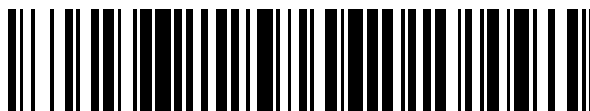


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 786 499**

51 Int. Cl.:

B01J 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2011 PCT/FR2011/053001**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12085399**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2011 E 11817348 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.02.2020 EP 2663394**

54 Título: **Método de síntesis de partículas asimétricas (partículas de Janus) por electroquímica bipolar**

30 Prioridad:

22.12.2010 FR 1061031

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.10.2020

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ BORDEAUX 1 (33.3%)
351, Cours de la Libération
33405 Talence Cedex, FR;
INSTITUT POLYTECHNIQUE DE BORDEAUX (IPB)
(33.3%) y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (33.3%)**

72 Inventor/es:

**KUHN, ALEXANDER y
LOGET, GABRIEL MICHEL PIERRE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 786 499 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de síntesis de partículas asimétricas (partículas de Janus) por electroquímica bipolar

5 La presente invención se refiere a un método de síntesis de partículas asimétricas, también llamadas partículas de Janus, de tamaño submicrométrico o micrométrico por electroquímica bipolar.

En la descripción a continuación, Las referencias que se exponen se refieren al listado de referencias presentado después de los ejemplos.

10 En la mitología romana, Janus es un dios con cabeza pero con dos caras opuestas. Por analogía, el término "Janus" califica cualquier objeto asimétrico, tal como una partícula esférica cuyos dos hemisferios serían físicamente y/o químicamente diferentes.

15 En la presente invención, por partículas de Janus se entiende, partículas asimétricas de tamaño submicrométrico o micrométrico que tienen dos partes químicamente y/o de polaridad diferentes^{1,2}. Debido a estas propiedades, estas partículas constituyen una categoría única de materiales, que presentan un interés creciente tanto para la industria como para la comunidad científica. En efecto, tales partículas pueden usarse en una gran cantidad de aplicaciones, que varían desde los campos de catálisis³ a los tratamientos terapéuticos⁴. Hasta ahora, la mayoría de los métodos o procesos utilizados para generar tales objetos requerían romper la simetría por introducción de una interfaz^{2,5,6,7}. Sin embargo, esto tiene el inconveniente de dificultar la preparación de grandes cantidades de partículas, en la medida en que la mayoría de las técnicas conducen generalmente a equivalentes de una monocapa de materiales, ya que las modificaciones de partículas tienen lugar en un espacio de reacción bidimensional.

25 Por consiguiente, por tanto, existe una creciente necesidad en el desarrollo de procesos o métodos alternativos que reemplacen los enfoques bidimensionales con técnicas tridimensionales reales, que permitan una extrapolación (en el sentido de un cambio de escala) de la producción de partículas de Janus a pequeña escala (típicamente a escala de laboratorio) a una producción a gran escala de tipo industrial.

30 En la actualidad, solo hay tres procesos tridimensionales realmente específicos pero que no permiten un ajuste fino de la fuerza motriz de la modificación^{8,9,10}. Por ejemplo, un posible enfoque se basa en la generación de portadores de carga en semiconductores utilizando luz⁸ o efectos de antena⁹. Otro proceso interesante es el descrito por Banin *et al*¹⁰ que consiste en usar el compuesto H₂AuCl₄ para que un material crezca en tubos de oro o nanotubos en seleniuro de cadmio.

35 En este contexto, la electroquímica bipolar representa otra posibilidad atractiva de modificar selectivamente partículas en un medio de reacción tridimensional. Este concepto, que fue descrito por primera vez por *Fleischmann et al.*¹¹ en 1986, se basa en el hecho de que cuando un objeto conductor se coloca en un campo eléctrico de alta intensidad entre dos electrodos, aparece una polarización, que es proporcional al campo eléctrico y a las dimensiones características del objeto. Si la polarización es lo suficientemente fuerte, las reacciones redox pueden ocurrir en los extremos opuestos del objeto.

