET DU POTASSIUM 169
1.4.2.3 ORIGINE DES COMPOSES CONTENANT DU BARYUM 172

2 CONCENTRATION ET DETECTION DES IMPURETES INORGANIQUES 173

2.1 COMBUSTION SELECTIVE DE NANODIAMANTS 173
2.2 CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DE L'ECHANTILLON ODND 174
2.3 DETECTION DES PHASES CRYSTALLINES 177
2.4 CARACTERISATION STRUCTURALE DES CENDRES DE NDD 184
2.5 ANALYSE QUANTITATIVE DES IMPURETES INORGANIQUES DANS ND_B ET CES CENDRES 186

3 CONCLUSION 188

REFERENCES 189

1 CARACTERISATION DES NANODIAMANTS DE DETONATION

1.1 ETUDE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DE L'ECHANTILLON ND_b

Afin de déterminer la cristallinité et le diamètre des nanoparticules de diamant de l'échantillon étudié durant ce travail de thèse, nommé NDb, une étude DRX sur poudre a été réalisée. Le diamant cristallise dans une structure Fd-3m (n°227) et comporte cinq réflexions : (111), (220), (311), (400) et (331). Le diffractogramme du diamant a été simulé à partir du logiciel CaRIne Crystallography 3.1, où la position angulaire attendue pour ces réflexions et les d_{hkl} correspondantes sont répertoriées dans le ***Tableau IV-I.1*** (colonne « Simulé »). Expérimentalement, le diffractogramme sur poudre de l'échantillon NDb (courbe noire, ***Figure IV-I.1***) montre les cinq réflexions attendues, dont les valeurs sont reportées dans le ***Tableau IV-I.1*** (colonne « Expérimental »). La position angulaire de ces réflexions est en bonne adéquation avec celles simulées (cercles rouges), et également avec la référence ICCD 06-0675 (batônnets verts). La valeur de d_{hkl} est légèrement plus élevée pour le diffractogramme expérimental, mais avec une déviation de seulement 0,01 Å par rapport à la simulation. Comme nous le verrons plus loin, la large bande localisée vers 30° pourrait être due à la présence de couches de carbone sp^2 à la surface des nanodiamants [1–3].

La formule de Scherrer, décrite dans l'équation Eq. II.4 du Chapitre II, a été utilisée pour calculer la dimension des cristallites. En se basant sur la réflexion (111), qui est la plus intense, une valeur de 4,2 ± 1,0 nm a été trouvée, ce qui est très proche des 4-5 nm donnés par le fournisseur. Par ailleurs, le paramètre de maille *a*, déterminé avec la réflexion (111) est de 3,572 ± 0,013 Å, valeur très proche de la valeur théorique (3,567 Å).

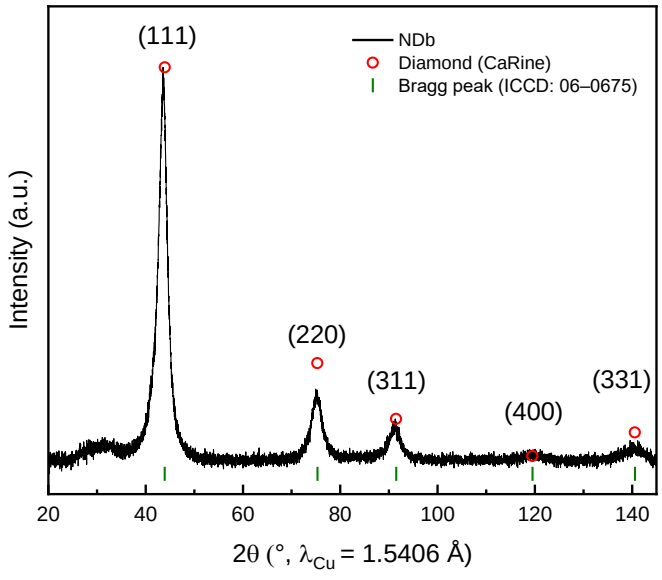

Figure IV-I.1 Diffractogramme sur poudre de l'échantillon NDb. Les pics de Bragg de la référence ICCD 06-0675 d'un nanodiamant sont représentés par des batônnets verts, les pics simulés sont représentés par des cercles rouges. Source Cu $K\alpha_1$ = 1,5406 Å.

Tableau IV-I.1 Positions angulaires 2θ (°) et distances interréticulaires d_{hkl} (Å) des diffractogrammes simulé et expérimental (NDb) et distances interréticulaires obtenues par diffraction électronique (SAED) de l'échantillon NDb.

	DRX				SAED
	Simulé		Expérimental (NDb)		
hkl	2θ (°)	d_{hkl} (Å)	2θ (°)	d_{hkl} (Å)	d_{hkl} (Å)
111	43,93	2,059	43,63	2,073	2,051
220	75,29	1,261	75,16	1,263	1,254
311	91,49	1,075	91,22	1,078	1,069
400	119,49	0,892	119,44	0,892	0,890
331	140,54	0,818	140,67	0,818	0,813

L'échantillon NDb a ensuite fait l'objet d'une étude locale approfondie par MET afin de connaitre la morphologie et le diamètre des particules primaires de diamant, ainsi que la composition au cœur et au bord des particules par EELS.

La ***Figure IV-I.2*** présente plusieurs micrographies MET à différents grossissements. La ***Figure IV-I.2a***, à faible grossissement montre la présence d'un agglomérat d'une longueur de plusieurs centaines de nanomètres, constitué de particules primaires de différentes tailles. Avec un grandissement plus important (***Figure IV-I.2b***), il apparait que les particules de NDD adoptent une forme circulaire ou plus angulaire avec une bonne monodispersité en taille. Il a récemment été démontré que les NDD peuvent avoir trois morphologies d'agglomération [4] : sous la forme d'une chaine linéaire (structure en chapelet), d'amas linéaires possédant des embranchements (structure « rope ») ou d'un agglomérat circulaire, dont la répartition dépend des traitements post-synthèses. La partie supérieure de l'agglomérat présent sur la micrographie ***Figure IV-I.2b*** semble être constituée d'une morphologie « rope », tandis que la partie inférieure ressemble plutôt à un amas de particules.

Les micrographies HRTEM (***Figure IV-I.2c*** et ***Figure IV-I.2d***) illustrent de manière plus détaillée la morphologie et le degré de cristallinité des particules de nanodiamants. Les plans atomiques de plusieurs particules sont clairement visibles en ***Figure IV-I.2c***, signe de leur bonne cristallinité. De plus, des couches de carbone graphitique sont visibles sur la périphérie de certaines particules, ce qui est caractéristique des NDD et en accord avec les observations rapportées dans la littérature [5,6].

La ***Figure IV-I.2d*** montre les plans atomiques d'une particule de forme carrée d'une dizaine de nanomètres de diamètre. La structure cristalline de cette particule a été étudiée au moyen d'une FFT, qui a révélé une symétrie hexagonale en accord avec la structure CFC du diamant [6–8].

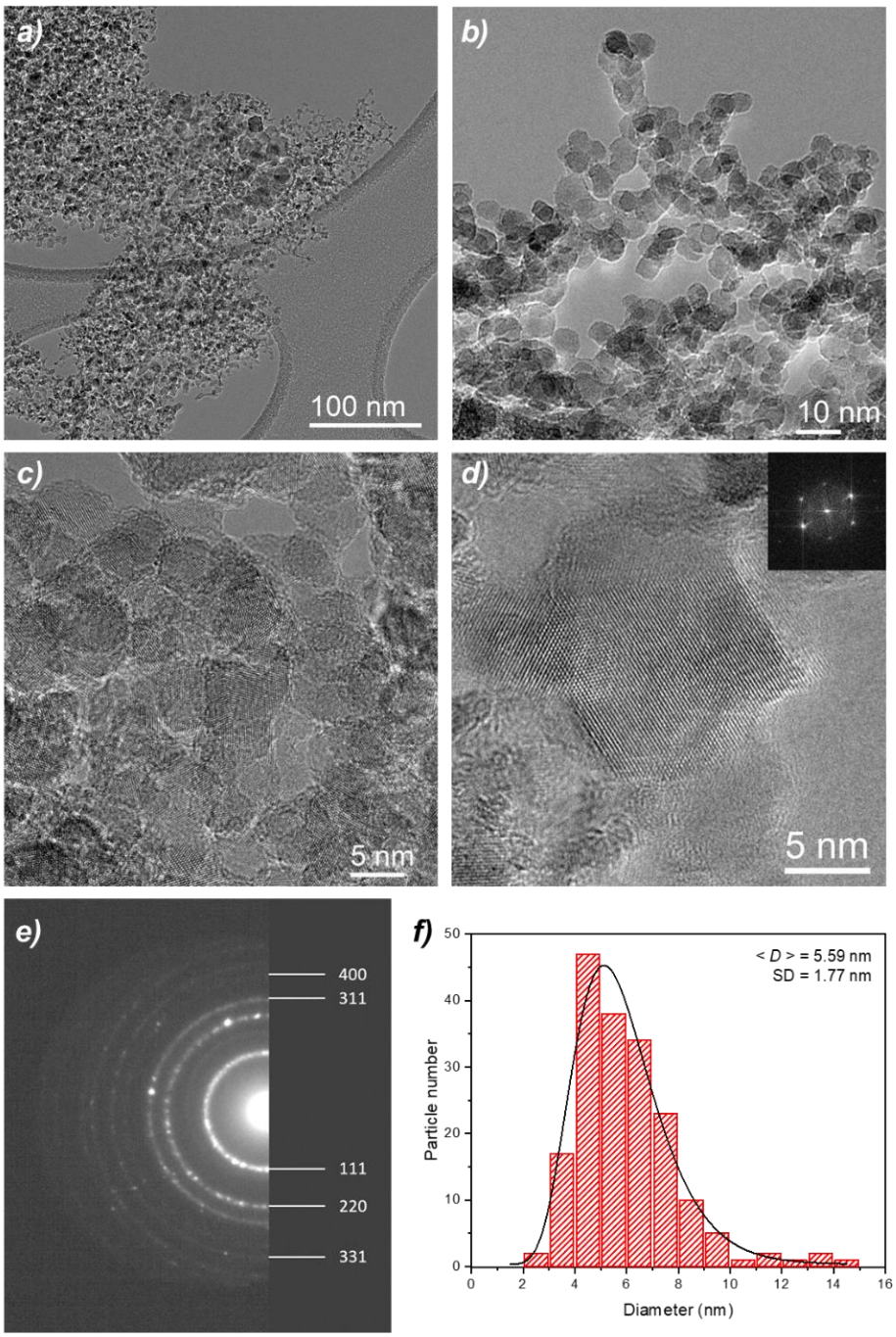

Figure IV-I.2 (**a-b**) Micrographies MET et (**c-d**) HRTEM de l'échantillon NDb. L'insert en figure (**d**) correspond à la FFT de la particule centrale. (**e**) SAED de NDb. (**f**) Distribution de tailles sous forme d'un histogramme calculé sur 183 particules. La fonction de distribution suit une loi log-normale. Le diamètre moyen est noté < *D* > et la déviation standard est notée SD.

Le cliché SAED montre des anneaux de diffraction (***Figure IV-I.2e***), typique d'un diffractogramme de poudre, les anneaux les plus intenses correspondent aux plans atomiques (111), (220), (311), (400) et (331) [5,8]. Les valeurs d_{hkl} obtenues en SAED sont proches de celles qui ont été simulées (***Tableau IV-I.1***). Le diffractogramme expérimental affiche ici également des valeurs légèrement plus élevées, mais reste en bonne adéquation avec les autres analyses.

La ***Figure IV-I.2f*** est une représentation sous forme d'histogramme de la distribution en tailles des particules de NDb. Cette analyse a été réalisée à partir de 183 particules. Le diamètre moyen (< *D* >) des cristallites de NDD obtenu par une fonction log-normal est de 5,6 nm et la déviation standard (SD) de 1,8 nm. La SD représente donc 1/3 du diamètre moyen, mais compte tenu de la largeur de la courbe de distribution (de 4 à 7 nm), cette valeur est en accord avec le diamètre de 4-5 nm indiqué par le fournisseur. De plus, la dimension des cristallites déterminée par DRX (4,2 ± 1,0 nm) est proche de < *D* >, indiquant qu'une particule primaire de NDb serait constituée d'une seul cristallite en bon accord avec les observations par HRTEM.

Afin d'étudier la composition au cœur et en bordure des particules de NDb, des analyses par spectroscopie EELS ont été réalisées (***Figure IV-I.3*** et ***Figure IV-I.4***). Un agglomérat d'une longueur de plusieurs centaines de nanomètres et le film de carbone amorphe de la grille MET sont visibles sur la ***Figure IV-I.3a***.

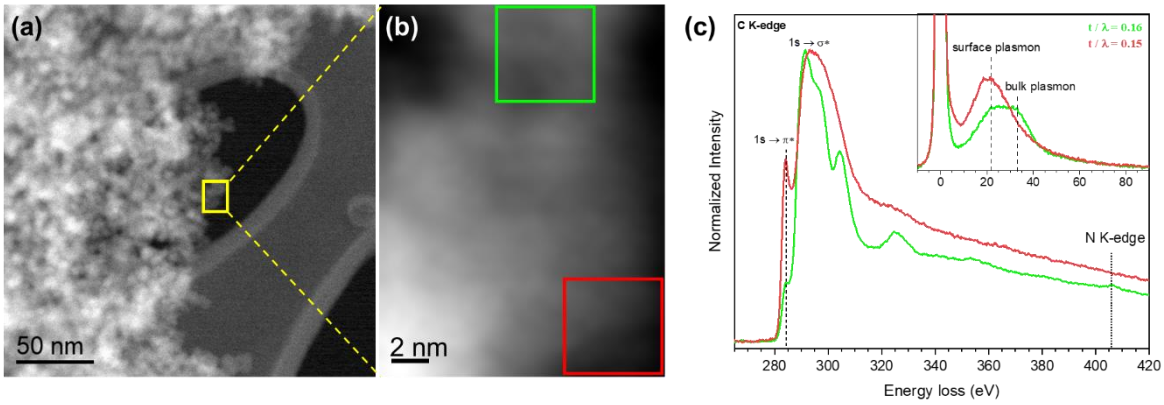

Figure IV-I.3. (**a**) Micrographie obtenue par STEM en champ sombre d'un agglomérat de NDb. (**b**) Spectre image de la zone analysée (carré jaune). (**c**) Spectre EELS correspondant à la zone en vert et à celle en rouge de (**b**). Le spectre des pertes faibles est ajouté en insert pour chacune des deux zones analysées. La couleur des spectres correspond aux couleurs des zones analysées de (**b**).

La ***Figure IV-I.3b*** représente le spectre image de la zone jaune issue de la ***Figure IV-I.3a***, où sont également représentées les deux zones que nous avons choisies d'analyser : sur le bord de l'agglomérat de NDD (carré rouge) et au cœur de cet agglomérat (carré vert). L'analyse de cet agglomérat révèle la présence de deux espèces carbonées différentes sur chacune des zones analysées par EELS (***Figure IV-I.3c***). Le spectre tracé en vert, enregistré sur une zone centrale de l'agglomérat de NDD, présente les caractéristiques du diamant avec : *i*) la transition 1s→σ* centrée à 291,5 eV ; *ii*) la transition 1s→π* à 284 eV de faible intensité, due à la présence de C sp^2 à la surface des particules de ND ; *iii*) la présence du pic de l'azote vers 406 eV dû aux centres NV [5,9,10]. De plus, la zone des pertes faibles (en insert) montre une large bande plasmonique constituée des plasmons de surface et de volume, respectivement vers 23 et 33 eV [10]. Ces bandes peuvent également être un marqueur de la dimensionnalité des particules, puisque le rapport surface/volume (S/V) est directement influencé par la taille des particules sondées [10,11]. Ainsi, plus une particule sera petite, plus le rapport S/V va diminuer, augmentant l'intensité de la bande de surface. Ici, il semble que la bande des plasmons de surface possède la même intensité que celle de la bande des plasmons de volume, ce qui correspondrait à des particules de 3-5 nm d'après les études déjà publiées [10,11].

En ce qui concerne l'analyse par EELS de la zone en bordure de l'agglomérat (spectre tracé en rouge), l'augmentation de l'intensité du pic 1s→π* et la disparition de la structure du diamant et du pic de l'azote pour un profil plus arrondi par rapport à la zone décrite précédemment traduit la présence d'une structure carbonée mal organisée [10,12–14]. La relativement forte intensité du pic 1s→π* démontre une structure riche en C sp^2 [12] qui peut être attribuée à la couche graphitique (possédant néanmoins des défauts sp^3) autour des particules de ND [10,14]. Dans le domaine des faibles pertes en énergie, le spectre « rouge » comporte une seule bande, celle plasmon (π+σ) à 21 eV (***Figure IV-I.3c***, *insert*). L'allure du signal ne correspond ni à ce qui est rapporté pour du graphite (π+σ a 27 eV et π à 7 eV), ni pour du carbone amorphe (π+σ à 23 eV et π à 5 eV) [10] mais il présente une forme intermédiaire, en accord avec la présence de quelques couches de graphène (deux ou trois) mal organisées à la surface des nanodiamants.

Afin de vérifier cette hypothèse, il est possible de créer des cartographies à partir des spectres EELS typiques d'un diamant (purement C sp^3) et de cette structure de carbone mal organisée (majoritairement sp^2) afin de localiser précisément les parties sp^3 et sp^2 (***Figure IV-I.4***). Ces spectres sont décrits dans le Chapitre II (section §II.2.3.2, ***Figure II.15***).

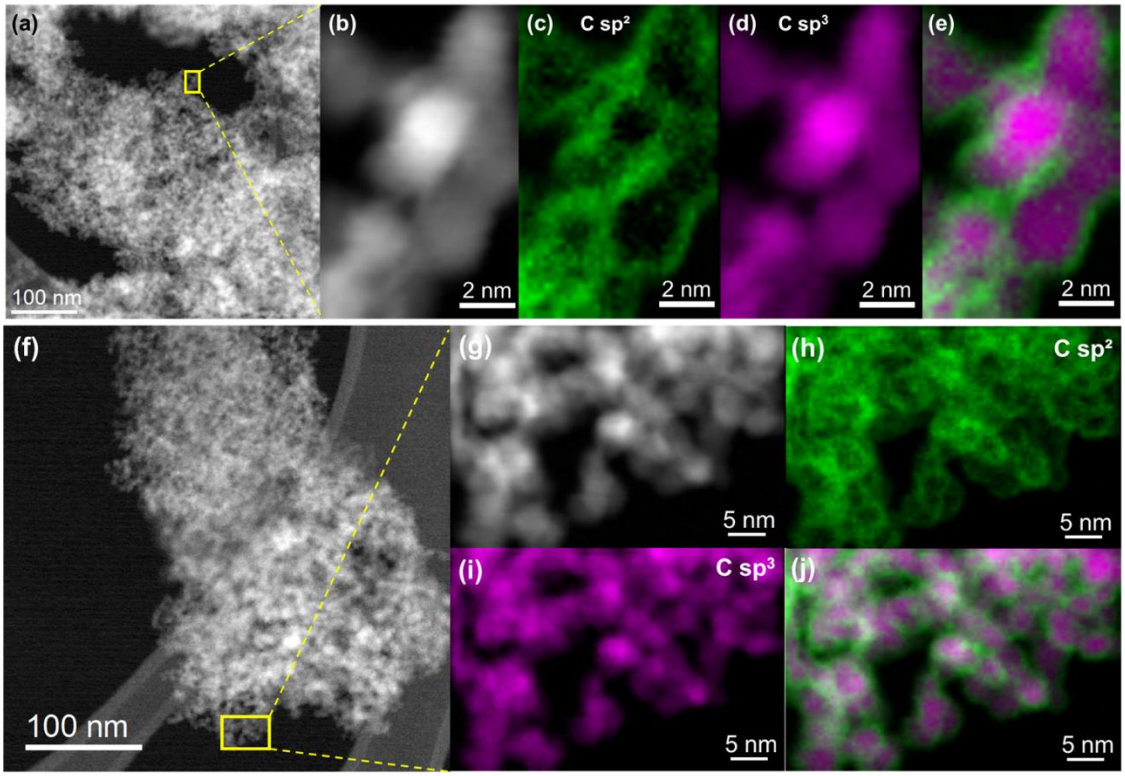

Figure IV-I.4. (**a,f**) Micrographies obtenues par STEM en champ sombre d'un agglomérat de NDb. (**b,g**) Spectre image de la zone analysée et les cartographies élémentaires de C sp^2 (**c,h** ; en vert) et C sp^3 (**d,i** ; en violet) associées, ainsi que les images composites résultantes (**e,j**).

Une première région de NDb est représentée par la micrographie STEM en champ sombre en ***Figure IV-I.4a***. La zone investiguée par EELS est indiquée par un rectangle jaune. Le spectre image résultant de l'analyse EELS ainsi que les cartographies des spectres C sp^2, C sp^3 et la combinaison de ces spectres sont montrés sur les ***Figure IV-I.4b*** - ***Figure IV-I.4e***. La cartographie associée au spectre C sp^2 (***Figure IV-I.4c***) révèle ce qui semble être une fine couche de C sp^2 (en vert) clairement visible en bordure des

particules observées. A l'inverse, le signal C sp^3 est intensifié au cœur des particules (en violet, ***Figure IV-I.4d***). La combinaison des cartographies C sp^2 et C sp^3 en ***Figure IV-I.4e*** confirme ces observations : le cœur des particules diamant est entouré de C sp^2.
Le même résultat est obtenu sur une autre partie de l'échantillon NDb avec une zone plus concentrée en particules de ND que précédemment (***Figure IV-I.4f*** - ***Figure IV-I.4j***). Le spectre image (***Figure IV-I.4g***) de la zone étudiée (jaune) a été cartographié par rapport aux spectres C sp^2 (***Figure IV-I.4h***) et C sp^3 (***Figure IV-I.4i***) et l'image composite résultante (***Figure IV-I.4j***) révèle également que toutes les particules sont composées d'un cœur diamant avec une couronne C sp^2.
La présence de couches de C sp^2 autour des particules de NDD est également en accord avec l'observation du pic π^* à 284 eV sur le spectre EELS de l'échantillon NDb (***Figure IV-I.3c***) et en adéquation avec la littérature [5,10,14].

Pour résumer, l'analyse structurale et l'étude de la morphologie des particules de NDb révèlent une bonne cristallinité (DRX, SAED et micrographies HRTEM). La dimension des cristallites (4,2 ± 1,0 nm), déterminée par DRX, est en accord avec le diamètre moyen (5,6 ± 1,8 nm) obtenu par MET (histogramme), indiquant que les particules sont majoritairement constituées d'une seule cristallite. L'analyse par spectroscopie EELS a démontré que les particules possèdent un cœur diamant et une couronne de couches de type graphène défectueux.

1.2 ETUDE DE LA SURFACE DES NANODIAMANTS

La couche entourant les particules permet de stabiliser la surface des NDD et engendre l'apparition de groupes fonctionnels, qui pour rappel possèdent un caractère d'absorption des neutrons lents et nécessitent d'être éliminées pour notre application. La surface des nanodiamants dans NDb et les fonctions greffées feront l'objet de la suite de cette étude, où les techniques suivantes ont été utilisées : les spectroscopies optiques FTIR et Raman, la spectroscopie XPS et les spectroscopies de résonance RMN et RPE.

La ***Figure IV-I.5a*** montre un spectre typique obtenu par FTIR en mode ATR de l'échantillon NDb où de multiples bandes de vibration sont visibles. Les bandes observées à 3400 et 1638 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'élongation et de déformation ν_{OH} et δ_{OH} des fonctions hydroxyle -OH. Ces groupements peuvent venir de l'eau adsorbée visible également avec la vibration à 3695 cm^{-1} qui provient de molécules d'eau isolées [15–17]. La bande s'étalant de 3000 à 2842 cm^{-1} est composée des vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de groupements $-CH_2$ et $-CH_3$ [15–17]. La bande à 1730 cm^{-1} est assignée aux vibrations $\nu_{C=O}$ provenant de groupements carboxyle -COOH pouvant également expliquer la détection de groupements -OH à 1638 cm^{-1} [15–17]. A noter que des groupements carbonyle RCOR' (R' = H pour un aldéhyde, sinon une cétone) peuvent également être responsables de la présence de ce pic [15]. Les vibrations C=C à 1639 et 1570 cm^{-1} (normalement non-actives en spectroscopie infrarouge) sont rendues visibles grâce à la polarisation créée par des oxygènes proches, d'où le chevauchement avec la vibration δ_{OH} [15,18]. Par ailleurs, la composition de la bande principale à 1100 cm^{-1} est assez complexe. Elle pourrait être composée des modes d'élongation des groupements -C=O, -C-O-C et -C-N [15,16,18]. Le pic à 970 cm^{-1} serait dû aux groupements $>CH_2$ avec une déformation de type balancement (*wagging*, ω) [16].

Une analyse complémentaire par ATG-MS a également été réalisée sur NDb afin de déterminer la désorption des groupes fonctionnels présents à la surface des NDD. Le résultat est visible en ***Figure A4*** de l'Annexe 3.II où la courbe ATG sous He est tracée avec sa courbe dérivée et comparée avec les spectres de masse de H_2O et CO/CO_2. Cette étude révèle la présence de deux thermodésorptions pour l'eau (à 95 et ~300 °C), une thermodésorption liée à CO et CO_2 (vers 370 °C) et une thermodésorption uniquement relative à CO_2 (vers 660 °C). La présence d'eau dans le spectre de masse de NDb confirme l'attribution de la bande IR à 3695 cm^{-1}. Les spectres de masse de CO et CO_2 peuvent provenir de groupements carboxylique (R-COOH), lactone (R-CO-O-R) ou anhydride (R-CO-O-CO-R') [19], groupements composés de liaisons C-O et/ou C=O, en bonne adéquation avec le spectre FTIR de NDb.

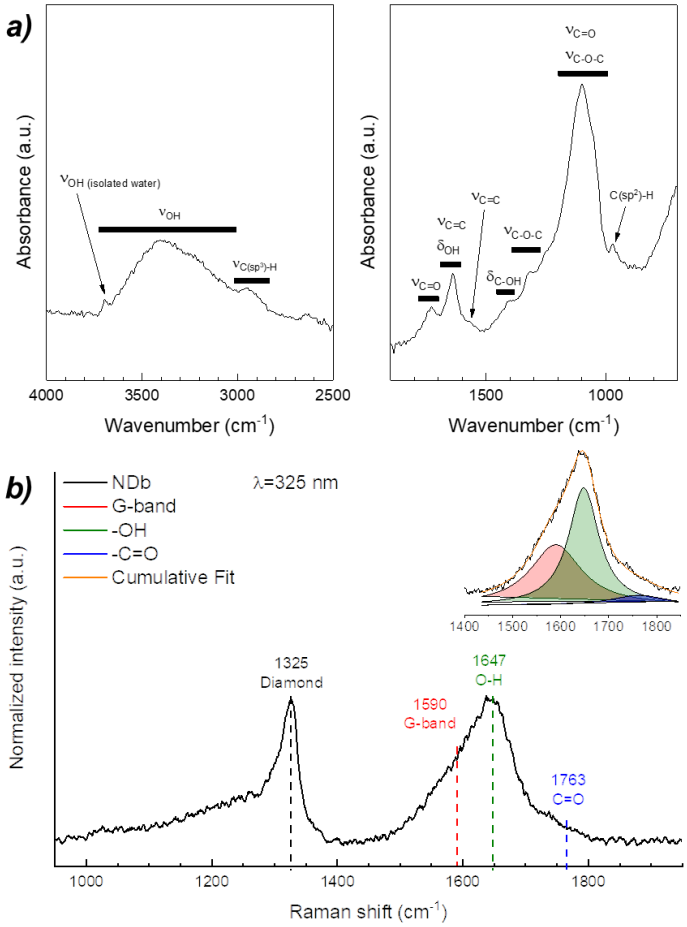

Figure IV-I.5 Spectres (**a**) FTIR en mode ATR et (**b**) Raman de l'échantillon NDb. L'insert dans (**b**) est la déconvolution du massif situé à 1400-1800 cm^{-1}.

Le spectre Raman de l'échantillon NDb montre les bandes caractéristiques attendues pour les NDD (***Figure IV-I.5b***). La bande à 1325 cm^{-1} est assignée aux vibrations C sp^3 d'un diamant [15,20,21]. Dans le cas de NDD, cette bande est très légèrement décalée par rapport au diamant massif (1332 cm^{-1}) [22,23]. D'autres caractéristiques spécifiques des nanodiamants ont été détectées : le large épaulement de 1000 à 1270 cm^{-1} et la bande large à 1500-1800 cm^{-1}. Le signal étendu et peu structuré à 1000-1270 cm^{-1} met en évidence des espèces mal organisées puisqu'aucun pic ou bande bien structuré n'est visible. Cet épaulement peut correspondre à la diffusion des petits domaines de cohérence [7,20,24,25] ou à la présence de carbone désordonné [24,26]. La large bande (1400-1800 cm^{-1}) est composée de trois contributions : une composante à 1590 cm^{-1}, la bande G des structures graphitiques (vibration C=C) et

les vibrations -OH et C=O à 1647 et 1763 cm^{-1}, respectivement (voir insert ***Figure IV-I.5b***). Cette bande est caractéristique des NDD [7,22,25] et également en adéquation avec nos attributions sur le spectre IR.

Au même titre que les spectroscopies IR et Raman, la spectroscopie RMN peut être utilisée pour déterminer les groupes fonctionnels de surface des NDD ainsi que la couche de C sp^2. Les spectres MAS du proton ^1H et du noyau ^{13}C ont été acquis et complétés par une séquence de polarisation croisée (CP ^1H-^{13}C) afin de se focaliser sur les groupes hydrogénés et leur environnement. Les noyaux sondés seront notés par « H » ou « C » par la suite.

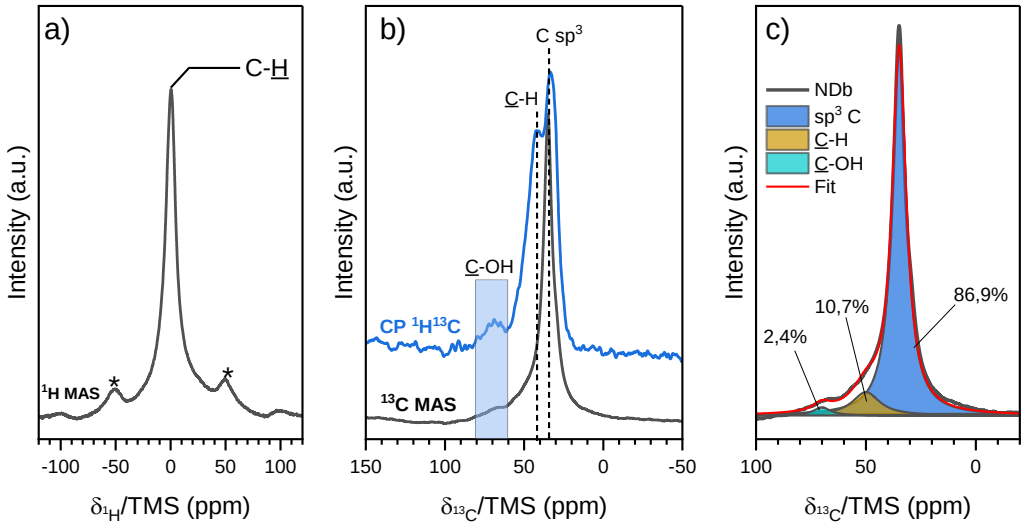

Figure IV-I.6 Spectres MAS RMN (**a**) ^1H et (**b**) ^{13}C et CP ^1H-^{13}C de NDb. (**c**) Décomposition par trois Lorentziennes du spectre ^{13}C (**b**). La rotation est de 14 kHz pour le spectre ^1H et de 10 kHz pour ^{13}C. * symbolise les bandes de rotation du rotor.

La ***Figure IV-I.6a*** représente le spectre ^1H de NDb qui révèle la présence de liaisons C-H dont le signal est centré vers 0 ppm. Les bandes de rotation du rotor sont également visibles et marquées par un *.
La ***Figure IV-I.6b*** montre les spectres ^{13}C (noir) et CP ^1H-^{13}C (bleu) de NDb. Le spectre ^{13}C révèle les carbones sp^3 à 35 ppm, caractéristique du signal du diamant massif. Deux épaulements du spectre ^{13}C sont visibles vers 40-50 ppm et 60-70 ppm. Le spectre CP ^1H-^{13}C met en évidence des atomes de carbone liés à différents groupes fonctionnels hydrogénés. Trois contributions sont visibles sur le spectre CP ^1H-^{13}C : *i*) la confirmation du signal C-C du diamant à 35 ppm, *ii*) le signal C-H d'un C sp^3 à 42 ppm et *iii*) la résonance C-OH vers 70 ppm. Ces assignements sont en accord avec la littérature [27–30]. Ainsi, la légère bosse à 70 ppm sur le spectre ^{13}C est liée aux groupements C-OH, et l'épaulement commençant à 50 ppm aux liaisons C-H. Certains auteurs attribuent cet épaulement au signal des atomes de carbone de surface et à une couche de C sp^3 désorganisée se situant entre le cœur du nanodiamant et la surface de C sp^2 [28,31] (*cf.* schéma de la composition des NDD en ***Figure I.34*** dans le Chapitre I). A noter qu'aucun des spectres expérimentaux de NDb (^{13}C et CP) ne montre la présence de carbones graphitiques (signal C=C) à 120 ppm.

Il est également possible de décomposer le spectre ^{13}C à partir de l'attribution réalisée grâce au spectre CP ^{1}H-^{13}C pour obtenir une semi-quantification. La ***Figure IV-I.6c*** représente la déconvolution du spectre ^{13}C de NDb en trois fonctions Lorentzienne. Cette déconvolution du spectre indique, en pourcentage atomique (%at), la proportion de ^{13}C lié aux différents groupements. Après conversion, notre échantillon NDb serait donc composé à 95,3 %m de carbone diamant, 1 %m de groupements C-H (ou C sp^3 désorganisés se situant entre le cœur diamant et la surface de C sp^2) et enfin de 3,7 %m de groupements C-OH. L'analyse de NDb par ATG-MS (***Figure A4***, Annexe 3.II) a révélé que la thermodésorption des groupements C-O/C-OH/C=O représentait environ 2-3 %m de l'échantillon, ce qui est en bon accord avec la contribution C-OH dans le spectre RMN.

La spectroscopie XPS est communément utilisée pour étudier la surface des matériaux, en revanche lorsqu'elle est appliquée aux nanomatériaux, la profondeur d'analyse (~5-10 nm) de cette technique permet de caractériser l'entièreté des particules de NDD. Généralement lors de l'analyse XPS des NDD, seulement les spectres C 1*s* et O 1*s* sont décrits dans la littérature. Or, l'azote fait partie intégrante de la composition des NDD (centres NV) et l'analyse du spectre N 1*s* permet de mieux comprendre son interaction dans la maille diamant. De plus, d'après nos connaissances, la présence de soufre dans des NDD bruts est reportée ici pour la première fois.

Le spectre de l'échantillon NDb sur le domaine 0-1100 eV (spectre global, ***Figure IV-I.7a***) et la décomposition des signaux correspondant aux spectres C 1*s*, O 1*s*, N 1*s* et S 2*p* sont présentés dans la ***Figure IV-I.7***. Les grandeurs issues des décompositions sont rassemblées dans le ***Tableau IV-I.2***.

Le spectre global de l'échantillon NDb (***Figure IV-I.7a)*** met en évidence la présence de C, N et O, respectivement à 284,6, 399,6 et 532 eV. On constate également la présence des transitions Auger KLL de l'oxygène vers 976 eV, ainsi que le niveau de cœur S 2*s* à 230,3 eV et les niveaux 2*p* vers 160-170 eV (présentés en insert). Nous pouvons noter qu'aucune présence d'espèces métalliques ou lourdes n'est mise en évidence par XPS.

Dans la suite, pour faciliter le suivi des décompositions présentées, l'élément sondé est en gras et souligné. Le spectre C 1*s* (***Figure IV-I.7b***) s'étale de 280 à 290 eV et adopte un profil large constitué de plusieurs épaulements. Ce spectre a été déconvolué en quatre contributions : **C** sp^2 à 284,3 eV, **C** sp^3 (ou **C**-H) à 285,3 eV, **C**-O à 286,6 eV et **C**=O à 288,2 eV (***Figure IV-I.7b***). Cette attribution est conforme à la littérature [32–34].

En ce qui concerne le spectre O 1*s* (***Figure IV-I.7c***), il est composé de plusieurs contributions de 528 à 536 eV. Trois contributions ont été nécessaires pour paramétrer les données expérimentales, les liaisons C-**O** et C=**O** respectivement à 531,4 et 532,6 eV [32] et une troisième composante située à 530,3 eV. Dans la littérature, celle-ci est relative aux liaisons oxygène-métal (Me), notée **O**-Me [35,36].

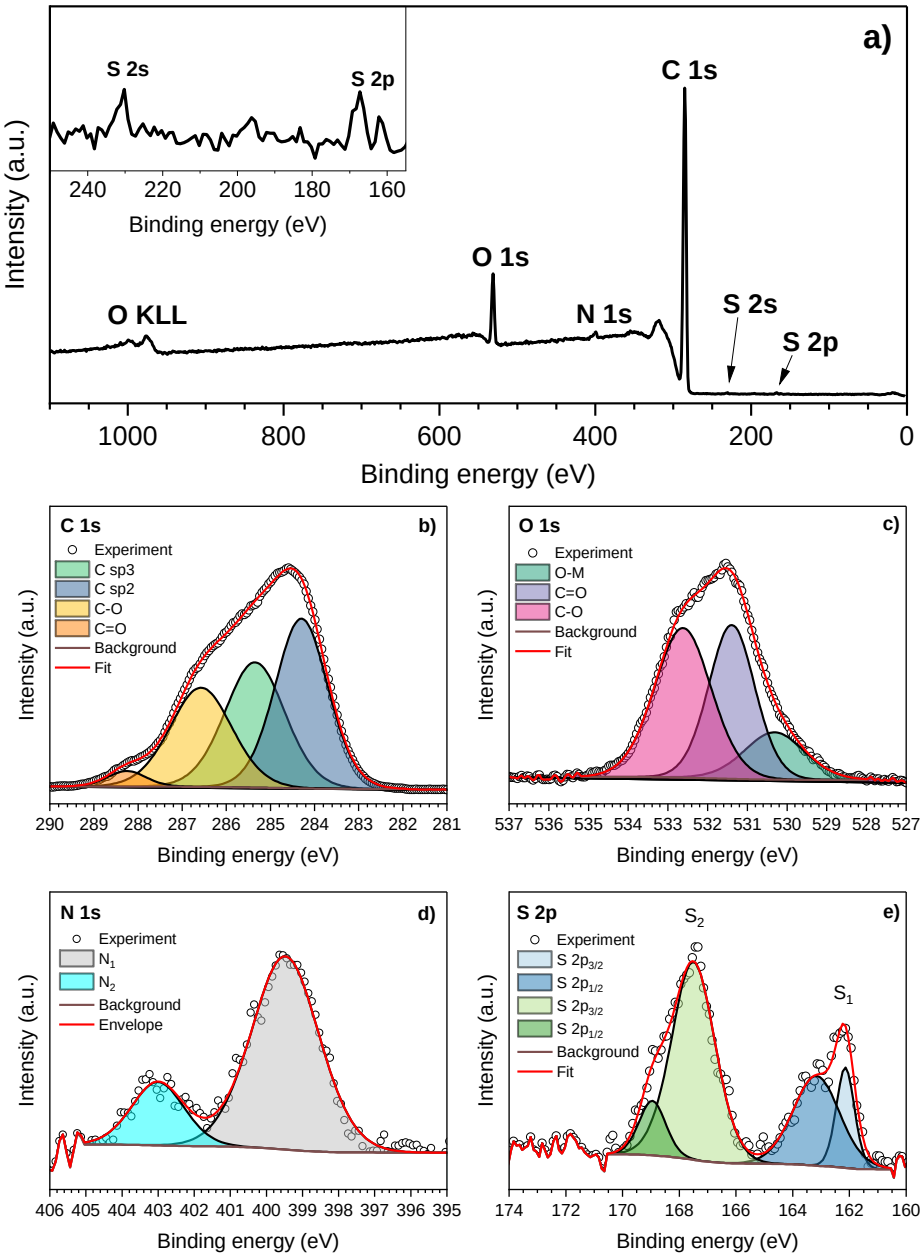

Figure IV-I.7 (**a**) Spectre XPS global de l'échantillon NDb et (**b-e**) spectres fins des signaux C 1*s*, O 1*s*, N 1*s* et S 2*p*, respectivement.

La ***Figure IV-I.7d*** montre le spectre N 1*s* de NDb qui possède deux bandes distinctes à 399,5 eV (notée « N_1 ») et 403,0 eV (« N_2 »). Ces deux bandes correspondant à deux environnements chimiques différents de l'azote sont communément observées pour des NDD.

D'après la littérature la bande « N_1 » est souvent divisée en deux contributions [37–39]: *i*) l'azote de substitution lié au C sp^3 contenu dans la maille des NDD (C-N-C, ~398-399 eV) et *ii*) N de substitution dans la couche graphitique de surface (C-N=C, ~399-401 eV). Toutefois, par spectroscopie EELS, nous n'avons pas détecté d'azote localisé dans la couronne des NDD (***Figure IV-I.3c***), ce qui favoriserait l'hypothèse de l'environnement C-N-C. Une autre explication possible serait la présence de fonctions amines (-NH_2 ~399,4 eV) à la surface des NDD.

La bande « N_2 » serait liée à une paire d'azote de substitution dans la maille des NDD [37,39]. Or, il a été estimé dans un diamant naturel qu'une paire d'azote en substitution dans la maille (type Ia, défaut A) correspond environ à 17,5 ppm, contrairement au défaut B (type Ia, quatre atomes d'azote autour d'une lacune) qui représente environ 103 ppm [40]. Les atomes d'azote en substitution simple (type Ib, défaut C) représentent jusqu'à 300 ppm de la maille diamant. Il parait donc peu probable qu'un défaut si peu répandu puisse autant contribuer au spectre N 1*s* de l'échantillon NDb. Une explication plus probable serait la présence d'un environnement N-O dans des groupes fonctionnels de surface (-NO, -NO_2) [41–43].

Le spectre XPS S 2*p* (***Figure IV-I.7e***) est constitué de deux massifs notés « S_1 » et « S_2 » autour de 162,7 et 167,8 eV. Les spectres XPS relatifs aux électrons 2p possèdent des couplages spin-orbite notés $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$. Ainsi, les deux pics sont chacun constitués de ces couplages. Cela peut s'observer directement sur le spectre puisqu'un dédoublement est visible sur les deux pics. L'environnement S_1 est constitué des contributions S $2p_{3/2}$ et S $2p_{1/2}$ à 162,1 et 163,2 eV, tandis que pour S_2 les pics S $2p_{3/2}$ et S $2p_{1/2}$ sont positionnés à 167,5 et 168,9 eV.
Le pic S_2 (167,8 eV) pourrait correspondre au signal **S**-O de sulfate ou sulfite qui est attendu entre 167 et 170 eV [44–47], tandis que le pic S_1 correspondrait à des groupements thiol (R-SH) généralement situés entre 162 et 164 eV [48,49].

Les hypothèses concernant les spectres N 1*s* et S 2*p* ont été prises en compte dans le ***Tableau IV-I.2*** rassemblant les résultats obtenus par XPS. Pour le spectre C 1*s*, les contributions **C**-N se situent généralement entre 285,8 et 287,5 eV [45,50,51] dans le domaine des contributions **C**-C et **C**-O. Dans le cas de groupements thiol, les liaisons **C**-S/**C**=S possèdent une énergie vers 286-287 eV, dans un domaine intermédiaire entre les liaisons **C**-O et **C**=O. Pour le spectre O 1*s*, une contribution **O**-S des groupements sulfate/sulfite est attendue vers 530 eV. Cela pourrait expliquer l'origine de la contribution à 530,3 eV qui a précédemment été attribuée à une contribution **O**-Me. Si la bande N_2 correspond aux groupements -NO/-NO_2, une contribution **O**-N dans le spectre O 1*s* est également présente.

Tableau IV-I.2 Energies de liaison (en eV), largeurs à mi-hauteur Δ (en eV) et concentrations (en %at.) des composantes des pics de photoémission C 1*s*, O 1*s*, N 1*s* et S 2*p*.

		Energie de liaison (eV)	Δ (eV)	Concentration (%at.)
C 1*s*				
	C=C	284,3	1,4	51,6
	C-C / **C**-H / **C**-N	285,3	1,6	12,1
	C-O / **C**-N / **C**-S	286,6	1,6	35,4
	C=O / **C**=S	288,3	1,0	0,9
O 1*s*				
	O-Me / **O**-S	530,3	1,8	15,4
	O=C	531,4	1,4	38,6
	O-C / **O**-H	532,6	1,7	45,9
N 1*s*				
	N_1 : C-**N**-C	399,5	2,2	79,6
	N_2 : **N**-O	403,0	1,7	20,4
S 2*p*				
	S_1 S $2p_{3/2}$	162,1	0,8	11,4
	S_1 S $2p_{1/2}$	163,2	1,9	26,2
	S_2 S $2p_{3/2}$	167,5	1,8	53,4
	S_2 S $2p_{1/2}$	168,9	1,1	9,0

Comme évoqué lors du Chapitre I (section §I.4.2.3), la surface des NDD contient également des liaisons pendantes (LP) avec des électrons non appariés (paramagnétiques). Ces LP peuvent aussi se trouver dans la couche de C sp^3 désorganisée (*cf.* schéma en ***Figure I.34***). La spectroscopie RPE est appropiée pour sonder ces espèces paramagnétiques de facteur de Landé g proche de 2. Toutefois, les LP ne sont pas les seuls centres paramagnétiques (CP) rencontrés dans les NDD puisque les impuretés métalliques (facteur g ~ 2,5) et les centres NV possèdent également des CP capables de participer au signal RPE des NDD [30,52]. Par ailleurs, une décomposition en deux contributions Lorentzienne est couramment observée dans la littérature, l'une attribuée aux LP et l'autre aux centres NV [53]. Néanmoins, la localisation précise des centres NV ainsi que le type de défaut délivrant le signal RPE sont encore débattus: soit *i*) les centres NV se situent au cœur des NDD et les LP dans la zone désorganisée [53,54], *ii*) les centres NV et les LP se trouvent en grande partie dans la zone désorganisée [27,55], *iii*) les LP se situent à la fois dans le cœur des particules et en surface [56,57] Un accord est néanmoins trouvé sur le fait que les centres NV sont présents en moins grande quantité que les LP dans les nanodiamants, indiquant que le signal des LP doit être significativement plus important. Par ailleurs, pour les LP de surface, une interaction dipolaire avec l'oxygène paramagnétique de l'air peut se produire [58,59]. O_2 adsorbé va interagir avec les LP de surface, modifiant ainsi le spectre RPE (diminution du signal attendue lors de la remise à l'air). Ainsi, il parait difficile t'attribuer précisément l'origine du spectre RPE des NDD. Dans la suite, uniquement les effets dus à l'O_2 paramagnétique de l'air seront pris en compte et le terme « centres paramagnétiques » CP sera employé pour les LP et/ou les centres NV.

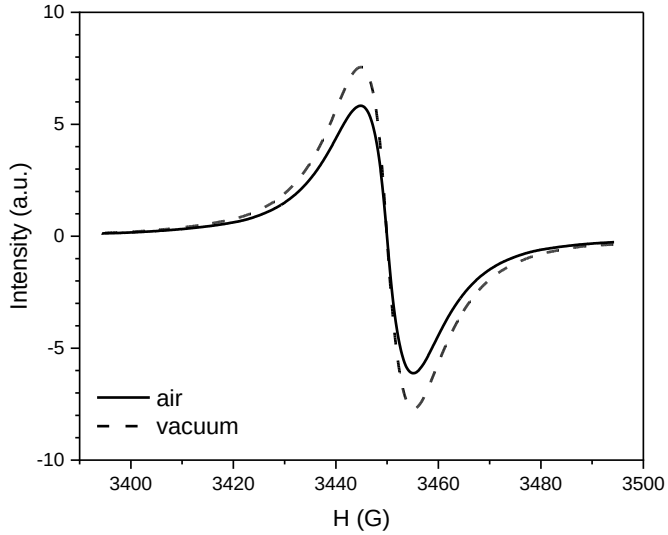

Figure IV-I.8 Spectres RPE de NDb réalisés sous vide (< 0,01 mbar ; courbe pointillée) puis à l'air (courbe pleine).

Les spectres RPE de NDb sont présentés dans la ***Figure IV-I.8***. Pour mieux déterminer les LP et l'interaction avec l'O_2 paramagnétique de l'air, l'échantillon a d'abord été caractérisé sous vide (trait en pointillé), puis mis à l'air (trait plein). Le signal RPE de NDb enregistré sous vide adopte un profil singulet quasi-Lorentzien typique des NDD. Lorsque l'échantillon NDb est mis à l'air, une diminution de l'intensité est observée, tandis que la largeur du signal reste constante (la largeur pic-à-pic ΔH_{PP} ~ 10,3 G). Cette modification indique que l'oxygène paramagnétique de l'air s'est adsorbé sur la surface des NDD, engendrant une perte du signal d'environ 21 %. Ce phénomène de « quenching » des CP est réversible puisque lors de la remise sous vide du tube qui contient les NDD, le signal RPE retrouve son profil « sous vide » (non montré ici), ce qui signifie que les LP sont à nouveaux disponibles comme déjà observé dans la littérature [59]. Ainsi, on pourrait en conclure que 20 % des LP se situent proches de la surface des NDD, à distance d'interaction magnétique avec O_2 paramagnétique, soit quelques Angströms. La détermination du pourcentage de CP en surface est indépendante de l'attribution et sera utilisée pour mettre en évidence l'effet des traitements d'halogénation.

Pour résumer, l'échantillon NDb a été caractérisé en détail par différentes techniques de spectroscopie (FTIR, Raman, RMN, XPS et RPE) et une étude centrée sur la composition de la surface a été réalisée. Ces travaux ont permis : i) de confirmer la présence de diamant au cœur des particules (Raman, RMN et XPS) ; ii) de révéler la présence de groupements fonctionnels oxygénés et hydrogénés (FTIR, Raman, RMN, XPS et ATG-MS) ; iii) de mettre en évidence par spectroscopie XPS la présence d'azote localisé dans le cœur des diamants, mais également la présence probable de groupements -NO_2/-NO_3 et -SO_2/-SO_3 en surface des particules de nanodiamants ; iv) d'estimer à environ 20 % les CP, probablement les LP, se situant en surface des NDD (RPE).

1.3 STABILITE THERMIQUE

Dans la suite de ces travaux de thèse des traitements gazeux en température seront utilisés pour purifier l'échantillon NDb et le comportement des échantillons ainsi traités par ATG sous air sera une technique importante de cette étude.

La ***Figure IV-I.9*** montre le thermogramme de NDb (en noir) enregistré sous air sec, ainsi que la dérivée de la variation de sa masse par rapport au temps (en bleu, dTG).

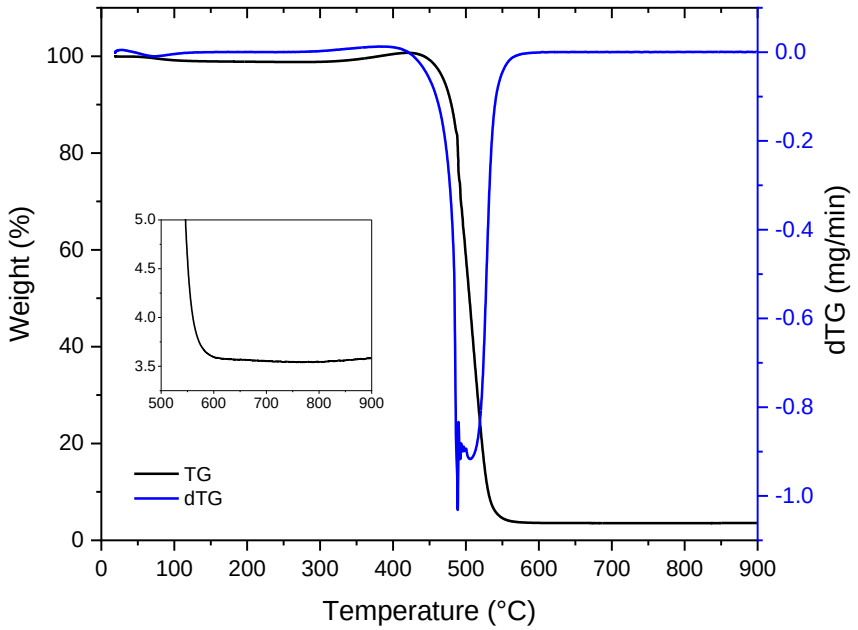

Figure IV-I.9 Thermogramme (en noir) sous air sec de NDb et sa première dérivée (en bleu, dTG). L'insert est un zoom de la perte de masse dans le domaine des hautes températures.

Le thermogramme de NDb fait apparaitre trois régimes : 1) une faible perte de masse enregistrée à faible température (~ 72 °C) ; 2) une prise de masse autour de 400 °C ; 3) une perte massique principale de 420 à 600 °C avant sa stabilisation.

La perte de masse à faible température (1) est attribuée à la désorption d'eau, en accord avec la thermodésorption enregistrée lors l'étude par ATG-MS sous He (***Figure A4***, Annexe 3.II). Dans ces deux cas, sous air et sous He, la déshydratation de NDb représente environ 1 %m de l'échantillon.
Le gain de masse de 300 à 420 °C (2) de l'échantillon NDb est d'environ 2 %m. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène. La première concerne l'oxydation des fonctions C-H de l'échantillon. Pour des NDD hydrogénés, l'oxydation des liaisons C-H de surface et/ou aux C sp^2 sous atmosphère oxydante (qui finissent par se décomposer en CO et CO_2) pourrait induire un gain de masse [60–63]. Néanmoins, l'amplitude observée, significative, ne semble pas compatible avec des NDD bruts, c'est-à-dire non préalablement hydrogénés. La deuxième hypothèse, largement rapportée pour les nanotubes de carbone par exemple [64–66], est un gain de masse dû à l'oxydation des impuretés métalliques (non oxydées) présentes dans NDb à l'état brut.

La perte de masse principale centrée vers 504 °C est due à la combustion des espèces carbonées présentes dans l'échantillon. La courbe dTG révèle la présence d'un pic fin à 488 °C suivi d'une perte de masse sur un domaine plus large vers 506 °C. Le pic fin signifie qu'une espèce a été consumée très rapidement pendant la montée en température sous air. Néanmoins, à ce stade, il est difficile d'attribuer son origine avec certitude. D'après nos connaissances, ce signal n'a été reporté qu'une seule fois pour des NDD hydrogénés [62] mais sans être commenté. Nous nous sommes intéressés dans ce travail en détails à ce phénomène de combustion qui sera discuté plus loin dans ce manuscrit (§IV-II.3.2 du Sous-Chapitre IV-II).
Finalement, la masse de l'échantillon se stabilise lorsque la combustion de l'échantillon est achevée au-dessus de 580 °C. Une masse résiduelle d'environ 3,5 %m est observée, correspondant aux impuretés inorganiques non-combustibles probablement oxydées par le traitement thermique sous air ou déjà oxydées dans NDb [61]. Une étude de la répétabilité des mesures ATG a été réalisée sur 5 échantillons de NDb et est présentée en Annexe 3.III (***Figure A5***). Cette analyse révèle que la déshydratation est identique indépendamment de l'échantillon et que la combustion est relativement similaire entre les échantillons. L'analyse de la répétabilité a servi à évaluer l'incertitude des mesures ATG à environ 0,8 %m.

Finalement, l'étude de la stabilité thermique de NDb a permis : i) de déterminer la température de combustion de NDb, soit ~ 504 °C et ii) de quantifier les impuretés inorganiques résiduelles post-combustion (3,5 ± 0,8 %m). L'ATG apporte ainsi la première mise en évidence de la présence d'impuretés inorganiques dans les NDD. Cette détection à l'échelle macroscopique permet un suivi et une quantification simple de l'élimination de ces impuretés puisqu'une diminution de la masse résiduelle est attendue après purification. Néanmoins, l'ATG ne permet pas d'identifier la nature de ces impuretés. Il est donc essentiel d'employer d'autres moyens de caractérisation afin de déterminer leur nature dans l'objectif de préparer la suite du travail sur la purification de cet échantillon.

1.4 LES IMPURETES INORGANIQUES DANS ND_b

1.4.1 DETECTION DES IMPURETES INORGANIQUES

L'étude des éléments lourds à éliminer dans les NDD a fait l'objet d'une étude approfondie. En effet, les études à l'échelle macroscopique comme la DRX ou la spectroscopie XPS n'ont pas révélé la présence d'impuretés inorganiques au sein de NDb. Il faut donc recourir à des techniques locales pour pouvoir mettre en évidence et identifier ces impuretés, typiquement celles associées au MET comme la spectroscopie EDX ou l'imagerie par détecteur champ sombre annulaire à grand angle couplée au MET en mode balayage (STEM-HAADF).

La technique d'analyse par STEM-HAADF est une méthode locale puissante du fait de sa résolution spatiale pouvant aller jusqu'à la taille atomique lorsque le microscope est doté d'un correcteur d'aberration sphérique, comme dans notre cas. Elle met en évidence la présence d'éléments de numéros atomiques (Z) différents sur la zone analysée, permettant ainsi de différencier les atomes présents, et donc ici les impuretés métalliques dans les nanodiamants. La carbone étant un élément léger (Z = 6), les éléments lourds peuvent être bien identifiés sur les micrographies STEM-HAADF. De plus, couplée à la spectroscopie EDX, cette analyse complémentaire permet de réaliser des cartographies élémentaires. Cette méthode a été utilisée sur l'échantillon NDb où cinq micrographies STEM-HAADF

et treize spectres EDX ont été enregistrés afin de garantir autant que possible la fiabilité de l'analyse statistique. Dans la suite de cette étude, seuls les résultats les plus représentatifs sont présentés sur les ***Figure IV-I.10*** à ***Figure IV-I.12***.

La ***Figure IV-I.10a*** montre une micrographie STEM-HAADF d'un agglomérat de NDD où deux particules à Z élevé sont visibles. La plus grosse d'entre elle (milieu bas de l'image) s'avère finalement être une zone plus concentrée en carbone, ce qui induit une augmentation du Z moyen de cette zone globalement de très faible épaisseur (***Figure IV-I.10b***). La plus petite particule (milieu haut de l'image) est constituée d'oxygène et de silicium (***Figure IV-I.10c*** et ***Figure IV-I.10d***).

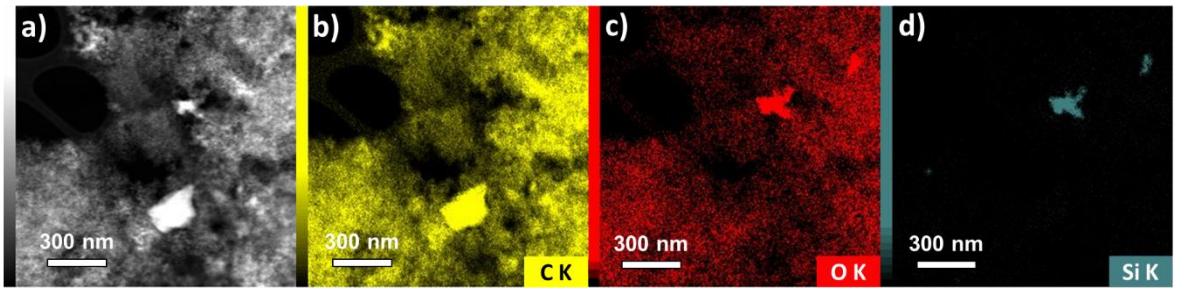

Figure IV-I.10 (**a**) Micrographie obtenue par STEM-HAADF d'un agglomérat de NDb. (**b-d**) Cartographies construites par analyse EDX des signaux au seuil K du carbone (b), de l'oxygène (**c**) et du silicium (**d**).

La ***Figure IV-I.11*** représente une autre zone de l'échantillon où deux nanoparticules d'environ 30-40 nm sont visibles. Celle située au milieu à droite de l'image est constituée de carbone, alors que l'autre, située sur la partie haute plus à gauche sur l'image, est composée de fer, de chrome et d'oxygène.

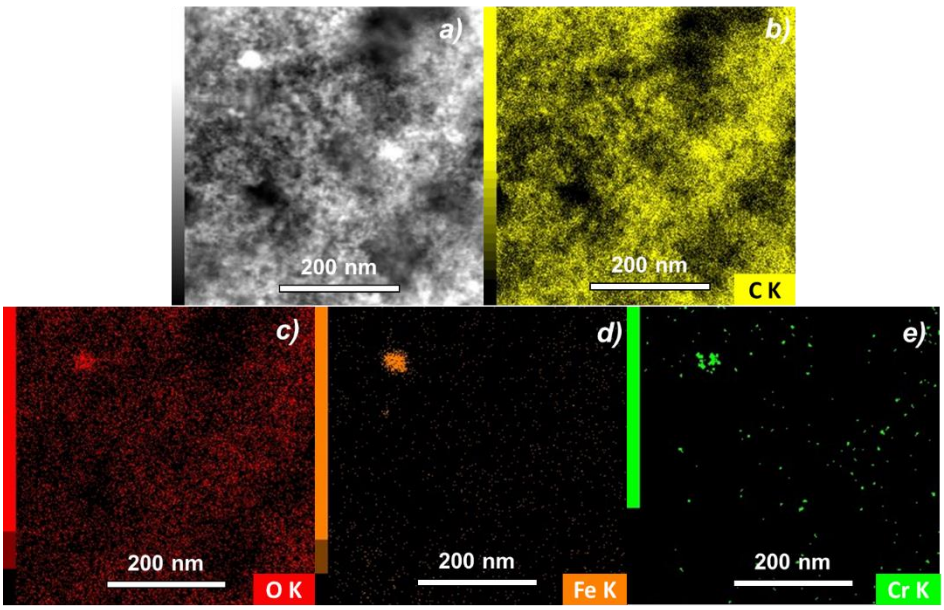

Figure IV-I.11 (**a**) Micrographie obtenue par STEM-HAADF d'un agglomérat de NDb et (**b-e**) les cartographies construites par EDX des signaux au seuil K du carbone (**b**), de l'oxygène (**c**), du fer (**d**) et du chrome (**e**).

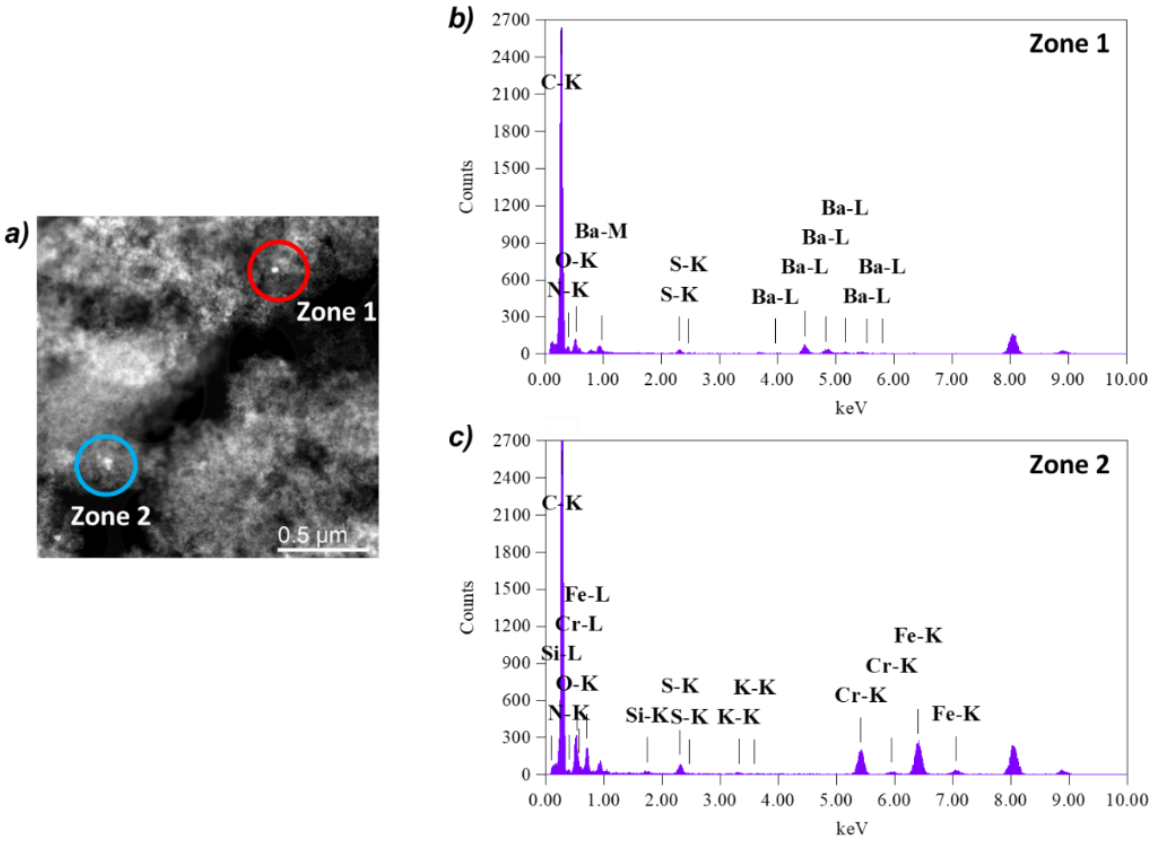

Figure IV-I.12 (**a**) Micrographie obtenue par STEM-HAADF des NDb et spectres EDX réalisés (**b**) sur la zone 1 (cercle rouge) et (**c**) sur la zone 2 (cercle bleu).

La troisième région de l'échantillon analysée indique la présence de deux nanoparticules (~20-30 nm) représentées par les zones 1 et 2 ***(Figure IV-I.12)***. Comme attendu, elles sont composées majoritairement de carbone provenant des NDD, mais également d'azote et d'oxygène. Le spectre EDX de la zone 1 (***Figure IV-I.12b***) révèle la présence de baryum et de soufre. La zone 2 (***Figure IV-I.12c***) contient du silicium, du soufre, du potassium, du chrome et du fer. Le soufre présent dans ces deux particules pourrait expliquer sa détection par XPS (***Figure IV-I.7***). Son origine sera discutée plus loin.

Pour résumer, cette étude locale et qualitative a permis de révéler la présence de Si, Cr et Fe qui semblent constituer les impuretés majoritaires dans notre échantillon NDb, car le plus fréquemment observées lors de ces analyses. De plus, ces trois éléments sont souvent accompagnés d'oxygène, signe qu'ils peuvent se présenter sous la forme d'oxydes. Au total, six hétéroéléments ont été identifiés, à savoir Si, S, K, Cr, Fe et Ba.

1.4.2 DISCUSSION DE L'ORIGINE DES IMPURETES INORGANIQUES

Une recherche bibliographique approfondie sur les impuretés métalliques contenues dans des NDD a été menée afin de proposer des hypothèses tangibles sur l'origine possible des impuretés présentes dans l'échantillon NDb.

1.4.2.1 ORIGINE DES PARTICULES A BASE DE SILICIUM

L'un des composés généralement retrouvé dans les NDD est la silice SiO_2 pouvant provenir de la verrerie de laboratoire lors des étapes de nettoyage par voie liquide réalisées par le fournisseur [67,68]. Ceci expliquerait la présence de la particule observée dans la ***Figure IV-I.10*** et le spectre EDS en ***Figure IV-I.12c***.

1.4.2.2 ORIGINE ET NATURE DES COMPOSES CONTENANT DU CHROME, DU FER ET DU POTASSIUM

Fe et Cr font également partie des éléments observés de façon fréquente dans les NDD pendant les analyses réalisées par MET. Il se trouve que ce sont les principaux composants des alliages utilisés pour la fabrication des parois des chambres de détonation [68]. Par ailleurs, pour les traitements post-synthèse chez le fournisseur, des mélanges d'acides oxydants sont employés pour isoler les NDD de la suie de détonation (voir mécanisme de Jones ***Figure I.36*** dans le Chapitre I) : en particulier, l'utilisation de H_2SO_4 et $K_2Cr_2O_7$ ou CrO_3 [67–70]. Ainsi, les particules contenant du Fe et du Cr dans NDb sont vraisemblablement des résidus de ces composés dont l'état d'oxydation, investigué ci-après, est probablement variable. De plus, l'utilisation de $K_2Cr_2O_7$ expliquerait la présence de K détectée par EDX (***Figure IV-I.12b***).

Deux techniques spectroscopiques, l'EELS et la spectroscopie Mössbauer, ont été utilisées afin d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation (d.o) du Cr et du Fe contenus dans NDb et ainsi pouvoir émettre des hypothèses sur la nature des composés en présence.

Le spectre EELS d'une particule contenant du Cr et du Fe montre la signature des éléments C, N, O, Cr et Fe ***(Figure IV-I.13a*** et ***Figure IV-I.13b***, agrandissement de la région 500-740 eV du spectre montré en ***a)***. Par ailleurs, la micrographie STEM en champ sombre (***Figure IV-I.13c***) illustre la zone étudiée et des cartographies EELS ont été réalisées à partir des spectres C-K, N-K, O-K, Cr-$L_{2,3}$ et Fe-$L_{2,3}$ (***Figure IV-I.13d*** - ***Figure IV-I.13h***, respectivement) afin de mieux visualiser la répartition des métaux dans la zone investiguée. Ainsi, O, Cr et Fe semblent être répartis uniformément dans une seule particule carbonée, probablement sous la forme d'oxydes.

