

# Les nanodiamants élaborés par détonation

## Leur synthèse et leur utilisation en pyrotechnie

Vincent Pichot, Marc Comet, Éric Fousson et Denis Spitzer

**Résumé** Des particules nanométriques monocristallines de diamant sont élaborées par détonation d'explosifs à l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL). Le carbone  $sp^3$  constitutif du réseau cristallin du diamant résulte du processus de décomposition de la charge explosive dont la formulation est sous-oxygénée. La pression nécessaire à la formation du diamant est générée dans l'onde de détonation. Au plan expérimental, l'explosion a lieu dans une cuve d'acier conçue à cette fin. Les nanodiamants sont séparés des produits de détonation récupérés par une série de traitements physiques et chimiques destinés à éliminer les impuretés métalliques ainsi que les fractions carbonées non désirées. La littérature internationale rapporte un certain nombre d'utilisations pratiques des nanodiamants élaborés par détonation, dans des domaines aussi variés que le polissage ultime, le co-dépôt électrolytique de métaux, la catalyse hétérogène ou l'extraction de protéines. En revanche, l'incorporation de nanodiamant en tant qu'agent réducteur dans les compositions énergétiques explosives n'a jamais été décrite. Les recherches conduites à l'ISL sur ce sujet ont montré que ce type d'explosif présente des caractéristiques très spécifiques, étroitement liées aux propriétés physico-chimiques propres du diamant.

**Mots-clés** **Diamant, nanodiamant, détonation, explosifs, pyrotechnie.**

**Abstract** **Detonation synthesis of nanodiamonds: use of these nanoparticles in pyrotechnics**  
Nano-sized monocrystalline diamond particles have been prepared by explosives detonation at the Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL). The  $sp^3$  carbon composing the diamond crystalline network comes from the decomposition of the explosive charge which is slightly under-oxygenated. The pressure required to produce diamond is generated in the shock-wave detonation. From an experimental point of view, the explosion takes place in a steel tank, specifically designed for this purpose. The nanodiamonds are separated from the recovered detonation products by several physical and chemical treatments used to remove the metallic impurities as well as the non-diamond carbonaceous phases. Several applications of detonation nanodiamonds are reported in the literature. Some of these applications are the ultrafine polishing, the co-electroplating with metallic substances, the heterogeneous catalysis and the proteins extraction. However, the use of nanodiamond as reducing agent in energetic explosive compositions has never been reported. The researches performed at the ISL on this topic have shown that this kind of explosive exhibits specific characteristics which can be correlated to the intrinsic physico-chemical properties of diamond.

**Keywords** **Diamond, nanodiamond, detonation, explosives, pyrotechnics.**

Le diamant est la variété allotropique la plus dense et la moins commune de l'élément carbone. Dans ce composé, les atomes de carbone sont liés entre eux par des liaisons covalentes  $sp^3$  qui définissent un réseau cristallin tridimensionnel tétraédrique très peu compact [1]. Le diagramme de phase du carbone montre que le diamant ne se forme qu'à des pressions extrêmement élevées en l'absence de substances oxydantes. C'est la raison pour laquelle le diamant est un matériau métastable dans les conditions normales de température et de pression. Les conditions extrêmes qui prévalaient lors de la formation de l'écorce terrestre ont conduit à la formation du diamant naturel. La reconstitution en laboratoire de ces conditions permet, en présence d'un catalyseur, d'élaborer du diamant par compression d'un précurseur de type graphitique. Des particules nanométriques de carbone ont été utilisées pour produire des diamants nanométriques sous très haute pression statique [2]. Depuis le début des années 80, de nombreuses études ont rapporté l'élaboration de diamant

sous forme de films polycristallins par différentes méthodes de dépôt chimique en phase vapeur. Ces méthodes consistent à pyrolyser sous pression réduite un précurseur organique en utilisant divers moyens d'activation : fil chaud, micro-ondes, torche à plasma.

Le but de cette étude est de présenter la méthode de synthèse sous choc dynamique [3] qui consiste à produire le diamant à partir des atomes de carbone contenus dans des molécules organiques explosives. Les conditions extrêmes nécessaires à la formation du diamant sont produites par la mise en détonation de l'explosif. En raison de la brièveté du phénomène de détonation, les diamants formés de cette façon sont de taille typiquement nanométrique. Leur taille moyenne, qui ne dépasse pas cinq à dix nanomètres, est approximativement un million de fois plus petite que celle des diamants utilisés en joaillerie.