40 Las aplicaciones recientes de este concepto se encuentran como una fuerza motriz en las reacciones de electroquimioluminiscencia¹², como modo de detección en electroforesis capilar¹³, para la preparación de superficies estructuradas¹⁴, para la funcionalización de poros de membrana¹⁵, para la creación de contactos eléctricos¹⁶ y como mecanismo para mover microobjetos¹⁷.

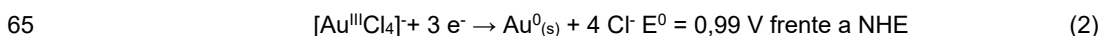
El valor V del potencial creado entre los dos extremos de un sustrato conductor colocado en un campo eléctrico viene dado por la ecuación (1) a continuación:

$$50 \quad V = Ed \quad (1)$$

con E definiendo el campo eléctrico global y d definiendo el tamaño de la partícula.

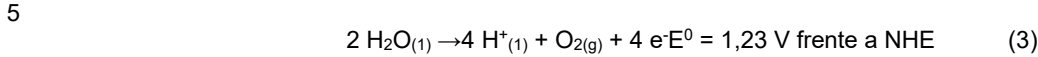
55 Se deduce que cuando se usa un campo eléctrico de intensidad apropiada, la fuerza motriz constituida por la diferencia de potencial V puede usarse para realizar reacciones redox en ambos extremos del sustrato, conduciendo así a una asimetría de las partículas como se ilustra en la figura 1 adjunta a la presente solicitud. En esta figura, + designa el sitio de oxidación y - el sitio de reducción.

60 Para poder realizar dos reacciones redox en los lados opuestos de un objeto, la diferencia en el potencial V debe ser en primera aproximación al menos igual a la diferencia entre los potenciales formales de las dos parejas redox comprometidas. Por ejemplo, si se desea realizar una funcionalización asimétrica con oro en los extremos cargados negativamente utilizando tetracloroaurato, se debe realizar la siguiente reacción:



siendo NHE el electrodo normal de hidrógeno que sirve de referencia.

Para equilibrar el consumo de carga, una reacción de oxidación debe tener lugar en el extremo opuesto y se supone que esta es la oxidación del agua:



Inmediatamente se deduce que, en este caso, una diferencia de potencial mínima de aproximadamente:

$$\Delta V_{\text{mín}} = \frac{E^0_{\text{Au}}}{\text{AuCl}_4^-} - \frac{E^0_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{O}_2} = 0,24 \text{ V} \quad (4)$$

es necesaria para desencadenar la reacción.

Esto se convierte en un problema intrínseco de este enfoque cuando los objetos a funcionalizar son de tamaño micro o nanométrico, dado que E debe alcanzar valores del orden de MV m⁻¹. Esto no es compatible con un entorno industrial tradicional, y en particular cuando se usan soluciones acuosas, debido a reacciones parasitarias intrínsecas, que van acompañadas por la formación de burbujas de gas macroscópicas en cada electrodo, para interrumpir la orientación de los objetos en el campo eléctrico.

Este problema ha sido parcialmente resuelto por Bradley *et al.* usando disolventes orgánicos, para ampliar la ventana de potencial del electrolito y haciendo posible generar depósitos metálicos asimétricamente en diferentes objetos de tamaño micrométrico o submicrométrico^{18,19}. La técnica utilizada por Bradley *et al.* tiene el inconveniente, sin embargo, de tener que inmovilizar objetos en una superficie, para evitar que giren, lo que significa que la técnica desarrollada por Bradley *et al.* de hecho sigue siendo un proceso bidimensional y no un verdadero proceso tridimensional que tiene lugar en todo el volumen del reactor.

