

### Nanoparticules métalliques et rayonnements ionisants

**Résumé** La radiolyse est une puissante méthode de synthèse des nanoparticules métalliques en solution ou dans des milieux hétérogènes permettant un contrôle de la taille et de la forme. La présence de ligands, polymères ou supports utilisés pour stabiliser les nanoparticules joue un rôle important pour des applications potentielles en biologie, médecine, catalyse, photocatalyse, énergie...

**Mots-clés** Nanoparticules, réduction, nucléation-croissance, propriétés optiques et d'oxydo-réduction, photocatalyse, énergie, radiothérapie.

**Abstract** **Metallic nanoparticles and ionizing radiation**

Radiolysis is a powerful method to synthesize metallic nanoparticles in solution or in heterogeneous media allowing to control size and shape. The presence of ligands, polymers or supports to stabilize the nanoparticles plays an important role for potential applications in biology, medicine, catalysis, photocatalysis, energy...

**Keywords** Nanoparticles, reduction, nucleation-growth, oxidation-reduction and optical properties, photocatalysis, energy, radiotherapy.

Les nanoparticules métalliques correspondent à des assemblages de centaines voire de milliers d'atomes avec des tailles allant du nanomètre (1 nm = 1 milliardième de mètre) à quelques centaines de nanomètres. Elles constituent un état de la matière intermédiaire entre les atomes ou petits agrégats de quelques atomes et le matériau massif. Leurs faibles dimensions leur confèrent des propriétés originales, différentes de celles du métal solide, ce qui fait que leur étude constitue un domaine de recherche très actif aujourd'hui, avec des applications dans différents domaines tels que biologie, médecine, catalyse, photocatalyse, énergie [1-4].

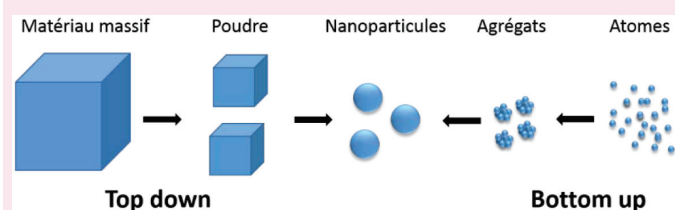
Les propriétés spécifiques des nanoparticules (NP) métalliques sont très fortement influencées par leur taille, leur morphologie ou encore leur environnement. Prenons comme exemple l'or : ce métal noble inerte à l'état massif acquiert des propriétés catalytiques remarquables à l'échelle nanométrique ; les NP d'or peuvent en effet oxyder le monoxyde de carbone (très toxique) en dioxyde de carbone à température ambiante. L'or change aussi de couleur à l'échelle nanométrique, les NP d'or sphériques étant rouges en solution – leur dépôt sur support tel que la silice ou l'alumine induit une coloration rouge ou rose de la poudre en fonction de la teneur. Cette dépendance des propriétés avec la taille et la forme des NP a motivé le développement de nombreuses méthodes de synthèse qui peuvent être regroupées en deux grandes approches : l'approche descendante (« top down ») et l'approche ascendante (« bottom up ») (voir encadré 1). Parmi les méthodes de l'approche ascendante, la synthèse radiolytique est une méthode de choix pour la synthèse de NP métalliques en solution ou milieux hétérogènes car elle permet des synthèses à température et pression ambiantes, sans ajout de réducteur chimique pour réduire les ions métalliques précurseurs. La présence de ligands, polymères ou supports permet de contrôler la taille et la forme des NP synthétisées et de les stabiliser, et joue également un rôle pour leurs applications que nous détaillerons dans cet article.

#### Synthèse radiolytique de nanoparticules métalliques

Le principe de la synthèse de NP métalliques par voie radiolytique consiste en l'irradiation par des rayonnements ionisants

#### Encadré 1

#### Deux approches pour la synthèse de nanoparticules



L'approche descendante « top down » consiste à produire les nanoparticules à partir d'un substrat massif, en en arrachant ou en en coupant des parties élémentaires (atomes, agrégats). Il s'agit principalement de techniques de mécanosynthèse, d'usinage ou encore de lithographie.

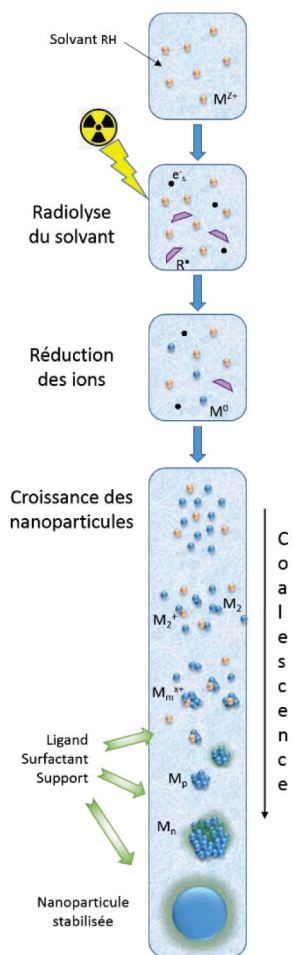
L'approche ascendante « bottom up » consiste à générer les nanoparticules à partir des éléments les constituant, c'est-à-dire en rassemblant des atomes, molécules ou petits agrégats les uns aux autres. La synthèse chimique par réduction d'ions ou complexes métalliques en solution est la méthode la plus commune et la plus couramment utilisée, mais il y a aussi les techniques d'évaporation/condensation ou plasma thermique en phase gazeuse.

d'une solution d'ions métalliques précurseurs dissous dans un solvant polaire, en présence de ligands ou supports, ayant pour but de limiter la croissance et l'agrégation des NP synthétisées (figure 1) [5]. La particularité de la synthèse radiolytique réside dans la combinaison des mécanismes d'origine radiolytique (radiolyse du solvant générant les espèces réductrices) et des mécanismes d'agrégation et d'oxydo-réduction.

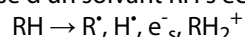
#### Réduction des ions métalliques

Comme dans le cas de la synthèse par réduction chimique, les solutés, précurseurs des nanoparticules, sont des ions ou complexes métalliques  $M^{2+}$ , qui peuvent être multivalents, et qui sont réduits en atomes par les espèces réductrices produites sous rayonnement.