D'un point de vue chimique, le diamant classique est considéré comme étant inerte sous atmosphère oxydante jusqu'aux environs de 500 °C. Sous atmosphère neutre, la

conversion en graphite se produit lorsque la température dépasse 1 100 °C. D'un point de vue physique, le diamant possède une densité élevée (3,51 g.cm<sup>-3</sup>), une conductivité thermique exceptionnelle (20 W.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), un faible coefficient d'expansion thermique (8 x 10<sup>-7</sup> K<sup>-1</sup>) et une dureté considérable [4]. Ces propriétés en font un matériau exceptionnel dont la structuration à l'échelle nanométrique suscite l'intérêt de chercheurs de plusieurs disciplines scientifiques.

Il convient enfin de remarquer qu'à l'heure actuelle, la synthèse de diamant nanométrique par détonation n'est étudiée que dans un nombre assez réduit de pays (Russie, États-Unis, Chine). Les pionniers dans ce domaine furent les Russes qui découvrirent cette méthode en 1963 [5]. En Europe, l'Institut franco-allemand de Saint-Louis (ISL) est la seule structure qui dispose des moyens et des compétences techniques nécessaires pour élaborer des nanodiamants par détonation de compositions explosives ou par compression sous choc de précurseurs carbonés.

## La synthèse du nanodiamant

La synthèse de nanodiamants par détonation consiste à faire exploser une charge contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. La proportion d'oxygène, couramment appelée « balance en oxygène » en pyrotechnie [6], doit être fixée de sorte que le carbone soit excédentaire. Pour cela, il faut considérer la gazéification de l'explosif avec la formation des espèces principales suivantes : CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> et NO, et définir une formulation qui contient un excès de carbone. Les hexolites, mélanges de trinitrotoluène et d'hexogène (figure 1), sont les compositions explosives les plus fréquemment utilisées. Le TNT apporte l'excès de carbone nécessaire pour former les nanodiamants, alors que le RDX accroît la pression générée par la détonation.

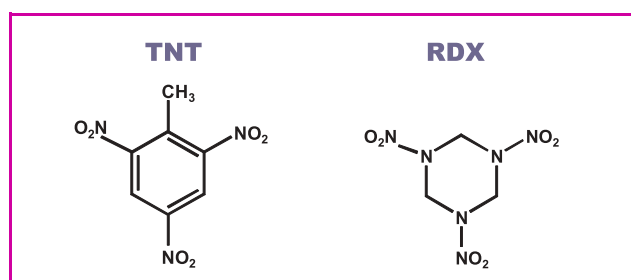


Figure 1 - Les hexolites sont des formulations explosives obtenues en mélangeant du 2,4,6-trinitrotoluène (TNT, appelé aussi tolite) et de l'hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX ou hexogène).

La composition classiquement utilisée à l'ISL est l'hexolite 30/70 contenant respectivement 30 % en masse de RDX et 70 % de TNT [7]. La charge explosive est obtenue en pressant ou en coulant l'hexolite sous forme de cylindres de quelques centaines de grammes. Contrairement au RDX, le TNT peut être manipulé à l'état fondu, car il existe un grand intervalle de température entre sa fusion (82 °C) et sa décomposition (240 °C). Dans les hexolites, les particules de RDX se trouvent donc enrobées par le TNT.

La synthèse a lieu dans une cuve de détonation en acier conçue pour résister à l'explosion d'un demi-kilo d'équivalent TNT. La charge explosive est placée dans une poche remplie

d'eau suspendue au centre de la cuve. La capacité calorifique élevée de l'eau a pour effet de refroidir rapidement les produits de détonation, ce qui permet de conserver la structure diamant du carbone en évitant les phénomènes d'oxydation au contact de l'atmosphère et de graphitisation. La chaîne pyrotechnique d'amorçage est constituée d'un détonateur positionné dans un relais d'hexocire<sup>(1)</sup> graphitée collé à la charge. L'explosion est initiée en envoyant une impulsion électrique au détonateur. À l'issue du tir, les nanoparticules produites par la détonation sont en suspension dans l'air. Elles se déposent progressivement sur les parois de la cuve sous forme d'une suie de couleur noire qui est collectée en nettoyant l'intérieur de la cuve avec de l'eau déminéralisée. Les boues résultantes sont récupérées par drainage.

La première étape du processus de purification consiste à éliminer par filtration sommaire (tamis,  $\Phi < 800 \mu\text{m}$ ) les débris macroscopiques provenant du dispositif utilisé pour positionner et amorcer la charge. Une seconde filtration est mise en œuvre (tamis,  $\Phi < 80 \mu\text{m}$ ) pour éliminer les fragments micrométriques de matière provenant de l'érosion de la surface de la cuve par la détonation. La majeure partie de l'eau est éliminée par siphonage, après avoir laissé décanter la phase solide en suspension. La phase sédimentée est ensuite étuvée avant d'être pulvérisée par broyage. Après ces traitements préliminaires, la suie obtenue contient encore une certaine quantité d'impuretés qu'il faut éliminer. Ces impuretés sont composées de particules de métal et d'oxydes métalliques ainsi que de fractions carbonées telles que le graphite et le noir de carbone. Les particules contenant des métaux proviennent essentiellement des parois de la cuve et du dispositif d'amorçage. Elles sont dissoutes au moyen d'un traitement acide approprié qui n'attaque pas les fractions carbonées. La solution acide est éliminée par des cycles successifs de dilution, sédimentation, siphonage. Le diamant est séparé des fractions carbonées non souhaitées par un traitement d'oxydation sélectif mis au point à l'ISL.

