



UFR SCIENCES & TECHNIQUES CÔTE BASQUE
Université de Pau et des Pays de l'Adour

Licence Physique-Chimie

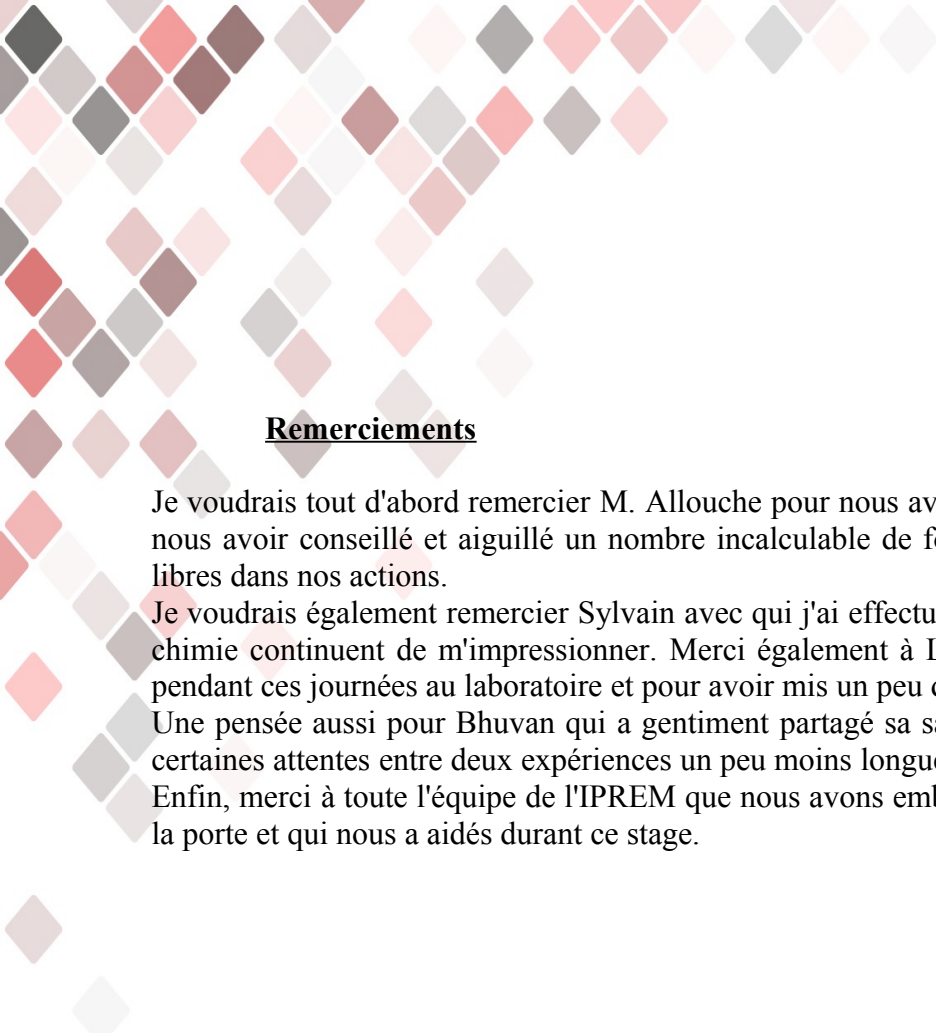


Synthèse de nanoparticules Janus Silice-Argent

GALLOIS Antonin

Stage effectué(e) du 02/04 au 01/06 2018 à
UPPA IPREM LCABIE, 2 avenue du président Pierre Angot 64000 Pau
sous la direction scientifique de Mr ALLOUCHE Joachim

"Le présent rapport constitue un exercice pédagogique qui ne peut en aucun cas engager la responsabilité de l'Entreprise ou du Laboratoire d'accueil"



