

Les nanoparticules d'or pour la catalyse

Résumé C'est seulement à la fin des années 1980 que l'on découvrit que l'or était un métal capable de catalyser des réactions. Cette découverte fut liée à la capacité de synthétiser des nanoparticules d'or de taille inférieure à 5 nm sur un support d'oxyde. Depuis, la catalyse par l'or est en pleine expansion ; de nombreuses réactions sont étudiées tant expérimentalement que par des calculs théoriques. Cet article présente un résumé de ces travaux et des nombreuses questions en suspens ainsi que des applications qui en dérivent.

Mots-clés Or, nanoparticules, catalyse, calculs.

Abstract Gold nanoparticles for catalysis

It was only in the late 1980s that gold was found to be a metal capable of catalyzing reactions. This discovery was related to the ability to synthesize gold nanoparticles smaller than 5 nm on an oxide support. Since then, gold catalysis has been expanding and many reactions have been studied experimentally and through theoretical calculations. This article presents a summary of these pieces of work and the many outstanding issues as well as the resulting industrial applications.

Keywords Gold, nanoparticles, catalysis, calculations.

Jusqu'à la fin des années 1980, l'or était considéré comme catalytiquement inactif contrairement aux autres métaux nobles. Or en 1987, l'équipe du professeur Haruta au Japon fit une double découverte en démontrant que, non seulement l'or sous forme de nanoparticules de taille inférieure à 5 nm présentait des propriétés catalytiques remarquables dans la réaction d'oxydation de CO ($\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$), mais aussi qu'il s'avérait être l'unique métal capable de catalyser cette réaction à température ambiante, et même à plus basse température [1]. La clé de cette découverte fut liée à la capacité de cette équipe à avoir su préparer, pour la première fois, des nanoparticules d'or de très petites tailles sur des supports d'oxydes, grâce à la mise au point d'une méthode de synthèse originale (voir paragraphe « Préparation des catalyseurs »). Ces travaux ont ouvert le champ à des recherches en catalyse de plus en plus nombreuses, si l'on en juge par l'évolution du nombre d'articles scientifiques publiés et de dépôts de brevets sur le sujet, ainsi que par l'ensemble des réactions que l'or s'est avéré depuis capable de catalyser [2-3] (voir aussi « Pour en savoir plus »).

L'oxydation de CO, pas si simple

En apparence tout simple, le mécanisme de la réaction d'oxydation de CO fait encore, après trente ans de recherche, l'objet d'un nombre impressionnant de travaux. De nombreux paramètres sont à prendre en considération : la taille et la forme des nanoparticules d'or, la nature du support d'oxyde, la force d'interaction or-support, la présence de traces d'eau dans le mélange gazeux, etc. Une attention particulière a été consacrée à la compréhension du rôle des atomes d'or de surface des nanoparticules en fonction de leur nature. En effet, les atomes de surface d'une nanoparticule métallique ne sont pas tous équivalents selon qu'ils occupent des sommets, des arêtes ou des plans (*figure 1*) et n'offrent pas la même réactivité. Ils possèdent moins de proches voisins que les atomes du volume (douze premiers voisins dans le cas de Au de structure cubique à faces centrées, ou fcc) : huit ou neuf premiers voisins pour les atomes des plans, sept pour ceux des arêtes et six pour ceux des sommets (on parle d'atomes de basse coordination). De ce fait, ces derniers présentent une plus grande