Lors de l'irradiation d'un milieu liquide polaire, la pénétration du rayonnement ionisant provoque principalement l'excitation et l'ionisation des molécules de solvant. Les électrons



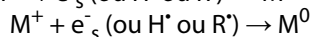
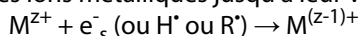
« arrachés » aux molécules de solvant lors de l'irradiation de l'échantillon vont perdre progressivement leur énergie en provoquant à leur tour sur leur passage une cascade d'excitations et d'ionisations des autres molécules. Lorsque leur énergie cinétique atteint le même ordre de grandeur que l'énergie thermique contenue dans le milieu, les électrons se thermalisent et se solvatent. Les cations primaires formés lors de l'ionisation subissent des réactions ion-molécule et donnent naissance à des radicaux. Après quelques nanosecondes, toutes ces espèces dites primaires ont diffusé suffisamment dans le milieu et peuvent alors réagir selon les lois de la cinétique homogène avec les solutés présents dans le milieu [6]. Le bilan des étapes primaires de la radiolyse d'un solvant RH s'écrit :



Parmi les espèces créées, l'électron solvaté,  $e_s^{\cdot-}$ , et l'atome d'hydrogène,  $H^{\cdot}$ , sont des espèces réductrices ayant un potentiel d'oxydo-réduction très négatif – par exemple dans l'eau  $E^{\circ}(H_2O/e_{aq}^{\cdot-}) = -2,87 V_{ENH}$ ,  $E^{\circ}(H_3O^+/H^{\cdot}) = -2,3 V_{ENH}$  – et pouvant donc réduire aisément, même à température ambiante, un grand nombre d'ions métalliques. En fonction du solvant polaire utilisé, les radicaux  $R^{\cdot}$  produits peuvent être réducteurs (cas des alcools) ou oxydants (cas de l'eau). En solution aqueuse, les radicaux hydroxyle  $\cdot OH$  produits étant très oxydants ( $E^{\circ}(\cdot OH/H_2O) = 2,73 V_{ENH}$ ), il est nécessaire de les éliminer pour éviter toute réoxydation des atomes

formés. Pour cela, des alcools secondaires ou des ions formiate sont ajoutés à la solution ; ceux-ci vont réagir avec les radicaux hydroxyle et donner des radicaux alcool ou formyle réducteurs qui vont pouvoir également participer à la réduction des ions métalliques.

Ainsi, les électrons solvatés et les radicaux réducteurs assurent la réduction des ions métalliques jusqu'à leur valence nulle :

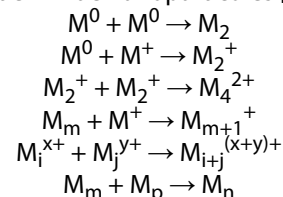


Pour éviter l'oxydation des atomes formés, le dioxygène est également chassé par bullage de la solution en utilisant un gaz inerte (argon ou diazote) et en maintenant une atmosphère inerte pendant l'irradiation.

### Mécanisme de nucléation-croissance

Les effets exercés par les rayonnements ionisants, en tous points du solvant, de manière homogène, induisent une dispersion initiale homogène des espèces réductrices, et par conséquent des atomes de métal précurseurs des futurs agrégats. Les énergies de liaison entre atomes de métal ou

entre atomes et ions métalliques étant plus importantes que les énergies de liaison avec le solvant ou les ligands, les atomes et les ions vont s'associer quand ils vont se rencontrer. Par des phénomènes de coalescence et d'associations progressives, il va y avoir formation de dimères, puis d'agrégats et enfin de nanoparticules [5] (figure 1) :



Les indices  $i, j, m, p$  et  $n$  représentent la nucléarité des agrégats, à savoir le nombre de noyaux métalliques associés (atomes ou ions), alors que les exposants  $x$  et  $y$  indiquent la charge liée à la présence d'ions.

La radiolyse impulsive permet de suivre les mécanismes de coalescence et de mettre en évidence les premières associations, dimères et petits agrégats [7]. Par exemple, la réduction des ions argent  $Ag^+$  libres ou complexés avec différents ligands a été largement étudiée dans divers solvants et les espèces transitoires  $Ag^0$ ,  $Ag_2^+$  et  $Ag_4^{2+}$  ont été caractérisées par leurs spectres d'absorption [8]. La radiolyse impulsivienne permet également d'étudier la réactivité et les propriétés d'oxydo-réduction des espèces transitoires. Il a ainsi été montré que le potentiel d'oxydo-réduction des agrégats augmente avec leur nucléarité : il devient plus facile de réduire les ions lorsqu'ils se trouvent à la surface d'un agrégat de plus en plus gros [9]. Ainsi, des espèces réductrices (autres que l'électron solvaté) dont le potentiel d'oxydo-réduction n'est souvent pas assez négatif pour réduire les ions isolés peuvent réduire les ions présents à la surface des agrégats induits par radiolyse et contribuer au grossissement des nanoparticules par un phénomène de développement chimique [5, 7, 10] (figure 2c).

Il est à noter que du fait que les espèces réductrices produites par radiolyse, et donc les germes, sont générés de façon homogène dans la solution, il s'en suit une croissance similaire

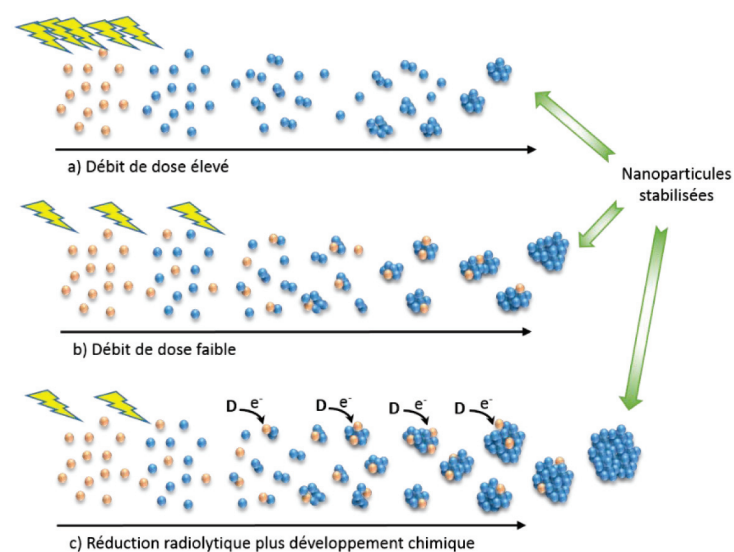


Figure 2 - Effet du débit de dose, élevé (a) ou faible (b-c), et de la présence d'un agent réducteur D (c) sur la croissance des nanoparticules. À débit de dose élevé, de nombreux ions sont réduits simultanément, générant beaucoup de germes pour l'agrégation et favorisant de petites tailles de nanoparticules. À débit de dose faible, il y a peu d'ions réduits simultanément, donc peu de germes que les phénomènes de coalescence vont faire grossir. Le grossissement est accentué en présence d'un agent réducteur. © I. Lampro.

des agrégats pour aboutir à des nanoparticules monodisperses (très homogènes en taille).

### Effet de débit de dose

La réduction des ions métalliques dépend de la quantité des espèces réductrices produites par les rayonnements ionisants, à savoir la dose d'énergie absorbée par le milieu : il faut que celle-ci soit suffisante pour que tous les ions puissent être réduits à leur degré d'oxydation zéro. Mais la vitesse à laquelle ces espèces réductrices sont produites a aussi un effet car les réactions de réduction sont en compétition avec les phénomènes de coalescence et d'associations. La croissance des agrégats et donc la formation des nanoparticules dépendent ainsi du débit de dose, quantité d'énergie absorbée par unité de temps.