Le rendement massique final en nanodiamants après purification est d'environ 5 % de la masse d'hexolite utilisée. En revanche, le rendement réel, calculé en se fondant sur la quantité de carbone chimiquement disponible dans une hexolite 30/70, s'élève à 40 %.

## Suivi du traitement de purification

Le traitement de purification de la suie de détonation décrit ci-dessus constitue l'étape la plus délicate du procédé d'élaboration des nanodiamants [8]. Le suivi de ce traitement nécessite d'associer plusieurs techniques analytiques :

- l'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée pour démontrer que le traitement acide diminue de façon substantielle la proportion d'impuretés contenant des éléments métalliques ;
- la spectroscopie Raman est utilisée pour suivre de manière semi-quantitative la diminution de la teneur en graphite lors du traitement d'oxydation ;
- l'analyse numérique du niveau de noir des photographies des suies permet de mesurer l'éclaircissement progressif de la suie de détonation au cours du traitement d'oxydation. L'abaissement du niveau de noir peut être corrélé à l'élimination progressive, dans la suie de détonation, des espèces carbonées absorbant la lumière telles que le graphite ou le carbone amorphe.

## Méthodes de caractérisation du diamant nanométrique purifié

La microscopie électronique en transmission (MET) (figure 2a) et la microscopie à force atomique (AFM) (figure 2b) permettent d'observer la géométrie, l'agencement et la taille des nanodiamants. Les analyses de ces clichés montrent que les nanodiamants ont une forme sphérique, qu'ils sont agglomérés et qu'ils ont une taille homogène de 5 nm.

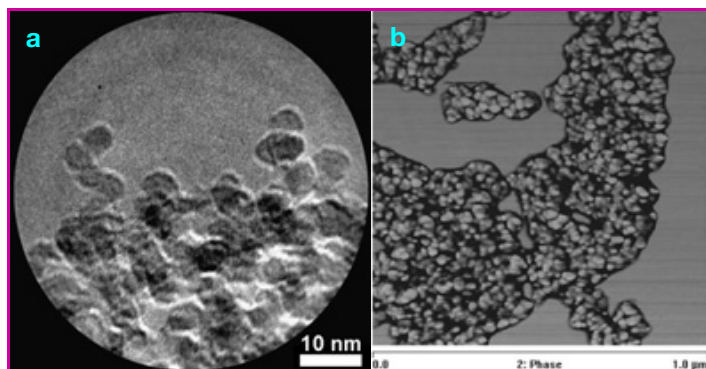


Figure 2 - Observation par microscopie électronique en transmission (a) et par microscopie à force atomique (b) de nanodiamants élaborés par détonation d'hexolite 30/70.

Comme le laisse prévoir le procédé d'élaboration, l'aire spécifique des nanodiamants est très importante ( $> 380 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Cette valeur indique que les nanoparticules unitaires de diamant ne sont pas poreuses et que les agrégats supraparticulaires observés par MET sont en réalité constitués de particules pouvant être dissociées. Les études par granulométrie classique et nanogranulométrie réalisées sur des suspensions aqueuses de nanodiamants confirment la présence de particules élémentaires indépendantes ( $\Phi = 5 \text{ nm}$ ), d'entités de tailles plus importantes et d'amas de tailles typiquement micrométriques ( $1 < \Phi < 10 \mu\text{m}$ ). La pycnométrie<sup>(2)</sup> à l'hélium montre que la densité des nanodiamants est inférieure à celle du diamant massif ( $3,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  au lieu de  $3,51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Cet abaissement de densité est lié à la présence de fonctions chimiques recouvrant la surface des particules de nanodiamant (figure 3).

