

DOSSIER

Les propriétés uniques de l'or dans les nanotechnologies Un nouveau filon pour les scientifiques

Santé, environnement, électronique miniaturisée... Le matériau noble que l'on connaît possède, à l'échelle nanométrique, des propriétés uniques et inattendues qui en font le candidat parfait pour de nombreuses applications, ce qui n'a pas échappé aux chercheurs du monde entier. Et si comme souvent des laboratoires américains sont très présents, la recherche française est en pointe sur de nombreux sujets.

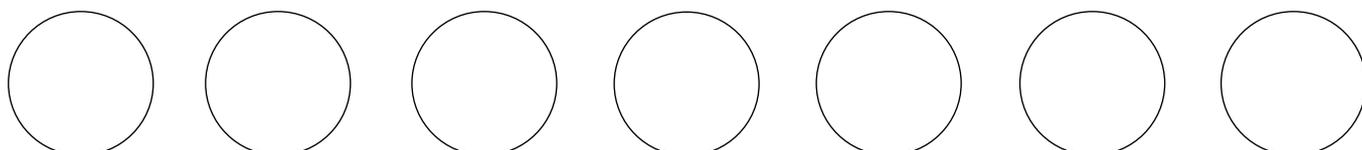
L'or est véritablement l'un des matériaux émergents en ce début de XXI^e siècle. Les applications des nanoparticules d'or sont très nombreuses en électronique, pour la santé, la décoration et la lutte contre la pollution. Plus précisément, les avancées scientifiques concernent la catalyse (pour accélérer et provoquer des réactions chimiques que l'on utilise ensuite à l'échelle industrielle), la fabrication de peintures ou d'enduits et la création de nouvelles couleurs entretenant des effets spéciaux, ainsi que le secteur biomédical.

Les chercheurs, rejoints par les industriels et soutenus par le World Gold Council qui trouve dans les nanosciences un débouché prometteur, considèrent que l'or est un « matériau clé » pour de nombreuses applications basées sur les nanotechnologies. Citons quelques exemples employant déjà de l'or ou attendus dans un futur proche :

- des encres à basse résistance pour des systèmes électroniques flexibles
- des nanotubes d'or pour l'électronique du futur
- des colloïdes (gels) pour des tests et des analyses biomédicales rapides
- des molécules à base d'or et de silice pour la destruction sélective de cellules cancéreuses
- des revêtements décoratifs utilisant des nanoparticules d'or stabilisées avec des thiols (composés organiques comportant un groupement SH - sulfhydryle attaché à un atome de carbone)
- des peintures à effets visuels basés sur des effets thermiques
- des pots d'échappement catalytiques, etc.

POURQUOI L'OR ?

Quelles sont les caractéristiques qui font de l'or un matériau idéal pour les nanotechnologies ? Dans sa forme naturelle (en volume important), l'or est un métal jaune de structure cubique à face centrée, dont le point d'ébullition se situe à 1068° Celsius. Tout comme d'autres matériaux tels que le platine (Pt) et le Palladium (Pd) mais moins cher à exploiter, l'or (Au) est un élément chimique inerte. Il est caractérisé par sa résistance à l'oxydation, ce qui en fait un métal qui ne se dégrade pas avec le temps (avantage qu'on ne trouve pas avec la plupart des autres métaux, freinant leur exploitation à l'échelle nanométrique).



Ses propriétés macroscopiques ne sont pas celles que l'on utilise à l'échelle nanométrique. Les nanoparticules d'or ont une taille inférieure à 10 nanomètres (nm, 1 nm = 10⁻⁹ m). L'or possède alors des propriétés optiques extrêmement intéressantes, car les nanoparticules changent de couleur du rouge au violet en fonction de leur taille. D'autres couleurs comme le vert et le bleu peuvent être obtenues en jouant sur le facteur forme, avec des nanoparticules plus ou moins allongées (bâtonnets). Bien utile en décoration ! De plus, les nanoparticules sont très actives au plan de la catalyse, et ont une chimie de surface particulièrement bien adaptée à l'attachement de molécule à base de soufre, comme les thiols.