À débit de dose élevé – en général supérieur à quelques dizaines de Gy/s, mais cela dépend du précurseur métallique –, la réduction des espèces est très rapide. De nombreux atomes sont produits simultanément, qui vont être le point de départ (germes) de nombreux agrégats qui vont peu grossir lors des étapes de coalescence. Par contre, à faible débit de dose (inférieur à quelques Gy/s), la réduction est plus lente. Peu d'atomes sont produits en même temps, il y a donc moins de germes d'agrégats qui vont grossir ; dans ce cas, l'association des ions  $M^+$  avec les atomes et agrégats métalliques est plus rapide que la vitesse de production des radicaux réducteurs et la réduction des ions  $M^+$  se produit dans la plupart des cas à la surface des agrégats  $M_n^{x+}$  déjà formés. En conséquence, à faible débit de dose, la taille des nanoparticules obtenues est en général plus grosse que celle des NP générées à haut débit de dose [7] (figure 2).

Dans le cas de synthèse de NP bimétalliques, le débit de dose peut aussi avoir une influence sur la structure des NP formées : cœur-coquille ou alliage. En effet, dans le cas d'un mélange équimolaire de deux sels métalliques  $M^+$  et  $M'^+$ , les probabilités pour que les ions soient réduits par les espèces réductrices issues de la radiolyse sont égales. Mais lors de l'association avec les ions, un transfert d'électron peut se produire d'un atome du métal le moins noble (par exemple  $M'$ ) vers un ion du métal le plus noble, favorisant ainsi la réduction du métal le plus noble :



Les ions du métal le moins noble servent de relais lors de la réduction ; les agrégats du métal  $M$  se forment en premier, et lorsque tous les ions  $M^+$  sont réduits, les ions  $M'^+$  sont alors réduits à la surface des agrégats  $M_n$ . Les nanoparticules obtenues sont alors de type cœur-coquille avec le métal le plus noble recouvert par le second métal. Si les ions sont multivalents, des transferts d'électron sont aussi possibles entre les basses valences des ions, augmentant la probabilité de ségrégation entre les deux métaux. La vitesse du transfert d'électron intermétallique dépend des métaux. Si ce transfert n'est pas trop rapide, il peut être évité par une irradiation à haut débit de dose. Dans ce cas, un grand nombre d'ions sont réduits simultanément, ce qui favorise la coalescence mixte des atomes  $M$  et  $M'$  et la formation d'alliages [9] (figure 3). Cet effet a été mis en évidence dans le cas de solutions aqueuses mixtes de sels d'or,  $KAuCl_4$ , et d'argent,  $Ag_2SO_4$ . Quand les solutions sont irradiées par des rayons  $\gamma$  avec un faible débit de dose (1,06 Gy/s), les NP obtenues ont une structure cœur-coquille avec l'or au centre. En revanche, quand les mêmes solutions sont irradiées avec un débit de dose plus élevé par rayonnement  $\gamma$  (9,7 Gy/s) ou par faisceau d'électrons

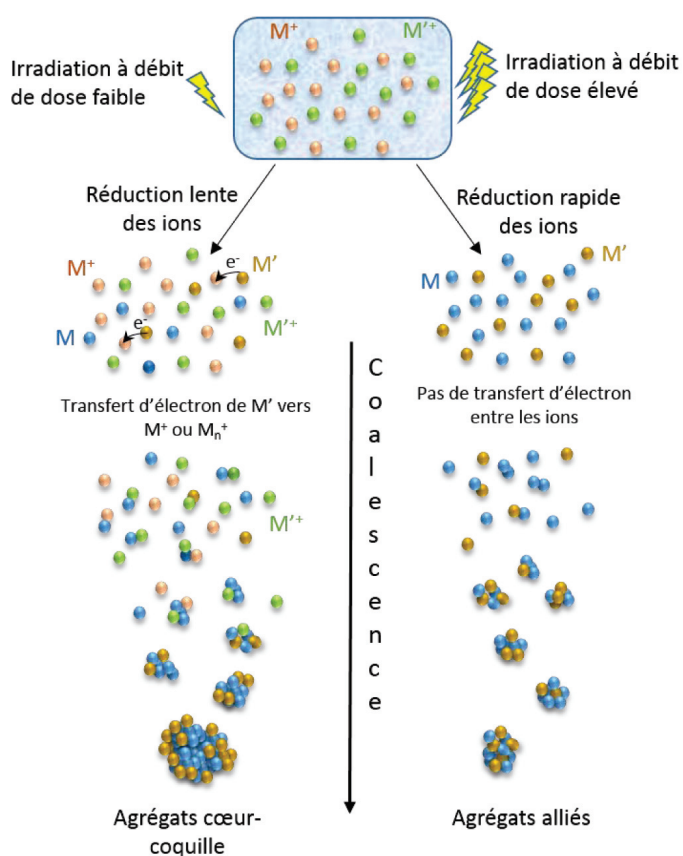


Figure 3 - Influence du débit de dose sur la structure des nanoparticules bimétalliques. À faible débit de dose, les processus de coalescence et de transfert d'électron entre les ions sont en compétition et favorisent la formation des structures cœur-coquille avec le métal le plus noble au centre ( $M$  ici). À débit de dose élevé, tous les ions étant réduits quasi simultanément, il n'y a pas de transfert d'électron et les atomes s'agrègent en donnant des structures alliées. © I. Lampre.

(2 194 Gy/s), alors des nanoparticules alliées sont produites [10].

### Stabilisation et supports

La synthèse radiolytique de nanoparticules peut être effectuée dans différents environnements. Néanmoins, il est nécessaire de limiter la coalescence pour pouvoir contrôler la taille finale des nanoparticules, voire leur forme. Pour cela, de nombreux stabilisants (ligands, polymères, surfactants ou supports) peuvent être utilisés, faisant intervenir des forces de répulsion électrostatique, stérique, ou les deux [11] (figure 4). Il faut toutefois faire attention au choix des espèces, en particulier à leurs propriétés réductrices qui pourraient influencer la croissance des NP lors de la coalescence par développement chimique (par réduction chimique des ions métalliques adsorbés sur des agrégats) (figure 2c).

En solution, de « grandes » molécules (comme le cetyltriéthyl ammonium,  $CTA^+$ ) ou des polymères (comme l'alcool polyvinylique, PVA) possédant des groupements fonctionnels ayant une bonne affinité pour le métal peuvent se fixer à la surface des agrégats ou nanoparticules et ainsi empêcher leur coalescence, les uns avec les autres, par répulsion électrostatique, encombrement stérique, ou les deux. De petits ligands, comme les ions  $CN^-$ , sont capables de stabiliser de petits agrégats d'or ou d'argent, sans ajout de polymère, par répulsion électrostatique en raison des fortes interactions les liant aux agrégats. Sous atmosphère de CO, de petits arrangements d'atomes de platine, les agrégats (ou clusters) de Chini,  $[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$ , ont été obtenus par réduction radiolytique, leur

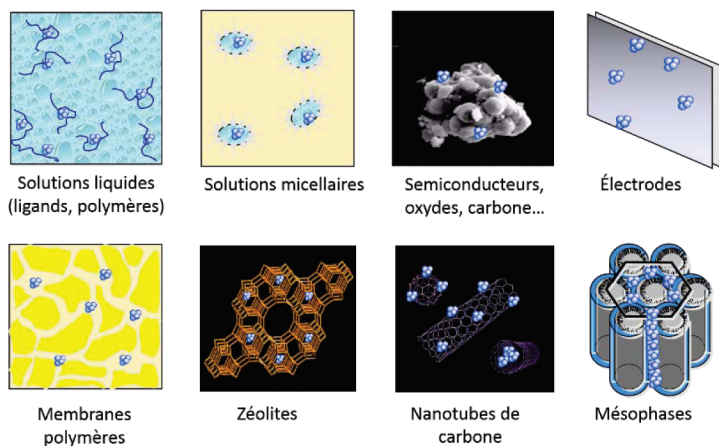


Figure 4 - Nanoparticules générées par des rayonnements ionisants dans différents milieux (homogènes ou hétérogènes) et stabilisées par divers moyens (ligands, polymères, supports) [11]. © J. Belloni.