L'analyse élémentaire quantitative montre que ces groupements fonctionnels sont composés d'oxygène, d'hydrogène et d'azote, et représentent 16 % de la masse du nanodiamant. D'après la littérature, ces fonctions de surface peuvent être de différentes natures [9]. Étant donné la nature du traitement de purification mis en œuvre à l'ISL et les observations réalisées par spectrométrie infrarouge, les principaux groupements de surface sont de type hydroxyle (OH), carbonyle (C=O), carboxyle (COOH), amine ( $\text{NH}_2$ ) et amide ( $\text{CONH}_2$ ). Ils sont impliqués dans l'agrégation des nanodiamants en structures submicrométriques et micrométriques. L'assemblage d'édifices supraparticulaires peut se faire de manière réversible par des liaisons hydrogène qui s'établissent directement entre les groupements de surface ou par l'intermédiaire des molécules d'eau d'adsorption [10-11]. L'agrégation peut également se produire par formation de liaisons covalentes entre les nanodiamants. La littérature rapporte ainsi l'existence de liaisons éther (C-O-C) qui se forment entre les particules, par déshydratation des groupements hydroxyles [12-13]. Dans ce cas, la séparation des particules

élémentaires est plus difficile et requiert un traitement chimique spécifique.

La détermination de l'aire spécifique, de la densité et de la composition des nanodiamants a permis d'évaluer le diamètre des particules de nanodiamant ( $\Phi = 5 \text{ nm}$ ) ainsi que l'épaisseur de la couche de fonctions de surface qui les recouvrent ( $E = 0,35 \text{ nm}$ ). La valeur calculée pour l'épaisseur indique que la surface des nanodiamants n'est pas recouverte de fonctions pendantes complexes. La mesure par thermogravimétrie de la proportion d'eau adsorbée par les nanodiamants permet d'évaluer l'épaisseur de la couche d'hydratation à  $0,12 \text{ nm}$ , ce qui correspond à un film monomoléculaire (figure 3).

La taille moyenne des cristallites élémentaires de nanodiamant, calculée à partir des diffractogrammes de rayons X en utilisant la formule de Scherrer, est de  $4 \text{ nm}$ . Cette valeur est en bon accord avec les observations réalisées par microscopie en transmission et les résultats des calculs fondés sur les mesures d'aire spécifique. La poudre de nanodiamants est donc composée de particules nanométriques monocristallines.

## Dispersion des nanodiamants en phase liquide

La plupart des applications pratiques des nanodiamants suppose qu'ils puissent être dispersés en phase liquide. Les conditions nécessaires pour obtenir des suspensions stables de particules solides dans un liquide sont bien connues [14]. En ce qui concerne le dispersant, il doit posséder une viscosité importante et une densité aussi proche que possible de celle du matériau à disperser. Étant donné que certaines applications ne laissent aucun degré de liberté quant au choix du dispersant, il est nécessaire de travailler sur l'aptitude des particules de nanodiamant à être dispersées. Pour cela, deux approches complémentaires sont étudiées : la désagrégation

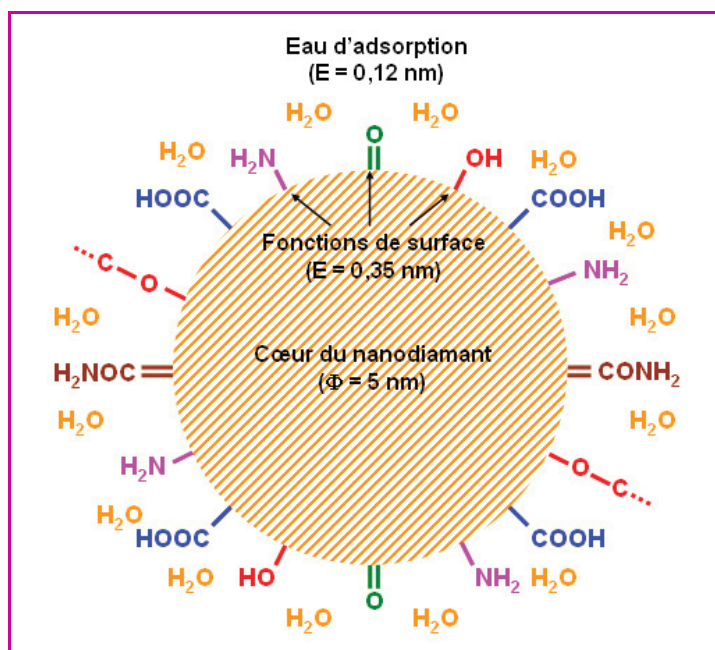


Figure 3 - Représentation schématique d'un nanodiamant élaboré par détonation.

Le cœur de la particule est composé de diamant cristallisé, la surface est recouverte de groupements fonctionnels sur lesquels s'adsorbent des molécules d'eau.



Figure 4 - Aspect macroscopique d'une poudre de nanodiamants élaborés par détonation après purification (a) et d'une dispersion dans l'eau de ces nanodiamants (nD) aux côtés d'une fiole de référence contenant de l'eau pure (b).

des agglomérats supraparticulaires en nanodiamants unitaires et la fonctionnalisation de la surface des nanodiamants par des espèces susceptibles de favoriser leur dispersion dans un milieu liquide donné.

