

# Les particules mettent les formes

## II - Quand le dieu romain Janus inspire les scientifiques

Adeline Perro, Stéphane Reculosa, Élodie Bourgeat-Lami,  
Serge Ravaine et Étienne Duguet

- Résumé** Dans la mythologie romaine, Janus est un dieu à une tête mais avec deux visages opposés. Par analogie, le terme « Janus » qualifie tout objet dissymétrique, tel qu'une particule sphérique dont les deux hémisphères seraient chimiquement différents. Très attendues sur le plan de leurs propriétés et de leurs applications, ces particules Janus seraient en outre des briques élémentaires essentielles dans la réalisation future d'assemblages supraparticulaires. L'objectif de cet article est de mettre en valeur les efforts souvent très imaginatifs que les chimistes continuent de fournir pour leur synthèse et leur caractérisation.
- Mots-clés** **Particule Janus, procédés de dissymétrisation, modification de surface toposelective.**
- Abstract** **About shape-anisotropic and chemically patterned particles: Janus-like particles**  
Because the Roman god Janus was usually represented with two heads placed back to back, the term Janus is used for the description of particles whose surfaces of both hemispheres are different from a chemical viewpoint. Original properties and applications are expected. Moreover, they could be used as building blocks for supraparticular assemblies. This review deals with the great and imaginative efforts which were devoted to the synthesis of Janus particles.
- Keywords** **Janus particle, dissymmetrization process, toposelective surface modification.**

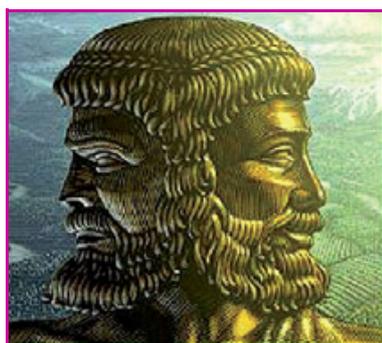


Figure 1 - Le dieu romain Janus.

En 1991, à l'occasion de la conférence donnée devant la Royal Swedish Academy of Sciences, Pierre-Gilles de Gennes avait évoqué l'existence de « grains Janus » sur la base de résultats obtenus par ses collègues Casagrande et Veyssié [1]. En se référant à Janus, le dieu romain des portes (il gardait les portes du ciel et du domaine des dieux) généralement représenté avec deux visages – l'un tourné vers le passé et l'autre vers le futur (figure 1) –, il s'agissait de décrire des particules sphériques dont les surfaces des deux hémisphères portaient des fonctions chimiques différentes. Dans cet exemple, l'un des hémisphères était hydrophile et l'autre hydrophobe, conférant aux particules la propriété de s'organiser le long d'une interface air/eau, à la manière de molécules tensioactives [2]. Depuis, un certain nombre d'efforts ont été consentis par la communauté internationale pour produire des particules Janus en grandes quantités, en modéliser les propriétés et tenter de les valoriser à travers un certain nombre d'applications [3]. Le but de cet article est de résumer ces efforts, en rationalisant les différentes stratégies, et de faire état du chemin qui reste à parcourir avant l'avènement de réelles applications.

### Des applications originales en ligne de mire

Cela fait déjà plus d'un siècle que Ramsden, puis Pickering, ont montré que des particules peuvent

efficacement stabiliser des émulsions directes ou inverses. Des calculs théoriques récents ont permis de prédire qu'il serait possible de multiplier par un facteur 3 l'énergie de désorption de ces particules à condition de leur conférer un caractère amphiphile de type Janus [4]. Dans la technologie des peintures, ces particules pourraient remplacer à terme les tensioactifs en jouant le rôle provisoire de stabilisants au moment de la fabrication, du stockage et de l'application, puis celui définitif de pigments une fois piégées dans le feuil<sup>(1)</sup>.

