

Utilisation des nanoparticules d'or en catalyse

Par Delphine SCHAMING

Maître de conférences, Laboratoire ITODYS, Université Paris Diderot

La catalyse est un domaine important de la chimie, puisque 90 % des processus chimiques industriels impliquent un procédé catalytique dans une au moins de leurs étapes. De ce fait, la catalyse est actuellement source de nombreuses études. Les chercheurs développent régulièrement en laboratoire de nouveaux matériaux, aux propriétés multiples. L'attrait pour les nanoparticules ces dernières années, en particulier pour les nanoparticules d'or, a ainsi ouvert de nouvelles perspectives dans le domaine de la catalyse. Du fait de leur très petite taille, elles possèdent une forte réactivité, à l'inverse de l'or, qui, à l'échelle macroscopique, est connu pour son inertie chimique. De plus, elles sont à l'origine d'un phénomène physique appelé résonance plasmon qui leur confère des propriétés photocatalytiques ; on parle dans ce cas de catalyse plasmonique.

Introduction

Les nanoparticules d'or sont de petits assemblages d'atomes d'or (entre quarante et trente millions) de taille typiquement comprise entre 1 et 100 nm. L'or à l'échelle nanométrique a depuis longtemps fasciné les scientifiques, mais aussi les artistes et les artisans. En effet, alors que les nanosciences apparaissent comme un domaine scientifique nouveau ayant connu un grand essor au cours de ces dernières décennies, les premières traces de nanoparticules d'or remontent à l'époque gallo-romaine. L'objet le plus ancien dans lequel ont été mises en évidence des nanoparticules d'or est la coupe en verre opacifié dite de Lycurgus, datant du IV^e siècle de notre ère. La présence de ces nanoparticules d'or confère au verre une coloration bichromatique, c'est-à-dire que sa coloration change selon son éclairage [1, 2, 3]. Si la présence de nanoparticules d'or dans des objets aussi anciens relève du travail d'alchimistes qui ignoraient bien évidemment l'origine de cette coloration surprenante, les nanoparticules d'or sont encore très régulièrement utilisées de nos jours dans l'industrie du luxe, notamment afin de donner une coloration rouge rubis à des objets en verre ou en cristal (flacons de parfums Dior®, cristallerie Baccarat®...) [1, 2, 3]. Si cette coloration rouge est propre à l'or nanométrique, les nanoparticules d'or possèdent bien d'autres propriétés liées à leur très petite taille. En particulier, elles possèdent une grande réactivité chimique, contrairement à l'or macroscopique qui est plutôt chimiquement inerte. Un article publié en 1973 a relaté pour la première fois les propriétés catalytiques de l'or sous forme ultra-divisée vis-à-vis de l'hydrogénation d'alcènes et d'alcynes [4]. Depuis, les travaux en cata-

lyse se sont multipliés, et les nanoparticules d'or peuvent, en particulier, être utilisées de différentes manières en catalyse. En effet, leur réactivité chimique intrinsèque leur confère des propriétés catalytiques qui leur sont propres, dues en particulier à leur très petite taille. Par ailleurs, les nanoparticules d'or ayant des propriétés optiques particulières, leur comportement singulier vis-à-vis de la lumière leur confère également des propriétés intéressantes pour des applications en photocatalyse, c'est-à-dire pour des réactions catalytiques induites par la lumière.