Les suies de détonation contiennent des nanodiamants encapsulés dans une gangue de différentes espèces carbonées : carbone amorphe, graphite, structures de type fullerènes [15]. Cette fraction carbonée limite la dispersion dans l'eau des suies de détonation parce qu'elle joue le rôle d'un ciment entre les nanoparticules et qu'elle possède un caractère hydrophobe. Le traitement d'oxydation développé à l'ISL permet d'éliminer sélectivement les fractions carbonées non souhaitées et de fonctionnaliser la surface des nanodiamants par des fonctions oxygénées hydrophiles (figure 3). Le matériau obtenu (figure 4a) peut être dispersé dans l'eau par l'action mécanique d'ultrasons (figure 4b). Les ultrasons sont utiles pour séparer des particules indépendantes associées par des interactions de faible énergie, mais ne sont d'aucun secours lorsque les particules sont associées physiquement les unes aux autres par de la matière (macule, liaison covalente). Dans le cas des nanodiamants, quelques agrégats supraparticulaires submicrométriques décantent rapidement, mais la majeure partie de la matière reste en suspension. Les milieux colloïdaux ainsi préparés (figure 4b) sont très stables dans le temps et leur turbidité ne diminue sensiblement qu'après plusieurs semaines. Des études portant sur la fonctionnalisation de la surface des nanodiamants sont en cours, de manière à pouvoir les disperser dans différents types de liquides.

### Utilisation en pyrotechnie des nanodiamants élaborés par détonation

Le diamant nanométrique trouve une application en tant qu'agent réducteur dans les compositions énergétiques

explosives [6]. Cette utilisation paraît assez élégante parce qu'elle consiste à se servir d'un matériau produit par détonation, donc *a priori* peu réactif, pour formuler un nouvel explosif. Les premières recherches entreprises à l'ISL dans ce domaine ont été motivées par le fait que le diamant est le réducteur organique totalement gazéifiable le plus dense connu. Dans le domaine de la pyrotechnie, le diamant classique est considéré comme relativement inerte. L'idée est de mettre à profit cette inertie pour élaborer des compositions peu sensibles, mais cependant réactives du fait que le diamant est incorporé sous forme de nanoparticules.

Au plan expérimental, une étude a été réalisée sur des formulations à base de chlorate de potassium et de nanodiamants [16]. La sensibilité de ces compositions a été étudiée vis-à-vis de sollicitations thermiques et mécaniques de différentes natures.

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) montre que les compositions chloratées contenant du nanodiamant sont beaucoup moins sensibles thermiquement que les compositions classiques à base de saccharose, puisque les premières réagissent au-dessus de 250 °C alors que la combustion des secondes se produit entre 150 et 180 °C. L'élément déclencheur de la réaction d'oxydoréduction a été attribué à l'oxydation des fonctions chimiques de surface des nanodiamants par le chlorate de potassium solide [17].

La mise en ignition<sup>(3)</sup> par action d'un faisceau laser des compositions à base de nanodiamant a confirmé l'insensibilité aux sollicitations thermiques de ce nouveau type de matériau énergétique. Deux mécanismes de combustion distincts ont été observés suivant la formulation et les conditions de pressage des comprimés caractérisés. Les matériaux riches en nanodiamants brûlent « en cigarette », c'est-à-dire que le front de combustion progresse de manière continue au cours du temps (figure 5). Ce mécanisme s'explique par le fait que le diamant est un très bon conducteur de la chaleur et joue le rôle de drain thermique. L'énergie apportée par le faisceau laser diffuse dans le volume du matériau et le préchauffe. Si cette énergie n'est pas trop importante, le diamant l'évacue vers l'extérieur, ce qui rend le matériau énergétique peu sensible à une sollicitation thermique de faible intensité. En revanche, lorsque la combustion s'amorce, elle se propage de manière très homogène.

Une faible teneur en nanodiamant conduit à des matériaux se consumant de manière intermittente. Les pulses observés apparaissent de manière périodique jusqu'à l'arrêt de la sollicitation par le faisceau laser ou la combustion totale du comprimé caractérisé. Cela signifie que le matériau est suffisamment insensible pour que l'énergie libérée par la mise en ignition n'induit pas d'autopropagation de la combustion. Autrement dit, la proportion de diamant n'est pas assez importante pour que l'énergie reçue localement se transmette dans tout le volume du matériau. Seule la matière située à proximité immédiate de la surface illuminée par le laser entre en réaction.