ELECTRONIQUE

Vers des circuits à « nanocâbles » d'or

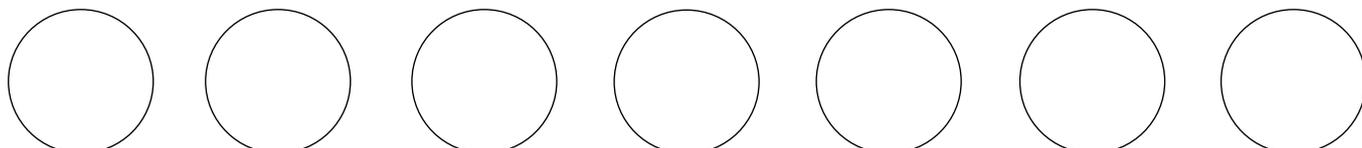
Certes l'or et les alliages à base d'or sont déjà exploités de façon importante en électronique et dans les semi conducteurs. 200 à 300 tonnes passent chaque année dans cette industrie. Du fait de sa résistance à la corrosion, de sa bonne conductivité électrique et thermique, de sa relative facilité d'emploi, sa capacité à créer des alliages et son aptitude aux soudures, le métal précieux sert à fabriquer des contacts, des connecteurs, des films pour les composants électroniques et même des encres.

Mais sous forme de nanoparticules, entre 5 et 10 nm, l'or facilite la miniaturisation. Exemple : les « nanotubes » métalliques, qui devraient être utilisés comme connecteurs dans un futur proche. La possibilité de fabriquer de telles structures, avec les bonnes propriétés de conductivité, à des échelles inférieures aux limites actuelles de la micro lithographie (technique qui est à la base aujourd'hui de la fabrication de tous les circuits intégrés), présente de grands intérêts. L'assemblage de nanoparticules d'or est aussi une voie industrielle possible sur le long terme. La technique est déjà adoptée par Sony, par exemple. Inconvénient, sur lequel travaillent les chercheurs : la conductivité des nanocâbles. De tels dispositifs affichent une conductivité faible pour l'instant : seulement 1/1000ème de celle de l'or à l'état naturel.

CATALYSE

Des masques de protection aux pots d'échappement écologiques

« C'est probablement le domaine le plus passionnant des nanoparticules » explique Richard Holliday, du World Gold Council à Londres (1) : l'utilisation de l'or comme catalyseur pour faciliter des réactions chimiques, contrôler la pollution et d'autres applications. De nombreuses équipes travaillent de par le monde dans ce domaine, et ce n'est que très récemment, en 1987 avec le Japonais Masatake Haruta qu'a démarré la catalyse par l'or.



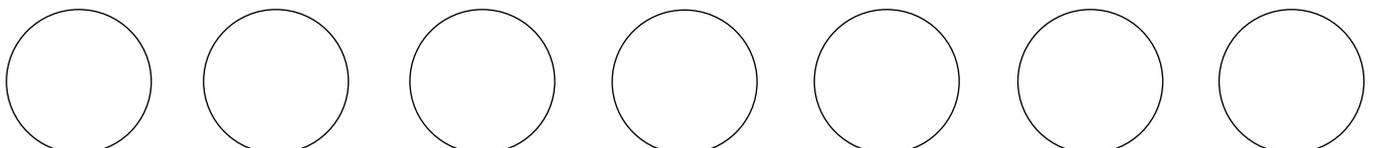
L'expérience nécessite une préparation à base de particules d'une taille inférieure à 5 nm sur un support approprié [oxyde de fer, d'aluminium, etc.]. « *Un des aspects les plus excitants dans la catalyse par l'or est la température à laquelle le phénomène se produit* » explique Catherine Louis, directrice de recherche au laboratoire de réactivité de surface (CNRS-Université Pierre et Marie Curie), qui mène avec ses équipes de nombreux travaux sur la catalyse de la réaction d'oxydation du CO. Le chercheur Japonais a été le premier à montrer que cette température est très basse : pour un oxyde de fer Fe₂O₃ préparé par « coprécipitation » par exemple, la conversion d'oxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO₂ est totale autour de 273 K. Avantage : l'oxydation se fait aisément et à température ambiante, ce qui a des applications d'ores et déjà très nombreuses. Pour le contrôle de la qualité de l'air : réducteurs d'odeurs, masques de protection, transfert de CO, pots catalytiques... Dans la lutte contre la pollution : décomposition de la dioxine, réduction des oxydes d'azote, purification de l'eau... En chimie : hydrogénation sélective, oxydation sélective...