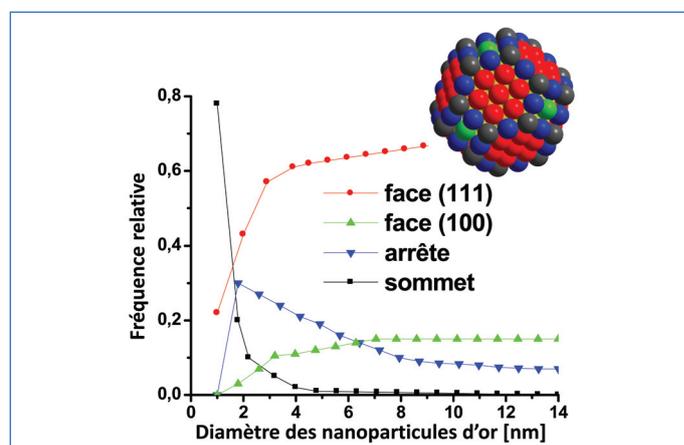


Figure 1 - Évolution de la proportion des différents sites de surface d'une nanoparticule métallique en fonction de son diamètre ; calcul sur la base d'un modèle de cuboédrique tronqué (figure adaptée de [4]).

réactivité que les autres atomes des plans de surface. Différentes hypothèses ont été avancées à ce jour pour expliquer l'activité des nanoparticules d'or pour l'oxydation de CO. Si la molécule de CO est connue pour pouvoir s'adsorber sur les atomes de basse coordination et non sur les atomes des faces, en revanche, l'étape d'activation de la molécule de dioxygène en oxygène atomique, qui va ensuite pouvoir réagir avec CO adsorbé, est plus problématique. En effet, pour des températures inférieures à 500 K, la surface de l'or, qu'elle soit plane, comportant des marches, ou polycristalline, est incapable d'adsorber et dissocier le dioxygène [5]. Sur la base de résultats expérimentaux, l'équipe de Haruta avait proposé que les sites actifs pour cette réaction résidaient au périmètre de l'interface entre les nanoparticules d'or et la surface du support d'oxyde. Celui-ci doit être réductible (comme TiO_2 , Fe_2O_3 ...) pour permettre l'adsorption de O_2 à l'interface, son activation puis sa réaction avec CO adsorbé sur l'or.

Depuis, la réaction d'oxydation de CO ne cesse d'être rediscutée sur la base de nouvelles données expérimentales et de chimie computationnelle. Cette dernière contribue de manière de plus en plus efficace à la compréhension de ses mécanismes à l'échelle atomique. Parmi les méthodes de calculs, la théorie de la fonctionnelle de la densité (« density

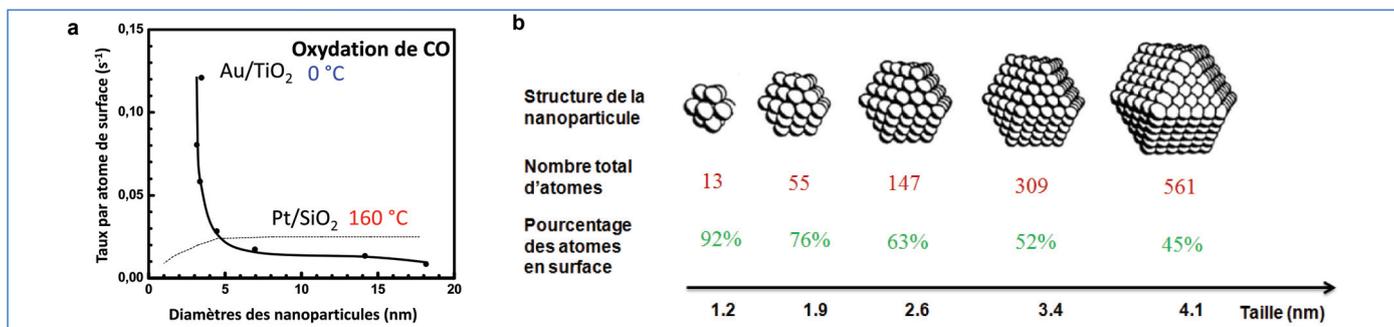


Figure 2 - Relation entre la taille des nanoparticules d'or et leur activité catalytique. a) Évolution de l'activité (en fait de la fréquence de rotation, TOF en anglais : nombre de cycles catalytiques par atome de surface et unité de temps) d'un catalyseur d'or supporté sur TiO₂ dans la réaction d'oxydation de CO à 0 °C (à titre indicatif, comparaison avec un catalyseur de platine supporté sur SiO₂ à 160 °C) (figure adaptée de [1]). b) Représentation schématique de l'évolution de la proportion des atomes de surface en fonction de la taille de la nanoparticule.