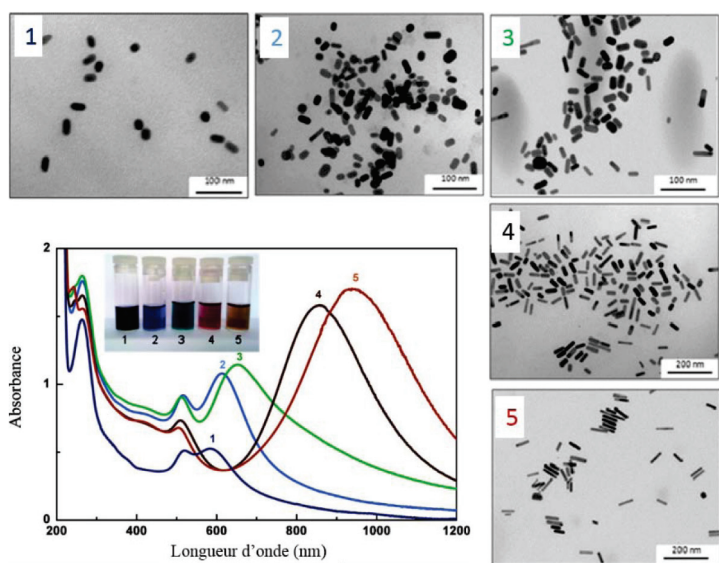


Figure 5 - Spectres d'absorption UV-visible et images de microscopie électronique en transmission (MET) de nano-bâtonnets d'or avec différents rapports d'aspect (rapport longueur sur diamètre) synthétisés par radiolyse. Encart : photographie des flacons contenant les nano-bâtonnets en solution [14]. Les nano-bâtonnets d'or sont obtenus par réduction radiolytique totale d'ions  $Au^{III}$  en présence d'ions  $Ag^I$  en solutions micellaires formées par le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB, surfactant) et contenant du bromure de tétraoctylammonium (TOAB), du cyclohexane et de l'acétone ; le surfactant CTAB est utilisé pour promouvoir la croissance 1D et l'augmentation de la quantité d'ions  $Ag^I$  permet d'accroître le rapport d'aspect. © I. Lampre.

taille  $n$  ( $n = 3$  à  $10$ ) dépendant de la dose absorbée [12]. Plus récemment, les macrocycles, comme les cyclodextrines ou les calixarènes, sont apparus comme des stabilisants intéressants. En effet, leur couronne donne des possibilités de fonctionnalisation qui peuvent servir d'ancrage et permettre des applications, en particulier en catalyse car l'accessibilité à la surface des nanoparticules demeure [13].

L'utilisation de solutions micellaires permet de contrôler la taille mais aussi la forme des nanoparticules obtenues. Ainsi, la synthèse de nano-bâtonnets d'or avec un rapport d'aspect (rapport longueur sur diamètre) contrôlé a pu être réalisée par radiolyse en une seule étape (figure 5) [14], alors que les synthèses par voie chimique en nécessitent deux, synthèse de germes puis croissance contrôlée.

La forte pénétration des rayonnements ionisants permet de réaliser des réductions d'ions métalliques en solution

homogène, mais aussi dans des milieux hétérogènes (sol-gel, cristaux liquides...) ou sur des matériaux poreux (zéolites par exemple). Dans ce dernier cas, la diffusion et la coalescence des atomes sont alors limitées à l'intérieur de volumes des pores. Les cristaux liquides ou mésophases proposant diverses structures – lamellaires, hexagonales – constituent des milieux privilégiés car ils peuvent servir de moules pour générer des nanoparticules (dans les domaines confinés) ayant des structures à une, deux ou trois dimensions avec des paramètres ajustables (figure 6). Des NP bimétalliques de porosité contrôlée ont ainsi été obtenues [15].

Pour certaines applications, il est souvent utile d'avoir des NP déposées sur des supports. Elles peuvent être produites en solution par les rayonnements ionisants puis ensuite transférées sur un support plus ou moins poreux par des techniques de dépôt/imprégnation. Il est aussi possible d'effectuer les synthèses directement en présence du support ; les ions métalliques se déposent à la surface du matériau mais peuvent également diffuser dans les pores. Les rayonnements ionisants étant très pénétrants, les atomes sont générés à la surface mais aussi à l'intérieur des pores et les petites nanoparticules se forment *in situ*. Ces NP sont principalement stabilisées par les interactions avec la surface sans ajout de stabilisant, ce qui laisse leur surface accessible, en particulier pour la catalyse de réactions.

### Propriétés et applications des nanoparticules

Comme nous l'avons vu, la radiolyse est une méthode très puissante pour synthétiser des nanoparticules mono- et bimétalliques de taille et forme contrôlées pour différentes applications. La radiolyse impulsionnelle permet d'étudier les premières étapes de réduction et nucléation ainsi que les propriétés des agrégats métalliques qui changent avec la taille. Ainsi, l'apport de la radiolyse à l'étude des propriétés d'oxydo-réduction, optiques, catalytiques, photocatalytiques et électrocatalytiques des nanoparticules a été considérable. De plus, la synthèse de nanoparticules et nanomatériaux par radiolyse est une technique propre chimiquement qui trouve aussi des applications en nanomédecine.