Le marché le plus prometteur concerne les pots catalytiques. Le plus souvent, le catalyseur choisi est le platine, ou des métaux du même groupe. « *Mais le coût est très élevé, et l'emploi de l'or peut se faire au sein de composants catalytiques bi métalliques, avec des nanoparticules d'or et de platine (AuPt)* », ajoute Hynd Remita, du laboratoire de chimie physique (CNRS – Université Paris 11, Orsay). « *De nouveaux outils d'instrumentation sont nécessaires afin de suivre et d'analyser en temps réel les réactions de catalyse* », poursuit Olivier Pluchery, de l'Institut des nanosciences de Paris (INSP, CNRS – Universités Paris 6 et 7).

BIOMEDICAL

Remplacer à terme la chimiothérapie

Il y a des milliers d'années déjà que l'or est utilisé en médecine. En Inde, en Egypte, en Chine, les médecins de l'antiquité exploitaient ses qualités. Depuis peu, les connecteurs des pacemakers, les implants pour l'oreille interne ou les plaques de protection des artères profitent des caractéristiques non toxiques de l'or. Les nanoparticules d'or commencent ainsi à être employées ou étudiées pour de nombreuses applications biomédicales. Un exemple : la forte opacité de l'or au rayons X fait des nanoparticules un moyen très efficace en imagerie médicale, par son contraste.



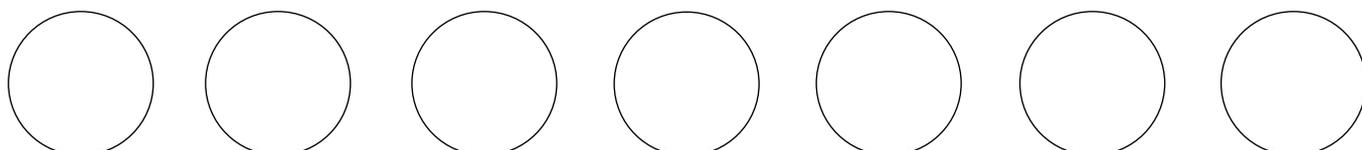
Dans le domaine de la santé, ce sont en effet les propriétés optiques du métal et sa biocompatibilité qui comptent. Utilisation : les tests rapides, pour mettre en évidence un composé en médecine (allergies, toxicologie, fertilité...) ou dans l'agriculture (sécurité alimentaire). La recherche s'oriente aussi vers le marquage. En effet, l'or est inerte et forme des particules presque parfaitement sphériques. Des protéines peuvent se lier solidement et durablement sur la surface des nanoparticules. Ainsi peuvent être développés des kits de test rapide contenant de l'or absorbé dans des anticorps ou des antigènes spécifiques au composé à détecter. Le principe est simple : appliqué sur le test, l'échantillon concerné (urine, salive, sang) migre vers les particules d'or. Le complexe alors produit va se déplacer et être immobilisé par les protéines en produisant un signal dans le rouge (couleur caractéristique des colloïdes d'or de quelques nm).

De nombreuses expérimentations font appel aux nanoparticules d'or pour cibler et localiser des cellules avec plus de précision, afin de les visualiser ou de les chauffer pour les détruire. Nous sommes ici dans le domaine du traitement du cancer. Le sang et les tissus humains absorbent faiblement les ondes lumineuses dans le proche infrarouge, ce qui empêche l'utilisation d'un laser externe pour traiter des cellules cancéreuses, pour réparer une blessure ou pour établir des diagnostics sanguins. On peut contourner ces obstacles grâce à la « résonance plasmon » offerte par les métaux solides, l'or au premier plan, compte tenu de sa non toxicité. Ce phénomène correspond à une forte absorption optique due à une réponse collective des électrons d'un métal à une excitation lumineuse. On va ainsi créer des cellules artificielles, sous forme de « nanocapsules » d'or : un noyau diélectrique composé de silice, et autour une couche métallique ultra fine. La réponse optique va dépendre très fortement de la différence de taille entre le noyau et l'enveloppe. En faisant varier ce rapport, on peut fabriquer à loisir des nanocapsules qui permettront de chauffer au laser, et donc de détruire les cellules visées à proximité desquelles on les aura conduites. Le procédé n'est pas intrusif, et surtout il n'y a aucun effet « collatéral » contrairement à la chimiothérapie et à la radiothérapie.