Une autre application dans le domaine des vitrages intelligents ou des dispositifs d'affichage (tel que le papier électronique réutilisable [5]) serait prometteuse si les groupes de surface permettaient de ségréguer des charges négatives sur un hémisphère et des charges positives sur l'autre. Grâce à leur moment dipolaire géant, ces particules pourraient alors s'orienter par rotation dans un champ électrique en inversant la polarité de celui-ci et modifier ainsi la couleur d'un support ou l'intensité lumineuse transmise par un vitrage [6].

En outre, ces particules trouveraient un grand intérêt dans toutes les applications où des particules portant plusieurs fonctionnalités de surface sont attendues, telles que la catalyse hétérogène, la délivrance de médicaments, les capteurs, etc. En effet, en compartimentant la surface et en utilisant des réactifs susceptibles de réagir de manière discriminatoire avec les groupes de surface d'un seul hémisphère, les fonctions attendues pourraient être greffées dans des proportions contrôlées et pourraient agir sans risque d'interférences liées à des effets stériques ou électroniques.

Enfin, des particules Janus porteuses de deux types de fonctions antagonistes pourraient spontanément s'auto-assembler sous la forme de trains de particules à l'image de monomères divalents capables de former des macromolécules linéaires.

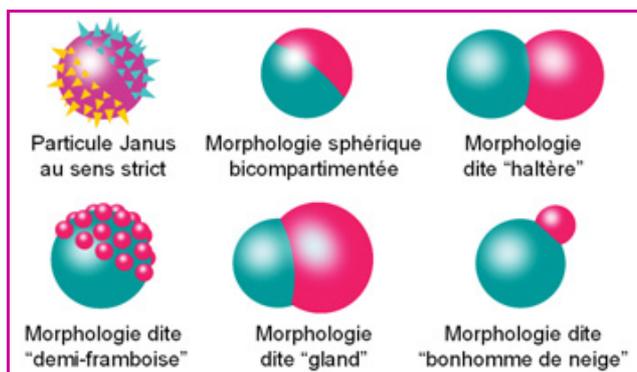


Figure 2 - Exemples de particules Janus et assimilées. Les particules sont symbolisées par des sphères et les fonctions chimiques par des triangles.

Parce que seules les fonctions de surface sont en jeu dans ces applications, nous étendons ici la notion de particules Janus aux particules biphasées quelle que soit leur forme (figure 2).

### La synthèse : un défi à la fois chimique et technologique

La première méthode permettant de préparer en une seule étape des particules Janus a consisté à utiliser une tournette dont les deux faces opposées du disque en rotation (environ 2 700 rotations/min) sont alimentées par deux résines fluides de couleurs différentes (figure 3). Sous l'effet combiné de la force centrifuge et du phénomène d'instabilités de Rayleigh, des gouttelettes de résine bicolores sont éjectées en périphérie du disque et forment des particules sphériques bicompartimentées d'environ 100  $\mu\text{m}$  de diamètre [5]. Aujourd'hui, elles sont produites pour servir de composantes mobiles pour le papier électronique Gyricon développé par la société Xerox.

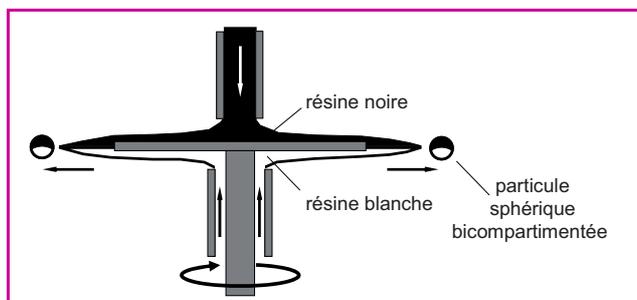


Figure 3 - Procédé Gyricon permettant de produire des particules bicompartimentées bicolores à l'aide d'une tournette alimentée simultanément par deux résines de couleurs différentes.