functional theory », DFT) constitue la méthode quantique de choix en permettant l'étude de modèles de catalyseurs. Les premiers modèles de réaction proposés s'appuyaient sur des effets géométriques, à savoir les contraintes de structure des nanoparticules d'or induites par le support d'oxyde et la proportion d'atomes de basse coordination. En effet, l'étude de l'évolution de l'activité catalytique montre que celle-ci augmente à mesure que la taille des nanoparticules d'or diminue (figure 2a). Cette activité s'explique non seulement par l'augmentation de la proportion des atomes de surface lorsque la taille des nanoparticules diminue (plus de 50 % des atomes sont en surface lorsque leur taille est inférieure à 3 nm, figure 2b), mais aussi par l'augmentation de la proportion des atomes de basse coordination (figure 1). D'autres modèles de réaction se sont ensuite appuyés sur les propriétés électroniques des nanoparticules d'or : niveaux d'énergie électronique, transfert d'électrons entre support et métal, état d'oxydation de l'or à l'interface avec le support.

Grâce au développement des méthodes et des moyens de calculs, les modèles théoriques de catalyseurs sont aujourd'hui de plus en plus réalistes et permettent d'étudier des systèmes comprenant des nanoparticules d'or de quelques nanomètres supportées sur des surfaces d'oxydes. Récemment, un travail combinant expérience et théorie a permis de proposer un mécanisme réactionnel prenant en compte l'effet promoteur de l'eau (toujours présente sous forme de traces dans le mélange réactif). Ce mécanisme (figure 3) fait intervenir une fonction hydroperoxyde -OOH sur les nanoparticules d'or (Au-OOH) [6]. Sa formation résulte

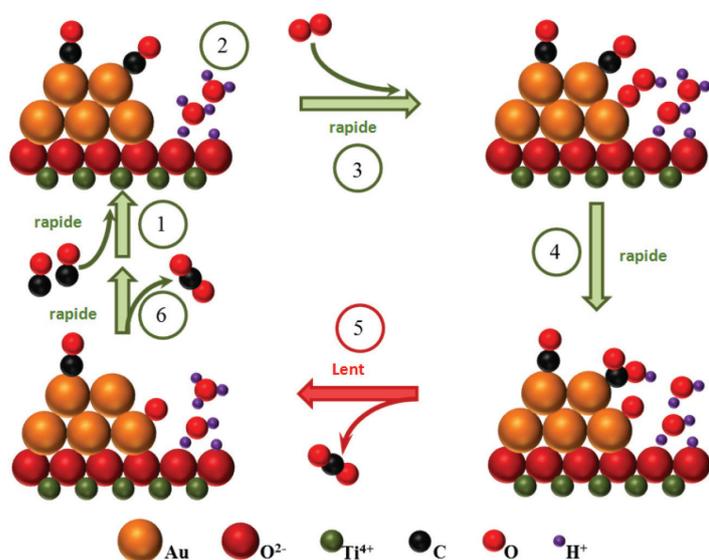


Figure 3 - Mécanisme de réaction d'oxydation de CO sur une particule d'or supportée sur oxyde de titane (figure adaptée et fournie par B.D. Chandler d'après le travail publié dans [6]).

d'un transfert de protons à l'interface entre la nanoparticule d'or et le support d'oxyde puis d'une réaction avec O₂ adsorbé sur l'oxyde à l'interface. L'intermédiaire réactionnel Au-OOH réagit ensuite facilement avec CO adsorbé sur l'or pour former un hydroxycarbonyle adsorbé -(CO)OH qui se décompose en CO₂ par transfert de protons vers une molécule d'eau adsorbée à l'interface.