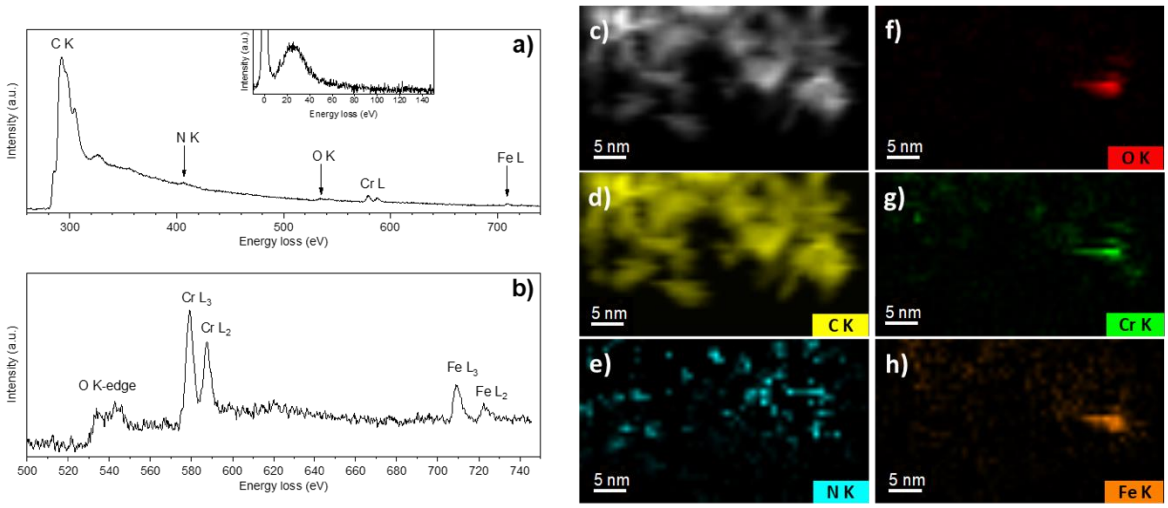

Figure IV-I.13 (**a**) Spectre EELS de la région des pertes de cœur d'un agglomérat de NDb, avec en insert la zone des faibles pertes d'énergie. (**b**) Zoom sur le domaine 520-740 eV de pertes en énergie contenant les spectres de l'oxygène, du chrome et du fer. (**c**) Micrographie STEM en champ sombre de l'agglomérat étudié avec les cartographies de C (**d**), N (**e**), O (**f**), Cr (**g**) et Fe (**h**) associées.

Le signal de l'oxygène est composé de deux pics, à 534 et 544 eV (***Figure IV-I.13b***). Les pics L_3 et L_2 du chrome sont localisés respectivement à 579 et 587 eV, tandis que ceux du fer sont à 709 et 723 eV. Pour les oxydes de fer tels que FeO, Fe_3O_4 ou Fe_2O_3, le spectre au seuil K de l'oxygène présente quatre pics [71–73] : *a*) un pic généralement en-dessous de 530 eV, *b*) une contribution dominante autour de 540 eV, *c*) un pic faible vers 545-550 eV et *d*) une bande large vers 560-565 eV. Le signal de l'oxygène est ici trop bruité pour les distinguer et seulement les deux massifs présents à 534 et 544 eV sont visibles (***Figure IV-I.13b***). Cela peut traduire plusieurs phénomènes : 1) la résolution spectrale n'est pas assez élevée (puisque l'analyse était centrée originalement sur le signal C-K), 2) le signal O-K ne correspond pas à des oxydes de fer.

Concernant le spectre Fe-L, le rapport d'intensité L_3/L_2 peut être utilisé pour déterminer le d.o. du Fe. En utilisant la méthode de Colliex *et al.* [71] qui consiste à décomposer les pics $L_{2,3}$ par deux fonctions Lorentzienne, L_3/L_2 est de 1,7, valeur inférieure à ce qui est attendu pour des oxydes de fer (L_3/L_2 entre 4 et 6,5) [71,72]. Toutefois, la position des pics $L_{2,3}$ (709 et 723 eV) indique que le fer observé dans la particule ne correspond pas à du fer métallique Fe^0 (~706 eV) [74].

Dans le cas d'oxydes de chrome, le spectre O-K n'est pas rapporté clairement dans la littérature à l'inverse du signal Cr-L qui peut être analysé. Le rapport L_3/L_2 est de 1,6 et la position du pic Cr L_3 (579 eV) correspondrait à un d.o de Cr de +III dans Cr_2O_3, qui possède un L_3/L_2 entre 1,65 et 1,8 et dont la position du pic Cr-L_3 est rapportée à 576-580 eV [75–77]. De plus, les deux massifs du signal O-K de la particule étudiée correspondent au spectre O-K de Cr_2O_3 où les massifs se trouvent vers 505 et 545 eV [73].

L'analyse EELS de la région étudiée révèle la présence d'une particule constituée d'oxygène, de chrome et de fer. Cette particule pourrait être composée de Cr_2O_3 ainsi que d'un oxyde de fer.

La spectroscopie Mössbauer du ^{57}Co est une technique macroscopique qui permet de connaitre les d.o. des composés contenant du Fe (plus de détails en section §II.2.2.4 du Chapitre II). La quantité de Fe dans NDb étant très faible, une durée d'exposition longue, environ deux mois, a été nécessaire pour obtenir un signal exploitable (***Figure IV-I.14***). Le spectre Mössbauer de NDb est constitué de trois pics, signe de la présence de trois états différents pour le Fe contenu dans NDb. Le spectre a été décomposé par trois doublets dont les paramètres hyperfins sont décrits dans le ***Tableau IV-I.3***. Les déplacements isomériques (δ) observés sont de 0,21, 0,50 et 1,15 mm/s. Ces déplacements correspondent à deux sites Fe(+III) pour δ = 0,21 et 0,50 mm/s et à un site Fe(+II) pour δ = 1,15 mm/s [78]. D'après la décomposition, les sites Fe(+III) représentent 87 % du signal contre 13 % pour Fe(+II). A notre connaissance il n'existe pas d'étude Mössbauer sur des NDD.

Tableau IV-I.3 Interactions hyperfines des trois sites constituant l'échantillon NDb, avec indication du d.o. de Fe dans le site étudié.

	δ (mm/s)	EQ (mm/s)	Δ (mm/s)	%	d.o.
Site 1	0,21	0,70	0,50	57	Fe (+III)
Site 2	0,50	0,82	0,50	30	Fe (+III)
Site 3	1,15	2,66	0,40	13	Fe (+II)

δ = Déplacement isomérique ; EQ = Eclatement quadripolaire ; Δ = largeur à mi-hauteur.

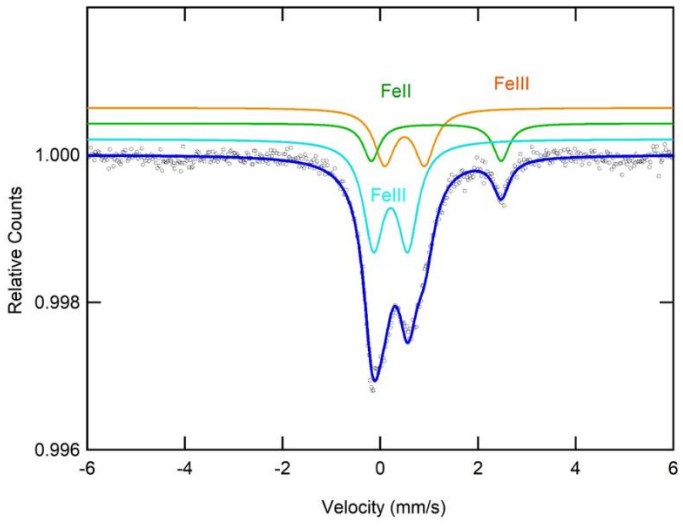

Figure IV-I.14 Spectre Mössbauer (source ^{57}Co) de l'échantillon NDb à température ambiante (cercle). La décomposition du spectre (courbe bleue foncée) met en évidence la présence de deux sites Fe(III) (doublets bleu clair et orange) ainsi qu'une composante Fe(II) (doublet vert).

La combinaison des analyses locales (EELS) et macroscopique (Mössbauer) a permis de déterminer le degré d'oxydation des impuretés à base de chrome et de fer. Pour le chrome, celui-ci se présente sous la forme Cr(+III), probablement Cr_2O_3. Pour Fe, plusieurs environnements chimiques différents ont été enregistrés avec 2 Fe(+III) et 1 Fe(+II).

1.4.2.3 ORIGINE DES COMPOSES CONTENANT DU BARYUM

Le spectre EDX de la zone 1 de la ***Figure IV-I.12a*** a révélé la présence d'oxygène, de soufre et de baryum dans NDb. Deux hypothèses peuvent être faites : soit la particule observée est constituée de sulfate de baryum $BaSO_4$, soit d'un sulfure de baryum BaS et l'oxygène serait lié aux groupements fonctionnels de surface des NDD.

Le BaS étant un composé inorganique, son spectre XPS est constitué de deux pics à 161,1 et 167,4 eV [79]. Généralement, BaS est synthétisé à partir de $BaSO_4$ par calcination en présence de charbon à des températures supérieures à 1100 °C [80]. En revanche, ces conditions de température ne sont pas atteintes lors des traitements post-synthèse d'après nos informations.

Comme évoqué dans le Chapitre I (***Tableau I.5***), $BaCrO_4$ peut être utilisé pour initier la réaction de détonation [67,68] et pourrait réagir avec H_2SO_4, utilisé lors de l'isolation et la purification des NDD, pour former $BaSO_4$. Or, étant un composé ionique, seules les liaisons S-O du groupement sulfate sont visibles sur le spectre XPS de $BaSO_4$, ce qui se traduit par la présence d'un seul pic de photoémission S $2p_{3/2–1/2}$ aux alentours de 168,5-169 eV [81–83].

Nous avions indexé le spectre XPS S 2*p* (***Figure IV-I.7e***) comme étant constitué des liaisons **S**-O de sulfate ou sulfite (bande S_2, ~167,8 eV) et des groupements thiols (R-SH, bande S_1 vers 162-164 eV). Le massif S_2 étant lié à des sulfates, celui-ci pourrait correspondre à $BaSO_4$. Selon cette hypothèse, la composante **O**-S (530,32 eV) du spectre O 1*s* de NDb correspondrait au sulfate de ce composé, ce qui est en bon accord avec la littérature avec une énergie de liaison rapportée à 531,3 eV [81].
De ce fait, l'hypothèse de $BaSO_4$ en tant qu'impureté dans l'échantillon NDb est plus probable que celle de BaS. De plus, $BaSO_4$ a déjà été identifié dans une poudre de NDD [84].

Finalement, l'étude des impuretés inorganiques contenues dans l'échantillon NDb a permis d'identifier la présence de six éléments : Si, S, K, Cr, Fe et Ba. Certains peuvent se retrouver sous la forme d'oxyde. Pour le silicium, il pourrait être sous forme SiO_2 provenant de la verrerie de laboratoire utilisée par le fournisseur lors des traitements post-synthèse. L'analyse EELS a révélé que le Cr se trouvait sous la forme Cr(+III), probablement Cr_2O_3. Du fer est retrouvé dans chacune des particules contenant Cr. Le spectre Mössbauer de NDb indique la présence de trois environnements chimiques différents pour Fe (deux Fe(+III) et un Fe(+II)). Le spectre XPS S 2p de NDb indique la présence de $BaSO_4$ et de groupements thiol dans les nanodiamants étudiés.

2 CONCENTRATION ET DETECTION DES IMPURETES INORGANIQUES

Comme nous venons de la voir, l'échantillon NDb se révèle être un matériau complexe, contenant de nombreux composés inorganiques différents pouvant provenir de la réaction de détonation ou des traitements chimiques post-synthèse pour isoler et séparer les NDD des autres espèces carbonées produites. Il est évident que les analyses locales permettent d'identifier les impuretés inorganiques dans les NDD, mais celles-ci ne permettent qu'une étude restreinte de ces composés. Dans un contexte de purification, les études locales ne sont pas adaptées pour vérifier l'efficacité des traitements, contrairement aux techniques macroscopiques. Toutefois, les techniques macroscopiques utilisées en laboratoire n'ont pas la LDD suffisante permettant leur détection (DRX et XPS par exemple), et encore moins leur quantification (incertitude ATG de 0,8 %m). De plus, dans le cas de la spectroscopie Mössbauer la faible quantité de fer présent dans NDb n'a pas permis sa quantification et ce type d'analyse ne peut pas être utilisée de façon systématique car très chronophage. Et dans le cas d'un échantillon purifié, cette durée serait encore plus longue. Nous pourrions penser à des analyses quantitatives sensibles comme l'analyse par activation de neutrons (NAA) ou par ICP-MS, toutefois la méthode par NAA ne peut être utilisée en routine de par son accès limité (temps de faisceau soumis à une procédure de sélection de projets d'analyse) et, comme nous en avons fait l'expérience au cours de ces travaux de thèse, des contaminations dues à la verrerie sont apparues lors de la préparation des échantillons pour les mesures par ICP-MS, de par l'utilisation des agents chimiques pour dissoudre les ND. Ces éléments contaminants se sont révélés impossibles à contrôler notamment pour ces NDD rendus hydrophobes par leur traitement sous atmosphère halogénée. Ces difficultés ont rendu impossible la quantification par ICP-MS des éléments lourds de NDb après ce traitement. Il a néanmoins été possible de réaliser cette mesure pour NDb, non traité donc.

Pour mener l'étude ultérieure sur la purification de NDb, il nous a donc fallu trouver une méthode permettant de faciliter l'étude des impuretés résiduelles des NDD traités par des techniques macroscopiques se trouvant dans les laboratoires de recherche afin de pouvoir réaliser l'optimisation des traitements de purification. La méthode proposée, qui a fait l'objet d'un article publié dans *Diamond and Related Materials* en 2023 [85], est décrite dans la partie suivante.

2.1 COMBUSTION SELECTIVE DE NANODIAMANTS

L'approche proposée se veut très simple puisqu'elle consiste à consumer les espèces carbonées de l'échantillon NDb par combustion dans l'air, avec une température supérieure à celle de combustion de NDb (T_{comb} ~ 504°C, ***Figure IV-I.9***), à savoir 600 °C. Cette combustion est sélective puisque les impuretés inorganiques de l'échantillon ne sont pas susceptibles d'être éliminées dans ces conditions. Une fois la combustion des NDD achevée, il en résulte une sur-expression des impuretés inorganiques sous une forme oxydée (***Figure IV-I.15***). L'échantillon produit après 1 h de traitement à 600 °C sous air est noté ODND (aussi appelé cendres) dans la suite de ce manuscrit.

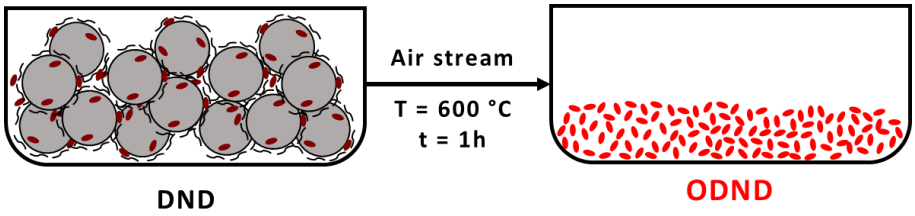

Figure IV-I.15. Méthode de combustion sélective de NDb amenant à la formation de résidus inorganiques non-combustibles. Les NDD sont illustrés par les ronds gris où les couches graphitiques et les impuretés inorganiques (en brun) sont également représentées. Les cendres, nommées ODND, sont en rouge.

2.2 CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DE L'ECHANTILLON ODND

L'échantillon ODND a été caractérisé par MET et STEM/EDX afin de connaitre la morphologie des particules et leur composition élémentaire. Pour cela, de nombreuses zones ont été analysées et parmi la cinquantaine de micrographies et de spectres EDX, trois zones représentatives de l'échantillon sont montrées dans les ***Figure IV-I.16-Figure IV-I.18***, accompagnées de leur spectre EDX ou d'une cartographie élémentaire.

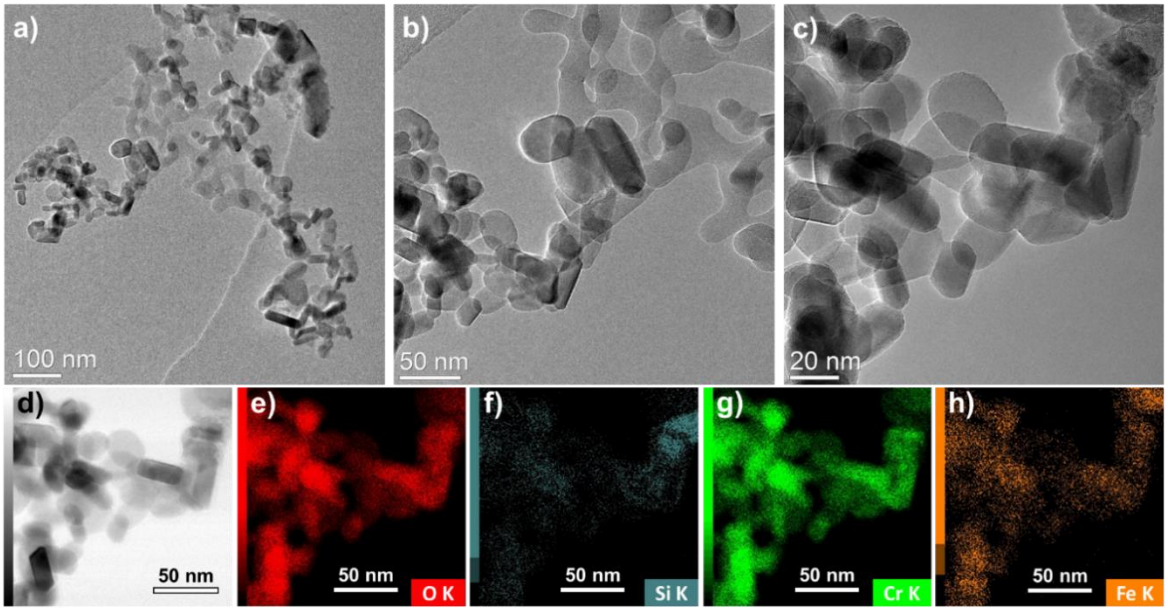

Figure IV-I.16 (**a-c**) Images obtenues par MET à différents grandissements, (**d**) image BF-STEM correspondante à la micrographie (**c**), (**e-h**) cartographies élémentaires par EDX respectivement au seuil K de l'O, du Si, du Cr et du Fe de l'échantillon ODND.

La ***Figure IV-I.16a*** montre un amas de particules localisé dans un trou du film de carbone de la grille MET. Les ***Figure IV-I.16b*** et ***Figure IV-I.16c*** sont des grandissements de la ***Figure IV-I.16a***. Ces micrographies montrent des particules de morphologie différente : rondes, rectangulaires ou en bâtonnets. L'analyse élémentaire s'est concentrée sur la zone visible en ***Figure IV-I.16c***, avec la ***Figure IV-I.16d*** représentant un cliché BF-STEM et les ***Figure IV-I.16e*** - ***Figure IV-I.16h*** sont respectivement les cartographies associées à O, Si, Cr et Fe. Il apparait que les particules sont composées majoritairement d'oxygène, de chrome et de fer. En revanche, il ne semble pas qu'il y ait de lien entre la morphologie des particules et leur composition. Le silicium ne semble pas appartenir à des particules définies mais plutôt à une partie de l'échantillon plus amorphe visible sur la ***Figure IV-I.16b***.

La ***Figure IV-I.17a*** illustre une autre zone avec également des particules arrondies, rectangulaires et en batônnet. L'image HRTEM en ***Figure IV-I.17b*** se focalise sur un trio de particules collées les unes aux autres, où les plans atomiques sont visibles. L'image BF-STEM (***Figure IV-I.17c***) a été réalisée sur la partie centrale de la ***Figure IV-I.17a***. L'étude élémentaire (***Figure IV-I.17d-f***) indique que ces particules sont composées d'O, de Cr et de Fe. Le spectre EDS en ***Figure IV-I.17g*** réalisé à partir de l'image BF-STEM (***Figure IV-I.17***) révèle la présence d'Al et de Si.

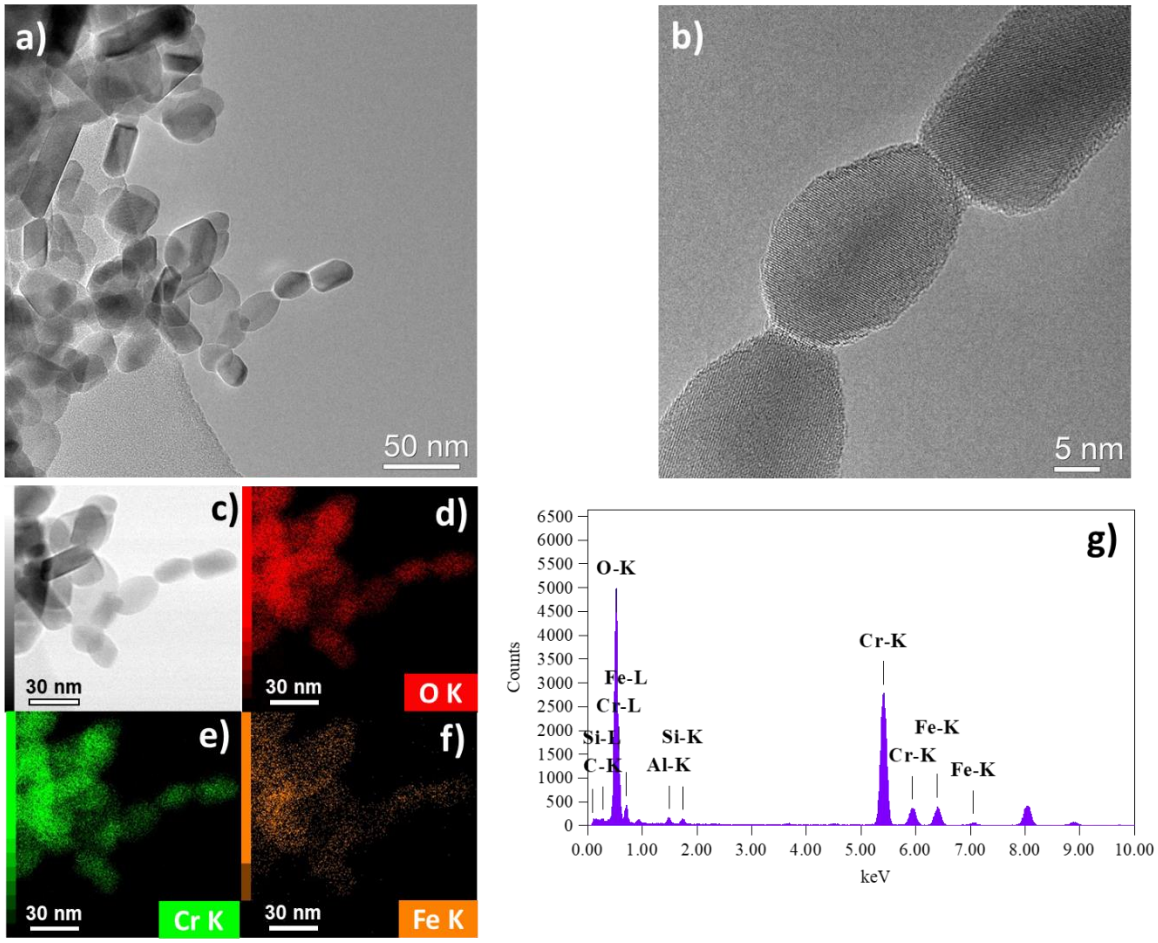

Figure IV-I.17 (**a-b**) Images obtenues par MET et par HRTEM avec (**c**) l'image BF-STEM correspondante à (**a**). (**d-f**) Cartographies élémentaires d'O, de Cr et de Fe. (**g**) Spectre EDX associé à (**c**) d'un échantillon d'ODND.

La ***Figure IV-I.18*** montre l'analyse d'une autre zone de l'échantillon ODND contenant à la fois de larges particules et, à nouveau, une zone plutôt amorphe (***Figure IV-I.18a***). Le spectre EDX (***Figure IV-I.18b***) correspondant à la particule centrale (rectangle violet dans la ***Figure IV-I.18a***) indique la présence d'O, de Si, de Ti, de Cr et de Fe. Une analyse élémentaire a été réalisée sur l'entièreté de la zone (***Figure IV-I.18b-g***). Toutefois, le titane n'a pas été pris en compte à cause de son faible signal. L'analyse montre que certaines particules sont uniquement composées d'oxygène et de chrome tandis que d'autres contiennent à la fois du Cr et du Fe. Cela indique que ces particules sont composées d'oxyde de chrome pur et d'oxyde mixte Cr/Fe. Le silicium est également retrouvé en grande quantité et localisé dans la partie apparaissant la plus amorphe de l'échantillon.

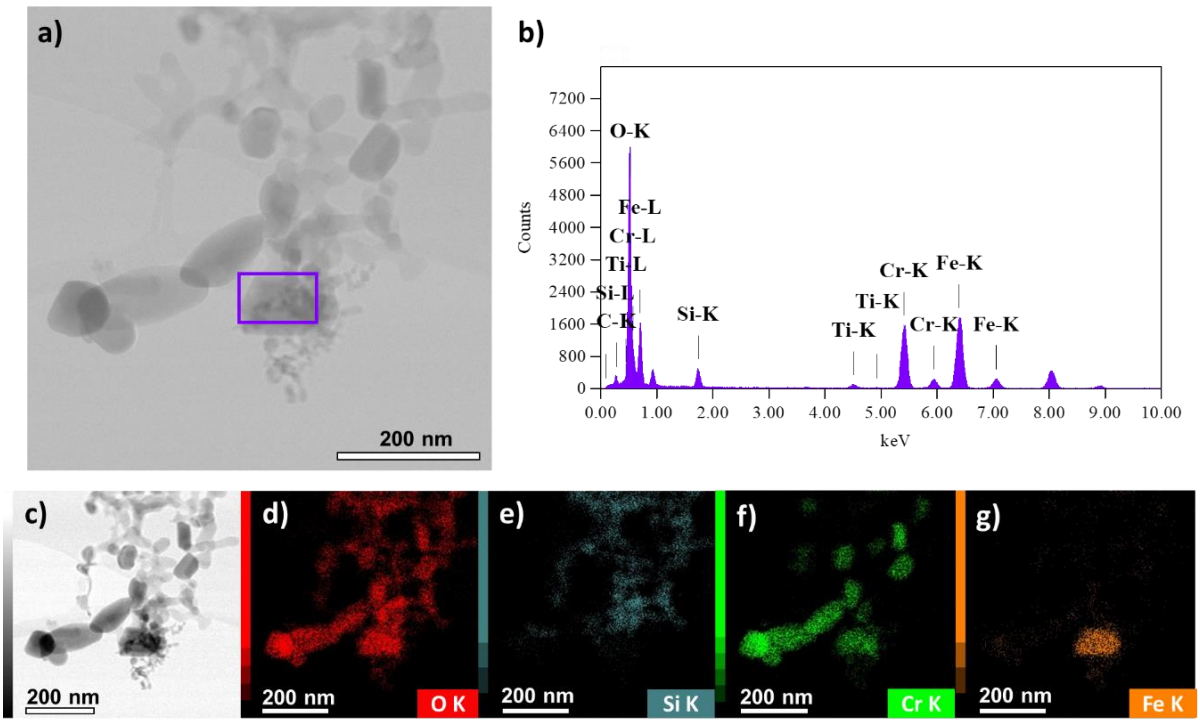

Figure IV-I.18 (**a**) Image obtenue par STEM de l'échantillon ODND et (**b**) spectre EDX associé au rectangle violet. (**c-g**) clichés BF-STEM correspondant à (**a**) et les cartographies X d'O, de Si, de Cr et de Fe associées.

Une analyse par SAED a été réalisée sur plusieurs zones de l'échantillon ODND ; un exemple caractéristique est montré par la ***Figure IV-I.19***. La zone analysée (***Figure IV-I.19a***) contient beaucoup de particules de morphologies diverses (***Figure IV-I.19b***). Le spectre EDX de cette zone (non montré car similaire à celui présent en ***Figure IV-I.17g***) est constitué des éléments O, Al, Si, Cr et Fe. La diffraction électronique de cette zone (***Figure IV-I.19c***) révèle un grand nombre de taches de diffraction, mais ne forme pas d'anneaux comme attendu dans le cas de la diffraction sur poudre. Cela signifie ici que les particules sont monocristallines et de nature (et d'orientation) différente. Sans information sur les phases en présence dans ODND, l'indexation de la SAED est extrêmement complexe.

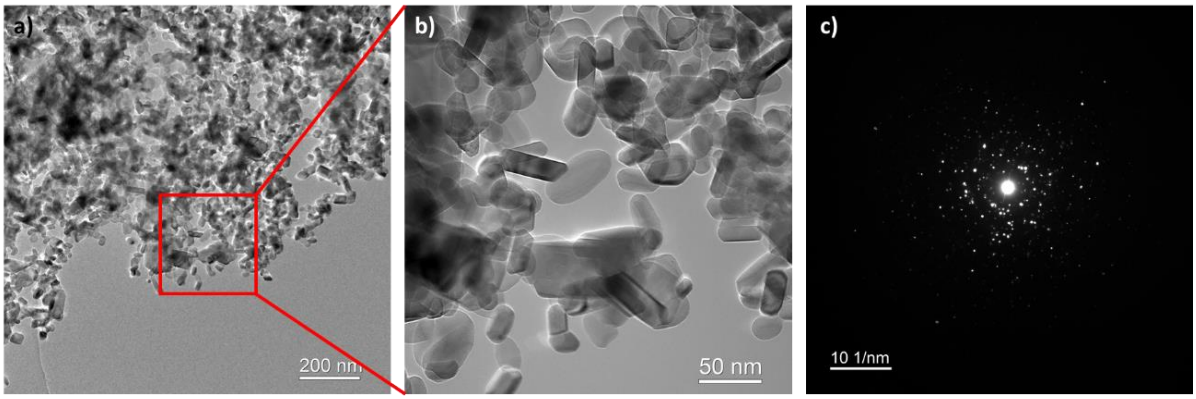

Figure IV-I.19 Images obtenues par MET d'une zone d'ODND à faible (**a**) et fort grandissement (**b**). La diffraction électronique a été effectuée sur l'image (**b**).

La taille de 171 particules observées dans l'échantillon ODND a également été mesurée (***Figure IV-I.20***) afin de la comparer à celle des impuretés inorganiques observées dans l'échantillon NDb. Leur diamètre moyen est de 26,5 ± 6,6 nm et s'étale majoritairement de 20 à 35 nm avec une bonne correspondance avec le diamètre des impuretés observées dans NDb, entre 20 et 40 nm (***Figure IV-I.10***-***Figure IV-I.12***).

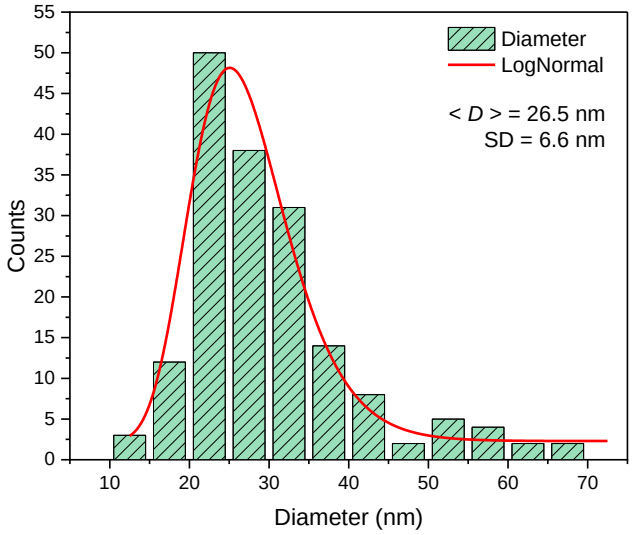

Figure IV-I.20 Distribution en taille des particules de l'échantillon ODND calculée sur 171 particules. La fonction de distribution suit une loi log-normale (courbe rouge).

Ainsi, les impuretés résiduelles constituant l'échantillon ODND, obtenu après combustion sous air des espèces carbonées de NDb, semblent être majoritairement constituées d'oxygène, de chrome et de fer, confirmant leur état oxydé. Du silicium est également retrouvé en grande quantité avec de l'oxygène. De l'aluminium et du titane ont également été détectés. La taille des particules observées dans ODND est similaire à celle des impuretés inorganiques contenues dans NDb. Les analyses par SAED de l'échantillon ODND ont révélé que les particules sont monocristallines et de nature différente, ce qui rend leur indexation compliquée.

2.3 DETECTION DES PHASES CRYSTALLINES

Afin de déterminer la composition précises des résidus après combustion des NDD, une caractérisation poussée de l'échantillon ODND a été effectuée. Les spectroscopies XPS, Mössbauer, Raman et IR ont été utilisées pour cette étude, ainsi que la DRX. La méthode de combustion sélective permet de caractériser les cendres sans aucun problème de limite de détection.

Le spectre XPS de l'échantillon ODND (***Figure IV-I.21a***) est composé des pics suivants : Na 1*s* (1071 eV), O *KLL* (~976 eV), Fe 2*p* (~710 eV), Cr 2*p* (~576 eV), O 1*s* (531 eV), Na *KLL* (~495 eV), N 1*s* (~399 eV) et C 1*s* (284,6 eV) d'une part et des pics Si 2*s* (154 eV), Si 2*p* (103 eV), Al 2*p* (~74 eV), Fe 3*p* (~55,7 eV), Cr 2*p* (~43 eV) et O 2*s* (~25 eV) dans la région 200-0 eV (insert). La présence de O, Al, Si, Cr, Fe est en accord avec les analyses réalisées par EDX. Afin de confirmer leur nature, les spectres Si 2*p*, O 1*s*, Cr 2*p* et Fe 2*p* ont été décomposés (***Figure IV-I.21b*** à ***Figure IV-I.21e***). L'énergie de liaison, la largeur à mi-hauteur et le pourcentage de chacune des composantes issues de ces décompositions sont répertoriés dans le ***Tableau IV-I.4***.

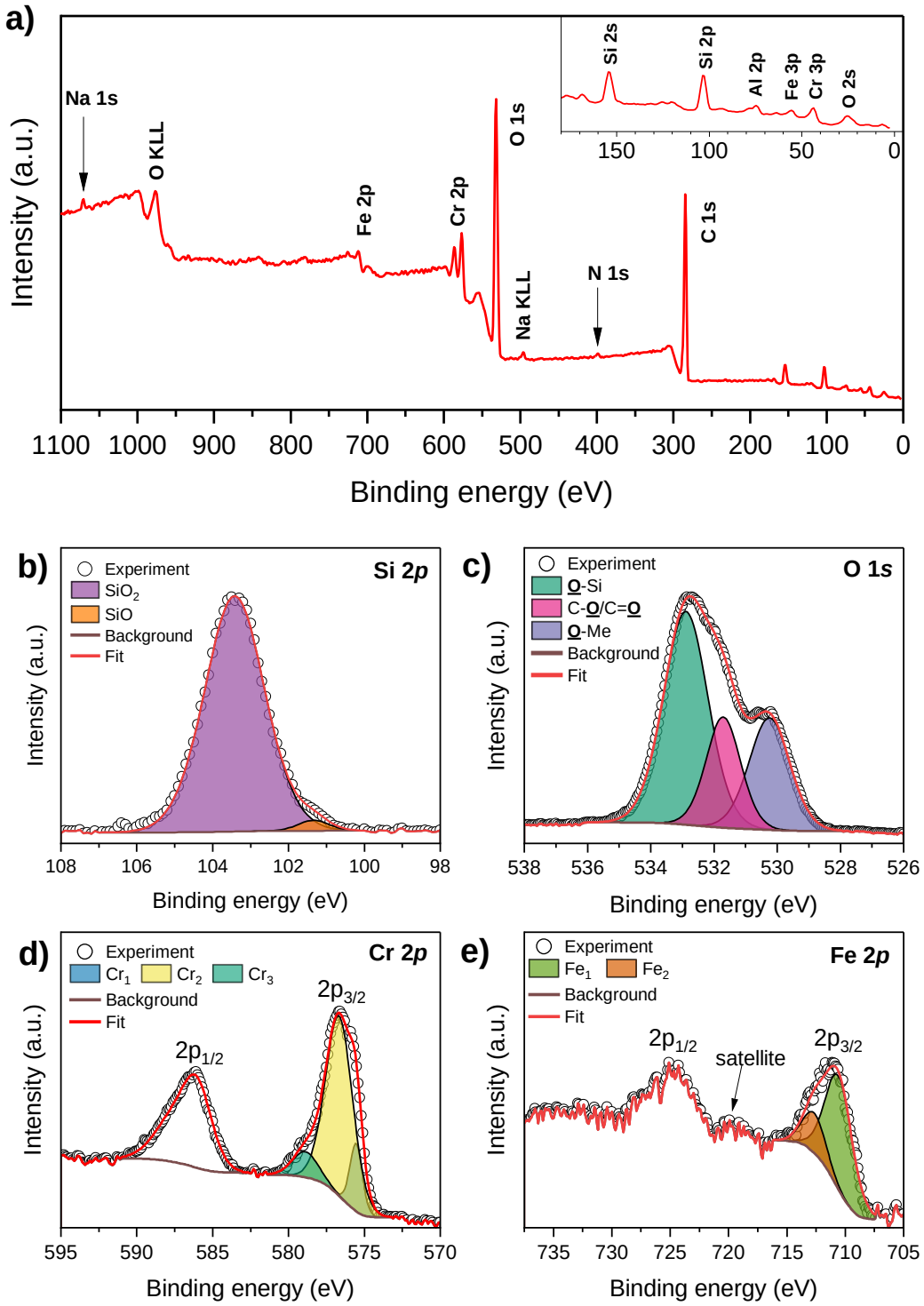

Figure IV-I.21 (**a**) Spectre global XPS de l'échantillon ODND (rouge). L'insert est un zoom sur la région 180-0 eV du spectre. Décomposition des spectres de niveau de cœur Si 2*p* (**b**), O 1*s* (**c**), Cr 2*p* (**d**) et Fe 2*p* (**e**). La notation KLL correspond aux transitions Auger. Les données expérimentales sont indiquées par les cercles noirs, le bruit de fond en brun et le fit en rouge.

Tableau IV-I.4 Energie de liaison (en eV), largeur à mi-hauteur Δ (eV) et pourcentage des composantes des pics de photoémission de Si 2*p*, O 1*s*, Cr 2*p*, et Fe 2*p*.

		Energie de liaison (eV)	Δ (eV)	Concentration (%)
Si 2*p*				
	Si-O (Si^{2+}, SiO)	101,3	0,9	1,9
	Si-O (SiO_2)	103,4	2,2	97,7
O 1*s*				
	O-Me	530,2	1,5	25,4
	O=C / **O**-C	531,7	1,3	21,6
	O-Si	532,9	1,6	53,0
Cr 2*p*				
	Pic 1	575,5	0,9	42,1
	Pic 2	576,7	2,1	51,1
	Pic 3	578,9	2,0	6,8
Fe 2*p*				
	Pic 1	710,6	2,7	77,0
	Pic 2	712,7	2,3	23,0

En ce qui concerne le silicium, le pic Si 2*p* est centré à 103,4 eV, avec une contribution peu intense à 101,3 eV (***Figure IV-I.21b***). Le silicium étant toujours localisé dans la même zone que celle de l'oxygène dans les cartographies STEM-EDX (*cf.* §IV-I.1.4 et §IV-I.2.2), l'hypothèse la plus probable serait la présence de fragments de SiO_2. La contribution principale de Si 2*p* de l'échantillon ODND (103,42 eV) est en accord avec la position du pic **Si**-O de SiO_2 généralement observée vers 103,3-103,8 eV [86–88]. Par ailleurs, la contribution à 101,3 eV correspond à l'état Si^{2+} de SiO (101-102 eV) [87,88]. On peut également noter l'absence de Si^0 (~100 eV) confirmant la nature oxydée du silicium.

Le spectre O 1*s* (***Figure IV-I.21c***) est constitué de trois composantes : 530,2, 531,7 et 532,9 eV. Nous avons vu précédemment que le spectre Si 2*p* correspondait au signal de SiO_2 et de SiO. Ainsi, la contribution à 532,89 eV pourrait correspondre à **O**-Si puisque dans la littérature, les liaisons Si-**O**-Si se trouvent vers 532-532,6 eV [89,90]. Nous savons que les liaisons O-Me se situent généralement vers 530 eV, ce qui correspondrait à la contribution à 530,2 eV. Toutefois, sans connaissance du métal, il n'est pour le moment pas possible d'attribuer avec précision la nature de la liaison O-Me mise en jeu ici. La dernière contribution a été attribuée aux liaisons C-**O** et C=**O** qui se situent généralement entre 531 et 532 eV.

Le signal XPS Cr $2p_{3/2}$ se décompose avec trois composantes : 575,53, 576,66 et 578,89 eV (***Figure IV-I.21f***). D'après la littérature [86,91–94], un nombre conséquent de composés à base de chrome (Cr^0, oxydes ou des composés $Me_xCr_yO_z$ avec Me = Na, K, Fe, Ba) partagent ces positions. Ces données ont été rassemblées dans le ***Tableau A1*** (Annexe 4) qui reporte l'énergie de liaisons des pics $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ de Cr, du signal O 1*s* associé et d'autres signaux caractéristiques du composé analysé.
Pour traiter ces informations de manière plus visuelle, des cartes de corrélation ont été tracées (***Figure IV-I.22***). La ***Figure IV-I.22a*** représente l'énergie de liaison du pic Cr $2p_{1/2}$ en fonction de celle du pic Cr $2p_{3/2}$, tandis que la ***Figure IV-I.22b*** montre la corrélation entre l'énergie de liaison du pic Cr $2p_{3/2}$ en fonction du pic O 1*s* associé à l'oxyde.

Dans les deux cartes, les composés à base de chrome semblent pouvoir se catégoriser en fonction du d.o du chrome. Si l'on place la position moyenne des pics Cr $2p_{3/2}$ (576,6 eV) et Cr $2p_{1/2}$ (586,6 eV) de notre spectre expérimental (étoile rouge), alors celui-ci apparait dans le groupe Cr(+III), plus précisément à la même position que Cr_2O_3 (***Figure IV-I.22a***). Dans le cas de la deuxième carte de corrélation (***Figure IV-I.22b***), la valeur expérimentale de notre spectre O 1*s* est de 530,2 eV (**O**-Me), ce qui indique également que notre composé aurait un d.o +III puisque situé entre deux valeurs de Cr_2O_3. Ainsi, la contribution **O**-Me du spectre O 1*s* correspondrait à **O**-Cr d'un Cr_2O_3. De plus, d'après l'étude EELS réalisée dans la section §IV-I.1.4.2.2, nous avions émis l'hypothèse que les pics observés pouvaient correspondre à Cr_2O_3, ce qui est en accord avec le spectre Cr $2p_{3/2}$ d'ODND.

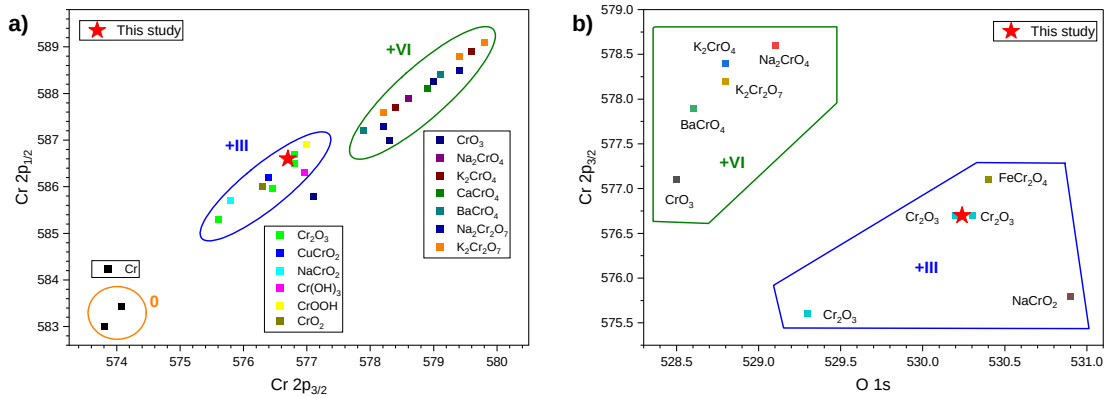

Figure IV-I.22 Cartes de corrélation entre la position des pics Cr $2p_{3/2}$ et Cr $2p_{1/2}$ (**a**) et entre O 1*s* et Cr $2p_{3/2}$ (**b**). Les carrés sont des données issues de la littérature, tandis que nos données expérimentales sont symbolisées par une étoile rouge.

Le spectre Fe 2*p* tracé sur la ***Figure IV-I.21e*** comporte les pics suivants : Fe $2p_{3/2}$ vers 711,1 eV, son satellite vers 720 eV et le pic Fe $2p_{1/2}$ vers 724,7 eV. La position de ces pics et la présence du satellite Fe $2p_{3/2}$ indiquent que le spectre Fe 2*p* ne correspond ni à Fe^0 (Fe $2p_{3/2}$ 706-707 eV), ni à Fe_3O_4 (Fe $2p_{3/2}$ 710.5-711 eV) qui ne possèdent pas de satellite [95–98]. Notre spectre expérimental correspond davantage à un composé ayant un Fe(+III), notamment par la position des pics $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ et 3*p* (55,7 eV).

En se basant sur les données disponibles de la littérature concernant les espèces Fe, FeO, Fe_3O_4, FeOOH et Fe_2O_3 (***Tableau A2***, Annexe 4), des cartes de corrélation Fe $2p_{3/2}$/$2p_{1/2}$, Fe $2p_{3/2}$/3*p* et d.o.(Fe)/Fe $2p_{3/2}$ ont été tracées (***Figure IV-I.23***). Ainsi, en regardant la position des pics $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ de ces espèces, plusieurs domaines ont pu être identifiés (***Figure IV-I.23a***) ; ils correspondent au d.o. du fer dans ces composés. On remarque par ailleurs que plus le d.o. augmente et plus la position des pics $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ est élevée. Lorsque l'on place les valeurs du spectre Fe 2*p* d'ODND obtenu, nous remarquons qu'il se situe dans la région Fe(+III), constituée notamment par les valeurs correspondant à Fe_2O_3.
Le pic Fe 3*p* peut également être utilisé afin de déterminer le d.o. du fer. Il est ici comparé à la position du pic $2p_{3/2}$ (***Figure IV-I.23b***). Là encore une certaine tendance semble se dégager, et nos données expérimentales se situent à nouveaux dans la région Fe(+III), proche des valeurs de Fe_2O_3.
La dernière carte de corrélation représente le d.o. du fer en fonction de la position du pic $2p_{3/2}$ (***Figure IV-I.23c***). En se basant sur le résultat des deux précédentes cartes, si nous attribuons à notre spectre Fe 2*p* une signature typique d'un Fe(+III), alors celui-ci se situe au milieu de la région +III, ce qui confirme le d.o. du Fe dans ODND.

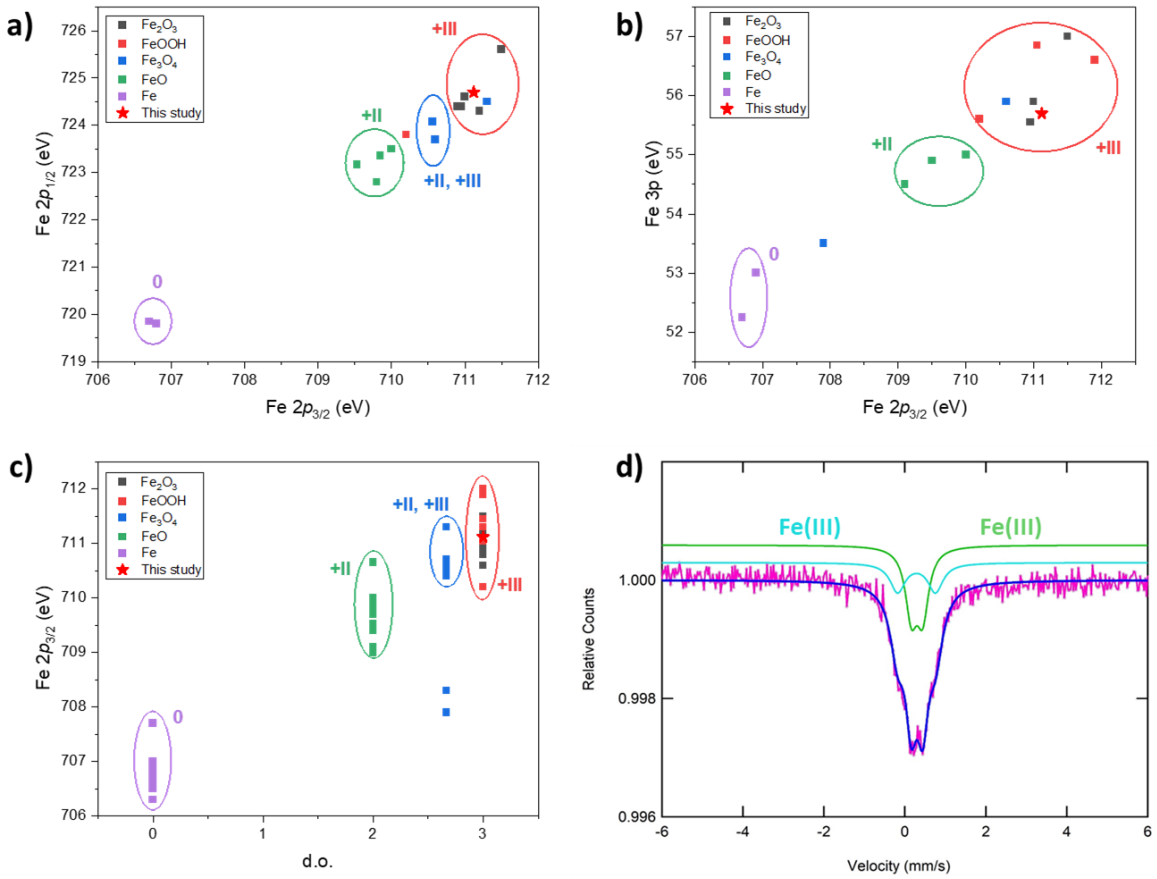

Figure IV-I.23 Cartes de corrélation entre (**a**) la position des pics Fe $2p_{3/2}$ et Fe $2p_{1/2}$, (**b**) Fe $2p_{3/2}$ et Fe 3*p* et (**c**) entre le degré d'oxydation du fer et la position du pic Fe $2p_{3/2}$. Les carrés représentent les données issues de la littérature, tandis que nos données expérimentales sont symbolisées par une étoile rouge. (**d**) Spectre Mössbauer d'ODND (rose) à température ambiante (source ^{57}Co). Les courbes verte et bleue clair sont attribuées à deux doublets Fe(+III), tandis que la courbe résultante est représentée par la courbe bleue foncée.

Afin de confirmer l'hypothèse d'un d.o. +III pour le fer contenu dans l'échantillon ODND, celui-ci a été caractérisé par spectroscopie Mössbauer (***Figure IV-I.23d***). Le spectre Mössbauer d'ODND (rose) adopte la forme d'un doublet. Il a été décomposé par deux doublets, tous deux attribués à deux environnements chimiques différents de Fe(+III). Les interactions hyperfines de ces deux sites sont rassemblées dans le ***Tableau IV-I.5***. Cela traduit que le traitement de combustion des NDD a modifié le d.o. des impuretés ferriques ; il y a bien eu oxydation. Ainsi, le Fe(+II) précédemment observé dans NDb (***Figure IV-I.14***) s'est oxydé en Fe(+III) dans les cendres post-combustion. De plus, le spectre Mössbauer d'ODND confirme l'hypothèse de Fe(+III) dans le spectre XPS Fe 2*p*.

Tableau IV-I.5 Interactions hyperfines de l'échantillon ODND.

	δ (mm/s)	EQ (mm/s)	Δ (mm/s)	%	d.o.
Site 1	0,18	0,27	0,32	49	Fe (+III)
Site 2	0,17	0,86	0,50	51	Fe (+III)

Pour déterminer plus précisément la nature des espèces et oxydes présents dans l'échantillon ODND, les spectroscopies Raman et FTIR ont été utilisées. Pour la spectroscopie Raman, une vingtaine de spectres a été acquise sur différentes particules composant ODND. Les spectres Raman les plus représentatifs sont illustrés par la ***Figure IV-I.24***.

Le premier spectre Raman d'ODND (***Figure IV-I.24a***) a été acquis sur la plage 50-1400 cm^{-1} et est constitué de quinze pics. Il s'avère que douze d'entre eux correspondent aux modes de vibration actifs Raman de SiO_2 : 127 (E_{TO+LO}), 205 (A_1), 263 (E_{TO+LO}), 355 (A_1), 394 (E_{LO}), 400 (E_{TO}), 465 (A_1), 684 (E_{TO+LO}), 793 (E_{TO+LO}), 805 (E_{LO}), 1065 (E_{TO}), 1085 (A_1) et 1160 cm^{-1} (E_{TO+LO}). Seuls les pics à 547 et 643 cm^{-1} n'ont pas pu être indexés.
En effet, les atomes de Si étant localisés au centre d'un tétraèdre d'oxygène, SiO_2 adopte alors un groupe ponctuel de symétrie D_3^4. La théorie des groupes prédit la représentation irréductible suivante [99,100] : $\Gamma_{op} = 4A_1 \oplus 4A_2 \oplus 8E$. Parmi les vibrations optiques, douze sont actives en Raman, les quatre modes A_1 et les huit modes doublement dégénérés E. En réalité, comme SiO_2 est un cristal, les modes E sont doublement dégénérés par les interactions à longue distance et peuvent être divisés en deux modes optiques : le mode transversal (TO) et longitudinal (LO) des phonons [99].

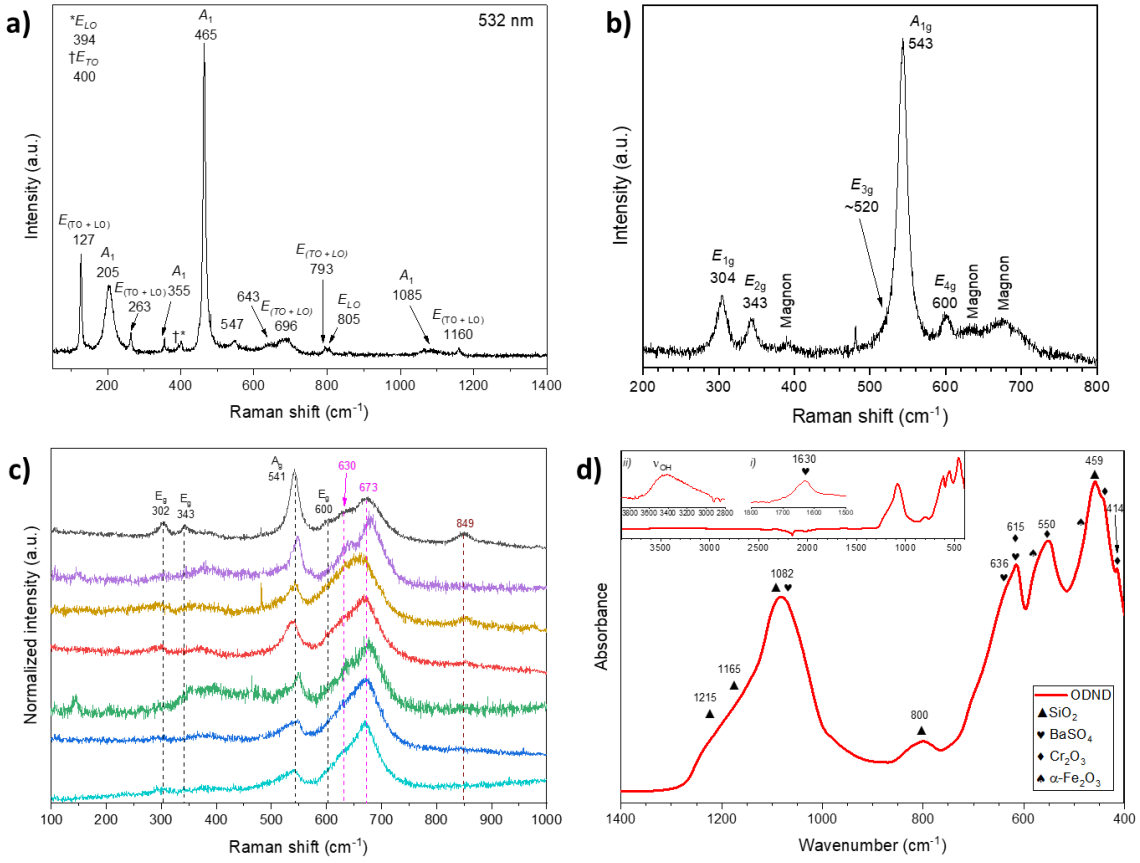

Figure IV-I.24 Spectres Raman des particules constituant l'échantillon ODND correspondant à : (**a**) SiO_2, (**b**) Cr_2O_3 et (**c**) plusieurs particules de type $Cr_{2-x}Fe_xO_3$. (**d**) Spectre FTIR de l'échantillon ODND. La longueur d'onde incidente du spectromètre Raman est de 532 nm (source He-Cd). Les bandes IR de SiO_2 (triangle), $BaSO_4$ (cœur), Cr_2O_3 (carreau) et α-Fe_2O_3 (pique) sont indiqués aves le nombre d'onde correspondant. L'insert représente le spectre global avec un zoom sur *i*) la bande ν_3 de $BaSO_4$ et *ii*) sur la bande OH.

Un autre spectre Raman a été enregistré sur l'une des particules composant l'échantillon ODND (***Figure IV-I.24b***). Celui-ci est composé des bandes de vibrations suivantes : 304, 343, 390, 543, 600, 630 et 676 cm^{-1}. Les bandes à 304, 343, 543 et 600 cm^{-1} ont été assignées aux modes E_{1g}, E_{2g}, A_{1g} et E_{3g} de Cr_2O_3.
Le groupe de symétrie de Cr_2O_3 est D_{3d}^6, amenant à la représentation irréductible suivante : $\Gamma_{op} = 2A_{1g} \oplus 2A_{1u} \oplus 3A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 5E_g \oplus 4E_u$ [101,102]. Parmi ces modes de vibrations, six sont actifs en infrarouge ($2\,A_{2u} \oplus 4\,E_u$) [102,103] et sept le sont en Raman ($2\,A_{1g} \oplus 5\,E_g$) [101,102,104]. Dans les sept modes actifs en Raman, cinq sont toujours observés dans la littérature [104–108] : quatre modes E_g et le mode principal A_{1g}. Les modes A_{1g} et E_g, respectivement à 266 et 235 cm^{-1}, restants ne sont généralement pas observés [108]. Par ailleurs, on peut également noter que le mode E_{3g} à 520 cm^{-1} peut être masqué par le mode A_{1g} (543 cm^{-1}), ce qui est le cas dans le spectre de la ***Figure IV-I.24b***.

Les trois bandes de vibration observés vers 390, 630 et 676 cm^{-1} correspondent à un phénomène de diffusion des magnons [108,109]. Les magnons sont des quasi-particules résultant de l'excitation collective des spins des électrons d'un cristal, se retrouvant généralement dans des composés ferromagnétiques. Cela signifie que du fer est présent dans la particule de Cr_2O_3 analysée, possiblement sous la forme d'inclusion, formant une solution solide de Fe_2O_3 et Cr_2O_3 : $Cr_{2-x}Fe_xO_3$ [108,110,111]. Ce composé expliquerait alors l'omniprésence de Fe détecté proche de Cr et O dans les cartographies EDX. De plus, Fe possède un d.o +III dans $Cr_{2-x}Fe_xO_3$, ce qui est en parfait accord avec les résultats obtenus par XPS et Mössbauer d'ODND.

Plusieurs spectres Raman enregistrés sur différentes particules constituant ODND présentent ces magnons, ce qui montre que ce n'est pas un phénomène isolé. Une partie de ces spectres est d'ailleurs reportée dans la ***Figure IV-I.24c***. Nous pouvons constater que les magnons (630 et 673 cm^{-1}) sont d'ailleurs plus intenses que ceux présentés précédemment. Dans certains spectres, seul le mode principal A_{1g} de Cr_2O_3 subsiste et les modes E_g ne sont plus distinguables. D'après la littérature [108,110], le spectre Raman d'un composé $Cr_{2-x}Fe_xO_3$ évolue rapidement en fonction de la teneur en fer. Quand la fraction massique *x* augmente, les modes E_g de Cr_2O_3 disparaissent et le mode A_{1g} diminue alors que les pics magnons à 630 et 675 cm^{-1} fusionnent.

L'échantillon ODND a également été caractérisé par spectroscopie IR (***Figure IV-I.24d***). Plusieurs bandes de vibration sont observées dans la région 1400-400 cm^{-1}, avec notamment la présence de multiples composantes de 400 à 750 cm^{-1} ainsi qu'une large bande allant de 900 à 1300 cm^{-1}. Le spectre complet en insert montre qu'aucune vibration ne ressort clairement au-delà de 1400 cm^{-1}. Ce n'est qu'en zoomant sur le spectre que l'on remarque que deux vibrations de très faible intensité apparaissent : *i*) à 1630 cm^{-1} et *ii*) et entre 3000 et 3600 cm^{-1}. Comme des particules de SiO_2 et de Cr_2O_3 ont été identifiées par spectroscopie Raman dans ODND, et que ces composés possèdent des modes actifs en spectroscopie IR, nous nous attendons donc à les retrouver dans le spectre FTIR. La bande à 1630 cm^{-1} pourrait être associée à $BaSO_4$, quant à celle de 3000 à 3600 cm^{-1}, elle est généralement associée aux vibrations ν_{OH}. Ces hypothèses sont discutées ci-après.

Parmi les modes de vibration de SiO_2, les quatre modes A_2 et les huit modes doublement dégénérés *E* sont actifs en IR. Ces modes sont observables à 459 et 800 cm^{-1} et sur la large bande de 900 à 1300 cm^{-1} (triangle noir). Les deux premières vibrations sont respectivement assignées aux modes de déformation

et d'élongation symétrique des groupements Si-O-Si [112–115]. La bande large de 900 à 1300 cm^{-1} est attribuée à l'élongation antisymétrique des modes optiques TO (1082 cm^{-1}) et LO (1215 cm^{-1}) associés aux groupements Si-O-Si. L'épaulement à 1165 cm^{-1} est un mélange des modes TO et LO [115].

En ce qui concerne Cr_2O_3, ses modes actifs en IR sont 2 $A_{2u} \oplus 4\ E_u$ et sont observés sur le spectre FTIR avec : E_u (1) à 413 cm^{-1}, E_u (2) à 445 cm^{-1}, A_{2u} (1) et E_u (3) à 540 cm^{-1}, A_{2u} (2) et E_u (4) à 612 cm^{-1} (losange noir sur la ***Figure IV-I.24d***). Cette attribution est notamment en accord avec la littérature [103,104,116,117].

A notre connaissance il n'existe que très peu d'études sur la signature infrarouge de $Cr_{2-x}Fe_xO_3$ [118]. Il ne semble pas exister de vibrations Cr-Fe ou Cr-O-Fe caractéristiques du matériau. Le spectre IR de $Cr_{2-x}Fe_xO_3$ adopterait les bandes de vibration des structures Cr_2O_3 et α-Fe_2O_3 pur, avec un décalage en fonction de la concentration de l'une ou l'autre des espèces. Ainsi, les modes de vibration de l'hématite α-Fe_2O_3 ont été ajoutés sur le spectre IR d'ODND (trèfle noir sur la ***Figure IV-I.24d***). Les modes attendus pour α-Fe_2O_3 sont situés à 380-385, 463-476 et 539-578 cm^{-1} [118–121].

Comme décrit précédemment, la bande de faible intensité à 1630 cm^{-1} (en insert *i*) de la ***Figure IV-I.24d***) pourrait être associée à $BaSO_4$, plus spécifiquement à son élongation antisymétrique ν_3. Par ailleurs, les bandes à 615, 636 et 1082 cm^{-1} peuvent également être assignées à $BaSO_4$. En effet, le sulfate de baryum étant un composé ionique (Ba^{2+} + SO_4^{2-}), il n'existe pas de liaisons Ba-S ou Ba-O. En revanche, l'ion sulfate adopte une symétrie tétraédrique T_d lorsqu'il est isolé, ce qui n'est plus le cas lorsqu'il est lié à un ion métallique. Une réduction de symétrie s'opère et l'ion SO_4^{2-} adopte dorénavant une symétrie monoclinique C_s (ou C_{2v}), entrainant une levée de dégénérescence passant de quatre à neuf modes optiques [122] : l'élongation symétrique ν_1, la déformation symétrique ν_2 doublement dégénérée et deux modes d'élongation et de déformation asymétriques ν_3 et ν_4 triplement dégénérés [123]. Il a été observé [123] que le mode ν_1 de SO_4^{2-} prenait la forme d'une large bande centrée vers 1100 cm^{-1} avec un épaulement vers 980 cm^{-1}, le mode ν_3 vers 1636 et 1180 cm^{-1}, tandis que le mode ν_4 se trouvait vers 635 et 610 cm^{-1}. Sur le spectre IR d'ODND, ces modes sont confondus avec la bande des modes optiques TO et LO associés aux groupements Si-O-Si et les vibrations de Cr_2O_3. La confirmation de $BaSO_4$ reste la présence de l'élongation antisymétrique ν_3 à 1630 cm^{-1}.

Finalement, l'ensemble des techniques analytiques utilisées révèlent que l'échantillon ODND, résultant de la combustion des NDD, est constitué en majeure partie par SiO_2, Cr_2O_3, un composé $Cr_{2-x}Fe_xO_3$ qui est une solution solide entre Cr_2O_3 et α-Fe_2O_3, ainsi que par $BaSO_4$.

2.4 CARACTERISATION STRUCTURALE DES CENDRES DE NDD

La composition de l'échantillon ODND ayant pu être déterminée, une étude structurale par DRX a alors été menée. Le diffractogramme sur poudre d'ODND de 15 à 100 ° (2θ) est visible sur la ***Figure IV-I.25***. Celui-ci est constitué d'une multitude de pics fins, signe d'une bonne cristallinité. Le diffractogramme a été indexé par : SiO_2 sous forme quartz α (système trigonal, $P3_221$, n°154), $BaSO_4$ (structure orthorhombique, *Pnma*, n°62), mais aussi par Cr_2O_3, $Cr_{2-x}Fe_xO_3$ et α-Fe_2O_3 qui cristallisent tous dans la même structure rhomboédrique (structure type corindon, $R\bar{3}c$, n° 167). Cr_2O_3 et α-Fe_2O_3

ont été ajoutés sur le diffractogramme dans le cas où x_{Fe} = 0 et 1, respectivement, dans $Cr_{2-x}Fe_xO_3$. De plus, Cr_2O_3 seul a déjà été observé (cartographie EDX en ***Figure IV-I.18***).
Or, comme Cr_2O_3, $Cr_{2-x}Fe_xO_3$ et α-Fe_2O_3 partagent le même groupe d'espace, cela explique la proximité de leurs plans (*hkl*) sur le diffractogramme, ce qui est également observé dans la littérature [124]. Il est alors délicat d'attribuer une composition exacte pour $Cr_{2-x}Fe_xO_3$. Ici, ce composé a été décrit par $Cr_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ (PDF 35-1112) et $Cr_{1,3}Fe_{0,7}O_3$ (PDF 04-006-8202). En combinant toutes ces phases cristallines, un bon accord a été trouvé avec le diffractogramme d'ODND.

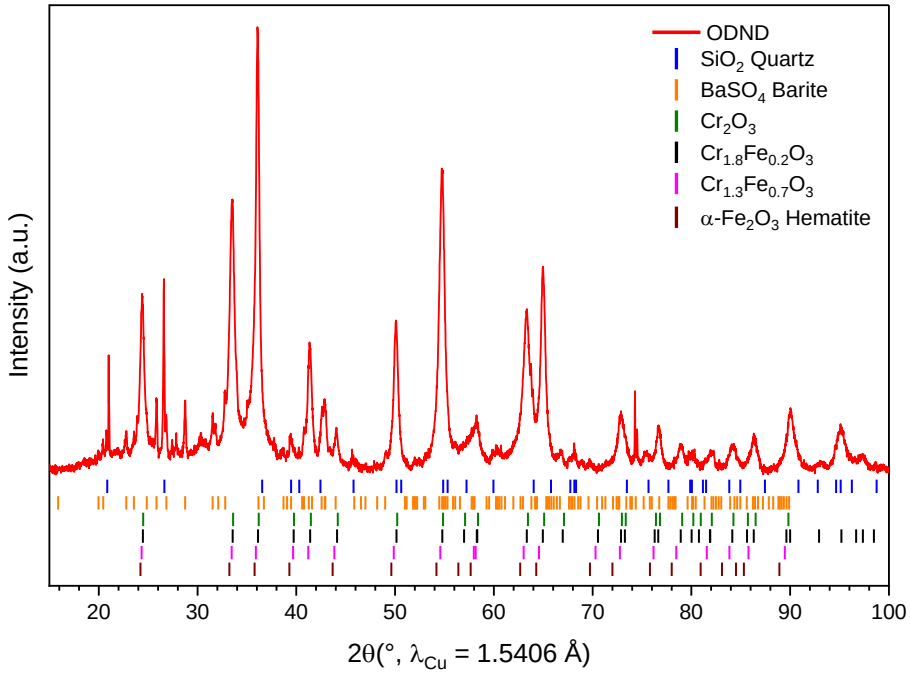

Figure IV-I.25 Diffractogramme sur poudre d'ODND réalisé avec une source Cu (λ_{Cu} = 1.5406 Å). Six phases ont été indexées et sont représentées par les batônnets colorés : quartz α SiO_2 (PDF 46-1045) en bleu, sulfate de baryum $BaSO_4$ (PDF 83-2053) en orange, oxyde de chrome (III) Cr_2O_3 (PDF 85-0730) en vert, $Cr_{1.8}Fe_{0.2}O_3$ (PDF 04-006-8202) en noir, $Cr_{1.8}Fe_{0.2}O_3$ (PDF 35-1112) en rose et l'hématite α-Fe_2O_3 (PDF 85-0599) en brun.

Finalement, le développement d'une nouvelle approche de caractérisation des impuretés inorganiques contenues dans NDb a permis de déterminer leur composition. En effectuant la combustion sélective des NDD, les impuretés inorganiques (oxydées) sont alors concentrées ce qui permet de s'affranchir de la LDD de la plupart des techniques de caractérisation habituelles. L'étude approfondie de ces cendres résiduelles a révélé la présence de nombreux oxydes tels que du quartz SiO_2, Cr_2O_3, une solution solide $Cr_{2-x}Fe_xO_3$ et la présence de $BaSO_4$. De plus, des éléments tels que Na, Al et Ti ont également été observés dans l'échantillon ODND. Par ailleurs, le traitement de combustion de NDb a fait varier le d.o. de Fe, passant alors de +II à +III.