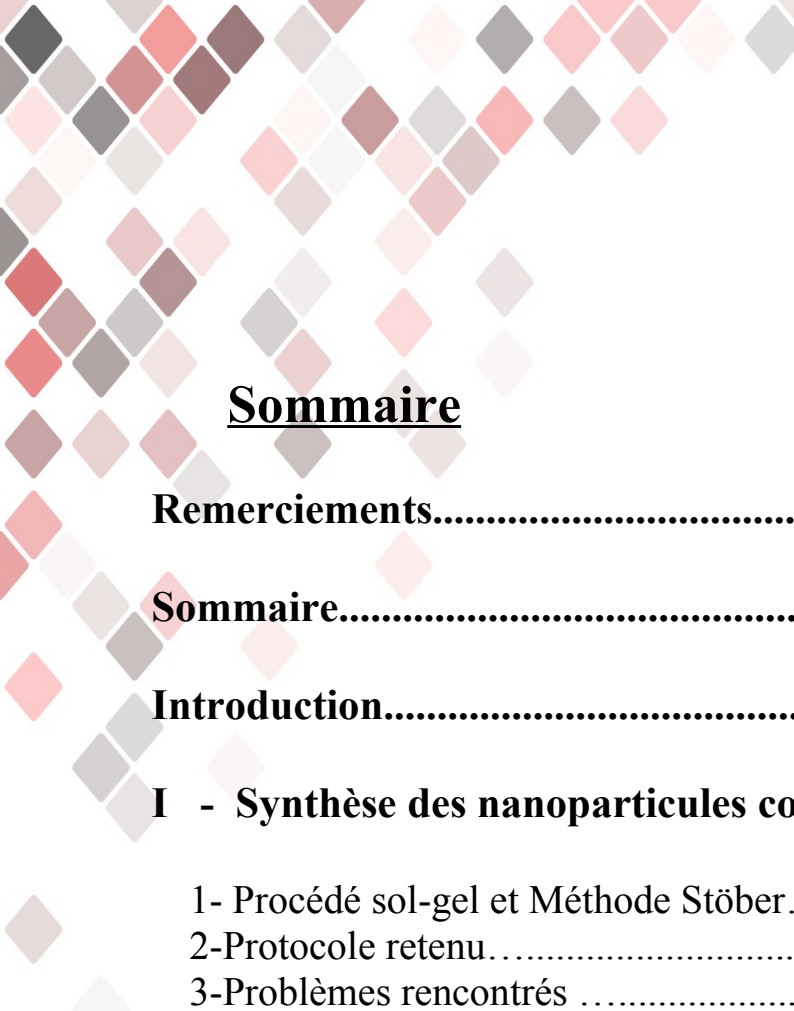
Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier M. Allouche pour nous avoir accueilli dans son laboratoire, pour nous avoir conseillé et aiguillé un nombre incalculable de fois tout en nous laissant autonomes et libres dans nos actions.

Je voudrais également remercier Sylvain avec qui j'ai effectué ce stage et dont les connaissances en chimie continuent de m'impressionner. Merci également à Louis pour nous avoir tenu compagnie pendant ces journées au laboratoire et pour avoir mis un peu d'ambiance avec sa musique.

Une pensée aussi pour Bhuvan qui a gentiment partagé sa salle de travail durant sa thèse et rendu certaines attentes entre deux expériences un peu moins longues.

Enfin, merci à toute l'équipe de l'IPREM que nous avons embêté tout les matins afin de nous ouvrir la porte et qui nous a aidés durant ce stage.



Sommaire

Remerciements.....	1
Sommaire.....	2
Introduction.....	3
I - Synthèse des nanoparticules cœur de silice.....	5
1- Procédé sol-gel et Méthode Stöber.....	5
2-Protocole retenu.....	6
3-Problèmes rencontrés	7
II - Greffage de patches d'argent.....	8
1-Protocole retenu.....	8
2-Problèmes rencontrés.....	9
III - Greffage de polymère sur l'argent.....	12
1-Protocole retenu.....	12
2-Problèmes rencontrés.....	14
Conclusion.....	15
Bibliographie.....	16

Introduction

Les nanoparticules Janus sont une classe de matériaux relativement nouvelle définie avec une répartition hétérogène des propriétés chimiques sur leur surface. La plupart des méthodes utilisées pour la synthèse de telles particules se font principalement par masquage ou par immersion partiels des nanoparticules.

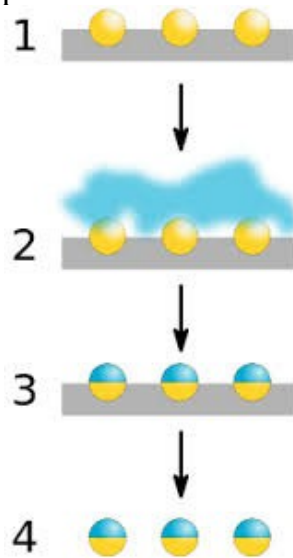
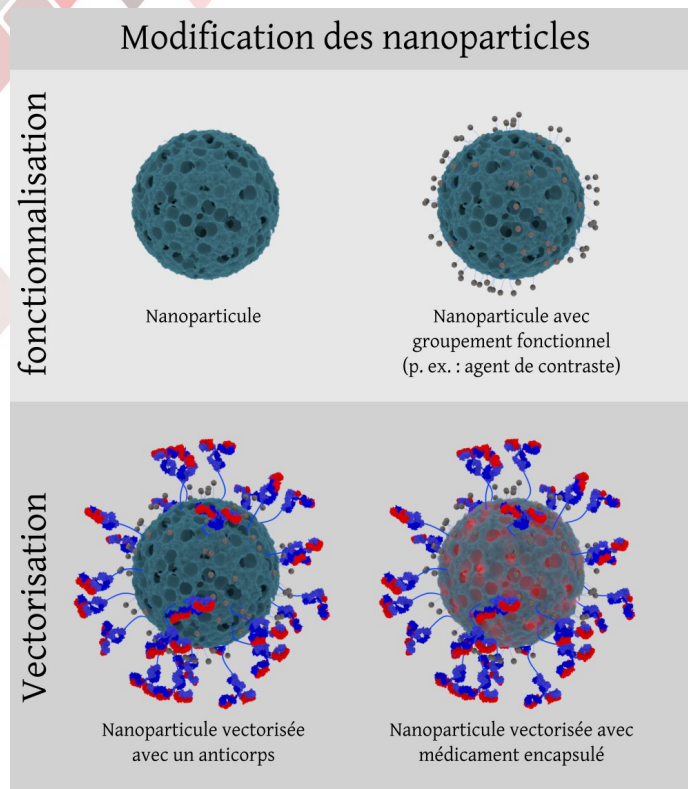