Plus récemment, les progrès de la microfluidique ont permis de préparer des particules bicompartimentées (30-120  $\mu\text{m}$ ) après polymérisation de gouttelettes biphasées obtenues grâce à des microcanaux en forme de Y [7] (figure 4). Par ailleurs, une technologie de jets parallèles de deux solutions macromoléculaires sous champ électrique a conduit à des particules de morphologie similaire et de taille micrométrique [8].

Malheureusement, ces techniques sont soit limitées en quantité de particules produites, soit inadaptées pour la production de particules de taille inférieure à quelques dizaines de micromètres. Dans ces cas-là, seule la

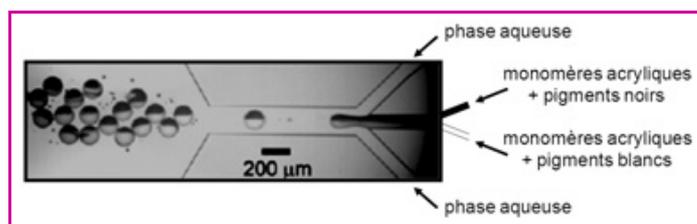


Figure 4 - Production de particules bicompartimentées bicolores au sein de microcanaux plans en forme de Y.

Adaptée de [7] avec permission. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

dissymétrisation, selon un procédé chimique ou physico-chimique, d'une particule submicronique isotrope préparée au préalable s'est avérée efficace. Plusieurs stratégies ont été développées.

### Modification toposélective d'un hémisphère

Il s'agit de modifier chimiquement l'un des hémisphères de la particule précurseur sans affecter l'autre (figure 5).

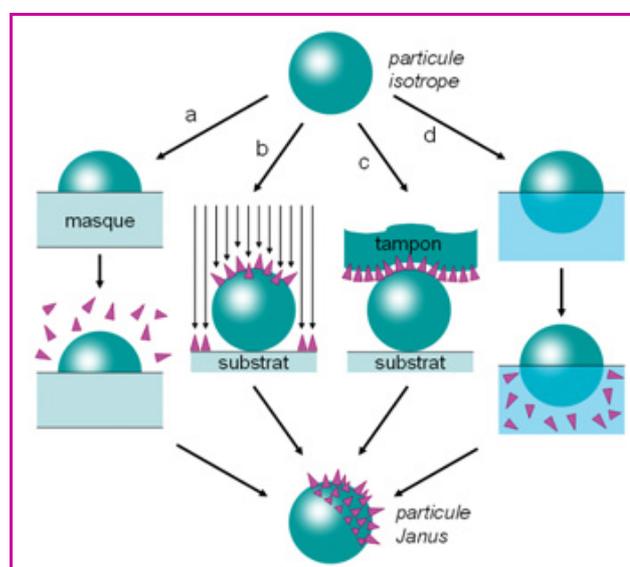


Figure 5 - Représentation schématique des quatre stratégies permettant de modifier toposélectivement l'un des deux hémisphères d'une particule initialement isotrope : a) technique du masque temporaire, b) utilisation d'un flux réactif directionnel, c) technique d'impression par microcontact et d) immersion partielle dans un milieu réactif.

### Masquage temporaire d'un hémisphère

C'est la technique imaginée dans le travail pionnier de Casagrande et Veyssié [2]. Après avoir été partiellement engluées dans un vernis cellulosique d'épaisseur contrôlée, des billes de verre naturellement hydrophiles de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre ont été rendues hydrophobes par traitement avec l'octadécyltrichlorosilane. Après dissolution du vernis, les particules se sont avérées être amphiphiles car l'hémisphère masqué par le vernis était resté hydrophile. Leur comportement le long d'une interface eau/huile a ensuite été largement étudié [9].

En utilisant des vernis photosensibles [10] ou des gels de silicone [11], cette technique a plus récemment été étendue à des particules de quelques micromètres.