2.5 ANALYSE QUANTITATIVE DES IMPURETES INORGANIQUES DANS ND_b ET CES CENDRES

Bien que la méthode de combustion sélective de la phase diamant dans NDb ait permis de concentrer les impuretés inorganiques et ainsi faciliter leur caractérisation par des techniques analytiques simples et communes, il est évident que de nombreuses impuretés observées, par MET notamment, n'ont pas été retrouvées par la suite (Ti, Al, Na et Ba par exemple). Afin de confirmer nos analyses, et de ce fait prouver la robustesse de notre approche, une analyse quantitative a été effectuée par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) sur les poudres NDb et ODND. Cette étude a été réalisée par des collaborateurs du *Laboratoire Edifices Nanométriques* (LEDNA, Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191 Gif sur Yvette, France).

Le scan global effectué sur les poudres NDb et ODND indique la présence d'un total de 11 et 18 éléments comptabilisés, respectivement. Parmi celles-ci se trouvent des éléments que nous avions déjà identifiés, à savoir Cr, Ba, Na, Al, Ti, Si et Fe. La concentration des impuretés par combustion sélective des espèces carbonées dans les NDD montre déjà ici son intérêt puisque 7 impuretés supplémentaires ont été détectées dans ODND par rapport aux analyses de la poudre de NDD initiale, NDb. Une analyse plus fine a été effectuée, permettant ainsi la quantification des 11 impuretés dans NDb : Cr, Si, Fe, Cu, Al, Na, Pb, Ba, Ti, Ca et Zn. Seuls les éléments Cu, Pb, Ca et Zn n'ont jamais été observés dans l'ensemble de nos analyses précédentes. La ***Figure IV-I.26*** représente la concentration massique de ces éléments dans les poudres de NDb et ODND, tandis que le ***Tableau IV-I.6*** reporte leur concentration et leur dilution par rapport au chrome.

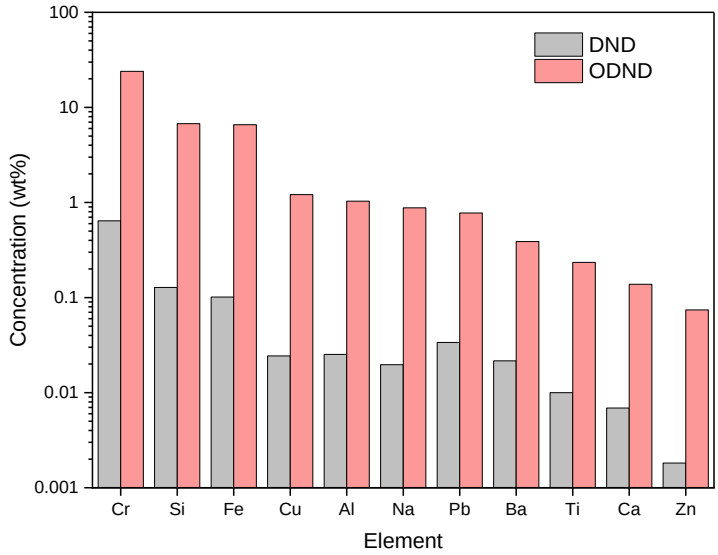

Figure IV-I.26 Analyse élémentaire par ICP-MS des échantillons NDb (gris) et ODND (rouge). Les éléments sont tracés en fonction de leur concentration massique (échelle logarithmique).

Premièrement, on constate l'augmentation de la concentration dans ODND (rouge) d'un à deux ordres de grandeur par rapport à NDb (gris), ce qui est attendu par la méthode de préparation dont c'est la finalité. Mis à part Cr (0,64 %m), Si (0,13 %m) et Fe (0,10 %m), tous les éléments observés dans NDb possèdent chacun une teneur inférieure à 0,05 %m de l'échantillon, prouvant la réelle difficulté de les observer par des techniques de caractérisation communes. En observant les concentrations massiques des éléments identifiés dans NDb et ODND, une certaine tendance apparait.

Afin de mieux évaluer le rapport de concentration des éléments entre les deux échantillons analysés, un facteur de dilution a été introduit, basé sur le chrome qui est l'impureté majoritaire ici (***Tableau IV-I.6***). Ce facteur traduit que le rapport de concentration entre les éléments est constant entre les deux poudres, ce qui veut dire que le traitement thermique qu'a subi l'échantillon NDb aboutissant à ODND n'a pas endommagé les impuretés ni modifié leur teneur relative (par exemple en cas de sublimation de certaines espèces). Seuls Ti et Ca sont plus dilués (par rapport à Cr) dans ODND que dans NDb, toutefois leur concentration dans ODND reste nettement supérieure à celle d'origine. Cela prouve d'autant plus l'intérêt de la méthode que nous avons développée. Cette quantification des impuretés métalliques et inorganiques dans la poudre de NDb et les cendres résultantes de sa combustion, ODND, permet de comprendre pourquoi aucune impureté n'a été détectée avec la plupart des techniques analytiques utilisées pour caractériser NDb : aucune d'entre elles ne dépasse le pourcent massique, ce qui représente la plus grande limite de détection des appareils de mesure communément utilisés dans les laboratoires de recherche.

Tableau IV-I.6 Concentrations des éléments détectés par ICP-MS dans NDb et ODND, ainsi que leurs concentrations relatives face au chrome.

Elément	NDb		ODND	
	%m	Facteur de dilution par rapport à Cr	%m	Facteur de dilution par rapport à Cr
Cr	0,641	-	23,965	-
Si	0,128	6	6,745	3,5
Fe	0,101	6	6,582	3,6
Cu	0,024	30	1,212	20
Al	0,025	20	1,033	24
Na	0,020	30	0,880	27
Pb	0,034	20	0,776	30
Ba	0,022	60	0,388	60
Ti	<0,01	60	0,235	120
Ca	0,007	60	0,138	240
Zn	0,002	300	0,074	240

Cette partie a été consacrée à une approche simple permettant de concentrer les impuretés inorganiques contenues dans les échantillons de NDb : la combustion sélective de la phase diamant. Une fois la partie carbonée de NDb éliminée, la quantité d'impuretés inorganiques s'en retrouve considérablement augmentée dans les cendres résultantes. Cette méthode nous a permis d'étudier en détail la composition des impuretés métalliques et inorganiques via l'utilisation de techniques de caractérisation standards, communément disponibles dans les laboratoires de recherche, comme la DRX les spectroscopie IR et Raman ou encore l'analyse par MET. Ces analyses ont révélé que les impuretés contenues dans NDb étaient principalement composées de SiO_2, Cr_2O_3 *et de la solution solide* $Cr_{2-x}Fe_xO_3$. *La méthode développée ici sera employée pour mettre en évidence les effets des traitements de purification.*

3 CONCLUSION

Dans le but de purifier la poudre de nanodiamant de détonation (NDb) de l'entièreté de ces impuretés, de nombreuses analyses ont été réalisées afin de déterminer la composition de sa structure cristalline, de la composition de la surface des NDD et des impuretés métalliques et inorganiques constituant cet échantillon.

Ainsi, les particules de NDb sont constituées d'un cœur diamant (C sp^3), présentant des centres azotés dans sa maille cristalline, entourées d'une couche de carbone hybridé sp^2. Cette couche permet l'interaction entre l'O_2 paramagnétique de l'air et les particules de NDb. Des groupements hydrogénés et oxygénés constituent également la surface du matériau, à hauteur de 1 et 4 %m, respectivement. Durant cette étude, des particules inorganiques constituées de Cr, Fe, Si, Ba ou Ti ont été identifiées. Toutefois, l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées ne nous a pas permis d'obtenir plus d'informations, voire de les observer. Seule l'observation par MET, qui est une technique locale, en a été capable.

Bien que la pureté de l'échantillon NDb soit suffisante pour de nombreuses applications, dans le cas de notre application de réflecteurs de neutrons lents, ces impuretés inorganiques à l'état de traces, voire d'ultratraces, doivent être éliminées. Or, dans l'état actuel, des traitements permettant leur purification ne pourront être jugés efficaces si le taux d'impuretés ne peut être suivi. Il a donc fallu développer une méthode permettant ce suivi, et avec des techniques de caractérisation standards disponibles et utilisables de manière systématique dans la plupart des laboratoires de recherche. L'utilisation de grands instruments ou de techniques de quantification coûteuses ne sont pas une option favorable pour mener l'optimisation des conditions de purification.

La méthode de combustion sélective de la phase diamant de NDb (ODND) a abouti à la concentration des impuretés inorganiques contenues dans cet échantillon. Le verrou de limite de détection rencontré auparavant a été levé et a permis d'étudier plus en détail ces impuretés. Celles-ci sont principalement constituées de SiO_2, Cr_2O_3 et de la solution solide $Cr_{2-x}Fe_xO_3$, ainsi que de $BaSO_4$. L'analyse par ICP-MS des échantillons NDb et ODND a permis de détecter et de quantifier 11 éléments, à savoir Cr, Si, Fe, Cu, Al, Na, Pb, Ba, Ti, Ca et Zn. Cette analyse confirme que Cr, Si et Fe constituent bien les impuretés principales de nos échantillons. La quasi-totalité des impuretés détectées possèdent une concentration en dessous de 0,05 %m, ce qui est bien inférieur à la limite de détection de l'ensemble des appareils utilisés ici, prouvant de ce fait leur difficulté d'observation. Ce travail a été publié dans le journal '*Diamond and Related Materials'* en 2023 [85].

La méthode de combustion sélective pourra donc être employée par la suite pour mettre en évidence l'élimination des composés en fonction du gaz halogéné utilisé, Cl_2 et F_2. Ces travaux de purification par l'emploi de ces deux gaz sont respectivement reportés dans les Sous-Chapitres IV-II et IV-III de ce manuscrit.

RÉFÉRENCES

[1] J. Chen, S.Z. Deng, J. Chen, Z.X. Yu, N.S. Xu, Graphitization of nanodiamond powder annealed in argon ambient, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 3651–3653. https://doi.org/10.1063/1.123211.

[2] A.P. Puzyr, V.S. Bondar, A.A. Bukayemsky, G.E. Selyutin, V.F. Kargin, Physical and Chemical Properties of Modified Nanodiamonds, in: D.M. Gruen, O.A. Shenderova, A.Ya. Vul' (Eds.), Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond, Springer Netherlands, Dordrecht, 2005: pp. 261–270. https://doi.org/10.1007/1-4020-3322-2_20.

[3] V.Yu. Osipov, F.M. Shakhov, K.V. Bogdanov, K. Takai, T. Hayashi, F. Treussart, A. Baldycheva, B.T. Hogan, C. Jentgens, High-Quality Green-Emitting Nanodiamonds Fabricated by HPHT Sintering of Polycrystalline Shockwave Diamonds, Nanoscale Res Lett 15 (2020) 209. https://doi.org/10.1186/s11671-020-03433-7.

[4] I.C. Kuschnerus, H. Wen, X. Zeng, Y.Y. Khine, J. Ruan, C.-J. Su, U.-S. Jeng, H.A. Girard, J.-C. Arnault, E. Ōsawa, O. Shenderova, V.N. Mochalin, M. Liu, M. Nishikawa, S.L.Y. Chang, Fabrication process independent and robust aggregation of detonation nanodiamonds in aqueous media, Diamond and Related Materials 139 (2023) 110199. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110199.

[5] S. Turner, O.I. Lebedev, O. Shenderova, I.I. Vlasov, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, Determination of Size, Morphology, and Nitrogen Impurity Location in Treated Detonation Nanodiamond by Transmission Electron Microscopy, Advanced Functional Materials 19 (2009) 2116–2124. https://doi.org/10.1002/adfm.200801872.

[6] S.L.Y. Chang, A.S. Barnard, C. Dwyer, C.B. Boothroyd, R.K. Hocking, E. Ōsawa, R.J. Nicholls, Counting vacancies and nitrogen-vacancy centers in detonation nanodiamond, Nanoscale 8 (2016) 10548–10552. https://doi.org/10.1039/C6NR01888B.

[7] V.N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi, The properties and applications of nanodiamonds, Nature Nanotech 7 (2012) 11–23. https://doi.org/10.1038/nnano.2011.209.

[8] R. Matassa, S. Orlanducci, G. Reina, M.C. Cassani, D. Passeri, M.L. Terranova, M. Rossi, Structural and morphological peculiarities of hybrid Au/nanodiamond engineered nanostructures, Sci Rep 6 (2016) 31163. https://doi.org/10.1038/srep31163.

[9] Z. Feng, Y. Lin, C. Tian, H. Hu, D. Su, Combined study of the ground and excited states in the transformation of nanodiamonds into carbon onions by electron energy-loss spectroscopy, Sci Rep 9 (2019) 3784. https://doi.org/10.1038/s41598-019-40529-2.

[10] I.I. Vlasov, S. Turner, G. Van Tendeloo, A.A. Shiryaev, Chapter 9 - Recent Results on Characterization of Detonation Nanodiamonds, in: O.A. Shenderova, D.M. Gruen (Eds.), Ultananocrystalline Diamond (Second Edition), William Andrew Publishing, Oxford, 2012: pp. 291–326. https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3465-2.00009-8.

[11] L. Zhang, S. Turner, F. Brosens, J. Verbeeck, Model-based determination of dielectric function by STEM low-loss EELS, Phys. Rev. B 81 (2010) 035102. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.035102.

[12] J. Bruley, D.B. Williams, J.J. Cuomo, D.P. Pappas, Quantitative near-edge structure analysis of diamond-like carbon in the electron microscope using a two-window method, Journal of Microscopy 180 (1995) 22–32. https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1995.tb03653.x.

[13] R.F. Egerton, An Introduction to EELS, in: R.F. Egerton (Ed.), Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Springer US, Boston, MA, 2011: pp. 1–28. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9583-4_1.

[14] X. Duan, Surface-tailored nanodiamonds as excellent metal-free catalysts for organic oxidation, (2016).

[15] T. Petit, L. Puskar, FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation, Diamond and Related Materials 89 (2018) 52–66. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.005.

[16] D.S. Volkov, P.K. Krivoshein, M.A. Proskurnin, Detonation Nanodiamonds: A Comparison Study by Photoacoustic, Diffuse Reflectance, and Attenuated Total Reflection FTIR Spectroscopies, Nanomaterials 10 (2020) 2501. https://doi.org/10.3390/nano10122501.

[17] Q. Zou, Y.G. Li, L.H. Zou, M.Z. Wang, Characterization of structures and surface states of the nanodiamond synthesized by detonation, Materials Characterization 60 (2009) 1257–1262. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.05.008.

[18] T. Jiang, K. Xu, FTIR study of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation, Carbon 33 (1995) 1663–1671. https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00115-1.

[19] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, Modification of the surface chemistry of activated carbons, Carbon 37 (1999) 1379–1389. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9.

[20] M. Mermoux, Chapter 4 - Raman investigations on nanodiamonds, in: J.-C. Arnault (Ed.), Nanodiamonds, Elsevier, 2017: pp. 85–107. https://doi.org/10.1016/B978-0-32-343029-6.00004-0.
[21] S. Prawer, R.J. Nemanich, Raman spectroscopy of diamond and doped diamond, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 362 (2004) 2537–2565. https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1451.
[22] V. Mochalin, S. Osswald, Y. Gogotsi, Contribution of Functional Groups to the Raman Spectrum of Nanodiamond Powders, Chem. Mater. 21 (2009) 273–279. https://doi.org/10.1021/cm802057q.
[23] G.N. Yushin, S. Osswald, V.I. Padalko, G.P. Bogatyreva, Y. Gogotsi, Effect of sintering on structure of nanodiamond, Diamond and Related Materials 14 (2005) 1721–1729. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.06.030.
[24] M. Mermoux, S. Chang, H.A. Girard, J.-C. Arnault, Raman spectroscopy study of detonation nanodiamond, Diamond and Related Materials 87 (2018) 248–260. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.06.001.
[25] S. Osswald, V.N. Mochalin, M. Havel, G. Yushin, Y. Gogotsi, Phonon confinement effects in the Raman spectrum of nanodiamond, Phys. Rev. B 80 (2009) 075419. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.075419.
[26] V.I. Korepanov, H. Hamaguchi, E. Osawa, V. Ermolenkov, I.K. Lednev, B.J.M. Etzold, O. Levinson, B. Zousman, C.P. Epperla, H.-C. Chang, Carbon structure in nanodiamonds elucidated from Raman spectroscopy, Carbon 121 (2017) 322–329. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.012.
[27] X. Fang, J. Mao, E.M. Levin, K. Schmidt-Rohr, Nonaromatic Core−Shell Structure of Nanodiamond from Solid-State NMR Spectroscopy, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 1426–1435. https://doi.org/10.1021/ja8054063.
[28] A.M. Panich, Nuclear Magnetic Resonance Studies of Nanodiamonds, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 37 (2012) 276–303. https://doi.org/10.1080/10408436.2011.606930.
[29] M. Dubois, K. Guérin, N. Batisse, E. Petit, A. Hamwi, N. Komatsu, H. Kharbache, P. Pirotte, F. Masin, Solid State NMR study of nanodiamond surface chemistry, Solid State Nuclear Magnetic Resonance 40 (2011) 144–154. https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2011.10.003.
[30] M. Dubois, K. Guérin, E. Petit, N. Batisse, A. Hamwi, N. Komatsu, J. Giraudet, P. Pirotte, F. Masin, Solid-State NMR Study of Nanodiamonds Produced by the Detonation Technique, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 10371–10378. https://doi.org/10.1021/jp901274f.
[31] A.M. Panich, Nuclear magnetic resonance studies of nanodiamond surface modification, Diamond and Related Materials 79 (2017) 21–31. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.08.013.
[32] B. Lesiak, L. Kövér, J. Tóth, J. Zemek, P. Jiricek, A. Kromka, N. Rangam, C sp2/sp3 hybridisations in carbon nanomaterials – XPS and (X)AES study, Applied Surface Science 452 (2018) 223–231. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.269.
[33] C.-C. Wu, J.L. Gottfried, R.A. Pesce-Rodriguez, On the structure and impurities of a nominally homologous set of detonation nanodiamonds, Diamond and Related Materials 76 (2017) 157–170. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.05.007.
[34] J.C. Arnault, X-ray Photoemission Spectroscopy applied to nanodiamonds: From surface chemistry to in situ reactivity, Diamond and Related Materials 84 (2018) 157–168. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.03.015.
[35] S. Jain, J. Shah, N.S. Negi, C. Sharma, R.K. Kotnala, Significance of interface barrier at electrode of hematite hydroelectric cell for generating ecopower by water splitting, International Journal of Energy Research 43 (2019) 4743–4755. https://doi.org/10.1002/er.4613.
[36] E. Lee, T.H. Kim, S.W. Lee, J.H. Kim, J. Kim, T.G. Jeong, J.-H. Ahn, B. Cho, Improved electrical performance of a sol–gel IGZO transistor with high-k Al2O3 gate dielectric achieved by post annealing, Nano Convergence 6 (2019) 24. https://doi.org/10.1186/s40580-019-0194-1.
[37] V.R. Dhanak, Yu.V. Butenko, A.C. Brieva, P.R. Coxon, L. Alves, L. Šiller, Chemical Functionalization of Nanodiamond by Amino Groups: An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 12 (2012) 3084–3090. https://doi.org/10.1166/jnn.2012.4547.
[38] M. Yeganeh, P.R. Coxon, A.C. Brieva, V.R. Dhanak, L. Šiller, Yu.V. Butenko, Atomic hydrogen treatment of nanodiamond powder studied with photoemission spectroscopy, Phys. Rev. B 75 (2007) 155404. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.155404.
[39] I. Kusunoki, M. Sakai, Y. Igari, S. Ishidzuka, T. Takami, T. Takaoka, M. Nishitani-Gamo, T. Ando, XPS study of nitridation of diamond and graphite with a nitrogen ion beam, Surface Science 492 (2001) 315–328. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01430-3.

[40] G.S. Woods, G.C. Purser, A.S.S. Mtimkulu, A.T. Collins, The nitrogen content of type Ia natural diamonds, Journal of Physics and Chemistry of Solids 51 (1990) 1191–1197. https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90101-K.
[41] V.Yu. Osipov, F. Treussart, S.A. Zargaleh, K. Takai, F.M. Shakhov, B.T. Hogan, A. Baldycheva, Photoluminescence from NV− Centres in 5 nm Detonation Nanodiamonds: Identification and High Sensitivity to Magnetic Field, Nanoscale Res Lett 14 (2019) 279. https://doi.org/10.1186/s11671-019-3111-y.
[42] V.Y. Osipov, N.M. Romanov, F.M. Shakhov, K. Takai, Identifying quasi-free and bound nitrate ions on the surfaces of diamond nanoparticles by IR and x-ray photoelectron spectroscopy, J. Opt. Technol., JOT 85 (2018) 122–129. https://doi.org/10.1364/JOT.85.000122.
[43] Ashek-I-Ahmed, L. Gines, S. Mandal, C.-Y. Song, O.A. Williams, M.N. Sarmiento, C.-L. Cheng, Facile Amine Termination of Nanodiamond Particles and Their Surface Reaction Dynamics, ACS Omega 4 (2019) 16715–16723. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00776.
[44] M. Fantauzzi, B. Elsener, D. Atzei, A. Rigoldi, A. Rossi, Exploiting XPS for the identification of sulfides and polysulfides, RSC Adv. 5 (2015) 75953–75963. https://doi.org/10.1039/C5RA14915K.
[45] C. Varodi, F. Pogăcean, A. Cioriță, O. Pană, C. Leoștean, B. Cozar, T. Radu, M. Coroș, R.I. Ștefan-van Staden, S.-M. Pruneanu, Nitrogen and Sulfur Co-Doped Graphene as Efficient Electrode Material for L-Cysteine Detection, Chemosensors 9 (2021) 146. https://doi.org/10.3390/chemosensors9060146.
[46] S. Tresintsi, K. Simeonidis, N. Pliatsikas, G. Vourlias, P. Patsalas, M. Mitrakas, The role of SO42− surface distribution in arsenic removal by iron oxy-hydroxides, Journal of Solid State Chemistry 213 (2014) 145–151. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.02.026.
[47] I. Herrmann, U.I. Kramm, J. Radnik, S. Fiechter, P. Bogdanoff, Influence of Sulfur on the Pyrolysis of CoTMPP as Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) B1283. https://doi.org/10.1149/1.3185852.
[48] D.G. Castner, K. Hinds, D.W. Grainger, X-ray Photoelectron Spectroscopy Sulfur 2p Study of Organic Thiol and Disulfide Binding Interactions with Gold Surfaces, Langmuir 12 (1996) 5083–5086. https://doi.org/10.1021/la960465w.
[49] A. Munir, T. ul Haq, A. Qurashi, H. ur Rehman, A. Ul-Hamid, I. Hussain, Ultrasmall Ni/NiO Nanoclusters on Thiol-Functionalized and -Exfoliated Graphene Oxide Nanosheets for Durable Oxygen Evolution Reaction, ACS Appl. Energy Mater. 2 (2019) 363–371. https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01375.
[50] P. Zhao, B. Jin, Q. Zhang, R. Peng, High-Quality Carbon Nitride Quantum Dots on Photoluminescence: Effect of Carbon Sources, Langmuir 37 (2021) 1760–1767. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02966.
[51] J. Shalini, K.J. Sankaran, C.-L. Dong, C.-Y. Lee, N.-H. Tai, I.-N. Lin, In situ detection of dopamine using nitrogen incorporated diamond nanowire electrode, Nanoscale 5 (2013) 1159–1167. https://doi.org/10.1039/C2NR32939E.
[52] A.I. Shames, A.M. Panich, W. Kempiński, A.E. Alexenskii, M.V. Baidakova, A.T. Dideikin, V.Yu. Osipov, V.I. Siklitski, E. Osawa, M. Ozawa, A.Ya. Vul', Defects and impurities in nanodiamonds: EPR, NMR and TEM study, Journal of Physics and Chemistry of Solids 63 (2002) 1993–2001. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00185-3.
[53] A.M. Panich, H.-M. Vieth, A.I. Shames, N. Froumin, E. Ôsawa, A. Yao, Structure and Bonding in Fluorinated Nanodiamond, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 774–782. https://doi.org/10.1021/jp9078629.
[54] A.M. Panich, N.A. Sergeev, S.D. Goren, Location of paramagnetic defects in detonation nanodiamond from proton spin-lattice relaxation data, Solid State Nuclear Magnetic Resonance 105 (2020) 101624. https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2019.101624.
[55] A.A. Soltamova, I.V. Ilyin, P.G. Baranov, A.Ya. Vul', S.V. Kidalov, F.M. Shakhov, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, N.I. Silkin, M.Kh. Salakhov, Detection and identification of nitrogen defects in nanodiamond as studied by EPR, Physica B: Condensed Matter 404 (2009) 4518–4521. https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.08.110.
[56] B.V. Yavkin, D.G. Zverev, G.V. Mamin, M.R. Gafurov, S.B. Orlinskii, Influence of the Chemical Modification of the Nanodiamond Surface on Electron Paramagnetic Resonance/Electron-Nuclear Double Resonance Spectra of Intrinsic Nitrogen Defects, J. Phys. Chem. C 123 (2019) 22384–22389. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06329.
[57] B.D. W, V.Y. Osipov, K. Takai, Long range interactions and related carbon–carbon bond reconstruction between interior and surface defects in nanodiamonds, Phys. Chem. Chem. Phys. 23 (2021) 14592–14600. https://doi.org/10.1039/D0CP05914E.

[58] A.V. Fionov, A. Lund, W.M. Chen, N.N. Rozhkova, I.A. Buyanova, G.I. Emel'yanova, L.E. Gorlenko, E.V. Golubina, E.S. Lokteva, E. Ōsawa, V.V. Lunin, Paramagnetic centers in detonation nanodiamonds studied by CW and pulse EPR, Chemical Physics Letters 493 (2010) 319–322. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.05.050.
[59] W. Zhang, M. Dubois, K. Guérin, A. Hamwi, J. Giraudet, F. Masin, Solid-state NMR and EPR study of fluorinated carbon nanofibers, Journal of Solid State Chemistry 181 (2008) 1915–1924. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.03.037.
[60] D.H. Wang, L.-S. Tan, H. Huang, L. Dai, E. Ōsawa, In-Situ Nanocomposite Synthesis: Arylcarbonylation and Grafting of Primary Diamond Nanoparticles with a Poly(ether−ketone) in Polyphosphoric Acid, Macromolecules 42 (2009) 114–124. https://doi.org/10.1021/ma8019078.
[61] V. Pichot, M. Comet, E. Fousson, C. Baras, A. Senger, F. Le Normand, D. Spitzer, An efficient purification method for detonation nanodiamonds, Diamond and Related Materials 17 (2008) 13–22. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.09.011.
[62] B.V. Spitsyn, S.A. Denisov, N.A. Skorik, A.G. Chopurova, S.A. Parkaeva, L.D. Belyakova, O.G. Larionov, The physical–chemical study of detonation nanodiamond application in adsorption and chromatography, Diamond and Related Materials 19 (2010) 123–127. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.10.020.
[63] H.A. Bland, I.A. Centeleghe, S. Mandal, E.L.H. Thomas, J.-Y. Maillard, O.A. Williams, Electropositive Nanodiamond-Coated Quartz Microfiber Membranes for Virus and Dye Filtration, ACS Appl. Nano Mater. 4 (2021) 3252–3261. https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00439.
[64] I.W. Chiang, B.E. Brinson, R.E. Smalley, J.L. Margrave, R.H. Hauge, Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 1157–1161. https://doi.org/10.1021/jp003453z.
[65] N. Berrada, A. Desforges, C. Bellouard, E. Flahaut, J. Gleize, J. Ghanbaja, B. Vigolo, Protecting Carbon Nanotubes from Oxidation for Selective Carbon Impurity Elimination, J. Phys. Chem. C 123 (2019) 14725–14733. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12554.
[66] C. Wang, J. Chang, T.A. Amatosa, Y. Guo, F. Lin, Y. Yen, Carbon Nanotubes Grown Using Solid Polymer Chemical Vapor Deposition in a Fluidized Bed Reactor with Iron(III) Nitrate, Iron(III) Chloride and Nickel(II) Chloride Catalysts, Inventions 3 (2018) 18. https://doi.org/10.3390/inventions3010018.
[67] D.P. Mitev, A.T. Townsend, B. Paull, P.N. Nesterenko, Screening of elemental impurities in commercial detonation nanodiamond using sector field inductively coupled plasma-mass spectrometry, J Mater Sci 49 (2014) 3573–3591. https://doi.org/10.1007/s10853-014-8036-3.
[68] P.N. Nesterenko, D. Mitev, B. Paull, Chapter 5 - Elemental analysis of nanodiamonds by inductively coupled plasma hyphenated methods, in: J.-C. Arnault (Ed.), Nanodiamonds, Elsevier, 2017: pp. 109–130. https://doi.org/10.1016/B978-0-32-343029-6.00005-2.
[69] D. Mitev, R. Dimitrova, M. Spassova, Ch. Minchev, S. Stavrev, Surface peculiarities of detonation nanodiamonds in dependence of fabrication and purification methods, Diamond and Related Materials 16 (2007) 776–780. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.01.005.
[70] V.Y. Dolmatov, Detonation-synthesis nanodiamonds: synthesis, structure, properties and applications, Russ. Chem. Rev. 76 (2007) 339. https://doi.org/10.1070/RC2007v076n04ABEH003643.
[71] C. Colliex, T. Manoubi, C. Ortiz, Electron-energy-loss-spectroscopy near-edge fine structures in the iron-oxygen system, Phys. Rev. B 44 (1991) 11402–11411. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.11402.
[72] J. Jasinski, K.E. Pinkerton, I.M. Kennedy, V.J. Leppert, Spatially Resolved Energy Electron Loss Spectroscopy Studies of Iron Oxide Nanoparticles, Microscopy and Microanalysis 12 (2006) 424–431. https://doi.org/10.1017/S1431927606060491.
[73] J. Bischoff, A.T. Motta, EFTEM and EELS analysis of the oxide layer formed on HCM12A exposed to SCW, Journal of Nuclear Materials 430 (2012) 171–180. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.06.017.
[74] H. Tan, J. Verbeeck, A. Abakumov, G. Van Tendeloo, Oxidation state and chemical shift investigation in transition metal oxides by EELS, Ultramicroscopy 116 (2012) 24–33. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.03.002.
[75] T.L. Daulton, B.J. Little, K. Lowe, Determination of Chromium Oxidation State in Cultures of Dissimilatory Metal Reducing Bacteria by Electron Energy Loss Spectroscopy, Microscopy and Microanalysis 9 (2003) 1480–1481. https://doi.org/10.1017/S1431927603447405.

[76] T.L. Daulton, B.J. Little, K. Lowe, J. Jones-Meehan, In Situ Environmental Cell–Transmission Electron Microscopy Study of Microbial Reduction of Chromium(VI) Using Electron Energy Loss Spectroscopy, Microscopy and Microanalysis 7 (2001) 470–485. https://doi.org/10.1007/S10005-001-0021-3.
[77] T.L. Daulton, B.J. Little, Determination of chromium valence over the range Cr(0)–Cr(VI) by electron energy loss spectroscopy, Ultramicroscopy 106 (2006) 561–573. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2006.02.005.
[78] J.-P. EYMERY, J. TEILLET, Spectrométrie Mössbauer, Techniques de l'Ingénieur (1994). https://doi.org/10.51257/a-v1-p2600.
[79] D. Lichtman, J.H. Craig, V. Sailer, M. Drinkwine, AES and XPS spectra of sulfur in sulfur compounds, Applications of Surface Science 7 (1981) 325–331. https://doi.org/10.1016/0378-5963(81)90080-5.
[80] L. Du, Y.J. Wang, Y.C. Lu, G.S. Luo, Process intensification of BaSO4 nanoparticle preparation with agitation of microbubbles, Powder Technology 247 (2013) 60–68. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.06.030.
[81] Y. Kou, Y. Wang, J. Zhang, K. Guo, X. Zhang, Z. Yu, X. Song, Nano BaSO4 prepared by microreactor and its effect on thermal decomposition of some energetics, FirePhysChem 2 (2022) 174–184. https://doi.org/10.1016/j.fpc.2021.11.004.
[82] P.J. Schmitz, Characterization of the Surface of BaSO4 Powder by XPS, Surface Science Spectra 8 (2002) 195–199. https://doi.org/10.1116/11.20011203.
[83] S. Sinharoy, A.L. Wolfe, X-ray photoelectron spectra of barium and sulfur in BaS and BaSO4, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 18 (1980) 369–371. https://doi.org/10.1016/0368-2048(80)80027-2.
[84] D.P. Mitev, A.T. Townsend, B. Paull, P.N. Nesterenko, Microwave-assisted purification of detonation nanodiamond, Diamond and Related Materials 48 (2014) 37–46. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.06.007.
[85] K. Henry, M. Emo, S. Diliberto, S. Hupont, J.-C. Arnault, H.A. Girard, M. Dubois, B. Vigolo, Facile characterization of metallic impurities in detonation nanodiamonds through selective combustion using standard techniques, Diamond and Related Materials 140 (2023) 110466. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110466.
[86] E. Paparazzo, XPS and auger spectroscopy studies on mixtures of the oxides SiO2, Al2O3, Fe2O3 and Cr2O3, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 43 (1987) 97–112. https://doi.org/10.1016/0368-2048(87)80022-1.
[87] F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff, G. Hollinger, Microscopic structure of the SiO 2 /Si interface, Phys. Rev. B 38 (1988) 6084–6096. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.6084.
[88] A. Lakhonchai, A. Chingsungnoen, P. Poolcharuansin, N. Chanlek, S. Tunmee, U. Rittihong, Improvement of corrosion resistance and mechanical properties of chrome plating by diamond-like carbon coating with different silicon-based interlayers, Mater. Res. Express 9 (2022) 055604. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac69b5.
[89] Y. Choi, T. Kim, H. Lee, J. Park, J. Park, D. Ryu, W. Jeon, Bottom-up plasma-enhanced atomic layer deposition of SiO2 by utilizing growth inhibition using NH3 plasma pre-treatment for seamless gap-fill process, Sci Rep 12 (2022) 15756. https://doi.org/10.1038/s41598-022-20201-y.
[90] A. Hashemi, A. Bahari, Structural and dielectric characteristic of povidone–silica nanocomposite films on the Si (n) substrate, Appl. Phys. A 123 (2017) 535. https://doi.org/10.1007/s00339-017-1152-6.
[91] G.C. Allen, M.T. Curtis, A.J. Hooper, P.M. Tucker, X-Ray photoelectron spectroscopy of chromium–oxygen systems, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1973) 1675–1683. https://doi.org/10.1039/DT9730001675.
[92] G.C. Allen, P.M. Tucker, Multiplet splitting of X-ray photoelectron lines of chromium complexes. The effect of covalency on the 2p core level spin-orbit separation, Inorganica Chimica Acta 16 (1976) 41–45. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)91689-X.
[93] M.C. Biesinger, C. Brown, J.R. Mycroft, R.D. Davidson, N.S. McIntyre, X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds, Surface and Interface Analysis 36 (2004) 1550–1563. https://doi.org/10.1002/sia.1983.
[94] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, Applied Surface Science 257 (2011) 2717–2730. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051.

[95] P.C.J. Graat, M.A.J. Somers, Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra, Applied Surface Science 100–101 (1996) 36–40. https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00252-8.
[96] T. Yamashita, P. Hayes, Analysis of XPS spectra of Fe2+ and Fe3+ ions in oxide materials, Applied Surface Science 254 (2008) 2441–2449. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.063.
[97] S. Gota, E. Guiot, M. Henriot, M. Gautier-Soyer, Atomic-oxygen-assisted MBE growth of \ensuremath{\alpha}${\ensuremath{-}\mathrm{F}\mathrm{e}}_{2}$${\mathrm{O}}_{3}$ on \ensuremath{\alpha}${\ensuremath{-}\mathrm{A}\mathrm{l}}_{2}$${\mathrm{O}}_{3}$(0001): Metastable FeO(111)-like phase at subnanometer thicknesses, Phys. Rev. B 60 (1999) 14387–14395. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.14387.
[98] M. Descostes, F. Mercier, N. Thromat, C. Beaucaire, M. Gautier-Soyer, Use of XPS in the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulfur samples: constitution of a data basis in binding energies for Fe and S reference compounds and applications to the evidence of surface species of an oxidized pyrite in a carbonate medium, Applied Surface Science 165 (2000) 288–302. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00443-8.
[99] V. Ranieri, D. Bourgogne, S. Darracq, M. Cambon, J. Haines, O. Cambon, R. Leparc, C. Levelut, A. Largeteau, G. Demazeau, Raman scattering study of α -quartz and Si 1 − x Ge x O 2 solid solutions, Phys. Rev. B 79 (2009) 224304. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.224304.
[100] J. Etchepare, M. Merian, L. Smetankine, Vibrational normal modes of SiO2. I. α and β quartz, The Journal of Chemical Physics 60 (2003) 1873–1876. https://doi.org/10.1063/1.1681287.
[101] J. Mougin, T. Le Bihan, G. Lucazeau, High-pressure study of Cr2O3 obtained by high-temperature oxidation by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, Journal of Physics and Chemistry of Solids 62 (2001) 553–563. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00215-8.
[102] Y. Repelin, E. Husson, C. Proust, Relation between Valence Force Constants and Elastic Constants in α-Alumina: Evolution at High Temperatures, Journal of Solid State Chemistry 116 (1995) 378–384. https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1229.
[103] R. Marshall, S.S. Mitra, P.J. Gielisse, J.N. Plendl, L.C. Mansur, Infrared Lattice Spectra of α-Al2O3 and Cr2O3, J. Chem. Phys. 43 (1965) 2893–2894. https://doi.org/10.1063/1.1697223.
[104] B.T. Sone, E. Manikandan, A. Gurib-Fakim, M. Maaza, Single-phase α-Cr2O3 nanoparticles' green synthesis using Callistemon viminalis' red flower extract, Green Chemistry Letters and Reviews 9 (2016) 85–90. https://doi.org/10.1080/17518253.2016.1151083.
[105] V. Dwij, G. Sharma, S. Tyagi, B. Krishna De, V.G. Sathe, Phonon anomalies in magnetoelectric Cr2O3, in: Hisar, Haryana, India, 2019: p. 030342. https://doi.org/10.1063/1.5113181.
[106] C.-H. Hung, P.-H. Shih, F.-Y. Wu, W.-H. Li, S.Y. Wu, T.S. Chan, H.-S. Sheu, Spin-Phonon Coupling Effects in Antiferromagnetic Cr₂O₃ Nanoparticles, J. Nanosci. Nanotech. 10 (2010) 4596–4601. https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1703.
[107] Q. Li, Y. Gou, T.-G. Wang, T. Gu, Q. Yu, L. Wang, Study on Local Residual Stress in a Nanocrystalline Cr2O3 Coating by Micro-Raman Spectroscopy, Coatings 9 (2019) 500. https://doi.org/10.3390/coatings9080500.
[108] K.F. McCarty, D.R. Boehme, A Raman study of the systems Fe3−xCrxO4 and Fe2−xCrxO3, Journal of Solid State Chemistry 79 (1989) 19–27. https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90245-4.
[109] S.-H. Shim, T.S. Duffy, R. Jeanloz, C.-S. Yoo, V. Iota, Raman spectroscopy and x-ray diffraction of phase transitions in ${\mathrm{Cr}}_{2}{\mathrm{O}}_{3}$ to 61 GPa, Phys. Rev. B 69 (2004) 144107. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.144107.
[110] P. Bhardwaj, J. Singh, R. Kumar, D. Kumar, V. Verma, R. Kumar, Oxygen defects induced tailored optical and magnetic properties of FexCr2−xO3 ($0 \leq x \leq 0.1$) nanoparticles, Appl. Phys. A 128 (2022) 135. https://doi.org/10.1007/s00339-021-05233-x.
[111] I. Banerjee, H.K.D. Kim, D. Pisani, K.P. Mohanchandra, G.P. Carman, Magnetic anisotropy and magnetodielectric coefficients in Cr2O3 and Fe0.4Cr1.6O3, Journal of Alloys and Compounds 614 (2014) 305–309. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.038.
[112] E. Tranquillo, F. Barrino, G. Dal Poggetto, I. Blanco, Sol–Gel Synthesis of Silica-Based Materials with Different Percentages of PEG or PCL and High Chlorogenic Acid Content, Materials 12 (2019) 155. https://doi.org/10.3390/ma12010155.
[113] P.C. Rowlette, C.A. Wolden, Digital Control of SiO2−TiO2 Mixed-Metal Oxides by Pulsed PECVD, ACS Appl. Mater. Interfaces 1 (2009) 2586–2591. https://doi.org/10.1021/am900506y.

[114] H. Yoshino, K. Kamiya, H. Nasu, IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO2 gels in the early stage of conversion to glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 126 (1990) 68–78. https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)91024-L.
[115] S.M. Hu, Infrared absorption spectra of SiO2 precipitates of various shapes in silicon: calculated and experimental, Journal of Applied Physics 51 (1980) 5945–5948. https://doi.org/10.1063/1.327512.
[116] S.A. Makhlouf, Z.H. Bakr, H. Al-Attar, M.S. Moustafa, Structural, morphological and electrical properties of Cr2O3 nanoparticles, Materials Science and Engineering: B 178 (2013) 337–343. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.01.012.
[117] A. Bumajdad, S. Al-Ghareeb, M. Madkour, F.A. Sagheer, Non-noble, efficient catalyst of unsupported α-Cr2O3 nanoparticles for low temperature CO Oxidation, Sci Rep 7 (2017) 14788. https://doi.org/10.1038/s41598-017-14779-x.
[118] X. Yang, N. Chen, S. Shen, E. Liu, J. Huang, Preparation, characterization and gas-sensitive properties of nano-crystalline Cr2O3Fe2O3 mixed oxides, Sc. China Ser. B-Chem. 41 (1998) 442–448. https://doi.org/10.1007/BF02877825.
[119] Y. Wang, A. Muramatsu, T. Sugimoto, FTIR analysis of well-defined α-Fe2O3 particles, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 134 (1998) 281–297. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00102-7.
[120] H. Namduri, S. Nasrazadani, Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry, Corrosion Science 50 (2008) 2493–2497. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.034.
[121] T. Han, Y. Wei, X. Jin, H. Jiu, L. Zhang, Y. Sun, J. Tian, R. Shang, D. Hang, R. Zhao, Hydrothermal self-assembly of α-Fe2O3 nanorings@graphene aerogel composites for enhanced Li storage performance, J Mater Sci 54 (2019) 7119–7130. https://doi.org/10.1007/s10853-019-03371-5.
[122] A.K. Ramdas, The infra-red absorption spectrum of barytes, Proc. Indian Acad. Sci. 39 (1954) 81–89. https://doi.org/10.1007/BF03048502.
[123] Á.B. Sifontes, E. Cañizales, J. Toro-Mendoza, E. Ávila, P. Hernández, B.A. Delgado, G.B. Gutiérrez, Y. Díaz, E. Cruz-Barrios, Obtaining Highly Crystalline Barium Sulphate Nanoparticles via Chemical Precipitation and Quenching in Absence of Polymer Stabilizers, Journal of Nanomaterials 2015 (2015) e510376. https://doi.org/10.1155/2015/510376.
[124] R. Muñoz, M. Martos, C.M. Rotaru, H. Beltrán, E. Cordoncillo, P. Escribano, Influence of the precursors on the formation and properties of the FexCr2−xO3 solid solution, Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 1363–1370. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.02.008.

SOUS-CHAPITRE IV-II

– PURIFICATION DE NANODIAMANTS DE DETONATION PAR TRAITEMENT THERMIQUE AU Cl_2

TABLE DES MATIERES

1 INTRODUCTION 198

2 TRAITEMENT THERMIQUE DES NDD SOUS ATMOSPHERE INERTE 199

3 TRAITEMENT THERMIQUE SOUS CL_2 202

3.1 INFLUENCE DE LA DUREE DE TRAITEMENT SOUS DICHLORE ET DU DEBIT DE GAZ 203

3.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT SOUS DICHLORE : RESIDUS APRES COMBUSTION . 206

3.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT SOUS DICHLORE : TEMPERATURE DE COMBUSTION 208

3.3.1 MODELISATION D'UN THERMOGRAMME DE NDD PAR DECOMPOSITION DES CONTRIBUTIONS PRINCIPALES 208

3.3.2 EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE COMBUSTION DES NDD EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT SOUS CL_2 211

3.3.3 EVALUATION DES CHANGEMENTS STRUCTURAUX APPORTES PAR LA CHLORATION DES NDD 212

3.3.4 EVALUATION DE LA TEMPERATURE DE COMBUSTION DES NDD COMME UN MARQUEUR DE LA PURIFICATION SOUS CL_2 218

3.3.5 APPLICATION DE LA METHODE DE LA COMBUSTION SELECTIVE : DETERMINATION DES IMPURETES ELIMINEES PAR CHLORATION 220

4 CONCLUSION 222

REFERENCES 223

1 INTRODUCTION

Comme déjà évoqué dans le chapitre de cette thèse consacré à l'état de l'art (Chapitre I, section §I.4.4.1), le comportement des NDD traités par le fluor gazeux ou d'autres agents fluorés est rapporté dans la littérature. La purification des NDD par le dichlore est quant à elle très peu répandue. Elle a déjà été utilisée avec succès pour éliminer efficacement et sélectivement les impuretés catalytiques d'échantillons de CNT grâce aux températures relativement élevées (800-1100 °C) utilisées pour optimiser la formation des chlorures métalliques sans endommager les CNT. Ici, nous souhaitons éliminer les impuretés inorganiques sans toutefois modifier les NDD eux-mêmes puisqu'un phénomène de graphitisation peut se produire dans le domaine de température utilisé pour purifier les CNT. L'objectif est donc de se placer dans un domaine de température le plus élevé possible pour optimiser la réactivité du dichlore avec les impuretés inorganiques présentes et pour réaliser des traitements relativement courts dans un souci d'un futur transfert à grande échelle tout en préservant les NDD. Par ailleurs, les températures de formation des chlorures métalliques et des autres éléments présents dans les NDD restent difficiles à prédire puisque, comme discuté précédemment dans la partie §IV-I.2.2, les impuretés inorganiques sont sous forme de nanoparticules de diverse nature (métalliques, oxydes, solution solide avec un autre élément, …). Ainsi, les bases de données, qui concernent les éléments purs sous forme « bulk », s'avèrent inadaptées ici. Il est donc indispensable de procéder à une étude paramétrique en ce qui concerne la purification par chloration afin de déterminer les paramètres expérimentaux optimaux pour une élimination des impuretés inorganiques la plus efficace possible.

Afin de comprendre les traitements chimiques appliqués qui restent relativement complexes et peu documentés pour certains, la méthodologie utilisée ici a consisté à les étudier de façon indépendante autant que possible. Ainsi, le traitement de purification sous dichlore a lieu dans un domaine de température à priori entre 500 et 900 °C, sur la base des travaux réalisés sur les CNT. Comme évoqué, l'objectif du traitement de purification sous dichlore des ND est double : élimination des impuretés inorganiques et préservation de la dimension du cœur diamant (autour de 5 nm).

Ce chapitre consacré à l'étude de la purification des NDD sous dichlore comprendra 3 parties. Dans un premier temps, les résultats d'un traitement thermique entre 400 et 1000 °C sous azote seront présentés afin de déterminer les conditions préalables de traitement. Ensuite, les paramètres expérimentaux ont été optimisés pour la purification des NDD par chauffage sous dichlore. Enfin, la dernière partie se concentrera sur l'influence de la température de chloration, ses effets sur la pureté des NDD, leur structure et leur composition.

2 TRAITEMENT THERMIQUE DES NDD SOUS ATMOSPHERE INERTE

Avant d'effectuer les traitements thermiques sous Cl_2, nous avons étudié l'influence d'un recuit sur les fonctions de surface et la structure diamant de l'échantillon étudié NDb. Ainsi, l'échantillon NDb a été recuit pendant 1 h à différentes températures (de 400 à 1000 °C) sous N_2, cette série d'échantillons traités suit la nomenclature NT_N-ND où N représente le N_2 et T_N la température de traitement.

La première observation visible que nous avons faite est le changement de couleur des échantillons après recuit. Alors que l'échantillon brut NDb est gris clair, lorsque la température de recuit augmente, la poudre de diamants devient de plus en plus sombre jusqu'à une couleur noire aux plus hautes températures utilisées.

Une étude structurale par DRX a été effectuée sur les échantillons de la série NT_N-ND (***Figure IV-II.1***) avec en comparaison l'échantillon NDb. Les cinq pics de diffraction attendus pour la structure diamant sont retrouvés pour tous les échantillons après recuit. On observe simplement une augmentation de la structure amorphe vers 30 ° par rapport à l'échantillon NDb ; sa cristallinité ne semble pas évoluer avec l'augmentation de la température de recuit. La taille des cristallites et le paramètre de maille *a* des NDD recuits ont été calculés et rassemblés dans le ***Tableau IV-II.1***. On constate que la taille des cristallites et *a* n'augmentent pas avec T_N et les valeurs restent dans le domaine d'incertitude. Ainsi, il apparait que le recuit sous N_2 jusqu'à 1000 °C ne modifie pas la structure diamant des échantillons.

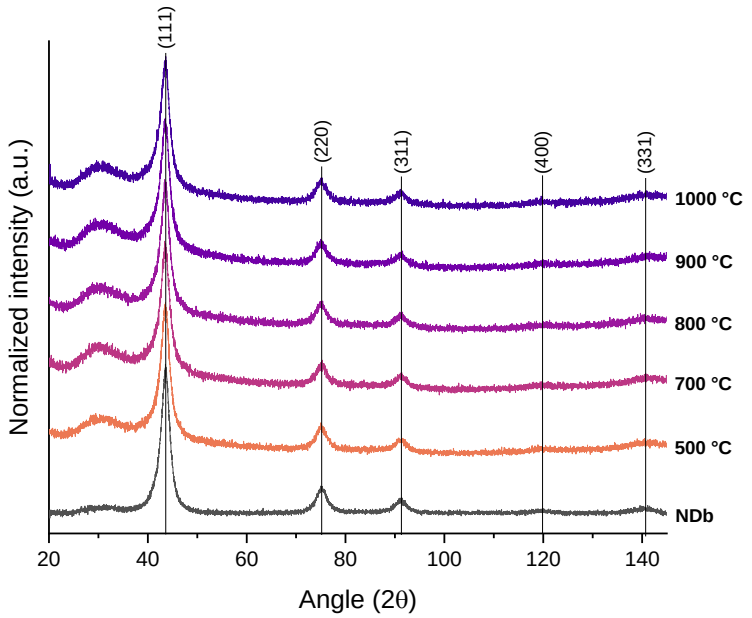

Figure IV-II.1 Diffractogrammes (source CuKα, 1.5406 Å) de l'échantillon NDb recuit sous N_2 à différentes températures pendant 1 h.

Tableau IV-II.1 Taille de cristallite (< *D* >) et paramètre de maille *a* des échantillons NT_N-ND comparés à l'échantillon de référence NDb.

	NDb	N500-ND	N700-ND	N800-ND	N900-ND	N1000-ND
< *D* > (Å)	41,9 ± 0,9	39,7 ± 0,9	41,1 ± 0,9	40,1 ± 0,9	39,9 ± 0,9	42,0 ± 0,9
a (Å)	3,572 ± 0,013	3,587 ± 0,010	3,578 ± 0,017	3,575 ± 0,020	3,581 ± 0,016	3,585 ± 0,010

L'évolution des groupements fonctionnels de surface a été étudiée par spectroscopie IR (***Figure IV-II.2***). La couleur des échantillons pour chaque température de recuit, T_N, est indiquée par les disques colorés sur la figure. L'augmentation de la température de recuit sous N_2 de NDb engendre : *i*) une distinction des bandes symétriques ($\nu^{s}_{C\text{-}H}$, 2880 cm^{-1}) et antisymétriques ($\nu^{as}_{C\text{-}H}$, 2945 cm^{-1}) des vibrations $\nu_{C\text{-}H}$ des groupements CH_3 ; *ii*) la disparition des groupements C=O de fonctions ester ($\nu^{ester}_{C=O}$, 1730 cm^{-1}) au-delà de 500 °C ; *iii*) l'apparition simultanée d'une bande $\nu_{C=C}$ des carbones aromatiques ($\nu^{aro}_{C=C}$, 1600-1530 cm^{-1}) et de la vibration de déformation $\delta_{C\text{-}H}$ (1405-1390 cm^{-1}) à partir de 600 °C ; *iv*) un assombrissement des échantillons. Par ailleurs, les vibrations liées aux groupements hydroxyle (ν_{OH} et δ_{OH}) ne semblent pas être affectées par l'augmentation de la température de recuit.

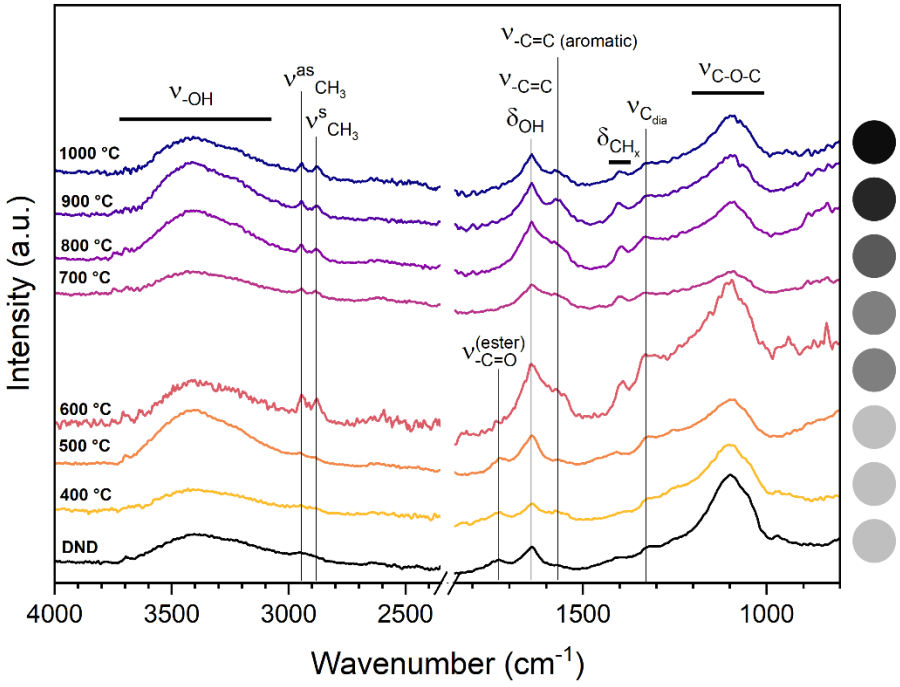

Figure IV-II.2 Spectres FTIR de l'échantillon NDb en fonction de la température de recuit (T_N) sous N_2. La couleur de l'échantillon est indiquée par les disques colorés.

Il a été reporté dans la littérature que les groupements -C=O pouvaient être désorbés à relativement basse température (~500 °C) [1,2]. L'apparition des vibrations C=C aromatiques semblent indiquer une graphitisation de la surface des nanodiamants [3], ce qui expliquerait également la couleur plus foncée des échantillons lorsque la température de recuit augmente. Dans la littérature, la température de graphitisation des NDD est débattue puisqu'elle est dépendante des conditions expérimentales et de l'appareillage utilisé pour la déterminer [2]. Par exemple, il est noté que la graphitisation de NDD sous argon apparait entre 800 et 1000 °C par DRX, que les vibrations C sp^2 deviennent significatives en spectroscopie Raman après un recuit à 800 °C ou encore qu'une température de graphitisation de 670 °C

aurait été déterminée par DSC (Differential Scanning Calorimetry). Pour un recuit sous vide, la graphitisation se situe généralement vers 900 °C [4]. Ainsi, l'apparition de carbone aromatique dès 700 °C traduit bien le début de la graphitisation de la surface des NDD. De plus, il a été reporté que les bandes de vibration d'élongation νCH_3 (2945 et 2880 cm^{-1}) évoluaient en νCH_2 à partir de 900 °C pour des NDD recuits sous vide et sous argon [5]. Dans notre cas, ce phénomène n'est pas observé dans le domaine de température utilisé (400-1000 °C sous N_2).

Afin d'étudier plus en détail le phénomène de graphitisation des nanodiamants pour nos échantillons recuits, les échantillons NT_N-ND, avec T_N = 400, 600 et 1000 °C ont été caractérisés par spectroscopie Raman (***Figure IV-II.3***). A mesure que T_N augmente, la bande de vibration du diamant (1325 cm^{-1}) diminue en intensité par rapport à celle de la large bande allant de 1400 à 1900 cm^{-1}. Cette dernière bande a été décomposée en trois modes de vibration : la bande G du graphite (1590 cm^{-1}), les vibrations -OH (~1648 cm^{-1}) et C=O (~1740 cm^{-1}). Par ailleurs, pour cette déconvolution des spectres Raman, la position des bandes n'a pas été fixée pour le paramétrage. L'aire des bandes ainsi que leur position sont présentées en ***Figure IV-II.3b*** et ***Figure IV-II.3c***. Lorsque la température de recuit augmente, le pourcentage de vibration -OH et C=O diminue au profit de celle de la bande G, les structures graphitiques sont donc en plus grande proportion lorsque la température de recuit augmente. Ce résultat est également reporté dans la littérature pour des NDD recuits pendant 2 h [6], où la graphitisation complète s'opère vers 900 °C (aucun pic diamant à 1325 cm^{-1} n'est visible). L'absence de la bande C=O dans le spectre Raman de N1000-ND est en accord avec l'étude par spectroscopie IR. A noter que le fait d'avoir laissé la position des bandes libre lors de la déconvolution entraine un léger décalage de ces dernières vers les faibles nombres d'onde à mesure que la température de recuit augmente. Ce fait est également observé dans la littérature [6].

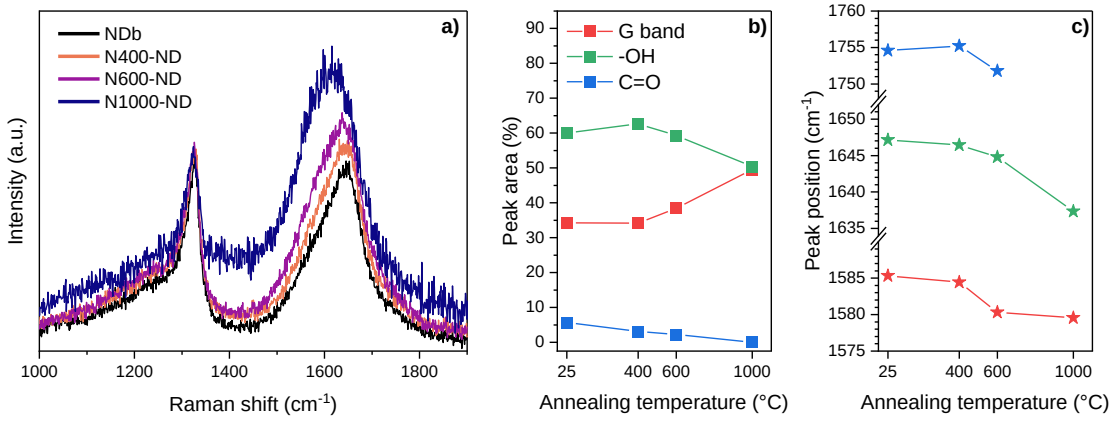

Figure IV-II.3 Spectres Raman (laser 532 nm, source He-Cd) de l'échantillon NDb en fonction de la température de recuit sous N_2 (**a**) et représentation de l'aire (en %) des vibrations associées aux bandes G (rouge), -OH (vert) et C=O (bleu) contenues dans la bande 1400-1800 cm^{-1} (**b**) et de leur position (**c**).

La stabilité thermique d'un échantillon de NDb recuit à haute température (1000 °C sous N_2) a été étudiée par ATG. Cette analyse, disponible en Annexe 5 (***Figure A6***), ne révèle aucune modification du thermogramme. La combustion des NDD (cœur et couche graphitisée), qu'ils soient recuits à 1000 °C sous N_2 pendant 1 h ou non, débute autour de 420 °C pour trouver son maximum vers 504 °C.

Finalement, l'étude de l'échantillon NDb lors de recuits sous N_2 a montré que les traitements de recuit jusqu'à 1000 °C d'une heure n'induisent pas de modification du diamètre des NDD selon les résultats de DRX. La modification de la couleur de NDb, de plus en plus foncée (de gris à noir) lorsque la température de recuit augmente de 400 à 1000 °C indiquerait donc une augmentation de la graphitisation de la couche désorganisée de carbone située autour du cœur diamant sans phénomène important de conversion de C sp^3 du cœur des NDD en couches C sp^2 pour une durée de traitement d'1 h. Ainsi, pour la suite de l'étude, les traitements sous dichlore ont été réalisés sur un domaine relativement étendu de température de 500 à 900 °C.

3 TRAITEMENT THERMIQUE SOUS Cl_2

Pour rappel, nous l'avions évoqué dans le Chapitre I (§I.4.4.2), des travaux de purification de matériaux carbonés par un traitement thermique sous Cl_2, notamment les travaux de Spitsyn *et al.* (2006) concernent les NDD [7]. Toutefois, cette étude ne détaille pas les changements structuraux que ce traitement peut induire, que cela soit au niveau de la surface ou du cœur des nanodiamants, aspect important pour notre application. Par ailleurs, les travaux sur la purification de CNT par le Cl_2 ont montré que la température était un paramètre pertinent pour améliorer la pureté de ces échantillons [8,9].

L'analyse systématique par ATG, couramment utilisée et facile à réaliser au laboratoire, a été utilisée pour estimer l'efficacité du traitement. De plus, afin de suivre les modifications structurelles que pourraient induire un traitement pas chloration, les spectroscopies IR, RMN et RPE ont également été employées.

Lors d'une réaction gaz-solide, la durée, le débit du gaz et la température de traitement sont des facteurs influençant grandement son efficacité. Ces trois paramètres expérimentaux ont été modifiés indépendamment (avec les deux autres paramètres fixés) lors d'une étude paramétrique de traitement de NDb sous Cl_2 décrite dans les sections suivantes. La méthodologie que nous avons utilisée a consisté à étudier, dans un premier temps, l'effet de la durée et du débit de traitement pour une température fixée à 600 °C (choisie dans un domaine que nous avons anticipé comme proche de l'optimal). Nous avons ensuite fixé ces deux paramètres pour réaliser l'optimisation de la température dans le domaine 500 – 900 °C établi précédemment. A la suite de l'étude préliminaire sur la durée et le débit de traitement, nous verrons que la masse résiduelle est apparue comme un paramètre peu pertinent pour évaluer l'efficacité des traitements de purification. Une analyse fine du profil du thermogramme de NDb a été nécessaire. La température de combustion des NDD traités thermiquement sous Cl_2 sera ensuite proposée comme paramètre sensible au taux d'élimination des impuretés inorganiques dans NDb.

3.1 INFLUENCE DE LA DUREE DE TRAITEMENT SOUS DICHLORE ET DU DEBIT DE GAZ

La poudre de NDb a été traitée sous Cl_2 pendant 1, 2 et 4 h sous Cl_2 à 600 °C avec un débit de 5 mL/min. Cette série d'échantillon sera dénommée Cl(durée)-ND tandis que les échantillons seront décrits par Cl(X h)-ND dans la suite, avec X la durée du traitement.

Les thermogrammes obtenus par ATG réalisée sur les échantillons de NDb bruts et NDb chlorés à 600 °C pendant 1, 2 et 4 h (débit de 5 mL/min) sont présentés sur la ***Figure IV-II.4a***. Comparativement à l'échantillon NDb, après le traitement sous Cl_2, trois différences sont observées pour les échantillons de la série Cl(durée)-ND : un décalage de la température de combustion (perte de masse principale) vers les plus hautes températures (+ 20-30 °C) et une absence de déshydratation (faible perte de masse, ~ 72 °C) et d'oxydation des impuretés inorganiques (gain de masse de 300 à 420 °C) (***Figure IV-II.4b***).

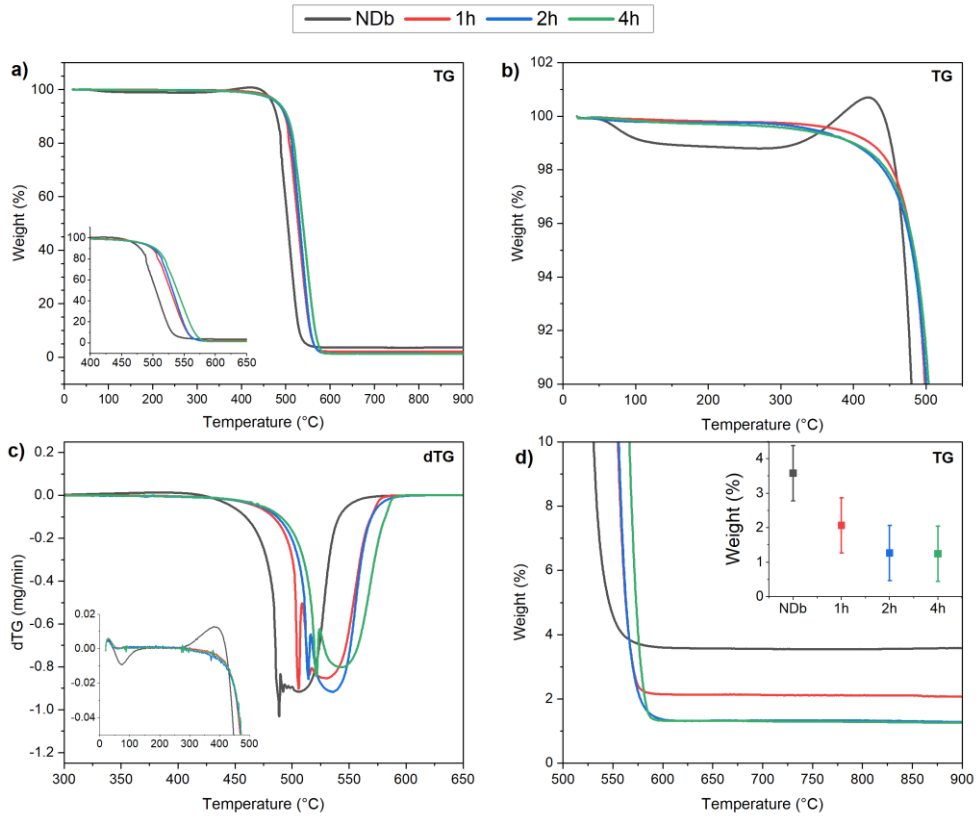

Figure IV-II.4 (**a**) Thermogrammes sous air de la poudre NDb traitée sous Cl_2 à 600 °C pendant 1h, 2h et 4h à un débit de Cl_2 de 5 mL/min. L'insert montre le décalage de la température de combustion ; (**b**) Zoom sur la zone de déshydratation et d'oxydation ; (**c**) représentation dTG associée à (**a**) avec en insert un zoom sur la plage 0--500 °C ; (**d**) agrandissement de la région post-combustion des NDD et valeur de la masse résiduelle à 900 °C (encart).

Les courbes dTG permettent de mieux visualiser la différence des vitesses de combustion des phénomènes se produisant sous air lors de l'analyse ATG. Ainsi, les courbes dTG confirment ici l'absence de déshydratation et d'oxydation pour les Cl-ND (insert en ***Figure IV-II.4c***). Par ailleurs, l'allure de la courbe dTG – qui met en évidence plusieurs pertes de masse successives dans le domaine où la combustion de l'échantillon a lieu (480-510 °C) – se simplifie lorsque la durée de traitement sous Cl_2 augmente. En effet, trois contributions sont visibles à 505, 515 et 530 °C pour Cl(1h)-ND tandis que pour des traitements plus longs uniquement un pic fin et une large bande sont respectivement observés à 514 et 535 °C pour Cl(2h)-ND et à 521 et 543 °C pour Cl(4h)-ND.

Enfin, l'analyse de la masse résiduelle (***Figure IV-II.4d***) révèle une diminution de la quantité d'impuretés après combustion des particules de NDD (au-delà de 600 °C). La masse résiduelle, mesurée à partir du plateau après combustion (techniquement à 900 °C) sur les thermogrammes, pour NDb et les trois échantillons de la série Cl(durée)-ND est représentée dans l'encart de la ***Figure IV-II.4d***. Ainsi, de 3,6 ± 0,8 %m pour NDb, les échantillons Cl(1h)-ND, Cl(2h)-ND et Cl(4h)-ND possèdent une quantité d'impureté de 2,1 ± 0,8 %m, 1,3 ± 0,8 %m et 1,2 ± 0,8 %m, respectivement. Il semble donc qu'au-delà de 2 h sous Cl_2 (à 600 °C avec un flux de Cl_2 de 5 mL/min), la quantité d'impuretés ne diminuent plus, néanmoins, ces teneurs très faibles tombent dans le domaine d'imprécision de l'ATG.

L'étude de la durée d'un traitement thermique sous Cl_2 de l'échantillon NDb a révélé une diminution de la quantité d'impuretés, potentiellement catalyseurs de la combustion des NDD à l'air, augmentant leur stabilité thermique. Au-delà de 2 h de traitement, même si la précision de l'ATG ne permet pas d'analyse précise, il ne semble pas qu'il y ait diminution de la masse résiduelle d'impuretés. Dans la suite de cette étude paramétrique, la durée sera fixée à 1 h sous Cl_2 afin de minimiser la durée de traitement.

Comme le traitement par chloration se réalise en mode continue, le débit de Cl_2 constitue un autre paramètre à prendre en compte dans cette étude paramétrique. Quatre échantillons de NDb ont été traités à des débits de 5, 7, 20 et 50 mL/min de Cl_2 pendant 1 h à 600 °C (Cl(débit)-ND). Cette série d'échantillons se nomme Cl(Y mL/min)-ND, avec Y la valeur du débit. Par ailleurs, différentes séries de Cl-ND traités à 20 ou 50 mL/min de Cl_2 à 600, 650 ou 700 °C pendant 30 min, 1, 2 ou 4 h ont également été caractérisées par ATG. Ces résultats sont compilés en Annexe 6. Il est à noter qu'un débit élevé (50 mL/min) de Cl_2 s'est avéré complexe à gérer avec notre installation (surpression, fuites).