Illustration 1: Synthèse de particules Janus par masquage de l'une des faces

Les particules Janus ouvrent la voie à de formidables opportunités notamment en imagerie et dans le domaine médical où elles pourraient servir dans de nombreuses applications. Leur intérêt principal est de pouvoir greffer des polymères sur les nanoparticules afin de leur confier de nouvelles propriétés : dans le domaine médical, elles pourraient servir de vecteurs de principes actifs, ce qui signifie que le polymère agirait comme une 'cage' retenant les médicaments et dont la libération pourrait être contrôlée depuis l'extérieur par un médecin en ciblant spécifiquement un endroit. De plus, les nanoparticules de silice présentent l'avantage d'être biocompatibles, elles seraient donc peu dangereuses pour le corps humain (bien que des expériences soient toujours en cours afin de s'en assurer) et permettraient de pouvoir administrer plusieurs traitements rapprochés sans trop de risques pour le patient.



Au cours de ce stage, nous allons tenté de synthétiser des nanoparticules Janus cœur Silice et coquille Argent par voie 'one pot' c'est-à-dire dans un récipient unique. Dans un premier temps, on va créer des nanoparticules de silice par un procédé déjà existant adapté à nos demandes. Ensuite, on va fixer de l'argent sur ces particules qui va finalement servir de support pour le polymère.

SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES DE SILICE

La première étape de ce stage consistait en la synthèse de nanoparticules de silice qui vont ensuite servir de support pour la suite des expériences. Ces nanoparticules ont été créées en utilisant la méthode Stöber car elle est bien adaptée pour la synthèse de nanoparticules monodisperses pour des tailles comprises entre 50nm et 2µm.

Enfin, on a lavé cette silice à l'eau afin de pouvoir effectuer des observations au microscope ; celles-ci permettent de vérifier que les nanoparticules respectent les critères définis et si elles sont utilisables dans les étapes suivantes.

Procédé sol-gel

Procédé au cours duquel des particules colloïdales (sol) vont se lier pour former des réseaux complexes emprisonnant le liquide (gel). Ce procédé de synthèse ne nécessite pas de recourir à des températures élevées, à ce titre, il fait partie d'une spécialité appelée 'chimie douce'.

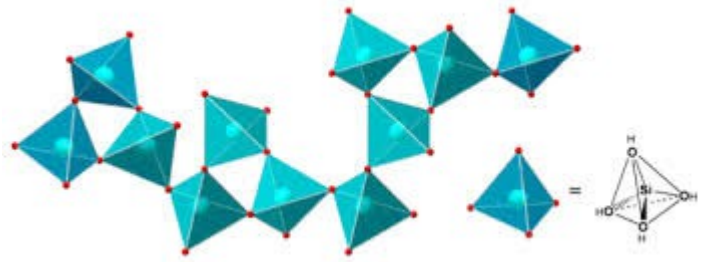
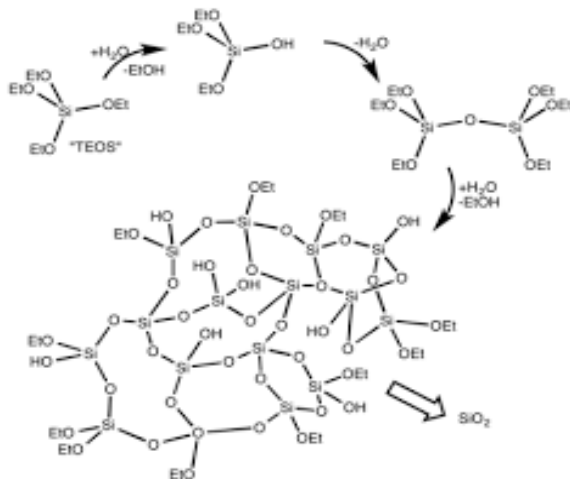
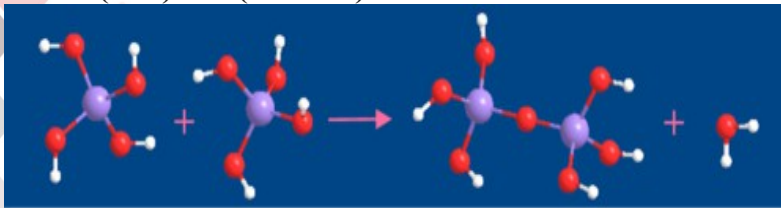
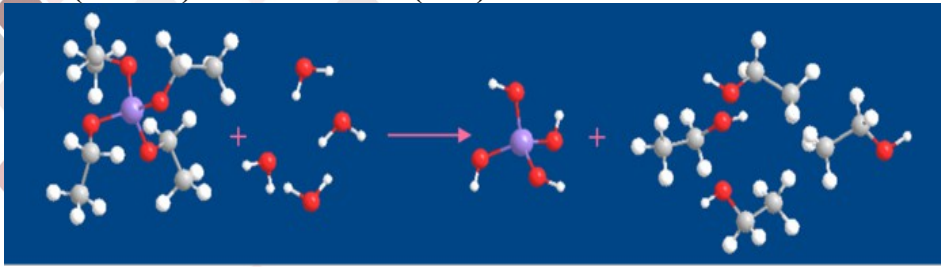
Ce procédé débute lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : par hydrolyse, ces précurseurs vont libérer des molécules en solution qui vont s'agréger pour former des « briques » solides en suspension. Ces particules, bien que plus denses que le liquide, sont suffisamment petites (de l'ordre du nanomètre au micromètre) pour que leur propre poids soit faible devant les autres interactions. C'est l'état Sol.