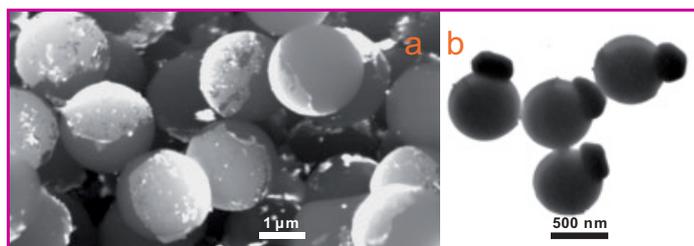


Figure 6 - Images par microscopie électronique de a) particules de silice recouvertes partiellement d'or, b) particules silice/or de morphologie « bonhomme de neige ».

Reproduite de [11] et [13] avec permission. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA and ACS.

### Modification sous flux réactif orienté

Il s'agit de soumettre les particules, généralement immobilisées sur une surface, à un flux réactif tel qu'une vapeur métallique dans un appareil de dépôt physique en phase vapeur [6] ou un faisceau laser activant une réaction photochimique [12]. L'hémisphère de la particule qui n'est pas directement exposé est supposé rester « dans l'ombre » et par conséquent, ne pas être affecté par la réaction. C'est ainsi que des particules Janus de silice de tailles variées portant par exemple une demi-coque d'or ont été obtenues (figure 6a) [11]. Sous certaines conditions de température, un phénomène de démouillage peut s'opérer et conduire à des morphologies « bonhomme de neige » [13] (figure 6b). En utilisant de manière discriminatoire la chimie des organosilanes sur la surface libre de la silice et celle des thiols sur la demi-coque d'or, des séquences d'oligonucléotides différentes ont pu être greffées sur chacun des hémisphères [14].

### Impression par microcontact

Un exemple récent est basé sur l'attraction électrostatique entre un tensioactif ionique initialement déposé sur un tampon élastomère de poly(diméthylsiloxane), qui est amené au contact d'une monocouche de particules de latex de charge opposée. Seule la surface en contact avec le tampon est ainsi modifiée et peut par la suite être marquée avec des lipides fluorescents ou des nanoparticules [15].

### Immersion partielle dans un milieu réactif

Cette technique exploite la propriété de certaines particules à s'organiser en une monocouche à la surface d'un liquide à la manière d'un film de Langmuir. Ainsi, en introduisant un réactif par la sous-phase, il est possible de ne modifier que l'hémisphère en contact avec le liquide, sous réserve que la monocouche soit suffisamment compacte pour bloquer mécaniquement la rotation des particules [16].

### Vers de plus grandes interfaces

Bien qu'efficaces, les méthodes de dissymétrisation décrites ci-dessus ne permettent de produire que de très faibles quantités de particules Janus, car les masques, les supports, les tampons ou les interfaces utilisés sont infiniment plans : en faisant l'hypothèse d'une surface de dissymétrisation de  $1 \text{ m}^2$ , on obtiendra au mieux quelques grammes de particules si elles sont micrométriques, quelques mg si elles sont nanométriques. De ce constat est née l'idée d'incurver ces surfaces en utilisant des dispersions de particules plus grandes comme supports,

ou des émulsions directes ou inverses comme interfaces réactives.

Des premiers travaux ont montré l'intérêt d'utiliser une émulsion stabilisée par des particules pour dissymétriser celles-ci en introduisant un réactif, soit dans la phase dispersée, soit dans la phase dispersante [17]. Selon une stratégie similaire, des particules de morphologie « bonhomme de neige » à base de magnétite et d'argent ont été obtenues récemment [18].