Ces quatre échantillons ont été étudiés par ATG (***Figure IV-II.5a***). De manière similaire à la précédente série de Cl-ND, peu importe le débit de Cl_2 utilisé tous les échantillons de la série Cl(débit)-ND présentent un décalage de la combustion vers les températures plus élevées (entre + 20 et + 40 °C), ainsi qu'une absence de déshydratation et de prise de masse d'oxydation (***Figure IV-II.5b***). Pour un débit de Cl_2 supérieur à 5 mL/min, les courbes dTG des Cl-ND présentent une fine contribution et la combustion majoritaire plus large (***Figure IV-II.5c***), comme déjà observé précédemment. On peut également remarquer que les thermogrammes et dTG de Cl(5 mL/min)-ND et Cl(7 ml/min)-ND sont comparables (525 °C), les thermogrammes de Cl(20 mL/min)-ND et Cl(50 mL/min)-ND possèdent également des similitudes (540 °C) et sont différents des thermogrammes de Cl(5 mL/min)-ND et Cl(7 mL/min)-ND. Cette similarité se retrouve par ailleurs dans la quantité d'impuretés résiduelles après combustion des NDD qui tombe dans le domaine d'incertitude de l'appareil (***Figure IV-II.5d***). Les échantillons Cl(5 mL/min)-ND et Cl(7 ml/min)-ND possèdent une quantité d'impuretés de 2 ± 0,8 %m, tandis que Cl(20 mL/min)-ND et Cl(50 mL/min)-ND ont respectivement une masse résiduelle de 1,3 ± 0,8 %m et 1,5 ± 0,8 %m.

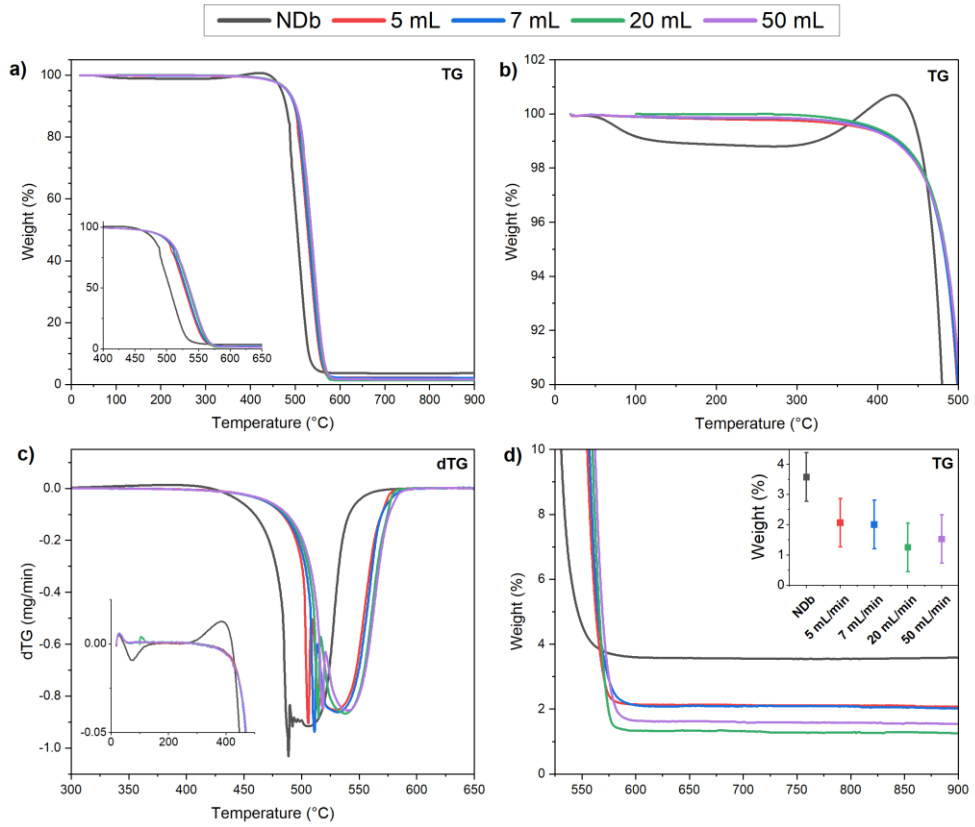

Figure IV-II.5 (**a**) Thermogrammes sous air de NDb traité sous Cl_2 à 600 °C pendant 1 h à des débits de Cl_2 de 5, 7, 20 et 50 mL/min. L'insert montre le décalage de la température de combustion ; (**b**) Zoom sur la zone de déshydratation ; (**c**) courbes dTG associées à (**a**) avec en insert un agrandissement de la plage 0-500 °C ; (**d**) région post-combustion des Cl-ND étudiés et valeurs de la masse résiduelle mesurées à 900 °C (encart).

D'après les résultats ATG, il apparait qu'au-delà de 20 mL/min, le débit de Cl_2 n'améliore ni la température de combustion de NDb, ni l'élimination des résidus (selon la précision des mesures). 1 h et 20 mL/min correspondent aux paramètres de durée et de débit que nous avons fixés pour l'étude de l'effet de la température de traitement sous Cl_2 menée dans la suite du travail.

En résumé, comme attendu le traitement thermique de NDb sous une atmosphère de Cl_2 mène à une réduction de la quantité d'impuretés inorganiques et, par conséquent, diminue leur rôle catalytique vis-à-vis de la combustion des NDD. Cet aspect sera détaillé dans la section §IV-II.3.2. Par ailleurs, le traitement sous Cl_2 permet également une élimination des sites d'adsorption des molécules d'eau puisqu'aucune déshydratation n'est observée par chauffage sous air sec pendant l'ATG. De plus, les NDD chlorés ne présentent pas de gain de masse par oxydation des impuretés inorganiques. Ce qui est en accord avec leur élimination déjà substentielle.

3.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT SOUS DICHLORE : RESIDUS APRES COMBUSTION

Dans l'optique de déterminer la température optimale de chloration (T_{Cl}) pour obtenir une élimination efficace des impuretés inorganiques et préserver le cœur diamant de NDb, la poudre de NDb a été traitée à des températures de 500, 600, 650, 700, 800 et 900 °C pendant 1 h à 20 mL/min de Cl_2 (dans les conditions de durée et de débit optimisées préalablement). Dans la suite de ce chapitre, cette série d'échantillons sera dénommée ClT_{Cl}-ND. A noter que, comme dans le cas des recuits sous azote, un assombrissement progressif de la couleur des échantillons est constaté, jusqu'à l'obtention d'un composé noir pour un traitement sous Cl_2 à 900 °C.

L'ATG a été utilisée de façon systématique pour étudier l'efficacité de l'élimination des impuretés inorganiques. Nous verrons que la quantification de ces dernières à partir des résidus restant après combustion des espèces carbonées, a présenté des limites de précision pour cette étude puisque leur quantité passe en dessous de la précision de la technique ATG. Pour pallier à cette difficulté, nous proposerons dans ce travail de thèse d'utiliser la modification de la température de combustion comme indicateur de l'augmentation relative de la pureté des échantillons.

Les thermogrammes sous air de NDb traité sous Cl_2 à T_{Cl} = 500, 600, 650, 700, 800 et 900 °C pendant 1 h à 20 mL/min, série ClT_{Cl}-ND, sont présentés dans la ***Figure IV-II.6a***. Comme les thermogrammes des Cl-ND précédemment montrés, ceux de cette série ClT_{Cl}-ND ont la même allure globale. Et, de façon claire, la température de combustion augmente à mesure que la T_{Cl} utilisée est augmentée.
Pour décrire plus en détail ces thermogrammes, lorsque la température sous air augmente dans le four de l'ATG, la prise de masse bien visible pour l'échantillon brut (~2 % autour de 300 - 420 °C) n'apparait plus après le traitement sous dichlore (encart de la ***Figure IV-II.6a***), il apparait néanmoins une prise de masse de faible intensité (< 1 %m) dans un domaine de température plus faible (200 - 400 °C) que pour l'oxydation des impuretés métalliques dans NDb. L'origine de cette prise de masse, qui reste très faible, n'est pas connue avec certitude et pourrait être attribuée à la possible oxydation de la surface des Cl-ND précédant leur combustion.
Un agrandissement sur la zone de combustion des échantillons ClT_{Cl}-ND et la représentation de la dérivée de la masse en fonction du temps dTG (***Figure IV-II.6b*** et ***Figure IV-II.6c***) permettent de mieux visualiser le décalage de la (des) température(s) de combustion. Nous pouvons observer que plusieurs phénomènes interviennent lorsque la température augmente. Tout d'abord, comme déjà évoqué, les thermogrammes montrent des phénomènes de combustion qui se passent à des vitesses significativement différentes. Alors que l'échantillons brut (NDb) montre plusieurs combustions rapides (plusieurs pics fins sur la représentation dérivée) et une combustion plus lente attribuée aux cœurs diamant, comme déjà noté lors des précédentes études paramétriques, la combustion des ClT_{Cl}-ND semble se simplifier avec la présence uniquement de deux phénomènes de combustion (***Figure IV-II.6c***) : seulement une combustion rapide et la combustion plus lente. Le traitement réalisé à 900 °C sous Cl_2 pendant 1 h (Cl900-ND, courbe bleue claire) montre un thermogramme légèrement différent. A la place de la combustion rapide précédemment observée se trouve une vitesse de combustion intermédiaire localisée en fin de combustion des NDD, vers 600 °C. Il est possible qu'en augmentant la température de traitement sous Cl_2, la couche de carbone désordonné couvrant la surface des NDD subissent un phénomène de graphitisation qui induit une meilleure résistance à l'oxydation et

donc l'augmentation progressive de cette combustion rapide observée pour les échantillons de la série ClT_{Cl}-ND. Cet effet est compliqué à mettre en évidence de façon claire, néanmoins, cette combustion rapide qui concerne seulement quelques pourcents des espèces carbonées de l'échantillon pourrait être en accord avec la quantité attendue pour cette couche très fine à la surface des NDD. De plus, le fait que la graphitisation de la surface intervienne à des températures relativement faibles par rapport à ce qui est attendu peut s'expliquer par le fait que la réaction de chloration des métaux est exothermique [10]. Cette exothermicité pourrait alors générer la température suffisante et l'activation pour entamer la graphitisation des NDD dès 600-650 °C. Cet aspect sera évoqué également plus loin lors des études de fluoration.

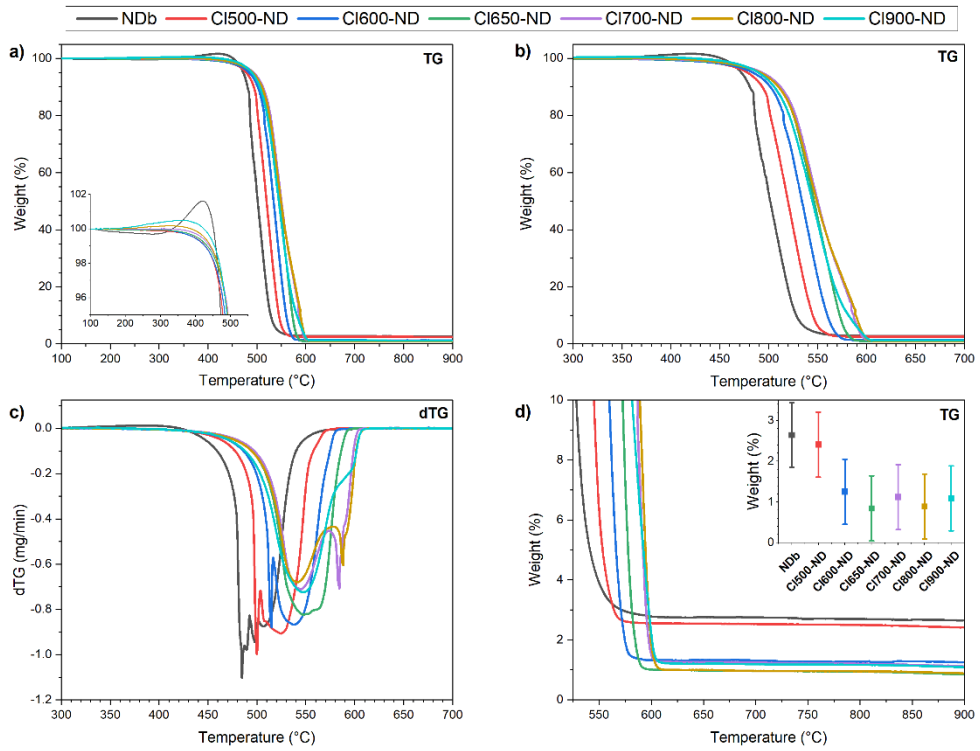

Figure IV-II.6 (**a**) Thermogrammes sous air de la série ClT_{Cl}-ND traitée pendant 1 h sous Cl_2 à 20 mL/min et de l'échantillon NDb. L'insert est un agrandissement de la zone des faibles variations de masse ; (**b**) Zoom sur la plage 300-700 °C ; (**c**) Représentation dTG des thermogrammes en (**a**) ; (**d**) Quantités résiduelles après combustion totale des échantillons ClT_{Cl}-ND pour les thermogrammes du panneau (**a**).

La ***Figure IV-II.6d*** montre la masse des résidus atteinte après ATG pour les échantillons de la série ClT_{Cl}-ND et de NDb. Même si comme observé précédemment, la limite de précision de l'ATG est déjà atteinte à partir de T_{Cl} = 600 °C sous Cl_2, une diminution de la masse résiduelle est clairement observée par rapport à la poudre de NDb initiale.

Ainsi, en considérant la masse résiduelle comme paramètre pour évaluer l'efficacité de l'élimination des impuretés inorganiques sous Cl_2, ce traitement semble efficace dès 500 °C. Néanmoins, cette méthode de suivi ne permet pas de déterminer la température de traitement optimale de purification. En effet, pour ces échantillons possédant très peu d'impuretés inorganiques après chloration, les valeurs de masse résiduelle se retrouvent en dessous de la limite de détection fiable de l'appareil ATG (~0,8 %m). Ce constat a nécessité de trouver un autre paramètre simple et accessible au laboratoire pour réaliser une étude systématique. Cet aspect est discuté ci-après.

3.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT SOUS DICHLORE : TEMPERATURE DE COMBUSTION

3.3.1 MODELISATION D'UN THERMOGRAMME DE NDD PAR DECOMPOSITION DES CONTRIBUTIONS PRINCIPALES

Nous avons constaté une augmentation progressive de la (des) température(s) de combustion des échantillons après leur traitement, signe d'une meilleure résistance à l'oxydation lorsque la température de traitement sous Cl_2 était augmentée. Cet effet est largement rapporté dans la littérature : les impuretés métalliques jouent le rôle de catalyseur de la combustion des espèces carbonées, induisant alors une diminution de la température de combustion de ces matériaux. Néanmoins, ce sont souvent des diminutions importantes de la quantité des impuretés inorganiques qui sont rapportées. Pour nos échantillons, les modifications des teneurs en impureté inorganique dans les échantillons de NDb concernent des quantités relativement faibles. De plus, comme décrit précédemment, les thermogrammes enregistrés pour les ND traités sous Cl_2 sont complexes avec la présence de deux vitesses de combustion. Pour ces raisons, nous avons pris des précautions que nous décrivons ci-dessous avant d'utiliser la température de combustion de l'échantillon comme paramètre d'évaluation de l'efficacité de ces traitements de purification.

La température de combustion d'une espèce carbonée dépend essentiellement de quatre propriétés de l'échantillon :

i) sa nature et sa qualité structurale [11–13] : par exemple, il est assez connu que le diamant massif possède une meilleure stabilité thermique que le graphite ou que d'autres allotropes du carbone. On peut également examiner le cas des nanotubes de carbone monoparois (SWCNT), constitué d'une seule paroi C sp^2 enroulé en cylindre d'environ 1 nm de diamètre, dont le rayon de courbure faible diminue leur stabilité thermique par rapport au graphite (un empilement de couches de graphène (C sp^2) planes). Sauf cas spécifique, la température de combustion du graphite est plus élevée que celle des SWCNT. Et, pour une même espèce carbonée, un traitement de recuit à haute température qui permet de diminuer notamment le nombre de défauts structuraux, la température de combustion sera plus élevée après recuit. C'est un effet que l'on retrouve souvent pour des CNT recuits possédants moins de défauts de type C sp^3, montré par spectroscopie Raman [14].

ii) son état de surface [8,15,16] : en effet, il a été montré que le greffage de groupes fonctionnels, comme notamment des groupes chlorés ou fluorés qui ont des propriétés de retardateur de flamme, pouvait induire une augmentation de la température de combustion des espèces carbonées possédant ces groupements par rapport aux mêmes espèces en étant dépourvues. A l'inverse, les fonctions de surface hydrogénés ou oxygénés constituent des accélérateurs de la combustion.

iii) la quantité d'impuretés inorganiques à base de métaux de transition qui sont connus pour avoir un rôle de catalyseur de la combustion des espèces carbonées [15,17]. Comme déjà évoqué, la température de combustion de l'espèce carbonée est donc décalée vers des températures plus faibles lorsque celui-ci contient des impuretés métalliques.

iv) dispersion en taille [12,13,15,18] : pour des matériaux carbonés de même nature, de même qualité structurale, possédant la même surface et pour un taux d'impureté similaire, la température de combustion va être influencée par la dispersion en taille des particules qui va élargir le domaine de combustion.

Ces quatre points sont discutés dans le cas de l'échantillon NDb étudié dans ce travail. Pour notre série de NDb traités sous dichlore, nous savons que le cœur des nanodiamants n'est probablement pas ou peu affecté par le traitement thermique jusqu'à 1000 °C nous N_2 (*cf.* §IV-II.2) et que les NDD utilisés possède une dispersion en diamètre relativement étroite. Cela laisse envisager que la température de combustion des NDD eux-mêmes ne sera pas affectée dans le domaine de température utilisé pour les purifications sous Cl_2 par les effets décrits ci-dessus en *i*) et *iv)*. Il est par contre possible que la couche de carbone désorganisée en surface des NDD soit modifiée et se graphitise (et soit mieux cristallisé) lorsque la température de traitement augmente, d'après le changement de couleur qui apparait et l'étude en spectroscopie Raman (*cf.* ***Figure IV-II.3***). En ce qui concerne les groupements fonctionnels de surface (*ii*), nous considérons (et nous allons également l'étudier) ici des échantillons ayant été traités dans le même milieu réactionnel (atmosphère gazeuse de Cl_2). Ainsi, nous pouvons en première approximation faire l'hypothèse que d'un point de vue chimique, la surface des NDD de la série ClT_{Cl}-ND étudiée possède la même nature de groupes fonctionnels, à savoir des fonctions chlorées comme montré par FTIR (voir ***Figure IV-II.9*** ci-dessous et en ***Figure A7*** en Annexe 6).

Ainsi, dans les conditions expérimentales utilisées, la température de combustion des échantillons de NDb traité sous Cl_2, série ClT_{Cl}-ND, est essentiellement sensible à la quantité d'impuretés inorganiques pouvant catalyser la combustion des NDb. Elle sera considérée comme un paramètre pertinent par la suite comme indicateur de l'efficacité du traitement de purification et de son optimisation.

Comme nous l'avons vu, les thermogrammes sont complexes (***Figure IV-II.6***). La représentation dTG met en évidence plusieurs phénomènes : *i*) une déshydratation visible seulement pour l'échantillon non traité ; *ii*) une prise de masse due à l'oxydation des espèces inorganiques (non déjà oxydés) dans l'échantillon ; *iii*) plusieurs phénomènes de combustion que l'on peut simplifier notamment pour les échantillons de la série ClT_{Cl}-ND en deux contributions : une combustion rapide pour une quantité faible de l'échantillon (~3 %m) et une combustion plus lente de la majeure partie de l'échantillon qui a lieu sur une plage de température d'environ 50 °C, attribuée aux cœurs diamant des particules de NDD.

Afin d'affiner l'analyse et de conforter la présence de ces différents phénomènes pendant le chauffage sous air de NDb (non traité et traité sous Cl_2), le thermogramme de l'échantillon NDb a été reproduit par une modélisation à l'aide de la somme de quatre fonctions arctangente (***Figure IV-II.7***), chacune représentant un phénomène (tous étant considérées comme des phénomènes indépendants). Par souci de concision de ce manuscrit de thèse, nous avons choisi de montrer seulement l'exemple du thermogramme de NDb pour présenter ce modèle. Les températures caractéristiques mesurées expérimentalement (déterminées à partir du thermogramme de NDb, ***Figure IV-II.6***) ont été utilisées pour la position en température des courbes arctangente, l'amplitude des courbes a été évaluée de façon qualitative.
Sur la ***Figure IV-II.7***, chaque contribution en variation de masse (thermogrammes ***Figure IV-II.7a***) et leur représentation dérivée (dTG ***Figure IV-II.7b***) sont montrées séparément. Ainsi, la déshydratation (courbe bleue), l'oxydation (courbe rouge) et la combustion des espèces carbonées de l'échantillon sont représentés séparément. Cette dernière est décrite par la combustion rapide (courbe verte, nommée « combustion 1 ») intervenant à T_{comb}^{pic} et la combustion plus lente (courbe violette, « combustion 2 ») intervenant à la température de combustion T_{comb}^{NDD}. La somme des contributions en variation de masse

(***Figure IV-II.7c***) et sa représentation dTG (***Figure IV-II.7d***) montrent une très bonne ressemblance avec l'allure du thermogramme enregistré pour NDb. Chacun des thermogrammes peut ainsi être reproduit de la même manière (non montré), en particulier, le déplacement de la contribution « combustion 1 » par rapport à la contribution « combustion 2 » lorsque la température du traitement sous Cl_2 augmente (exemple en ***Figure IV-II.6***). Les températures des deux combustions successives, T_{comb}^{NDD} et T_{comb}^{pic}, seront mesurées sur les représentations dTG aux minima des combustions 1 et 2, respectivement, à la température de changement de pente, comme couramment utilisé.

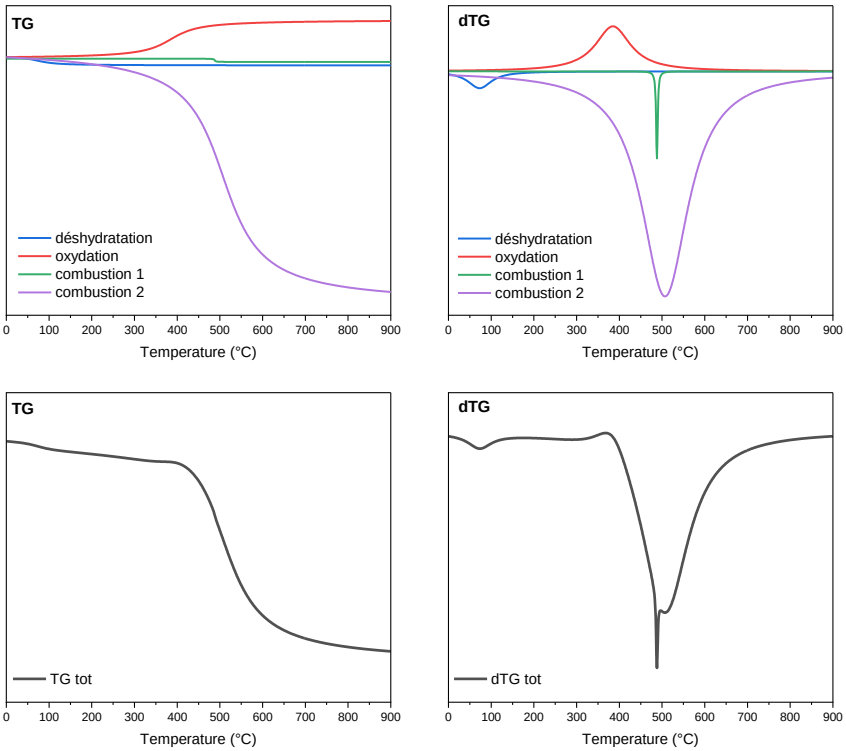

Figure IV-II.7 (**a**) Décomposition des différentes contributions constituant le thermogramme sous air de l'échantillon NDb. (**b**) Représentations dTG associées. (**c**) Thermogramme résultant de la somme des contributions pour la variation de la masse (TG) de (**a**), avec (**d**) la représentation dérivée dTG de (**b**). Les contributions liées à la déshydratation et à l'oxydation sont respectivement tracées en bleu et rouge, tandis que les combustions 1 et 2 sont tracées en vert et en violet. Les courbes résultantes de la somme de ces contributions sont en noir.

En ce qui concerne ce travail d'analyse des thermogrammes des échantillons de ND, le point important ici est l'identification claire de la combustion des particules de NDD qui constituent la majorité de l'échantillon NDb. Nous pouvons ainsi attribuer sans ambiguïté la large contribution (combustion 2) de la combustion des cœurs diamant des NDD étudiés. La température de combustion des NDD sera notée T_{comb}^{NDD} dans la suite de ce travail, tandis que celle de la combustion 1 sera définie par T_{comb}^{pic}.

3.3.2 Evolution de la température de combustion des NDD en fonction de la température de traitement sous Cl_2

Les températures de combustion T_{comb}^{NDD} et T_{comb}^{pic} des deux contributions sont montrées en fonction de la température de traitement sous Cl_2 utilisée sur la ***Figure IV-II.8***. Même si l'échantillon NDb possède des groupes fonctionnels de surface différent de ceux de la série ClT_{Cl}-ND, nous l'avons inclu par souci de comparaison qualitative. Comme le montre les thermogrammes de la série ClT_{Cl}-ND, T_{comb}^{NDD} et T_{comb}^{pic} augmentent progressivement lorsque T_{Cl} augmente de 500 à 900 °C. Le comportement de ces deux températures de combustion possède des similarités. Jusqu'autour de 600 °C, elles augmentent et un changement de comportement est observé au-delà. La température de combustion du cœur des NDD atteint un plateau, tandis que T_{comb}^{pic} continue d'augmenter plus vite avant de diminuer sa vitesse d'évolution.

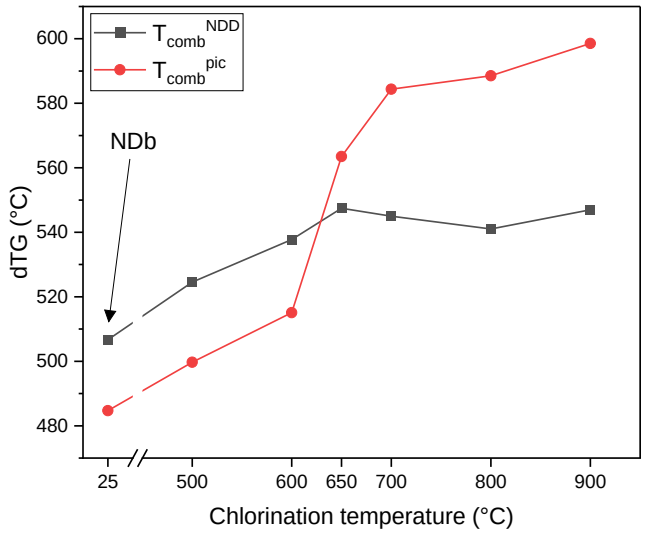

Figure IV-II.8 Evolutions des températures de combustion des particules de NDD ou « combustion 2 » (T_{comb}^{NDD}) et de la contribution « combustion 1 » (T_{comb}^{pic}) en fonction de la température de chloration utilisée sur la poudre de NDb.

Des traitements complémentaires sous Cl_2 de NDb ont été réalisés à 650 et à 700 °C avec différentes durées, 30 min, 2 et 4 h en plus du traitement sous 1 h (débit 20 mL/min) (***Figure A9*** et ***Figure A11***, Annexe 6). Pour un échantillon de NDb traité à 650 °C (20 mL/min) pendant 30 min, 1 h, 2 h ou 4 h, on observe un décalage des thermogrammes vers les températures élevées. Les températures de combustion des NDD (T_{comb}^{NDD}) et de la « combustion 1 » (T_{comb}^{pic}) évoluent donc dans ce sens, bien qu'une température limite d'environ 550 °C soit atteinte pour T_{comb}^{NDD}, tandis que T_{comb}^{pic} augmente d'environ 515 °C (30 min) à ~585 °C (4 h). Pour une température de chloration de 700 °C, aucune différence n'est notée pour T_{comb}^{NDD} (~550 °C) et la T_{comb}^{pic} semble également atteindre une limite de température vers 580-590 °C.

Ainsi, l'ensemble des conditions expérimentales de chloration révèle que la combustion principale des échantillons de NDD chlorés, attribuée à celles des cœurs diamant dans les NDD, atteint une limite de combustion vers 540-550 °C. Le pic fin, correspondant à une combustion rapide d'une espèce carbonée, est également influencé par la température. Nous reviendrons sur ce phénomène en considérant l'effet de la fluoration.

3.3.3 EVALUATION DES CHANGEMENTS STRUCTURAUX APPORTES PAR LA CHLORATION DES NDD

Afin d'étudier plus en détail l'influence de la température de chloration sur la structure des NDD, et tenter de déterminer l'origine de la « combustion 1 » et de sa stabilité thermique grandissante avec la température de chloration, des études FTIR, EDX, RMN et RPE ont été menées sur les échantillons de la série ClT_{Cl}-ND.

Les spectres FTIR des échantillons de la série ClT_{Cl}-ND, en comparaison de NDb sont tracés dans la ***Figure IV-II.15***. L'ensemble des échantillons de Cl-ND analysés montre l'absence de vibration ν_{OH} venant de la présence d'eau (3600-3000 cm^{-1}). Cela confirme la disparition de la perte de masse liée à la déshydratation des ND après le traitement sous Cl_2 observé par ATG (***Figure IV-II.4*** et ***Figure IV-II.5***). A noter que les rares vibrations $-CH_2$ et $-CH_3$ vers 2800-3000 cm^{-1} sont dues au signal de l'éthanol dont on se sert pour nettoyer le support du dispositif ATR. Les spectres FTIR dans la gamme 1900-400 cm^{-1} des échantillons de la série ClT_{Cl}-ND sont relativement similaires, et tous présentent une large bande s'étalant de 850 à 1400 cm^{-1}. En comparant avec la poudre de NDb initiale, on suppose que la bande principale à 1100 cm^{-1} est liée à la vibration ν_{C-O-C}. On retrouve par ailleurs la vibration des C sp^3 de la structure diamant (C_{dia}) à 1332 cm^{-1}. Dans la série ClT_{Cl}-ND, deux tendances sont observées : 1) l'apparition d'une bande de vibration à 1273 cm^{-1} pour Cl500-ND qui n'est plus présente dans le reste de la série ; 2) l'apparition d'une vibration à 1200 cm^{-1} dès T_{Cl} = 600 °C et qui augmente en intensité à mesure que T_{Cl} augmente. Malheureusement, ces bandes de vibration n'ont pas pu être indexées. On remarque également que la vibration $\nu_{C=C}$ s'est légèrement décalée vers les bas nombres d'onde (1626 cm^{-1}, initialement à 1640 cm^{-1}) tandis que la vibration $\nu_{C=O}$ se trouve vers 1736 cm^{-1} (initialement à 1728 cm^{-1}). Ces déplacements sont attribués à l'effet du traitement en température qui doit légèrement impacter ces liaisons. Une dernière vibration apparait vers 800 cm^{-1} dans la série ClT_{Cl}-ND qui pourrait être attribuée aux liaisons C-Cl, reportés entre 700 et 850 cm^{-1} [19].

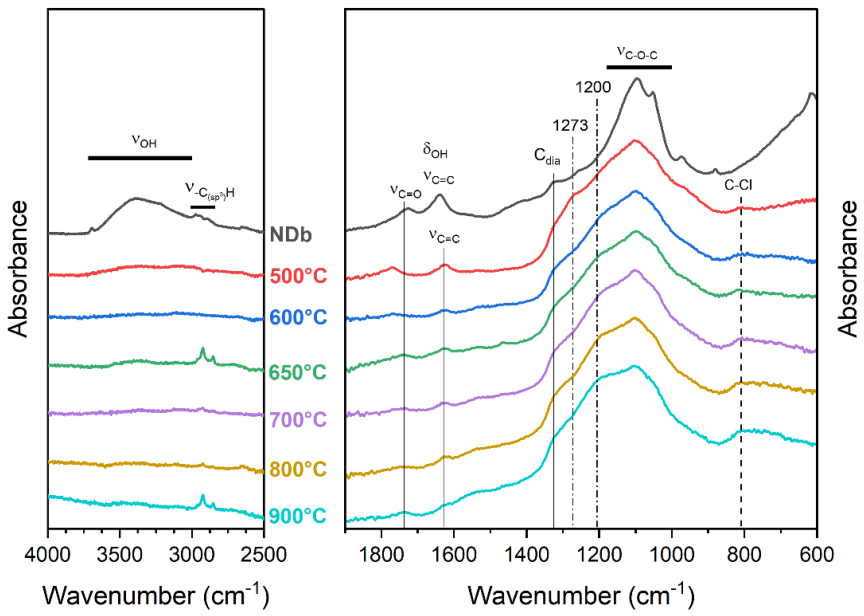

Figure IV-II.9 Spectres FTIR de NDb et de la série ClT_{Cl}-ND.

Afin de confirmer la présence de groupements Cl au sein des échantillons de nanodiamants chlorés, l'échantillon Cl650-ND a été caractérisé par MET (voir ***Figure A12***, Annexe 6.III). Les micrographies de Cl650-ND indiquent une bonne cristallinité des particules de Cl-ND et le cliché de diffraction électronique (SAED) montre les anneaux de diffraction des plans (111), (220) et (311) dont la distance interréticulaire est respectivement de 2,054, 1,256 et 1,077 Å. Le paramètre de maille *a* est alors de 3,560 Å, proche de la valeur théorique attendue (3,567 Å). Le traitement de chloration ne semble donc pas avoir endommagé la structure des particules ni leur cristallinité.

Des mesures par spectroscopie EELS ont également été réalisées afin d'étudier la cristallinité et la structure des particules de NDD dans l'échantillon Cl650-ND. Le spectre EELS de Cl650-ND est comparé à celui de NDb dans la ***Figure IV-II.10***. Le spectre au seuil K du carbone de l'échantillon Cl650-ND adopte bien la structure diamant attendue (transition $1s \rightarrow \sigma^*$ à 292 eV). De plus, ce dernier semble mieux défini que celui de NDb, notamment par une meilleure séparation des bandes à 298 et 305 eV. Par ailleurs, l'intensité du pic de la transition $1s \rightarrow \pi^*$ à 284 eV est plus faible que dans NDb, signe d'une diminution de la proportion de C sp^2. On remarque également la présence d'azote vers 406 eV pour Cl650-ND, ce qui signifie que l'azote doit être protégé au cœur des particules de NDD. Le spectre des pertes faibles de Cl650-ND adopte une structure similaire à celle de NDb, où les plasmons de surface (22 eV) et de volume (32 eV) sont clairement visibles. Cette intensité élevée s'explique simplement par l'épaisseur t/λ deux fois plus élevée pour la zone analysée pour Cl650-ND que pour NDb.

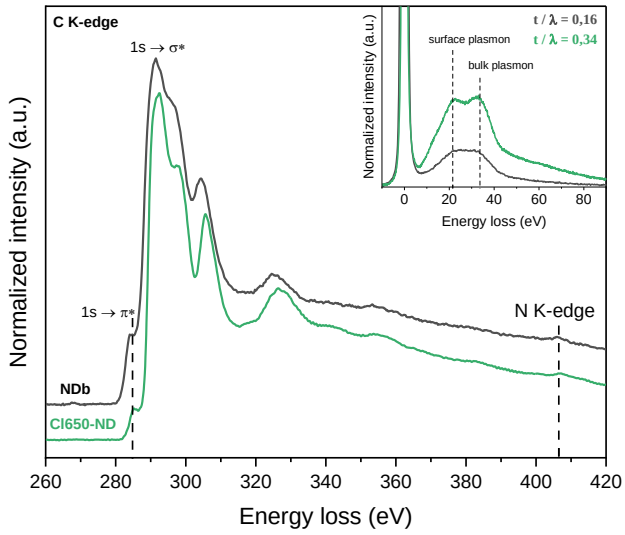

Figure IV-II.10 Spectres EELS de Cl650-ND (rouge) et de NDb (noir). Les spectres des pertes faibles sont ajoutés en insert pour les deux échantillons.

Le spectre EELS de Cl650-ND adopte alors le spectre typique de la structure diamant, et sa structuration en contributions bien séparées, qui est donc meilleure pour la poudre NDb initiale, pourrait être induite par l'élimination des groupements de surface et un nettoyage des échantillons par le traitement sous Cl_2.

Des cartographies élémentaires et des spectres EDX ont été réalisées (***Figure IV-II.11***) afin d'étudier la composition des particules de NDD dans l'échantillon Cl650-ND et plus particulièrement de détecter la présence de chlore dans l'échantillon. La cartographie en ***Figure IV-II.11a*** illustre un agglomérat de NDD présent au sein de l'échantillon Cl650-ND. Celui-ci est majoritairement constitué de carbone (***Figure IV-II.11b***), ainsi que de l'azote des centres NV (***Figure IV-II.11c***). De l'oxygène est présent dans l'ensemble de l'agglomérat (***Figure IV-II.11d***), probablement lié aux liaisons C=O ou C-O-C visibles dans le spectre FTIR. De manière plus surprenante, le signal Na K est observé et semble réparti dans l'ensemble de l'agglomérat (***Figure IV-II.11e***). La cartographie au seuil K de Cl (***Figure IV-II.11f***) révèle également la présence uniforme du chlore dans l'agglomérat. Le spectre EDX de cette zone (***Figure IV-II.11g***) confirment la présence d'oxygène (~0,5 keV), de sodium (~1 keV) et de chlore (~2,6 keV), naturellement en plus faible quantité que le carbone. Ce spectre révèle également la présence en très faible quantité des signaux Al Kα (1,48 keV), Si Kα (1,74 keV) et Fe Kα (6,40 keV). Il s'est également avéré que plusieurs particules composées de N, O, Al, Si et Ti ont été observées dans l'ensemble des zones sondées (voir ***Figure A13*** et ***Figure A14***, Annexe 6.III). Ces dernières sont en réalité des fragments de la sonde ultrason utilisée pour disperser les NDD dans une solution d'éthanol pour les analyses MET, généralement fabriqué à partir d'alliage de titane. Il est alors possible que les NDD, sous l'effet des ultrasons, puissent également arracher des fragments du flacon en verre utilisé, expliquant la présence de silicium dans les particules observées dans cet échantillon.

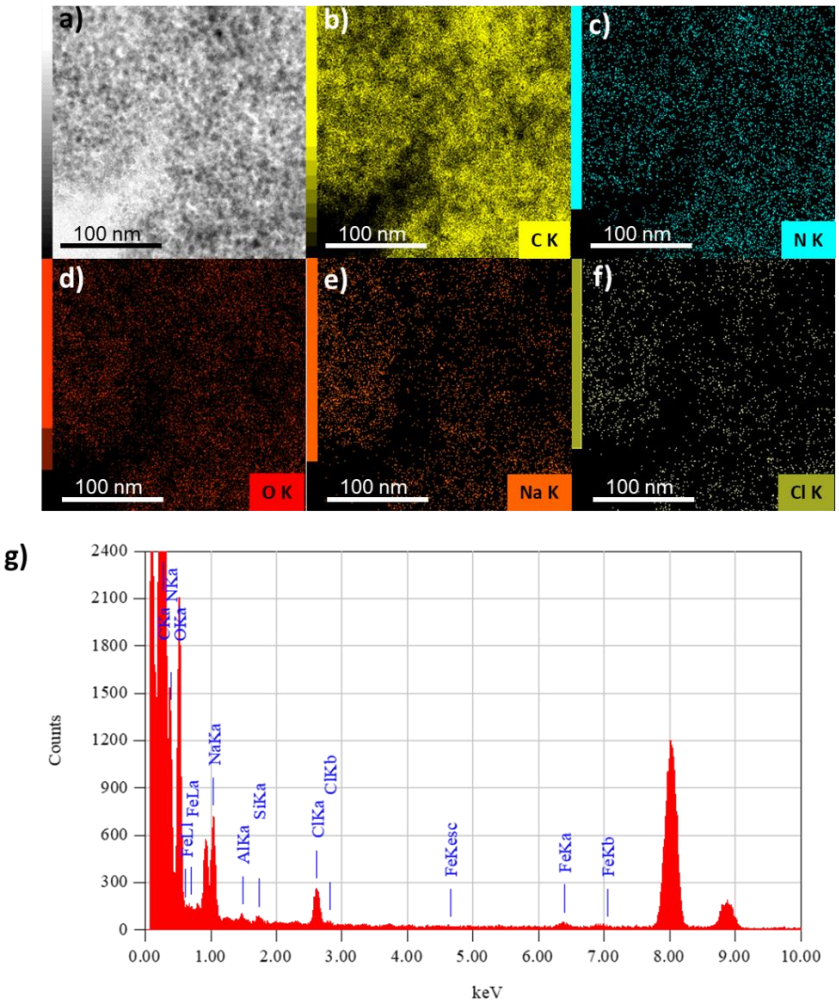

Figure IV-II.11 Cartographie élémentaire (**a**) et spectre EDX correspondant (**b**) de l'échantillon Cl650-ND.

Ainsi, cette étude montre non seulement la présence de chlore au sein des agglomérats de NDD que nous pensons provenir de liaisons chlorés dues au traitement sous Cl_2 (en accord avec les résultats FTIR). Pour les autres éléments détectés, le caractère abrasif des NDD et la corrosion de la sonde ultrason utilisée pour la préparation de l'échantillon Cl650-ND pour l'analyse MET pose question sur leur origine. Une attention toute particulière a ainsi été apportée quant à la préparation des échantillons de nanodiamants purifiés pour nos caractérisations. A ce sujet, les analyses de type ICP-MS nécessitant un traitement particulier de l'échantillon (dissolution dans un acide et sonication) peuvent être questionnables.

Afin d'étudier plus en détail l'influence de la chloration sur la structure des NDD, les spectres ^{1}H (***Figure IV-II.12a***) et ^{13}C (***Figure IV-II.12b***) de l'échantillon Cl650-ND ont été acquis, ce qui permet également d'évaluer le taux d'hydrogène restant après le traitement de chloration. Le spectre ^{1}H de Cl650-ND (vert) montre la présence de liaisons C-H à 0 ppm et C-OH vers 5 ppm. Comparé à l'échantillon NDb de référence (noir), les quantités de liaisons C-H et groupements C-OH ont largement diminuées dans Cl650-ND, indiquant que le traitement thermique sous Cl_2 permet d'éliminer ces groupements de surface. Cela confirme les données FTIR de la série ClT_{Cl}-ND, notamment l'absence de la bande ν_{OH} (3600-3000 cm^{-1}) ou des groupements CH (3000-2800 cm^{-1}).

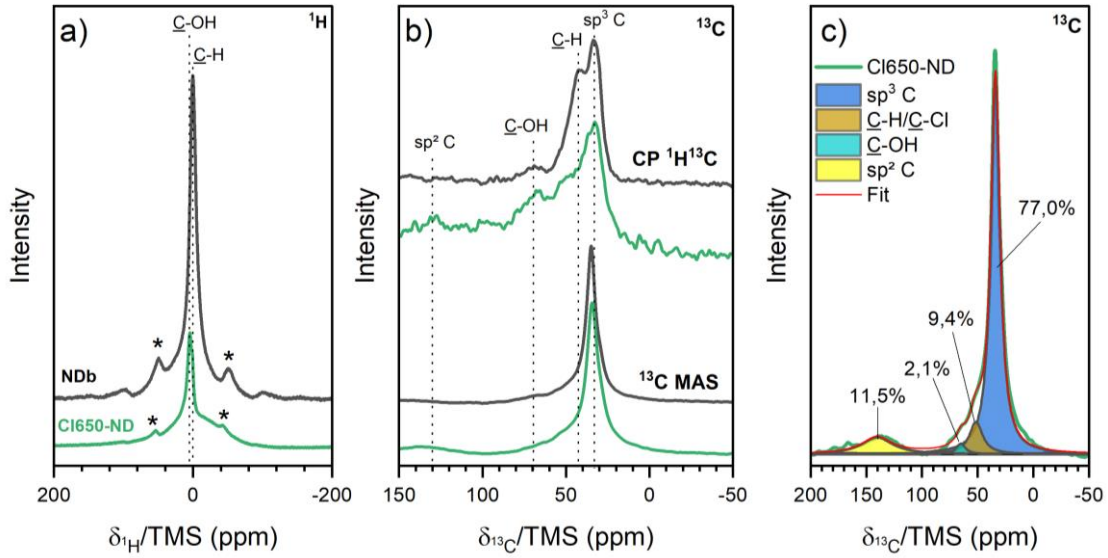

Figure IV-II.12 Spectres MAS-RMN du ^{1}H (**a**), ^{13}C et CP ^{1}H-^{13}C (**b**) des échantillons NDb et Cl650-ND. (**c**) Décomposition du spectre ^{13}C de Cl650-ND.

Sur le spectre ^{13}C MAS (***Figure IV-II.12b***) un seul pic se distingue à 35 ppm, celui lié aux C sp^3. Un épaulement est également constaté entre 40 et 80 ppm. Le spectre CP ^{1}H-^{13}C révèle la présence des liaisons C-H (42 ppm), C-OH (70 ppm) et de carbones sp^2 (138 ppm). Le faible rapport signal/bruit du spectre ^{1}H-^{13}C de Cl650-ND par rapport à celui de NDb (noir) confirme que des C-H et C-OH ont été perdus, ce qui affecte l'efficacité de la polarisation croisée $^{1}H \rightarrow {}^{13}C$. Par ailleurs, la présence de C sp^2 a déjà été observée pour des NDD traités à 800 °C sous Cl_2 [20]. Il est donc intéressant de savoir que même à relativement basse température (650 °C), les conditions de formation de structures graphitiques à la surface des NDD sont favorables sous atmosphère de Cl_2.

La concentration de ces liaisons (C sp^3, C-H, C-OH et C sp^2) peut être estimée en déconvoluant le spectre MAS ^{13}C (***Figure IV-II.12c***). Le meilleur résultat est obtenu pour des contributions à 34, 51, 65 et 140 ppm. La contribution principale à 34 ppm étant attribuée aux C sp^3 des NDD et celle à 140 ppm aux C sp^2. La contribution à 65 ppm est quant à elle attribuée aux liaisons C-OH. La contribution à 51 ppm pourrait être attribuée aux liaisons C-H, bien que se trouvant à un déplacement chimique plus élevé qu'attendu (42 ppm). Néanmoins, nous savons que des liaisons C-Cl existe grâce à la spectroscopie FTIR et aux cartographies EDX. Une telle liaison se trouve à δ = 50 ppm d'après la littérature [20]. Ainsi, puisqu'une déconvolution convenable n'a pas pu être obtenue en incorporant à la fois la contribution des C-H à 42 ppm et celle des C-Cl à 50 ppm, la bande à 51 ppm sera assignée comme étant équivalente à la contribution de ces deux liaisons (notée C-H/C-Cl). A noter que la contribution C-H est sans doute minoritaire par rapport au faible taux d'hydrogène enregistré dans le spectre ^1H et CP ^1H-^{13}C.

L'analyse des spectres ^1H et ^{13}C de l'échantillon Cl650-ND indique donc qu'une grande partie des fonctions hydrogénés est éliminée lors du traitement sous dichlore, que l'élément chlore est greffé de manière covalente probablement en substitution de C-OH et C-H, mais également que ce traitement engendre la formation de C sp^2, sans doute localisés à la surface des particules.

Comme la chloration entraine une modification de la surface des NDD, il est intéressant d'étudier l'évolution des centres paramagnétiques (CP) par spectroscopie RPE. Sur la série ClT_{Cl}-ND, les NDD chlorés à 500, 650 et 800 °C ont été analysés (***Figure IV-II.13a***). Le même profil quasi-Lorentzien que pour NDb est retrouvé pour les trois Cl-ND, bien que le signal de Cl500-ND semble élargi et moins intense que celui de NDb ou du restant de la série ClT_{Cl}-ND. Les spectres RPE ont d'abord été enregistrés sous vide primaire (trait pointillé) puis sous air (trait plein) afin d'étudier l'interaction avec les molécules O_2 paramagnétiques de l'air. Pour Cl500-ND et Cl600-ND, les spectres acquis sous vide et sous air sont proches, contrairement au spectre de Cl800-ND, montrant une diminution des CP mesurés après mise à l'air uniquement dans ce dernier cas. Cela signifie que le traitement de chloration affecte uniquement la mesure *via* l'adsorption de molécules O_2 paramagnétiques pour l'échantillon Cl800-ND. Nous savons également que l'assombrissement progressif des échantillons de la série ClT_{Cl}-ND à mesure que T_{Cl} augmente est sans doute lié à une graphitisation grandissante. La présence de structure graphitique pourrait expliquer cette interaction de O_2 paramagnétique sur les CP en surface pour Cl800-ND. De plus, la déconvolution en deux composantes par le logiciel SimFit permet d'estimer la densité de spin au travers de l'aire des spectres RPE, visible en insert de la ***Figure IV-II.13a***. Une nette augmentation de l'aire dans la série ClT_{Cl}-ND par rapport à la poudre de NDb initiale est observée.

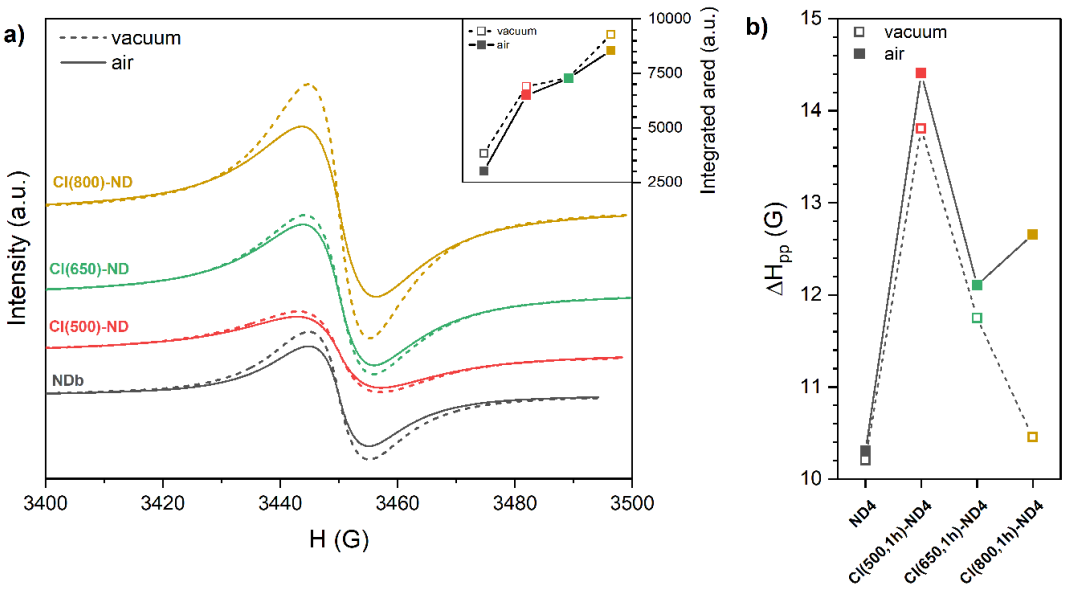

Figure IV-II.13 Spectres RPE des échantillons NDb et ClT_{Cl}-ND (T_{Cl} = 500, 650 et 800 °C) mesurés sous vide primaire (courbe pointillées) puis à l'air (courbe pleine). L'encart illustre l'aire totale des spectres RPE mesurés sous vide et à l'air. La surface a été obtenue par le module Spin Fit du logiciel Xenon.

La ***Figure IV-II.13b*** reporte la largeur pic à pic (ΔH_{pp}) de l'ensemble des échantillons analysés ici. On remarque que ΔH_{pp} de Cl500-ND augmente fortement (+ 4 G) par rapport au spectre de la poudre initiale NDb. Une diminution est observée pour Cl650-ND puis deux comportements différents apparaissent pour Cl800-ND. En effet, lorsque les spectres sont d'abords enregistrés sous vide primaire, ΔH_{pp} diminue de Cl500-ND à Cl800-ND. Une fois les spectres enregistrés ensuite sous air, peu de variations sont observées pour Cl500-ND et C650-ND, contrairement à Cl800-ND dont le spectre s'élargi. Une différence de 2,2 G est donc constatée entre la mesure sous vide primaire et la mesure à l'air pour Cl800-ND. Cela confirme que l'adsorption de l'O_2 paramagnétique de l'air modifie le signal de l'échantillon Cl800-ND.

Malgré l'élargissement du spectre de Cl500-ND, celui-ci possède une plus grande aire que celle de NDb en relation avec l'augmentation du nombre de CP par les traitements de chloration. Les CP créés pourraient être localisés dans la couche de C sp^2 formée pendant le traitement sous Cl_2.

Des échantillons de NDb traités sous Cl_2 à 650 °C pendant 1, 2 ou 4 h (20 mL/min) ont également été étudiés par spectroscopie RPE afin de déterminer l'influence de la durée du traitement de chloration sur les CP (***Figure A10***, Annexe 6.II.1). Le même profil quasi-Lorentzien est retrouvé dans les trois échantillons caractérisés et une augmentation de l'aire globale des spectres est enregistrée pour les échantillons traités pendant 1 et 2 h sous Cl_2 comparativement à NDb. Ce n'est qu'à partir de 4 h sous Cl_2 que le spectre RPE montre une diminution de l'aire, ainsi que de son intensité. Par ailleurs, la largeur pic à pic des spectres augmente constamment, que les spectres soient acquis sous vide primaire ou sous air. Dans tous les cas, les spectres enregistrés à l'air comportent moins de CP que les spectres acquis préalablement sous vide primaire, signe d'une réactivité de la surface face à l'O_2 paramagnétique de l'air. Ainsi, l'augmentation de la durée du traitement sous Cl_2 augmente le nombre de CP des Cl-ND, jusqu'à une certaine durée où ce nombre diminue, sans doute lié à une modification de la surface des particules.

Finalement, ces études structurales et de composition des échantillons de NDD traités sous Cl_2 ont révélé la présence de liaisons C-Cl au sein des particules de NDD, mais ont également confirmé que l'assombrissement progressif des échantillons de la série ClT_{Cl}-ND était lié à une graphitisation grandissante de la surface des NDD. De plus, le traitement sous Cl_2 permet également d'éliminer la majorité des groupements hydrogénés et oxygénés. Par ailleurs, les Cl-ND semblent présenter un caractère abrasif supérieur que les NDD initiaux, aboutissant à des contaminations par des impuretés inorganiques lors de la préparation des échantillons (sonde ultrason, verrerie de laboratoire).

3.3.4 Evaluation de la température de combustion des NDD comme un marqueur de la purification sous Cl_2

Avant de pouvoir affirmer de façon complètement fiable que la température de combustion des NDD permet d'évaluer l'efficacité des traitements de purification par chauffage de NDb sous Cl_2, une étude de validation a été menée. L'expérience consiste à contaminer un échantillon qui a été purifié à 700 °C sous 20 mL/min de Cl_2 pendant 1 h avec 1, 5 ou 10 %m de résidus dits cendres ou ODND (après combustion sélective de NDb, §IV-I.2.1). L'idéal aurait été de pouvoir contaminer l'échantillon par un mélange reproduisant la nature en proportion et en dimension des impuretés présentes dans l'échantillon brut mais cela n'est pas possible au vu de la complexité de celles-ci. Ces impuretés de remplacement ont donc été choisies et constituent une bonne approximation en terme de composition. Néanmoins, à l'état d'oxyde, leur capacité de catalyse de la combustion des ND est sans doute moins bonne que celle des métaux de transition purs. C'est la raison pour laquelle, cette étude a été réalisée avec des concentrations en impureté plus élevées de celles attendues pour les échantillons de NDb purifiés (masse résiduelle entre 3 et 5 %m d'après l'étude de reproductibilité, voir ***Figure A5***, Annexe 3.III). Les échantillons contaminés obtenus sont dénommés par la notation « x wt% MeO » ou x correspond à 1, 5 ou 10 selon la quantité d'impuretés mélangée à Cl700-ND. Les thermogrammes obtenus par ATG sous air de ces échantillons sont illustrés dans la ***Figure IV-II.14a***.

Un agrandissement de la zone de combustion (***Figure IV-II.14b***) permet de visualiser le décalage de la température de combustion principale des Cl700-ND à mesure que la quantité d'impuretés augmente dans l'échantillon. Cet effet commence à être significatif à partir de 5 %m (5 wt% MeO) d'impuretés ajoutées. La représentation dTG de ces thermogrammes (***Figure IV-II.14c***) permet donc de déterminer précisément les valeurs de T_{comb}^{NDD} (et T_{comb}^{pic}, non commenté ici). L'échantillon pollué avec 1 %m MeO ne semble être constitué uniquement de la combustion relative aux NDD puisqu'aucune autre contribution n'est observée, sans pouvoir l'expliquer. Les valeurs de T_{comb}^{NDD} (carrés) ont été mesurées et reportées dans la ***Figure IV-II.14d***. Pour une contamination avec 5 %m de MeO, T_{comb}^{NDD} passe à 532 °C alors qu'elle est de 548 °C pour Cl700-ND. Pour un ajout de 10 %m de MeO, T_{comb}^{NDD} est de 527 °C. Ainsi, l'ajout d'impuretés inorganiques provoque un effet catalytique qui induit une diminution de la température de combustion principale de la phase diamant des échantillons de NDD.

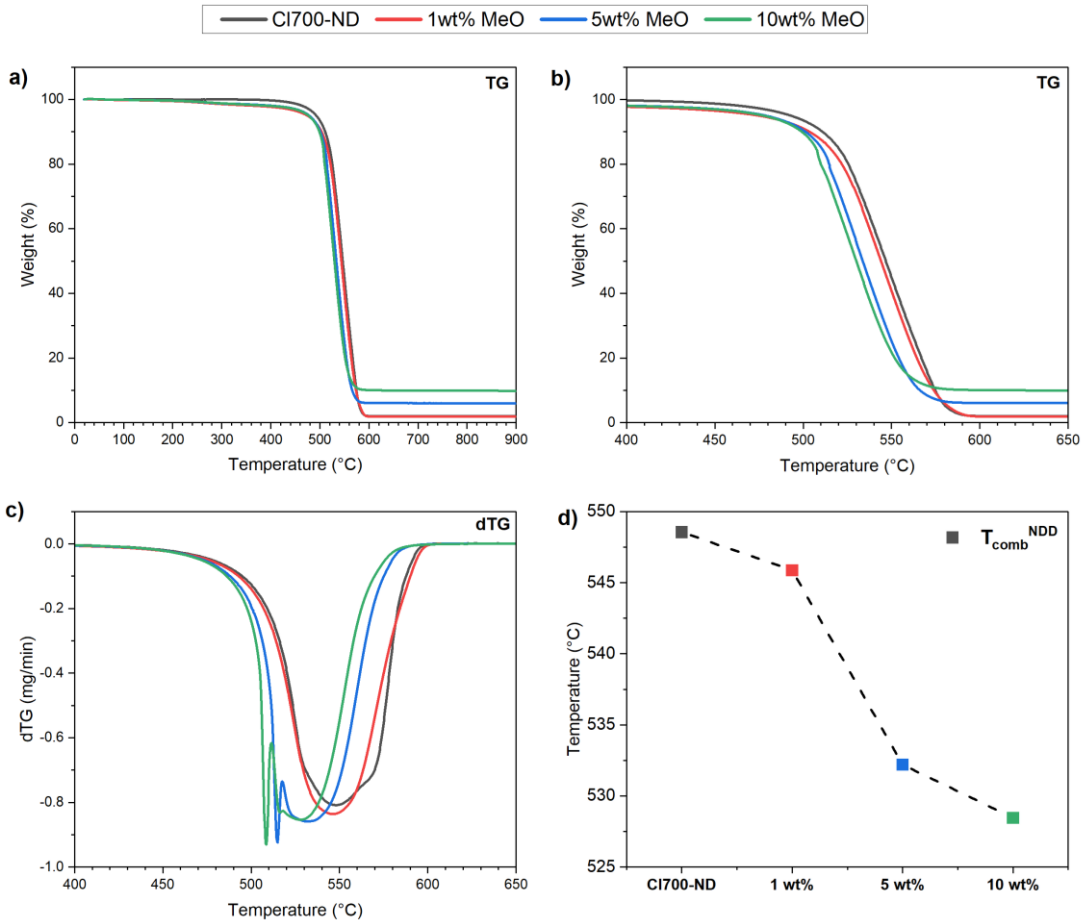

Figure IV-II.14 (**a**) Thermogrammes sous air d'une poudre de NDb traité sous Cl_2 à 700 °C pendant 1h à 20 mL/min (Cl700-ND) et de ce même échantillon contaminé par 1, 5 ou 10 %m d'impuretés métalliques (notées 1 wt% MeO par exemple). (**b**) Agrandissement du thermogramme au niveau de la zone de combustion. (**c**) Courbes dTG associées aux échantillons. (**d**) T_{comb}^{NDD} et T_{comb}^{pic} pour Cl700-ND pur et avec 1, 5 ou 10 %m d'impuretés.

Même si sous forme d'oxydes métalliques (MeO), avec un caractère catalytique vis-à-vis de la combustion des NDD diminué par rapport à des métaux purs, l'ajout de ces MeO dans l'échantillon purifié à 700 °C (Cl700-ND) a induit un décalage de la combustion des NDD vers les plus faibles températures, comme attendu. Cette étude conforte l'hypothèse considérant que la température de combustion principale des NDD, T_{comb}^{NDD}*, peut être utilisée pour évaluer l'élimination des impuretés métalliques dans l'échantillon NDb.*

3.3.5 APPLICATION DE LA METHODE DE LA COMBUSTION SELECTIVE : DETERMINATION DES IMPURETES ELIMINEES PAR CHLORATION

Pour ces échantillons de NDD, la quantification de manière absolue et systématique des impuretés inorganiques a été très compliquée à réaliser. Pour ce travail de thèse, nous avons naturellement fait des essais de quantification par ICP-MS. Il s'est avéré que la nature même des NDD chlorés (sans doute plus hydrophobes que pour NDb) n'est pas compatible avec la procédure de préparation des échantillons pour l'analyse à cause de la difficulté à les solubiliser dans les acides utilisés (HNO_3 notamment) et de la pollution induite par la préparation (pollution par les composants de la verrerie de laboratoire : Si, Na, Ca, Al, etc.). La deuxième méthode de quantification qui a été envisagée et réalisée est l'activation des éléments lourds par les neutrons. Ces mesures étant relativement complexes et longues à traiter, au moment où ce manuscrit de thèse est écrit, les résultats n'ont pas pu y être inclus car toujours en cours de traitement. Nous avons néanmoins utilisé notre méthode de combustion sélective afin d'estimer la composition des résidus des NDD traités sous Cl_2.

Après combustion sous air, les cendres obtenues des échantillons traités sous Cl_2 dans la gamme de température présentant les températures de combustion des NDD les plus élevées (***Figure IV-II.8***) à 650, 700, 800 et 900 °C ont été analysées par FTIR et sont reportés dans la ***Figure IV-II.15***.

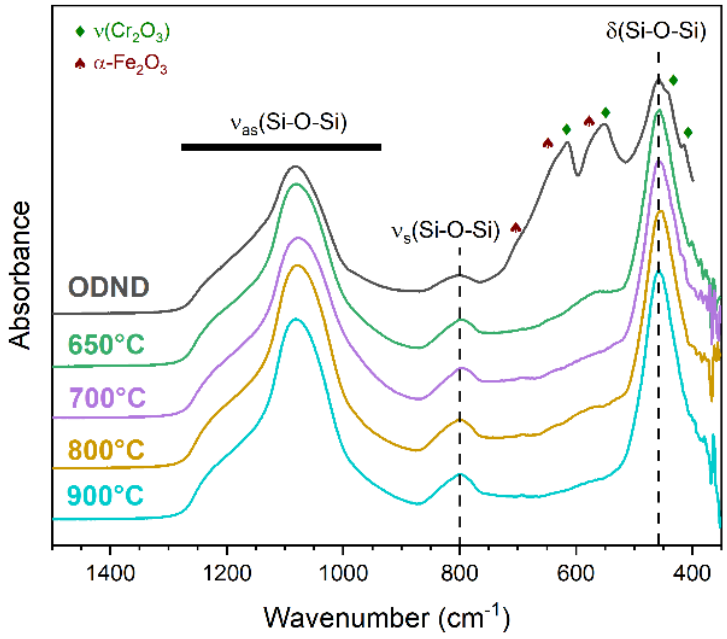

Figure IV-II.15 Spectres FTIR des cendres issues de la combustion des échantillons NDb (ODND), Cl650-ND, Cl700-ND, Cl800-ND et Cl900-ND. Cr_2O_3 et α-Fe_2O_3 sont respectivement représentés par des losanges verts et des piques bruns.

Environ 20 mg des échantillons Cl650-ND, Cl700-ND, Cl800-ND et Cl900-ND ont été placés dans des creusets en alumine pour effectuer le traitement thermique d'1 h à 600 °C sous air. A la fin du traitement, seuls quelques particules subsistent et la quantité obtenue post-combustion dans le creuset d'ATG est clairement réduite à mesure que T_{Cl} augmente. Par ailleurs, un changement de couleur des résidus est observé, passant de brun foncé pour ODND (les cendres issues de l'échantillon NDb), à orange (T_{Cl} = 700 °C) puis blanc (T_{Cl} = 900 °C).

Pour rappel, le spectre FTIR des cendres ODND (***Figure IV-II.15***) indique la présence des bandes de vibration liées à SiO_2, Cr_2O_3 et probablement du signal Fe_2O_3 de la solution solide $Cr_{2-x}Fe_xO_3$. Les cendres obtenues à partir des échantillons de la série ClT_{Cl}-ND présentent également les bandes de vibrations ν_{as}(Si-O-Si) (1300-950 cm^{-1}), ν_s(Si-O-Si) (800 cm^{-1}) et δ(Si-O-Si) (450 cm^{-1}) attendues pour SiO_2. Les bandes de vibrations relatives à Cr_2O_3 et Fe_2O_3 ne sont plus observées dès T_{Cl} = 650 °C, hormis peut-être une bande de faible intensité (570 cm^{-1}) uniquement pour Cl650-ND. Il apparait que seul SiO_2 ne semble pas réagir pas avec le Cl_2 tandis que Cr_2O_3 et $Cr_{2-x}Fe_xO_3$ sont probablement efficacement éliminés. Or, nous savons que les cendres sont constituées de nanoparticules d'environ 20-40 nm de diamètre (voir l'étude des cendres dans NDb en section §IV-I.1.4.1), les nanoparticules de SiO_2 sont blanches, ce qui expliquerait la couleur observée pour les cendres de l'échantillon Cl900-ND.

Pour conclure, la quantité de résidus mesurée sur les thermogrammes ne peut pas être utilisée pour déterminer les conditions optimales du traitement de purification sous Cl_2 à cause de la trop faible quantité d'impuretés inorganiques dans les échantillons purifiés (LDD de l'appareil de 0,8 %m). Nous avons démontré que la température de combustion attribuée aux NDD, T_{comb}^{NDD}, pouvait être utilisée pour comparer les échantillons traités sous Cl_2. La valeur maximale de T_{comb}^{NDD} a été obtenue pour les conditions de traitement sous Cl_2 optimisées à une T_{Cl} de 650°C pendant 1 h avec un débit de 20 mL/min de Cl_2.

Selon l'analyse réalisée, dans ces conditions, l'effet catalytique de la combustion est le moins prononcé, ce qui signifie qu'il s'agit de l'échantillon qui contient le moins d'impuretés inorganiques, d'autant que des températures de chloration plus élevées mènent à un phénomène de graphitisation de la surface des NDD. En utilisant la méthode de combustion sélective développée, l'analyse par FTIR a permis de conclure que les oxydes de chrome et de fer sont très bien éliminés par la réaction avec Cl_2. Seul SiO_2 semble résister au traitement de chloration (compatible avec la couleur blanche des résidus après combustion d'un ND traité à 900 °C sous Cl_2).

Il est par ailleurs connu que F_2 possède une grande réactivité avec SiO_2, le convertissant en SiF_4 volatil. La combinaison de traitements avec ces deux halogènes parait ainsi essentielle pour obtenir la plus grande pureté possible des NDD.

4 CONCLUSION

L'étude de l'influence de la température lors d'un recuit sous une atmosphère inerte (N_2) de la poudre de NDb a montré la graphitisation grandissante des NDD à mesure que la température de recuit augmente. Par ailleurs, malgré une augmentation de l'intensité du pic lié aux couches de carbone sp^2 à la surface des nanodiamants sur les diffractogrammes de la série NT_N-ND, la taille des cristallites ne semble pas être modifiée. Cela traduit le fait que la graphitisation supposée des NDD n'a pas converti le cœur des particules et que la couche graphitique reste en surface dans cette gamme de températures (500-1000 °C) et de durée (1 h).

La teneur des impuretés inorganiques contenues dans les NDD ne peut pas être évaluée par les résidus inorganiques stables après la combustion des phases carbonées, comme couramment utilisé, puisque leur quantité tombe en dessous de la limite de précision de l'appareil ATG. Une solution alternative a donc été nécessaire pour palier à ce problème. Une nouvelle méthode a été proposée pour suivre efficacement la purification des NDD. Après les hypothèses d'utilisation données et la description d'un modèle simulant les thermogrammes obtenus, nous avons pu mieux identifier les différents mécanismes se déroulant durant la combustion des NDD. Cette compréhension a abouti à la détermination de la température de combustion de la phase diamant dans les NDD.
Après avoir étudié l'effet du débit et de la durée des traitements sous Cl_2, la température de traitement a pu à son tour être optimisée grâce au suivi de la température de combustion principale des échantillons purifiés. Une expérience de contamination d'un échantillon de Cl-ND par des impuretés métalliques a également mis en lumière le rôle catalytique des impuretés, même sous forme d'oxydes, sur la température de combustion des NDD. Ainsi, les conditions optimales pour la purification de NDb sont représentées par un traitement sous 20 mL/min de Cl_2 pendant 1 h à 650 °C. Dans ces conditions, l'analyse des cendres des échantillons Cl-ND obtenues après leur combustion a révélée l'élimination des oxydes de chrome et de fer ; seul le SiO_2 ne semble pas réagir pas avec Cl_2, même à 900 °C.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de combustion des Cl-ND en fonction de la température ou de la durée de traitement sous dichlore, la structure et la composition des Cl-ND ont été étudiées. Il en résulte que les atomes de chlore se greffent aux atomes de carbone des diamants, ce qui a pour effet d'éliminer une majorité des groupements oxygénés et hydrogénés. Par ailleurs, l'augmentation de la température et/ou de la durée de traitement sous Cl_2 semble engendrer la graphitisation de la surface des Cl-ND sans pour autant induire de modification du cœur diamant des NDD. La graphitisation a pour particularité d'augmenter la quantité de centres paramagnétiques à la surface des Cl-ND.