Propriétés catalytiques des nanoparticules d'or dues à leur taille

L'intérêt porté par les chercheurs pour l'activité catalytique des nanoparticules d'or s'est manifesté notamment après les travaux de Haruta *et al.* qui ont montré, à la fin des années 1980, la capacité des nanoparticules d'or à catalyser la réaction d'oxydation aérobie du monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO₂), et ce même à température ambiante (entre - 70 °C à + 25 °C) [5]. Cependant, ces propriétés catalytiques ne sont observables que dans des conditions expérimentales bien contrôlées. Les nanoparticules d'or doivent avoir un diamètre inférieur à 5 nm et doivent être déposées sur un substrat d'oxyde réductible, comme le dioxyde de titane (TiO₂) ou l'oxyde de fer (Fe₂O₃). Comparée à celle du platine, catalyseur usuel pour cette réaction, la réactivité est non seulement multipliée par un facteur 10, mais elle se produit également à une température bien moindre. Cela ouvre donc des perspectives intéressantes pour des applications dans les pots catalytiques des voitures, puisque les dégagements de monoxyde de carbone (CO) se produisent en particu-

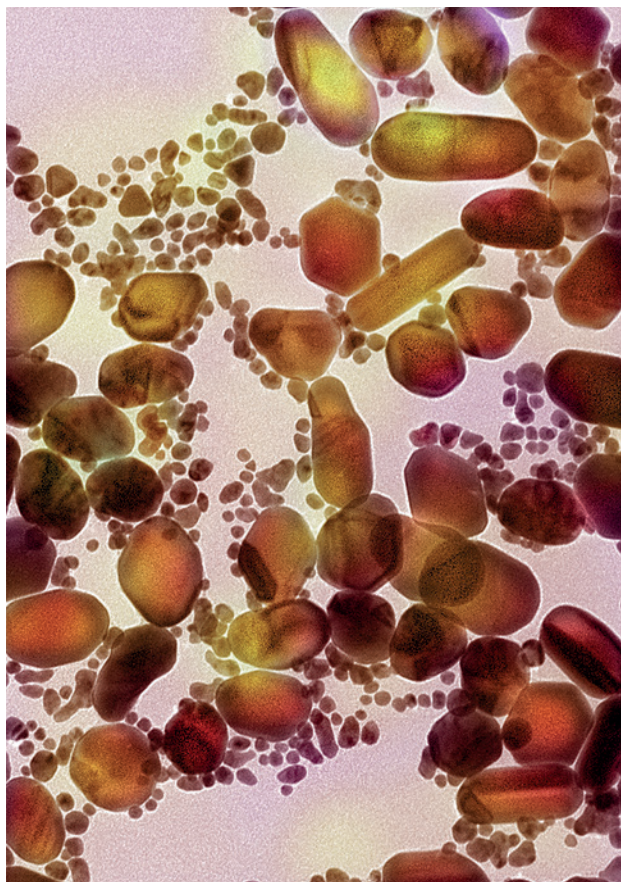


Photo © David McCarthy/SCIENCE PHOTO LIBRARY-BIOS PHOTO

Nanoparticules d'or observées au microscope électronique à balayage.

« L'objet le plus ancien dans lequel ont été mises en évidence des nanoparticules d'or est la coupe en verre opacifié dite de Lycurgus, datant du IV^e siècle de notre ère. La présence de ces nanoparticules d'or confère au verre une coloration bichromatique, c'est-à-dire que sa coloration change selon son éclairage. »

lier au démarrage de la voiture, c'est-à-dire quand le moteur est encore froid. Pour expliquer cette réactivité, les scientifiques ont mis en avant la faculté que le monoxyde de carbone a de s'adsorber sur les sites de basse coordination des nanoparticules d'or. En effet, plus une particule est petite, et plus la proportion des atomes de surface augmente par rapport à celle des atomes de volume, expliquant ainsi une augmentation des sites de basse coordination (coins et arêtes). Or, ces sites de basse coordination présentent (en général) une réactivité plus élevée que les sites sur les plans en raison de la propension des atomes à combler le manque de liaisons. En revanche, le dioxygène aurait, quant à lui, besoin d'un support oxyde réductible pour pouvoir être activé, mais le mécanisme fait encore débat au sein de la communauté scientifique. Il n'en reste pas moins que des masques pour pompiers utilisant cette technologie ont déjà été mis sur le marché par les laboratoires Union Chemical® à Taïwan.