Ensuite, la gélification intervient par le biais de la condensation : les « briques » se lient entre elles pour former des réseaux emprisonnant le liquide. C'est l'état Gel.

Méthode Stöber

En 1968, W. Stöber, A. Finck et E. Bohn livrent dans le 'Journal of colloid and interface science' une nouvelle route de synthèse de nanoparticules de silice. Celle-ci s'effectue par voie sol-gel, la rendant particulièrement simple à effectuer en comparaison de l'ancienne méthode de synthèse qui consistait en la combustion de tétrachlorure de silicium dans une torche à hydrogène. De plus, les nanoparticules issues de la combustion présentaient une grande hétérogénéité de tailles et avaient tendance à se regrouper pour former des 'cluster' (amas de particules).

La méthode ainsi mise au point est basée sur une hydrolyse d'un produit de départ, le tétraéthoxysilane (TEOS), suivie d'une condensation. La réaction a lieu dans de l'éthanol (EtOH), on ajoute de l'eau pour débiter l'hydrolyse et de l'ammoniac qui sert de catalyseur.



Selon la quantité d'ammoniac présent et donc en fonction du pH de la solution colloïdale, la taille des nanoparticules varie, en effet, en milieu basique, la condensation est plus rapide que l'hydrolyse : les monomères formés sont directement captés par le polymère. Ce mécanisme conduit à la formation de particules denses de silice de l'ordre du nanomètre et chargées négativement empêchant ainsi leur agrégation.