### Photographie argentique

Les propriétés redox des métaux changent quand ils sont à l'état d'atomes ou d'agrégats de quelques atomes [5, 7-8]. Les travaux pionniers de l'équipe de J. Belloni ont permis d'établir la variation en solution de leurs propriétés d'oxydo-réduction

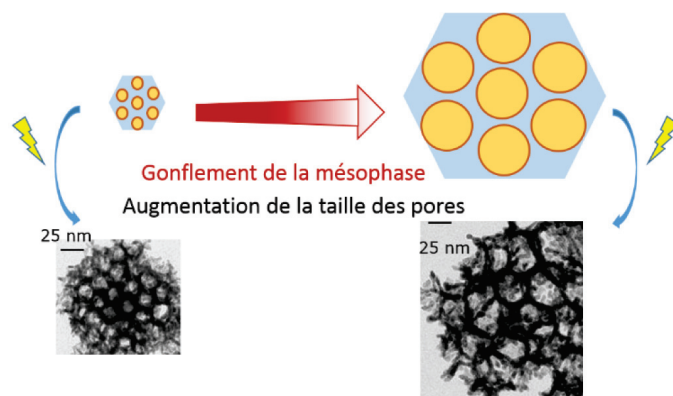


Figure 6 - Synthèse radiolytique de nano-balles de Pt-Pd dans des mésophases hexagonales. La taille des pores des nano-balles métalliques synthétisées sous irradiation varie en fonction du diamètre des tubes de la structure mésophase [15]. © I. Lampre.

avec le nombre d'atomes dans un agrégat, d'expliquer le principe du développement dans la photographie argentique et de mettre au point un procédé – basé sur le dopage au formiate des émulsions photographiques d'halogénure d'argent – permettant de décupler la sensibilité des pellicules photographiques [5, 7, 16].

### Propriétés optiques et applications

À l'échelle nanométrique, de nouvelles propriétés apparaissent, comme des propriétés optiques qui dépendent du métal et changent avec la taille et la forme des nanoparticules. Ces propriétés optiques sont liées à la résonance de plasmon de surface (RPS) localisée (voir encadré 2) [17].

Les premières synthèses contrôlées de NP bimétalliques, notamment Ag-Au, ont été réalisées par radiolyse et ont permis d'étudier les propriétés optiques qui changent avec la composition et la structure (nano-alliages sous forme de solution solide ou de cœur-coquille) [5, 10-11]. Les nanoparticules anisotropes ont également suscité beaucoup d'intérêt à cause de leurs propriétés optiques. Par exemple, les nano-bâtonnets d'or présentent, en plus de la bande de RPS à 520 nm, dite transverse, une deuxième bande de RPS décalée vers les plus grandes longueurs d'onde, dite bande longitudinale. Plus les nanoparticules sont allongées (plus le rapport d'aspect augmente), plus la bande de résonance de plasmon longitudinale est décalée vers les grandes longueurs d'onde (figure 5). Une absorption intense dans le proche infrarouge est intéressante pour des applications dans différents domaines, en particulier des applications biomédicales.

Par ailleurs, les propriétés optiques des NP étant liées à un phénomène de surface, elles dépendent donc de l'environnement des nanoparticules et peuvent être utilisées comme sondes de changements locaux du milieu : variations locales de température, modifications locales de la morphologie de

ce dernier... Par exemple, le décalage en longueur d'onde de la bande de plasmon longitudinale de nano-bâtonnets d'or a été utilisé pour détecter la présence de molécules non absorbantes à leur surface [18].

En plus des propriétés optiques, les propriétés thermiques qui en résultent sont également intéressantes. En effet, l'énergie des photons absorbée par les NP peut être convertie en énergie thermique. Ce processus de conversion est très efficace lorsque la fréquence du rayonnement lumineux correspond à la RPS des nanoparticules : l'absorption importante de la lumière à la fréquence de résonance induit une élévation de la température de la NP qui peut ensuite transférer de l'énergie thermique au milieu qui l'entoure. Il est ainsi possible d'envisager des matériaux ou dispositifs dont la fonctionnalité serait activée et contrôlée uniquement par la lumière.

### Catalyse

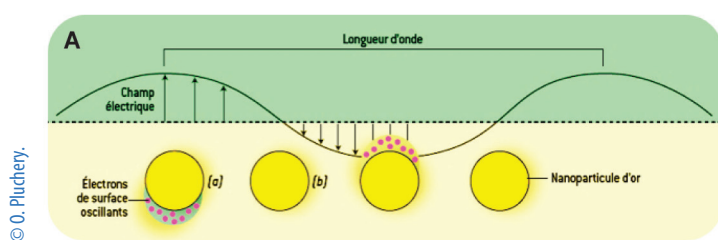
Les réactions chimiques ont lieu à la surface des nanoparticules et, en catalyse hétérogène, les catalyseurs solides sont dans une phase liquide ou gazeuse. La catalyse est d'autant plus efficace que la surface de réaction est grande. Diminuer la taille des NP permet d'augmenter la surface spécifique (surface par unité de volume) et le nombre de sites de basse coordination (souvent plus actifs pour les adsorptions ou processus catalytiques) ; cela permet en général d'augmenter l'activité tout en limitant la quantité de matériau et en réduisant ainsi le coût.

La radiolyse permet la synthèse contrôlée de très petites nanoparticules bien dispersées sur différents supports (alumine, silice, dioxyde de titane, etc.). Le fort pouvoir réducteur des électrons solvatés permet de réduire efficacement à température ambiante des métaux difficiles à réduire par synthèse chimique tels que le nickel par exemple. Des

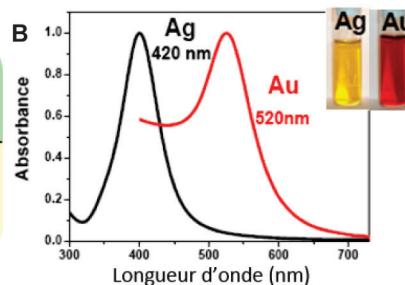
#### Encadré 2

#### Résonance de plasmon de surface localisée

Lorsqu'une nanoparticule métallique est éclairée par de la lumière visible, soit une onde électromagnétique, ses électrons libres (ou électrons de conduction) de surface sont alors soumis au champ électrique de l'onde lumineuse et se mettent à osciller en phase avec celui-ci (figure A) [17]. Comme tout système oscillant, cet ensemble d'électrons a une fréquence de résonance, appelée fréquence de résonance de plasmon de surface (RPS). Quand la fréquence de la lumière lui est égale, le système des électrons de surface entre en résonance, ce qui se traduit par une forte absorption de l'onde lumineuse incidente. Dans le cas de nanoparticules sphériques d'or en suspension dans l'eau, par exemple, la résonance de plasmon se situe pour des longueurs d'onde autour de 520 nm, soit autour de la couleur verte ; il y a donc une bande d'absorption intense sur le spectre d'absorption UV-visible et la solution de nanoparticules apparaît rouge, couleur complémentaire de celle absorbée. Dans le cas de nanoparticules sphériques d'argent, la bande de résonance de plasmon de surface se situe autour de 400 nm et la solution des nanoparticules apparaît jaune (figure B).