D'autres réactions ont pu être catalysées par des petites nanoparticules d'or, notamment des réactions or-

ganiques : hydrogénation sélective de liaisons insaturées C=C et C=O, addition de nucléophiles tels que des amines sur des oléfines, couplages de Sonogashira (couplage entre un halogénure d'aryle et un alcyne terminal), époxydation aérobie, etc. [6].

La photocatalyse par les nanoparticules d'or, ou catalyse plasmonique

Outre cette réactivité directe, les nanoparticules d'or possèdent également une réactivité particulière lorsqu'elles sont exposées à la lumière, induisant des propriétés photocatalytiques. Ces propriétés particulières de l'or nanométrique résultent d'un phénomène appelé résonance plasmon. Alors que les nanoparticules sont par définition bien plus petites que la demi-longueur d'onde de la lumière visible (400 - 800 nm), tous les électrons libres d'une nanoparticule d'or donnée éclairée par la lumière visible subissent à chaque instant pratiquement le même champ électrique. Ces électrons de conduction de la nanoparticule d'or se mettent alors à osciller en phase avec le champ électrique de l'onde lumineuse. Comme tout système oscillant, cet ensemble d'électrons possède une fréquence de résonance, dite résonance plasmon. Quand la fréquence lumineuse est égale à la fréquence précitée, l'entrée en résonance des électrons oscillants se traduit par une forte absorption de l'onde lumineuse incidente. C'est ce phénomène qui explique en outre la coloration rouge des nanoparticules d'or. Concernant les propriétés catalytiques des nanoparticules d'or, cette résonance plasmon peut induire plusieurs effets.

Tout d'abord, les propriétés catalytiques peuvent s'expliquer par un simple effet thermique. Sous irradiation lumineuse visible, les électrons des nanoparticules d'or sont forcés à osciller et dissipent par effet Joule, *via* leur collision avec les atomes, l'énergie qu'ils reçoivent. La température des nanoparticules augmente alors, conduisant à une augmentation de température du milieu réactionnel bien supérieure à la chaleur qui serait induite par la lumière seule en l'absence de nanoparticules d'or. C'est ce phénomène qui est aussi au cœur du principe thérapeutique de l'hyperthermie, l'augmentation en température des nanoparticules d'or induisant la mort des cellules cancéreuses.

Par ailleurs, un transfert d'énergie peut avoir lieu. En effet, les nanoparticules d'or emmagasinant de l'énergie sous irradiation lumineuse visible, il se crée autour d'elles, localement, un fort champ électromagnétique. Les nanoparticules peuvent alors servir d'« antenne » et relayer cette énergie à des molécules situées à proximité.

Enfin, la réactivité peut s'expliquer par un transfert électronique. Lorsque les nanoparticules d'or sont excitées à la longueur d'onde du plasmon, les électrons, oscillant à la fréquence de la résonance plasmon, deviennent très réactifs. Appelés couramment « électrons chauds » du plasmon, ils ont des propriétés réductrices permettant aux nanoparticules d'or d'agir comme des donneurs d'électrons.

Une grande partie des réactions pour lesquelles les nanoparticules d'or ont montré des propriétés de catalyse

plasmonique concernent la synthèse organique. Nous pouvons citer par exemple l'oxydation d'alcools en aldéhydes ou en cétones. Ainsi, l'oxydation du 1-phényléthanol en présence d'eau oxygénée et de nanoparticules d'or de diamètre 15 nm conduit à la formation d'acétophénone avec un taux de conversion de 95 % après 20 minutes d'irradiation LED à 530 nm [7]. En l'absence de nanoparticules d'or, mais toujours sous irradiation LED, le taux de conversion chute à 25 %.