REFERENCES

[1] Yu.V. Butenko, V.L. Kuznetsov, E.A. Paukshtis, A.I. Stadnichenko, I.N. Mazov, S.I. Moseenkov, A.I. Boronin, S.V. Kosheev, The Thermal Stability of Nanodiamond Surface Groups and Onset of Nanodiamond Graphitization, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 14 (2006) 557–564. https://doi.org/10.1080/15363830600666779.

[2] V.L. Kuznetsov, Y.V. Butenko, Chapter 7 - Diamond Phase Transitions at Nanoscale, in: O.A. Shenderova, D.M. Gruen (Eds.), Ultananocrystalline Diamond (Second Edition), William Andrew Publishing, Oxford, 2012: pp. 181–244. https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3465-2.00007-4.

[3] O. Shenderova, A.M. Panich, S. Moseenkov, S.C. Hens, V. Kuznetsov, H.-M. Vieth, Hydroxylated Detonation Nanodiamond: FTIR, XPS, and NMR Studies, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 19005–19011. https://doi.org/10.1021/jp205389m.

[4] T. Petit, J.-C. Arnault, H.A. Girard, M. Sennour, P. Bergonzo, Early stages of surface graphitization on nanodiamond probed by x-ray photoelectron spectroscopy, Phys. Rev. B 84 (2011) 233407. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.233407.

[5] F. Ducrozet, H.A. Girard, J. Leroy, E. Larquet, I. Florea, E. Brun, C. Sicard-Roselli, J.-C. Arnault, New Insights into the Reactivity of Detonation Nanodiamonds during the First Stages of Graphitization, Nanomaterials 11 (2021) 2671. https://doi.org/10.3390/nano11102671.

[6] J. Cebik, J.K. McDonough, F. Peerally, R. Medrano, I. Neitzel, Y. Gogotsi, S. Osswald, Raman spectroscopy study of the nanodiamond-to-carbon onion transformation, Nanotechnology 24 (2013) 205703. https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/20/205703.

[7] B.V. Spitsyn, J.L. Davidson, M.N. Gradoboev, T.B. Galushko, N.V. Serebryakova, T.A. Karpukhina, I.I. Kulakova, N.N. Melnik, Inroad to modification of detonation nanodiamond, Diamond and Related Materials 15 (2006) 296–299. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.07.033.

[8] N. Berrada, A. Desforges, C. Bellouard, E. Flahaut, J. Gleize, J. Ghanbaja, B. Vigolo, Protecting Carbon Nanotubes from Oxidation for Selective Carbon Impurity Elimination, J. Phys. Chem. C 123 (2019) 14725–14733. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12554.

[9] G. Mercier, C. Hérold, J.-F. Marêché, S. Cahen, J. Gleize, J. Ghanbaja, G. Lamura, C. Bellouard, B. Vigolo, Selective removal of metal impurities from single walled carbon nanotube samples, New J. Chem. 37 (2013) 790–795. https://doi.org/10.1039/C2NJ41057E.

[10] J. Dugua, M. Sibony, Chloration des métaux et carbochloration des oxydes, Techniques de l'Ingénieur (1996). https://doi.org/10.51257/a-v2-j5630.

[11] F. Cataldo, A Study on the Thermal Stability to 1000°c of Various Carbon Allotropes and Carbonaceous Matter Both Under Nitrogen and in Air, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 10 (2002) 293–311. https://doi.org/10.1081/FST-120016451.

[12] F. Farivar, P. Lay Yap, R.U. Karunagaran, D. Losic, Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters, C 7 (2021) 41. https://doi.org/10.3390/c7020041.

[13] Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Thermal stability and structural changes of double-walled carbon nanotubes by heat treatment, Chemical Physics Letters 398 (2004) 87–92. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.09.024.

[14] J. Zhao, Y. Zhang, Y. Su, X. Huang, L. Wei, E.S.-W. Kong, Y. Zhang, Structural improvement of CVD multi-walled carbon nanotubes by a rapid annealing process, Diamond and Related Materials 25 (2012) 24–28. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.01.029.

[15] C. Bradac, S. Osswald, Effect of structure and composition of nanodiamond powders on thermal stability and oxidation kinetics, Carbon 132 (2018) 616–622. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.102.

[16] A. Desforges, A.V. Bridi, J. Kadok, E. Flahaut, F. Le Normand, J. Gleize, C. Bellouard, J. Ghanbaja, B. Vigolo, Dramatic enhancement of double-walled carbon nanotube quality through a one-pot tunable purification method, Carbon 110 (2016) 292–303. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.033.

[17] S. Osswald, CHAPTER 4. Nanodiamond Purification, in: O.A. Williams (Ed.), Nanoscience & Nanotechnology Series, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014: pp. 89–111. https://doi.org/10.1039/9781849737616-00089.
[18] F. Cataldo, A.P. Koscheev, A Study on the Action of Ozone and on the Thermal Stability of Nanodiamond, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 11 (2003) 201–218. https://doi.org/10.1081/FST-120024039.
[19] T. Petit, L. Puskar, FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation, Diamond and Related Materials 89 (2018) 52–66. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.005.
[20] A.M. Panich, N.A. Sergeev, M. Olszewski, N. Froumin, A.T. Dideykin, V.V. Sokolov, A.Ya. Vul', Structure and Bonding in Chlorine-Functionalized Nanodiamond—Nuclear Magnetic Resonance and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study, J Nanosci Nanotechnol 15 (2015) 1030–1036. https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9737.

SOUS-CHAPITRE IV-III
–
MECANISME DE FLUORATION DES NANODIAMANTS DE DETONATION

TABLE DES MATIERES

1 INTRODUCTION 228

2 MECANISME DE FLUORATION D'UNE POUDRE DE NDD 228

2.1 EXOTHERMICITE A TEMPERATURE AMBIANTE 228
2.2 FLUORATION EN TEMPERATURE 233

3 COMBINAISON DES TRAITEMENTS CL_2 ET F_2 241

4 MECANISME DE DEFLUORATION DES F-ND 247

5 DISCUSSIONS 251

5.1 DISCUSSION SUR LA SURFACE DES NANODIAMANTS FLUORES 251
5.2 DISCUSSION SUR L'ORIGINE DES COMBUSTIONS DANS LES THERMOGRAMMES DES NDD 252

6 VIEILLISSEMENT DES F-ND 254

7 CONCLUSION 260

1 INTRODUCTION

L'étude de la purification par traitement thermique sous Cl_2 de la poudre de NDb a révélé le rôle catalytique des impuretés métalliques. La réaction avec Cl_2 a permis de réduire la quantité de ces impuretés, particulièrement les oxydes de chrome et de fer, et ainsi décaler la combustion des NDD vers des températures plus élevées. On note par ailleurs un décalage de 50 °C. Néanmoins, l'étude des cendres obtenues après combustion des Cl-ND indique que seul SiO_2 subsiste après les traitements de chloration. Cl_2 s'avère donc incapable de réagir avec SiO_2, et une température de chloration élevée (> 900 °C) favoriserait la graphitisation des cœurs diamant de NDD. L'hypothèse faite ici est que la fluoration de ces particules pourrait permettre de résoudre ces problèmes. En effet, comme mentionné dans le Chapitre I (section §I.4.4.1), le fluor possède une grande réactivité envers SiO_2 et les C hybridés sp^2, contrairement aux C sp^3 du diamant. Cette réactivité est connue pour engendrer la formation de composés fluorés volatils, tels que HF, CF_4 ou encore SiF_4 dans le cas de SiO_2. Ce mécanisme hautement sélectif permettrait ainsi de terminer de purifier les NDD sans endommager la structure diamant du matériau. D'un autre côté, le greffage d'atomes de fluor à la surface des NDD permettrait également de créer une couverture hydrophobe empêchant l'adsorption d'eau ou toute autre interaction avec les molécules de l'air, permettant ainsi de garder un coefficient d'adsorption de neutron faible.

Afin d'aboutir à des conditions optimales, les mécanismes de fluoration par F_2 de la poudre de NDb ont été étudiés à température ambiante (§IV-III.2.1), puis en fonction de la température (§IV-III.2.2). A l'issue de ces études, l'influence de la réaction avec F_2 sur la composition chimique de la surface, sur les impuretés inorganiques et sur la stabilité thermique de NDb a également été analysée. Dès lors que les conditions de fluoration optimales auront été déterminées, la combinaison des deux traitements halogénés pourra être envisagée (§IV-III.3). Avec l'objectif de créer des réflecteurs de neutrons très lents à partir de nanodiamants fluorés (F-ND) durables dans le temps, la stabilité physico-chimique des liaisons C-F (§IV-III.0) et l'évolution dans le temps (§IV-III.6) seront aussi considérées.

2 MECANISME DE FLUORATION D'UNE POUDRE DE NDD

Différentes études par spectroscopie FTIR *in situ* en phase gazeuse ont été réalisées pour mieux comprendre le mécanisme de fluoration de la poudre de NDb par F_2 : *i)* à température ambiante en condition statique (§IV-III.2.1) ; *ii)* en augmentant la température jusqu'à 520 °C, toujours en condition statique; *iii)* en mode statique de 200 à 390 °C, puis sous flux dynamique de F_2 à 520 °C pendant 8 heures (§IV-III.2.2). Plus de détails sur les conditions de fluoration sont donnés dans le chapitre II (section §II.1.1.1).

2.1 EXOTHERMICITE A TEMPERATURE AMBIANTE

La fluoration par F_2 de l'échantillon NDb a d'abord été réalisée à température ambiante en mode statique, où le caractère exothermique de la réaction a été suivi par six thermocouples mis en contact avec les parois du réacteur en nickel (***Figure IV-III.1a***). La variation de température a été suivie dès l'injection de F_2 jusqu'à atteindre une pression relative P_{F_2} de 1 bar (***Figure IV-III.1b***). Le diagramme P_{F_2}/température en fonction du temps reporte les températures enregistrées par les thermocouples 1, 3, 4 et 5, représentés respectivement en noir, vert, bleu foncé et bleu clair. Dans cette expérience, 6 g de

NDb ont été placés au centre du four, là où se situent les thermocouples 3, 4 et 5. Dans l'ensemble, tous les thermocouples enregistrent une augmentation de la température tout au long de l'introduction de F_2, compris entre +0,8 et +1,7 °C. Le premier thermocouple reste à une température constante (22,1-22,4 °C) puisque situé à l'entrée de F_2, donc éloigné de l'échantillon. Cet apport de chaleur peut paraitre de faible envergure, mais si l'on considère que le transfert de chaleur se fait par conduction à travers les parois du réacteur, il apparait évident qu'une température plus élevée est atteinte à l'intérieur de l'enceinte, proche de la réaction chimique.

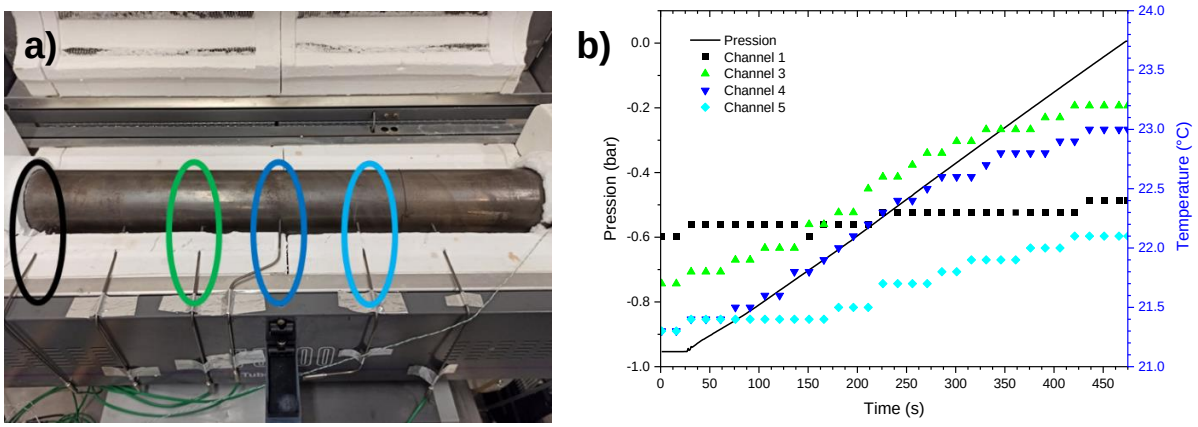

Figure IV-III.1 (**a**) Photographie du four utilisé pour la fluoration avec indication de la position des thermocouples au contact du réacteur pour mesurer la température (numérotés de 1 à 6, de gauche à droite) et (**b**) évolution au cours du temps des températures mesurées par les thermocouples 1, 3, 4 et 5 au cours de la fluoration et de l'augmentation de pression de F_2.

Cette expérience montre non seulement le caractère exothermique de la réaction de F_2 sur les NDD, mais également sa faculté à libérer des produits gazeux comme HF (sublimation à 20 °C) et CF_4 (fusion et ébullition à -183,6 et -127,8 °C, respectivement) issus de la décomposition des C sp^2 [1–4]. Il est attendu que tous les groupements hydrogénés et oxygénés à la surface des NDD soient remplacés par des liaisons C-F lors de la fluoration de NDb. Afin de mettre en évidence ces phénomènes et établir s'ils débutent à température ambiante, la réaction de fluoration de NDb a été suivie à l'aide d'un spectromètre FTIR en phase gazeuse installé en sortie de réacteur. Le spectre FTIR, obtenu après 50 min de réaction est illustré en ***Figure IV-III.2a***. Il est composé de nombreux pics, signe de la présence de plusieurs composés. Pour une meilleure visualisation, le spectre FTIR a été analysé séparément sur différentes plages : 4300-3500 cm^{-1} (***Figure IV-III.2b***), 2500-1600 cm^{-1} (***Figure IV-III.2c***) et 1600-900 cm^{-1} (***Figure IV-III.2d***).

La ***Figure IV-III.2b*** montre deux séries symétriques de pics sous la forme d'une distribution gaussienne autour de 3960 cm^{-1}. Il s'agit des transitions rotationnelles typiques de HF [5,6]. La règle de sélection des transitions rotationnelles explique la série de pics : lorsque le nombre quantique de rotation J est différent de 0, la transition entre états, ΔJ, doit être égale à 0 ou ±1 (ΔJ = 0, ±1). Ainsi, lorsque la transition ΔJ = +1, on obtient la branche dite R (riche) où la molécule gagne en énergie de rotation. Inversement, si ΔJ = -1, alors la molécule perd de l'énergie de rotation et la branche P (pauvre) est obtenue. De même, si la transition entre deux états est égale à 0, on obtient la branche Q, caractérisant les vibrations perpendiculaires, et située entre les branches R et P [7–9]. Les transitions rotationnelles observées pour le HF, rassemblées dans le ***Tableau IV-III.1***, sont en accord avec la littérature [5,6].

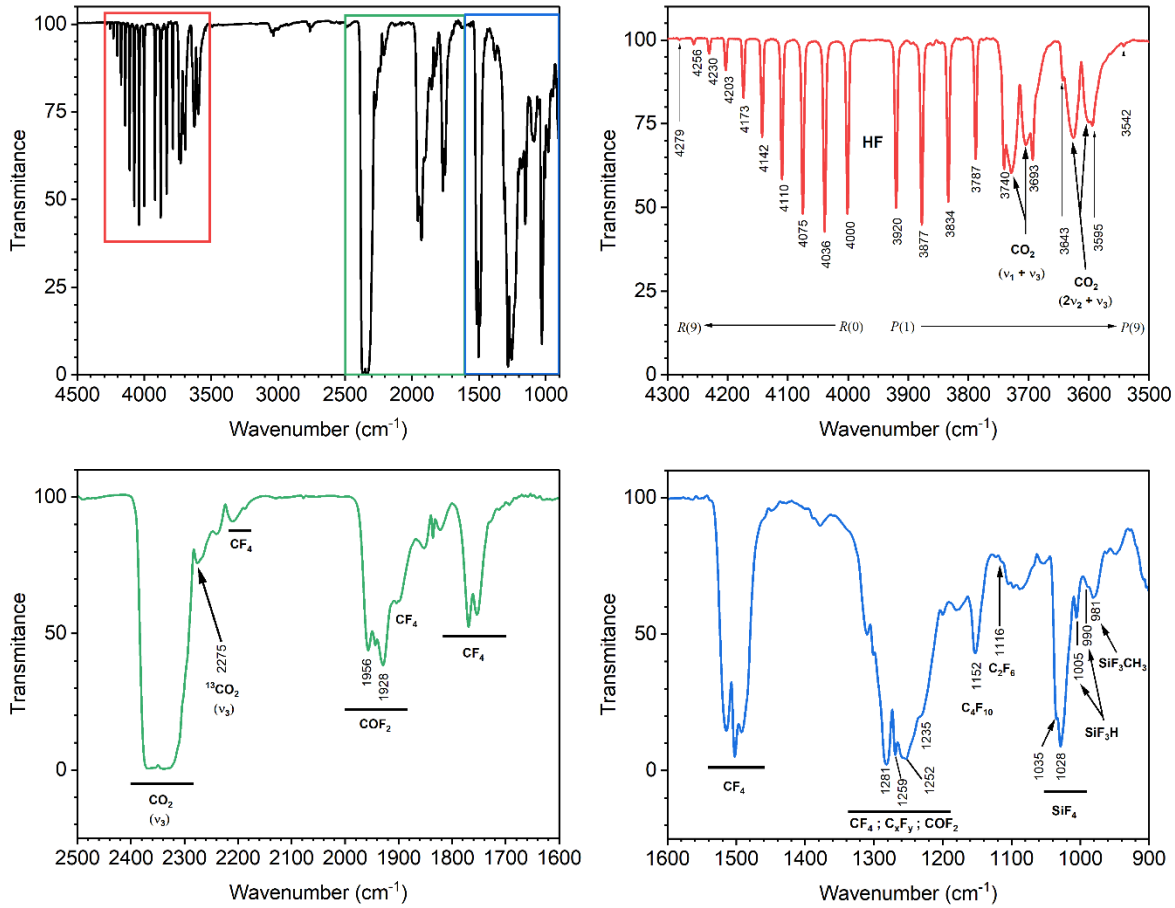

Figure IV-III.2 (**a**) Spectre FTIR en phase gaz de la poudre de NDb fluorée par F_2 à température ambiante obtenue après 50 min de réaction. Le spectre est divisé en trois agrandissements pour une meilleure indexation des différentes phases observées : (**b**) de 4300 à 3500 cm^{-1}, (**c**) de 2500 à 1600 cm^{-1} et (**d**) de 1600 à 900 cm^{-1}.

Tableau IV-III.1 Nombres d'onde (en cm^{-1}) des transitions rotationnelles des branches *R* et *P* de HF.

branche *R*	Nombre d'onde (cm^{-1})	branche *P*	Nombre d'onde (cm^{-1})
R(0)	4000	-	-
R(1)	4036	*P(1)*	3920
R(2)	4075	*P(2)*	3877
R(3)	4110	*P(3)*	3834
R(4)	4142	*P(4)*	3787
R(5)	4173	*P(5)*	3740
R(6)	4203	*P(6)*	3693
R(7)	4230	*P(7)*	3643
R(8)	4256	*P(8)*	3595
R(9)	4279	*P(9)*	3542

Par ailleurs, deux paires de bande à 3728 et 3704 cm^{-1} ainsi qu'à 3626 et 3599 cm^{-1} masquent les lignes *P(5)* à *P(8)* de HF (***Figure IV-III.2b***). Ces bandes de vibration sont attribuées à CO_2, plus précisément aux bandes de combinaison ($\nu_1 + \nu_3$) et ($2\nu_2 + \nu_3$), respectivement. Ces bandes sont constituées des vibrations d'élongation symétrique (ν_1) et asymétrique (ν_3), en plus de la première harmonique de la vibration de déformation du CO_2 (ν_2) [10–12]. Seule la vibration ν_3 est visible vers 2350 cm^{-1} dans la ***Figure IV-III.2c***, car ν_1 est inactive dans l'infrarouge et ν_2 est située en dessous de 900 cm^{-1}. De plus, le spectromètre est saturé par le signal de la vibration ν_3 à 2350 cm^{-1} (transmittance à 0), signe de l'abondance de CO_2 dans l'enceinte du réacteur. Il est intéressant de noter que la vibration d'élongation asymétrique du $^{13}CO_2$ est observée autour de 2275 cm^{-1}, signe d'un bon rapport signal/bruit [10]. Par ailleurs, la bande centrée vers 1940 cm^{-1} est attribuée à COF_2, dont les principales bandes d'absorption se situent à 1956, 1928, 1252 et 1235 cm^{-1} d'après la littérature [13–15]. Ces deux dernières sont notamment observées dans le massif central en ***Figure IV-III.2d***.

La plage spectrale, s'étendant de 1600 à 900 cm^{-1}, est composée de plusieurs massifs centrés vers 1500, 1260 et 1030 cm^{-1}, ainsi que de nombreux autres pics. Nous savons que les pics à 1252 et 1235 cm^{-1} appartiennent à COF_2. Or, les bandes de vibration de CF_4, issu de la décomposition des C sp^2 par la réaction avec F_2, sont attendues. Il s'avère que le spectre FTIR est principalement constitué de la combinaison des bandes de vibration ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4 de CF_4 [16–19]. En effet, la bande principale située à 1284 cm^{-1} correspond à la vibration ν_3 (***Figure IV-III.2d***). En parallèle, la combinaison ($2\,\nu_4$) se trouve à 1261 cm^{-1}. Le massif à 1430-1550 cm^{-1} pourrait être lié à la combinaison de ($\nu_1 + \nu_4$) et ($2\nu_2 + \nu_4$), tandis que la bande à 1700-1800 cm^{-1} correspondrait à la combinaison ($\nu_2 + \nu_3$). Il semble également que les bandes ($3\,\nu_4$) et ($\nu_3 + \nu_4$) se trouvent dans l'épaulement situé à 1901 cm^{-1} (***Figure IV-III.2c***). De plus, CF_4 n'est pas le seul fluorocarbone qui peut être détecté. En effet, l'hexafluoroéthane C_2F_6 et le perfluorobutane C_4F_{10} présentent des bandes localisées respectivement à 1116 et 1152 cm^{-1}. Ces bandes, ainsi que celle centrée à 1250 cm^{-1}, peuvent également correspondre à une grande variété de fluorocarbures, notée C_xF_y [17].

Il est intéressant de noter que la plage spectrale 1600-900 cm^{-1} (***Figure IV-III.2d***) pourrait également être constituée des bandes de vibration appartenant à des fluorures de silicium, tels que SiF_4 (1028 cm^{-1}), SiF_3H (1005 et 990 cm^{-1}) et SiF_3CH_3 (981 cm^{-1}) [20–22]. Ces bandes indiquent clairement l'élimination de Si ou SiO_2 par la réaction avec F_2, même à température ambiante.
Par ailleurs, mis à part HF, aucun des autres composés mis en évidence par le spectre FTIR de F-ND ne présente des transitions rotationnelles. Cela est dû au fait que ces transitions sont visibles uniquement sous certaines conditions de température et de pression dépendantes de chacun des gaz. Dans notre cas, les conditions expérimentales favorisent la collision des molécules entre elles, ce qui génère un élargissement des lignes spectrales, et donc masque les transitions vibrationnelles.

Le suivi temporel de la fluoration de NDb à température ambiante (***Figure IV-III.3***), de 0 à 50 min, montre que CF_4 est libéré quelques minutes après l'introduction de F_2 dans l'enceinte du réacteur. Les détections de HF et SiF_4 se font après environ 20 minutes de réaction. A l'inverse, le signal de CO_2 est observé dès les premiers spectres. Cela laisse suggérer que le CO_2 provient probablement d'une fuite à proximité de la chambre du spectromètre FTIR. La contamination en CO_2 pourrait également expliquer la formation de ses dérivés fluorés, COF_2.

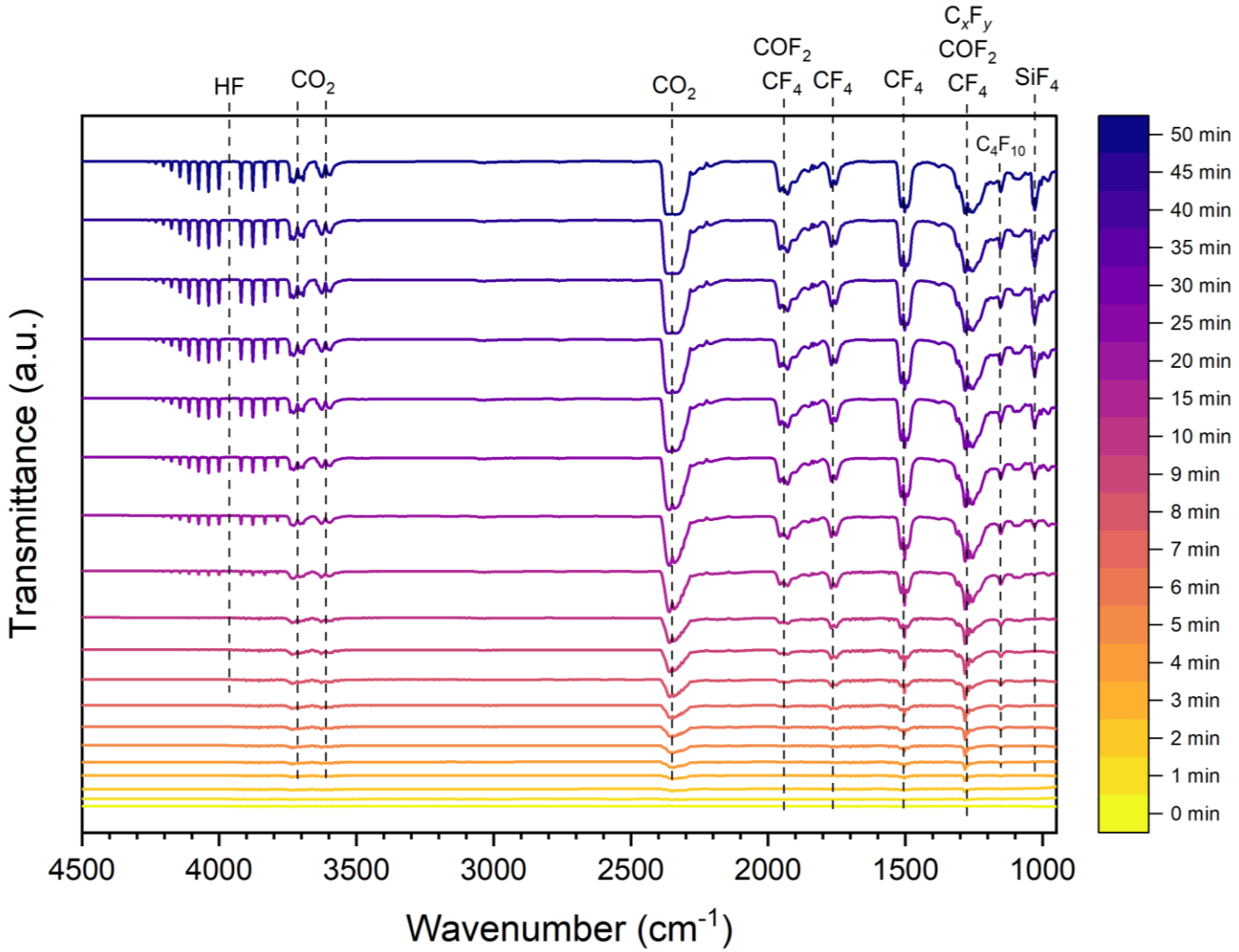

Figure IV-III.3 Spectres FTIR en phase gaz résolus dans le temps de la poudre NDb fluorée par F_2 à température ambiante.

Ainsi, les vibrations de HF, CF_4 et de différents fluorocarbones volatils ainsi que celles de fluorures de silicium sont observées dans le spectre FTIR de NDb fluoré à température ambiante. Cela montre l'efficacité de la fluoration dès la température ambiante, et surtout sa capacité à éliminer le Si/SiO_2 présent dans le composé, comme recherché.

2.2 FLUORATION EN TEMPERATURE

Bien que la réaction de fluoration à l'ambiante de NDb soit déjà efficiente, il paraissait intéressant d'évaluer la température à laquelle les différents composés organofluorés se décomposent totalement. Ainsi, la même poudre de NDb fluorée à l'ambiante pendant 50 min a été réutilisée pour ce test en température. Il s'agit d'effectuer trois isothermes sous F_2 (en mode statique) : 43 min à 200 °C, puis 49 min à 390 °C et finalement 30 min à 500 °C, suivi d'un refroidissement du réacteur sous un flux de N_2 (pendant 1h45, soit 105 min). Les spectres FTIR en phase gaz acquis pendant ces 4 phases de réaction sont illustrés en ***Figure IV-III.4*** ci-dessous.

Le premier spectre (0 min à 200 °C) montre la présence de HF, CO_2 et de CF_4 tandis qu'à partir de 5 min il ne reste plus que HF et très peu de CO_2. Cela peut facilement s'expliquer par le fait que ces gaz soient restés dans l'enceinte de la chambre du spectromètre. La réaction de fluoration et la libération des gaz fluorés ne commencent réellement qu'à partir de 10-15 min de réaction. En effet, à partir de 15 min à 200 °C sous F_2, le spectromètre est saturé par la bande ν_3 de CF_4 à 1280 cm^{-1} et toutes les bandes de combinaison de CF_4 possèdent une forte intensité, tout comme CO_2 d'ailleurs. Au fur et à mesure de la réaction et des paliers de température, le signal de HF augmente tandis que ceux des contributions liées à CO_2 et COF_2 diminuent jusqu'à disparaitre du spectre au-delà de 30 min à 390 °C. Du reste, les spectres sont majoritairement composés par les contributions de CF_4 et ce encore après 30 min à 520 °C, soit une durée totale sous F_2 de 2 h. Lors du refroidissement sous N_2, on observe une disparition progressive des différentes bandes de vibration de CF_4 jusqu'à son élimination totale après 20 min de purge sous N_2 (ν_3 à 1284 cm^{-1}). On remarque qu'après 105 min de purge, une partie du HF est encore présente dans l'enceinte du spectromètre. C'est d'ailleurs pour cette raison qu'il est impératif de purger le réacteur pendant une longue durée afin de s'assurer du transfert de tous les gaz fluorés vers le piège. En ce qui concerne les bandes de vibration de SiF_4, dont la principale a été identifiée à 1028 cm^{-1}, elles ne sont pas observées durant toute l'étude en température. Cela signifie que son élimination peut se faire intégralement à température ambiante, d'autant plus que SiF_4 possède une température de sublimation de -86 °C.

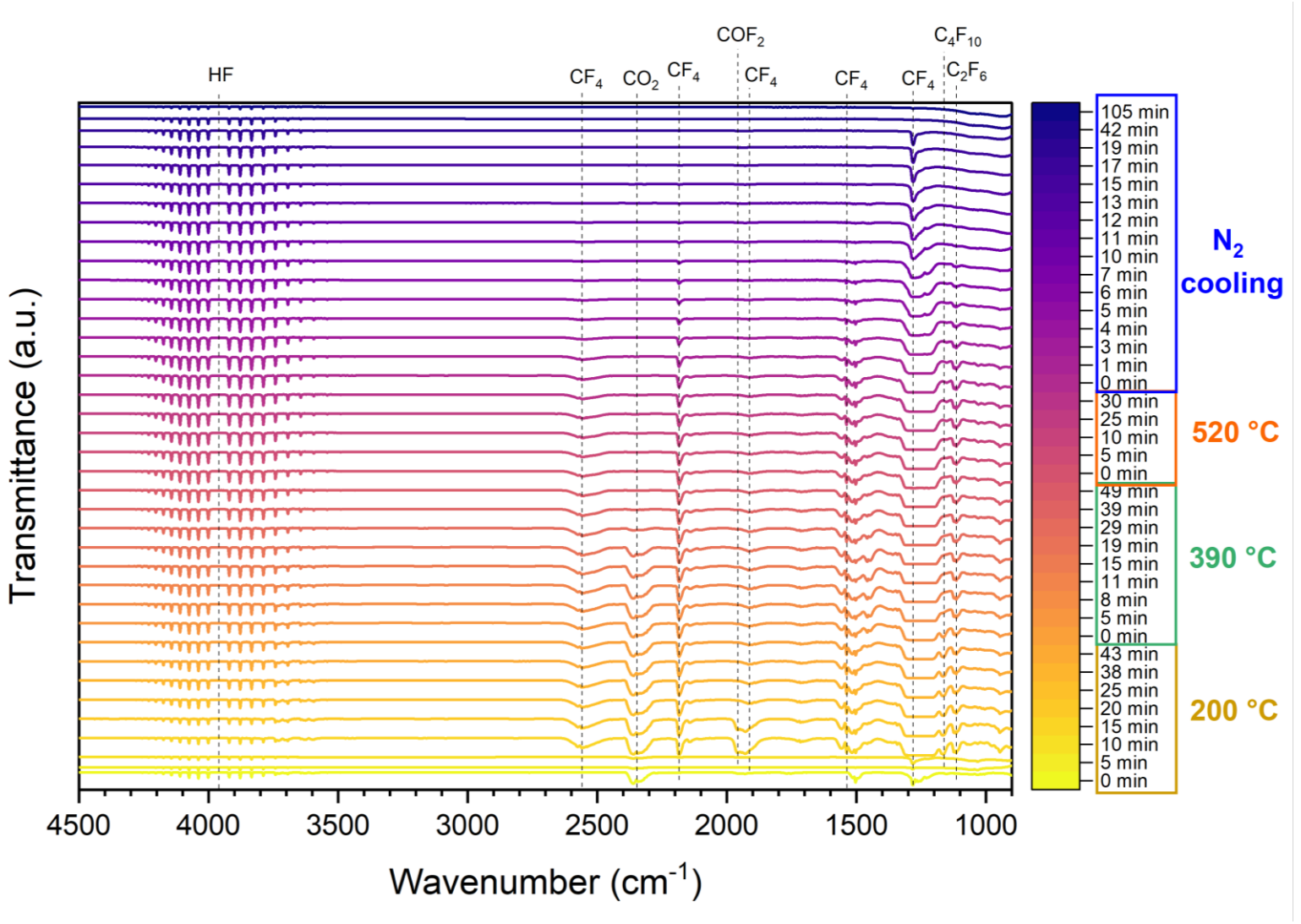

Figure IV-III.4 Spectres FTIR en phase gaz résolu dans le temps de la fluoration par F_2 de la poudre NDb de 200 à 520 °C et pendant la phase de refroidissement sous flux de N_2 jusqu'à l'ambiante.

Cette expérience met également en évidence que 30 min sous F_2 à 520 °C ne sont pas suffisantes pour éliminer la totalité des groupements de la surface des NDD ainsi que les C sp^2 puisque la bande ν_3 de CF_4 est à saturation. La fluoration est considérée complète lorsque le spectre FTIR ne sera plus composé des bandes de vibrations de HF et CF_4. Ainsi, une deuxième fluoration en température a été réalisée afin de déterminer plus précisément la durée à laquelle tous les composés organofluorés sont éliminés. La même poudre que précédemment a donc subi une fluoration à 520 °C pendant 9 h avec le protocole suivant : injection de F_2 à 200 °C et augmentation de la température jusqu'à 390 °C, puis remplissage du réacteur par 1 bar de F_2 et ensuite chauffe jusqu'à 520 °C, où cette dernière sera maintenue pendant 9 h. Une fois le réacteur rempli par F_2, un flux constant de F_2 est envoyé afin d'être en condition dynamique et ainsi favoriser la réactivité avec les NDD. Ce protocole de fluoration ainsi que les spectres FTIR acquis lors des phases statique (200-390 °C) et dynamique (T > 390 °C) sont montrés dans la ***Figure A15*** (Annexe 7.I). Comme précédemment, les bandes de vibration de HF, CO_2 et CF_4 constituent les spectres FTIR, avec la bande ν_3 de CF_4 (1280 cm^{-1}) saturant le spectromètre à partir de 10 min à 520 °C. La saturation cesse au bout de 4 h de fluoration à 520 °C et l'intensité de cette bande diminue progressivement. De plus, les spectres FTIR révèlent la présence de bandes de vibration attribuées à C_2F_6 (1250 et 1120 cm^{-1}). Ainsi, même après 9 h de fluoration à 520 °C, du HF et des CF_4 sont retrouvés, signe que la fluoration des NDD ne semble pas totalement achevée.

Afin de déterminer l'efficacité de la fluoration, une analyse de la composition de la surface doit être réalisée. Ce sont généralement les techniques de spectroscopies FTIR et RMN qui sont employées à cet effet [2–4,23,24]. En revanche, aucune de ces études ne mentionne le mécanisme de greffage du fluor sur les NDD et donc du remplacement des liaisons C-H, C-OH, etc. par des liaisons C-F. Ainsi, la pression de F_2 a été suivie lors de la fluoration de NDb, de l'injection de F_2 à 200 °C jusqu'à la température de consigne, 520 °C. Les échantillons seront dénommés FT_F-ND par la suite, avec T_F la température de fluoration. La courbe de pression de F520-ND est tracée dans la ***Figure IV-III.5a***. Par ailleurs, la courbe de pression de F520-ND a été utilisée dans le Chapitre II afin d'illustrer le suivi de la pression lors d'une fluoration de NDD (*cf* ***Figure II.3***, §II.1.1.1).

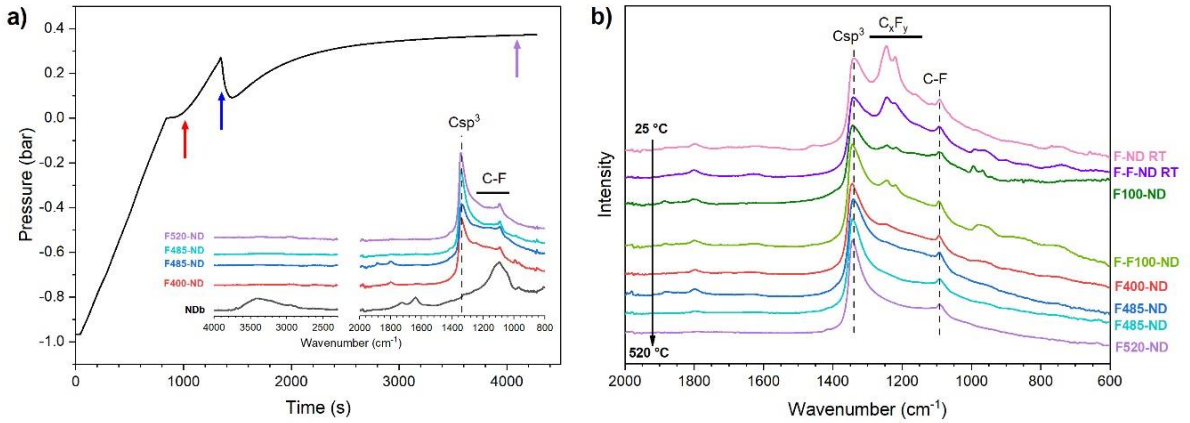

Figure IV-III.5 (**a**) Courbe de pression de F_2 enregistrée pendant la fluoration de F520-ND (fluoré à 520 °C pendant 12 h) et spectres FTIR des échantillons F400-ND, F485-ND et F520-ND. La pression de F_2 de ces échantillons est représentée par les flèches rouge, bleue et violette, respectivement. (**b**) Spectres FTIR d'une série de NDD fluorés de 25 à 520 °C.

Après une première étape de vide primaire à 200 °C afin d'éliminer l'air ambiant et l'humidité présents dans le réacteur (10^{-3} mbar à ce stade), F_2 est injecté et la chauffe du réacteur est enclenchée. Pour cette expérience, le mode de fluoration est statique afin de suivre la pression relative de F_2. Celle-ci augmente jusqu'à atteindre 1 bar (0 bar sur le graphique en pression relative), puis continue d'augmenter pendant la chauffe du réacteur jusqu'à la température de consigne. Une chute brutale de la pression s'opère aux alentours de 450 °C puis la pression réaugmente tout au long de la réaction de fluoration. Cette chute correspond à une consommation de F_2, soit le greffage du fluor sur les NDD.

Afin d'expliquer ce phénomène, la fluoration de NDb a été reproduite trois fois et arrêtée à différentes températures pour être aussi proche que possible de l'accident de pression : à 400 °C juste après la fin de l'injection de F_2 (flèche rouge, F400-ND), à 485 °C lors de la chute en pression (flèche bleue, F485-ND) et à 520 °C une fois la pression de F_2 stabilisée (flèche violette, F520-ND). Les spectres FTIR des F-ND résultant de ces fluorations sont représentés dans l'insert de la ***Figure IV-III.5a***.

Lorsque la réaction est arrêtée à 400 °C (F400-ND), le spectre FTIR adopte l'allure typique d'un F-ND, avec la vibration C-C de carbones hybridés sp^3 à 1340 cm^{-1} et une large bande de vibration C-F entre 1250 et 1100 cm^{-1} selon leur environnement [2,3,23,24]. Une fois la pression stabilisée autour de 520 °C (F520-ND), le spectre ne possède plus qu'un seul pic C-F visible autour de 1090 cm^{-1}. L'échantillon F485-ND possède deux colorations légèrement différentes, ce qui traduit une inhomogénéité de la fluoration. En analysant ces deux parties de la poudre deux comportements apparaissent : le spectre bleu clair est identique à celui de F520-ND, tandis que celui bleu foncé est similaire à celui de F400-ND. Ainsi, la proportion de CF_x est différente entre les deux zones de F485-ND.
Comme l'a révélé l'étude *in situ* de la fluoration à température ambiante, divers composés organofluorés sont libérés dès l'ambiante. Ainsi, cette libération soudaine de fluorocarbones donne accès à une nouvelle surface accessible à F_2 qui va être immédiatement greffée, aboutissant à une chute de la pression de F_2 dans l'enceinte du réacteur. Ensuite, comme la température continue d'augmenter, la libération de nouveaux C_xF_y conduit à une augmentation de la pression à l'intérieur du réacteur jusqu'à sa stabilisation, signe d'une fluoration totale des NDD. Ainsi, pour une fluoration totale et homogène, une température de 520 °C est nécessaire. De plus, comme attendu, dans l'ensemble des spectres FTIR les liaisons C-H (2800-3000 cm^{-1}), les groupements C-OH (1640 et 3000-3600 cm^{-1}) et C=O (1720 cm^{-1}) ont été remplacés par des liaisons C-F.

Il est alors évident que la température joue un rôle clé dans la décomposition des C_xF_y et de la pureté globale des F-ND. Afin de suivre l'évolution de la composition chimique des F-ND en fonction de la température, notamment depuis l'ambiante où les premiers fluorocarbones ont été détectés (*cf.* ***Figure IV-III.3***), une série de fluorations a été réalisée avec une T_F allant de 25 à 520 °C (12 h de fluoration) ; les spectres FTIR des poudres après fluoration sont représentés en ***Figure IV-III.5b***. Pour un F-ND fluoré à température ambiante (F-ND RT), en plus d'adopter l'allure d'un spectre FTIR typique d'un F-ND (vibrations C_{dia} et C-F), celui-ci possède deux pics intenses à 1245 et 1220 cm^{-1}. Ces derniers sont associés aux liaisons C-F de composés fluorocarbonés C_xF_y, provenant de la fluoration du C sp^2 en surface des particules de NDD. Leur grande intensité témoigne de la quantité de vibration C_xF_y au sein de l'échantillon avant leur décomposition. Après un second traitement, toujours à température ambiante (F-ND RT x2), l'intensité des vibrations C_xF_y a diminué, impliquant leur décomposition partielle. Ce n'est qu'à partir d'une T_F de 100 °C (F100-ND) que les C_xF_y se

décomposent puisqu'une forte diminution des vibrations de ces composés est observée. Lorsqu'une deuxième fluoration à 100 °C est appliquée sur F100-ND, on peut constater que son spectre FTIR laisse apparaitre une bande de vibration C-C plus intense que précédemment, signifiant une diminution des C_xF_y. A partir d'une T_F de 400 °C, les bandes de vibration des C_xF_y ne sont plus clairement visibles malgré un fond persistant. On l'a vu, c'est à 485 °C que le spectre de FTIR adopte l'allure classique d'un F-ND avec une bande C-C intense bien définie et uniquement un pic C-F à 1090 cm^{-1}.

Ainsi, pour 12 h de traitement, la T_F optimale de NDD se situe à 520 °C ; en dessous de cette dernière la fluoration est inhomogène et les divers fluorocarbones formés en surface ne sont pas totalement décomposés.

Les spectres MAS-RMN des noyaux ^{13}C (***Figure IV-III.6a***) et ^{19}F (***Figure IV-III.6c***) ont été acquis pour l'échantillon F520-ND, noté F-ND par la suite. Comparativement au spectre ^{13}C de NDb, celui de F-ND est également constitué en majorité par la bande C-C du diamant (35 ppm) mais ne comporte plus la bande C-OH (70 ppm). Afin de mettre en évidence les liaisons C-F dans le spectre ^{13}C, un spectre MAS en polarisation croisée ^{19}F vers ^{13}C (CP ^{19}F-^{13}C) a été enregistré (***Figure IV-III.6a***). Celui-ci est composé de deux bandes, l'une à 42 ppm et l'autre à 85 ppm correspondant aux liaisons C-C-F et C-F, respectivement. Ainsi, l'épaulement à 42 ppm observé sur la bande C sp^3 de F-ND est dû aux liaisons C-F à proximité des C sp^3.

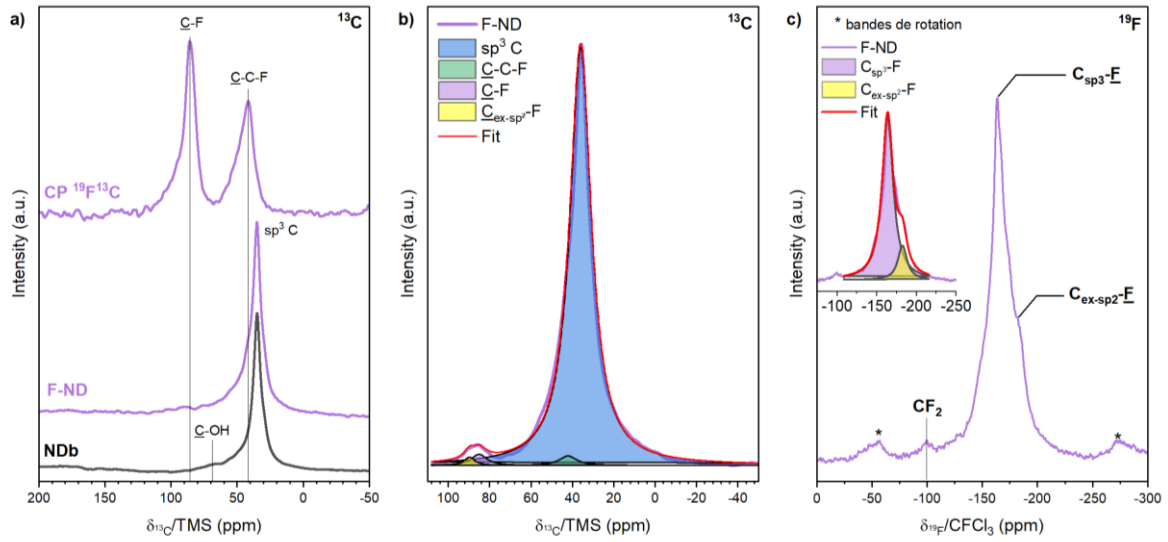

Figure IV-III.6 Spectres MAS-RMN des noyaux ^{13}C (**a** et **b**) et ^{19}F (**c**) de l'échantillon F520-ND (nommé F-ND). Le spectre CP ^{19}F-^{13}C est reporté avec le spectre ^{13}C. Ce dernier a également été déconvolué par 3 fonctions Lorentzienne (**b**), tout comme le spectre ^{19}F (en insert de **(c)**). La rotation à l'angle magique est respectivement de 10 et 30 kHz pour les noyaux ^{13}C et ^{19}F. Les bandes de rotation sont indiquées par *.

La décomposition du spectre ^{13}C de l'échantillon F-ND révèle un rapport F/C de 0,03 (***Figure IV-III.6b***). Ainsi, il y a très peu de C sp^3 voisins de C-F (C-C-F, 2,6 %m) comparativement au C sp^3 voisin d'autres C sp^3 (93,2 %m). On peut également observer la présence de la liaison C-F provenant à la fois de la conversion des groupements C-OH et C-H à 85 ppm (C-F, 2,8 %m) et de la fluoration des C sp^2 (notée $C_{ex\text{-}sp2}$-F, 1,4 %m) à 90 ppm. Environ 4,1 %m de fluor composerait ainsi l'échantillon F-ND.

Le spectre ^{19}F (***Figure IV-III.6c***) est composé d'un pic majoritaire centré à -164 ppm attribué au C-F proche de C sp^3 (noté C_{sp3}-F), caractéristique de nanodiamants fluorés [2]. On remarque également la présence d'un épaulement vers -182 ppm qui est attribué dans la littérature à la faible présence de liaisons C-F provenant de la fluoration de C sp^2 (noté $C_{ex\text{-}sp2}$-F). Cette attribution est en parfait accord avec le spectre ^{13}C discuté précédemment.

Les spectres MAS-RMN des noyaux ^{13}C et ^{19}F confirment la présence de liaisons C-F ainsi que le remplacement des groupements C-H et C-OH précédemment observés pour NDb. Par ailleurs, les spectres ^{13}C et ^{19}F révèlent la fluoration d'atomes de carbone anciennement hybridés sp^2 ($C_{ex\text{-}sp2}$).

Comme attendu, le diffractogramme de F-ND montre une conservation de la structure diamant malgré la fluoration des particules puisque celui-ci est identique à celui de la poudre de NDb initiale (***Figure IV-III.7***). La taille des cristallites (< *D* >) et le paramètre de maille *a* ont tous deux été calculés et valent respectivement 37,9 ± 0,9 Å et 3,589 ± 0,015 Å. < *D* > est légèrement inférieure à celle de NDb (41,9 ± 0,9 Å), malgré une légère augmentation de *a* après fluoration (3,572 ± 0,013 Å). Concernant *a*, la différence entre les deux échantillons n'est que de 0,5 % et les valeurs sont incluses dans les incertitudes.

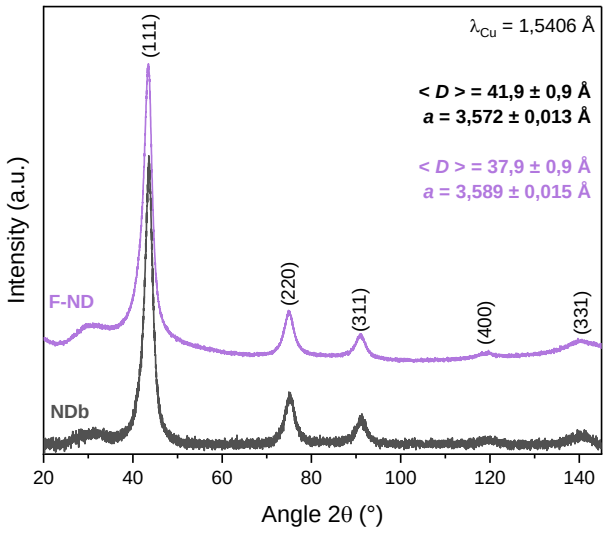

Figure IV-III.7 Diffractogramme de l'échantillon F-ND (violet) comparé à celui de l'échantillon NDb (noir), avec indication de la taille de cristallite < *D* > et du paramètre de maille *a*.

L'ensemble des techniques utilisées jusqu'à présent ont permis d'étudier uniquement la nature des liaisons C-C et C-F, ainsi que la cristallinité des NDD après fluoration. Seule la spectroscopie FTIR en phase gaz a mis en lumière la réaction de Si/SiO_2 avec F_2 dès l'ambiante. Afin de déterminer si la fluoration des NDD est capable d'éliminer les autres impuretés métalliques, des cartographies élémentaires EDX ont été réalisées ainsi que le spectre Mössbauer et une caractérisation IR des cendres post-combustion des F-ND.

Les micrographies STEM-HAADF (***Figure IV-III.8a***) et BF-STEM (***Figure IV-III.8b***) de l'échantillon F-ND illustre un agglomérat et une petite particule (située en bordure inférieure) dont la densité électronique semble plus élevée que celle des éléments constituants l'agglomérat. Des

cartographies élémentaires au seuil K du carbone (***Figure IV-III.8c***), de l'azote (***Figure IV-III.8d***), du fluor (***Figure IV-III.8e***) et du fer (***Figure IV-III.8f***) ont été réalisées. Ces cartographies révèlent que l'agglomérat est principalement constitué de carbone, de l'azote provenant des centres NV, mais également de fluor. Celui-ci semble réparti uniformément sur l'agglomérat, signe d'un bon greffage de fluor à la surface des particules de NDD. Par ailleurs, la petite particule (en bas des micrographies **a**, **b**, **e** et **f**) est essentiellement constituée de fluor et de fer, probablement un fluorure de fer tel que FeF_2 ou FeF_3. A noter qu'aucune autre trace de fer n'est observée dans l'agglomérat.

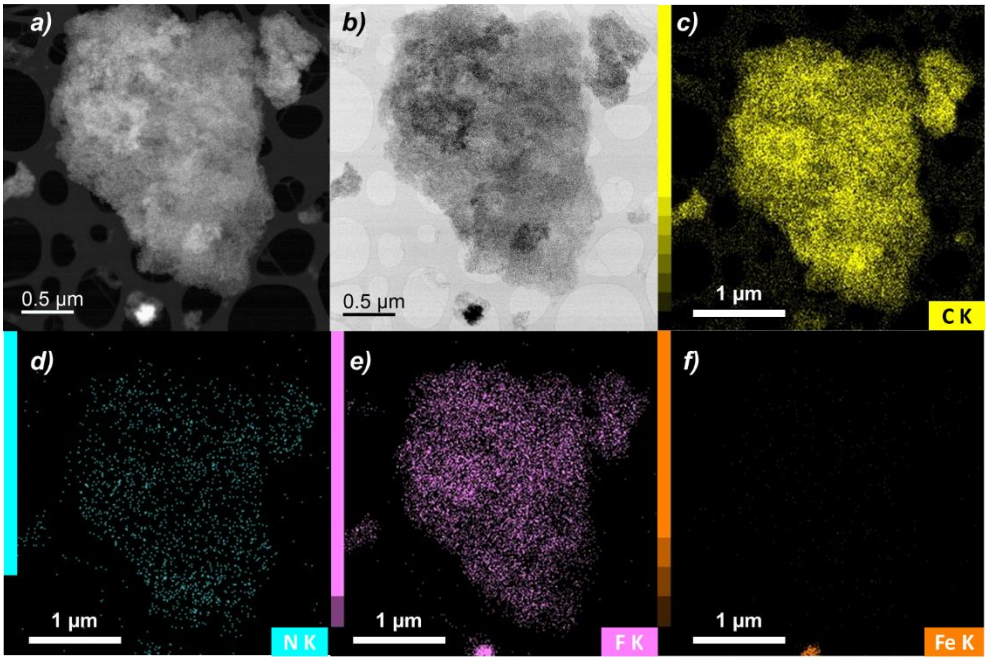

Figure IV-III.8 Micrographies de l'échantillon F-ND obtenues par STEM-HAADF (**a**) et BF-STEM (**b**) avec les cartographies élémentaires EDX correspondantes au seuil K du carbone (**c**), de l'azote (**d**), du fluor (**e**) et du fer (**f**).

Ainsi, il semblerait que le traitement par F_2 des NDD entraine également la fluoration des impuretés métalliques. Afin de vérifier cette hypothèse, la méthode de combustion sélective a été employée sur F-ND pour analyser les résidus métalliques par FTIR (***Figure IV-III.9a***). Comparativement aux cendres de l'échantillon NDb (ODND), celles de F-ND présentent un spectre radicalement différent. En effet, aucune des bandes de vibration Si-O-Si ne sont visibles dans le spectre des cendres de F-ND. Cela traduit bien l'élimination de SiO_2 par la fluoration, comme observé lors du dégazage de SiF_4 lors de la fluoration à température ambiante de la poudre de NDb (***Figure IV-III.2***). Quatre bandes larges composent le spectre, à 455, 575, 870 et 1030 cm^{-1}. Les bandes de vibration de Cr_2O_3 précédemment observées dans ODND à 413 ($E_u{}^1$), 445 ($E_u{}^2$), 540 ($A_{2u}{}^1$ et $E_u{}^3$) et 612 cm^{-1} ($A_{2u}{}^2$ et $E_u{}^4$) pourraient en partie constituer le spectre des cendres issues de F-ND. Or, si on se réfère à la particule de fluorure de fer observée en ***Figure IV-III.8***, les bandes de vibration principales de FeF_2 et FeF_3 sont respectivement attendues à 450 et 535 cm^{-1} [25]. Ainsi, ces bandes pourraient également être retrouvées dans ce spectre.

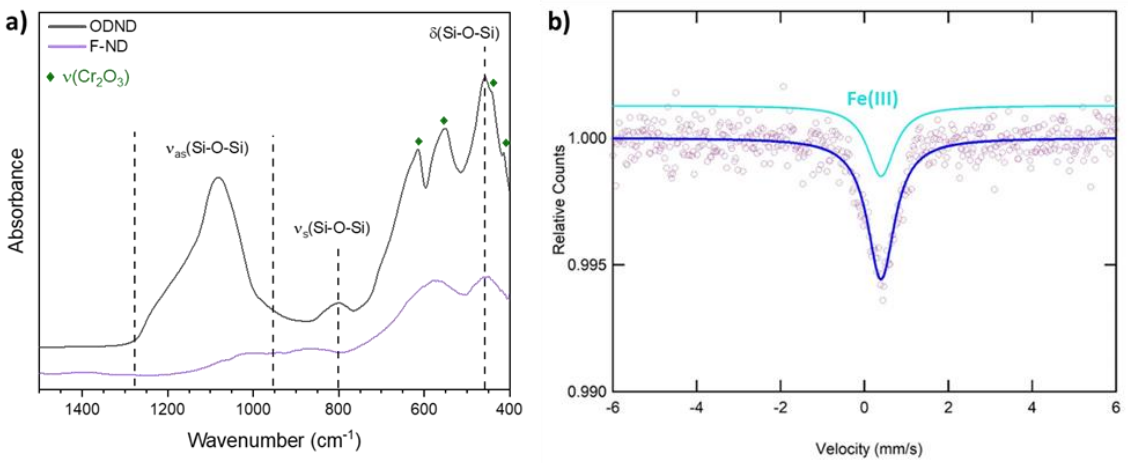

Figure IV-III.9 Spectre FTIR des cendres de l'échantillon F-ND (**a**) et spectre Mössbauer (cercle) de l'échantillon F-ND à température ambiante (**b**). La décomposition du spectre (courbe bleue foncée) met en évidence la présence d'un seul site Fe(III) (singulet bleu clair).

Afin d'avoir une idée plus précise de l'état du Fe après fluoration, le spectre Mössbauer de F-ND a été enregistré (***Figure IV-III.9b***). Celui-ci est constitué uniquement d'un singulet dont le déplacement isomérique δ est de 0,39 mm/s (FWHM de 0,70), valeur correspondant à la plage δ d'un ion Fe(+III) situé entre +0,1 et +0,6 mm/s [26]. Un ion Fe(+II) est généralement situé entre +0,7 et +1,5 mm/s. On pourrait alors faire l'hypothèse d'un composé FeF_3. Le spectre Mössbauer de ce composé adopte plutôt la forme d'un sextuplet à température ambiante. Toutefois, il a été montré qu'un FeF_3 possédant un caractère superparamagnétique se trouvait sous la forme d'un singulet [27]. Cet état magnétique apparait lorsque la particule magnétique n'est plus composée que d'un seul domaine magnétique, généralement lorsque celle-ci est de taille nanométrique.

Ainsi, la fluoration des NDD entraine également la formation de fluorures métalliques, tels que SiF_4 gazeux ou FeF_3 solide. Aucune trace de Cr_2O_3 ou d'autres éléments n'a été observée pendant nos analyses. Cependant, parmi les 11 impuretés identifiées dans les NDb (Cr, Fe, Si, Cu, Al, Na, Pb, Ba, Ti, Ca, Zn), seul le fluorure de silicium SiF_4 possède une température de sublimation (-86 °C) inférieure à la température de fluoration utilisée (520 °C). Dans leur forme 'bulk', le restant des fluorures de cette liste ne se subliment qu'au-delà de 1000 °C. Il est alors probable que d'autres fluorures métalliques que FeF_3 constituent l'échantillon F-ND. Le fluor moléculaire a donc accès aux nanoparticules de fer pour en augmenter le degré d'oxydation. Il en résulte deux remarques : *i*) ces nanoparticules ne sont pas incluses dans le cœur diamant ; *ii*) Cl_2 doit se comporter comme F_2 et accéder aux métaux pour leur élimination.

Finalement, l'étude paramétrique de la fluoration de NDb a révélé que l'élimination par F_2 des impuretés de surface ainsi que les particules de Si/SiO_2 est initiée à température ambiante. En revanche, les liaisons C-F de divers fluorocarbones ne sont pas éliminées avant 100 °C pour les durées de réaction que nous avons considérées. Une fluoration parfaite et homogène sur l'ensemble de la poudre de NDb est obtenue pour une température de fluoration de 520 °C pendant une durée de 12 h. Les spectres FTIR et RMN montrent l'élimination des groupements de surface ainsi que la conversion de C sp^2 en carbone sp^3 dans une liaison C-F. De plus, la fluoration ne modifie pas la taille ni la cristallinité des

particules de NDD. En revanche, elle entraine également la formation de fluorures métalliques non volatils tel que FeF_3

3 COMBINAISON DES TRAITEMENTS Cl_2 ET F_2

Après que les deux traitements halogénés ont été étudiés séparément et que les conditions optimales ont été déterminées pour chacun (1 h sous Cl_2 à 650 °C sous un flux de 20 mL/min ; 12 h sous F_2 à 520 °C), nous pensons qu'une combinaison de ces traitements permettra d'obtenir à la fois une purification des oxydes métalliques par le Cl_2 et de SiO_2 par F_2 mais également une surface nettoyée de toutes les fonctions organiques et C sp^2 résiduel (F_2), ceci afin d'obtenir des NDD ultrapurs. Le fait d'avoir déterminé initialement les meilleures conditions des traitements par Cl_2 et par F_2 permet de ne pas avoir à traiter toute une série d'échantillon avec des paramètres de chloration et de fluoration différents (durée, température, débit), d'autant plus que l'ordre de ces traitements doit être également investigué. Celui-ci peut d'ailleurs être prédit grâce aux études paramétriques des traitements Cl_2 et F_2. En effet, la fluoration des NDD entraine également la formation de fluorures métalliques non-volatils. A l'inverse, des chlorures métalliques volatils sont obtenus lorsque les NDD sont traités sous Cl_2. Seul SiO_2 ne réagit pas avec Cl_2. Ainsi, on pourrait faire l'hypothèse que l'ordre d'halogénation optimal serait d'abord une chloration puis une fluoration, d'autant que F_2 pourra éliminer la couche de graphitisation induite par la chloration.

La question de l'ordre des traitements halogénés a été étudiée au travers de deux échantillons : l'un chloré puis fluoré, F-Cl-ND, et l'autre d'abord fluoré puis chloré, Cl-F-ND. Ces deux échantillons, caractérisés par spectroscopies FTIR, RMN, RPE ainsi que par ATG, seront comparés aux échantillons chloré (Cl-ND) et fluoré (F-ND) dans les conditions optimales ainsi qu'à la poudre initiale NDb, qui serviront de référence dans la suite de ce chapitre.

Afin de déterminer l'efficacité de la combinaison des traitements et déterminer le taux de pureté des échantillons, une analyse par ATG a d'abord été réalisée en se basant notamment sur le décalage de la température de combustion (***Figure IV-III.10***). Le thermogramme sous air de F-ND (NDb fluoré, courbe violette, ***Figure IV-III.10a***) est montré ici pour la première fois. Celui-ci montre un décalage substantiel de la température de combustion, bien plus important que celle observée pour le meilleur Cl-ND (NDb chloré, courbe verte), c'est d'ailleurs le cas pour tous les échantillons qui ont été soumis à un traitement sous F_2 (Cl-F-ND et F-Cl-ND). L'analyse de la dTG (***Figure IV-III.10b***) montre que les échantillons F-ND, Cl-F-ND (courbe bleue) et F-Cl-ND (courbe rouge) possèdent tous une perte de masse vers 620 °C et une perte de masse à plus haute température (autour de 700 °C). Il est d'ailleurs intéressant de noter l'évolution de ces pertes de masse puisqu'un effet opposé est observé entre Cl-F-ND et F-Cl-ND. Dans le cas de NDD fluoré puis chloré (Cl-F-ND), la perte de masse à 620 °C semble gagner en intensité par rapport à F-ND, contrairement aux NDD chloré puis fluoré (F-Cl-ND) où cette dernière diminue en intensité. L'effet inverse est observé pour la perte de masse vers 700 °C où une diminution d'intensité est notée pour Cl-F-ND, contrairement à F-Cl-ND. Bien que l'ordre des traitements d'halogénation diffère, une sorte de tendance semble se dégager avec l'ordre suivant : Cl-F-ND, F-ND et F-Cl-ND. Même si il est probablement concomitant avec la combustion des NDD (surtout pour Cl-F-ND), il est possible qu'un phénomène de décomposition des liaisons C-F (défluoration) se produise pour ces échantillons, celui-ci ayant déjà été observé vers 600 °C [28].

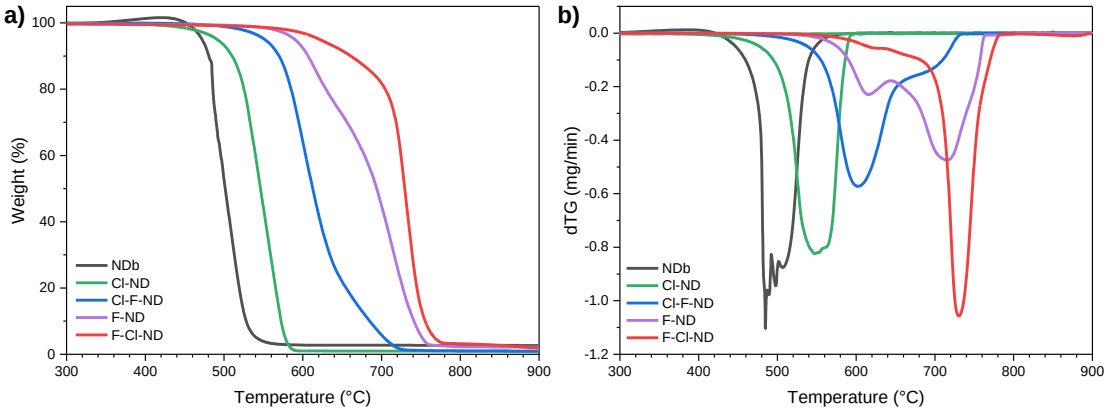

Figure IV-III.10 Thermogrammes sous air (**a**) et courbes dTG (**b**) associés aux échantillons NDb (noir), Cl-ND (vert), Cl-F-ND (bleu), F-ND (violet) et F-Cl-ND (rouge).

Ainsi, même une analyse fine des thermogrammes reste compliquée compte-tenu des multiples phénomènes se déroulant lors de l'oxydation des NDD, traités ou non. Néanmoins, il est évident que l'ordre des traitements halogénés modifie drastiquement la stabilité thermique des NDD, le traitement de fluoration se montrant particulièrement efficace pour stabiliser les NDD face à une atmosphère oxydante. La T_{comb}^{NDD} est ainsi décalée de 225 °C pour F-Cl-ND (730 °C) par rapport à NDb, ce qui est particulièrement remarquable.

Afin de mieux comprendre cette différence dans le comportement thermique des échantillons Cl-F-ND et F-Cl-ND, la nature des liaisons C-F a été étudiée par spectroscopie FTIR (***Figure IV-III.11***). Le spectre de F-Cl-ND est similaire à celui de F-ND, bien que la proportion des liaisons C-F soit plus élevée que pour F-ND de par l'élargissement de la bande de vibration C-F chez F-Cl-ND. Le spectre de Cl-F-ND adopte l'allure d'un F-ND avec la vibration C-F à 1084 cm^{-1} et une vibration à 1297 cm^{-1}. Il est probable que le spectre de Cl-F-ND soit composé d'une contribution relative à la vibration C_{dia} (1330 cm^{-1}) en faible proportion masquée par l'intensité de la bande à 1297 cm^{-1}. Par ailleurs, aucune vibration relative à des groupements hydrogénés ou oxygénés n'a été observée (au-delà de 1800 cm^{-1}).

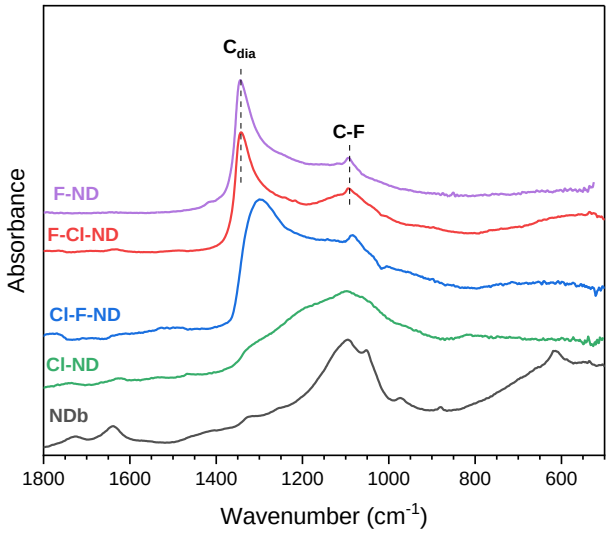

Figure IV-III.11 Spectres FTIR associés aux échantillons NDb (noir), Cl-ND (vert), Cl-F-ND (bleu), F-ND (violet) et F-Cl-ND (rouge). La plage 4000-2000 cm^{-1} n'est pas montrée car aucune vibration n'a été observée pour tous ces échantillons halogénés.

Pour expliquer ce décalage du spectre FTIR de Cl-F-ND, la spectroscopie RMN a été utilisée pour sonder plus finement les interactions H/C/F. Ainsi, les spectres MAS-RMN des noyaux ^{1}H, ^{13}C et ^{19}F ont été enregistrés pour les échantillons Cl-F-ND et F-Cl-ND, ainsi que les spectres CP H-^{13}C et CP ^{19}F-^{13}C (***Figure IV-III.12***). Le spectre ^{1}H de Cl-F-ND (***Figure IV-III.12a***) est de relativement faible intensité comparé à celui de NDb et s'apparente davantage au spectre du rotor vide, dont un exemple est illustré en référence [3]. Il y aurait donc très peu, voire pas d'hydrogène dans Cl-F-ND.