Effet d'un champ électrique sur les électrons de surface d'une nanoparticule



Spectres d'absorption UV-visible de solutions aqueuses contenant des nanoparticules sphériques d'argent ou d'or ; encart : photographie des fioles contenant ces solutions

catalyseurs de nickel sur dioxyde de titane (Ni/TiO<sub>2</sub>) synthétisés par radiolyse ont montré une meilleure efficacité pour l'hydrogénation du benzène que les catalyseurs obtenus de manière conventionnelle [19]. Une réduction plus complète du nickel et une meilleure dispersion sur TiO<sub>2</sub> ont été obtenues en comparaison avec la réduction conventionnelle par l'hydrogène. L'activité plus importante a été attribuée à la présence de phases intermétalliques Ni-Ti (Ni<sub>2,66</sub>Ti<sub>1,33</sub> et Ni<sub>3</sub>Ti) (mise en évidence par diffraction des rayons X, DRX), alors que les catalyseurs obtenus par calcination et réduction par H<sub>2</sub> contiennent de manière prédominante la phase oxydée Ni<sub>5</sub>TiO<sub>7</sub> où le nickel est en forte interaction avec le support. Des agrégats de cuivre, d'argent ou encore de platine ont été synthétisés par radiolyse dans des zéolites [20]. Ces nanomatériaux peuvent avoir des applications en catalyse par exemple.

Les nanoparticules bimétalliques sont très intéressantes en catalyse car des effets de synergie avec deux métaux peuvent être obtenus : on peut ainsi non seulement augmenter l'activité mais aussi la sélectivité et la durabilité des catalyseurs. Des NP bimétalliques Pd-Au et Pd-Ag de composition et structure contrôlées ont été par exemple synthétisées par radiolyse pour l'hydrogénation sélective d'hydrocarbures [21]. Des synthèses de NP bimétalliques Pt-Au de structures contrôlées par radiolyse ont permis d'étudier les effets électroniques impliqués dans l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et d'expliquer l'augmentation de l'activité en associant le platine à l'or [22].

### Électrocatalyse

Les nanoparticules à base de platine sont très efficaces pour la plupart des réactions électrocatalytiques impliquées dans les piles à combustible. L'empoisonnement du platine par le monoxyde de carbone limite la durée de vie des électrocatalyseurs. L'association du platine avec un autre métal comme le ruthénium ou l'or permet d'éviter (ou limiter) cet empoisonnement et d'augmenter la durée de vie du catalyseur. Des nanoparticules bi- et tri-métalliques Pt-Ru, Pt-Ru-Sn, Pt-Au de quelques nanomètres synthétisées par radiolyse et déposées sur du carbone (Vulcan) ont donné des résultats prometteurs pour l'électro-oxydation du méthanol [5]. Le palladium est plus abondant et moins cher que le platine et les NP à base de palladium synthétisées par radiolyse (Pd sur nanotubes de carbone, NP bimétalliques Pd-Au) se sont avérées très actives pour l'électro-oxydation de l'éthanol en milieu basique [23].

La radiolyse a aussi permis la synthèse en une étape de NP bi- et tri-métalliques à base d'or sur de l'oxyde de graphène réduit (rGO) – réduction simultanée des précurseurs métalliques et de l'oxyde de graphène utilisé comme support. Ces nanoparticules sont par exemple très actives pour l'électro-oxydation du glucose [24].

### Photocatalyse

Un photocatalyseur est un semi-conducteur qui utilise la lumière pour effectuer des réactions chimiques à sa surface. La photocatalyse peut être aussi utilisée comme procédé d'oxydation avancée pour la dépollution de l'eau ou de l'air, pour des surfaces autonettoyantes, pour la génération d'hydrogène (ou autre combustible solaire) ou encore la réduction du dioxyde de carbone. Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) est un semi-conducteur employé pour des applications en photovoltaïque, pour des surfaces autonettoyantes et des applications en dépollution (air et eau). Il est très étudié pour

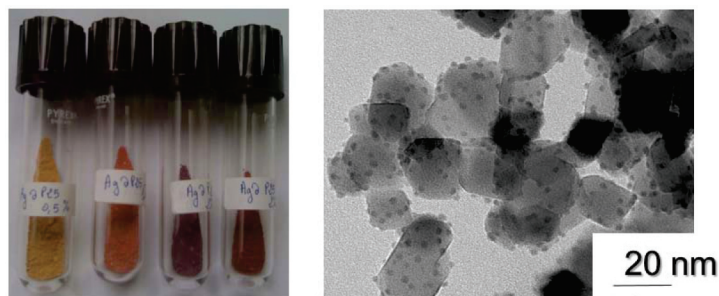


Figure 7 - À gauche : poudres de TiO<sub>2</sub> (commercial P25 de chez Evonik) modifiées par des nanoparticules d'argent (1-2 nm) induites par radiolyse avec des teneurs croissantes en argent (0,5 ; 1 ; 2 ; et 2,5 % en masse). À droite : image de microscopie électronique en transmission montrant des nanoparticules d'argent sur des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> (1 % en masse en argent). © H. Remita.

ses propriétés photocatalytiques. Excité par la lumière – avec des photons d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite ou « band gap » –, des électrons et des trous sont générés dans le semi-conducteur. En présence de O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, les porteurs de charge photogénérés dans TiO<sub>2</sub> (quand ils échappent à la recombinaison) forment les radicaux libres \*OH et HO<sub>2</sub>\* (ou O<sub>2</sub>\*) qui sont des espèces très oxydantes susceptibles de dégrader la plupart des polluants organiques, et souvent de les décomposer totalement jusqu'à former CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O (minéralisation). Néanmoins, TiO<sub>2</sub> présente deux inconvénients pour des applications en photocatalyse : les fortes recombinaisons électron-trou y sont importantes ; et il n'absorbe qu'une très faible partie du spectre solaire, les ultraviolets (UV). Il est donc important d'augmenter son absorption dans le visible ainsi que son rendement quantique de conversion de la lumière solaire.

La modification en surface de semi-conducteurs comme TiO<sub>2</sub> par des nanoparticules métalliques plasmoniques induites par radiolyse telles que l'or, l'argent ou le cuivre (figure 7) a permis non seulement d'augmenter l'activité photocatalytique dans l'UV – les NP métalliques captent les électrons et de ce fait les recombinaisons électrons-trous sont diminuées –, mais aussi dans le visible – en mettant à profit la bande de RPS des nanoparticules métalliques [25]. Il a été montré aussi un effet de synergie par une co-modification de TiO<sub>2</sub> par des NP d'argent et de CuO radiogénérées pour des applications en dépollution et pour des surfaces autonettoyantes, grâce à leurs propriétés photocatalytiques, antibactériennes et antifongiques.

Afin de pallier l'intermittence des énergies renouvelables, l'utilisation d'un vecteur énergétique tel que le dihydrogène (H<sub>2</sub>) semble une solution idéale. La génération de H<sub>2</sub> par photocatalyse est un domaine de recherche en plein essor. Les électrons photogénérés dans le photocatalyseur (tel que TiO<sub>2</sub>), quand ils échappent à la recombinaison, peuvent être utilisés pour réduire des protons en H<sub>2</sub>. Cependant, ces rendements sont faibles et pour rendre cette génération de H<sub>2</sub> plus efficace, des co-catalyseurs tels que des NP métalliques sont utilisés. La radiolyse de solutions de sels métalliques en présence du photocatalyseur (TiO<sub>2</sub>, polymères conjugués nanostructurés, etc.) permet de synthétiser des NP mono- et bimétalliques de tailles homogènes et bien dispersées sur le support. Des effets de synergie avec deux métaux ont été observés et étudiés avec des NP bimétalliques telles que Pt-Ni ou Pt-Au [26]. Les recherches récentes portent sur le développement de co-catalyseurs à base d'éléments abondants tels que Cu, Ni, C (« carbon dots ») etc.