DECORATION

Des pigments d'or

La couleur rubis des colloïdes d'or est utilisée depuis des siècles pour colorer des verres par exemple. La décoration pourrait connaître un renouveau par l'innovation technologique grâce aux nanoparticules d'or. L'effet est garanti ! Une nouvelle technique japonaise de préparation de dispersions de nanoparticules d'or stabilisées par un polymère produit ainsi des peintures aux vertus esthétiques étonnantes, et aux effets dynamiques : l'apparence de la peinture change en fonction des conditions lumineuses. Cela a été testé avec succès pour des applications dans l'industrie automobile [2].



Côté français, les travaux actuels menés dans plusieurs laboratoires portent notamment sur les propriétés optiques des nanoparticules d'or ainsi que sur l'influence des effets thermiques, comme dans l'équipe de Bruno Palpant à l'Institut des NanoSciences de Paris (CNRS - Universités Pierre et Marie Curie et Denis Diderot) (1). Ces travaux ne s'arrêtent pas au domaine de la décoration par la nanopoudre d'or puisqu'ils sont connectés, par exemple, aux télécommunications à haut débit, au marquage et à l'imagerie biologique, à la thérapie, ou à l'endommagement des éléments optiques dans le projet de Laser Mégajoule...

Pour en savoir plus:

(1): B. Palpant, Third-order nonlinear optical response of metal nanoparticles, in "Nonlinear optical properties of matter: From molecules to condensed phases", pp. 461–508, ed. M. G. Papadopoulos, J. Leszczynski and A. J. Sadlej (Springer, 2006); M. Rashidi-Huyeh et B. Palpant, Thermal response of nanocomposite materials under pulsed laser excitation, *J. Appl. Phys.* 96, 4475 (2004) ; M. Rashidi-Huyeh and B. Palpant, Counterintuitive thermo-optical response of metal-dielectric nanocomposite materials as a result of local electromagnetic field enhancement, *Phys. Rev. B* 74, 075405, (2006).

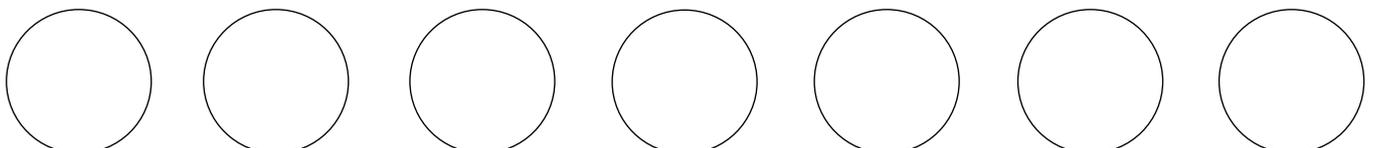
(2) : « The unique properties of gold for nanoscales technologies and fabrication », DrC.W. Corti, Dr R.J Hollidayn and Dr D.T Thomson, World Gold council, London

(2): Gold Bulletin 38/3, 2005.

Sur le web:

World Gold Council: <http://www.gold.org/>

C'nano: <http://www.cnanoidf.org/>



BIOLOGIE

THERAPIE

Un autre remède pour traiter les cellules cancéreuses

Vectorisation de molécules thérapeutiques vers un organe, diagnostic et imagerie, mais aussi thérapie : les nanoparticules d'or sont un outil très répandu en biologie. Les recherches concernent l'amélioration de l'efficacité par l'utilisation de l'or.

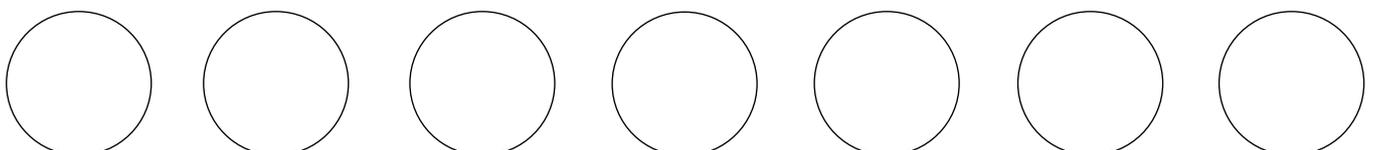
Depuis des décennies, le traitement des cellules cancéreuses peut se faire par radiothérapie ou photothérapie. De nombreuses recherches concernent l'amélioration des conditions de traitement pour diminuer les doses de rayonnement reçues par le patient, mais aussi pour augmenter l'efficacité du traitement par une localisation plus précise de la zone d'irradiation. Les nanoparticules d'or constituent pour cela un outil très prometteur.