Les spectres ^{13}C de Cl-F-ND et F-Cl-ND sont constitués en majorité de la bande C_{dia} (35 ppm) avec un épaulement vers 42 ppm relatif aux liaisons C-C-F et de la bande des liaisons C-F vers 88 ppm (***Figure IV-III.12b***). Les spectres CP ^{1}H-^{13}C des échantillons sont très bruités malgré un temps d'acquisition long (8 h), ce qui révèle la présence de très peu d'hydrogène dans les échantillons. Le spectre CP ^{19}F-^{13}C de F-Cl-ND est constitué uniquement des bandes C-C-F et C-F à 42 et 86 ppm, comme attendu. F-Cl-ND semble comporter plus de liaisons C-F que Cl-F-ND à en juger par l'intensité de la bande à 88 ppm sur les spectres MAS ^{13}C. Mis à part cet aspect, très peu de différences existent entre les spectres ^{13}C de ces deux échantillons.

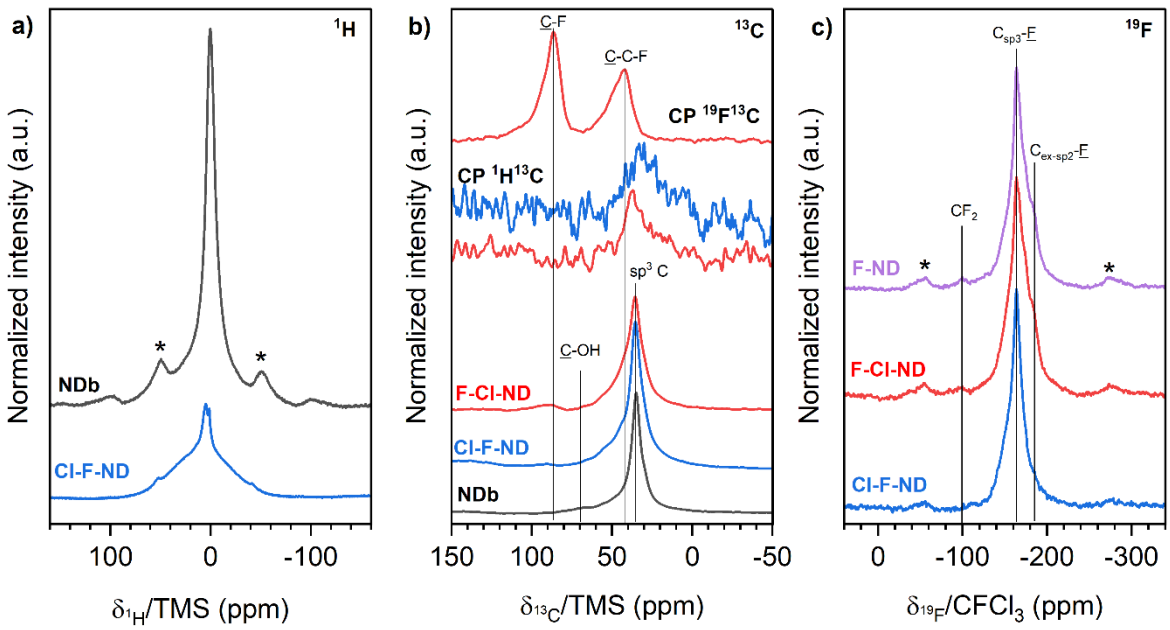

Figure IV-III.12 Spectres MAS-RMN des noyaux ^{1}H (**a**), ^{13}C (**b**) et ^{19}F (**c**) des échantillons NDb (noir), Cl-F-ND (bleu) et F-Cl-ND (rouge). Les spectres CP ^{1}H-^{13}C de Cl-F-ND et F-Cl-ND sont inclus dans le panneau **b** ainsi que le spectre CP ^{19}F-^{13}C de F-Cl-ND.

Le spectre ^{19}F (***Figure IV-III.12c***) de l'échantillon F-Cl-ND est comparable à celui de F-ND, avec les bandes C_{sp3}-F (-164 ppm) et C_{ex-sp2}-F (-182 ppm), issues de la fluoration respective des liaisons C-H/C-OH et de C sp^2, tandis que celui de Cl-F-ND est constitué de moins de liaisons C_{ex-sp2}-F. Ce manque de C_{ex-sp2}-F expliquerait alors une bande C-F de plus faible intensité dans le spectre ^{13}C de Cl-F-ND par rapport à F-Cl-ND. Une explication possible quant à la non observation de liaisons C_{ex-sp2}-F dans le spectre ^{19}F serait que les C sp^2 ont bien été fluorés par le traitement sous F_2 mais qu'ils se soient décomposés par la suite, sans doute lors de la phase de chloration qui peut s'apparenter à un recuit sous atmosphère réactive. En effet, la défluoration de Cl-F-ND apparait vers 600 °C (***Figure IV-III.10***), or

la T_{Cl} utilisée est de 650 °C. Il est alors possible qu'un traitement sous Cl_2 à 650 °C pendant 1 h soit suffisant pour décomposer les groupements $C_{ex\text{-}sp2}$-F.

Or, comme le fluor possède des propriétés de retardateur de combustion, plus le matériau possédera de liaisons C-F, plus celui-ci sera stable thermiquement. Ainsi, le manque de liaisons C-F à la surface des NDD pour Cl-F-ND pourrait légèrement modifier sa stabilité thermique. Toutefois cela n'expliquerait pas un si grand décalage de T_{comb} de Cl-F-ND, ni le décalage en nombre d'onde de son spectre FTIR ou de l'absence de la bande C_{dia} à 1330 cm^{-1}. Seule une diminution de la bande C-F à 1090 cm^{-1} aurait alors été attendue dans ce cas.

Une graphitisation ayant été observée lors de la chloration (*cf.* ***Figure IV-II.12***), il est nécessaire de vérifier la présence de C sp^2 sur l'échantillon Cl-F-ND via les centres paramagnétiques qu'ils contiennent. Ainsi, la spectroscopie RPE a été employée pour déterminer le nombre de CP (***Figure IV-III.13***). Tout d'abord, le spectre RPE de l'échantillon F-ND a été analysé. Celui-ci adopte le même profil quasi-Lorentzien que NDb (***Figure IV-III.13a***). On remarque que l'intensité du signal est plus élevée et qu'il n'y a pas de différence entre un spectre enregistré sous vide (courbes en pointillé) puis à l'air (courbe continue). Ces informations traduisent le fait qu'il n'y a pas de CP actif à la surface des F-ND, ne permettant pas l'interaction avec les molécules de O_2 paramagnétiques de l'air et adsorbées. Ce comportement est attribué au nettoyage de la surface des NDD par la fluoration. Si la décomposition des $C_{ex\text{-}sp2}$-F n'est pas totale (comme indiqué par RMN ^{19}F en ***Figure IV-III.12c***), cette phase résiduelle peut être très défectueuse et contenir des liaisons pendantes paramagnétiques, expliquant la légère augmentation de la densité de spins (encart de la ***Figure IV-III.13***).

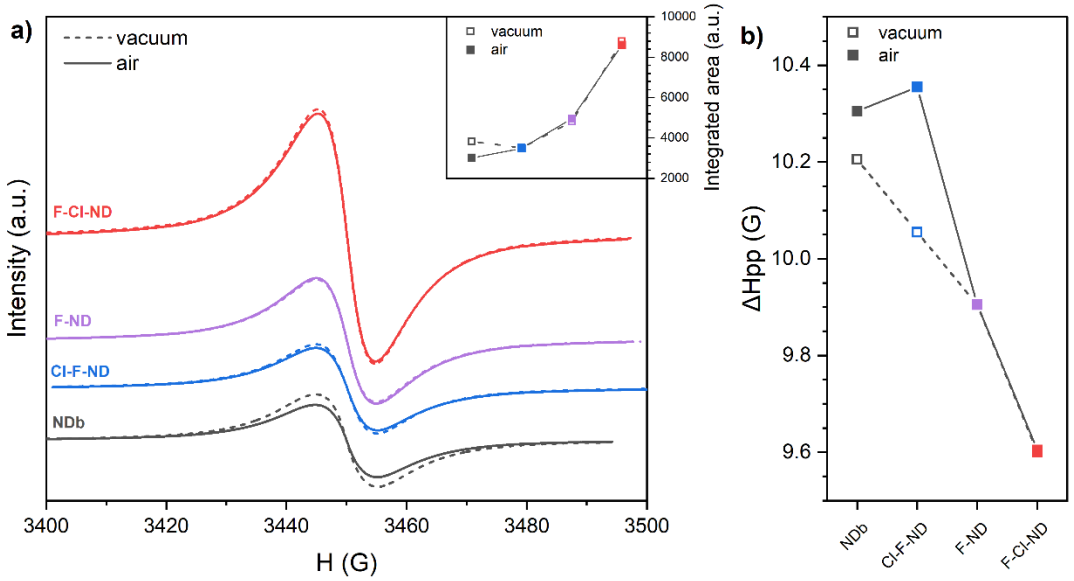

Figure IV-III.13 Spectres RPE (**a**) et valeur ΔHpp (**b**) des échantillons NDb (noir), Cl-F-ND (bleu), F-ND (violet) et F-Cl-ND (rouge). L'aire intégrée par rapport à la déconvolution des spectres par le logiciel SimFit est inclue en insert du panneau (**a**).

Les spectres RPE de Cl-F-ND et de F-Cl-ND adoptent également ce profil quasi-Lorentzien, mais leurs intensités sont relativement différentes (***Figure IV-III.13a***). En effet, le spectre de Cl-F-ND est identique à celui de NDb tandis que le spectre de F-Cl-ND est particulièrement intense. Tous les spectres

ont pourtant été divisés par la masse des échantillons à des fins de comparaison. Dans les deux échantillons relativement peu de différence existe entre un spectre obtenu sous vide et un spectre à l'air.

L'aire des courbes (proportionnelle à la densité de spins) a d'ailleurs été calculée et tracée en insert de la ***Figure IV-III.13a***. Lorsque NDb est fluoré (F-ND), l'aire totale augmente et il n'y a pas de différence entre les mesures sous vide et à l'air. Lorsqu'un traitement de chloration est appliqué à F-ND (Cl-F-ND), l'aire diminue et revient à une valeur proche de celle de NDb. A l'inverse, lorsqu'un Cl-ND est fluoré (F-Cl-ND), l'aire double par rapport à un F-ND. Il y a donc eu création de CP, probablement dans la phase $C_{ex\text{-}sp2}$-F (les C sp^2 initialement présents sur les NDD et ceux créés par la chloration, en accord avec la RMN ^{19}F) lors de la fluoration de Cl-ND. Au contraire, une perte de CP est notée lors de la chloration de F-ND (décomposition de la phase résiduelle $C_{ex\text{-}sp2}$-F contenant des liaisons pendantes).

La largeur pic-à-pic ΔH_{pp} a également été mesurée (***Figure IV-III.13b***). Un élargissement de ΔH_{pp} est noté pour Cl-F-ND par rapport à NDb, tandis que pour les échantillons fluorés un rétrécissement du signal est observé. De plus, pour F-ND et F-Cl-ND, il n'y a pas de différence de ΔH_{pp} entre un spectre acquis sous vide et à l'air. Il est intéressant de noter que la valeur de ΔH_{pp} de F-Cl-ND est plus faible que celle de F-ND. Ceci indique que plus l'échantillon contient du fluor plus ΔH_{pp} est faible. Un couplage hyperfin avec les noyaux de ^{19}F (I=1/2) ne peut pas expliquer cette évolution car il en résulterait un élargissement *via* une structure hyperfine non-résolue (*cf.* §II.2.2.5). Le signal le plus large est obtenu pour les NDb qui contiennent le plus de C sp^2 (NDb et Cl-F-ND). La chloration de F-ND semble régénérer des carbones sp^2 selon la spectroscopie IR (absence de la vibration C_{dia} à 1330 cm^{-1}). Ainsi, l'explication la plus probable de l'élargissement du spectre RPE est la présence de C hybridés sp^2. La série de chloration en fonction de la température de traitement T_{Cl} (ClT_{Cl}-ND) avait déjà montré cette tendance à l'élargissement lorsque T_{Cl} augmente (***Figure IV-II.13***) : ΔH_{pp} de 12,1 et 12,7 G pour les spectres sous air de Cl650-ND et Cl800-ND. La largeur du signal RPE pourrait constituer un élément de mise en évidence de la graphitisation.

Pour discriminer des phénomènes antagonistes sur les paramètres du spectre RPE, à savoir fluoration avec création de défauts dans la couche résiduelle ex-Csp^2 fluorée puis sa décomposition totale, et la graphitisation avec création de spins électroniques, la ***Figure IV-III.14*** résume les mécanismes les plus probables. Dans le cas où les NDD sont d'abord traités par Cl_2, une élimination des métaux et des groupements hydroxyle s'opère en formant des chlorures métalliques volatils et HCl (g), ainsi que la formation d'une couche de C sp^2 (représentée par des tirets). Cette graphitisation entraine l'augmentation de la largeur du signal (ΔH_{pp}) d'où une élévation de la densité de spin (Ds) par rapport au signal RPE des NDD initiaux. Ensuite, la fluoration convertit la surface graphitique en liaisons $C_{ex\text{-}sp2}$-F et forme des liaisons C-F avec les CP en surface. Cela entraine un rétrécissement de la largeur du signal et une augmentation de son intensité, donc de la densité de spin. Dans le cas où le premier traitement d'halogénation est la fluoration, celle-ci entraine la formation des liaisons C_{sp3}-F et $C_{ex\text{-}sp2}$-F ce qui apporte des défauts, donc une densité de spin plus élevée que dans les NDD initiaux. Le traitement par Cl_2 qui suit décompose les $C_{ex\text{-}sp2}$-F, et forme ClF_3 (g), ce qui provoque une reconstruction partielle de la surface des particules de NDD. La graphitisation de la surface lors de la reconstruction se manifeste alors par un élargissement du signal RPE et une diminution de la densité de spins provoquée par la décomposition des $C_{ex\text{-}sp2}$-F.

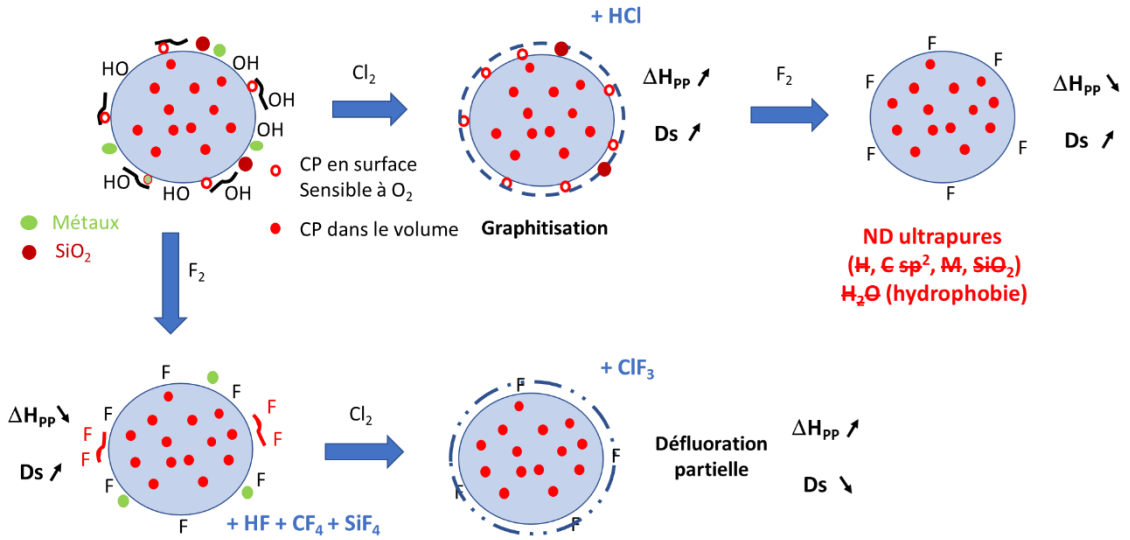

Figure IV-III.14 Les mécanismes possibles lors des traitements d'halogénation des NDD et leurs conséquences sur les paramètres RPE. La densité de spin, notée Ds, est estimée par rapport à l'aire des spectres.

Ainsi, la caractérisation de la stabilité thermique et des liaisons C-F mises en jeu dans les échantillons F-Cl-ND et Cl-F-ND a permis de déterminer le meilleur ordre d'halogénation des NDD afin d'obtenir un matériau exempt de toute impureté métallique et inorganique. En effet, des NDD traités par Cl_2 puis par F_2 montre la stabilité thermique la plus étendue, soit + 225 °C par rapport à la poudre NDb initiale, tandis que des NDD traités par F_2 puis par Cl_2 montrent une première perte de masse vers 600 °C, puis une seconde vers 700 °C. Ainsi, l'échantillon F-Cl-ND s'avère être celui possédant la meilleure stabilité thermique, et potentiellement la plus grande pureté.

Par ailleurs, la fluoration des NDD entraine la formation de fluorures métalliques non volatils, contrairement à la chloration (formation de chlorures métalliques volatils). Cette étude a également révélé que Cl-F-ND ne possédait pas de liaisons C-F provenant de C sp^2 convertis lors de la fluoration, probablement décomposées lors du traitement à 650 °C par Cl_2. Ce phénomène n'affecte pas la stabilité thermique. Au contraire, une défluoration des diamants se produit sous Cl_2. Ce manque de liaisons C-F diminue la stabilité thermique de l'échantillon qui montre une T_{comb}^{NDD} a plus faible température que pour F-ND ou F-Cl-ND. De plus, l'étude RPE des F-ND, en parallèle de celle de la série ClT_{Cl}-ND, a permis de comprendre les mécanismes de fluoration et de chloration intervenant à la surface des NDD, mettant en avant la graphitisation provoquée par le traitement sous Cl_2 et la reconstruction de la surface opérée après la défluoration partielle lors de la chloration de F-ND. Ce phénomène pourrait expliquer le décalage de la bande de vibration principale (~ 1300 cm^{-1}) de l'échantillon Cl-F-ND qui ne montre donc plus la vibration C_{dia} à 1330 cm^{-1}.

4 MECANISME DE DEFLUORATION DES F-ND

Une explication quant à la reconstruction de la surface de l'échantillon Cl-F-ND pourrait être trouvée à partir des études structurales et morphologiques réalisées sur F-ND.

Lors d'une étude par MET effectuée sur un agglomérat de l'échantillon F-ND (***Figure IV-III.15a***), des particules de NDD entourées de couches parcellaires sont observées (***Figure IV-III.15b***). Deux autres régions de l'échantillon ont été investiguées, l'une comporte également des particules très bien cristallisées avec des couches parcellaires (***Figure IV-III.15c***) tandis que l'autre zone est intégralement composée de particules constituées de couches concentriques dont certaines englobent les particules alentours (***Figure IV-III.15d***). Dans ce dernier cas, les couches sont espacées de 3 à 3,7 Å. Ces espèces sont vraisemblablement des multicouches de carbone sp^2 de type oignon de carbone issues de la graphitisation des NDD, espèces largement étudiées dans la littérature [29–36]. Or, aucune des techniques analytiques utilisées précédemment pour caractériser les F-ND n'a démontré la présence de structure graphitique, la graphitisation des NDD pourrait donc être induite par le faisceau électronique du MET délivrant assez d'énergie (200 kV) pour convertir l'hybridation des C sp^3 à sp^2 [30,36]. Cette conversion se déroule généralement lors d'un recuit thermique sous atmosphère inerte (Ar, He) à partir de 900-1100 °C [32,34–38]. Par ailleurs, il semblerait que les particules ayant un diamètre inférieur à 10 nm sont préférentiellement converties en oignons de carbone.

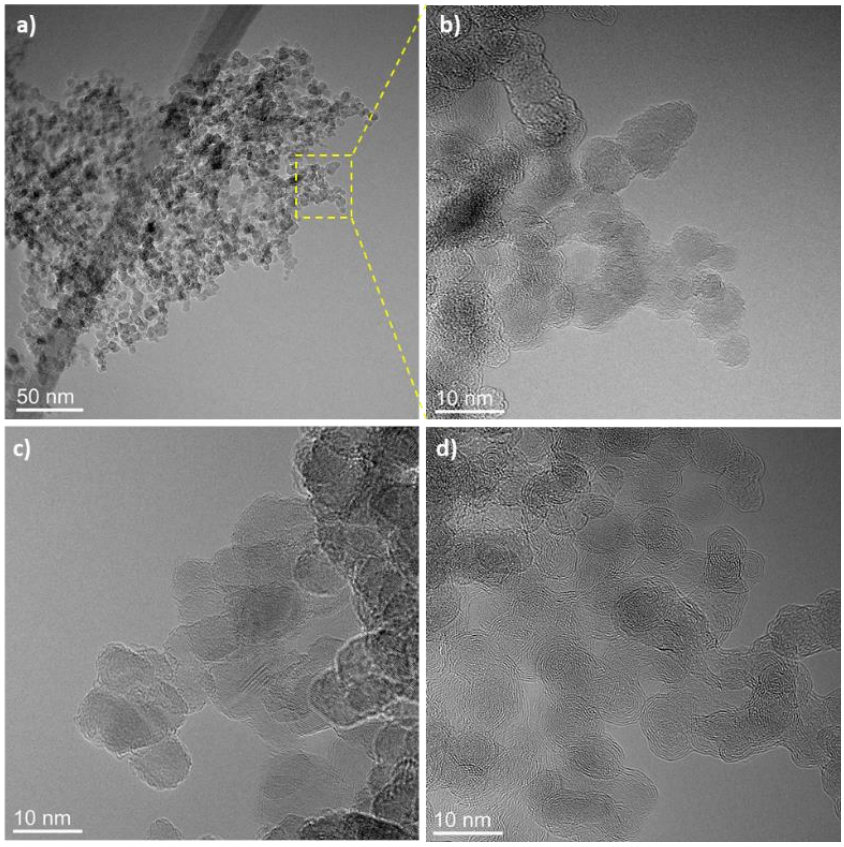

Figure IV-III.15 Micrographies MET (**a**) et HRTEM (**b-d**) de l'échantillon F-ND.

Une autre hypothèse pour expliquer l'observation d'oignons de carbone, et des couches parcellaires en surface des F-ND, est la reconstruction de la surface diamant après la fluoration. Nous partons du constat qu'une couche divisée et amorphe de carbones sp^2 n'est pas stable à 520 °C sous fluor moléculaire. Pour étayer cette affirmation, des analogues de C sp^2 ont été placés dans les mêmes conditions de traitement que la fluoration de NDb (18 h, 520 °C, F_2 pur) ; il s'agit de noirs de carbone amorphe (carbon blacks) et graphitisés à 2800 °C (de Superior graphite, USA, noté Graphitized carbon blacks), de nanotubes mono-, bi- et multi-parois (SW-, DW- et MWCNT), de graphite nanométrique (GNP) et de graphène avec peu de feuillets (FLG, fourni par D. Bégin, ICPEES, Strasbourg). Trois comportements sont observés selon la nature du carbone : *i*) une décomposition totale pour SWCNT, DWCNT, graphène FLG et nanographite GNP, *ii*) une décomposition quasi-totale mais maintient d'un carbone perfluoré totalement blanc (CF_2 et CF_3 majoritairement, vus par FTIR et non montré ici) pour MWCNT et noirs de carbone, *iii*) une purification des NDD comme discutée précédemment. La ***Figure IV-III.16*** illustre ces comportements par les photographies avant et après traitement (aucune autre caractérisation que la spectroscopie IR n'a été effectuée faute de matière).

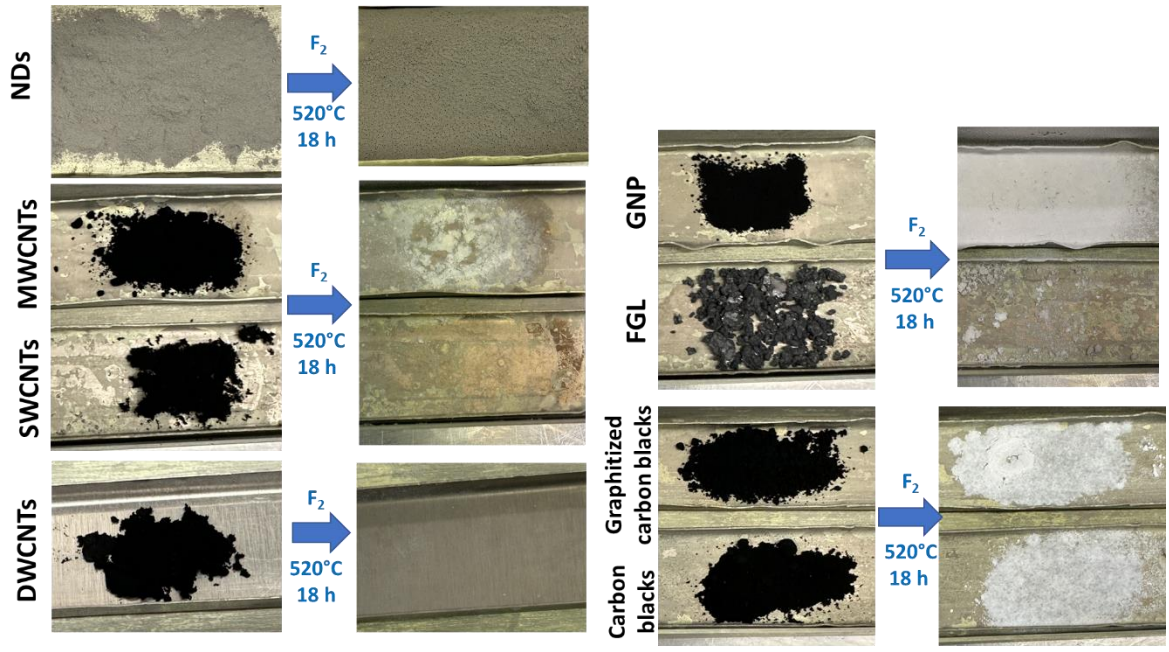

Figure IV-III.16 Réaction d'analogues de la couche de C sp^2 avec F_2 pur à 520 °C pendant 18 h.

Sur la surface des NDD, la couche de C sp^2 s'apparente davantage à un carbone fullerénique ; faute d'avoir « sacrifié » du C_{60}, SWCNT et DWCNT s'en rapprochent pour l'effet de courbure et FLG pour la surface déployée ainsi que l'empilement limité. La décomposition étant totale dans ces cas, la couche sp^2 ne doit pas résister dans nos conditions de fluoration. Cet état est celui dans l'enceinte réactive sous F_2. Or, la purge sous N_2 est commencée à chaud (520 °C) lors du refroidissement libre. La reconstruction peut avoir lieu lors de cette étape. Un essai de refroidissement sous F_2 (et purge à température ambiante) n'a pas conduit à des F-ND différents selon les analyses par RMN et FTIR (non montrées ici).

Une seconde analyse par MET a été réalisée sur des NDD fluorés à 520 °C et refroidis sous flux de F_2. Les micrographies sont à retrouver en ***Figure A16*** (Annexe 7.II). Là encore des particules de NDD bien cristallisés sont observées, dont certaines avec une couche parcellaire de carbone graphitique, mais également quelques oignons de carbone. Le cliché SAED réalisé sur cet échantillon arbore les

anneaux de diffraction typique d'un NDD avec les plans (111), (220) et (311) dont la distance interstitielle est de 2,053, 1,262 et 1,073 Å, respectivement. Les spectres EELS acquis pendant cette analyse (***Figure A17***, Annexe 7.II) montrent également que les particules sont majoritairement constituée de C sp^3 avec un peu de C sp^2 et que le contour de celles-ci correspond à une structure graphitique semblable à celles des oignons de carbone [30,33–37]. La cartographie EELS indique que toutes les particules sont en réalités entourées d'une coque C sp^2.

Ainsi, il s'avère que le faisceau d'électron du MET est assez puissant pour convertir les F-ND en oignons de carbone. Un mécanisme possible de cette conversion pourrait être la défluoration des liaisons C-F en surface autorisant les NDD métastables à se reformer sous la forme la plus stable, celle d'un graphite.

Afin de recréer ce phénomène de défluoration et de reconstruction, des recuits sous N_2 de F-ND ont été réalisés à 650 et 800 °C pendant 1 h. Ces échantillons seront notés N650-F-ND et N800-F-ND par la suite. Le spectre FTIR de ces deux échantillons est radicalement différent de celui des F-ND (***Figure IV-III.17a***) avec de nombreux groupements hydrogénés et oxygénés mis en évidence, notamment la large bande OH (3600-3000 cm^{-1}), les vibrations C-H (3000-2800 cm^{-1}), C=O (1730 cm^{-1}), C=C (1640 cm^{-1}) et C-O-C (1132 cm^{-1}). Bien que la vibration C_{dia} à 1330 cm^{-1} semble subsister, cela n'est pas le cas pour les vibrations C-F vers 1090 cm^{-1}. Par ailleurs, lorsque ces deux spectres sont comparés à ceux de Cl-F-ND, F-ND ou F-Cl-ND (***Figure IV-III.17b***), une correspondance de la bande à 1300 cm^{-1} est observée entre Cl-F-ND et N650-F-ND. Ainsi, le traitement de chloration à 650 °C pourrait initier le phénomène de défluoration et par conséquent la graphitisation surfacique des NDD. Toutefois, l'atmosphère Cl_2 permettrait de conserver la majorité des groupements C-F puisque la vibration C-F est visible à 1090 cm^{-1}. Seuls les $C_{ex\text{-}sp2}$-F seraient décomposés lors de la réaction avec Cl_2, d'où un spectre FTIR indiquant l'existence des liaisons C-F (1090 cm^{-1}) mais également de la bande à 1300 cm^{-1}.

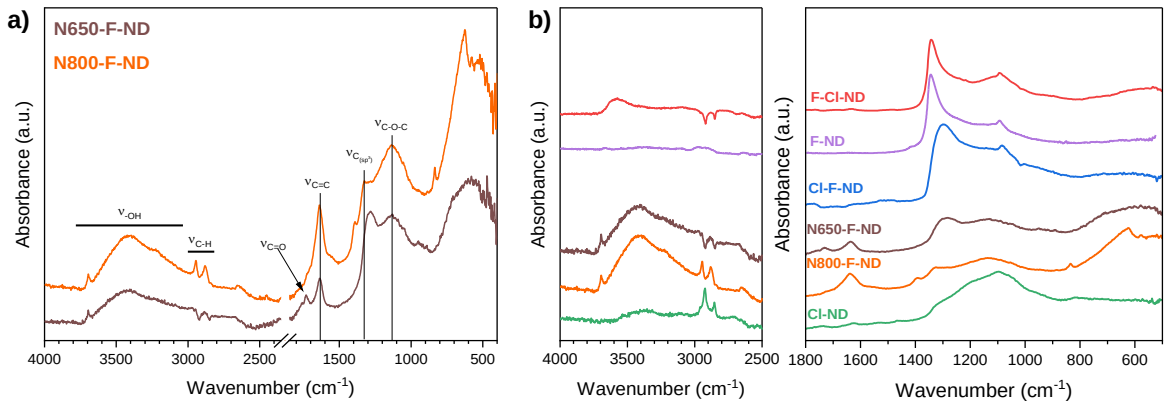

Figure IV-III.17 Spectres FTIR des échantillons N650-F-ND et N800-F-ND seuls (**a**) et comparés aux échantillons Cl-ND, Cl-F-ND, F-ND et F-Cl-ND (**b**).

Pour confirmer cette hypothèse, une analyse par ATG a été effectuée sur les F-ND recuits sous N_2 (N-F-ND) afin de déterminer l'influence de la défluoration sur les propriétés thermiques des NDD (***Figure IV-III.18***).

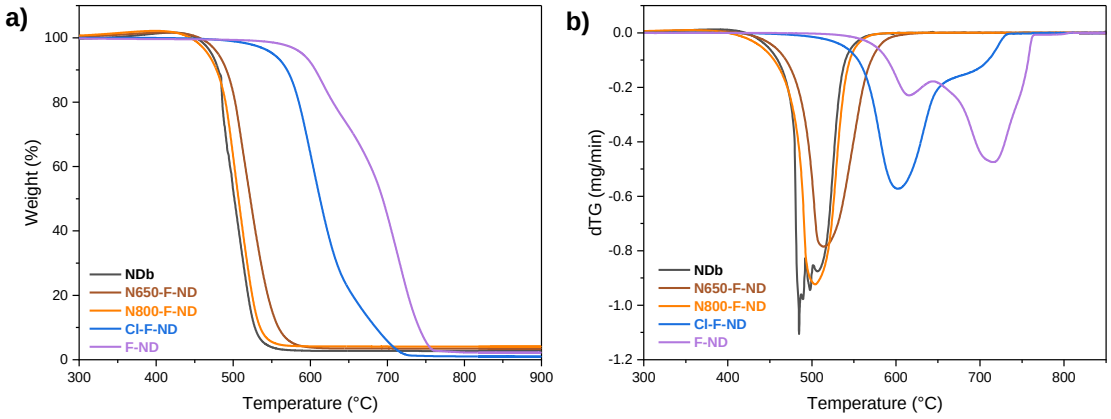

Figure IV-III.18 Thermogrammes sous air (**a**) et courbes dTG (**b**) pour les échantillons NDb (noir), N650-F-ND (orange), N800-F-ND (marron) , Cl-F-ND (bleu) et F-ND (violet).

Les thermogrammes sous air de N650-F-ND et de N800-F-ND sont radicalement différents de ceux obtenus pour Cl-F-ND et F-ND (***Figure IV-III.18a***). En effet ceux de la série N-F-ND se rapprochent du thermogramme de NDb, notamment celui de N800-F-ND. Cela signifie que la défluoration engendrée par le recuit sous N_2 des F-ND a déstabilisé thermiquement les NDD qui adoptent dorénavant une T_{comb} similaire à celle de la poudre de NDb initiale. Ainsi, le traitement sous Cl_2 de F-ND participe bien à sa défluoration, ce qui diminue la stabilité thermique des NDD. Cependant, cette diminution en stabilité est limitée par l'atmosphère Cl_2, contrairement à un recuit sous N_2. Par ailleurs, la dTG des N-F-ND (***Figure IV-III.18b***) ne montre qu'une seule combustion vers 515 et 505 °C pour N650-F-ND et N800-F-ND, respectivement, et aucune combustion liée à la défluoration n'est visible vers 615 °C, ce qui confirme la disparition totale des liaisons C-F lors des recuits sous azote.

Finalement, l'étude par MET des F-ND a mis en lumière le mécanisme de défluoration des NDD sous l'influence du faisceau d'électrons, entrainant leur reconstruction en oignons de carbone, une forme carbonée plus stable dans des conditions normales de température et de pression. Ce phénomène a été recréé par des recuits sous N_2 ce qui a entrainé la défluoration totale des F-ND et induit la reconstruction précédemment supposée. Ce procédé a permis de déterminer que la chloration d'un F-ND était capable d'initier la défluoration, probablement par formation de composés gazeux de type ClF_3, et ainsi la reconstruction des NDD. Cette reconstruction modifie la stabilité thermique et le spectre FTIR de l'échantillon Cl-F-ND. Ainsi, cette étude confirme bien que le meilleur ordre d'halogénations successives consiste premièrement en une chloration puis à la fluoration des NDD, ce qui permet d'atteindre la plus grande stabilité thermique enregistrée jusqu'à présent. Le cas inverse est alors contre-productif pour notre application en tant que réflecteur de neutrons lents.

5 DISCUSSIONS

5.1 DISCUSSION SUR LA SURFACE DES NANODIAMANTS FLUORES

Pour stabiliser la phase diamant en surface, la présence de liaisons C-F est indispensable. On entend ici par C-F, les fluors liés au diamant et non dans la phase résiduelle $C_{ex\text{-}sp2}$-F. Il est intéressant de faire ici l'analogie avec le diamane, tout particulièrement avec le F-diamane, qui est une structure 2D impliquant uniquement une bicouche de liaisons C sp^3 sur une grande surface (et des liaisons C-F pour F-diamane). Il est extrêmement complexe de préparer des structures de faible dimension semblables à celles du diamant. Contrairement au graphite, qui peut être exfolié en graphène, le diamant possède un volume cristallin 3D. Une barrière de transformation importante rend le diamant métastable et capable d'exister sur des échelles de temps géologiques. Cependant, lorsque les dimensions structurelles du diamant diminuent, les effets de surface commencent à jouer un rôle critique d'une manière qui ne peut être décrite par le diagramme de phase canonique diamant-graphite (*cf.* ***Figure I.12***). Pour les structures de diamant dont les dimensions s'approchent de celles de la cellule unitaire du diamant, l'absence d'atomes passivants (F par exemple) déplace l'équilibre des phases, ce qui entraîne une augmentation significative de la pression de transition graphène-diamane, voire la disparition des régions de stabilité pour le diamane [39–41]. C'est d'ailleurs pour cette raison que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) conventionnel ne permet pas de synthétiser des films de diamant d'épaisseur atomique.

Depuis 2009, de nombreuses études s'intéressent à la synthèse du diamane, que cela soit par compression de quelques couches de graphène par haute pression (160-240 GPa) [42–46], en utilisant un processus de filament chaud [53], ou par une *"transition de phase induite chimiquement"* pour convertir le graphène à quelques couches empilées, selon un mode AB, en diamane stable par une couverture suffisante d'atomes de surface passivants sur les deux surfaces libres [40,47–50]. Des matériaux de type diamane ont été préparés par fluoration (F-diamane) [51] ou hydrogénation [52] de films de graphène ou de graphène à quelques couches. Dans le cas du F-diamane, les atomes de fluor viennent « passiver » les feuillets de diamane et leur permettent d'exister à pression et température ambiantes, maintenant ainsi l'hybridation sp^3 malgré le caractère métastable des feuillets de diamane. La structure de F-diamane, donnée en ***Figure IV-III.19*** peut être comparé à un monofeuillet de la phase $(C_2F)_n$ des graphites fluorés. L'approche consistant à utiliser la fonctionnalisation chimique au lieu de la pression semble être le moyen le plus prometteur (si ce n'est le seul possible) pour obtenir des nanostructures stables de type diamane [54].

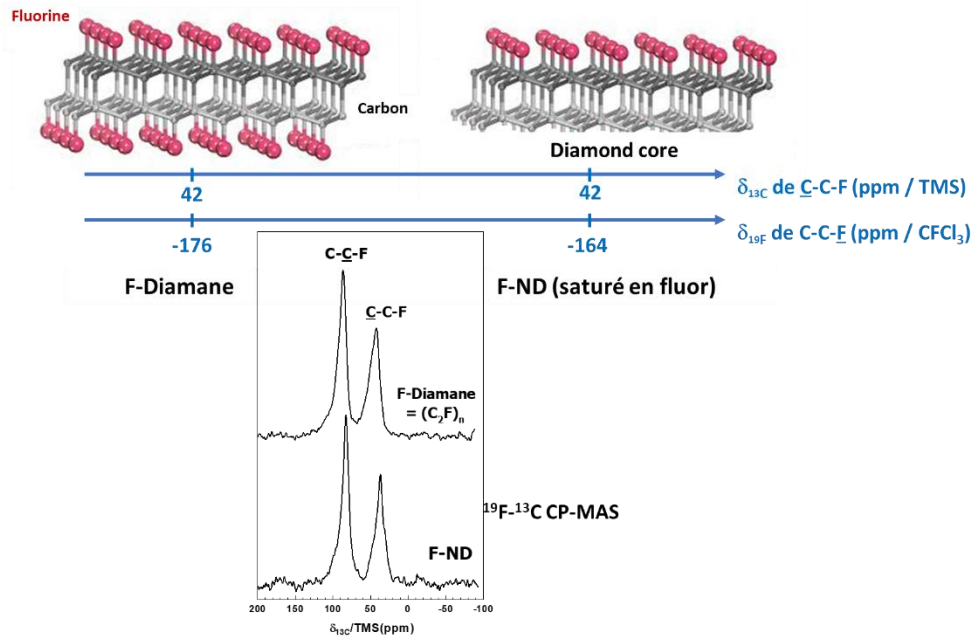

Figure IV-III.19 Déplacement chimique des liaisons C-C-F et C-C-F dans le spectre ^{13}C d'un F-diamane en comparaison d'un nanodiamant fluoré (F-ND). Les déplacements chimiques de ces contributions en ^{19}F sont également indiquées.

La comparaison entre F-diamane et F-ND est confortée par les déplacements chimiques proches en RMN ^{13}C (42 ppm pour C-C-F) et ^{19}F (-164 ou -176 ppm C-C-F) (***Figure IV-III.19***). Si on assimile la surface des nanodiamants à une couche de diamane courbée, à laquelle il manque la moitié des F (côté cœur diamant), les atomes de fluor « passivent » la surface du diamant et fixent l'hybridation sp^3 des atomes de carbone. Retirer thermiquement les fluors induit le changement de phase de celle métastable (diamant) en graphite. Nos données expérimentales de chloration et de recuit des F-ND confortent cette hypothèse.

Il faut noter que la passivation du diamane peut être obtenue théoriquement par des groupements hydroxyle et l'hydrogène. Il n'est donc pas aberrant d'observer une graphitisation des NDD par chloration si on considère l'ablation des C-OH et CH.

5.2 Discussion sur l'origine des combustions dans les thermogrammes des NDD

Les thermogrammes des NDD, qu'ils soient traités par des gaz halogènes ou non, nous ont permis de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques se déroulant à la surface de ces particules. En reliant la température de combustion des NDD (T_{comb}^{NDD}) aux analyses de leur surface, il s'avère que la stabilité thermique des NDD dépend grandement de leur surface. Si cette dernière est protégée par des liaisons C-Cl ou C-F covalentes, alors la stabilité thermique des particules est augmentée. La meilleure stabilité étant apportée par les liaisons C-F. Si la protection qu'offrent ces dernières vient à être endommagée *via* la défluoration alors la surface se reconstruit sous la forme la plus stable, une structure C sp^2. Suivant l'état de la reconstruction la stabilité thermique des NDD s'en trouve dégradée. Cependant, plusieurs autres combustions sont visibles sur les thermogrammes de NDb et des Cl-ND, notamment une combustion rapide se manifestant sous la forme d'un pic fin en représentation dTG. Cette combustion étant également stabilisée vers des températures plus élevées lors des traitements sous Cl_2, son origine est difficile à identifier sans ambiguïté. Néanmoins, plusieurs observations ont été faites

pendant cette étude et nous tentons de livrer ici une discussion objective pour faire avancer sa détermination. En observant les thermogrammes des F-ND, recuits sous Cl_2 (Cl-F-ND) ou sous azote (N-F-ND), cette combustion ne semble plus apparaitre. Il est donc évident que la fluoration des NDD influence cette combustion. En se basant sur l'ensemble de nos connaissances et des études effectuées sur NDb, Cl-ND et F-ND, deux hypothèses concernant l'origine de la combustion 1 (combustion rapide) sont discutées ici : 1) la combustion rapide pourrait être liée aux C sp² présent à la surface des NDD ou 2) elle pourrait être due à la combustion NDD à proximité de catalyseurs métalliques accélérant leur combustion.

La première hypothèse, celle considérant la combustion rapide des C sp² située dans la couche désorganisée est fondée sur les études de chloration des NDD et la mise en évidence d'un phénomène de graphitisation croissante à mesure que la température utilisée est augmentée. En effet, nous avons vu que T_{comb}^{NDD} atteint une température de combustion limite vers 540-550 °C, or la stabilité thermique de la combustion rapide (T_{comb}^{pic}) continue d'augmenter à mesure que T_{Cl} augmente. La présence du signal de carbone sp² pour un nanodiamant chloré à 650 °C pendant 1 h sous 20 mL/min (Cl650-ND) a été montrée par RMN et l'élargissement et l'augmentation de la densité de spin des spectres RPE de la série ClT_{Cl}-ND ont été attribués à la graphitisation croissante des NDD sous Cl_2. De ce fait, les C hybridés sp² déjà présents sur la surface de NDb pourraient s'ordonner (se cristalliser) sous l'effet de la chloration, notamment par l'élimination des groupements C-OH et C-H. La propagation ou la cristallisation de cette couche sp² gagnerait alors en stabilité thermique. C'est d'ailleurs ce mécanisme qui expliquerait la graphitisation plus avancée des NDD sous Cl_2 que pour un recuit sous N_2 de 1 h, d'où la non-modification du thermogramme des NDD recuit à 1000 °C (N1000-ND) par rapport à la poudre de NDb initiale. Une fois que les NDD ou Cl-ND sont fluorés, cette couche C sp² est éliminée en quasi-totalité et sa combustion n'apparait pas dans les thermogrammes des F-ND.
Lors de la défluoration partielle des liaisons C-F pendant la chloration d'un F-ND, particulièrement les $C_{ex\text{-}sp2}$-F, la surface se reconstruit sous la forme de C sp² entrainant ainsi une déstabilisation thermique (Cl-F-ND). Dans ce cas de figure, uniquement deux combustion sont observées, une vers 600 °C (température de défluoration attendue) et une vers 700 °C. Etant donnée que les deux combustions se déroulent sur des domaines étendus de températures, la combustion de la couche sp² pourrait y être incluse et donc masquée, comme déjà observée dans la série Cl-ND. Cependant, lorsque les F-ND sont recuits sous N_2, une défluoration quasi-totale s'opère et uniquement une seule combustion apparait pour N650-F-ND (515 °C) et N800-F-ND (505 °C), similaire à la température de combustion de NDb (505 °C).

La deuxième explication possible concernant l'origine de cette combustion rapide pourrait être la combustion de la partie des espèces carbonées dans NDb se trouvant à proximité immédiate d'impuretés catalytiques accélérant leur cinétique de combustion. Cette hypothèse s'appuie principalement sur l'étude du caractère catalytique des impuretés inorganiques lors de la contamination par des résidus oxydés (MeO) dans une poudre de NDb purifiée sous Cl_2 à 700 °C (Cl700-ND). En effet, à mesure que le taux de contamination augmente, la combustion des NDD se déroule à plus basse température, tout comme celle de la combustion rapide. D'une T_{comb}^{pic} estimée à 567 °C pour Cl700-ND, cette dernière passe à 515 et 508 °C une fois ajouté 5 et 10 %m de résidus inorganiques. Ainsi, ce phénomène de catalyse est d'autant plus favorisé lorsque la quantité d'impureté est élevée, d'où ce déplacement de T_{comb}^{pic} vers des températures de combustion plus faibles.

De cette façon, les résultats précédemment discutés peuvent être réinterprétés avec cette nouvelle hypothèse. Le décalage de T_{comb}^{pic} vers les plus hautes températures sous Cl_2 pour la série ClT_{Cl}-ND se réaliserait puisqu'il y a une élimination des impuretés catalytiques sous la forme de chlorures métalliques volatils, ne restant donc que les espèces que Cl_2 ne peut attaquer, SiO_2 notamment. Dans le cas des nanodiamants fluorés, c'est la formation de fluorures métalliques, pour la plupart stables au-dessus de 1000 °C, qui diminuerait drastiquement les propriétés catalytiques des impuretés. Cela peut expliquer l'absence de la combustion rapide des thermogrammes de F-ND et N-F-ND.

Pour le moment, aucune de ces deux hypothèses ne peut être privilégiée, d'autant que les processus de graphitisation et d'élimination des impuretés catalytiques jouent chacun un rôle majeur dans la stabilité thermique des NDD. Des recuits sous N_2 plus long ou à une température plus élevée pourraient être envisagés afin de déterminer si la combustion rapide observée est liée à la surface des NDD. Des structures carbonées totalement hybridés sp^2, comme les oignons de carbone ou des fullerènes, pourraient également être analysés afin de faire l'analogie avec un F-ND totalement défluoré.

6 VIEILLISSEMENT DES F-ND

La fluoration de NDD par les membres de l'ICCF a débuté il y a quasiment dix ans, ce qui a permis dans ce travail de thèse d'étudier le vieillissement des F-ND au travers d'un échantillon fluoré lors des travaux précurseurs, dénommé F-NDold par la suite. Celui-ci a d'ailleurs récemment été refluoré afin de comparer l'impact d'une deuxième fluoration. Cet échantillon sera nommé F-F-NDold. Tout d'abord, ces échantillons ont été caractérisés par DRX afin de s'assurer de la conservation du diamètre des NDD et de leur bonne cristallinité (***Figure IV-III.20***). Ces diffractogrammes sont comparés à ceux de NDb et de l'échantillon F-ND (F520-ND) fluoré au cours de cette thèse. Comme attendu, aucune différence n'est constatée entre les trois échantillons fluorés, ni avec la poudre NDb initiale. Le calcul de la taille des cristallites montre une légère diminution de $< D >$ passant de 42 Å pour NDb à environ 37,5-39 Å pour la série des F-ND, ce qui représente une diminution de la taille de cristallite d'environ 10 %. Le paramètre de maille a est d'environ 3,58-3,59 Å pour les F-ND, contre 3,57 Å pour NDb. Les valeurs de $< D >$ et de a sont rassemblés dans le ***Tableau IV-III.2***.

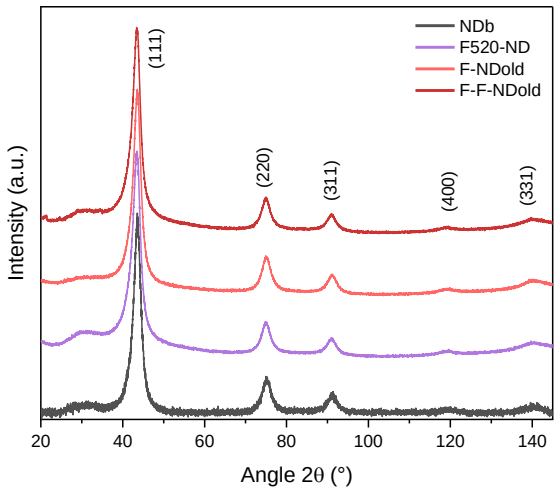

Figure IV-III.20 Diffractogrammes des échantillons NDb (noir), F-ND (violet), d'un F-ND vieux de plusieurs années (F-NDold, orange) et de sa version refluorée (F-F-NDold, bordeaux)

Tableau IV-III.2 Taille de cristallite < *D* > (en Å) et paramètre de maille *a* (en Å) des échantillons NDb, F-ND, F-NDold et F-F-NDold.

	NDb	F520-ND	F-NDold	F-F-NDold
< *D* > (Å)	41,9 ± 0,9	37,9 ± 0,9	39,2 ± 0,9	37,5 ± 0,9
a (Å)	3,572 ± 0,013	3,589 ± 0,015	3,583 ± 0,011	3,589 ± 0,014

Ainsi, la fluoration n'entraine pas de modification structurale ou cristallographique des NDD, et le vieillissement ne semble également pas impacter cet aspect. Par ailleurs, des études structurales ont été effectuées par MET et spectroscopie EELS sur les échantillons F-NDold (Annexe 7.III) et F-F-NDold (Annexe 7.IV). Ainsi, pour les échantillons F-NDold et F-F-NDold, des régions constituées de NDD d'un diamètre supérieur à 10 nm bien cristallisés sont observées ainsi que des régions composées exclusivement d'oignons de carbone, tout comme pour l'échantillon F-ND (***Figure IV-III.8***). Les études EELS, et notamment les cartographies générées à partir des spectres C sp^2 et C sp^3, indiquent que toutes les particules sondées possèdent un cœur diamant et une coque de C sp^2. Malgré la bonne cristallinité des particules ayant un diamètre supérieur à 10 nm, le faisceau d'électrons du MET (200 kV) modifie la structure même des particules, ce qui fausse l'analyse.

Le vieillissement et la refluoration de F-ND ne modifient pas la cristallinité des NDD ni la taille des particules. Cependant, c'est la surface des particules qui peut être sujette à modification. Les spectres FTIR de F-NDold et F-F-NDold sont comparés à ceux de NDb et F-ND (***Figure IV-III.21***). On remarque que le vieillissement de F-ND entraine une réapparition de la bande OH (3700-3000 cm^{-1}) et des bandes de vibration $\nu_{C=O}$ (1730 cm^{-1}) et $\nu_{C=C}/\delta_{OH}$ (1640 cm^{-1}). Une légère modification de la vibration C_{dia} à 1330 cm^{-1} est également visible pour F-NDold. A l'inverse, lorsque F-NDold est refluoré, tous les groupements sont éliminés et le même spectre FTIR que celui de F-ND est retrouvé.

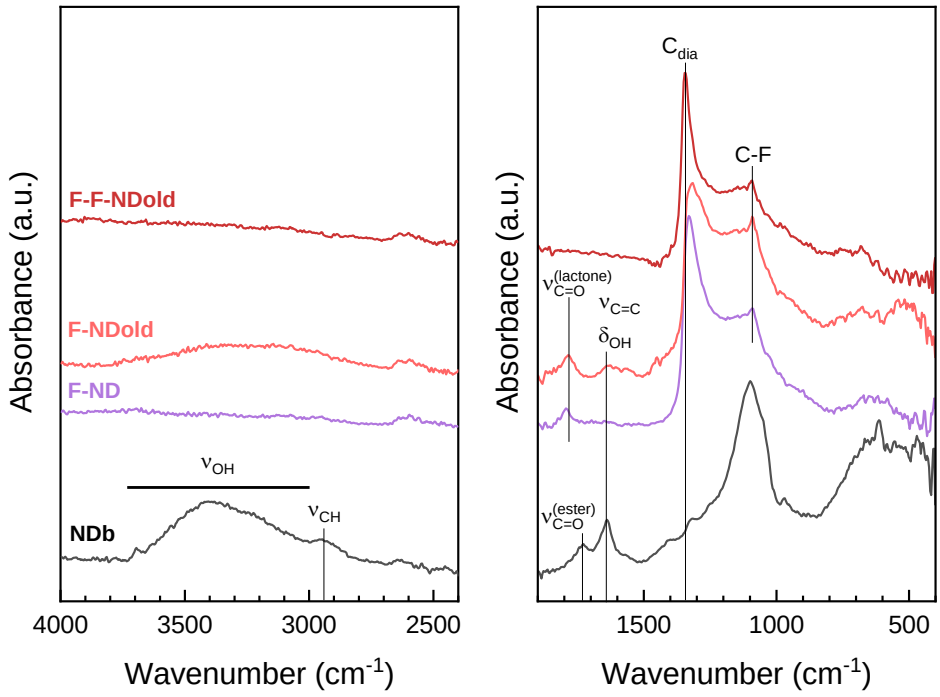

Figure IV-III.21 Spectres FTIR des échantillons NDb (noir), F-ND (violet), F-NDold (orange) et F-F-NDold (bordeaux).

Cette évolution de la surface a également été étudiée par spectroscopie RMN pour investiguer l'évolution des liaisons C-F quant au vieillissement de l'échantillon. Ainsi, les spectres MAS RMN des noyaux ^{1}H, ^{13}C et ^{19}F ont été acquis pour NDb, F-ND, F-NDold et F-F-NDold (***Figure IV-III.22***). Le spectre ^{1}H (***Figure IV-III.22a***) indique la présence de liaisons C-H et/ou groupements C-OH pour F-NDold tandis que ceux de F-ND et F-F-NDold n'en comportent pas (non montrés ici). Le spectre ^{13}C (***Figure IV-III.22b***) de F-NDold est similaire à celui de F-ND, bien que l'élargissement de la bande causé par le signal C-C-F (42 ppm) semble moins prononcé. De plus, la bande du graphite (120 ppm) est observée dans le spectre ^{13}C de F-NDold. Cela montre que l'échantillon a évolué dans le temps et qu'une graphitisation s'est opérée. A l'inverse le spectre de F-F-NDold n'est plus constitué de $C_{graphite}$ et la proportion de liaisons C-F (84 ppm) a augmenté par rapport à F-ND, signe de la conversion du graphite en liaisons $C_{ex\text{-}sp2}$-F. Pour vérifier cette hypothèse, le spectre ^{19}F a été étudié (***Figure IV-III.22c***). Celui-ci est composé du spectre de F-ND et F-NDold enregistrés à 14 kHz avec un rotor de 4 mm, ainsi que celui de F-ND et F-F-NDold enregistrés à 30 kHz avec un rotor de 2,5 mm. Contre toute attente, le spectre de F-NDold est identique à celui de F-ND, aucune diminution du signal des liaisons C-F n'est visible. Les spectres ^{19}F de F-ND et F-F-NDold sont également identiques et aucune augmentation de la bande $C_{ex\text{-}sp2}$-F (-180 ppm) n'est observée.

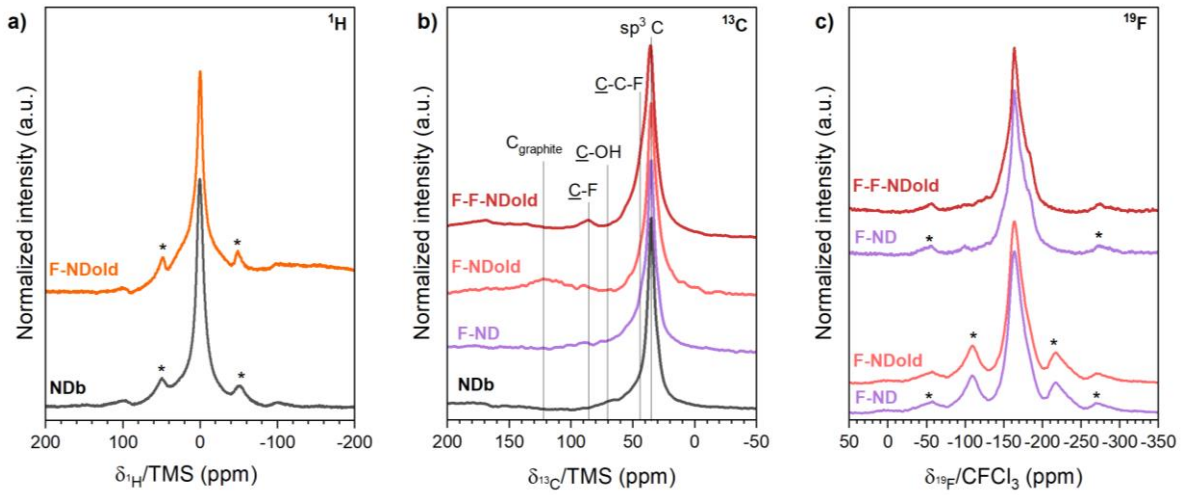

Figure IV-III.22 Spectres MAS-RMN des noyaux ^{1}H (a), ^{13}C (b) et ^{19}F (c) des échantillons NDb, F-ND, F-NDold et F-F-NDold. Les spectres ^{1}H de F-ND et F-F-NDold n'ont pas été enregistrés car ils ne possèdent pas d'atome d'hydrogène. Les spectres ^{19}F de F-ND et F-NDold ont été enregistrés à 14 kHz (rotor 4 mm), ce qui explique les bandes de rotation plus rapprochées.

La reconstruction de la surface des ND est un phénomène difficile à appréhender par les techniques conventionnelles. Ainsi, nous avons cherché une technique de surface sensible à la présence de carbones hybridés sp^2. Notre choix s'est porté sur l'adsorption de monoxyde de carbone (CO) suivie par spectroscopie FTIR. Une collaboration avec l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) a permis sa mise en œuvre pour les NDD.

Les matériaux NDb, F-ND et F-NDold ont d'abord été pastillés à l'aide d'une presse hydraulique (pression de 1 à 2 tonnes). Les pastilles de 10 à 60 mg sont ensuite placées dans une cellule IR, équipée d'une fenêtre en quartz ou en CaF_2. Elles sont prétraitées *in situ* pendant une nuit à 300 °C sous flux d'azote (environ 100 mL/min). La cellule est refroidie à 100 K par de l'azote liquide puis un spectre de référence est enregistré avec un spectromètre Nicolet NEXUS 5700. Des doses de CO sont ensuite introduites à partir d'un volume donné (V = 0,4125 cm^3) soumis à une pression en CO connue (de 5 à

200 mbar) jusqu'à saturation, obtenue en soumettant les échantillons à une pression de CO de 1 mbar à l'équilibre. Après introduction de chaque dose, un spectre FTIR est enregistré avec une résolution de 4 cm^{-1} et 64 balayages pour des nombres d'onde compris entre 1100 et 400 cm^{-1}. Chaque spectre est ensuite soustrait de la référence et normalisé à une masse d'échantillon de 25 mg. Les spectres des échantillons NDb, F-ND et F-NDold sont reportés en ***Figure IV-III.23***.

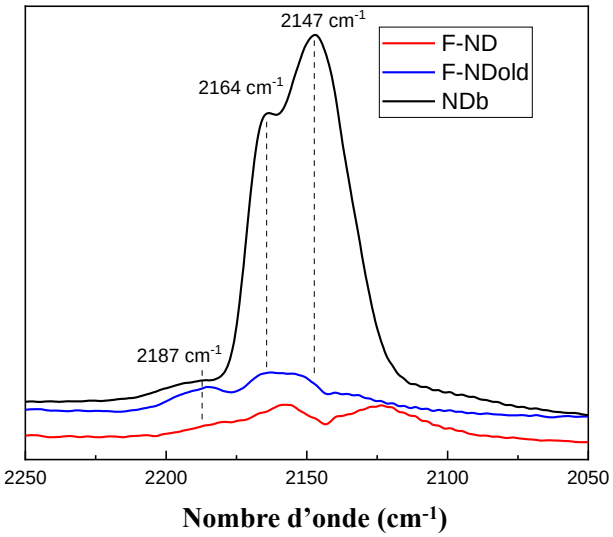

Figure IV-III.23 Spectres FTIR d'adsorption de CO sur NDb, F-ND et F-NDold

Le CO interagit avec les sites acides de Lewis et de Brønsted du matériau (groupements hydroxyle de surface) pour former une série de bandes caractéristiques situées entre 2133 et 2225 cm^{-1}, qui varient selon la force d'acidité du site d'adsorption. Les NDb (courbe noire) présentent des sites actifs et des bandes à 2147, 2164 et 2187 cm^{-1} sont observées. Le massif est dominé par la première contribution (2147 cm^{-1}). Après fluoration (F-ND, courbe rouge), ces bandes disparaissent quasiment totalement. Les molécules de CO permettent donc de sonder la chimie de surface des ND et ces mesures confirment l'élimination de la couche sp^2 et des groupements hydroxyle. La sensibilité de la méthode est suffisante pour mettre en évidence la réapparition des sites d'adsorption de CO sur F-NDold (courbe bleue) ; son spectre présente alors les mêmes contributions que celui de NDb mais leur intensité relative change, la bande à 2147 cm^{-1} étant moins dominante. La quantité totale de sites est très inférieure dans F-NDold par rapport à NDb.

Dans la même démarche de souligner des phénomènes subtils, des analyses ATG-MS ont été employées à l'ICCF (appareil Netzch). La stratégie a consisté à sélectionner les m/z significatives puis d'extraire le signal pour 1 u.m.a. (unité de masse atomique) donnée en fonction de la température. Ainsi les masses m/z 19 (F), 28 (CO) et 44 (CO_2) ont été choisies. Les thermogrammes sous He de NDb, d'un F-ND fraichement fluoré et de F-NDold sont reportés en ***Figure IV-III.24a*** et les courbes QMID (Quasi Multiple Ion Detection) pour F-NDold et F-ND sont reportés en ***Figure IV-III.24b*** et ***Figure IV-III.24c***. L'analyse ATG-MS a été réalisée en sortie de réacteur de fluor en minimisant le contact à l'air. Le débit d'He appliqué est 70 mL/min avec une rampe de température 10 K/min.

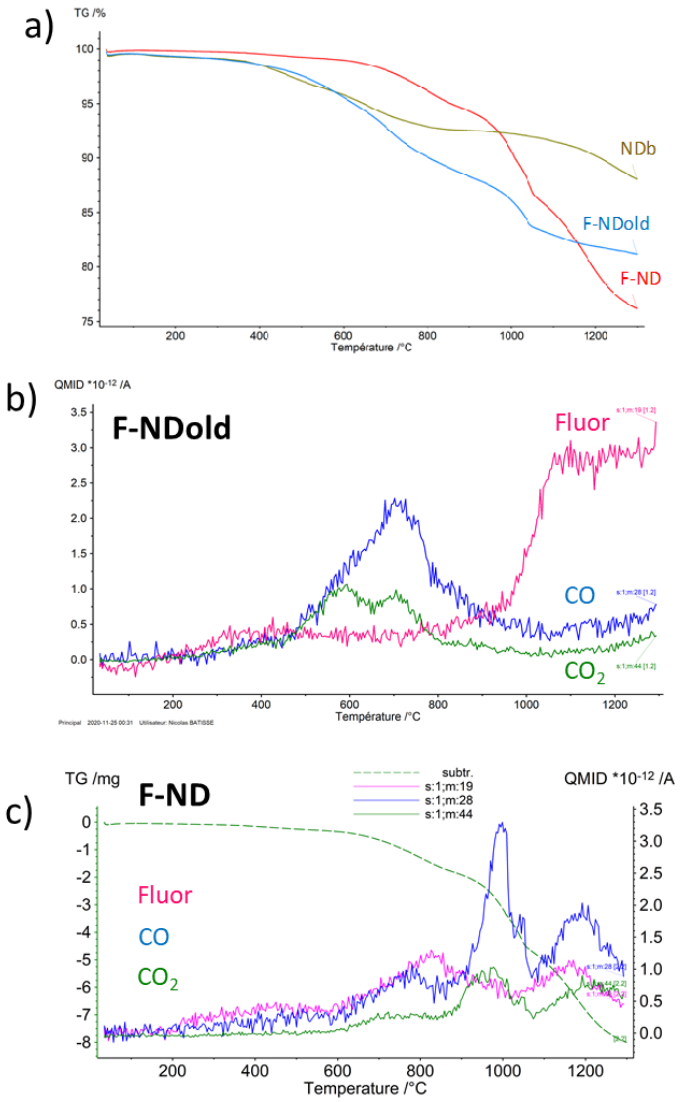

Figure IV-III.24 Courbe ATG-MS (**a**) de NDb, F-ND fraichement fluoré et F-NDold, ainsi que les courbes *QMID* (*Quasi Multiple Ion Detection*) des échantillons F-NDold (**b**) et F-ND (**c**).

Les thermogrammes des échantillons NDb, F-ND et F-NDold (***Figure IV-III.24a***) mettent en évidence la grande stabilité des F-ND avec un début de décomposition à 600 °C pour F-ND (rouge). Le comportement de F-NDold (bleu) se rapproche davantage de NDb (noir) sur les températures de début de thermodésorption (jusqu'à 400 °C). De manière surprenante, la perte de masse de F-ND est plus importante (24 %m de perte) que celle de F-NDold à 1300 °C (19 %m de perte).

Les courbes QMID de F-NDold (***Figure IV-III.24b***) montrent que CO_2 est libéré entre 500 et 700 °C, alors que CO l'est avec un maximum vers 700 °C. Les thermodésorptions se déroulent à plus haute température pour F-ND (***Figure IV-III.24c***), autour de 900-1050 °C. Le vieillissement et la reconstruction avec des groupements sont parfaitement mis en évidence par cette comparaison, de même que la stabilité permise par la présence de fluor. Enfin, ces mesures montrent pour la première fois des groupements oxygénés sur F-ND ; ils sont désorbés autour de 1000 °C, signe que même avec un transfert rapide après fluoration ce type de groupements est présent de par la réactivité post-fluoration.

Il est remarquable de noter que la perte de fluor se poursuit à très haute température pour F-NDold, supérieure à 1000 °C. Le processus se réalise une fois la libération totale des CO et CO_2, comme si les fluors avaient été protégés car englobés dans une matrice de C sp^2 en lien avec la reconstruction partielle. Il y a une inversion de tendance entre F-ND et F-NDold : les fluors sont d'abord libérés pour F-ND, avant CO et CO_2 et inversement pour F-NDold. La défluoration pourrait initier la reconstruction complète en atmosphère inerte pour F-ND, les liaisons carbone-fluor étant en extrême surface. CO et CO_2 sont désorbés pour former la couche sp^2. La reconstruction ayant déjà eu lieu en partie pour F-NDold, englobant les liaisons C-F, la perte de CO et CO_2, concomitant au renforcement de couche graphitique, se déroule avant la libération de fluor. La couche de C sp^2 étant consolidée avant le départ de F, ceux-ci sont piégés jusqu'à des températures très élevées. Le schéma de la ***Figure IV-III.14*** intègre cette idée d'inclusion de F dans la couche sp^2.

Enfin cette notion d'inclusion de F expliquerait pourquoi la perte de fluor est moins importante sous Cl_2 que sous N_2 à température identique (650 °C). Cl_2 favoriserait la reconstruction partielle et formerait la couche sp^2 autour des C-F, les protégeant. Ces observations quant à la reconstruction de la surface des nanodiamants montrent la sensibilité des phénomènes en fonction de l'atmosphère et des conditions de traitement thermique, laissant envisager que leur maitrise pourrait conduire à une reconstruction contrôlée.

Par ailleurs, afin d'aller plus loin dans la modification et le vieillissement des matériaux employés pour la création de réflecteurs de neutrons, les spectres FTIR des échantillons issus de la série ClT_{Cl}-ND et F-Cl-ND ont été enregistrés avant et après interaction avec un flux de neutrons (***Figure A22***, Annexe 7.V). Il s'avère que le flux de neutrons modifie la vibration C-H des groupements $-CH_2$ et $-CH_3$ (3000-2800 cm^{-1}), qui sont clairement visibles après passage sous neutrons. Du reste, le spectre FTIR des échantillons est inchangé. Une étude plus approfondie quant à l'interaction neutron-matière sur ces échantillons sera nécessaire, notamment la possible défluoration des F-ND sous le faisceau de neutrons, mais cette analyse FTIR laisse envisager que ces matériaux possèdent une bonne résistance sous neutrons.

Ainsi, il s'avère que les F-ND subissent une altération de leur surface en fonction du temps, avec une graphitisation et un retour de certains groupements fonctionnels, sans affecter sensiblement les liaisons C-F, très stables chimiquement et thermiquement. Toutefois, une seconde fluoration sur ces F-ND vieillis permet de revenir à l'état de fluoration initial sans modification de la cristallinité ou de la taille des particules. Dans le cas de la conception de réflecteurs de neutrons, cette étude du vieillissement des F-ND permet de déterminer au préalable la durée de vie du matériau avant sa modification et donc prévenir à l'avance de la perte en réflectivité engendrée par la graphitisation et le greffage de fonctions organiques.

