



INSTITUT DE FRANCE
Académie des sciences

Séance solennelle de l'Académie des sciences / 19 juin 2007
Discours sous la Coupole de Membres élus en 2005

Les nanoparticules organométalliques
Bruno Chaudret

Les nanoparticules sont de petits morceaux de matière dont la taille globale est comprise entre 1 et 100 nm (1 nm = 10^{-9} m). Pour ma part, je m'intéresse essentiellement à des particules de métaux, d'oxydes métalliques ou de composés semi-conducteurs dont la taille est comprise entre 1 et 15 nm. Pour un chimiste moléculaire, ce sont donc des objets de grande taille qui peuvent contenir des milliers d'atomes métalliques. Les nanoparticules sont aujourd'hui à la mode, mais quand j'ai commencé à m'intéresser à ce domaine, avec ma formation spécifique en chimie organométallique, le mot « nanoparticules » était très peu usité. Dans les années 80, on parlait de colloïdes, objets mal définis, situés quelque part entre l'état moléculaire et l'état solide. On conseillait d'ailleurs vivement à un chimiste moléculaire comme moi d'éviter cette chimie du XIX^{ème} siècle. Cependant, il semblait fascinant pour un chimiste organométallicien de pouvoir construire précisément des édifices « de type moléculaire », cette fois clairement à la frontière entre l'état moléculaire et l'état solide et de chimie de surface parfaitement connue et contrôlée. La dénomination qui correspondait le mieux à la façon dont notre communauté scientifique voyait ces objets était « agrégats géants » ou « clusters géants » et non nanoparticules, un exemple de la différence d'échelle entre physique et chimie.

Des précédents existaient, notamment dans les travaux de notre confrère Jean-Marie Basset qui a étudié la chimie organométallique à la surface de particules métalliques. Cependant, c'est surtout l'aspect synthèse, alors très peu développé qui fascinait. Comment contrôler uniquement par des processus chimiques la croissance d'objets de quelques milliers d'atomes métalliques, sans compter les diverses molécules que nous nommons ligands et qui peuvent s'adsorber à leur surface ? Peut-on étendre cette chimie à des bi- voire poly métalliques, à des oxydes ou des semi-conducteurs ? Telles étaient les questions qui ont stimulé cette recherche et qui, on le voit, ne se préoccupaient pas alors d'applications. Nous étions cependant conscients que ces objets se situaient dans une zone grise où l'on pouvait d'une part s'inspirer de la richesse de la catalyse hétérogène mais en y apportant une sélectivité supplémentaire et des réactions à basse température et d'autre part où apparaissent de nouvelles propriétés physiques, notamment optiques et magnétiques, qui intéressent la communauté des physiciens. Une des questions fondamentales qui se posait alors était : à quelle taille passe-t-on d'une molécule à un métal ?

Le principe qui a été développé dans l'équipe est le suivant. Un composé, ou complexe, organométallique est l'association d'un atome métallique et de molécules organiques au travers de véritables liaisons chimiques. Parmi les précurseurs de cette discipline, la chimie organométallique, on peut citer Victor Grignard et parmi ses plus éminents représentants actuels, Yves Chauvin. De tels édifices moléculaires possèdent une réactivité très riche et notamment la propriété de transformer la matière organique, en général par des processus catalytiques. En ajoutant de l'hydrogène à un système organométallique, on peut libérer dans des conditions extrêmement douces des atomes métalliques en solution et orienter leur coalescence grâce au milieu réactionnel pour obtenir des nanoparticules métalliques de taille, forme, et surtout d'état de surface contrôlés. Il suffit alors, toujours en solution, de constituer des nanomoules pour faire de la nanoméallurgie. Ces nanomoules peuvent résulter des propriétés intrinsèques de coordination des molécules organiques présentes, de l'auto-organisation de la solution ou de la présence de moules inorganiques. Cela semble simpliste mais cela fonctionne et 15 à 20 ans plus tard, cela peut vous conduire à l'Académie des sciences.

Ces particules possèdent une chimie très riche et présentent un intérêt pour la catalyse. Elles possèdent à leur surface des fonctions chimiques, notamment de l'hydrogène, qui permettent d'orienter la sélectivité des transformations qui y sont conduites. Ainsi avons-nous pu développer de nouveaux systèmes, par exemple des nanoparticules de palladium pour la catalyse énantiosélective.

Le contrôle des conditions de synthèse permet de fabriquer des particules de formes bien définies : nanosphères, nanocubes, nano-bâtonnets, nano-fils ainsi que des oursins ou des nanoparticules fractales.

De plus, quand la synthèse est optimisée, les nanoparticules formées ont toutes la même taille. Cette monodispersité en taille permet de les assembler au sein de nouveaux édifices, des super-cristaux, dans lesquels les particules sont rangées comme des atomes dans un cristal, et avec le même type d'empilement, notamment cubique faces centrées, hexagonal compact, etc...