« Cibler les cellules cancéreuses en greffant des molécules « tueuses » sur des nanoparticules d'or »

De façon générale, les nanoparticules d'or sont utilisées en biologie pour la vectorisation de médicaments, le transport de gène ou de cellules souches, la détection d'agents infectieux. Elles sont employées en thérapie depuis quelques années seulement. Les principales applications concernent la photothermie : il s'agit d'envoyer de la lumière par laser sur des cellules contenant des nanoparticules ; cela provoque un échauffement important qui conduit à la destruction de la cellule. Avantages de l'or : peu de toxicité, des nanoparticules de petite taille et donc qui peuvent entrer dans une cellule.

« Des scientifiques américains viennent de montrer sur des souris que des nanoparticules d'or permettent d'aider les rayons X à éliminer plus efficacement les cellules cancéreuses. Ils espèrent affiner leur technique pour l'appliquer à l'homme » (1) explique Cécile Sicard, laboratoire de chimie physique d'Orsay (CNRS - Université Paris XI). « Pour la partie thérapie, les travaux du physicien J.Hainfeld sont à la base de nos projets de recherche ». Hainfeld a montré l'effet des rayons X, mais sans expliquer le phénomène chimique ou biochimique responsable de la mort des cellules cancéreuses. En fait, l'application de rayons X sur des nanoparticules d'or permet une exaltation de la dose d'irradiation mais également la production d'électrons secondaires qui dégradent les molécules environnantes.

Les travaux français ont permis d'étudier la dégradation des protéines et des brins d'ADN (qui composent les cellules) fixés sur des nanoparticules par ces électrons secondaires. L'outil utilisé est un générateur de rayons X, complété par des analyses très fines à l'aide de techniques d'analyses chimique et biochimique (chromatographie liquide, électrophorèse, spectrométrie de masse).



« Ainsi nous pourrions comprendre les mécanismes responsables de la dégradation des molécules présentes dans les cellules contenant les nanoparticules d'or lorsqu'elles sont soumises à des rayons X. Et donc améliorer le rendement de destruction de ces cellules. »
Des chercheurs du Laboratoire de chimie physique travaillent depuis plusieurs années sur l'effet des radicaux et des électrons de basse énergie (moins de 100 eV) sur les protéines. Premiers résultats : « en présence de nanoparticules d'or, on augmente la dégradation induite par les rayons X sur les protéines. »

Deuxième axe de recherche : « Hainfeld a inséré les nanoparticules dans beaucoup de cellules, mais pas de façon spécifique. Nous voulons cibler les cellules cancéreuses en greffant sur les nanoparticules des molécules qui vont se fixer spécifiquement dans les cellules cancéreuses ». C'est la « vectorisation » sur laquelle de nombreux travaux portent depuis 3 à 4 ans, notamment en France. Objectif : une élimination des cellules cancéreuses mais pas des cellules saines.

L'impact de ces recherches en santé publique est considérable. Les traitements du cancer se font souvent par cobalthérapie, une irradiation par une source au Cobalt d'énergie très forte qui détruit tous les tissus irradiés et par conséquent aussi des tissus sains.

« Remplacer la cobalthérapie par une irradiation X permet un traitement moins nocif et plus précis car spécifique aux cellules cancéreuses contenant les nanoparticules. »

Pour en savoir plus :

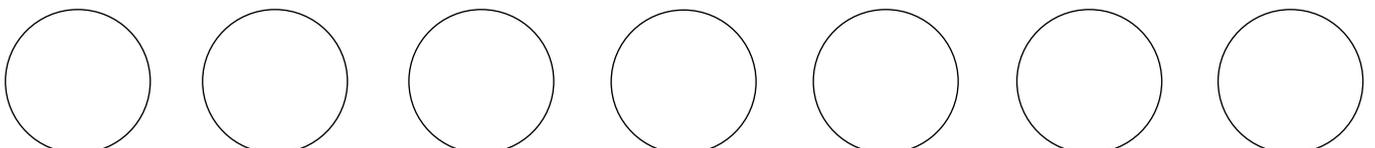
(1) J Hainfeld et al. 2004 Phys. Med. Biol. 49 N309 - "The use of gold nanoparticles to enhance radiotherapy in mice"

Contact

Cécile. Sicard-Roselli

Laboratoire de chimie physique,

Cecile.Sicard@lcp.u-psud.fr



CHIMIE

CATALYSE PAR L'OR

Un nouvel agent pour lutter contre la pollution

Domaine clé dans lequel les nanoparticules se distinguent, la catalyse par l'or offre un champ de recherche immense et des débouchés technologiques et industriels, en particulier dans l'environnement.