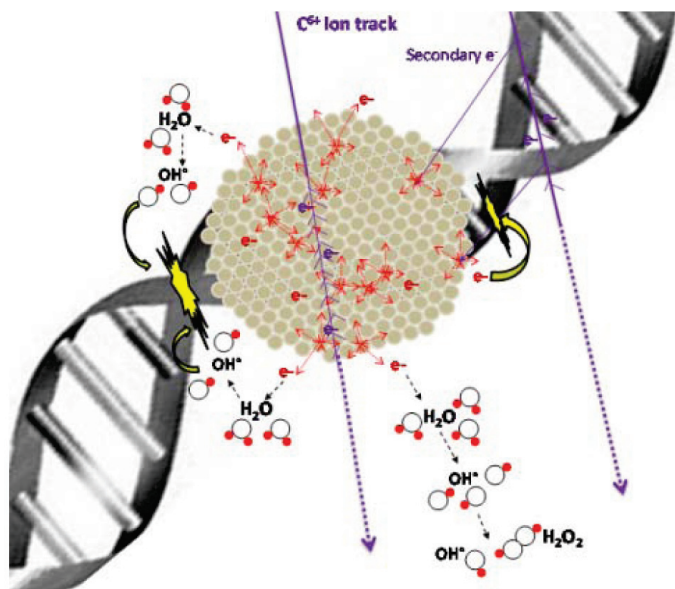


Figure 8 - Processus électroniques induits par une nanoparticule de platine en contact avec de l'ADN et irradiée par un faisceau d'ions lourds [25]. © IOP Publishing, reproduit avec permission, tous droits réservés.

### Radiothérapie et hadronthérapie

Récemment, le développement des nanosciences a permis d'envisager une amélioration des performances et du ciblage des traitements en associant des nanoparticules aux thérapies par radiations avec des rayons X (radiothérapie) ou des faisceaux de particules (hadronthérapie). L'association de la hadronthérapie et de la nanomédecine est une stratégie très prometteuse pour l'amélioration des traitements.

L'association de NP d'or aux traitements anticancéreux fait l'objet de nombreux travaux et les résultats sont très prometteurs. Des recherches ont notamment porté sur la possibilité d'améliorer leurs effets thérapeutiques et le ciblage des tumeurs en leur associant des co-agents ou en adsorbant des molécules actives à la surface des particules. L'association de NP d'atomes de numéro atomique  $Z$  élevé (or et platine) à des rayonnements ionisants permet d'exalter l'effet de la radiothérapie ou de l'hadronthérapie [27] (figure 8). Des NP de platine stabilisées par du polyéthylène glycol (PEG) et synthétisées par radiolyse sont non toxiques et permettent une forte augmentation de l'effet du rayonnement sur les cellules cancéreuses [28]. Il a été montré que les nanoparticules amplifiaient l'effet du rayonnement, en particulier l'induction de dommages à l'échelle nanométrique ( $> 2$  nm) qui sont les plus létaux pour les cellules. Leur utilisation est une stratégie prometteuse non seulement pour tuer plus efficacement les cellules cancéreuses par la radiothérapie ou hadronthérapie, mais aussi pour améliorer le ciblage des tumeurs car elles peuvent être fonctionnalisées. Par ailleurs, il a aussi été mis en évidence par l'équipe de S. Lacombe que des NP de platine associées aux rayonnements ionisants permettent de tuer des bactéries radio-résistantes [29].

### Thérapie par hyperthermie

Dans le domaine des thérapies anticancéreuses, les NP d'or peuvent aussi détruire les tumeurs par photothermie. Les cellules humaines ont en effet la propriété de s'auto-détruire spontanément quand elles sont soumises à des températures dépassant de six à huit degrés la température du corps ( $37^\circ\text{C}$ ). Les cellules cancéreuses sont encore plus sensibles à une telle hausse de la température. Les nanoparticules métalliques

soumises à un rayonnement électromagnétique ont en effet la capacité de se comporter comme des sources nanométriques de chaleur grâce à une succession d'échanges énergétiques internes. Les NP d'or en contact avec des cellules tumorales et excitées par un laser – dont la longueur d'onde correspond à la bande de RPS – vont chauffer le milieu. Un réglage approprié de l'intensité du laser permet de chauffer (et détruire) seulement les cellules tumorales, sans endommager les cellules saines environnantes. Les NP d'or anisotropes (nanobâtonnets, nano-étoiles ou bipyramides) peuvent être utilisées car elles présentent une deuxième bande de plasmon de résonance dans le proche infrarouge qui est la fenêtre spectrale de transparence des tissus biologiques ( $650$  à  $900$  nm) [14]. Le ciblage d'une tumeur solide (cancer de la peau par exemple) puis sa régression peuvent donc être induits par son irradiation lumineuse.

### Autres applications biomédicales

L'application des nanoparticules d'or en imagerie médicale est aussi prometteuse, car ces nano-objets font un bon agent de contraste en microscopie, en imagerie par rayons X ou encore en imagerie par résonance magnétique (IRM). L'utilisation de NP pour la thérapie et le diagnostic simultanés (la théranostique) permet d'accélérer le pas vers la médecine personnalisée de demain.

Des NP de palladium synthétisées par radiolyse ont récemment permis d'effectuer des réactions catalytiques de Suzuki-Miyaura (couplage C-C) pour des modifications intracellulaires sélectives de protéines sur la thyroglobuline humaine (Tg) (une protéine iodée naturelle produite par la glande thyroïde). Ce résultat représente le premier exemple de modification chimio-sélective de protéine native en utilisant des NP métalliques, ouvrant un nouveau champ thérapeutique [30].

### Radiolyse et nanomatériaux : un vaste domaine

L'apport de la chimie sous rayonnement à l'étude des propriétés des nanoparticules qui varient avec la taille et la forme est considérable. La radiolyse est aussi une technique puissante pour synthétiser (sans ajout de réducteur chimique) des NP mono- et multi-métalliques de taille, forme, composition et structure contrôlées en solution, dans des milieux hétérogènes et sur des supports pour des applications dans différents domaines tels que la catalyse, l'électrocatalyse, la photocatalyse, la nanomédecine, ou encore dans le domaine des capteurs ou des encres conductrices. Cette technique de synthèse peut être utilisée par l'industrie avec une mise à l'échelle (« scale up ») puisque de grands volumes peuvent être traités. Comme plusieurs sociétés dans le monde proposent des services d'irradiation (par exemple Ionisos en France), le développement de protocoles de synthèse radiolytique de matériaux à base de nanoparticules métalliques (comme les matériaux catalytiques ou électrocatalytiques par exemple) peut être transposé à la production industrielle. Enfin, la radiolyse ne permet pas que la synthèse de NP métalliques : elle permet aussi la synthèse de nanostructures de polymères, de semi-conducteurs (quantum dots tels que ZnS, CdS, PbS) et nanomatériaux hybrides avec des applications potentielles dans de très nombreux domaines.