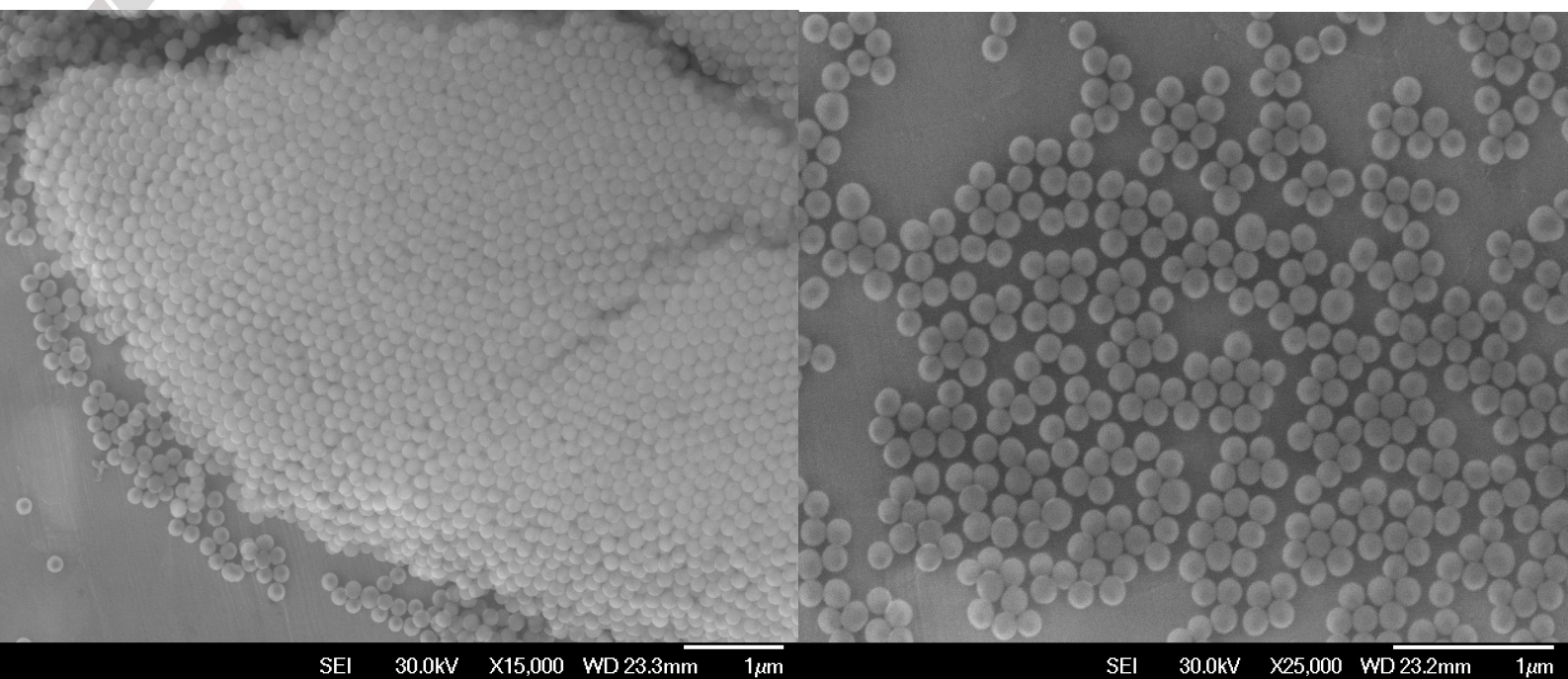
Protocole retenu

L'objectif initial lors de cette étape était d'obtenir des nanoparticules de silice monodisperses d'environ 250nm à 300nm. Malheureusement, malgré plusieurs tentatives, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir des particules présentant de telles dimensions : nous avons retenu ce protocole qui nous a néanmoins permis d'obtenir des nanoparticules de silice de 160nm rigoureusement monodisperses.

On verse dans un grand récipient sous agitation 72mL d'eau, et 900mL d'éthanol (qui sert de solvant). On ajoute 36mL d'ammoniaque (la quantité peut varier selon la taille des nanoparticules souhaitées) afin de rendre la solution basique et de débiter l'hydrolyse et la condensation après ajout de 54mL de TEOS. La solution est d'abord incolore puis, au fur et à mesure que les nanoparticules se forment, prend un teint blanchâtre comme du lait.

Après plusieurs heures, les particules sont formées et ont atteints leur taille définitive, on les lave à l'eau afin d'éliminer toute trace d'ammoniaque, ensuite, on place une goutte de l'échantillon sur une feuille de papier aluminium que l'on dépose dans une étuve à 120°C pour un séchage rapide.

Enfin on place la feuille d'aluminium recouverte sur un porte-échantillon pour une analyse au microscope Auger.



Comme on peut l'observer, les particules sont toutes de taille identique.

Problèmes rencontrés

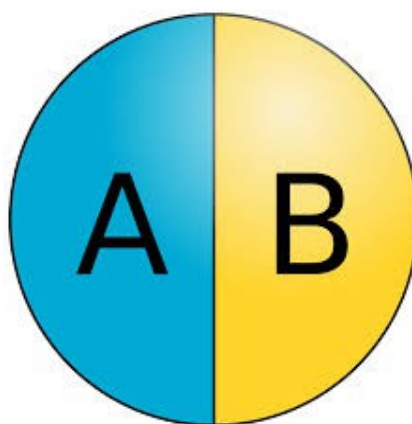
L'observation au microscope Auger des particules permet d'identifier une bonne monodispersité mais une taille moyenne des particules trop faible ($\sim 160\text{nm}$). L'hypothèse retenue expliquant les faibles dimensions a été l'âge de l'ammoniac (déjà présent avant notre arrivée)

D'autres tentatives ont été ensuite faites avec des proportions d'ammoniac plus élevées pour des proportions d'eau plus faibles mais :
les particules sont plus grosses (~ 180 à 190nm) mais certaines particules présentent des formes bizarres et leurs tailles sont très variables.

Dans la suite, on effectue les expériences en utilisant les nanoparticules de 160nm compte tenu de leur caractère monodispersé.

GREFFAGE DE PATCHS D'ARGENT

C'est en 1991 que Pierre-Gilles de Gennes est le premier à utiliser l'expression de particules « Janus » en référence au dieu bifront dans la mythologie romaine afin de désigner des particules aux propriétés chimiques différentes sur leur surface.



Protocole retenu

Dans cette deuxième étape, notre objectif était de créer des particules Janus de silice et d'argent, c'est-à-dire d'arriver à « greffer » de l'argent sur les nanoparticules de silice obtenues précédemment. On souhaitait observer des monopatchs (on ne voulait qu'une seule zone de greffage par nanoparticules de silice) couvrant une surface relativement conséquente : au moins 50% de la silice ; il fallait également, si possible, patcher l'ensemble des nanoparticules disponibles.

On prépare préalablement un complexe d'argent-ammoniacal en versant 3mL AgNO_3 et 3 gouttes de NH_4OH ensemble et en laissant agiter pendant quelques heures.