Des nanoparticules de type cœur-coquille peuvent également être utilisées comme catalyseurs pour ce type de réaction. Citons à titre d'exemple des nanoparticules de type Au@Pd, le palladium étant utilisé pour ses propriétés catalytiques intrinsèques et l'or permettant un échauffement local sous irradiation lumineuse améliorant la sélectivité par comparaison à un chauffage conventionnel du mélange réactionnel [8]. Ce type de nanoparticules cœur-coquille a par exemple fait ses preuves dans le cadre de couplages de Suzuki, des réactions de couplage entre un dérivé halogéné et un acide boronique.

L'utilisation de nanoparticules en solution comme indiqué dans les exemples précédents présente néanmoins un certain nombre d'inconvénients. En effet, les nanoparticules ont tendance à s'agglomérer et à coalescer, ce qui diminue leurs propriétés catalytiques. Par ailleurs, elles sont difficiles à récupérer dans le milieu réactionnel. Pour remédier à cela, il est possible de déposer les nanoparticules d'or sur des substrats solides inertes chimiquement, par exemple de l'hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), de l'alumine (Al_2O_3), de la silice (SiO_2), des zéolites, des oxydes de zirconium (ZrO_2) ou de cerium (CeO_2), etc. [9, 10].

Si les réactions d'oxydation d'alcools sont généralement les plus étudiées dans le cas des réactions catalysées par les nanoparticules d'or, d'autres réactions ont pu être effectuées comme la réduction de composés nitro, des réactions d'amidation, des décompositions de colorants azoïques, etc. [11, 12, 13].

Hybrides nanoparticules d'or/semi-conducteurs pour des applications photocatalytiques

Des études ont également montré l'intérêt de coupler des nanoparticules d'or avec des semi-conducteurs possédant intrinsèquement des propriétés photocatalytiques, comme le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO), le trioxyde de tungstène (WO_3), etc. En effet, il est connu que lorsque des semi-conducteurs de ce type sont irradiés par une lumière d'énergie supérieure à leur intervalle de bande ou bande interdite, des électrons peuvent passer de la bande de valence vers la bande de conduction. Ainsi, l'adsorption de photons entraîne la formation d'électrons dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence (paire électrons-trous). Ces porteurs de charges vont ensuite migrer jusqu'à la surface du semi-conducteur et initier des réactions de transferts électroniques avec les composés adsorbés en surface [14].

L'incorporation de nanoparticules d'or à ce type de semi-conducteurs a montré un effet bénéfique sur leurs

propriétés photocatalytiques. En effet, la plupart des semi-conducteurs ont des intervalles de bande nécessitant une excitation avec des longueurs d'onde dans l'UV, ce qui limite les applications industrielles pour lesquelles une illumination solaire, essentiellement visible, est préférable. Ainsi, les nanoparticules d'or incorporées aux semi-conducteurs peuvent jouer un rôle de photosensibilisateur. En effet, après excitation des nanoparticules d'or à la longueur d'onde du plasmon (située dans le visible), les « électrons chauds » du plasmon peuvent passer la barrière de Schottky et être transférés vers la bande de conduction du semi-conducteur.

Par ailleurs, le fort champ électromagnétique créé localement autour des nanoparticules d'or après excitation agit comme une source lumineuse supplémentaire entraînant une augmentation de l'absorption du semi-conducteur ainsi qu'un accroissement de la concentration en porteurs de charges au sein du semi-conducteur. C'est l'effet PIRET (*Plasmon-Induced Resonance Energy Transfer*).

Deux principaux types d'hybrides peuvent être rencontrés : il s'agit soit de nanoparticules d'or adsorbées à la surface du semi-conducteur, soit de structures du type cœur-coquille (nanoparticules d'or entourées d'une couche de semi-conducteur). De nombreuses réactions ont pu être catalysées en recourant à ce type d'hybrides : oxydation d'alcools et d'alcènes, dégradation de colorants, etc. Des études plus approfondies ont montré l'importance du contrôle du taux de dopage du semi-conducteur en nanoparticules d'or et de la taille des nanoparticules d'or.