[1] M.-C. Daniel, D. Astruc, Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, p. 293-346.

- [2] L.-M. Lacroix, S. Lachaise, J. Carrey, M. Respaud, B. Chaudret, Les nanoparticules de fer de taille contrôlée : une avancée dans le traitement des tumeurs par hyperthermie, *L'Act. Chim.*, **2011**, 351, p. 28-35.
- [3] K.H. Kumar, N. Venkatesh, H. Bhowmik, A. Kuila, Metallic nanoparticles: a review, *Biomed. J. Sci. & Tech. Res.*, **2018**, 4, p. 3765-75.
- [4] H. Guesmi, O. Pluchery, Bienvenue dans le monde de l'or nanométrique ! Regards croisés des chimistes, physiciens et biologistes, *L'Act. Chim.*, **2018**, 425, p. 15.
- [5] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.-L. Marignier, M.-O. Delcourt, Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids, *New J. Chem.*, **1998**, 22, p. 1239-55.
- [6] J. Belloni, M.-O. Delcourt, Interaction rayonnement ionisant-matière condensée, in *Réactions ultrarapides en solution, approches expérimentales et théoriques*, T. Gustavsson, M. Mostafavi (eds), CNRS Éditions, **2006**, p. 33-55.
- [7] J. Belloni, M. Mostafavi, Les agrégats, précurseurs des nanoparticules, *L'Act. Chim.*, **2011**, 348-349, p. 13-20.
- [8] A. Heinglein, Electronics of colloidal nanometer particles, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1995**, 99, p. 903-13.
- [9] J. Belloni, Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: application to catalysis, *Catal. Today*, **2006**, 113, p. 141-56.
- [10] M. Tréguer *et al.*, Dose rate effects on radiolytic synthesis of gold-silver bimetallic clusters in solution, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, p. 4310-21.
- [11] J. Belloni, H. Remita, Metal clusters and nanomaterials, in *Radiation Chemistry*, M. Spothoin-Maurizot, M. Mostafavi, T. Douki, J. Belloni (eds), EDP Sciences, **2012**, p. 97-116.
- [12] M. Tréguer *et al.*, Redox kinetics of Chini-type Platinum clusters studied by time-resolved pulse radiolysis, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, p. 6102-08.
- [13] P. Ray *et al.*, Stabilisation of small mono- and bimetallic gold-silver nanoparticles using calix[8]arene derivatives, *New J. Chem.*, **2018**, 42, p. 14128-37.
- [14] W. Abidi *et al.*, One-pot radiolytic synthesis of gold nanorods and their optical properties, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, p. 14794-803.
- [15] A. Lehoux *et al.*, Tuning the porosity of bimetallic nanostructures by a soft templating approach, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22, p. 4900-08.
- [16] J. Belloni, M. Tréguer, H. Remita, R. De Keyser, Enhancement yield of photoinduced electrons in doped silver halide crystals, *Nature*, **1999**, 402, p. 865-67.
- [17] K. Fajerberg, H. Remita, O. Pluchery, Nanoparticules d'or pour susciter des rencontres entre sciences et société, *L'Act. Chim.*, **2018**, 425, p. 29-32.
- [18] P. Zijlstra, P.M.P. Paulo, M. Orrit, Optical detection of single non-absorbing molecules using the surface plasmon resonance of a gold nanorod, *Nat. Nanotechnol.*, **2012**, 7, p. 379-82.
- [19] S. Chettibi, N. Kéghouche, Y. Benguedouar, M.M. Bettahar, J. Belloni, Structural and catalytic characterization of radiation-induced Ni/TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Catal. Lett.*, **2013**, 143, p. 1166-74.
- [20] I. Yordanov *et al.*, Elucidation of Pt clusters in the micropores of zeolite nanoparticles assembled in thin films, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, p. 20974-82.
- [21] T. Redjala *et al.*, Bimetallic Au-Pd and Ag-Pd clusters synthesized by  $\gamma$ -radiolysis or electron beams and study of the reactivity/structure relationships in the selective hydrogenation of buta-1,3-diene, *Oil Gas Sci. Technol.*, **2006**, 61, p. 789-97.
- [22] R.P. Doherty *et al.*, On the promoting effect of Au on CO oxidation kinetics of Au-Pt bimetallic nanoparticles supported on SiO<sub>2</sub>: an electronic effect?, *J. Catal.*, **2012**, 287, p. 102-13.
- [23] N. Mackiewicz *et al.*, Supramolecular self-assembly of amphiphiles on carbon nanotubes: a versatile strategy for the construction of CNT/metal nanohybrids, application to electrocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, p. 8110-11.
- [24] H. Holade *et al.*, Advances in electrocatalysis for energy conversion and synthesis of organic molecules, *ChemPhysChem*, **2017**, 18, p. 2573-605.
- [25] H. Remita, M. Méndez Medrano, C. Colbeau-Justin, Effect of modification of TiO<sub>2</sub> with metal nanoparticles on its photocatalytic properties studied by time resolved microwave conductivity, in *Visible-Light-Active Photocatalysis: Nanostructured Catalyst Design, Mechanisms, and Applications*, S. Ghosh (ed.), Wiley-VCH, **2017**, p. 129-64.
- [26] A.L. Luna *et al.*, Photocatalytic hydrogen evolution using Ni-Pd/TiO<sub>2</sub>: correlation of light absorption, charge-carrier dynamics and quantum efficiency, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, p. 14302-11.

**Du 20 au 22 mai 2021**

# CHIMIE & TERROIR

Osez l'expérience

Espace André LEJEUNE  
à GUERET

**ATELIERS, ANIMATIONS & RENCONTRES**

Entrée libre et gratuite

[www.chimieetsociete.org](http://www.chimieetsociete.org)






- [27] E. Porcel *et al.*, Platinum nanoparticles: promising material for future cancer therapy?, *Nanotechnology*, **2010**, 21, p. 1-7.
- [28] D.E. Salado Leza, H. Remita, E. Porcel, S. Lacombe, Synthèse par chimie verte de nanoparticules pour la radiothérapie, INPI, FR1900008, **2019**.
- [29] S. Li *et al.*, Platinum nanoparticles: an exquisite tool to overcome radioresistance, *Cancer Nanotechnol.*, **2017**, 8, p. 1-15.
- [30] A. Peramo *et al.*, Selective modification of a native protein in a patient tissue homogenate using palladium nanoparticles, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, p. 15121-24.

**Isabelle LAMPRE\***, professeure des universités, et **Hynd REMITA\***, directrice de recherches au CNRS, Université Paris-Saclay.

\*Université Paris-Saclay, CNRS, Institut de Chimie Physique (ICP), UMR 8000, Faculté des sciences d'Orsay, 91405 Orsay Cedex.  
Courriels : [isabelle.lampre@universite-paris-saclay.fr](mailto:isabelle.lampre@universite-paris-saclay.fr) ;  
[hynd.remita@universite-paris-saclay.fr](mailto:hynd.remita@universite-paris-saclay.fr)