À ce jour, les applications de cette réaction sont encore très limitées en raison de la stabilité insuffisante du catalyseur en conditions réactionnelles (voir paragraphe « Applications industrielles »). On peut toutefois citer l'utilisation d'un catalyseur d'or sur carbone amorphe dans des masques de protection pour les pompiers, commercialisés par la société 3M. La désactivation est aussi un objet d'études, pour en comprendre les causes et tenter d'y remédier en jouant sur la nature du support d'oxyde ou en alliant l'or à un deuxième métal.

Préparation des catalyseurs

Avant la découverte de l'équipe de Haruta, les catalyseurs à l'or utilisés étaient préparés par imprégnation, la méthode la plus simple qui soit, consistant à imbiber le support d'oxyde, qui se présente souvent sous forme de poudre, avec une solution aqueuse de chlorure d'or (AuCl₃ ou HAuCl₄ dont l'or est au degré d'oxydation III). Après séchage, l'échantillon subit un traitement thermique (sous air, O₂ ou H₂) qui permet de décomposer le sel d'or imprégné en particules métalliques ; leur taille est alors supérieure à 10 nm. L'originalité de la méthode de préparation développée par l'équipe de Haruta pour obtenir des particules d'or plus petites a consisté à éviter la présence de chlorures au moment du traitement thermique, ce qui est rendu possible en jouant au préalable sur le pH de la solution au cours du dépôt, puis en lavant l'échantillon après le dépôt de l'or.

Les grandes familles de réactions

L'or a montré des propriétés catalytiques pour bien d'autres réactions que l'oxydation de CO, à savoir pour des réactions d'oxydation totale ou sélective, d'hydrogénation, de déchloration, etc., en phase gazeuse ou liquide. On peut citer en particulier des réactions bénéfiques à l'environnement, comme l'oxydation de polluants organiques dans l'eau, la décomposition de composés organiques volatils dans l'air, ou encore des réactions vouées à valoriser des molécules issues de la biomasse ; toutes ces réactions peuvent être réalisées dans des conditions modérées de température. Le domaine de l'énergie n'est pas en reste avec l'utilisation de l'or en photocatalyse et électrocatalyse (voir page suivante).

Oxydation totale et sélective

Les catalyseurs à l'or supporté sur des oxydes de cérium (CeO_2) peuvent décomposer et oxyder en CO_2 certains composés organiques volatils présents en faible concentration dans l'air. Ils sont aussi prometteurs pour l'oxydation sélective, par exemple d'alcools en aldéhydes en milieu liquide, car ils sont plus sélectifs que les catalyseurs classiques à base de palladium, en présence ou non d'un solvant organique. C'est une famille de réactions importante du point de vue industriel puisque les aldéhydes entrent dans la composition de résines, polyuréthanes, parfums et autres produits de chimie fine, et aussi parce que les alcools peuvent provenir de la biomasse et permettre sa valorisation. Cette famille de réactions fait l'objet de recherches soutenues et les effets de la taille des nanoparticules d'or, de la nature du support et de la nature du site actif ne sont toujours pas parfaitement élucidés. Il se pourrait que, comme pour l'oxydation de CO, les sites actifs résident à la périphérie de l'interface Au-support et que des intermédiaires hydroperoxyde -OOH soient impliqués dans la réaction.

Hydrogénation sélective

Il y a maintenant plus de quarante ans que l'équipe du professeur Bond [7] a montré pour la première fois que des particules d'or (à l'époque de plus de 10 nm), supportées sur silice ou alumine, pouvaient catalyser des réactions de semi-hydrogénation d'hydrocarbures insaturés avec une excellente sélectivité comparée aux catalyseurs industriels à base de palladium, par exemple le 1,3-butadiène et le 2-butyne en butènes. Depuis, grâce aux particules d'or plus petites que l'on sait préparer, les réactions d'hydrogénation ont connu un nouvel essor et ont été étendues à d'autres familles de molécules pour divers secteurs de l'industrie chimique (voir encadré), avec des résultats intéressants en termes de sélectivité, mais avec une activité modérée et une stabilité qui doit être améliorée. Pour ce type de réaction, on sait que la dissociation de H_2 est l'étape limitant la vitesse de la réaction et qu'elle a lieu sur des sites de basse coordination des nanoparticules d'or. Un certain nombre de travaux théoriques a été publié [8], mais l'approche globale du mécanisme d'hydrogénation d'une molécule donnée reste à étudier.