Conclusion

Les nanoparticules d'or présentent donc une activité catalytique intéressante au regard de nombreuses réactions. Cette activité catalytique est due non seulement à leur très petite taille induisant une réactivité accrue, mais aussi, dans certains cas, à leurs propriétés plasmoniques. Si beaucoup de travaux restent encore au stade d'études fondamentales en laboratoire, nous pouvons néanmoins nous attendre, au cours des prochaines années, à une forte augmentation du nombre de réactions catalysées par des nanoparticules d'or en milieu industriel.

Bibliographie

- [1] PLUCHERY O. & CARRIÈRE M., « Nanoparticules d'or », *Techniques de l'Ingénieur*, NM 900.
- [2] SCHAMING D., PLUCHERY O. & REMITA H. (2014), « La ruée vers le nano-or », *Pour la science*, 444, pp. 32-38.
- [3] SCHAMING D. & REMITA H. (2015), "Nanotechnology: from the ancient time to nowadays", *Found. Chem* 17, pp. 187-205.
- [4] BOND G., SERMON P., WEBB G., BUCHANAN D. & WELLES P. (1973), "Hydrogenation over supported gold catalysts", *Chem. Commun* 13, pp. 444-445.
- [5] MASATAKE H., TETSUHIKO K., HIROSHI S. & NOBUMASA Y. (1987), "Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C", *Chem. Lett.* 16, pp. 405-408.

- [6] CORMA A. & GARCIA H. (2008), "Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions", *Chem. Soc. Rev.* 37, pp. 2096-2126.
- [7] HALLETT-TAPLEY G., SILVERO J., GONZÁLEZ-BÉJAR M., GRENIER M., NETTO-FERREIRA J. C. & SCAIANO J. (2011), "Plasmon-mediated catalytic oxidation of sec-phenethyl and benzyl alcohols", *J. Phys. Chem. C.* 115, pp. 10784-10790.
- [8] HUANG X., LI Y., CHEN Y., ZHOU H., DUAN X. & HUANG Y. (2013), "Plasmonic and catalytic AuPd nanowheels for the efficient conversion of light into chemical energy", *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, pp. 6063-6067.
- [9] KE X., ZHANG X., ZHAO J., SARINA S., BARRY J. & ZHU H. (2013), "Selective reductions using visible light photocatalysts of supported gold nanoparticles", *Green Chem.* 15, pp. 236-244.
- [10] HALLET-TAPLEY G., SILVERO J., BUENO-ALEJO C., GONZÁLEZ-BÉJAR M., MCTIERNAN Ch., GRENIER M., NETTO-FERREIRA J. C. & SCAIANO J. (2013), "Supported gold nanoparticles as efficient catalysts in the solvent-less plasmon mediated oxidation of sec-phenethyl and benzyl alcohol", *J. Phys. Chem. C.* 117, pp. 12279-12288.
- [11] ZHU H., KE X., YANG X., SARINA S. & LIU H. (2010), "Reduction of nitroaromatic compounds on supported gold nanoparticles by visible and ultraviolet light", *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, pp. 9657-9661.
- [12] PINEDA A., GOMEZ L., BALU A., SEBASTIAN V., OJEDA M., ARRUEBO M., ROMERO A., SANTAMARIA J. & LUQUE R. (2013), "Laser-driven heterogeneous catalysis: efficient amide formation catalysed by Au/SiO₂ systems", *Green Chem.* 15, pp. 2043-2049.
- [13] GOMEZ L., SEBASTIAN V., ARRUEBO M., SANTAMARIA J. & CRONIN S. (2014), "Plasmon-enhanced photocatalytic water purification", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, pp. 15111-15116.
- [14] SCHAMING D., COLBEAU-JUSTIN C. & REMITA H., « Photocatalyse. Des matériaux nanostructurés aux réacteurs photocatalytiques », *Techniques de l'Ingénieur* NM 3600.