Une seconde série d'exemples concerne l'utilisation d'une émulsion d'huile cristallisable (paraffine) dans l'eau stabilisée par des particules micro- ou nanométriques de silice [19]. Après avoir abaissé la température de l'émulsion en dessous du point de fusion de la paraffine, les particules de silice se retrouvent partiellement engluées à la surface des billes de paraffine et la stratégie précédente de masquage temporaire d'un hémisphère peut être appliquée. Après modification chimique de l'hémisphère non protégé, les particules Janus sont simplement libérées par dissolution de la paraffine dans le chloroforme ou par séparation de phase après chauffage.

### Phénomène de séparation de phases

En étudiant les phénomènes de séparation de phases et de démixtion au sein de milieux complexes, plusieurs auteurs ont observé la formation de nanoparticules dissymétriques.

Des phénomènes de démixtion ont notamment été parfois mis en évidence à partir de particules de morphologie initialement cœur-écorce. En particulier, lorsque des cœurs d'argent encapsulés dans une coque de silice sont dispersés dans une solution de diiode, cet oxydant profite de la porosité intrinsèque de la silice pour dissoudre le cœur métallique et créer en surface un plot d'iodure d'argent [20] (figure 7). Une démarche similaire a permis d'obtenir des particules de CdS/FePt [21].

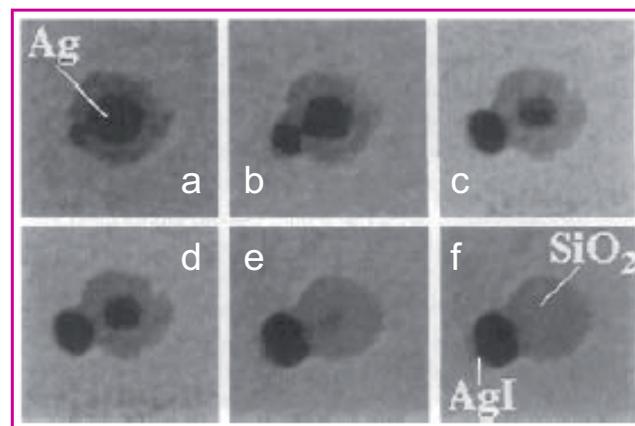


Figure 7 - Clichés de microscopie électronique montrant l'évolution au cours du temps (a à f) de la morphologie d'un cœur métallique d'argent encapsulé dans la silice et mis en présence de diiode.

Reproduite de [20] avec permission. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

### Nucléation de surface contrôlée

Cette dernière stratégie consiste à provoquer la nucléation et la croissance d'un plot à la surface d'une particule de nature chimique différente pour conduire à des morphologies dites « haltère », « gland » ou « bonhomme de neige ».

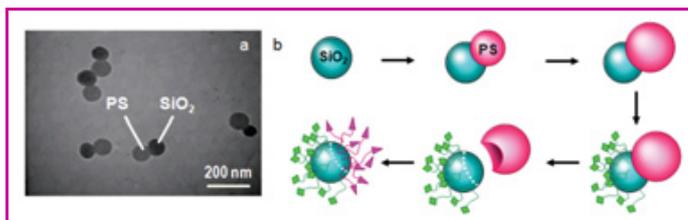


Figure 8 - a) Cliché de microscopie électronique montrant les particules hybrides silice/polystyrène issues de la polymérisation en émulsion ensemencée du styrène ; b) Stratégie de synthèse de particules Janus exploitant les particules hybrides silice/polystyrène.

Un premier exemple concerne la croissance d'un seul plot de  $\text{Co}_3\text{S}_9$  à la surface de germes de  $\text{PdS}_x$  [22]. Le second relève de la polymérisation en émulsion du styrène en présence de germes de silice préalablement modifiés en surface par des fonctions méthacrylate (figure 8a) [23]. Dans ce cas-là, il a été montré que le latex de polystyrène peut être éliminé par ultracentrifugation ou sous ultrasons, ce qui permet de l'utiliser comme un masque temporaire (figure 8b) [24]. L'intérêt de cette stratégie par rapport aux précédentes est qu'ici, chaque particule porte son propre masque.