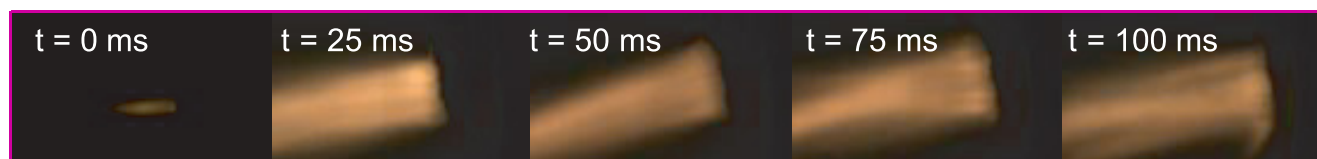


Figure 5 - Étude par cinématographie à résolution temporelle de la combustion « en cigarette » d'un comprimé d'une composition énergétique contenant 22 % en masse de nanodiamant.

Les compositions contenant du nanodiamant sont relativement insensibles au choc mais très sensibles à la friction. L'insensibilité au choc s'explique par l'excellente conductibilité thermique du diamant qui permet de diffuser la chaleur produite localement par l'impact dans tout le volume de l'échantillon. En revanche, la sensibilité à la friction est liée au caractère abrasif du diamant qui est le minéral le plus dur.

La mise en forme des compositions énergétiques pulvérulentes contenant du nanodiamant peut être réalisée par compression à température ambiante. Les matériaux comprimés sont très cohésifs, même lorsque leur densité apparente est inférieure à 40 % de la densité théorique maximale. Cette cohésion est due aux forces d'interaction entre particules qui sont d'autant plus importantes que l'aire spécifique est élevée. Pour la même raison, la densification de ces compositions nécessite des intensités de pressage d'autant plus importantes que leur teneur en nanodiamant est élevée. Le comportement vis-à-vis du pressage des compositions à base de nanodiamant est particulièrement intéressant, car il permet de densifier à façon la composition énergétique et de la rendre cohésive sans utiliser de liants (figure 6). Étant donné le faible coefficient d'expansion thermique du diamant, il paraît raisonnable d'affirmer que les compositions pressées contenant ce matériau nanostructuré résistent aux chocs thermiques sans perdre leur cohésion. De fait, des résultats préliminaires ont montré que de tels objets, s'ils sont suffisamment comprimés, ne se fragmentent pas lorsqu'ils sont tirés de l'azote liquide ( $T_{Eb} = -196\text{ °C}$ ) puis placés immédiatement sur une plaque chauffante à  $250\text{ °C}$ . La répétition de cette sollicitation extrême ne paraît pas avoir plus d'effet sur la cohésion des comprimés. Cette excellente stabilité vis-à-vis des variations soudaines de température semble particulièrement intéressante pour des applications spatiales.

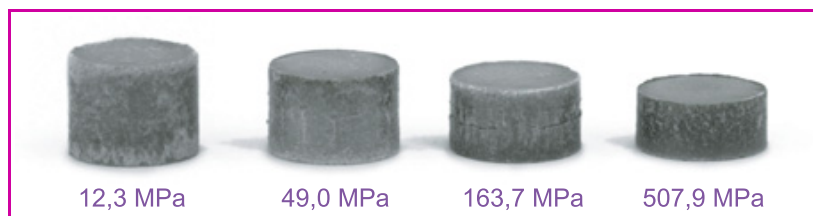


Figure 6 - Comprimés de 50 mg d'une composition contenant du chlorate de potassium et du nanodiamant.

Ces matériaux sont cohésifs et leur densité est définie par l'intensité de la force de pressage appliquée.

L'incorporation de nanodiamant dans des compositions pyrotechniques leur confère des propriétés nouvelles dont l'étude reste encore à approfondir. À la lumière des premiers résultats expérimentaux, il semble que les compositions à base de nanodiamant soient pour certaines applications une alternative élégante aux explosifs primaires classiques, car elles ne contiennent pas de métaux lourds (plomb, mercure) et sont d'une sensibilité raisonnable.

### Autres domaines d'applications des nanodiamants élaborés par détonation

Parmi les autres applications envisageables pour les nanodiamants élaborés par détonation peuvent être cités : le polissage ultime [18], l'amélioration des propriétés mécaniques pour les dépôts électrolytiques de métaux [19], la catalyse hétérogène [20], la séparation et la purification de protéines [21].

Les pâtes et les suspensions de diamants micrométriques sont classiquement utilisées dans les laboratoires pour affiner le polissage d'échantillons métalliques. Artemov a étudié le polissage de métaux, de céramiques et de métalloïdes par des pâtes et des suspensions de nanodiamants [18]. Selon cet auteur, les nanodiamants peuvent être utilisés comme agent de polissage ultime à condition d'être parfaitement calibrés en taille et de ne pas contenir d'impuretés qui puissent polluer chimiquement les surfaces polies.