Photocatalyse et plasmon

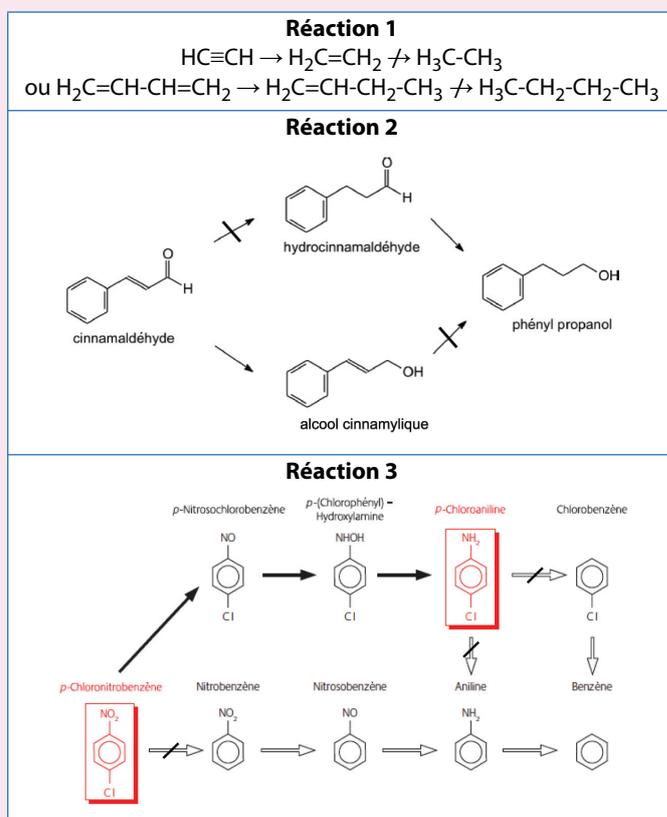
Les propriétés plasmoniques des nanoparticules d'or dans le domaine spectral de la lumière visible vers 500 nm (voir l'article de J. Burgin et O. Pluchery, page 21) sont mises à profit pour développer des recherches en photocatalyse dans le domaine du visible, de façon à tirer parti de l'ensemble du spectre solaire et non plus seulement des 4 % d'énergie du domaine ultraviolet du spectre solaire absorbé par les oxydes semi-conducteurs, tels que l'oxyde de titane. Les réactions concernent principalement la décontamination des eaux avec la minéralisation de molécules organiques (oxydation totale en CO_2 et H_2O) et la production d'hydrogène par craquage de l'eau (« water splitting »). Les chercheurs s'efforcent d'établir des corrélations entre les caractéristiques du catalyseur, les conditions réactionnelles et les résultats catalytiques, mais les mécanismes de réaction, plus complexes qu'en catalyse classique, restent à être bien compris.

Des applications industrielles encore limitées

En dépit de résultats très innovants et prometteurs obtenus par les chercheurs du monde académique, seuls trois catalyseurs hétérogènes contenant de l'or ont trouvé une