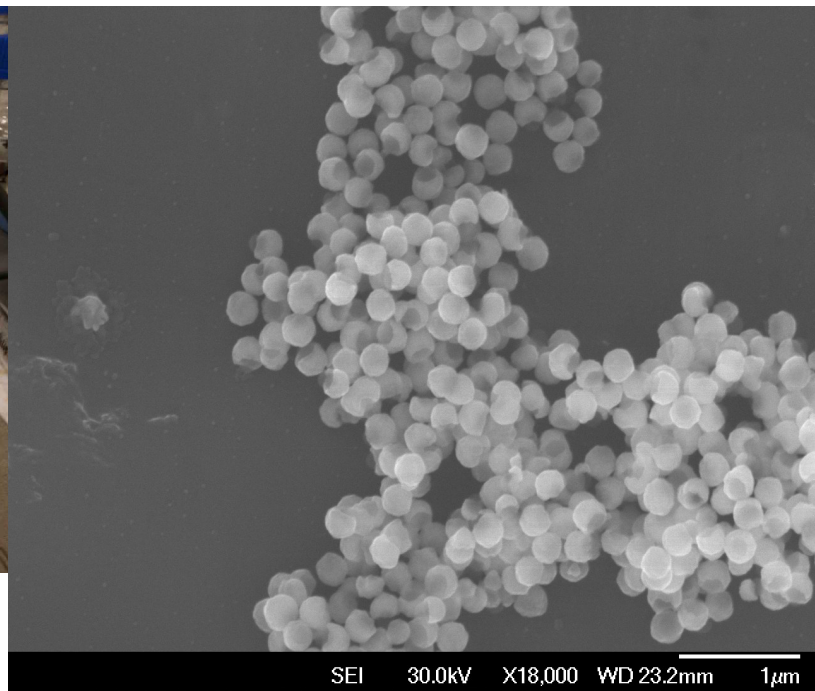
On mélange ensuite 30 μL de la silice préparée lors de l'étape 1 avec ce complexe et on ajoute 10mL d'eau qui sert de solvant.

Après 15 à 30 min, on ajoute 0,01g d'acide ascorbique dilué dans 5mL d'eau : l'acide ascorbique sert à réduire l'argent sur les nanoparticules de silice. Alors que jusque-là la solution était incolore (même si un peu trouble à cause de la silice), l'ajout l'acide ascorbique change la couleur dès les premières gouttes : la solution prend une couleur verte.

Finalement, on lave les nanoparticules patchées et on les prépare pour le microscope Auger de la même manière que pour les particules de silice.



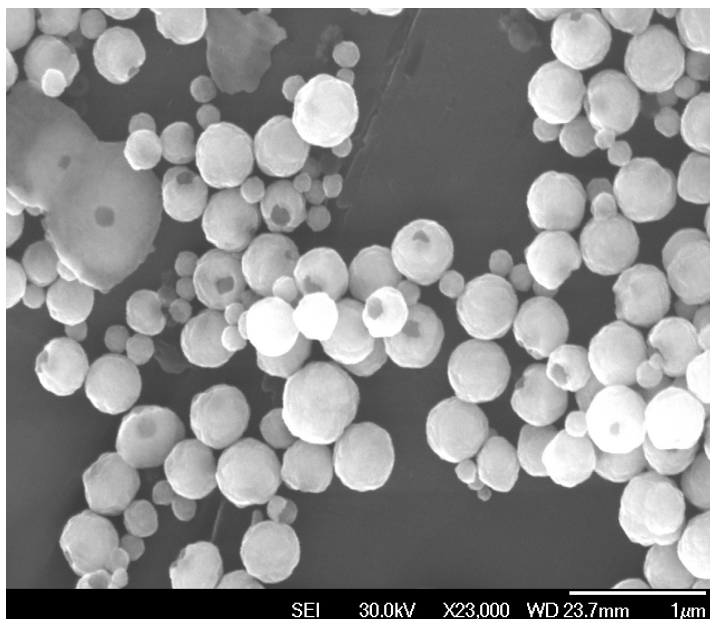
Document 2: Plusieurs de nos échantillons après ajout d'acide ascorbique