## Conclusion

Depuis les travaux pionniers de l'équipe de Pierre-Gilles de Gennes, de nombreuses voies de synthèse de nanoparticules Janus ont été mises au point (figure 9) [3]. En particulier, des particules Janus de quelques nanomètres de diamètre peuvent maintenant être synthétisées. Cependant, la mise en évidence du caractère dissymétrique de ces objets reste complexe, car même si les analyses par microscopie électronique sont à présent couramment employées, elles ne permettent pas (encore) de différencier deux hémisphères différents à l'échelle moléculaire.

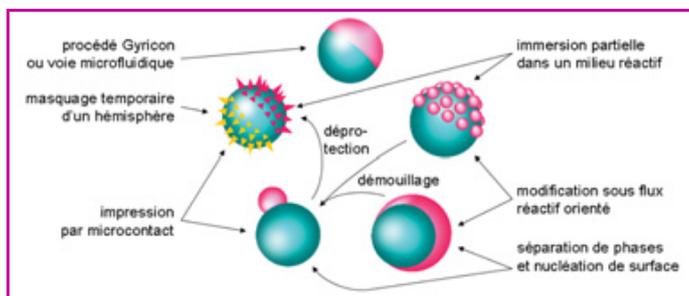


Figure 9 - Récapitulatif et interdépendance des différentes voies explorées pour la synthèse de particules Janus. Les particules sont symbolisées par des sphères et les fonctions chimiques par des triangles.

Certaines des propriétés attendues pour les nanoparticules Janus ont été mises en évidence : leur capacité à stabiliser des émulsions, de s'orienter sous l'effet d'un champ extérieur, etc. Les champs d'applications de ces nano-objets sont très vastes, mais nécessitent encore pour la plupart le développement de stratégies de synthèse fiables pouvant être extrapolées à une production à grande échelle.

## Notes et références

- NDLR : la première partie de cette trilogie d'articles est parue en janvier 2010.
- (1) Dans la terminologie de l'industrie des peintures, le *feuil* désigne la fine couche de peinture après application et séchage.
- [1] de Gennes P.-G., Nobel lecture, 1991, accessible sur [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1991/genness-lecture.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1991/genness-lecture.html).
- [2] Casagrande C., Veyssié M., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1998**, 306, p. 1423.