Réactions d'hydrogénation catalysées par les nanoparticules d'or

- Hydrogénation sélective d'alcynes et alcadiènes présents à l'état d'impuretés dans des flux d'alcènes en C2-C6 provenant du craquage catalytique de coupes pétrolières (réaction 1).
- Hydrogénation chimiosélective de molécules organiques multifonctionnelles.
- Hydrogénation d'aldéhydes insaturés α, β en alcool insaturé, de préférence à l'aldéhyde saturé ou à l'alcool saturé (réaction 2). Les alcools insaturés sont recherchés pour la parfumerie, les industries pharmaceutiques, agrochimiques, et en chimie des résines. L'aldéhyde saturé est préférentiellement obtenu avec les catalyseurs Pt, Rh et Pd supportés, l'hydrogénation de la liaison $\text{C}=\text{C}$ étant thermodynamiquement favorisée par rapport à la liaison $\text{C}=\text{O}$.
- Hydrogénation de composés nitro-aromatiques en amines. Les amines aromatiques sont elles aussi recherchées dans le secteur de la chimie fine pour la fabrication de divers produits pharmaceutiques, insecticides, colorants/pigments et produits cosmétiques (ex : hydrogénation du *p*-chloronitrobenzène (*p*-CNB) en *p*-chloroaniline, réaction 3).



application industrielle [9] :

- un catalyseur au palladium dopé à l'or pour la synthèse de l'acétate de vinyle ($\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$), qui a permis, malgré la nécessité d'un changement de technologie, une économie décisive en matière première, l'acétylène ayant été remplacé par l'éthylène, moins cher ;
- un catalyseur Au-NiOx supporté sur silice pour l'estérification oxydante de la méthacroléine ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHO})-\text{CH}_3$) en méthacrylate de méthyle ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$), depuis 2013 (Asahi Kasei) ; il s'est avéré plus sélectif que le catalyseur conventionnel à base de Pd_3Pb supporté sur alumine et emploie les mêmes matières premières ;
- un catalyseur à l'or (0,1 % en poids) supporté sur carbone (Johnson Matthey) pour l'hydrochloration de l'acétylène en chlorure de vinyle ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$), qui remplace en Chine, depuis 2013, des catalyseurs $\text{HgCl}_2/\text{carbone}$ (600 tonnes de mercure perdues/an, soit 50 % de la consommation mondiale).

Cependant, l'utilisation dans l'industrie des catalyseurs à l'or est entravée par la forte augmentation du cours de l'or depuis 2003, les rendant peu compétitifs par rapport à d'autres métaux nobles. En 2011, NanoStellar a ainsi interrompu le projet de remplacer la moitié des catalyseurs platine-palladium par du palladium-or dans des pots catalytiques de moteurs automobiles diesel.

Perspectives

Les recherches actuelles sur les catalyseurs à base d'or prennent plusieurs directions, aussi bien en synthèse et formulation du catalyseur, qu'en réactivité :

- La réduction de la taille des particules, avec la synthèse de clusters d'or (particules à nombre d'atomes défini et de taille inférieure à 1 nm) ou d'atomes d'or « uniques » sur un support, doit permettre de mieux comprendre l'influence des effets de taille sur les propriétés catalytiques.

- L'ajout d'un deuxième métal, afin de former des particules bimétalliques, peut promouvoir certaines propriétés du catalyseur (activité, sélectivité et/ou stabilité) ou permettre de réduire la teneur en métal noble des catalyseurs.

- La catalyse plasmonique, qui combine plasmon et catalyse, tire profit des électrons chauds générés *via* la résonance de plasmon pour modifier les propriétés catalytiques des catalyseurs à l'or, et ouvre de nouvelles perspectives pour des réactions à plus basse température et pour une photocatalyse dans le domaine du visible.

Quelle que soit la direction de ces recherches, l'optimisation de ces catalyseurs nécessite de comprendre les mécanismes réactionnels à l'échelle atomique et de pouvoir identifier les sites actifs qui opèrent pendant la réaction. Les efforts actuels en chimie computationnelle se tournent vers la modélisation de systèmes de plus en plus proches des systèmes réels : des catalyseurs modèles formés non plus de clusters (quelques atomes) mais de nanoparticules (des centaines d'atomes) sur un support d'oxyde (réductible ou non, présentant des lacunes/défauts/hydroxyles, etc.) et en présence du mélange réactionnel gazeux ou liquide (et non plus sous vide). À cela s'ajoutent les progrès remarquables des techniques de caractérisation des catalyseurs en condition réactionnelle (microscopie électronique environnementale et corrigée des aberrations, expériences en synchrotron [10], etc.), qui sont d'un apport crucial pour faciliter la compréhension des mécanismes de réaction et en conséquence, pour fournir des pistes afin d'optimiser les propriétés des catalyseurs.