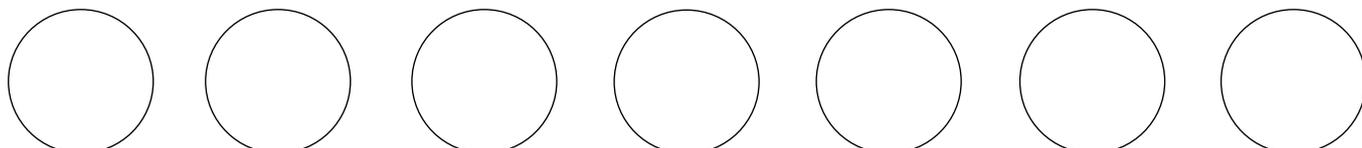
Un catalyseur est une substance capable d'orienter une réaction chimique vers la formation des produits désirés. Plus de 90% des réactions chimiques industrielles utilisent ainsi un catalyseur. Pour la plupart des réactions, on emploie des solides. Or l'essentiel de la réaction se produit à la surface du catalyseur. Pour augmenter le rapport surface/volume, donc limiter la quantité et par conséquent le coût, on essaie de préparer le catalyseur sous forme de petites particules de taille nanométrique placées sur un support (souvent un oxyde) pour les stabiliser

« La catalyse par les nanoparticules d'or offre des intérêts autant pour l'environnement que pour l'industrie »

Le cas de l'or en catalyse est singulier. Il s'agit d'un métal noble, donc inerte (d'où son aspect brillant adapté à la bijouterie) et non réactif (d'où son intérêt par exemple en dentisterie). Il a été étudié au cours du XX^e siècle en catalyse comme d'autres métaux nobles : platine (Pt), rhodium (Rh), palladium (Pd). Mais il fait sa réelle percée fin 1980, avec la découverte du professeur japonais Masakata Haruta qui met au point une méthode de préparation pour obtenir des particules d'or de taille inférieure à 5 nm sur un support d'oxyde [1].

Résultat : *« ce catalyseur est capable de faire ce qu'aucun autre catalyseur métallique ne peut réussir »* insiste Catherine Louis. L'or sous forme de nanoparticules catalyse la réaction d'oxydation du CO (le monoxyde de carbone) en CO₂ (dioxyde de carbone) à température ambiante. Utilité : le premier est mortel, alors que le second est beaucoup moins toxique. Précisément, le CO est mortel pour une teneur 1000 ppm (0.1%) et entraîne le décès en une heure. Rappelons tout de même que le CO₂ est producteur de gaz à effet de serre.

De plus l'or est actif dans cette réaction à température ambiante ou inférieure (jusqu'à - 70 °C) alors que des catalyseurs au platine ne le sont qu'à partir de 100 °C. *« Les applications de l'oxydation du CO par l'or sont nombreuses : masques de protection individuelle, purification de l'hydrogène destiné aux piles à combustible pour lesquelles le CO est un « poison » avec comme challenge d'oxyder le CO sans oxyder l'hydrogène »* insiste Catherine Louis.



« *Nous étudions les catalyseurs à base d'or sur d'autres réactions au laboratoire, à travers l'étude des mécanismes de réaction eux-mêmes* » [2]. Ainsi, pour l'environnement : réduction des oxydes d'azote, oxydation de composés organiques volatils. Pour l'industrie, dans le cadre de la fabrication de polymères : purification des alcènes (une double liaison C=C) par hydrogénation sélective des impuretés diènes (deux double liaisons C=C) qui sont des poisons des catalyseurs de polymérisation. Ces diènes sont hydrogénées par des catalyseurs à base d'or en alcènes (une double liaison C=C) et non pas en alcanes car la simple liaison C-C ne permet pas la polymérisation.