La empresa solicitante ha demostrado recientemente que es posible superar estos inconvenientes mediante un proceso de electroforesis capilar implementado para poder aplicar un campo eléctrico alto^{20,21}. No obstante, Dado que la modificación de las partículas se realiza en un capilar cuyo diámetro interno no puede exceder varios cientos de micrómetros, la producción de partículas de Janus es muy lenta y hace que este proceso no sea muy rentable para una aplicación industrial.

Por tanto, el objeto de la presente invención es superar todos o parte de los inconvenientes de la técnica anterior, implementando un proceso verdaderamente tridimensional con gran flexibilidad de uso, que hace posible formar una amplia gama de partículas de Janus en términos de material, tamaño, forma y naturaleza de la modificación. Por tanto, el proceso desarrollado por los solicitantes permite la formación de partículas de Janus de tamaño micrométrico o submicrométrico que tienen una forma isotrópica o anisotrópica y cuya parte modificada tiene una forma específica delimitada por un contorno preciso.

En particular, la presente divulgación se refiere a partículas de Janus de tamaño submicrométrico o micrométrico que comprenden un sustrato eléctricamente conductor que tiene al menos una parte modificada química y/o físicamente por deposición de una capa de material depositable electroquímicamente, y una parte no modificada.

Según la divulgación, estas partículas de Janus son isotrópicas, y la capa de material electroquímicamente depositable tiene una forma específica delimitada por un contorno preciso.

Por forma específica delimitada por un contorno preciso, se entiende, en el sentido de la presente invención, una forma predefinida con contornos precisos, que no se debe al azar sino a una elección motivada por la aplicación prevista.

Como una forma delimitada por un esquema preciso, podemos mencionar notablemente una línea circular, un punto, o un hemisferio o porción de un hemisferio, como se ilustra en los ejemplos 5A a 5C.

Las partículas de Janus pueden tener una o más partes modificadas químicamente y/o físicamente.

Por tanto, según una realización ventajosa de la presente divulgación, las partículas de Janus tienen dos partes modificadas químicamente y/o físicamente, que pueden ser idénticas o diferentes.

Por ejemplo, una configuración particularmente ventajosa de las partículas según la divulgación puede ser, por ejemplo, la siguiente: una de las partes está cubierta con una capa de un primer material depositable electroquímicamente, y la otra parte está cubierta con una capa de un segundo material depositable electroquímicamente diferente de dicho primer material. Para tal configuración (dos zonas modificadas por superposición con diferentes materiales), son posibles varias alternativas dependiendo de la aplicación deseada:

- el primer y segundo materiales son materiales eléctricamente conductores;

- el primer y segundo materiales son materiales aislantes;
- el primer material es un material eléctricamente conductor y el segundo material es un material aislante.

5 Como materiales eléctricamente conductores que pueden usarse en el contexto de la presente divulgación, pueden mencionarse en particular metales y semiconductores.

Entre los metales utilizables en el contexto de la presente divulgación, se citarán más particularmente oro, cobre, cinc, plata, platino y níquel.

10 Entre los semiconductores que pueden usarse en el contexto de la presente divulgación, se citarán más particularmente ZnO, CdS, CdSe y TiO₂.

15 Como materiales aislantes que pueden usarse en el contexto de la presente divulgación, pueden mencionarse en particular materiales poliméricos, moléculas orgánicas (en particular pinturas electroforéticas), materiales sol-gel a base de sílice, óxidos metálicos o sales metálicas.

Entre los materiales poliméricos que pueden usarse en el contexto de la presente divulgación, se citarán más particularmente los polímeros elegidos de las familias de polipirrol, polianilinas y politiofenos.

20 El sustrato para las partículas de Janus debe ser necesariamente un sustrato eléctricamente conductor para que tenga lugar la polarización cuando el sustrato se coloca en el campo eléctrico entre dos electrodos según el método de la invención.

25 Puede ser un sustrato de material conductor o semiconductor, por ejemplo una perla de carbono o un metal o una aleación metálica.