Burkat a étudié les propriétés physico-chimiques des dépôts métalliques obtenus à partir d'électrolytes contenant quelques grammes par litre de nanodiamants en suspension [19]. La teneur massique en nanodiamant des revêtements obtenus n'excède pas quelques dixièmes de pourcents mais a une incidence majeure sur la qualité finale des films métalliques. L'introduction de nanodiamants diminue par exemple la porosité des dépôts de cuivre et d'étain, renforce la résistance à la corrosion des dépôts de zinc, accroît la résistance à l'usure et la microdureté des revêtements d'argent. Lorsque l'oxydation anodique de l'aluminium ou de ses alliages est réalisée dans une suspension de nanodiamant, les particules de diamant se fixent dans les pores de l'alumine qui se forme à la surface de l'aluminium. La résistance à l'usure de l'aluminium anodisé ainsi dopé est accrue d'un ordre de grandeur.

Bogatyreva a fonctionnalisé des nanodiamants par traitement acide et par dépôt de traces de palladium [20]. Les matériaux ainsi activés se sont révélés d'excellents catalyseurs de la conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. L'idée plus générale sous-tendue par cette étude serait d'utiliser le nanodiamant comme support actif en catalyse hétérogène.

Bondar a utilisé des nanodiamants pour extraire avec de bons rendements des protéines telles que l'apoobéline et la luciférase produites par des bactéries *Escherichia coli* génétiquement modifiées [20]. Ces protéines sont adsorbées sur les fonctions de surface des nanodiamants avant d'être extraites au moyen d'une phase liquide appropriée. Ce protocole opératoire requiert nettement moins de temps qu'une séparation par chromatographie classique. Cette étude ouvre donc des perspectives intéressantes pour les nanodiamants dans le domaine de la séparation et de la purification des protéines.

### Conclusion

La détonation d'explosifs, processus généralement considéré comme destructeur, peut être mise en œuvre pour construire des particules de diamant structurées à l'échelle nanométrique. Les nanodiamants obtenus de cette manière sont des sphères d'une taille moyenne de cinq à dix nanomètres qui s'agrègent par des interactions de faible énergie en édifices labiles de quelques centaines de nanomètres.

Si la synthèse de nanodiamants par détonation a déjà fait l'objet de nombreuses études dans la littérature internationale, peu d'applications ont été étudiées à ce jour. En raison des caractéristiques physico-chimiques très particulières du diamant, l'incorporation de nanodiamant en tant que réducteur dans des compositions énergétiques explosives paraît extrêmement prometteuse. Elle permet d'obtenir des compositions explosives non toxiques, très

peu sensibles aux sollicitations thermiques et qui peuvent être densifiées à façon sans perdre leur cohésion.

Des auteurs russes ont étudié l'utilisation de diamants nanométriques produits par détonation pour le polissage ultime [18], l'amélioration du dépôt électrolytique des métaux [19], la catalyse hétérogène [20] et la séparation et la purification de protéines [21]. Mais d'autres applications sont envisageables, parmi lesquelles peuvent être citées l'amélioration des propriétés mécaniques des métaux destinés aux blindages, l'accroissement de la résistance à l'abrasion des polymères et le renforcement des verres.

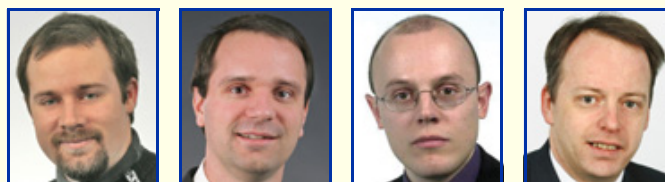
Enfin, d'une manière plus générale, il convient de signaler que la synthèse par détonation peut être mise à profit pour élaborer des nanoparticules isotropes de matériaux réfractaires, par fragmentation mécanique d'un précurseur incorporé à la charge ou par décomposition explosive d'une molécule contenant l'élément à nanostructurer. Le laboratoire commun ISL/CNRS Nanomatériaux pour les Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E) se tient à la disposition de tous les scientifiques qui souhaiteraient mettre en œuvre la détonation pour élaborer des particules nanométriques extrêmement fines.

## Remerciements

Les auteurs remercient Yannick Boehrer, Christian Jaenger et Yves Suma pour les photographies macroscopiques réalisées sur les différents matériaux.