Pour en savoir plus :

Laboratoire de réactivité de surface (CNRS-Université Pierre et Marie Curie, Paris)

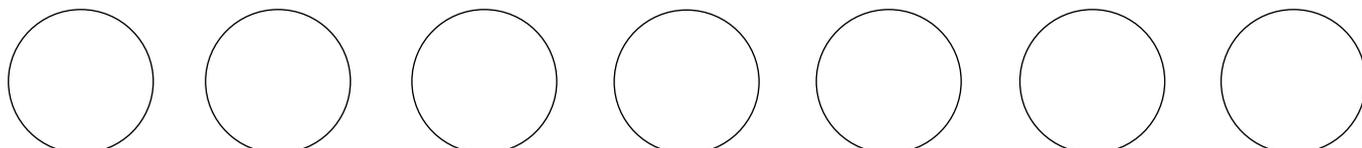
[1] : "Catalysis by Gold", G.C. Bond, C. Louis. D. Thompson, Imperial College Press, 2006

[2] : www.labos.upmc.fr/umr7609/

Contact :

Catherine Louis : Laboratoire de réactivité de surface

louisc@ccr.jussieu.fr



GLOSSAIRE

Catalyse :

Action d'accélérer et d'orienter une réaction chimique vers la formation des produits désirés grâce à un composé chimique, appelé catalyseur. Plus de 90% des réactions chimiques industrielles utilisent un catalyseur. Pour la plupart de ces réactions, les catalyseurs sont des solides. La réaction a lieu à la surface du catalyseur. Afin d'augmenter le rapport surface/volume, donc limiter la quantité, donc le coût du catalyseur, il est souvent nécessaire de préparer des catalyseurs sous forme de petites particules (de taille nanométrique donc des nanoparticules) qui sont stabilisées à la surface d'un support (souvent un oxyde).

Colloïde :

Substance sous forme de liquide ou de gel contenant en suspension des particules solides assez petites pour que le mélange obtenu soit homogène.

Nanomètre :

Unité de longueur, en abrégé nm. Ce sous-multiple du mètre correspond à un milliardième de mètre, ou 0,00000001 mètre, soit la taille d'une molécule de taille moyenne comme le naphthalène ou la caféine. Un atome est de l'ordre de 0,2 nm.

Nanoparticule :

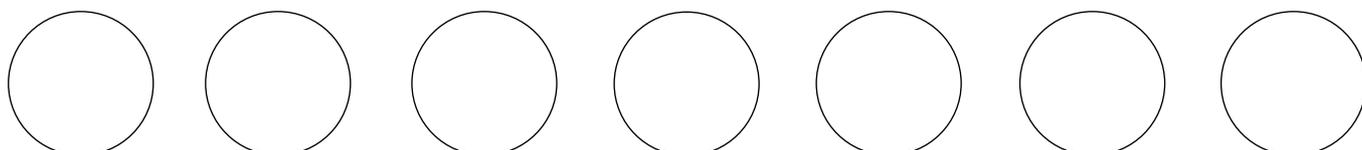
Il n'existe pas de définition internationale normative. Dans un extrait du nouveau document PAS71 (Royaume-Uni) il est indiqué : « une nanoparticule est un corps ayant une dimension de l'ordre de 100 nm ou moins ». Les nanoparticules d'or dont il est question dans les travaux décrits ici mesurent moins de 10 nm (donc moins d'environ 50 000 atomes).

Nanosciences :

La définition n'est pas normative à ce jour. Mais on peut dire que les nanosciences sont un ensemble de disciplines qui concernent l'étude des phénomènes observés dans des systèmes ou des objets de taille très réduite, mesurant quelques nanomètres dans au moins une des dimensions de l'espace : un nanofilm (film d'épaisseur de l'ordre du nm), un nanotube (tube dont la section est de l'ordre du nm²), une nanoparticule (particule dont le diamètre est de l'ordre du nm) et dont des propriétés particulières nouvelles découlent de cette taille.

Nanotechnologies :

Domaines d'applications des nanosciences, tels que les puces électroniques, les futurs ordinateurs quantiques... Les nanotechnologies nécessitent un ensemble de techniques permettant de fabriquer, d'observer et de mesurer des systèmes ou des objets d'échelle nanométrique.



Plasmon de surface :

Onde électromagnétique de surface se produisant à l'interface entre un métal (ici l'or) et un milieu diélectrique, liée à une oscillation collective des électrons, et se propageant parallèlement à cette interface.