La presente invención también se refiere a un proceso electroquímico para sintetizar partículas de Janus a partir de sustratos submicrométricos o micrométricos eléctricamente conductores, caracterizado por que comprende las etapas establecidas en la reivindicación 1.

30 El método según la invención es aplicable a sustratos particulados de forma isotrópica (en particular perlas).

Ventajosamente, Los sustratos (1) son perlas o nanotubos de carbono o metal.

35 Para realizar, utilizando el método según la invención, partículas de Janus con dos partes modificadas, se procede como sigue:

- en el caso de dos materiales de diferente naturaleza, se genera un material por reducción en un lado (por ejemplo, reducción de un catión metálico), y el otro material por oxidación en el otro lado (por ejemplo, oxidación de pirrol) simultáneamente;
- en el caso de que estos sean dos materiales idénticos, se pueden imponer ondas cuadradas de potenciales (pulsos) para permitir que las partículas giren durante el proceso. También es posible invertir la polaridad de los electrodos, que permite cambiar los polos anódicos y catódicos de los sustratos durante el proceso.

45 Según una primera realización particularmente ventajosa del método según la invención, los separadores no son permeables a los sustratos y se colocan en el mismo reactor de electrodeposición que contiene la solución electrolítica y los electrodos, colocándose entre dichos electrodos para definir:

- la celda de electrodeposición en donde se disuelven los sustratos y la (o las) fuente(s) de material eléctricamente conductor,
- un compartimento catódico, integrando el electrodo que sirve como cátodo y adyacente a uno de dichos separadores, y
- un compartimento anódico, integrando el electrodo que sirve como ánodo y adyacente al otro separador.

55 En esta realización, los separadores, siendo no permeables a los sustratos, aún son permeables a los iones. Por ejemplo, pueden ser membranas impermeables tanto para los sustratos como para la fuente de material electrodeponible, o también pueden ser fritas, que son impermeables a los sustratos, pero dejan pasar la fuente del material.

60 En esta realización, la intensidad del campo eléctrico será ventajosamente del orden de 1kV/m a 1MV/m, y su duración de aplicación ventajosamente comprendida entre 10 segundos y 10 minutos, ya sea continuamente, ya sea de forma intermitente y/o alterna.

65 Según una segunda realización particularmente ventajosa del método según la invención, los separadores están hechos de un material impermeable. Por ejemplo, puede ser de paredes finas de vidrio o de un material plástico como PLEXIGLAS®. En esta realización, la intensidad del campo eléctrico será ventajosamente del orden de 1 kV/m a 1000

MV/m, y su duración de aplicación ventajosamente entre 10 segundos y varias horas.

Con respecto a la fuente de material electroquímicamente depositable que se introduce en la celda, esta se elige ventajosamente entre iones metálicos, sales metálicas (que forman, durante la implementación del método según la invención, primero un hidróxido que precipita en la superficie del sustrato, para luego ser transformado en óxido), monómeros electropolimerizables, sales orgánicas electrocristalizables, sales inorgánicas electrocristalizables, moléculas orgánicas electroinjetables, pinturas electroforéticas y precursores de materiales sol-gel a base de sílice.

Como monómeros electropolimerizables, se pueden mencionar en particular monómeros derivados del pirrol, anilina y tiofeno.

Como precursores de materiales sol-gel a base de sílice, se pueden mencionar en particular los precursores de tipo alcoxisilano que se eligen entre metiltrimetoxisilano (MTMS), tetraetoxisilano (TEOS), metiltrietoxisilano (MTES), dimetildimetoxisilano, y sus mezclas.

Como iones metálicos, pueden mencionarse en particular iones metálicos de oro, cobre, cinc, plata, platino y níquel.

Preferentemente, la forma de la capa de material electroquímicamente depositable se define actuando sobre la concentración y la carga del precursor del material electrodeponible, así como sobre el campo eléctrico aplicado, porque la forma de la capa depende de la competición entre la dirección de migración de los iones y la cinética de la electrodeposición, que depende sustancialmente de la concentración de precursor y el campo aplicado.