## Notes et références

- (1) *Hexocire* : substance explosive contenant des particules d'hexogène enrobées dans une cire organique. La cire n'a pas de propriétés explosives mais elle permet de désensibiliser l'hexogène et de le mettre en forme par coulage ou pressage.
- (2) *Pycnométrie* : mesure de la densité d'un solide ou d'un liquide. Le *pycnomètre à hélium* est conçu pour mesurer le volume et la densité « vraie » des objets solides se présentant sous diverses formes (compactes, pulvérulentes, etc.). Le fluide (hélium) est un gaz qui explore les pores les plus fins en raison de son faible diamètre moléculaire.
- (3) *Ignition* : état des corps en combustion vive.
- [1] Casalot A., Durupt A., *Chimie Inorganique*, Hachette, 1993, p. 49-84.
- [2] Rouzaud J.-N., Beyssac O., Brunet F., Le Guillou C., Goffé B., Cacciaguerra T., Laval J.-Y., Formation de graphite et de nanodiamants par pyrolyse sous pression, *L'Act. Chim.*, 2006, 295-296, p. 11.
- [3] Donnet J.-B., Les allotropes du carbone : une grande famille, *L'Act. Chim.*, 2006, 295-296, p. 115.
- [4] Bauer-Grosse E., Le diamant et ses ressources, *L'Act. Chim.*, 2006, 295-296, p. 15.
- [5] Danilenko V.V., On the history of the discovery of nanodiamond synthesis, *Physics of the Solid State*, 2004, 46(4), p. 595.
- [6] Comet M., Fuzellier H., Étude synoptique des explosifs, *L'Act. Chim.*, juillet-août 2000, p. 4.
- [7] Fousson E., Formation de diamants par voies dynamiques et leur caractérisation, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, 2000.
- [8] Pichot V., Comet M., Fousson E., Baras C., Senger A., Le Normand F., Spitzer D., An efficient purification method for detonation nanodiamonds, *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(1), p. 13.
- [9] Kulakova I.I., Surface chemistry of nanodiamonds, *Physics of the Solid State*, 2004, 46(4), p. 636.
- [10] Voznyakovskii A.P., Self-organization in nanocomposites based on detonation nanodiamonds, *Physics of the Solid State*, 2004, 46(4), p. 644.
- [11] Neverovskaya A.Y., Voznyakovskii A.P., Dolmatov V.Y., Structure of the dispersive medium and sedimentation resistance of suspensions of detonation nanodiamonds, *Physics of the Solid State*, 2004, 46(4), p. 662.
- [12] Xu K., Xue Q., A new method for deaggregation of nanodiamond from explosive detonation: graphitization-oxidation method, *Physics of the Solid State*, 2004, 46(4), p. 649.
- [13] Xu X., Yu Z., Zhu Y., Wang B., Influence of surface modification adopting thermal treatments on dispersion of detonation nanodiamond, *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178, p. 688.
- [14] Guyon E., Hulin J.-P., Petit L., *Hydrodynamique Physique*, CNRS Éditions, 1991, p. 355.
- [15] Osswald S., Yushin G., Mochalin V., Kucheyev S.O., Gogotsi Y., Control of sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air, *JACS*, 2006, 128, p. 11635.
- [16] Comet M., Pichot V., Siegert B., Moeglin J.P., Boehrer Y., Spitzer D., Use of nanodiamond as reducing agent in a chlorate based energetic composition, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(2).
- [17] Comet M., Siegert B., Pichot V., Spitzer D., Structural and reactive study of an aged nanodiamond-based energetic composition, *Europyro 2007 – 34th International Pyrotechnics Seminar*, Beaune, 8-11 oct. 2007.
- [18] Artemov A.S., Polishing nanodiamonds, *Physics of the Solid State*, 2004, 46(4), p. 687.
- [19] Burkat G.K., Dolmatov V.Y., Application of ultrafine-dispersed diamonds in electroplating, *Physics of the Solid State*, 2004, 46(4), p. 703.
- [20] Bogatyreva G.P., Marinich M.A., Ishchenko E.V., Gvyazdovskaya V.L., Bazalii G.A., Oleinik N.A., Application of modified nanodiamonds as catalysts of heterogeneous and electrochemical catalyses, *Physics of the Solid State*, 2004, 46(4), p. 738.
- [21] Bondar V.S., Pozdnyakova I.O., Puzyr A.P., Applications of nanodiamonds for separation and purification of proteins, *Physics of the Solid State*, 2004, 46(4), p. 758.



V. Pichot

M. Comet

E. Fousson

D. Spitzer

Vincent Pichot (auteur correspondant), Marc Comet et Éric Fousson sont chercheurs à l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL), et Denis Spitzer est responsable des projets de recherche sur les nanomatériaux à l'ISL et directeur du laboratoire commun ISL/CNRS Nanomatériaux pour les Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E), UMR 3208\*.

\* Laboratoire commun ISL/CNRS Nanomatériaux pour les Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E), UMR 3208, Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis, 5 rue du Général Cassagnou, BP 70034, 68301 Saint-Louis Cedex.  
Courriels : pichot@isl.tm.fr, comet@isl.tm.fr, fousson@isl.tm.fr, spitzer@isl.tm.fr

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?  
[www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)  
 Alors vite, à votre souris !