L'évolution à très long terme (plusieurs années) des F-ND avec une reconstruction de la surface est surprenante de par les stabilités thermiques et chimiques des liaisons C-F. Leur hydrolyse est hautement improbable. Contrairement au F-diamane, la densité de fluor sur les NDD est peut-être insuffisante pour « passiver » durablement la totalité de la surface (F/C de 0,03). Des îlots de carbones sp^2 peuvent se reformer entre les zones « passivées » par les fluors.

7 CONCLUSION

L'objectif de la fluoration des NDD est d'éliminer les groupements fonctionnels à la surface des particules ainsi que d'induire le greffage d'atomes de fluor afin d'assurer un caractère hydrophobe empêchant toute adsorption d'eau ou d'autres groupements fonctionnels. Un effet passivant des fluors est déduit de l'analogie avec le diamane fluoré, en lien avec les similitudes quant à la nature de la liaison C-F dans ces deux matériaux. Afin de déterminer les conditions optimales de fluoration, la réaction entre F_2 et les NDD a d'abord été étudiée à température ambiante puis en fonction de la température. Il a été prouvé que la fluoration des NDD était déjà effective à l'ambiante puisque le suivi *in situ* des gaz émis lors de cette réaction a montré l'apparition de gaz fluorés comme HF, CF_4, C_2F_6 mais également des fluorures de silicium comme SiF_4. Ainsi, l'élimination des traces de Si et de SiO_2 présents dans NDb peut se faire dès l'ambiante par F_2. Cependant, une fluoration en température est nécessaire afin d'éliminer les fluorocarbones issus de la conversion des groupements de surface et de la couche de carbone hybridé sp^2 initialement présent. Les conditions optimales se révèlent donc être une fluoration à 520 °C pendant 12 h, permettant l'élimination de tous les groupements indésirables et les divers CF_x. Cette réaction permet également de grandement stabiliser thermiquement les NDD, avec un décalage de la combustion d'environ 200 °C. A noter que la fluoration ne permet pas d'éliminer les autres impuretés métalliques comme Fe ou Cr, des fluorures métalliques non volatils sont formés. C'est pour cette raison qu'une réaction complémentaire par Cl_2 doit être effectuée afin d'obtenir une purification totale de ces impuretés.

L'ordre des traitements halogénés a par ailleurs été étudié et a révélé que les meilleures stabilités thermique et pureté surfacique étaient obtenues pour des NDD d'abord traités par Cl_2 puis par F_2. Cet ordre permet notamment d'obtenir un décalage de + 225 °C pour la température de combustion. A l'inverse, le procédé de fluoration suivi de la chloration des NDD s'avère contre-productif puisque la stabilité thermique des NDD en est dégradée. Cet effet est notamment expliqué par l'élimination des liaisons C-F lors du traitement thermique sous Cl_2. En effet, outre les liaisons C-F dans les $C_{ex\text{-}sp2}$-F qui sont éliminées, une partie des C-F sur les nanodiamant est aussi perdue dans Cl-F-ND, ce qui entraine probablement une reconstruction partielle de la surface des particules de F-ND, diminuant ainsi la stabilité thermique du composé. Le rôle stabilisant (« passivant ») du fluor comme dans le diamane fluoré est alors mis en évidence.

Ce mécanisme de défluoration a été étudié plus longuement au travers d'études MET qui ont révélé ce phénomène. L'énergie du faisceau électronique du microscope est suffisante pour rompre des liaisons C-F et ainsi induire la reconstruction surfacique sous la forme d'oignons de carbone sp^2, autrement dit des couches concentriques de C sp^2. Ce phénomène, reproduit par un recuit sous N_2, a confirmé la séquence défluoration/reconstruction des NDD, expliquant de ce fait les résultats obtenus pour Cl-F-ND. Cependant, l'atmosphère Cl_2 bien que réactive, limite la défluoration en comparaison des recuits sous N_2.

Les recuits sous atmosphère inerte ou réactive, comme sous faisceau d'électrons, soulignent la métastabilité des nanodiamants. Le vieillissement des échantillons et notamment l'évolution de la surface des particules en est la conséquence. Il a été montré qu'une poudre de NDD fluorée il y a environ 10 ans avait gagné des fonctions de surface. Une fluoration de ce matériau vieilli permet de retrouver l'état initial, sans aucune fonction de surface ni structure graphitique. De plus, ni le vieillissement ni la refluoration n'ont altéré la cristallinité ou la taille des particules. Le mécanisme de vieillissement le plus probable est une reconstruction de zones sans ou moins riches en fluor, qui ne peuvent jouer leur rôle « passivants ».

Ainsi, de par les études séparées des conditions de chloration et de fluoration, des NDD fluorés ultrapurs ont été obtenus, augmentant ainsi drastiquement leur stabilité thermique. Des mesures de réflectivité des neutrons des échantillons de Cl-ND, F-ND et F-Cl-ND ont été réalisées à l'ILL sur la ligne PF1B, de la même manière que pour les graphites fluorés. Cependant, ces mesures sont toujours en cours de traitement par nos collègues neutroniciens. Il est évident que l'élimination des impuretés métalliques et des groupements organiques de surface, qui sont des absorbeurs de neutrons, va améliorer la réflectivité des NDD.

RÉFÉRENCES

[1] M.R.C. Gerstenberger, A. Haas, Methods of Fluorination in Organic Chemistry, Angewandte Chemie International Edition in English 20 (1981) 647–667. https://doi.org/10.1002/anie.198106471.

[2] M. Herraiz, N. Batisse, M. Dubois, V.V. Nesvizhevsky, C. Cavallari, M. Brunelli, V. Pischedda, S. Radescu, A Multitechnique Study of Fluorinated Nanodiamonds for Low-Energy Neutron Physics Applications, J. Phys. Chem. C 124 (2020) 14229–14236. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03083.

[3] V. Nesvizhevsky, U. Köster, M. Dubois, N. Batisse, L. Frezet, A. Bosak, L. Gines, O. Williams, Fluorinated nanodiamonds as unique neutron reflector, Carbon 130 (2018) 799–805. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.086.

[4] A.M. Panich, H.-M. Vieth, A.I. Shames, N. Froumin, E. Ôsawa, A. Yao, Structure and Bonding in Fluorinated Nanodiamond, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 774–782. https://doi.org/10.1021/jp9078629.

[5] G.A. Kuipers, D.F. Smith, A.H. Nielsen, Infrared Spectrum of Hydrogen Fluoride, The Journal of Chemical Physics 25 (1956) 275–279. https://doi.org/10.1063/1.1742870.

[6] W.F. Herget, W.E. Deeds, N.M. Gailar, R.J. Lovell, A.H. Nielsen, Infrared Spectrum of Hydrogen Fluoride: Line Positions and Line Shapes. Part II. Treatment of Data and Results*, J. Opt. Soc. Am., JOSA 52 (1962) 1113–1119. https://doi.org/10.1364/JOSA.52.001113.

[7] G. Herzberg, Molecular Spectra Vol I, D.Van Nostrand Company Inc., 1950. http://archive.org/details/molecularspectra032774mbp (accessed September 5, 2023).

[8] S.V. Khristenko, V.P. Shevelko, A.I. Maslov, Molecular Spectra, in: S.V. Khristenko, V.P. Shevelko, A.I. Maslov (Eds.), Molecules and Their Spectroscopic Properties, Springer, Berlin, Heidelberg, 1998: pp. 87–121. https://doi.org/10.1007/978-3-642-71946-2_5.

[9] H. Lefebvre-Brion, R.W. Field, The spectra and dynamics of diatomic molecules, Revised and enlarged edition, Elsevier, Amsterdam, 2004.

[10] S.A. Sandford, L.J. Allamandola, The Physical and Infrared Spectral Properties of CO 2 in Astrophysical Ice Analogs, The Astrophysical Journal 355 (1990) 357. https://doi.org/10.1086/168770.

[11] K. Coenen, F. Gallucci, B. Mezari, E. Hensen, M. van Sint Annaland, An in-situ IR study on the adsorption of CO2 and H2O on hydrotalcites, Journal of CO2 Utilization 24 (2018) 228–239. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.01.008.

[12] F. Azzolina-Jury, F. Thibault-Starzyk, Mechanism of Low Pressure Plasma-Assisted CO2 Hydrogenation Over Ni-USY by Microsecond Time-resolved FTIR Spectroscopy, Top Catal 60 (2017) 1709–1721. https://doi.org/10.1007/s11244-017-0849-2.

[13] R.J. Waltman, Evidence for the unimolecular decomposition of CF3OCF3 to COF2 and CF4 by high energy irradiation, Journal of Fluorine Chemistry 156 (2013) 378–381. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.08.002.

[14] V.C. Papadimitriou, J.B. Burkholder, OH Radical Reaction Rate Coefficients, Infrared Spectrum, and Global Warming Potential of (CF3)2CFCH═CHF (HFO-1438ezy(E)), J. Phys. Chem. A 120 (2016) 6618–6628. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b06096.

[15] M.J. Hopper, J.W. Russell, J. Overend, Vibrational Intensities. XVI. COF2, COCl2, and COBr2, The Journal of Chemical Physics 48 (1968) 3765–3772. https://doi.org/10.1063/1.1669683.

[16] P.J.H. Woltz, A.H. Nielsen, The Infrared Spectra of CF4 and GeF4, The Journal of Chemical Physics 20 (1952) 307–312. https://doi.org/10.1063/1.1700399.

[17] C.M. Roehl, D. Boglu, C. Brühl, G.K. Moortgat, Infrared band intensities and global warming potentials of CF4, C2F6, C3F8, C4F10, C5F12, and C6F14, Geophysical Research Letters 22 (1995) 815–818. https://doi.org/10.1029/95GL00488.

[18] L.H. Jones, C. Kennedy, S. Ekberg, Potential constants of CF4, The Journal of Chemical Physics 69 (1978) 833–838. https://doi.org/10.1063/1.436598.

[19] X.-G. Wang, E.L. Sibert, J.M.L. Martin, Anharmonic force field and vibrational frequencies of tetrafluoromethane (CF4) and tetrafluorosilane (SiF4), The Journal of Chemical Physics 112 (2000) 1353–1366. https://doi.org/10.1063/1.481590.

[20] A.N. Alcaraz, J. Codnia, M.L. Azcárate, SiF4 IR Photodissociation: Gas phase reactions of SiF3 with CH4, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 205 (2009) 79–83. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.04.009.
[21] P. Francis, C. Chaffin, A. Maciejewski, C. Oppenheimer, Remote determination of SiF4 in volcanic plumes: A new tool for volcano monitoring, Geophysical Research Letters 23 (1996) 249–252. https://doi.org/10.1029/96GL00022.
[22] A.E. Guber, U. Köhler, FTIR spectroscopy for the analysis of selected exhaust gas flows in silicon technology, Journal of Molecular Structure 348 (1995) 209–212. https://doi.org/10.1016/0022-2860(95)08626-7.
[23] E.M. Zagrebina, A.V. Generalov, A.Yu. Klyushin, K.A. Simonov, N.A. Vinogradov, M. Dubois, L. Frezet, N. Mårtensson, A.B. Preobrajenski, A.S. Vinogradov, Comparative NEXAFS, NMR, and FTIR Study of Various-Sized Nanodiamonds: As-Prepared and Fluorinated, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 835–844. https://doi.org/10.1021/jp510618s.
[24] V.Yu. Osipov, N.M. Romanov, K. Kogane, H. Touhara, Y. Hattori, K. Takai, Intrinsic infrared absorption for carbon–fluorine bonding in fluorinated nanodiamond, Mendeleev Communications 30 (2020) 84–87. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.028.
[25] I. Plitz, F. Badway, J. Al-Sharab, A. DuPasquier, F. Cosandey, G.G. Amatucci, Structure and Electrochemistry of Carbon-Metal Fluoride Nanocomposites Fabricated by Solid-State Redox Conversion Reaction, J. Electrochem. Soc. 152 (2004) A307. https://doi.org/10.1149/1.1842035.
[26] J.-P. EYMERY, J. TEILLET, Spectrométrie Mössbauer, Techniques de l'Ingénieur (1994). https://doi.org/10.51257/a-v1-p2600.
[27] H. Guérault, M. Tamine, J.M. Grenèche, Mössbauer study of nanostructured iron fluoride powders, J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 9497. https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/45/311.
[28] M. Dubois, K. Guérin, Y. Ahmad, N. Batisse, M. Mar, L. Frezet, W. Hourani, J.-L. Bubendorff, J. Parmentier, S. Hajjar-Garreau, L. Simon, Thermal exfoliation of fluorinated graphite, Carbon 77 (2014) 688–704. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.074.
[29] V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, Y.V. Butenko, I.Yu. Mal'kov, V.M. Titov, Onion-like carbon from ultra-disperse diamond, Chemical Physics Letters 222 (1994) 343–348. https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)87072-1.
[30] V.V. Roddatis, V.L. Kuznetsov, Y.V. Butenko, D.S. Su, R. Schlögl, Transformation of diamond nanoparticles into carbon onions under electron irradiation, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 1964–1967. https://doi.org/10.1039/B110487J.
[31] S. Welz, Y. Gogotsi, M.J. McNallan, Nucleation, growth, and graphitization of diamond nanocrystals during chlorination of carbides, Journal of Applied Physics 93 (2003) 4207–4214. https://doi.org/10.1063/1.1558227.
[32] Yu.V. Butenko, S. Krishnamurthy, A.K. Chakraborty, V.L. Kuznetsov, V.R. Dhanak, M.R.C. Hunt, L. Šiller, Photoemission study of onionlike carbons produced by annealing nanodiamonds, Phys. Rev. B 71 (2005) 075420. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.075420.
[33] O.O. Mykhaylyk, Y.M. Solonin, D.N. Batchelder, 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, Journal of Applied Physics 97 (2005) 074302. https://doi.org/10.1063/1.1868054.
[34] J. Xiao, J.L. Li, P. Liu, G.W. Yang, A new phase transformation path from nanodiamond to new-diamond via an intermediate carbon onion, Nanoscale 6 (2014) 15098–15106. https://doi.org/10.1039/C4NR05246C.
[35] Y. Lin, X. Sun, D.S. Su, G. Centi, S. Perathoner, Catalysis by hybrid sp^2/sp^3 nanodiamonds and their role in the design of advanced nanocarbon materials, Chem. Soc. Rev. 47 (2018) 8438–8473. https://doi.org/10.1039/C8CS00684A.
[36] V. Popov, Several Aspects of Application of Nanodiamonds as Reinforcements for Metal Matrix Composites, Applied Sciences 11 (2021) 4695. https://doi.org/10.3390/app11104695.
[37] Z. Feng, Y. Lin, C. Tian, H. Hu, D. Su, Combined study of the ground and excited states in the transformation of nanodiamonds into carbon onions by electron energy-loss spectroscopy, Sci Rep 9 (2019) 3784. https://doi.org/10.1038/s41598-019-40529-2.

[38] J. Cebik, J.K. McDonough, F. Peerally, R. Medrano, I. Neitzel, Y. Gogotsi, S. Osswald, Raman spectroscopy study of the nanodiamond-to-carbon onion transformation, Nanotechnology 24 (2013) 205703. https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/20/205703.
[39] L. Li, X. Zhao, Transformation between Different Hybridized Bonding Structures in Two-Dimensional Diamond-Based Materials, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 22168–22179. https://doi.org/10.1021/jp205271x.
[40] A.G. Kvashnin, L.A. Chernozatonskii, B.I. Yakobson, P.B. Sorokin, Phase Diagram of Quasi-Two-Dimensional Carbon, From Graphene to Diamond, Nano Lett. 14 (2014) 676–681. https://doi.org/10.1021/nl403938g.
[41] D. Qiu, Z. Zhang, J. Li, S. Cheng, H. Li, Structural and electronic properties of two-dimensional (110) diamond nanofilms by first-principles calculations, Diamond and Related Materials 84 (2018) 55–61. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.03.003.
[42] S.M. Clark, K.-J. Jeon, J.-Y. Chen, C.-S. Yoo, Few-layer graphene under high pressure: Raman and X-ray diffraction studies, Solid State Communications 154 (2013) 15–18. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.10.002.
[43] F. Ke, L. Zhang, Y. Chen, K. Yin, C. Wang, Y.-K. Tzeng, Y. Lin, H. Dong, Z. Liu, J.S. Tse, W.L. Mao, J. Wu, B. Chen, Synthesis of Atomically Thin Hexagonal Diamond with Compression, Nano Lett. 20 (2020) 5916–5921. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01872.
[44] F. Ke, Y. Chen, K. Yin, J. Yan, H. Zhang, Z. Liu, J.S. Tse, J. Wu, H. Mao, B. Chen, Large bandgap of pressurized trilayer graphene, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 116 (2019) 9186–9190.
[45] Z. Tao, J. Du, Z. Qi, K. Ni, S. Jiang, Y. Zhu, Raman spectroscopy study of sp2 to sp3 transition in bilayer graphene under high pressures, Applied Physics Letters 116 (2020) 133101. https://doi.org/10.1063/1.5135027.
[46] Y. Horbatenko, M. Yousaf, J. Lee, T.H. Choi, R.S. Ruoff, N. Park, Synergetic interplay between pressure and surface chemistry for the conversion of sp2-bonded carbon layers into sp3-bonded carbon films, Carbon 106 (2016) 158–163. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.012.
[47] M.A. Ribas, A.K. Singh, P.B. Sorokin, B.I. Yakobson, Patterning nanoroads and quantum dots on fluorinated graphene, Nano Res. 4 (2011) 143–152. https://doi.org/10.1007/s12274-010-0084-7.
[48] L.Yu. Antipina, P.B. Sorokin, Converting Chemically Functionalized Few-Layer Graphene to Diamond Films: A Computational Study, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 2828–2836. https://doi.org/10.1021/jp510390b.
[49] D. Odkhuu, D. Shin, R.S. Ruoff, N. Park, Conversion of multilayer graphene into continuous ultrathin sp3-bonded carbon films on metal surfaces, Sci Rep 3 (2013) 3276. https://doi.org/10.1038/srep03276.
[50] L.A. Chernozatonskii, P.B. Sorokin, A.G. Kvashnin, D.G. Kvashnin, Diamond-like C2H nanolayer, diamane: Simulation of the structure and properties, Jetp Lett. 90 (2009) 134–138. https://doi.org/10.1134/S0021364009140112.
[51] P.V. Bakharev, M. Huang, M. Saxena, S.W. Lee, S.H. Joo, S.O. Park, J. Dong, D.C. Camacho-Mojica, S. Jin, Y. Kwon, M. Biswal, F. Ding, S.K. Kwak, Z. Lee, R.S. Ruoff, Chemically induced transformation of chemical vapour deposition grown bilayer graphene into fluorinated single-layer diamond, Nat. Nanotechnol. 15 (2020) 59–66. https://doi.org/10.1038/s41565-019-0582-z.
[52] S. Rajasekaran, F. Abild-Pedersen, H. Ogasawara, A. Nilsson, S. Kaya, Interlayer Carbon Bond Formation Induced by Hydrogen Adsorption in Few-Layer Supported Graphene, Phys. Rev. Lett. 111 (2013) 085503. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.085503.
[53] F. Piazza, Kelvin Cruz, M. Monthioux, P. Puech, I. Gerber, Raman evidence for the successful synthesis of diamane, Carbon 169 (2020) 129–133. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.068.
[54] P.B. Sorokin, B.I. Yakobson, Two-Dimensional Diamond—Diamane: Current State and Further Prospects, Nano Lett. 21 (2021) 5475–5484. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c01557.

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse était de préparer des nanomatériaux hautement diffusant à faible absorption neutronique, constitués uniquement de carbone et de fluor, ceci afin de combler le gap de réflectivité des neutrons dans la plage de vitesse des neutrons 90-600 m/s (se situant entre le meilleur supermiroir et le graphite). Les matériaux retenus étaient des nanodiamants de diamètre calibré (5 nm) et des graphites fluorés. Parmi les graphites fluorés, la phase $(C_2F)_n$, de composition $CF_{0,5}$, possède la distance interfeuillet la plus élevée (9 Å) permettant une réflectivité jusqu'à 220 m/s. En plus d'être recouverts d'une couche de carbones hybridés sp^2, les nanodiamants de détonation (NDD) choisis pour ce travail, car disponibles en quantité industrielle, contiennent des impuretés hydrogénés et oxygénés absorbeurs de neutrons, ainsi que des résidus métalliques activables sous flux neutronique. L'ensemble de ces impuretés limitent le potentiel de réflectivité des nanodiamants de détonation, qui devraient théoriquement posséder une réflectivité quasi-parfaite de 0 à 400 m/s. Les enjeux étaient donc multiples : synthétiser la phase $(C_2F)_n$ sans présence de graphite résiduel, éliminer les impuretés métalliques des NDD par un traitement adapté (dichlore) puis effectuer leur fluoration pour retirer les groupements hydrogénés et oxygénés ainsi que la couche de carbones sp^2 à leur surface.

Dans un premier temps, le travail de cette thèse s'est concentré sur l'élaboration de la phase intermédiaire $(C_2F)_n$ des graphites fluorés covalents. Malgré la difficulté d'obtention de cette dernière, de par son domaine de température de fluoration restreint (350-400 °C) et la grande réactivité du fluor moléculaire F_2 entrainant une tendance à la surfluoration et le risque d'exfoliation, nous sommes parvenus à synthétiser des poudres de graphites fluorés à haute teneur en $(C_2F)_n$ dont la teneur maximale obtenue est de 96 % de $(C_2F)_n$, avec une distance interplannaire d'environ 9 Å. Pour cela, la fluoration du graphite s'est déroulée en deux étapes, une première fluoration sous F_2 à 390 °C afin de synthétiser la phase $(C_2F)_n$, puis une deuxième phase de recuit sous F_2 à des températures variables afin de propager la diffusion du fluor au sein des grains et convertir les C sp^2 en $(C_2F)_n$, sans toutefois les surfluorer et aboutir à la phase $(CF)_n$. Disposer d'une phase $(C_2F)_n$ quasi-pure a permis de contribuer à sa compréhension et de faire avancer les connaissances sur leur caractérisation, en particulier par les spectroscopies RMN et infrarouge.

Plusieurs campagnes de mesures en utilisant le faisceau de neutrons lents de l'instrument PF1B à l'ILL (Grenoble, France) ont été menées avec la construction d'un diffractomètre unique au monde spécialement adapté pour nos travaux dans le but de déterminer le potentiel de réflectivité des neutrons lents de ces échantillons de $(C_2F)_n$ sous forme de poudre. Les mesures ont révélé qu'un graphite fluoré riche en $(C_2F)_n$ peut être utilisé comme un réflecteur efficace pour les neutrons lents dont les longueurs d'onde se situent dans la gamme $\lambda_n^{Bragg(Gr)} - \lambda_n^{(C_2F)_n} \cong 6 - 18$ Å et en dessous, couvrant complètement l'écart dans la réflectivité des réflecteurs de neutrons modernes.

Le seul inconvénient des graphites fluorés sous forme de poudre est leur impossibilité à se densifier par compaction, notamment due à la répulsion coulombienne entre les atomes de fluor. En effet, une densité élevée s'avère indispensable pour favoriser les interactions neutron-matière et ainsi favoriser la réflectivité des neutrons lents. Afin de palier la difficulté que représente la densification de tels composés, des feuilles de graphite – qui sont par extension plus dense qu'une poudre – ont été fluorées

en appliquant les conditions de fluoration développée pour les poudres de graphite. Le principal désavantage des feuilles de graphite réside dans le risque d'exfoliation, ce qui nuirait drastiquement aux propriétés de réflectivité des neutrons puisque le matériau perdrait de sa densité. Or, des taux élevés en $(C_2F)_n$ ont également pu être obtenus, soit ~75 %, aucune exfoliation n'a été constatée et l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées confirme la haute teneur en $(C_2F)_n$ et la grande distance interplanaire (9-9,2 Å) des feuilles de ces matériaux. De plus, la flexibilité des feuilles est maintenue après la fluoration, ce qui permettrait de construire des parois courbes avec les feuilles de graphite fluoré pour ces nouveaux réflecteurs de neutrons lents. Toutes ces caractéristiques font que les feuilles de graphite fluoré s'avèrent très prometteuses en tant que réflecteurs de neutrons lents.

L'étude approfondie des nanodiamants de détonation a permis, non seulement de déterminer la composition de la surface de ces particules, mais également d'identifier des impuretés à base de chrome et de fer, d'oxyde de silicium ou encore de baryum et de nombreuses autres impuretés à l'état de trace. Ces quantités étant en dessous de la limite de détection (LDD) des techniques de caractérisation disponibles au laboratoire, une nouvelle approche a été développée afin de faciliter leur étude. Pour cela, un traitement de combustion sélective envers les nanodiamants a été employé, ceci afin d'éliminer toutes phases carbonées et de concentrer les éléments non-combustibles, à savoir les impuretés inorganiques se trouvant dans et autour des NDD. Cette surconcentration d'impuretés a levé le verrou que représentait la LDD des appareils de caractérisation standards. De ce fait, une étude complète sur leur composition a pu être réalisée ainsi que la détermination de leur origine. Ces impuretés sont des nanoparticules pour la plupart constituées d'oxyde de chrome Cr_2O_3, d'une solution solide fer-chrome $Cr_{2-x}Fe_xO_3$ et de SiO_2. D'autres éléments comme le titane, le baryum, l'aluminium et le sodium ont également été identifiés. Ainsi, le traitement de combustion sélective s'avère être un atout majeur dans l'identification et, dans une certaine mesure, la quantification, des impuretés métalliques constituant les nanodiamants et, de par sa simplicité, constitue une méthode applicable pour d'autres matériaux.

Cette étude des impuretés métalliques a permis, non seulement de mieux comprendre la composition des NDD, mais également de développer une méthode permettant d'assurer le suivi des traitements de purification. Dans cette optique, un traitement sous dichlore a été utilisé dans le but de former des chlorures métalliques volatils qui vont être éliminés au cours du traitement sans endommager la structure diamant du matériau. Ce type de traitement, transféré d'études sur la purification des nanotubes de carbone, a été optimisé pour la première fois dans ce travail. Pour cela, une étude préliminaire de recuit sous atmosphère inerte a été réalisée révélant une graphitisation croissante à mesure que la température de recuit augmente sans toutefois altérer le cœur diamant des particules. Cela a dégagé une plage de température à adopter pour le traitement de purification sous Cl_2. Des études paramétriques ont permis d'identifier les conditions optimales de chloration, c'est-à-dire celles permettant la réduction substantielle de la quantité de résidus inorganiques. L'étude détaillée des thermogrammes des nanodiamants traités sous Cl_2 (Cl-ND) a montré une stabilisation thermique sous air après traitement. Cela est lié à la diminution des impuretés métalliques jouant un rôle catalytique dans la combustion des NDD ainsi qu'au greffage d'une faible quantité de chlore à leur surface. Nous avons également montré que la température de combustion des NDD pouvait constituer un indicateur alternatif du suivi de leur purification. Finalement, l'étude des cendres résultantes après la combustion sélective des Cl-ND a confirmé l'élimination des impuretés à base de chrome et de fer, mais a également montré que la chloration n'était pas capable de réagir avec SiO_2.

Ainsi, une fois les NDD purifiés par un traitement sous Cl_2, l'élimination totale des impuretés résiduelles a été obtenue par l'utilisation de F_2 à 520 °C permettant donc d'éliminer les groupements fonctionnels, le SiO_2 et la couche sp^2 de surface. Cela entraine une stabilisation de la surface des NDD par des liaisons covalentes C-F induisant ainsi un caractère hydrophobe. Cette hydrophobicité permet notamment d'empêcher l'adsorption d'eau en surface et donc réduire le risque potentiel d'absorption des neutrons. Les atomes de fluor maintiennent l'hybridation sp^3 en surface, contrant ainsi la métastabilité du diamant amplifiée du fait des dimensions nanométriques. L'étude approfondie de la fluoration à température ambiante et en température des NDD a permis de mieux comprendre les mécanismes de fluoration et de formation des composés fluorocarbonés résultants, ainsi que la conversion des C sp^2 et des liaisons C-H/C-OH en liaisons C-F covalentes. Il s'est avéré que ces liaisons C-F augmentent drastiquement la stabilité thermique des NDD en décalant d'environ 200 °C la température de combustion de ces derniers. Par ailleurs, il a été montré que la fluoration aboutie à la formation de fluorures métalliques non-volatils. Il est donc impératif d'utiliser dans un premier temps Cl_2 afin d'éliminer ces impuretés, puis d'utiliser F_2 pour réagir avec SiO_2 et former des nanodiamants fluorés (F-ND). Cet ordre des traitements d'halogénation a permis de produire des nanodiamants hautement purifiés possèdent une excellente stabilité thermique. De plus, nous avons mis en évidence un phénomène de défluoration et de reconstruction d'une couche de C sp^2 bien organisée à la surface des NDD purifiés et fluorés par un simple traitement thermique sous atmosphère inerte (N_2) ou réactive (Cl_2). Cette reconstruction contrôlée offre la perspective de nouveaux matériaux hybrides cœur C sp^3 et couronne C sp^2 dont l'intérêt n'a pas été exploité dans ce travail de thèse mais qui pourrait offrir des potentialités intéressantes. Dans cette partie aussi, la complexité des nanodiamants en particulier pour mettre en évidence la couche de carbones sp^2 ou son absence, nous a amenés à utiliser des caractérisations fines comme, par exemple, l'adsorption de CO suivie par spectroscopie infrarouge.

Des mesures de réflectivité des neutrons des échantillons de NDD chlorés (Cl-ND), chlorés puis fluorés (F-Cl-ND) et fluorés puis chlorés (Cl-F-ND) ont été réalisées à l'ILL sur la ligne PF1B, de la même manière que pour les graphites fluorés. Le traitement des données acquises sont actuellement en cours de traitement par nos collègues neutroniciens. Il est évident que l'élimination des impuretés métalliques et des groupements de surface, qui sont des absorbeurs de neutrons, va améliorer la réflectivité des NDD.

Ces travaux et les résultats obtenus en termes de préparation de matériaux, mais également de développement de méthodes d'investigation, ouvrent de nombreuses perspectives.
Nous avons déjà évoqué le phénomène de reconstruction de la surface des NDD fluorés qui devra être étudié plus en profondeur afin de déterminer sa zone de contrôle et la possibilité, par exemple, d'introduire pendant la reconstruction des fonctions de surface qui pourraient être de nature variée en fonction de l'application visée. Pour cette reconstruction assistée thermiquement et/ou chimiquement, disposer de précurseurs constitués de nanodiamants purs et de chimie de surface toujours identiques (avec des liaisons C-F) peut pallier le problème de disparité des compositions souvent relevé dans la littérature entre synthèses et même lots.

Il est également évident que les résultats qui seront obtenus à partir des nombreuses données expérimentales accumulées lors des multiples campagnes expérimentales à l'ILL pourront induire des modifications pour les traitements développés dans ce travail de thèse afin d'ajuster certaines

caractéristiques des matériaux préparés. La méthodologie de purification pourrait être améliorée. Le traitement simultané de chloration et de fluoration des NDD serait en particulier intéressant afin de simplifier la production de ces NDD purs qui se veut être réalisée à grande échelle pour l'application visée ici. Une source de chlore peut être ajoutée dans le réacteur de fluoration, comme le chlorure de potassium qui formera ClF_x sous F_2, probablement ClF_3, capable de réagir avec les nanodiamants.

La stabilisation de la surface par les atomes de fluor devra être confirmée sur le long terme, en l'occurrence plusieurs années. La stratégie pour contrer cette instabilité à long terme serait d'augmenter le taux de fluoration, autrement dit de densifier les points de « passivation » sur la surface. Le fluor moléculaire ne réagissant pas avec le carbone diamant, les sites de fluoration doivent être induits lors de la synthèse des NDD par l'introduction d'une quantité plus grande de groupements hydrogénés. Les C-H et C-OH en plus grande quantité sur C sp^3 seront convertis en C-F lors de la fluoration. Des nanodiamants plus défectueux en groupements hydrogénés offriraient plus de points de conversion en C-F, et *in fine* une couverture en fluor plus étendue et plus protectrice. Augmenter en surface les points de stabilisation de l'hybridation sp^3 (passivation comme dans le cas du diamane fluoré) pourrait conduire à une meilleure stabilité des NDD.

Une autre stratégie consisterait à changer les conditions de fluoration, non pas en allongeant la durée (2 fois 12 h déjà testés) ou accroitre la température (520 °C est proche de notre limite technique de 650 °C), mais en augmentant la pression de fluor pur. Un essai à 3 bars est programmé en collaboration avec la société SudFluor.

Une autre solution consisterait à augmenter la réactivité de F_2 en introduisant un catalyseur gazeux de type MF_n (IF_5, BF_3 ou ClF_3). Cette stratégie a été employée avec succès pour le graphite qui peut alors être fluoré à température ambiante (contre 350°C minimum pour F_2 pur). Un précurseur solide pour la formation de MF_n (KI, hBN, KCl) peut être ajouté dans le réacteur soumis à F_2. Comme évoqué précédemment, la solution KCl est particulièrement intéressante du fait de la présence dans le réacteur d'espèces gazeuses chlorées et un procédé « one-pot » fluoration/chloration pourrait en résulter.

Les méthodes ont été optimisées pour des NDD de diamètre 5 nm ; les extrapoler aux mêmes nanodiamants ayant subi un traitement de désagglomération est intéressant de même que de considérer des diamètres et types différents (HPHT, choc-compression, laser, …). Disposer de matériaux purifiés ou reconstruits de manière contrôlée pourrait étendre leur intégration dans des applications de haute-valeur ajoutée.

Annexes

Table des matières

ANNEXES **270**

ANNEXE 1 – COMPACTION DES POUDRES DE GRAPHITES FLUORES **271**

ANNEXE 2 – DIFFRACTOMETRE CONSTRUIT SPECIALEMENT POUR LES MESURES NEUTRONIQUES A L'ILL PAR LES MEMBRES DE L'ANR NERF **272**

ANNEXE 3 – DONNEES ATG ET ATG-MS DE L'ECHANTILLON NDB **274**

I. INFLUENCE DE LA MASSE SUR LA MESURE ATG DES NANODIAMANTS 274
II. EXPERIENCE ATG-MS DE L'ECHANTILLON NDB 275
III. REPETABILITE DES MESURES ATG L'ECHANTILLON NDB 277

ANNEXE 4 – DONNEES XPS DE COMPOSES A BASE DE CHROME ET DE FER **278**

ANNEXE 5 – TRAITEMENT THERMIQUE DES NDD SOUS ATMOSPHERE INERTE **280**

ANNEXE 6 – PURIFICATION PAR CL_2 DES NDD **281**

I. INFLUENCE DE LA DUREE ET DU DEBIT DE TRAITEMENT SOUS DICHLORE 281
II. APPROFONDISSEMENT DE L'ETUDE PARAMETRIQUE DU TRAITEMENT DE CHLORATION DES NDD 282
II.1. INFLUENCE DE LA DUREE DE TRAITEMENT SOUS CL_2 DANS LA SERIE CL(650 °C ; 20 ML/MIN)-ND . 283
II.2. INFLUENCE DE LA DUREE DE TRAITEMENT SOUS CL_2 DANS LA SERIE CL(700 °C ; 20 ML/MIN)-ND . 285
III. CARACTERISATION MET DE L'ECHANTILLON CL650-ND 286

ANNEXE 7 – PURIFICATION PAR F_2 DES NDD **288**

I. EVOLUTION DU SPECTRE IR GAZ DE F-ND LORS D'UNE SECONDE FLUORATION 288
II. ETUDE MET D'UN F-ND FLUORE A 520 °C SOUS F_2 ET REFROIDI SOUS F_2 290
III. ETUDE MET D'UN F-ND FLUORE A 520 °C SOUS F_2 IL Y A PLUSIEURS ANNEES (F-NDOLD) 291
IV. ETUDE MET DE L'ECHANTILLON F-NDOLD APRES UNE FLUORATION RECENTE (F-F-ND) 293
V. SPECTRES FTIR DES ECHANTILLONS DE CL-ND ET F-ND AVANT ET APRES IRRADIATION SOUS FLUX NEUTRONIQUE 295

REFERENCES **295**

Annexe 1 – Compaction des poudres de graphites fluorés

Une fois la synthèse d'un graphite fluoré à haute teneur en phase $(C_2F)_n$ réalisée, l'étape suivante consiste en sa densification. Cette dernière permet de réduire l'espace entre les particules, donc assurer l'homogénéité du matériau, et maximiser la réflectivité des neutrons en son sein. Plus la densité du matériau sera élevée et plus l'épaisseur des parois du réflecteur pourra être faible [1–3]. Nos collaborateurs de l'Institut Lumière Matière (ILM, Lyon, Sylvie LeFloch et Vittoria Pischedda) ont effectué le compactage des échantillons de graphites fluorés sous forme de poudre à l'aide d'une presse de 4 mm de diamètre intérieur. En guise d'exemple, la densification d'un graphite fluoré à 390 °C pendant 24 h sous F_2 puis recuit sous F_2 pendant 24 h à 450 °C (F450-KS) et de son graphite initial, KS44 (graphite Timrex, 44 µm de diamètre), sont discutés ici. La masse volumique initiale de la poudre avant compression a été évaluée à 1,17 g/cm^3 (densité relative de 37 %) pour F450-KS et à 0,89 g/cm^3 (densité relative de 38 %) pour KS44. La masse volumique théorique calculée pour F450-KS est égale à 3,172 g/cm^3 (23 % $(CF)_n$ et 77 % $(C_2F)_n$). Pour le graphite pur, elle est égale à 2,35 g/cm^3.

La ***Figure A1*** illustre le comportement en compaction de la poudre F450-KS par rapport à la poudre de graphite KS44. La densification (en %) a été déterminée à partir du rapport de la hauteur de l'échantillon avant (trait plein) et après compression (pointillés). Les poudres KS44 et F450-KS se compriment de la même manière et la poudre fluorée semble être légèrement plus compressible. Cependant, lors de la décompression, F450-KS se dilate davantage, revenant à sa forme de poudre initiale après relaxation complète de la contrainte appliquée (après ouverture de la pastilleuse). La masse volumique de F450-KS après décompression (avant l'ouverture de la pastilleuse) est de ~2,6 g/cm^3 (densité relative de 82 %). A l'inverse, une pastille dense de ~2 g/cm^3 (densité relative de 85 %) est récupérée pour KS44.

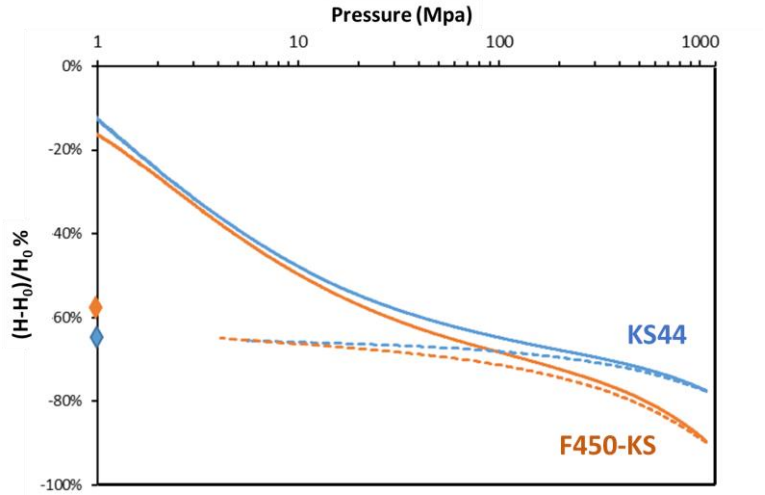

Figure A1 Évolution de la hauteur relative pour la poudre F450-KS (orange) et la poudre de graphite KS44 (bleu) au cours d'un cycle de compression (ligne continue) / décompression (ligne pointillée) jusqu'à 1 GPa. H_0 est la hauteur de l'échantillon de poudre libre placé dans la presse avant le cycle de pression. Les symboles ◊ indiquent les valeurs mesurées après la décompression et avant l'ouverture de la presse. Dans ce cas, le poids du piston et la friction maintiennent une contrainte résiduelle sur l'échantillon.

Malgré un bon taux de compaction (82 %), une fois toute contrainte retirée la poudre de GF retrouve son état initial de poudre. Il est donc très difficile d'obtenir une pastille rigide et stable de GF dans ces conditions, à cause de la répulsion coulombienne engendrée par les atomes de fluor.

Annexe 2 – Diffractomètre construit spécialement pour les mesures neutroniques à l'ILL par les membres de l'ANR NERF

Pour mesurer la section efficace élastique différentielle pour la diffusion des neutrons $\frac{d\Sigma(\lambda_n)}{d\Theta}$, où Θ est l'angle de diffusion, un dispositif expérimental dédié a été construit (***Figure A2***).

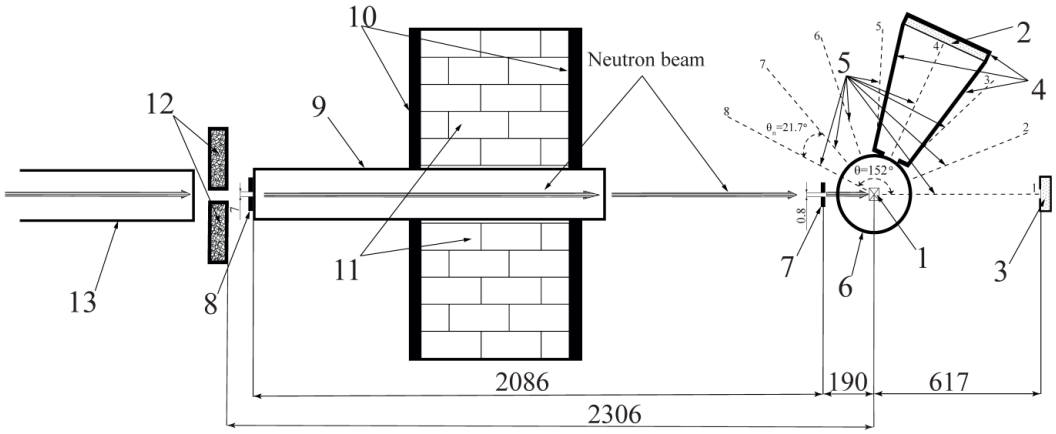

Figure A2 Schéma du diffractomètre à neutrons maison spécialisé pour les mesures des sections efficaces de neutrons à double différentielle des cristaux avec de grandes distances interatomiques (les dimensions sont données en millimètres). 1) Échantillon, 2) Détecteur sensible à la position (PSD), 3) Détecteur de surveillance, 4) Blindage en B_4C proche de 4π du détecteur PSD, 5) Positions du PSD lors du balayage de l'angle de diffusion dans le plan horizontal, 6) Chambre à vide en Al, 7) 1ère ouverture en scotch de Li, 8) 2ème ouverture en en scotch de Li, 9) Guide sous vide, 10) Blindage en B_4C, 11) Blindage en Pb, 12) Chopper, 13) Guide de neutrons.

L'échantillon positionné en (1) est touché par le faisceau de neutrons. L'échantillon était suffisamment petit pour que la baisse d'intensité du faisceau dans l'échantillon, ainsi que la baisse d'intensité des neutrons diffusés dans l'échantillon, puissent être considérées comme de petites corrections. La section efficace du faisceau de neutrons a été choisie pour être significativement plus petite que les dimensions de l'échantillon afin de connaître avec précision le flux total de neutrons incidents sur l'échantillon. Le spectre neutronique a été mesuré par la méthode du temps de vol (TOF). Le flux de capture total des neutrons a été mesuré par la méthode d'activation de la feuille d'or. Les neutrons diffusés sont détectés par le détecteur PSD BIDIM (2), dont les dimensions sont de 26 × 26 cm². Le détecteur PSD peut être tourné dans le plan horizontal autour du centre de l'échantillon et installé dans l'une des 8 positions fixes (5) de sorte que la distance entre le centre de l'échantillon et la surface de la fenêtre d'entrée du PSD soit de 617 mm. Dans la ***Figure A2***, le détecteur PSD est représenté dans la quatrième position. L'angle entre les positions du PSD a été choisi pour assurer un léger chevauchement entre les cadres adjacents du détecteur. Les neutrons diffusés par l'échantillon ont été comptés dans les positions 2 à 8, permettant une détection dans la gamme des angles de diffusion 10-150 °. La position 1 était occupée par le détecteur de moniteur (3), qui enregistrait le faisceau traversant l'échantillon. Le moniteur doit enregistrer avec précision l'intensité du faisceau incident sur l'échantillon. Dans nos mesures, la densité de flux dans le faisceau était de ~10^6 n/(cm².s). Le BIDIM, dont l'efficacité de détection des neutrons ε_D est proche de 100 %, ne peut pas enregistrer correctement une densité de flux aussi élevée. Par conséquent, l'efficacité du détecteur du moniteur, ε_M, était inférieure de trois ordres de grandeur. Afin de corréler correctement les comptes des deux détecteurs, la dépendance du rapport d'efficacité du

détecteur sur la longueur d'onde des neutrons, $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ (λ) a été mesurée séparément. Le PSD était recouvert de B_4C (4) offrant une protection contre les neutrons. Pour éviter que les neutrons diffusés dans l'air ne pénètrent dans le PSD, l'échantillon a été placé dans une chambre à vide en aluminium à parois minces. Le faisceau de neutrons était formé par deux petits diaphragmes (7 et 8). Pour mesurer la dépendance de la section efficace de diffusion par rapport à λ_n, un Chopper (12) a été installé dans le faisceau ; il a converti un faisceau de neutrons constant en une séquence périodique d'impulsions courtes. Les mesures du temps de vol d'un neutron entre le Chopper et le détecteur ont permis de déterminer sa longueur d'onde λ_n.

Annexe 3 – Données ATG et ATG-MS de l'échantillon NDb

I. Influence de la masse sur la mesure ATG des nanodiamants

L'influence de la masse initiale présente dans le creuset sur l'analyse par ATG de l'échantillon NDb a été étudiée. Trois masses ont été utilisée, 10,26 (environ 10 mg), 15,35 (~15 mg) et 19,83 mg (~20 mg). Les thermogrammes associés à ces analyses se trouvent en ***Figure A3***. On peut noter que la déshydratation ne suit pas l'augmentation de la masse puisque la plus grande déshydratation est trouvée pour une masse initiale de 15 mg. De plus, la masse résiduelle obtenue après combustion des NDD ne semble pas suivre l'augmentation de la masse, environ 2,6 et 4 %m de résidus sont obtenues à partir de 15 et 20 mg d'échantillon, comparativement aux 3,6 %m d'une poudre de 10 mg. Autrement dit, la masse initiale de 15 mg dans le creuset semble sortir du lot puisque sont thermogramme montre une plus grande déshydratation et une masse résiduelle plus faible que les deux pour les autres masses de NDb étudiées.

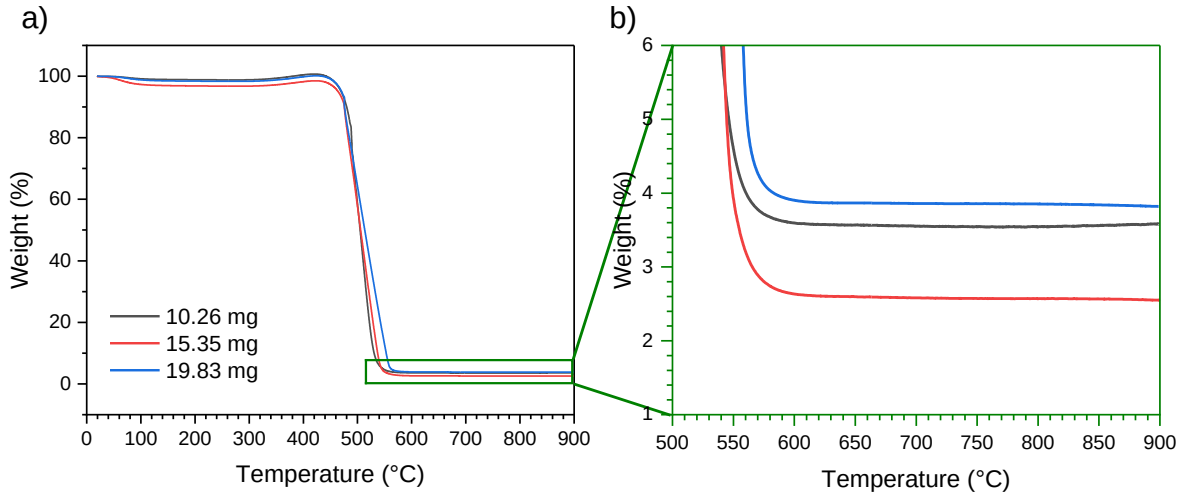

Figure A3 (**a**) Thermogrammes sous air sec de NDb à 10,26 15,35 et 19,83 mg et (**b**) zoom sur la masse résiduelle après combustion des NDD.

Ainsi, la masse d'impureté résiduelle ne serait pas liée à la masse initiale de NDb, mais répartie de manière non-uniforme dans la poudre de NDb. Dans la suite de ces travaux de thèse, toutes les mesures par ATG ont été réalisées avec des échantillons d'environ 10-11 mg.

II. Expérience ATG-MS de l'échantillon NDb

Une analyse par ATG-MS sous hélium a été réalisée sur l'échantillon NDb, où la désorption des groupes fonctionnels présents à la surface des NDD est ici détectée *in-situ* par MS pendant le chauffage de l'échantillon sous He dans la chambre ATG (***Figure A4***). Dans les conditions d'acquisition, les molécules/groupes détectés subissent une seule ionisation, ce qui signifie que z = 1. Ainsi, les signaux détectés relatifs aux masses attendues avec les intensités les plus élevées pour la signature des molécules pures (et « saturées ») H_2O (m/z 18 et 17) par déshydratation et CO/CO_2 (m/z 12, 16, 28 et 44) par décomposition des groupes oxygénés ont été tracés dans les ***Figure A4b-c***.

Le thermogramme de NDb réalisé sous He (courbe noire, ***Figure A4***) montre une perte de masse totale d'environ 10 %m. La dTG (courbe bleue foncée) associée au thermogramme sous He permet de mieux visualiser les différentes pertes de masse qui couvrent toutes un large domaine de température. Les minima sur la dTG permettent d'identifier une température moyenne de désorption pour chacune des pertes de masses, qui ne sont que de quelques % mass sur la courbe ATG. Elles sont identifiées sur la figure comme suit : vers 95 °C (I), vers 225 °C (II), vers 360 °C (III), vers 675 °C (IV) et vers 758 °C (V).

La perte de masse vers 95 °C est associé à la désorption de l'eau probablement physisorbée en surface avec la signature claire de la détection de l'eau (***Figure A4b***) avec la molécule parent H_2O (courbe verte, m/z 18, 100 %) et le fragment OH le plus abondant (courbe bleue clair, m/z 17, 23 %). Ce départ d'eau à relativement faible température concerne probablement l'hydratation de la surface des agglomérat de NDs. Un autre départ d'eau, plus progressif (signal plus large) est détecté vers 300 °C. Cette déshydratation concerne probablement une zone plus interne des agglomérats de NDD.

Lors de la montée en température, les groupements fonctionnels oxygénés donnent lieu à une émission de CO et CO_2 ***(Figure A4c)*** selon que le groupe présent contient un ou deux atomes d'oxygène. Selon la nature du groupement fonctionnel, sa température de détachement se situe dans un domaine de température caractéristique [4]. Les masses molaires attendues pour CO_2 sont celles de la molécule parent à m/z 44 (100 %) et des fragments principaux CO m/z 28 (11 %), O m/z 16 (9 %) et C m/z 12 (6 %) et pour CO, la détection de m/z 28 sera celle de la molécule parent à 100 % d'intensité et des fragments principaux C m/z 12 (5 %) et O m/z 12 (1 %). Sur la ***Figure A4c***, uniquement les masses 44 (courbe orange) et 28 (courbe violette), de plus forte intensité attendue, sont représentées. Pour m/z 28, seul le pic à 370 °C est en accord avec le spectre de masse de CO_2. La large bande de 650 à 850 °C ne semble pas être constituée d'oxygène puisque m/z 16 n'a pas été détecté dans cette zone (non montré), signe que cette thermodésorption n'est pas liée à CO ou CO_2. Concernant CO_2, une bande apparait à 660 °C, également visible pour O (non montré) et correspondant à la bande IV. D'après [4], les bandes CO et CO_2 enregistrées à 370 °C (bande III) pourraient être attribuées à la présence de groupements carboxylique (R-COOH), lactone (R-CO-O-R) ou anhydride (R-CO-O-CO-R'). La bande IV pourrait trouver son origine dans des groupements lactone (R-CO-O-R).

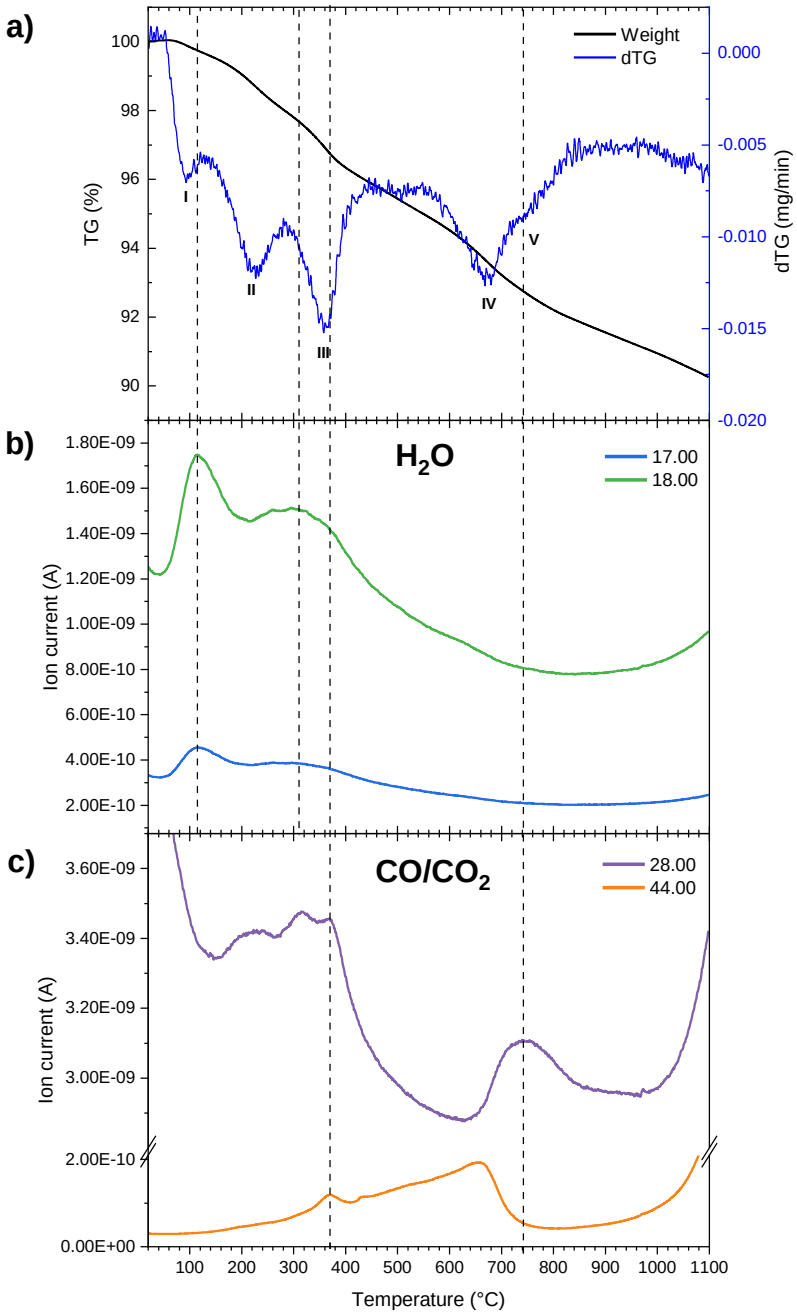

Figure A4 (**a**) Thermogramme (courbe noire, TG) de l'échantillon NDb sous atmosphère He et sa première dérivée par rapport au temps (courbe bleue, dTG). (**b-c**) Spectres de masse avec le tracé des masses principales attendues pour (**b**) H_2O et (**c**) CO/CO_2.

III. Répétabilité des mesures ATG l'échantillon NDb

Afin de déterminer la répétabilité des mesures ATG et l'incertitude de ces mesures, 5 échantillons de NDb ont été analysés avec une variation de masse initiale dans le creuset n'excédant pas 1 %. Les thermogrammes de ces échantillons sont visibles en ***Figure A5***. Les cinq thermogrammes de NDb (***Figure A5a***) semblent identiques, que cela soit dans la déshydratation, l'oxydation des impuretés métalliques ou la température de combustion. Lorsque l'on regarde plus précisément les courbes dTG associées à ces mesures (***Figure* A5*b***), on s'aperçoit que la combustion des NDD n'agit pas toujours de la même manière. En effet, il existe de petites variations autour des deux pics de combustions. Pour la masse d'impuretés résiduelle après combustion des NDD, des variations sont également observées. Ce résultat était attendu puisque nous avions fait l'hypothèse de la non-uniformité des impuretés dans la poudre de NDb. Ici les masses résiduelles varient entre 3 et 5 %m. L'incertitude a pu être calculée par la méthode des écart-types et donne une incertitude d'environ 0,8 %m. La masse résiduelles des 5 échantillons corrigée par l'incertitude a été tracée en ***Figure A5c***.

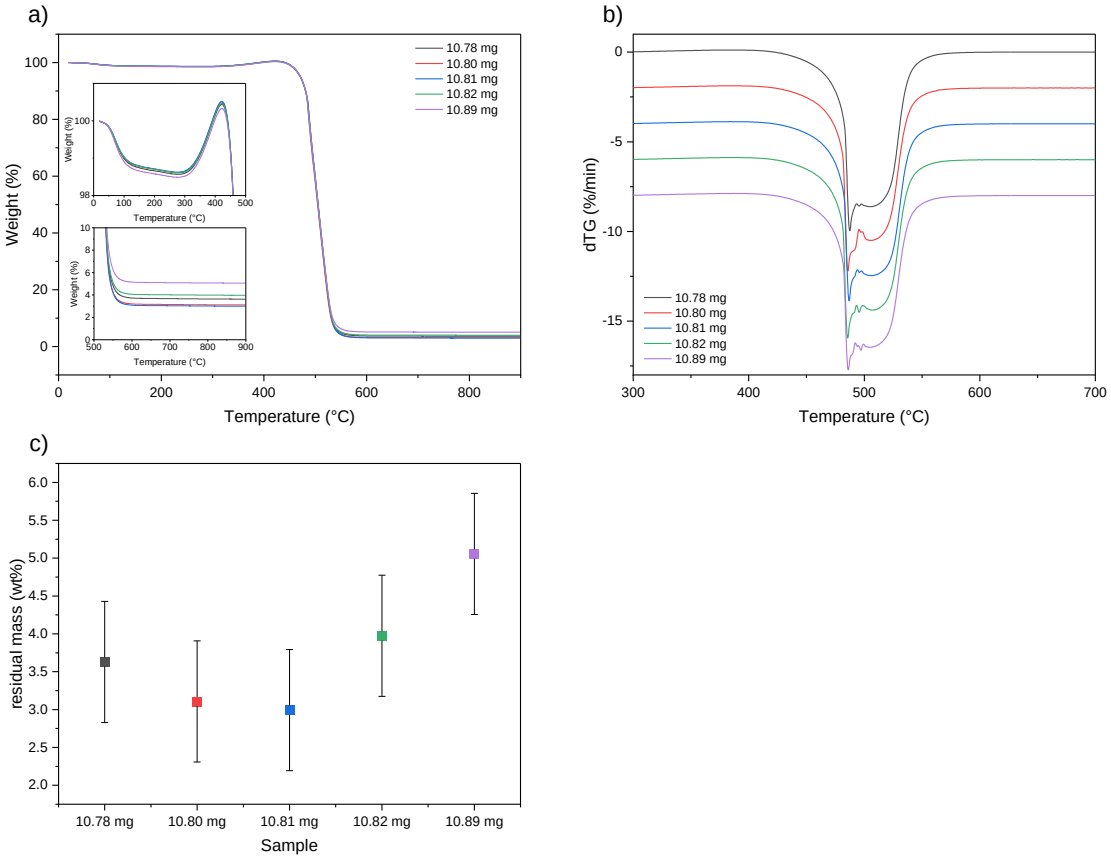

Figure A5 a) Répétabilité des thermogrammes sous air sec de NDb, avec en insert la déshydratation et de l'oxydation des NDD (haut gauche) et la masse résiduelle après combustion des NDD (bas gauche). b) Courbes dTG correspondantes. c) Valeur de la masse résiduelle après combustion de chaque échantillon et indication de la barre d'erreur calculée par la méthode des écart-types.

Annexe 4 – Données XPS de composés à base de chrome et de fer

Tableau A1 Liste des différents composés à base de chrome répertoriés dans la littérature, avec indication du d.o. de Cr, l'énergie de liaison (en eV) de Cr 2p $_{3/2}$ et 2p $_{1/2}$, et des contributions O 1s associés. Δ représente la largeur à mi-hauteur des différentes composantes.

Composé	d.o.	Cr		O 1s	Autre	Réf.
		$2p_{3/2}$	$2p_{1/2}$			
CrO_3	+VI	577,1 ± 0,2 (Δ = 2,3)	585,8 ± 0,2	528,5 ± 0,1 (Δ = 2,2)	-	a
		579,6	-	-	-	e
Na_2CrO_4	+VI	578,6 ± 0,2 (Δ = 2,0)	587,9 ± 0,2	529,1 ± 0,1 (Δ = 2,5)	Na (1s) 1069,2 (Δ = 2,5)	a
		579,8 (Δ = 2,0)	589,1 (Δ = 2,3)	-	-	b
K_2CrO_4	+VI	578,4 ± 0,2 (Δ = 1,8)	587,7 ± 0,2	528,8 ± 0,1 (Δ = 2,4)	K ($2p_{3/2}$) 291,4 (Δ = 2,5) ; K ($2p_{1/2}$) 294,3	a
		579,6 (Δ = 1,8)	588,9 (Δ = 2,3)	-	-	b
$BaCrO_4$	+VI	577,9 ± 0,2 (Δ = 2,2)	587,2 ± 0,2	528,6 ± 0,1 (Δ = 2,7)	Ba ($3d_{5/2}$) 777,7 (Δ = 2,2) ; Ba ($3d_{3/2}$) 793,1 (Δ = 2,1)	a
		579,1 (Δ = 2,2)	588,4 (Δ = 2,5)	-	-	b
$Na_2Cr_2O_7$	+VI	578,2 ± 0,2 (Δ = 2,0)	587,3 ± 0,2	528,8 ± 0,1 (Δ = 3,7)	Na (1s) 1069,4 (Δ = 2,7)	a
		579,4 (Δ = 2,0)	588,5	-	-	b
$K_2Cr_2O_7$	+VI	578,2 ± 0,2 (Δ = 2,3)	587,6 ± 0,2	528,8 ± 0,1 (Δ = 3,7)	K ($2p_{3/2}$) 290,9 (Δ = 2,3) ; K ($2p_{1/2}$) 293,5	a
		579,4 (Δ = 2,3)	588,8	-	-	b
Cr_2O_3	+III	575,6 ± 0,2 (Δ = 3,0)	6585,3 ± 0,2	529,3 ± 0,1 (Δ = 2,2)	-	a
		576,8 (Δ = 3,0)	586,5 (Δ = 3,2)	-	-	b
		576,7	-	530,3	-	c
		575,6 ; 576,7 ; 577,6 ; 578,6 ; 579,6	-	530,2 ; 532,1 ; 534,5	-	d
		575,7 ; 576,7 ; 577,5 ; 578,5 ; 578,9	-	-	-	e
$NaCrO_2$	+III	575,8 ± 0,2 (Δ = 2,8)	585,7 ± 0,2	530,9 ± 0,1 (Δ = 2,7)	Na (1s) 1071,2 (Δ = 3,2)	a
		577,0 (Δ = 2,8)	586,9 (Δ = 3,4)	-	-	b
$FeCr_2O_4$	+III	576,1 ; 577,1 ; 577,9 ; 579,0	-	530,4 ; 531,5	-	d
		575,9 ; 577,0 ; 577,9 ; 578,9	-	-	-	e
Cr (métal)	0	573,8 (Δ = 2,0)	583,0 (Δ = 2,4)	-	-	b
		574,2	-	-	-	e

a) Allen *et al*. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, nº 16 (1 janvier 1973): 1675-83.[5] ; b) Allen et Tucker. *Inorganica Chimica Acta* 16 (1 janvier 1976): 41-45. [6] ; c) Paparazzo, E. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 43, nº 2 (1 janvier 1987): 97-112. [7] ; d) Biesinger, M *et al*. *Surface and Interface Analysis* 36, nº 12 (2004): 1550-63. [8] ; e) Biesinger, *et al*. *Applied Surface Science* 257, nº 7 (15 janvier 2011): 2717-30. [9]

Tableau A2 Liste des différents composés à base de fer répertoriés dans la littérature, avec indication du d.o. de Fe, l'énergie de liaison (en eV) de Fe $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, et des contributions O 1s associés. Δ représente la largeur à mi-hauteur des différentes composantes.

Composé	d.o.	Fe		O 1s	Autre	Réf.
		$2p_{3/2}$	$2p_{1/2}$			
Fe_2O_3	+III	711,2	-	530,0	-	a
		709,8 ; 710,8 ; 711,6 ; 712,7 ; 713,7 ; 719,3	-	-	-	b
		711,0	-	529,9	-	c, d
		710,9	-	-	-	e
		711,0	724,6	-	Satellite 718,8 eV	f
		711,5	-	-	-	g
FeOOH	+III	710,3 ; 711,3 ; 712,2 ; 713,3 ; 714,4 ; 719,7		-	-	b
		711,45		530,3 ; 531,4	-	d
		712		-	-	g
Fe_3O_4	+II, +III	708,3		530,2	-	d
		710,56	724,07	-	-	f
		710,4		-	-	g
$FeCr_2O_4$	+II	709,0 ; 710,3 ; 711,2 ; 713,0 ; 713,8	-	-	-	b
FeO	+II	708,4 ; 709,7 ; 710,9 ; 712,1 ;715,4	-	-	-	b
		709,5	-	530	-	c, d
		709,4	-	-	-	e
		709,9	-	-	-	g
Fe	0	706,6	-	-	-	b, c
		706,9	-	-	-	d
		707,0	-	-	-	e
		706,5	-	-	-	g

a) Paparazzo, E. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 43, nº 2 (1 janvier 1987): 97-112. [7] ; b) Biesinger, *et al*. *Applied Surface Science* 257, nº 7 (15 janvier 2011): 2717-30. [9] ; c) Wright et Barron. *C* 3, nº 2 (juin 2017): 17. [10] ; d) Brion, D. *Applications of Surface Science* 5, nº 2 (1 juin 1980): 133-52. [11] ; e) Zhang et al. *Corrosion Science* 110 (1 septembre 2016): 57-70. [12] ; f) Yamashita et Hayes. *Applied Surface Science* 254, nº 8 (15 février 2008): 2441-49. [13] ; g) Guo *et al*. *Scientific Reports* 7, nº 1 (12 juin 2017): 3317. [14]

Annexe 5 – Traitement thermique des NDD sous atmosphère inerte

L'influence sur la stabilité thermiques des NDD constituant l'échantillon NDb après un recuit sous N_2 à 1000 °C pendant 1 h (N1000-ND) est étudié par ATG (***Figure A6***). Aucune différence n'est visible entre les thermogrammes des deux échantillons (***Figure A6a***). La zone des faibles températures d'oxydation (100-500 °C) est représenté en ***Figure A6b***. On constate que la prise de masse centrée 425 °C est toujours présente pour N1000-ND, signe qu'un recuit à 1000 °C sous N_2 n'est pas suffisant pour désorber les groupements de surface. Cela est en accord avec le spectre FTIR enregistré pour N1000-ND. On peut noter que la prise de masse due à l'oxydation est plus importante (+ 1 %m) pour N1000-ND et commence plus tôt (260 °C) que pour NDb (287 °C). Les thermogrammes semblent identiques, la dérivée de la masse en fonction du temps (dTG, ***Figure A6c***) confirme la similarité entre les deux échantillons. La seule différence réside dans le nombre de pics observé lors de la combustion du cœur diamant des particules de NDD. En effet, une seule combustion est enregistrée, en plus de celle majoritaire des NDD. Les masses résiduelles obtenues après combustion des échantillons NDb et N1000-ND analysés ici sont de 2,65 ± 0,8 %m et 3,60 ± 0,8 %m respectivement. Cette variation de la quantité d'impureté montre que les recuits à hautes températures ne favorisent pas la sublimation de certains métaux ou oxydes, mais caractérise plutôt l'inhomogénéité de la répartition des impuretés dans la poudre de NDb.

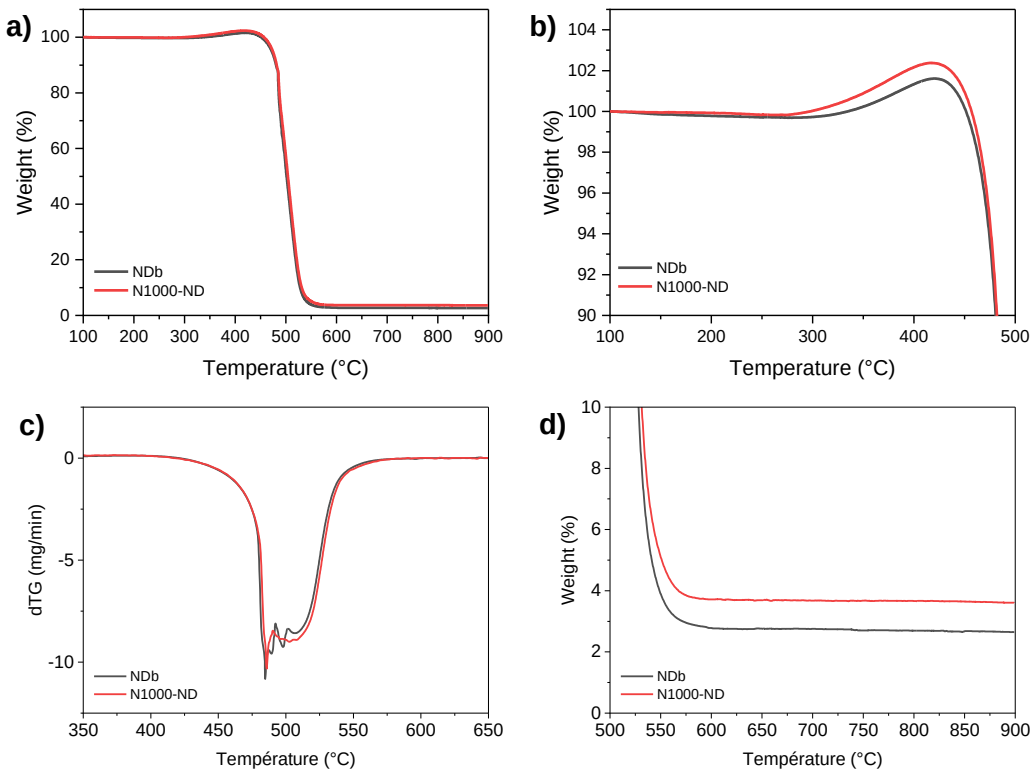

Figure A6 (**a**) Thermogrammes des échantillons NDb (courbe noire) avant et après recuit sous N_2 à 1000 °C pendant 1 h (N1000-ND, courbe rouge). (**b**) est un agrandissement des thermogrammes dans la zone 100-500 °C, (**c**) représentation dTG associées aux thermogrammes et (**d**) est un zoom sur la masse résiduelle après combustion.