Le contrôle de tous ces éléments : taille, forme, surface, composition, et organisation permet le contrôle des propriétés physiques de ces particules. Nous nous sommes intéressés aux propriétés qui dépendent de la taille des particules et en premier lieu aux propriétés magnétiques. Evidemment, cela a donné lieu à des collaborations fructueuses avec des collègues physiciens. Il est par exemple possible d'obtenir en solution des nanoparticules de l'ordre du nm qui reproduisent les propriétés physiques de agrégats libres en phase gazeuse ou des nano-bâtonnets de 8 nm de diamètres qui sont ferromagnétiques à température ambiante et donc susceptibles de stocker de l'information. Par ailleurs, le fait de constituer des super-cristaux ouvre également la voie à de nouvelles propriétés collectives, notamment de confinement d'électrons ou de conduction dépendant d'un champ magnétique appliqué.

Ces particules sont donc potentiellement intéressantes pour des applications futures mais elles trouvent dès aujourd'hui des applications en catalyse, notamment pour des problèmes reliés à la production d'énergie. Elles trouvent également dès aujourd'hui des applications en micro-électronique pour la miniaturisation, l'augmentation des performances de différents systèmes, la diminution, parfois spectaculaire, de la consommation énergétique et la diminution des coûts de production. Les domaines d'application sont larges : capteurs de gaz pour le contrôle de la pollution, téléphones et systèmes électroniques portables : l'électronique nomade au sens large. L'étude de toutes ces applications a été possible grâce à la mise en place de

collaborations avec de grandes entreprises spécialisées en chimie, catalyse et micro-électronique mais également avec de petites voire de très petites entreprises.

Le potentiel de cette chimie est très important. En effet, nous savons maintenant fabriquer des objets complexes : nanoparticules avec des spécifications données entourées de molécules variées ou de couches d'autres métaux ou d'oxydes. Ces particules sont étudiées pour leurs propriétés physiques mais il est également possible d'envisager d'utiliser de tels objets pour des applications en biologie. Un de nos projets actuels concerne la synthèse de nanoparticules magnétiques protégées et possédant une fonction biologique permettant de les vectoriser pour l'hyperthermie. Ce projet, qui réunit physiciens, chimistes, biologistes et chirurgiens illustre bien le caractère pluridisciplinaire de cette recherche. La seule limite au potentiel de la chimie dans ce domaine semble être l'imagination.

Les nanoparticules et les nanotechnologies qui leur sont associées suscitent à l'heure actuelle à la fois de grands espoirs et de grandes craintes. Je n'avais pas employé jusqu'ici le mot « nano-technologie », le plus à la mode, et je n'ai pas promis monts et merveilles de cette recherche. Je pense qu'elle a un caractère fondamental qu'il faut préserver, même si je suis impliqué dans de nombreuses collaborations qu'elles soient industrielles ou avec des biologistes pour en trouver des applications. Par ailleurs, quand on travaille dans ce domaine, il faut évidemment se préoccuper de la toxicité de ces nano-objets. Nous sommes engagés dans deux collaborations dans ce domaine. Une anecdote : nous avons fait manger à des bactéries des nanoparticules d'oxydes de zinc recouverts d'acides gras typiquement présents dans les graisses animales. Les bactéries n'ont pas apprécié. Comme test, nous leur avons fait manger de l'oxyde de zinc sans acide gras et des acides gras sans nanoparticules. C'est l'acide gras qui tue les bactéries. Ceci n'a absolument pas valeur de démonstration mais indique qu'il faut avoir une certaine prudence dans ce domaine.

Je voudrais pour terminer aborder deux points très importants.

Comme je l'ai indiqué au début de mon intervention, très peu de collègues croyaient aux potentialités de cette recherche dans les années 80 quand j'ai débuté. Je n'aurais obtenu à l'époque de soutien ni de l'ANR, ni de l'Europe et encore moins des industriels. Par contre le CNRS m'a permis de développer cette thématique grâce aux crédits récurrents du laboratoire. Certes, à côté de ce sujet, je développais une recherche organométallique plus classique qui concernait les interactions entre hydrogène et complexes métalliques et qui est toujours d'actualité. Néanmoins sans cette liberté et l'avance prise, je n'aurais pas été prêt pour affronter la concurrence très sévère dans ce domaine. J'en remercie donc le CNRS au sein duquel j'ai fait toute ma carrière.

Le deuxième point est que, tout au moins en chimie, la recherche ne se fait pas seul. J'ai eu la chance au cours de ma carrière de rencontrer des esprits ouverts avec qui j'ai pu établir des collaborations parfois improbables, astrochimie organométallique, parfois très fructueuses, nanomagnétisme, théorie, RMN, voire industrielles sur l'intégration de nanoparticules chimiques en micro-électronique qui ont élargi mon horizon et fait évoluer mes thématiques de recherche. De plus j'ai également eu la chance de véritablement travailler en équipe avec des collaborateurs motivés et impertinents qui m'ont permis d'être fréquemment remis en question. Je les remercie vivement, la recherche pour laquelle je suis ici aujourd'hui n'aurait pas été possible sans elles et eux.