La solución electrolítica utilizada en el proceso según la invención puede ser una solución acuosa o una solución de disolvente no acuoso, por ejemplo tolueno, acetonitrilo, o sus mezclas.

Si se producen partículas de Janus de forma isotrópica utilizando el proceso según la invención, es importante que la solución electrolítica tenga una viscosidad suficiente que evite el giro de la partícula. La solución electrolítica está gelificada.

Finalmente, la presente divulgación también se refiere a un dispositivo para implementar el método según la invención, caracterizado por que comprende una celda de electrodeposición que contiene la solución electrolítica, dicha celda estando delimitada por separadores hechos de un material impermeable fuera del cual los electrodos están colocados contiguamente.

Otras ventajas y características de la presente invención surgirán por la descripción que sigue, dada a modo de ejemplo no limitante y hecha en referencia a las figuras adjuntas:

- la figura 1 representa un diagrama de bloques de electrodeposición bipolar utilizada para formar partículas de Janus,
- la figura 2 representa un diagrama de bloques de un ejemplo de una celda de electrodeposición para implementar el método según la invención según una primera realización;
- la figura 3 muestra un diagrama de bloques de un dispositivo de electrodeposición para implementar el método según la invención según una segunda realización;
- la figura 4 representa esquemáticamente una partícula de Janus según la divulgación, de forma isotrópica (en este caso una perla), que presenta dos zonas modificadas.
- las figuras 5A a 5C corresponden a tres imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de tres ejemplos de partículas de Janus (perlas de carbono) según la invención de forma isotrópica,
- la figura 6 muestra:

- una primera serie de cuatro imágenes A1 a A4 de microscopía electrónica de barrido (MEB) de sustratos de tamaño micrométrico y forma anisotrópica, antes (imagen A1) y después de la electrodeposición bipolar (imágenes A2 a A4), y
- una segunda serie de cuatro imágenes B1 a B4 de microscopía electrónica de barrido (MEB) de sustratos de tamaño micrométrico y forma isotrópica, antes (imagen B1) y después de la electrodeposición bipolar (imágenes B2 a B4);

- la figura 7 muestra dos imágenes A y B de microscopía electrónica de barrido (MEB) de sustratos de tamaño submicrométrico y de forma isotrópica, antes (imagen A) y después de la electrodeposición bipolar (imagen B), la parte modificada correspondiendo al pequeño punto blanco;

- la figura 8 muestra cuatro imágenes (a, b, c, d) de microscopía óptica de transmisión de tubos de carbono bifuncionalizados de cobre/cobre, obtenidas usando el método según la invención imponiendo de ondas cuadradas;

la figura 9a muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (MEB) de un tubo de carbono bifuncionalizado de cobre/cobre usando el método según la divulgación

- la figura 9b muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (MEB) de un tubo de carbono bifuncionalizado de cobre/polipirrol usando el método según la divulgación,

◦ la figura 10 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (MEB) de un depósito localizado y monocristalino de una sal de platino (parte blanca en la figura 10) en una perla de carbono mediante electroquímica bipolar de acuerdo con el método según la invención.

5 Los elementos idénticos mostrados en las figuras 2 a 9 se identifican con números de referencia idénticos.

La figura 1, que se comenta en la descripción de la técnica anterior, muestra un diagrama de bloques de un ejemplo de un dispositivo para implementar el método según la invención según una primera realización. Esta figura muestra en particular que una polarización suficiente de una partícula conductora hace posible romper su simetría.

10 Las figuras 2 y 3 representan diagramas de bloques de un dispositivo de electrodeposición para implementar el método según la invención, que corresponden cada una a una realización diferente. Estas figuras muestran que el dispositivo de electrodeposición comprende una celda de electrodeposición 3, definida por dos separadores 31, 32, está colocado entre dos electrodos 21, 22.