Document 3: Observation au microscope des silices patchées

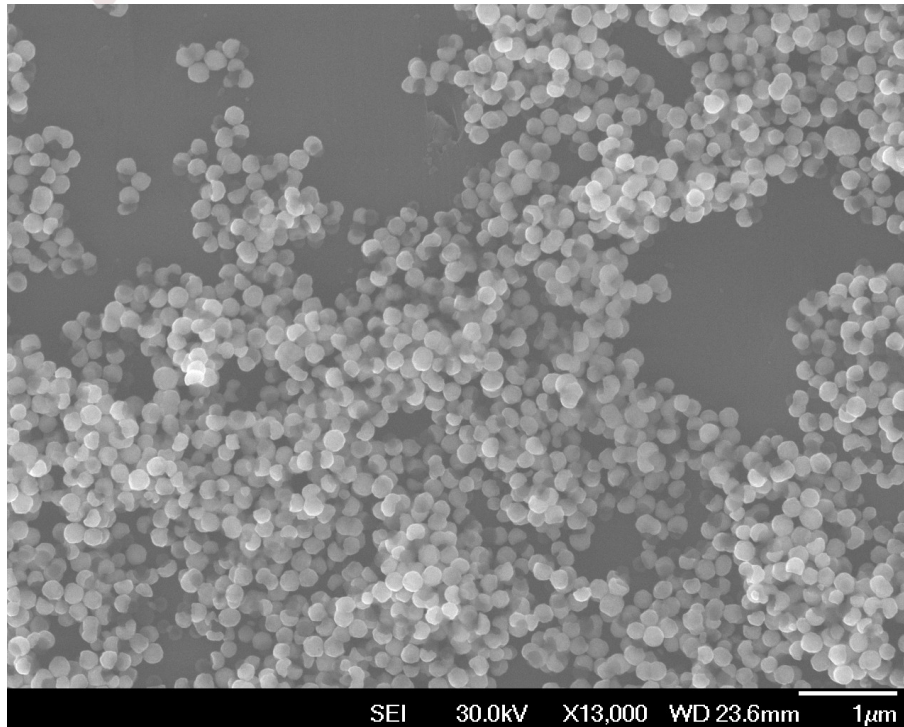
Problèmes rencontrés

Le greffage de l'argent sur la silice a été la partie la plus longue et la plus difficile de ce stage, en effet, beaucoup de nos tentatives se sont soldées par des échecs : plusieurs de nos idées se sont révélées infructueuse. La nucléation-croissance des patchs semblait un méthode prometteuse : elle consistait à créer de petits patchs d'argent à la surface de la silice puis à les faire grossir jusqu'à la taille désirée mais bien que nous soyons parvenus à former ces 'minipatchs', leur croissance contrôlée a été plus compliquée pour au final obtenir des patchs de tailles très variables.



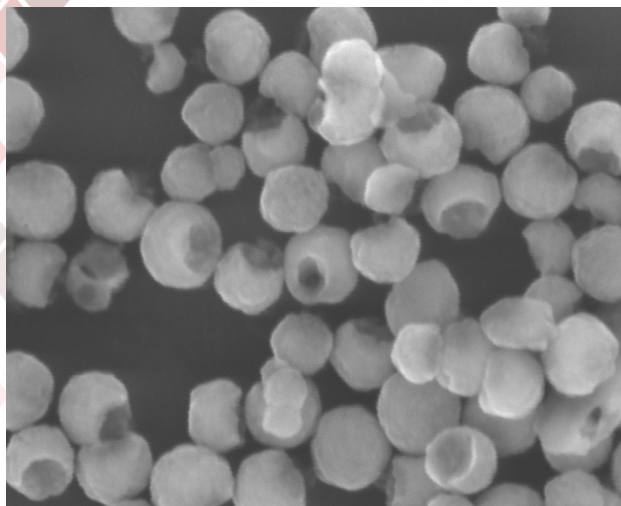
Document 4: Nanoparticules patchée par nucléation et croissance de l'argent (on remarque de fortes variations de taille des patchs)

Après observations, beaucoup d'expériences présentaient des nanoparticules de silice non patchées, une idée fut donc de réduire la quantité de silice de départ : en procédant ainsi on diminuait le nombre de particules non patchées mais plus la quantité de silice était faible, plus on a pu observer des multipatches se former à la surface des particules de silice. Il a donc fallu trouver un équilibre pour patcher un maximum de particules en ayant des monopatches.



Document 5: Beaucoup des particules de silice présentent plusieurs patches à leur surface

Nous avons également dû faire face à des imprévus tels que la perte de certains échantillons suite à trop long temps de repos avant passage au microscope : en milieu basique, les ponts siloxanes sont brisés et la silice se solubilise, nous avons ainsi observé que les nanoparticules de silice avaient disparu, ne laissant que les coquilles d'argent vides.



Document 6: La totalité de la silice s'est dissoute à cause de l'ammoniaque

Enfin, cette étape de la synthèse a été la plus longue car chacune des idées ayant fonctionné se sont faites par tâtonnements voire même suites à des erreurs de manipulation : on a pu observer qu'en ajoutant l'acide ascorbique en dernier plus de patchs se formaient, de plus l'attente sous agitation avant d'ajouter celui-ci était déterminante sur la bonne forme des patchs mais aussi qu'en attendant trop longtemps, l'ammoniaque 'rongeait' la silice. Ensuite, nous avons pensé laisser le complexe argent-ammoniaque se former avant d'ajouter la silice : cela permettait d'augmenter le nombre de particules patchées et de réduire le nombre de particules d'argent formée seule.

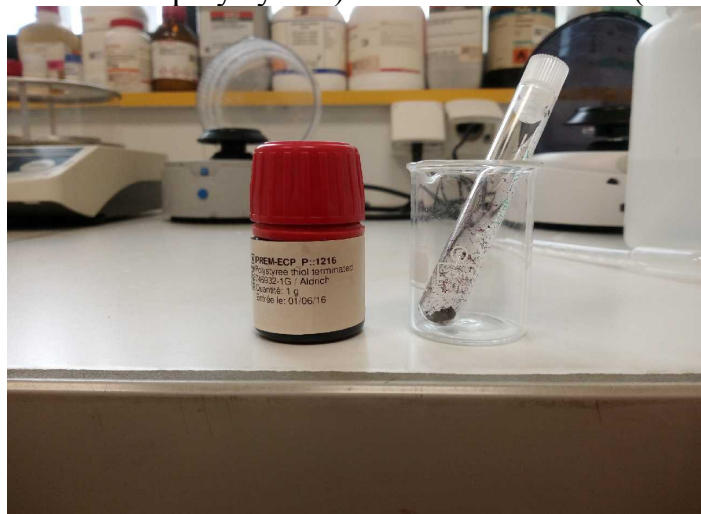
GREFFAGE DE POLYMÈRE SUR L'ARGENT

Le greffage d'un polymère sur l'argent est la dernière étape afin de rendre la particule Janus bifonctionnelle : ce sont les propriétés chimiques du polymère qui déterminent celles d'une des faces de la particule (puisque'il est greffé dessus).