Annexe 6 – Purification par Cl_2 des NDD

I. Influence de la durée et du débit de traitement sous dichlore

La ***Figure A7a*** rassemble les spectres FTIR de nanodiamants traité sous 5 mL/min de Cl_2 à 600 °C pendant 1 (Cl(1h)-ND), 2 (Cl(2h)-ND) ou 4 h (Cl(4h)-ND) en comparaison du spectre de l'échantillon NDb initial. On peut constater l'absence de la large bande OH (3600-3000 cm^{-1}) et une diminution de l'intensité des bandes de vibrations $\nu_{C=O}$ (1730 cm^{-1}) et $\delta_{OH}/\nu_{C=C}$ (1640 cm^{-1}) est constatée. A noter que les bandes des groupements $-CH_2$ et $-CH_3$ entre 3000 et 2800 cm^{-1} possèdent une intensité négative due à une mauvaise soustraction des bandes de vibrations de l'éthanol. Un élargissement de la bande ν_{C-O-C} (1090 cm^{-1}) pour toute la série Cl-ND est constaté. Les vibrations d'élongation C-Cl sont attendus vers 600-800 cm^{-1} [15–18], or une bande peu intense est visible vers 800-810 cm^{-1} qui pourrait correspondre à cet assignement. Cette intensité traduit le faible greffage du chlore sur les NDD, mais toutefois suffisant pour éliminer la plupart des groupements de surface, notamment l'eau adsorbée.

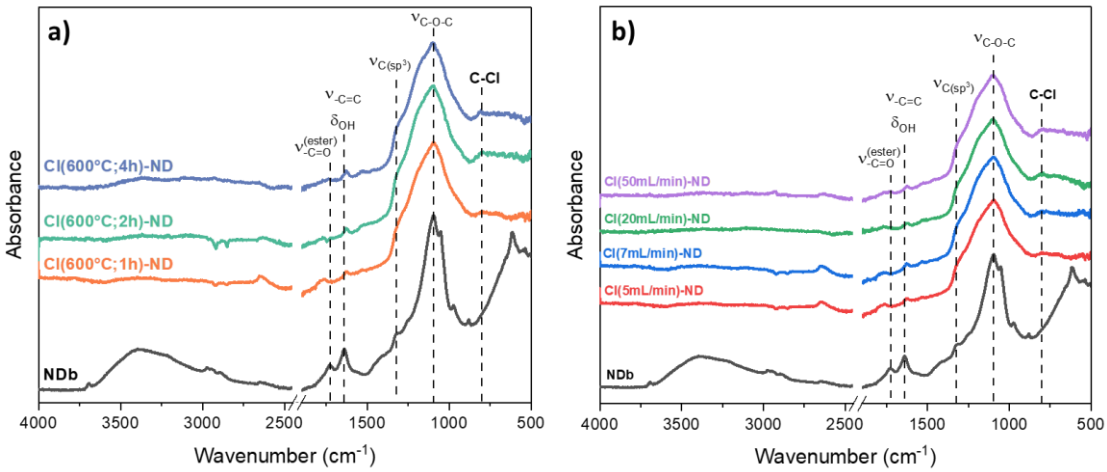

Figure A7 Spectres FTIR de ND traités (**a**) sous Cl_2 à 600 °C pendant 1, 2 ou 4 h à un débits de Cl_2 de 5 mL/min et (**b**) traités sous Cl_2 à 600 °C pendant 1h à des débits de Cl_2 de 5, 7, 20 ou 50 mL/min.

La ***Figure A7b*** rassemble les spectres FTIR de NDD traité sous Cl_2 pendant 1 h à des débit de gaz de 5, 7, 20 ou 50 mL/min (série Cl(débit)-ND). Peu de différences sont observées avec les spectres de la série de Cl-ND précédentes. De manière similaire, les spectres de la série Cl(débit)-ND montrent une élimination de la plupart des groupements de la surface des NDD, un élargissement de la bande ν_{C-O-C} et l'apparition de liaisons C-Cl (810 cm^{-1}) à partir d'un débit de Cl_2 de 20 mL/min.

II. Approfondissement de l'étude paramétrique du traitement de chloration des NDD

Afin de compléter l'étude paramétrique étudiée dans le Chapitre IV-II (§IV-II.0), des séries de NDb traités par Cl_2 sous différentes conditions ont été réalisées. La ***Figure A8*** rassemble les valeurs de masse résiduelles de ces séries de Cl-ND après leur combustion suite à leur analyse par ATG. Ainsi, les séries suivantes ont été caractérisées : NDb traité pendant 1 ou 2 h à 600 °C avec un débit de Cl_2 de 20 mL/min (***Figure A8a***), traités à 600 °C pendant 1, 2 ou 4h sous un débit de 50 mL/min (***Figure A8b***), à 650 °C pendant 30 min, 1, 2 ou 4 h sous 20 mL/min (***Figure A8c***) et à 700 °C sous 20 mL/min pendant 1, 2 ou 4 h (***Figure A8d***).

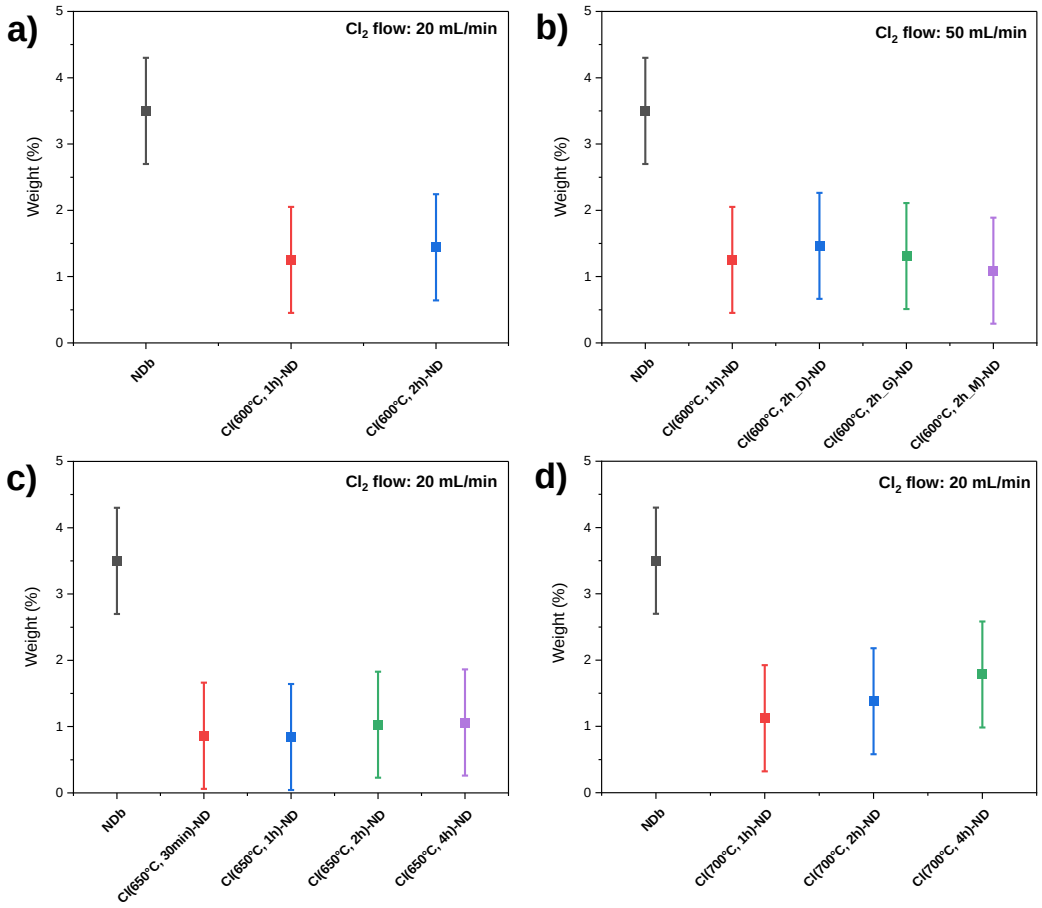

Figure A8 Masse résiduelle après combustion d'échantillons de Cl-ND : (**a**) NDb traité à 600 °C sous 20 mL/min de Cl_2 à des durées de 1 ou 2 h ; (**b**) NDb traité sous Cl_2 à 600 °C sous 50 mL/min à des durées de 1, 2 ou 4 h ; (**c**) NDb traité à 650 °C pendant 30 min, 1, 2 ou 4 h sous 20 mL/min ; (**d**) NDb traité à 700 °C sous 20 mL/min de Cl_2 pendant 1, 2 ou 4 h. Dans chaque cas, la valeur de NDb (3,5 ± 0,8 %m) est reportée.

II.1. Influence de la durée de traitement sous Cl_2 dans la série Cl(650 °C ; 20 mL/min)-ND

Afin de compléter l'étude paramétrique, la durée de réaction pour un traitement à 650 °C sous 20 mL/min de Cl_2 a été étudiée par ATG (***Figure A9a*** et ***Figure A9b***) et par spectroscopie IR (***Figure A9c***). Les résidus inorganiques obtenues après la combustion sélectives de ces échantillons de Cl-ND est représentée en ***Figure A9d***. Concernant les thermogrammes sous air des Cl-ND analysés ici (***Figure A9a***), un décalage de la température de combustion du cœur diamant des particules de NDD est constaté dès 30 min sous Cl_2. De plus, la combustion rapide se décale progressivement vers les plus hautes températures à mesure que la durée sous Cl_2 augmente (***Figure A9b***). Comme pour les précédentes séries de Cl-ND investiguées, aucune différence notable n'est observé dans les spectres FTIR de cette série d'échantillon (***Figure A9c***). L'analyse de leurs résidus inorganiques après leur combustion révèlent cependant la disparition des vibrations de Cr_2O_3 dès 30 min sous Cl_2 (***Figure A9d***).

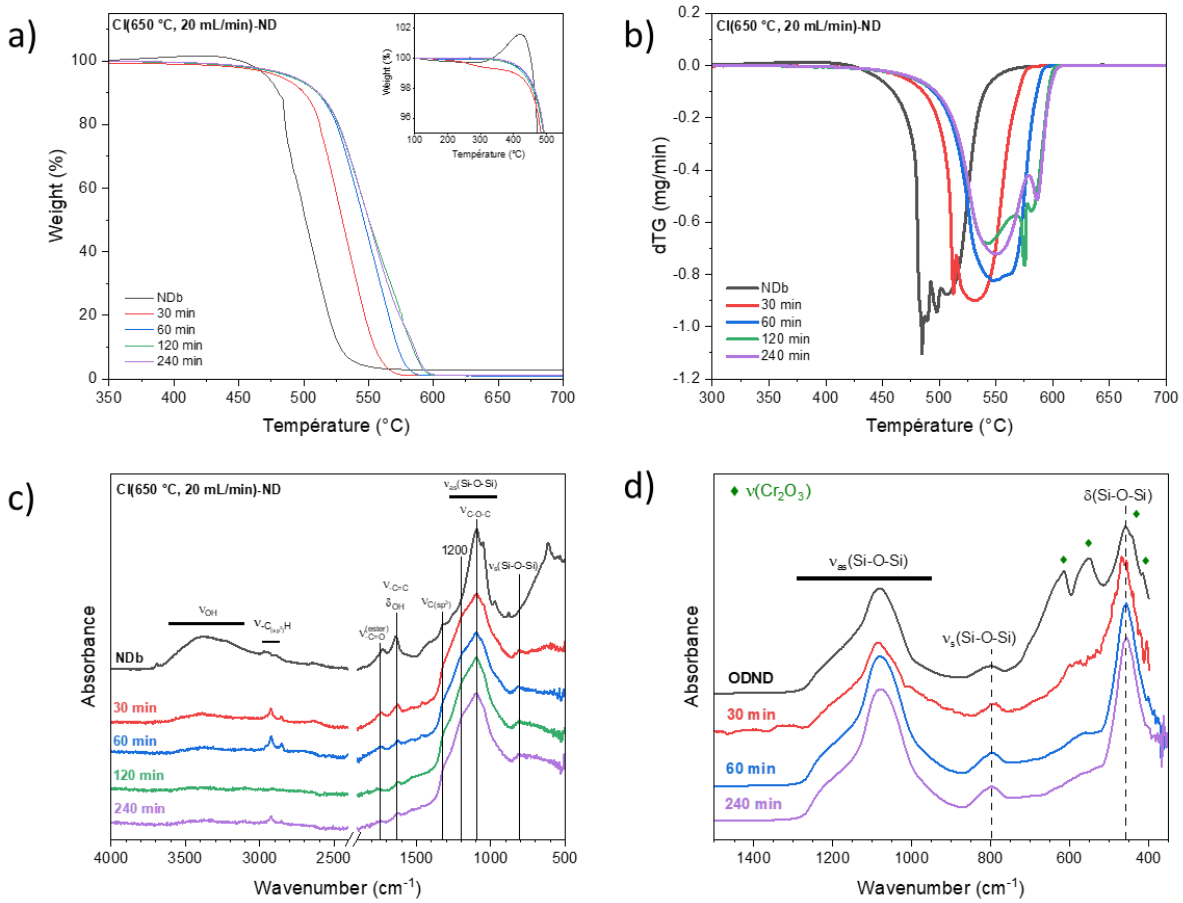

Figure A9 Thermogramme sous air (**a**), courbe dTG associées (**b**) et spectres FTIR avant (**c**) et après combustion (**d**) d'une poudre de NDb traitée à 650 °C pendant 30 min, 1, 2 ou 4 h sous 20 mL/min.

Les spectres RPE des NDD traités pendant 1, 2 ou 4h sous Cl_2 à 650 °C (20 mL/min) sont représentés en ***Figure A10***. Le même profil quasi Lorentzien est obtenu pour tous les spectres (***Figure A10a***), bien que le spectre de NDb traités pendant 4 h semble moins intense et plus large. Une augmentation de la densité de spin (assimilée à l'aire des courbes, en encart de la ***Figure A10a***) est constatée lors de traitements d'une durée de 1 et 2 h sous Cl_2. En effet, la densité de spin des ND traités pendant 4 h sous Cl_2 est nettement inférieure à celle des ND traité avec des durées de chloration plus faibles. L'étude de la largeur pic à pic des spectres (***Figure A10b***) révèle que pour des spectres enregistrés sous air, cette dernière augmente proportionnellement à l'augmentation de la durée sous Cl_2. A l'inverse, les spectres acquis sous vide primaire (traits pointillés) ne montrent pas de tendance particulière.

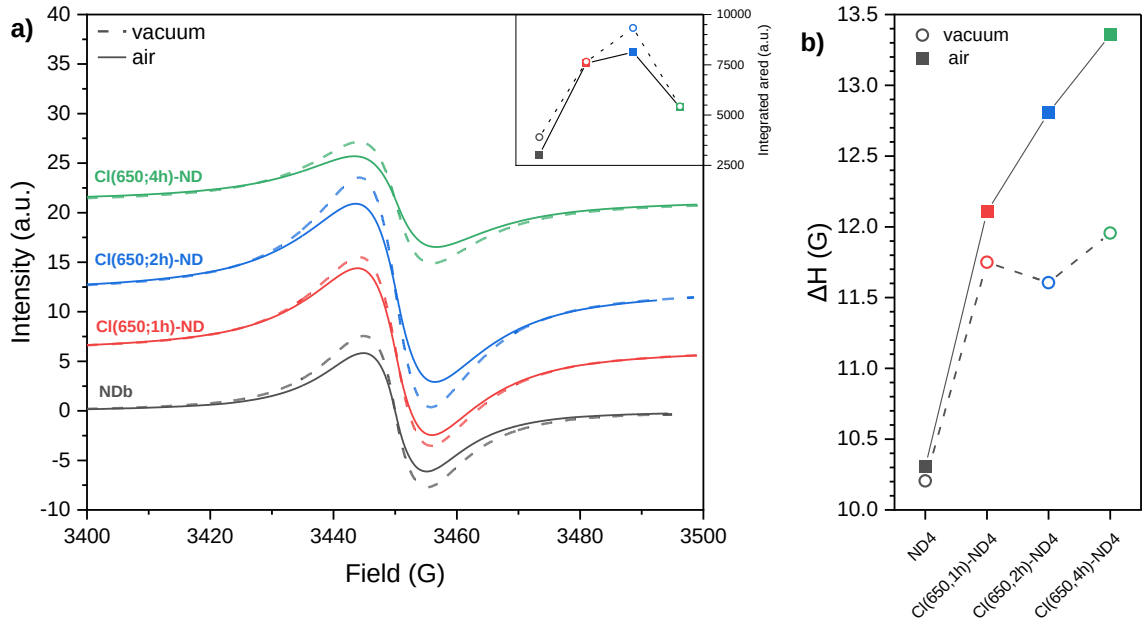

Figure A10 Spectres RPE sous vide (pointillés) et mis à l'air (trait plein) des échantillons C650-ND chlorés pendant 1, 2 ou 4h. L'aire obtenue par déconvolution des spectres par le logiciel SimFit est à retrouver en insert.

II.2. Influence de la durée de traitement sous Cl_2 dans la série Cl(700 °C ; 20 mL/min)-ND

Des NDD traités à 700 °C sous 20 mL/min de Cl_2 pendant des durées de 1, 2 ou 4 h ont été étudiés par ATG et spectroscopie IR. L'analyse des thermogrammes des Cl-ND chlorés à 700 °C pendant différentes durées (***Figure A11a***), indique qu'aucune modification de la stabilité thermique des échantillons n'est enregistrée au-delà d'1 h de traitement. La dérivée de la masse par rapport au temps (***Figure A11b***) permet de mieux visualiser l'impact de la durée de chloration à 700 °C sur la stabilité thermique des NDD. Comme observé sur les thermogrammes, la température de combustion n'est pas modifiée au-dessus d'une durée d'1 h, cependant la combustion 1 (pic fin) évolue en fonction de la durée sous Cl_2. En effet, celui-ci se décale légèrement vers les plus hautes températures puis semble diminuer en intensité pour une durée de 4 h sous Cl_2 et s'élargi. Ce ralentissement de la combustion explique probablement cette diminution d'intensité observée. En ce qui concerne les spectres FTIR des Cl-ND (***Figure A11c***) et de leurs résidus après leur combustion (***Figure A11d***), aucune différence n'est observée au sein des échantillons et en comparaison des Cl-ND précédemment étudiés.

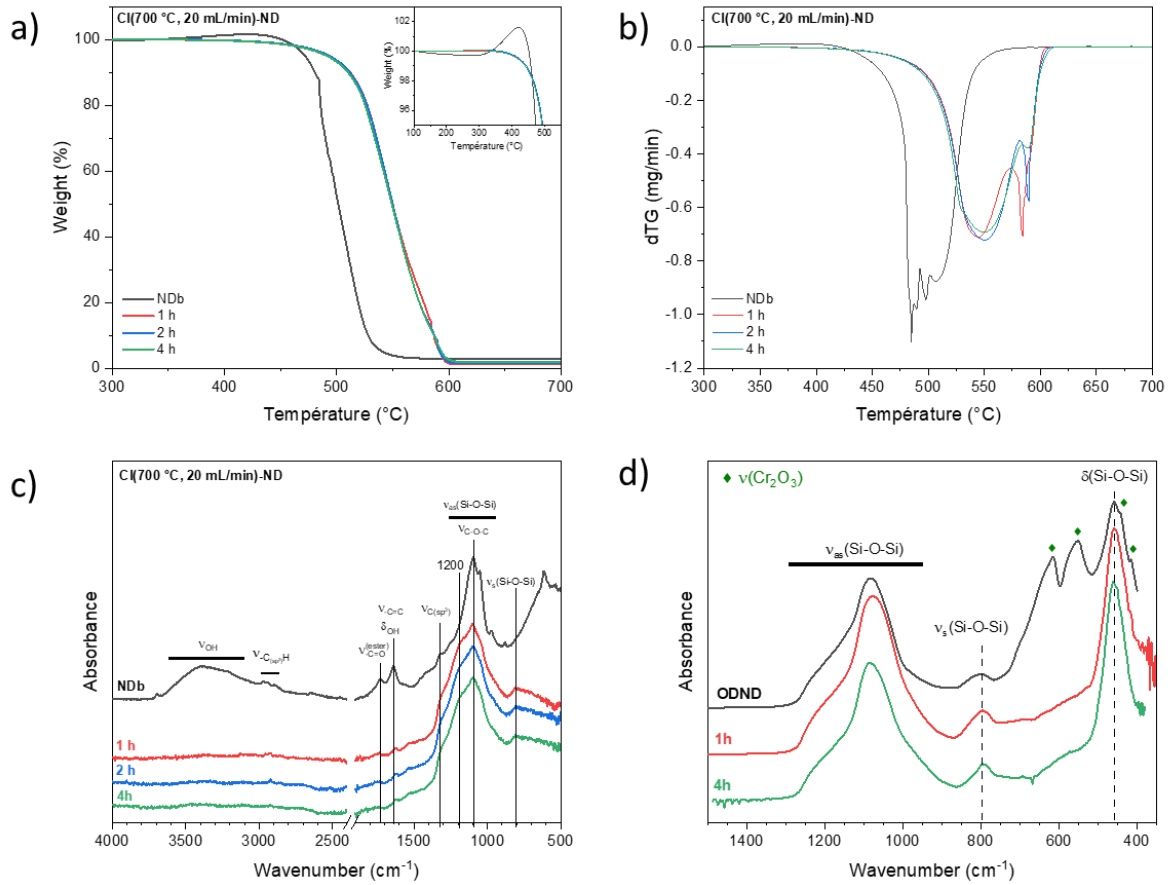

Figure A11 Thermogrammes sous air (**a**), courbe dTG associées (**b**) et spectres FTIR avant (**c**) et après combustion (**d**) d'une poudre de NDb traitée à 700 °C pendant 1, 2 ou 4 h sous 20 mL/min de Cl_2.

III. Caractérisation MET de l'échantillon Cl650-ND

Une étude locale par MET a été réalisée sur l'échantillon Cl650-ND. La ***Figure A12*** présente plusieurs micrographies MET à différents grossissements. Une micrographie à faible grossissement (***Figure A12a***) montre la présence de plusieurs agglomérats, dont un circulaire (***Figure A12b***). La micrographie HRTEM illustre de manière plus détaillée la morphologie et la cristallinité des NDD (***Figure A12c***). Les particules semblent très bien cristallisées, sans structure graphitique apparente. Le cliché SAED de Cl650-ND montre trois anneaux de diffraction, dont la distance interréticulaire (d_i) est de 2,054, 1,256 et 1,077 Å, correspondant aux plans (111), (220) et (311) du diamant, respectivement. Le paramètre de maille *a* est alors de 3,560 Å, identique à la valeur théorique attendue (3,567 Å).

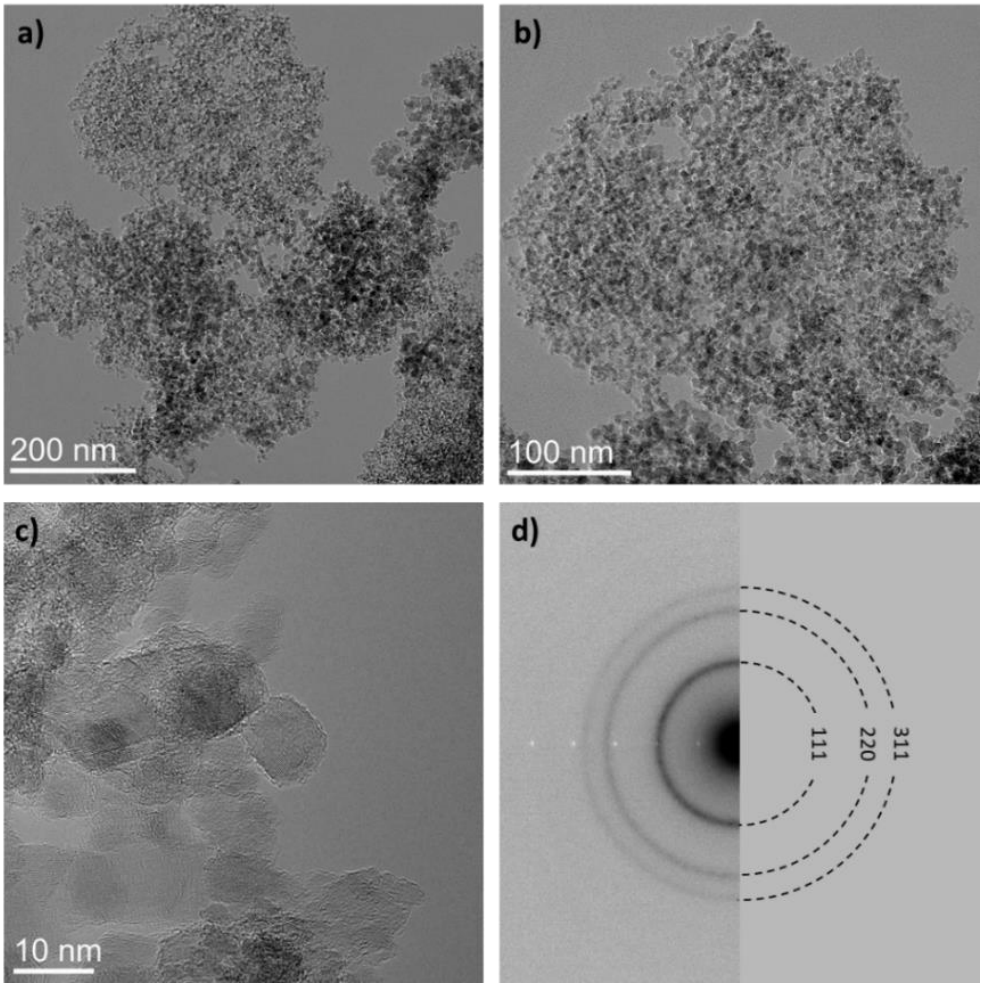

Figure A12 Micrographies MET (**a**-**b**) et HRTEM (**c**) de l'échantillon Cl650-ND, ainsi que son cliché SAED (**d**).

Des études de composition élémentaire ont également été réalisées lors de l'étude MET et des cartographies EDX représentatives des zones observées de l'échantillon Cl650-ND sont visibles dans les ***Figure A13*** et ***Figure A14*** ci-dessous.

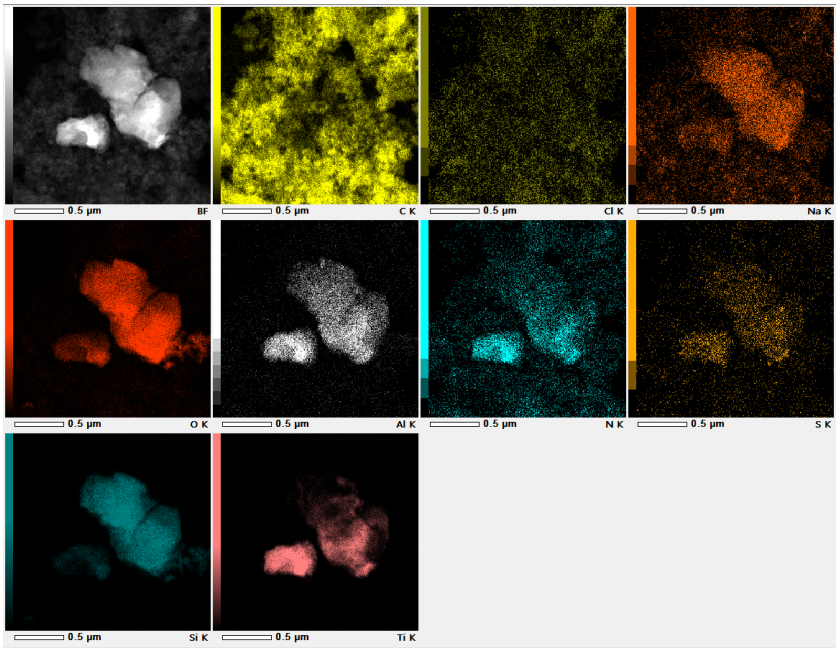

Figure A13 Cartographies EDX d'une zone de l'échantillon Cl650-ND montrant des fragments de la sonotrode utilisée après la sonication de l'échantillon.

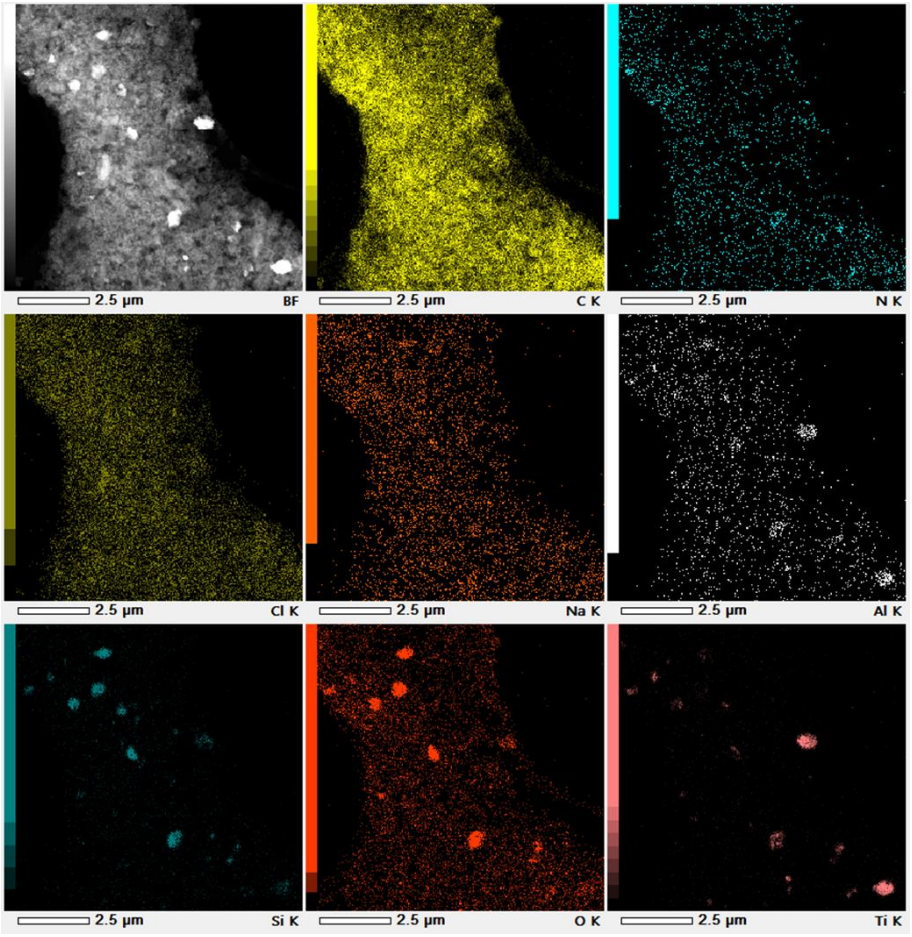

Figure A14 Cartographies EDX d'une zone de l'échantillon Cl650-ND montrant des fragments de la sonotrode utilisée après la sonication de l'échantillon.

Annexe 7 – Purification par F_2 des NDD

I. Evolution du spectre IR gaz de F-ND lors d'une seconde fluoration

Afin de suivre l'évolution de la fluoration de NDD en temps réel, et donc déterminer la durée nécessaire à la conversion complète de la surface des particules en liaisons C-F, une deuxième fluoration en température a été réalisée sur la poudre de NDb déjà fluorée en condition statique jusqu'à 520 °C (*cf* ***Figure IV-III.4***). Le protocole global de la fluoration de la poudre de NDb au cours de l'étude du mécanisme de fluoration est illustré en ***Figure A15a*** et se résume de la manière suivante : la poudre de NDb est fluorée à température ambiante pendant 50 min sous F_2, puis 1 bar de F_2 est ajouté et la chauffe du réacteur est enclenchée jusqu'à 200 °C où une première isotherme a lieu pendant 43 min. Ensuite, une deuxième isotherme de 49 min à 390 °C a été réalisée puis une dernière à 520 °C pendant 30 min. Un refroidissement est opéré sous N_2 jusqu'à température ambiante (105 min) afin d'enregistrer le spectre FTIR de l'échantillon. Celui-ci est replacé dans le four pour une ultime fluoration. A nouveau, 1 bar de F_2 est injecté à 200 °C. Cette pression est atteinte après une isotherme de 20 min à 390 °C. Finalement, une dernière isotherme est réalisée pendant 9 h à 520 °C. L'échantillon est récupéré une fois le retour à l'ambiante du four et la purge de F_2 par N_2 effectuée.

Par ailleurs, les spectres FTIR *in situ* des phases statique (200-390 °C, ***Figure A15b***) et dynamique (T > 390 °C, ***Figure A15c***) de la seconde fluoration en température ont été enregistrés.

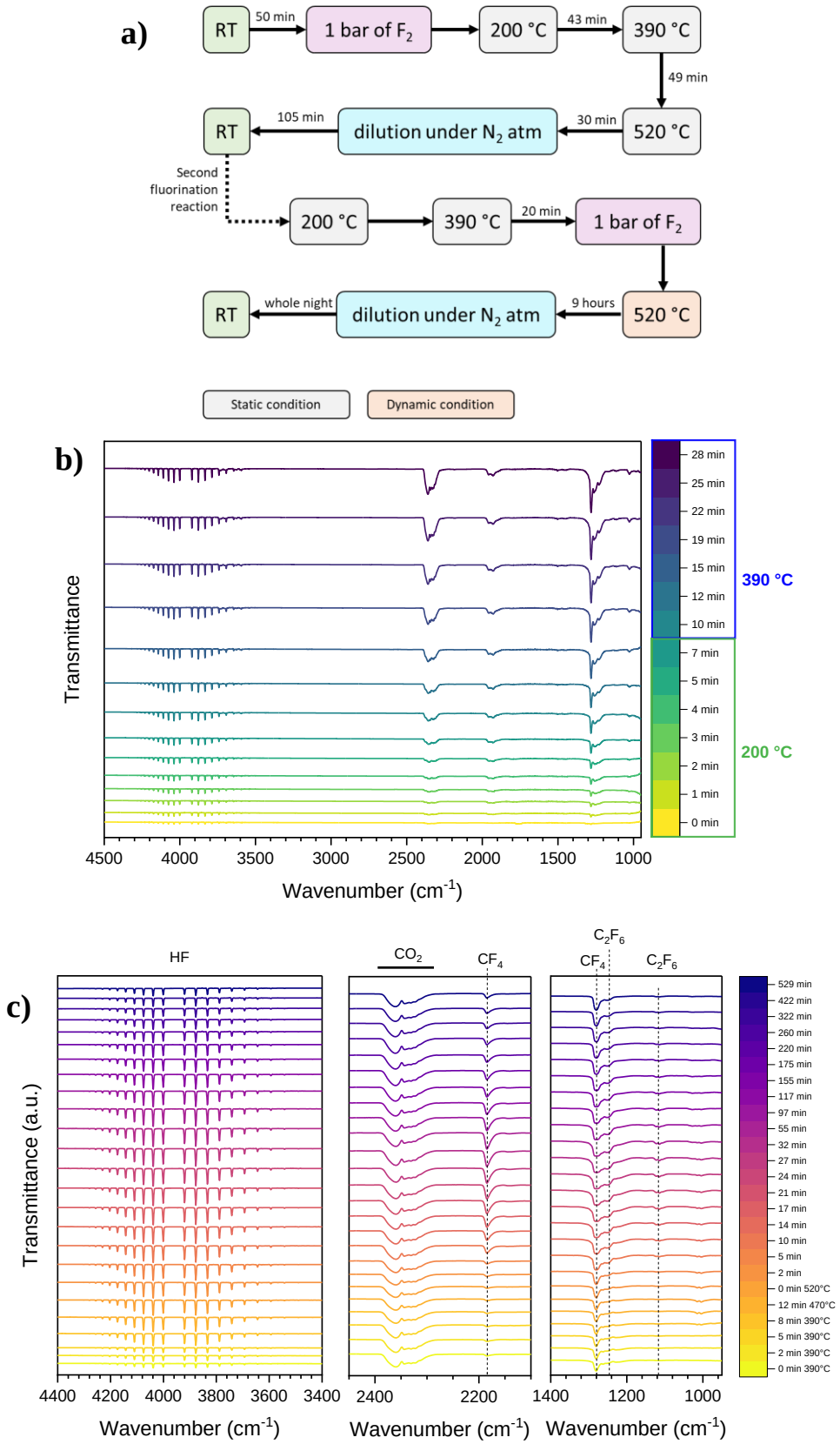

Figure A15 Protocole de fluoration de la poudre de NDb pour les expériences avec le spectromètre IR en phase gaz (a) avec (b) le suivi par spectroscopie IR de la seconde réaction de fluoration de NDb lors de la phase statique de 200 à 390 °C et (c) lors de la phase dynamique jusqu'à 520 °C pendant 9 h.

II. Etude MET d'un F-ND fluoré à 520 °C sous F_2 et refroidi sous F_2

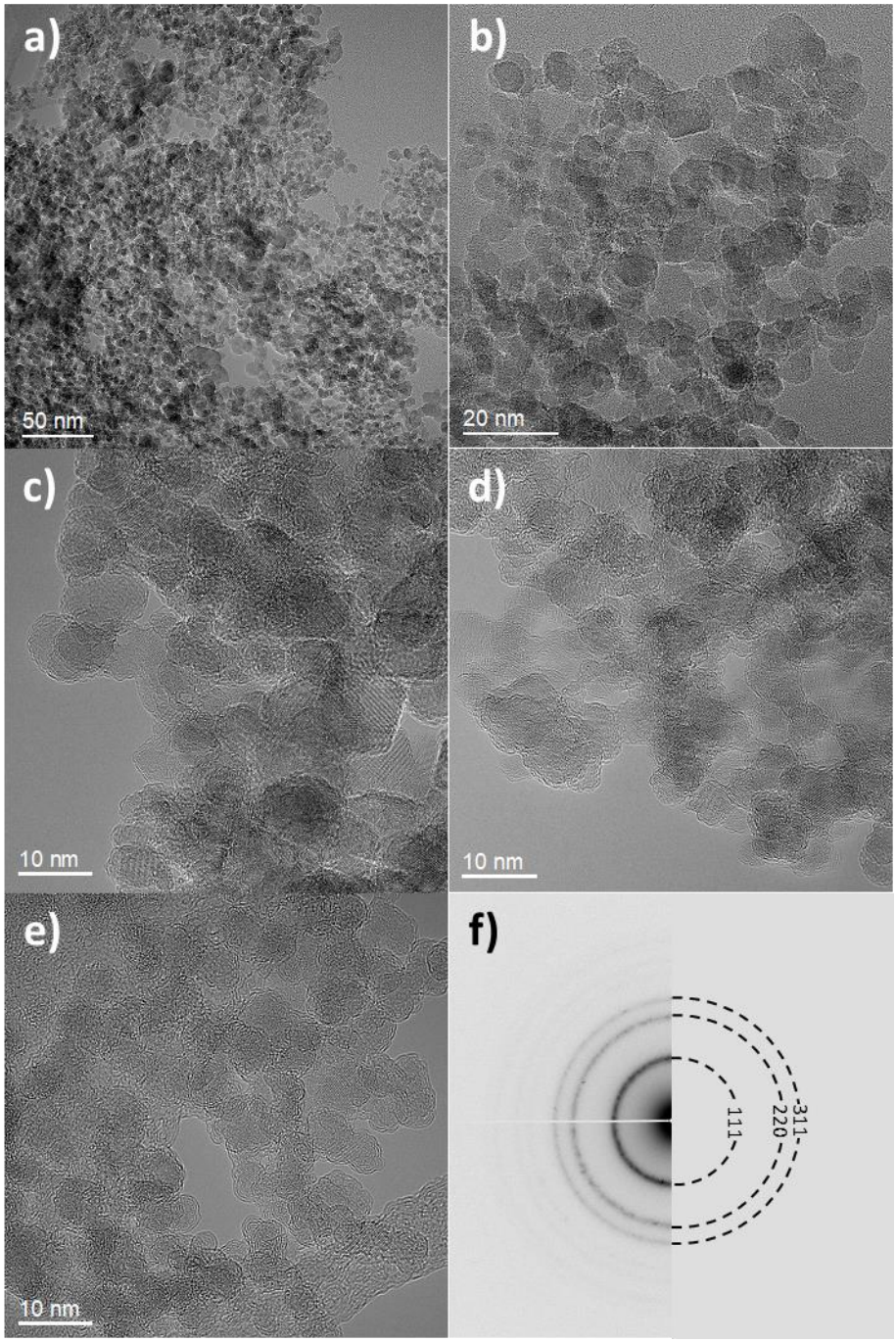

Figure A16 Micrographies MET d'une poudre de NDD fluorée à 520 °C pendant 12h puis refroidie sous F_2 avec : une micrographie à faible (**a**) et fort (**b**) grandissement, des micrographies HRTEM de particules de NDD avec quelques couches de C sp^2 (**c-d**) et d'oignons de carbone (e), ainsi qu'un cliché SAED de l'échantillon (**f**).

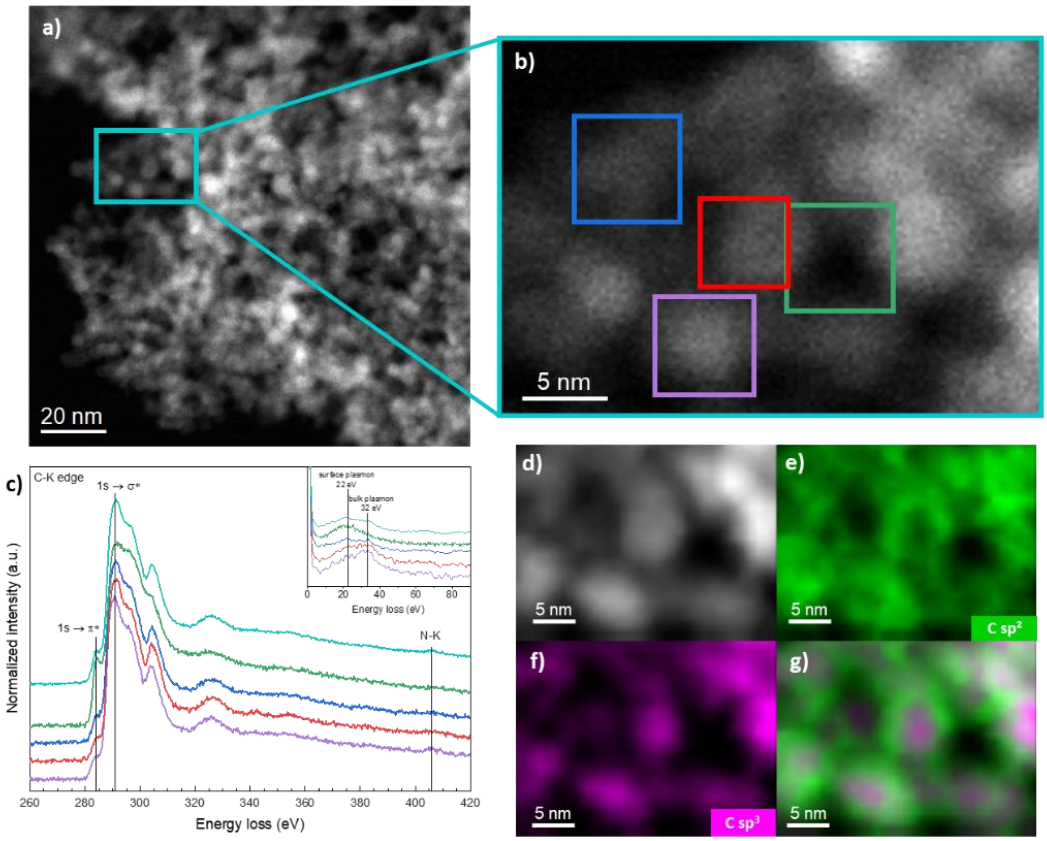

Figure A17 (a) Micrographie STEM-ADF d'un agglomérat de l'échantillon F-ND refroidi sous F_2 avec (b) un agrandissement sur la zone étudiée par spectroscopie EELS (c) dont les spectres sont repérés par des carrés de couleur différente. (d-g) image STEM-ADF initiale comparée aux cartographies des signaux C sp^2 et C sp^3 ainsi que l'image composite résultante, respectivement.

III. Etude MET d'un F-ND fluoré à 520 °C sous F_2 il y a plusieurs années (F-NDold)

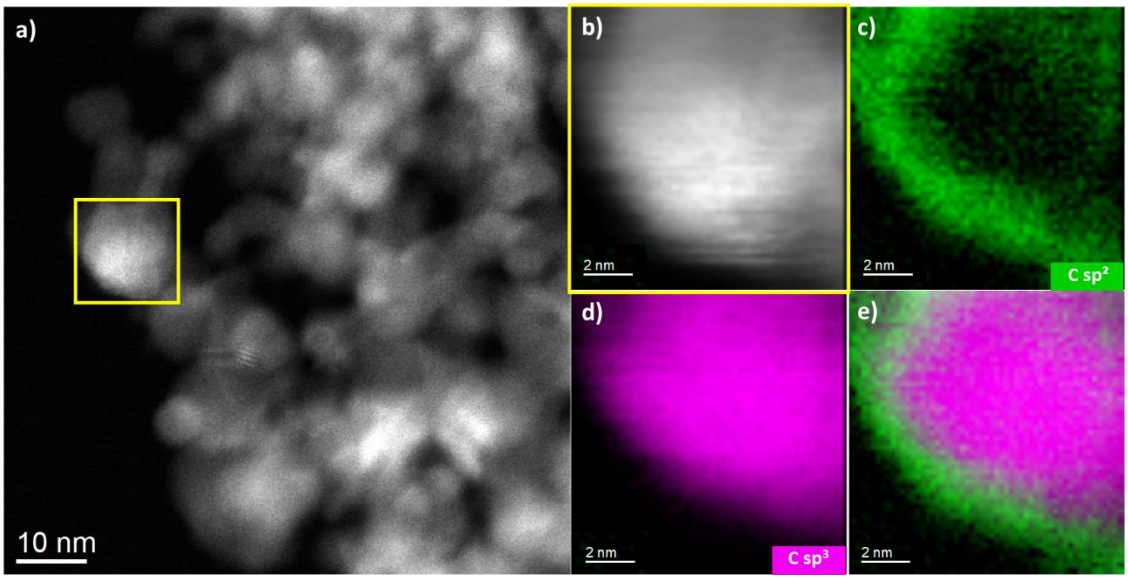

Figure A18 Image STEM-ADF d'une région de l'échantillon F-NDold (a) où la particule encadrée (a, b) a été cartographiée par spectroscopie EELS avec la répartition du C sp^2 (c) et du C sp^3 (d) pour en extraire une image composite résultante (e).

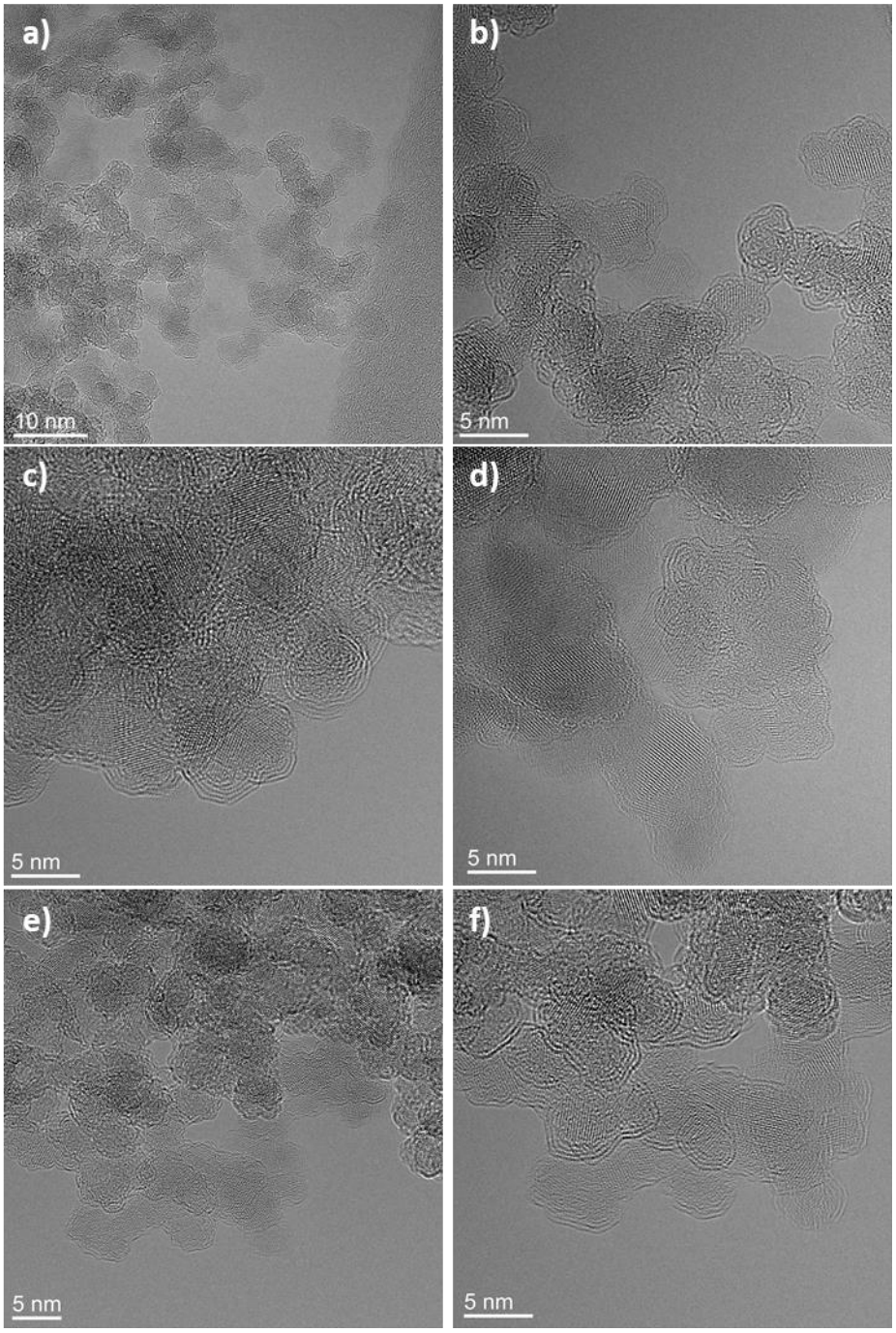

Figure A19 Micrographies MET (**a**) et HRTEM (**b-f**) d'oignons de carbone observés dans un échantillon de F-ND vieilli (F-NDold).

IV. Etude MET de l'échantillon F-NDold après une fluoration récente (F-F-ND)

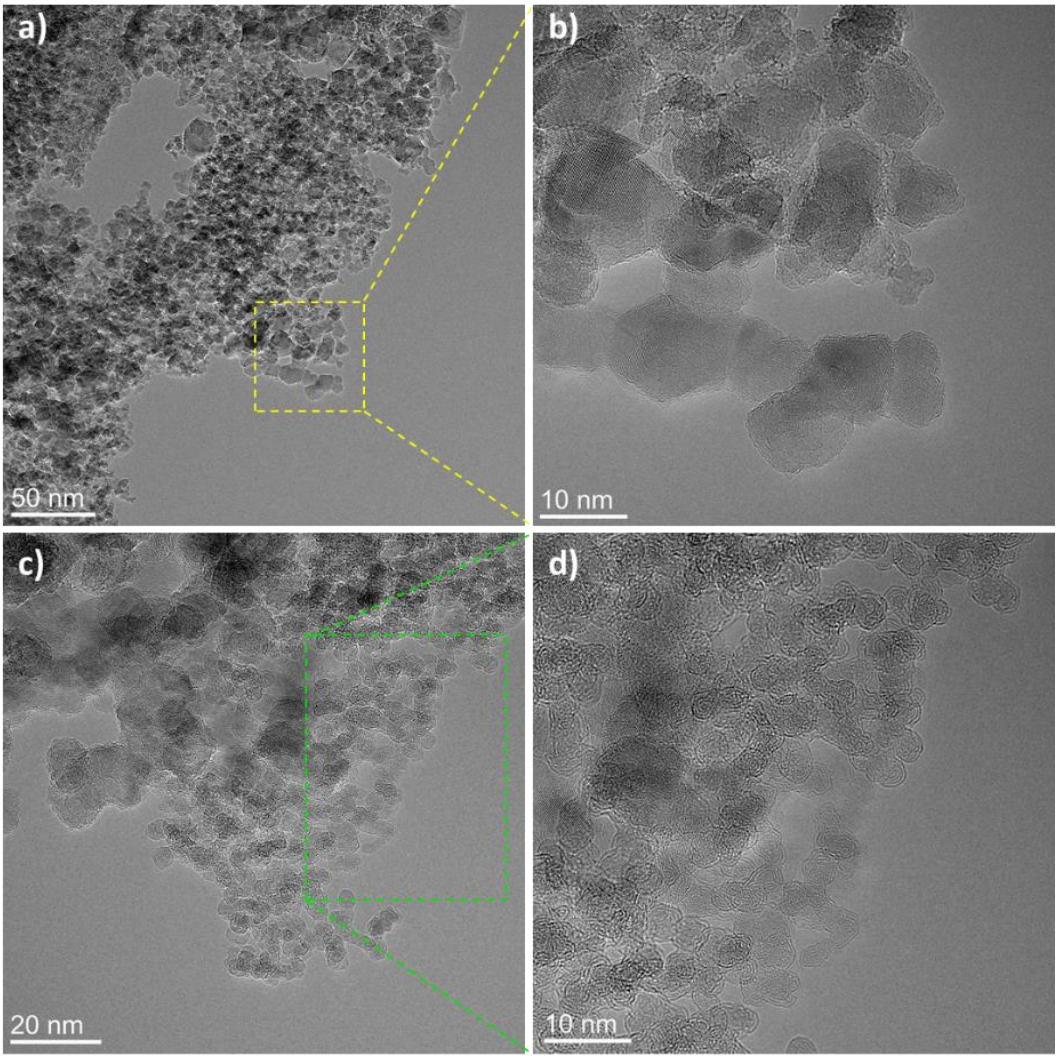

Figure A20 Micrographies MET (**a,c**) et HRTEM (**b,d**) d'une région composée de particules de NDD et d'une autre composée d'oignons de carbone, issue de l'analyse de l'échantillon F-F-ND, un F-ND fluoré il y a plusieurs année puis refluoré récemment.

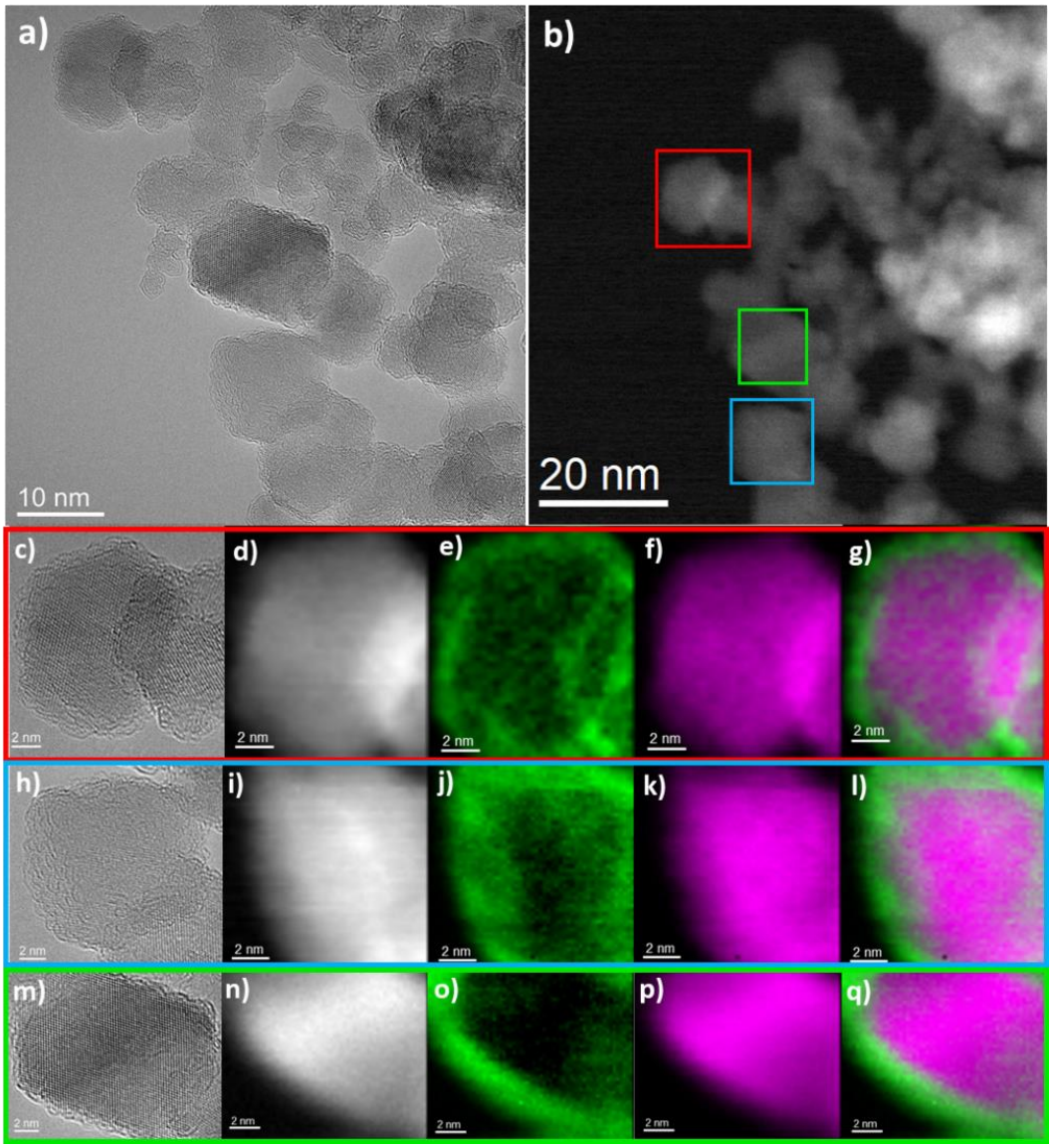

Figure A21 (**a**) Micrographie HRTEM de plusieurs particules de F-ND bien cristallisées provenant de l'échantillon F-F-ND, avec (**b**) son image STEM-ADF correspondante où trois particules (**c, h, m**) ont été étudiées par spectroscopie EELS afin de créer des cartographies à partir de l'image ADF (**d, i, n**) des signaux C sp^2 (**e, j, o**) et C sp^3 (**f, k, p**) ainsi que l'image composite (**g, l, q**) résultante.

V. Spectres FTIR des échantillons de Cl-ND et F-ND avant et après irradiation sous flux neutronique

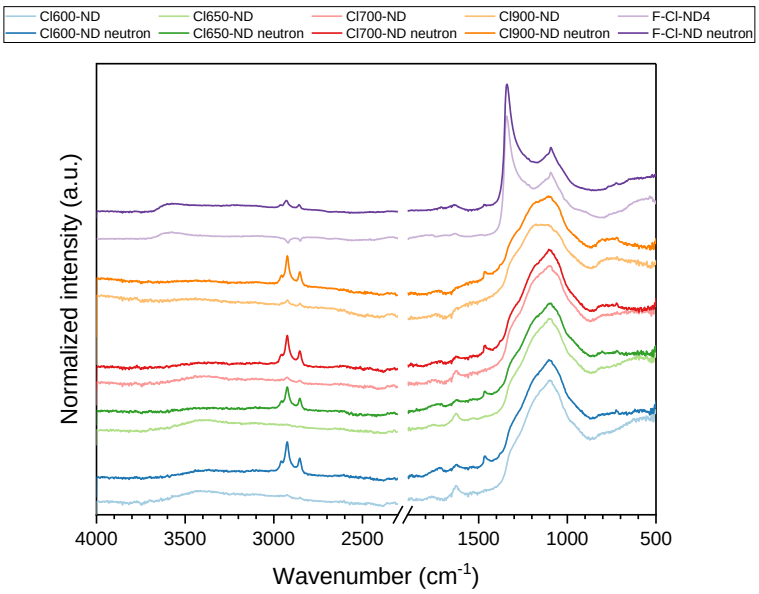

Figure A22 Spectres FTIR avant et après irradiation neutronique des échantillons Cl600-ND, Cl650-ND, Cl700-ND, Cl900-ND et F-Cl-ND.

RÉFÉRENCES

[1] V.V. Nesvizhevsky, E.V. Lychagin, A.Y. Muzychka, A.V. Strelkov, G. Pignol, K.V. Protasov, The reflection of very cold neutrons from diamond powder nanoparticles, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 595 (2008) 631–636. https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.07.149.

[2] E.V. Lychagin, A.Yu. Muzychka, V.V. Nesvizhevsky, G. Pignol, K.V. Protasov, A.V. Strelkov, Storage of very cold neutrons in a trap with nano-structured walls, Physics Letters B 679 (2009) 186–190. https://doi.org/10.1016/j.physletb.2009.07.030.

[3] E. Lychagin, M. Dubois, V. Nesvizhevsky, Powders of Diamond Nanoparticles as a Promising Material for Reflectors of Very Cold and Cold Neutrons, Nanomaterials 14 (2024) 387. https://doi.org/10.3390/nano14040387.

[4] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, Modification of the surface chemistry of activated carbons, Carbon 37 (1999) 1379–1389. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9.

[5] G.C. Allen, M.T. Curtis, A.J. Hooper, P.M. Tucker, X-Ray photoelectron spectroscopy of chromium–oxygen systems, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1973) 1675–1683. https://doi.org/10.1039/DT9730001675.

[6] G.C. Allen, P.M. Tucker, Multiplet splitting of X-ray photoelectron lines of chromium complexes. The effect of covalency on the 2p core level spin-orbit separation, Inorganica Chimica Acta 16 (1976) 41–45. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)91689-X.

[7] E. Paparazzo, XPS and auger spectroscopy studies on mixtures of the oxides SiO2, Al2O3, Fe2O3 and Cr2O3, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 43 (1987) 97–112. https://doi.org/10.1016/0368-2048(87)80022-1.

[8] M.C. Biesinger, C. Brown, J.R. Mycroft, R.D. Davidson, N.S. McIntyre, X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds, Surface and Interface Analysis 36 (2004) 1550–1563. https://doi.org/10.1002/sia.1983.

[9] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, Applied Surface Science 257 (2011) 2717–2730. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051.

[10] K.D. Wright, A.R. Barron, Catalyst Residue and Oxygen Species Inhibition of the Formation of Hexahapto-Metal Complexes of Group 6 Metals on Single-Walled Carbon Nanotubes, C 3 (2017) 17. https://doi.org/10.3390/c3020017.

[11] D. Brion, Etude par spectroscopie de photoelectrons de la degradation superficielle de FeS2, CuFeS2, ZnS et PbS a l'air et dans l'eau, Applications of Surface Science 5 (1980) 133–152. https://doi.org/10.1016/0378-5963(80)90148-8.
[12] S.D. Zhang, J. Wu, W.B. Qi, J.Q. Wang, Effect of porosity defects on the long-term corrosion behaviour of Fe-based amorphous alloy coated mild steel, Corrosion Science 110 (2016) 57–70. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.021.
[13] T. Yamashita, P. Hayes, Analysis of XPS spectra of Fe2+ and Fe3+ ions in oxide materials, Applied Surface Science 254 (2008) 2441–2449. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.063.
[14] L.Q. Guo, S.X. Qin, B.J. Yang, D. Liang, L.J. Qiao, Effect of hydrogen on semiconductive properties of passive film on ferrite and austenite phases in a duplex stainless steel, Sci Rep 7 (2017) 3317. https://doi.org/10.1038/s41598-017-03480-8.
[15] T. Petit, L. Puskar, FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation, Diamond and Related Materials 89 (2018) 52–66. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.005.
[16] L. Wang, B. Wu, W. Li, S. Wang, Z. Li, M. Li, D. Pan, M. Wu, Amphiphilic Graphene Quantum Dots as Self-Targeted Fluorescence Probes for Cell Nucleus Imaging, Advanced Biosystems 2 (2018) 1700191. https://doi.org/10.1002/adbi.201700191.
[17] P.S. Chintawar, H.L. Greene, Interaction of Chlorinated Ethylenes with Chromium Exchanged Zeolite Y: An*in Situ*FT-IR Study, Journal of Catalysis 165 (1997) 12–21. https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1443.
[18] Y. Wu, X. Lin, X. Shen, X. Sun, X. Liu, Z. Wang, J.-K. Kim, Exceptional dielectric properties of chlorine-doped graphene oxide/poly (vinylidene fluoride) nanocomposites, Carbon 89 (2015) 102–112. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.02.074.

Résumé

L'objectif de ces travaux de thèse était de synthétiser des nanomatériaux hautement diffusant à faible absorption neutronique, constitués uniquement de carbone et de fluor, ceci afin de combler le gap de réflectivité des neutrons lents dans la plage de vitesse des neutrons 90-600 m/s (se situant entre le meilleur supermiroir et le graphite). Les matériaux retenus étaient des nanodiamants de diamètre calibré (5 nm) et des graphites fluorés.

Parmi les graphites fluorés, la phase $(C_2F)_n$, possède la distance interfeuillet la plus élevée (9 Å) permettant une réflectivité jusqu'à 220 m/s. Malgré la difficulté d'obtention de cette phase $(C_2F)_n$, de par son domaine de température de fluoration restreint (350-400 °C), la tendance à la surfluoration et le risque d'exfoliation, nous sommes parvenus à synthétiser des poudres de graphites fluorés à haute teneur en $(C_2F)_n$ dont la teneur maximale obtenue est de 96 % de $(C_2F)_n$, avec une distance interplannaire d'environ 9 Å. Les mesures de réflectivité des neutrons sur ces échantillons ont révélé qu'un graphite fluoré riche en $(C_2F)_n$ peut être utilisé comme un réflecteur efficace pour les neutrons lents. Des feuilles de graphite ont également été fluorées afin de palier l'impossibilité de densifier les poudres de graphite fluoré, critère essentiel pour la création de réflecteurs de neutrons. Des taux élevés en $(C_2F)_n$ ont été obtenus, soit ~75 % et aucune exfoliation n'a été constatée. Toutes ces caractéristiques font que les feuilles de graphite fluoré se révèlent très prometteuses en tant que réflecteurs de neutrons lents.

Les nanodiamants de détonation choisis pour ce travail, car disponibles en quantité industrielle, contiennent en surface une couche de carbone sp^2 et des groupements hydrogénés et oxygénés absorbeurs de neutrons, ainsi que des impuretés métalliques activables sous flux neutronique. Il est montré dans ces travaux de thèse que l'utilisation de dichlore permet d'éliminer efficacement les impuretés métalliques des nanodiamants de détonation, et que la combinaison avec du fluor moléculaire convertie les groupements hydrogénés et oxygénés à la surface de ces nanoparticules en liaisons C-F apportant un caractère hydrophobe empêchant tout adsorption de molécules d'eau. Une méthode de concentration des impuretés métalliques a été développée au cours de ces travaux de thèse, ce qui a permis de lever le verrou que représente la limite des détections des appareils de caractérisation utilisés. Il s'est également avéré que le suivi de la température de combustion des nanodiamants de détonation constituait un bon indicateur de la pureté de ces derniers. Par ailleurs, la combinaison des traitements de chloration et de fluoration a permis d'augmenter de 225 °C la stabilité thermique de ces composés.

Abstract

The aim of this PhD work was to synthesize highly scattering nanomaterials with low neutron absorption, consisting solely of carbon and fluorine, in order to close the slow neutron reflectivity gap in the 90-600 m/s neutron velocity range (between the best supermirror and graphite). The materials selected were nanodiamonds with a calibrated diameter (5 nm) and fluorinated graphites.

Among fluorinated graphites, the $(C_2F)_n$ phase has the highest interplanar distance (9 Å), enabling reflectivity of up to 220 m/s. Despite the difficulty of obtaining this $(C_2F)_n$ phase, due to its restricted fluorination temperature range (350-400°C), the tendency to over-fluorinate and the risk of exfoliation, we successfully synthesized fluorinated graphite powders with a high $(C_2F)_n$ content, with a maximum content of 96 % $(C_2F)_n$ and an interplanar distance of around 9 Å. Neutron reflectivity measurements of these samples revealed that $(C_2F)_n$-rich fluorinated graphite can be used as an effective reflector for slow neutrons. Graphite foils have also been fluorinated to overcome the impossibility of densifying fluorinated graphite powders, an essential criterion for the creation of neutron reflectors. High levels of $(C_2F)_n$ were also obtained, *i.e.* ~75%, and no exfoliation was observed. All these characteristics make fluorinated graphite foils very promising as slow neutron reflectors.

The detonation nanodiamonds are chosen for the purpose of developing new slow neutron reflectors because they are available in industrial quantities. They unfortunately contain a sp^2 carbon shell on their surface and hydrogenated and oxygenated neutron-absorbing impurities, as well as metallic impurities that can be activated under neutron flux. It was shown in this study that the use of chlorine effectively eliminates metallic impurities from detonation nanodiamonds, and that the combination with molecular fluorine converts the hydrogenated and oxygenated groups present on the surface of these nanoparticles into C-F bonds, providing a hydrophobic character that prevents any subsequent adsorption of water molecules. A method for concentrating metallic impurities was developed during the course of this PhD work, which made it possible to overcome the detection limit of the characterization equipment used. It also proved that the combustion temperature of detonation nanodiamonds was a good indicator of their purity. In addition, the combination of chlorination and fluorination treatments increased the thermal stability of these compounds by 225 °C.