15 El principio de funcionamiento para las dos realizaciones del dispositivo de electrodeposición, que es el mismo, comprende las siguientes etapas:

- 20
- A. se introducen sustratos 1 submicrométricos o micrométricos y al menos una fuente 41 de un material electroquímicamente depositable en una solución electrolítica 40 contenida en la celda 3;
 - B. se aplica una diferencia de potencial E entre los dos electrodos 21,22, para crear un campo eléctrico E suficientemente fuerte y durante un tiempo suficientemente largo para formar partículas de Janus.

25 La figura 3 representa más particularmente un dispositivo de electrodeposición 3, que comprende un reactor 5 de electrodeposición que contiene la solución electrolítica 40, los electrodos 21, 22 que se sumergen en la solución electrolítica, y los separadores 31,32 que consisten en membranas o placas no permeables a los sustratos. Estas membranas 31, 32 están dispuestas entre los electrodos 21, 22 para definir:

- 30
- la celda de electrodeposición 3 propiamente dicha, en donde se introducen los sustratos 1 de un material eléctricamente conductor y la fuente 41 para ponerlos en solución,
 - un compartimento catódico 51, que incorpora el electrodo de cátodo 21 y es adyacente a una de las membranas 31, y
 - 35 • un compartimento anódico 52, que incorpora el electrodo que sirve como ánodo 22 y es adyacente a la otra membrana 32.

40 La figura 4 representa más particularmente un dispositivo de electrodeposición 3, en donde los separadores 31, 32 están hechos de un material impermeable (vidrio o PLEXIGLAS®). Delimitan la celda de electrodeposición 3 que contiene la solución electrolítica 40 y fuera de la cual 3 están dispuestos contiguamente los electrodos 21,22.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar su alcance.

45 Ejemplos

EJEMPLO 1

50 Síntesis de partículas de Janus micrométricas según la invención monofuncionalizadas usando el dispositivo que se muestra en la figura 2

Las partículas de Janus monofuncionalizadas se sintetizaron según el método de la invención usando el dispositivo de electrodeposición representado en la figura 2, en donde:

- 55
- se impone una diferencia de potencial E del orden de 2 kV entre los electrodos, conduciendo a un campo eléctrico E de 100 kVm^{-1} en la celda de electrodeposición,
 - los separadores son membranas de intercambio de protones o placas de vidrio sinterizado; y
 - los electrodos 21,22 se sumergen en etanol a $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ (para compensar los efectos del calentamiento óhmico en el reactor) y a una distancia entre ellos del orden de 2 cm.
 - los sustratos 1 utilizados son tubos de carbono (imágenes 6A2, 6A2 y 6A3), perlas de carbono vítreas (imágenes 60 6B1, 6B2 y 6B3),
 - las soluciones electrolíticas 40 son soluciones acuosas, que contienen como fuente de material electrodepositable las siguientes sales metálicas:
 - AuCl_4^- a 1 mM (imágenes 6A2 y 6B2), o
 - PtCl_6^{2-} a 10 mM (imagen 6A3), o
 - nitrato de plata AgNO_3 1 mM (imagen 6B3).
- 65

En el caso particular del uso de sustratos de perlas de carbono vítreas, la solución electrolítica 40 es un hidrogel de agar-agar.

5 Los sustratos se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) antes (imágenes 6A1 y 6B1) y después de la síntesis por electrodeposición (imágenes 6A2, 6A3, 6B2, 6B3). En las figuras A1 a A3 y B1 a B3, la escala visible (línea blanca) es de 5 m. Los resultados de estas observaciones se recopilan en la tabla 1.