Dans notre cas, les polymères étant hydrophobes, la particule comprenait deux 'côtés' réagissant différemment vis-à-vis de l'eau : le côté silice, hydrophile, et le côté argent-polymère qui lui était hydrophobe.

Protocole retenu

On prépare préalablement une solution contenant les polymères en suspension que l'on appelle solution 'fille' : on verse dans un pilulier 50mg de polymère (nous avons réalisé nos expériences avec du P3HT et du polystyrène) avec 10mL de THF (Tétrahydrofurane).



Document 7: Les deux polymères que nous avons utilisés: à gauche le polystyrène 11000 et à droite le P3HT

On prépare ensuite séparément la solution de silice-argent et celle de polymère que l'on va utiliser : d'un côté, on dilue 10 μ L de solution fille avec 2mL de THF et de l'autre, on mélange 2mL d'eau et 2mL de silice patchée.

Problèmes rencontrés

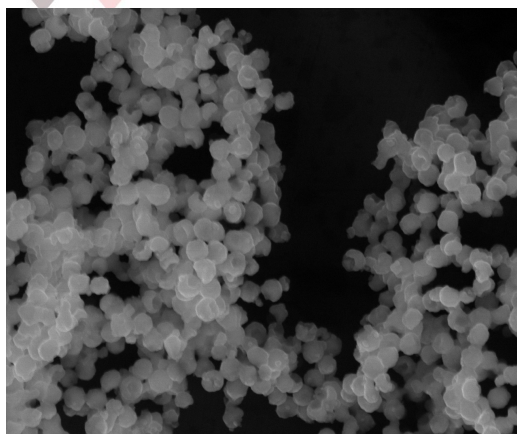


Document 8: Pilulier contenant la silice et le P3HT: on voit bien les deux phases superposées (l'eau est en haut car elle est moins dense que le chloroforme)

Cette fut particulièrement délicates étant donné l'utilisation de produits hydrophobes et donc de solvants demandant des précautions. Nous avons utilisé du chloroforme (qui n'est pas miscible à l'eau) et du THF, on a pu observer deux phases bien distinctes lors de l'utilisation de chloroforme.

Cette non-miscibilité nous a réellement posé souci lors des lavages avant observation au microscope Auger d'où l'utilisation d'éthanol afin de solubiliser les deux phases durant au moins deux lavages. Cependant, pour les lavages suivants qui s'effectuait avec du chloroforme, des gouttelettes d'eau résiduelle se reformaient à la surface et emprisonnaient une grosse partie des nanoparticules ; il a donc fallu effectuer des lavages à l'éthanol plus long et plus minutieux amenant logiquement à une perte de nanoparticules.

Par ailleurs, c'est après avoir observé que la silice se décollait de l'argent dans le chloroforme que nous avons utilisé le THF en remplacement et dans lequel on n'observait pas de décollement.



Document 9: On peut observer que la silice n'est plus présente à l'intérieur des coques d'argent

Enfin, le majeur problème rencontré lors de cette étape, problème qui peut sans doute être généralisé, a été le manque de temps : en effet, nous aurions souhaité pouvoir expérimenter de nouvelles formules en changeant d'autres paramètres mais cela n'a pas été possible pour diverses raisons : le temps de chaque manipulation , le temps d'observation et le fait de devoir partager le microscope avec d'autres équipes ne nous permettaient pas d'effectuer plus d'expériences par jour.

Conclusion

L'objectif qui nous a été donné au cours de ce stage était de déterminer un protocole permettant de synthétiser des particules Janus cœur silice et coquille argent et de greffer des polymères à leur surface afin de les fonctionnaliser. La synthèse de la silice a été relativement rapide car leur méthode d'obtention était déjà connu (méthode Stöber), c'est donc les greffages qui ont monopolisés la majeure partie de notre stage. Malgré de nombreux et frustrants échecs, nous sommes finalement parvenus à déterminer un protocole reproductible et plutôt efficace pour patcher la silice avec de l'argent. Celui visant à greffer le polymère reste à perfectionner mais offrait déjà de belles perspectives.

Ces nouvelles techniques de la chimie douce ne sont encore que peu exploitées mais elles laissent déjà entrevoir de nouvelles manières de soigner efficacement en étant potentiellement moins dangereuses que les méthodes dites conventionnelles et en ayant des rayons d'utilisation beaucoup plus larges grâce à une fonctionnalisation extrêmement spécifique.

Bibliographie

Les particules mettent les formes, A. Perro, S. Reculosa, E. Bourgeat-Lami, S. Ravaine et E. Dugue, 2010

One-pot Colloidal Synthesis of Plasmonic Patchy Particles, Huixin Bao , Wolfgang Peukert , and Robin N. Klupp Taylor, 2011

Facile Route to Morphologically Tailored Silver Patches on Colloidal Particles, Robin N. Klupp Taylor,* Huixin Bao, Chenting Tian, Serhiy Vasylyev, and Wolfgang Peukert, 2010

Silver Nanoshells: Variations in Morphologies and Optical Properties, J. B. Jackson and N. J. Halas, 2001

Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, WERNER STÖBER, ARTHUR FINK and ERNST BOHN, 1967