- [3] Perro A., Reculusa S., Ravaine S., Bourgeat-Lami E., Duguet E., *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, p. 3745.
- [4] Binks B.P., Fletcher P.D.I., *Langmuir*, **2001**, 17, p. 4708.
- [5] Sheridan N.K., Richley E.A., Mikkelsen J.C., Tsuda D., Crowley J.M., Oraha K.A., Howard M.E., Rodkin M.A., Swidler R., Sprague R., *Proceeding of the IDRC, SID/IEEE*, **1997**, Toronto, Canada.
- [6] Takei H., Shimizu N., *Langmuir*, **1997**, 13, p. 1865.
- [7] Nisasaki T., Torii T., Takahashi T., Takizawa Y., *Adv. Mater.*, **2006**, 18, p. 1152 ; Nie Z., Li W., Seo M., Xu S., Kumacheva E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 9408 ; Shepherd R.F., Conrad J.C., Rhodes S.K., Link D.R., Marquez M., Weitz D.A., Lewis J.A., *Langmuir*, **2006**, 22, p. 8618.
- [8] Roh K.H., Martin D.C., Lahann J., *Nature Mater.*, **2005**, 4, p. 759.
- [9] Raphaël E., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1988**, 307, p. 9 ; Casagrande C., Fabre P., Raphaël E., Veyssié M., *Phys. Lett.*, **1989**, 9, p. 251.
- [10] Bao Z., Chen L., Weldon M., Chandross E., Cherniavskaya O., Dai Y., Tok J.B.H., *Chem. Mater.*, **2002**, 14, p. 24.
- [11] Paunov V.N., *Langmuir*, **2003**, 19, p. 7970 ; Paunov V.N., Cayre O.J., *Adv. Mater.*, **2004**, 16, p. 788.
- [12] Hugonnot E., Carles A., Delville M.H., Panizza P., Delville J.P., *Langmuir*, **2003**, 19, p. 267.
- [13] Lu Y., Xiong H., Jiang X., Xia Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 12724.
- [14] Bajaj M.G., Laibinis P.E., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2004**, EXS-1, p. H1.2.1.
- [15] Cayre O., Paunov V.N., Velev O.D., *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, p. 2445 ; Cayre O., Paunov V.N., Velev O.D., *Chem. Commun.*, **2003**, 18, p. 2296.
- [16] Nakahama K., Kawaguchi H., Fujimoto K., *Langmuir*, **2000**, 16, p. 7882 ; Petit L., Sellier E., Duguet E., Ravaine S., Mingotaud C., *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, p. 253.
- [17] Rossmly G., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **1998**, 111, p. 17 ; Chane Ching J.Y., brevet FR 2,808,704, **2001** ; Chane Ching J.Y., Monin D., brevet FR 2,832,076, **2004**.
- [18] Gu H., Yang Z., Gao J., Chang C.K., Xu B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 34.
- [19] Hong L., Jiang S., Granick S., *Langmuir*, **2006**, 22, p. 9495 ; Jiang S., Granick S., *Langmuir*, **2008**, 24, p. 2438 ; Perro A., Meunier F., Schmitt V., Ravaine S., *Colloids Surf. A*, **2009**, 332, p. 57.
- [20] Giersig M., Ung T., Liz-Marzan L.M., Mulvaney P., *Adv. Mater.*, **1997**, 9, p. 570.
- [21] Gu H., Zheng R., Zhang X., Xu B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p. 5664.
- [22] Teranishi T., Inoue Y., Nakaya M., Oumi Y., Sano T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p. 9914.
- [23] Reculusa S., Poncet-Legrand C., Perro A., Duguet E., Bourgeat-Lami E., Mingotaud C., Ravaine S., *Chem. Mater.*, **2005**, 17, p. 3338.
- [24] Perro A., Reculusa S., Pereira F., Delville M.H., Mingotaud C., Duguet E., Bourgeat-Lami E., Ravaine S., *Chem. Commun.*, **2005**, p. 5542.



A. Perro



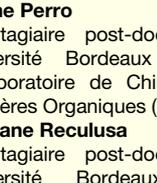
S. Reculusa



E. Bourgeat-Lami



S. Ravaine



Adeline Perro

est stagiaire post-doctoral à l'Université Bordeaux 1 dans le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO).

Stéphane Reculusa

est stagiaire post-doctoral à l'Université Bordeaux 1 au Centre de Recherches Paul Pascal (CRPP).



E. Duguet

Élodie Bourgeat-Lami

est directrice de recherche au CNRS au Laboratoire Catalyse, Chimie, Polymères, Procédés (C2P2) à Villeurbanne<sup>1</sup>.

Serge Ravaine

est professeur à l'Université Bordeaux 1 et chercheur au Centre de Recherches Paul Pascal (CRPP)<sup>2</sup>.

Étienne Duguet (auteur correspondant)

est professeur à l'Université Bordeaux 1 et chercheur à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB)<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> C2P2, UMR 5265, ESCPE, 43 bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, F-69616 Villeurbanne.  
Courriel : bourgeat@lcpp.cpe.fr

<sup>2</sup> CNRS, Université de Bordeaux, CRPP, av. du Dr Albert Schweitzer, F-33600 Pessac.

<sup>3</sup> Courriel : ravaine@crpp-bordeaux.cnrs.fr  
CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, 87 av. du Dr Albert Schweitzer, F-33608 Pessac Cedex.  
Courriel : duguet@icmcb-bordeaux.cnrs.fr