[1] Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N., Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C, *Chem. Lett.*, **1987**, 16, p. 405.

[2] Hashmi A.S.K., Hutchings G.J., Gold catalysis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, p. 7896.

Pour en savoir plus

- *Sur les propriétés spécifiques des nanoparticules*: Belloni J., Mostafavi M., Les agrégats, précurseurs des nanoparticules, *L'Act. Chim.*, **2011**, 348-349, p. 13.
- *Sur la catalyse*: Bordes-Richard E., Fiche n° 29: La catalyse hétérogène, *L'Act. Chim.*, **2015**, 392, p. 39; Numéro spécial « Quoi de neuf en catalyse ? », J.-F. Lambert, E. Bordes-Richard (eds), *L'Act. Chim.*, **2002**, 257; Belloni J., Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: application to catalysis, *Catal. Today*, **2006**, 113, p. 141.
- *Sur la catalyse avec l'or*: Caps V., Les nanoparticules d'or en catalyse d'oxydation, *L'Act. Chim.*, **2010**, 337, p. 18.
- *Sur la chimie computationnelle appliquée à la catalyse*: Chizallet C., Apport du calcul *ab initio* en physico-chimie des surfaces catalytiques complexes: exemple des catalyseurs métalliques à base de platine ultra-dispersés sur alumine, *L'Act. Chim.*, **2017**, 417, p. 34; Steinmann S., Michel C., Calculs et chimie verte: vers de meilleures simulations pour de meilleurs catalyseurs, *L'Act. Chim.*, **2016**, 413, p. 35; Sautet P., La chimie théorique: une méthode clé pour une chimie durable, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 78; Gallezot P., La catalyse hétérogène: un outil clé pour le développement durable, *L'Act. Chim.*, **2011**, 353-354, p. 37.
- *Sur la caractérisation des catalyseurs pendant la réaction*: Carenco S., Observer la surface d'une nanoparticule pendant l'acte catalytique, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 93; Payen E. *et coll.*, Spectroscopie d'absorption de rayons X et catalyse hétérogène, *L'Act. Chim.*, **2011**, 356-357, p. 20.

[3] Bond G.C., Louis C., Thompson D., *Catalysis by Gold*, Imperial College Press, **2006**.

[4] Mohr C., Claus P., Hydrogenation properties of supported nanosized gold particles, *Science Prog.*, **2001**, 84, p. 311.

[5] Kim J., Samano E., Koel B.E., CO adsorption and reaction on clean and oxygen-covered Au(211) surfaces, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, p. 17512.

[6] Saavedra J., Doan H.A., Pursell C.J., Grabow L.C., Chandler B.D., The critical role of water at the gold-titania interface in catalytic CO oxidation, *Science*, **2014**, 345, p. 1599.

[7] Bond G.C., Sermon P.A., Webb G., Buchanan D.A., Wells P.B., Hydrogenation over supported gold catalysts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1973**, 13, p. 444.

[8] Pan M. *et al.*, Model studies of heterogeneous catalytic hydrogenation reactions with gold, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, p. 5002.

[9] Ciriminna R., Falletta E., della Pina C., Teles J.H., Pagliaro M., Industrial applications of gold catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, p. 14210.

[10] www.synchrotron-soleil.fr

Hazar GUESMI,

chargée de recherche au CNRS, Institut Charles Gerhardt de Montpellier*.

Catherine LOUIS,

directrice de recherche au CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface, Université Pierre et Marie Curie, Paris**.

* hazar.guesmi@enscm.fr

** catherine.louis@upmc.fr