EJEMPLO 2

10 Síntesis de partículas de Janus micrométricas monofuncionalizadas según la invención, utilizando el dispositivo representado en la figura 3

15 Las partículas de Janus monofuncionalizadas se sintetizaron según el método de la invención usando el dispositivo de electrodeposición representado en la figura 3, en donde:

- se impone una diferencia de potencial E del orden de 6 kV entre los electrodos, conduciendo a un campo eléctrico E de 20 MV m^{-1} en la celda de electrodeposición,
- los separadores son paredes finas de vidrio de 100 m, y también separadas entre sí 100 m;
- 20 ▪ los sustratos 1 utilizados son tubos de carbono (imágenes 6A1 y 6A4), o perlas de carbono vítreas (imágenes 6B1 y 6B4),
- la solución electrolítica 40 es un hidrogel de agar-agar, que contiene cloruro de oro AuCl_4^- a 10 mM como fuente de material electrodepositable (imagen 6A4) y cloruro de oro AuCl_4^- a 1 mM (imagen 6B4).

25 Los sustratos se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) antes (imágenes A1 y B1) y después de la síntesis por electrodeposición (imágenes A4 y B4). En las figuras A4 y B4, la escala visible (línea blanca) también es de 5 m. Los resultados de estas observaciones se recopilan en la tabla 1.

Tabla 1

Figuras	Sustrato	Modo de realización	Forma del depósito
6A1	Tubos de C	-	-
6A3	Tubos de C	A (figura 2)	punto
6A3	Tubos de C	A (figura 2)	grupo
6A4	Tubos de C	B (figura 3)	grupo
6B1	Perlas de C vítreas	-	-
6B2	Perlas de C vítreas	A (figura 2)	hemisferio de depósito denso
6B3	Perlas de C vítreas	A (figura 2)	punto
6B4	Perlas de C vítreas	B (figura 3)	hemisferio de depósito no denso

30 EJEMPLO 3

Síntesis de partículas de Janus submicrométricas monofuncionalizadas según la invención, utilizando el dispositivo representado en la figura 2

35 Las partículas de Janus monofuncionalizadas se sintetizaron según el método de la invención usando el dispositivo de electrodeposición representado en la figura 2, en donde:

- se impone una diferencia de potencial E del orden de 2 kV entre los electrodos, conduciendo a un campo eléctrico de 100 kV m^{-1} en la celda de electrodeposición;
- los separadores son membranas de intercambio de protones o placas de vidrio sinterizado;
- los electrodos 21,22 se sumergen en etanol a $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ (para compensar los efectos del calentamiento óhmico en el reactor) y a una distancia entre ellos del orden de 2 cm;
- 40 ▪ los sustratos 1 utilizados son perlas de carbono vítreas; y
- 45 ▪ la solución electrolítica 40 es un hidrogel de agar-agar, que contiene cloruro de oro AuCl_4^- a 1 mM como fuente de material electrodepositable.

50 Los sustratos se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) antes (imágenes 7A) y después de la síntesis por electrodeposición (imágenes 7B). En las figuras 7A y 7B, la escala visible (línea negra) es de 1 m.

EJEMPLO 4

Síntesis de partículas de Janus micrométricas no según la invención bifuncionalizadas de cobre/polipirrol usando el dispositivo representado en la figura 2

5 Las partículas de Janus bifuncionalizadas de cobre/polipirrol se sintetizaron según el método de la invención usando el dispositivo de electrodeposición mostrado en la figura 2, en donde:

- se prepara una primera solución electrolítica 40 que consiste en una suspensión de Cu^I en acetonitrilo a 10 mM de Cu^I , en donde se introducen tubos de carbono a razón de 0,1 mg en la suspensión;
- se prepara una segunda solución electrolítica 40 que comprende 10 mM de Cu^I y 50 mM de pirrol,
- se procede a una sonicación de estas dos soluciones durante un minuto,
- estas dos suspensiones 40 se introducen en la celda 3 de electrodeposición;
- se impone una diferencia de potencial del orden de 2 kV entre los electrodos;
- 15 • los separadores son membranas de intercambio de protones; y
- se genera la formación de un depósito de cobre en uno de los extremos de los tubos por reducción del catión Cu^+ y la formación de un depósito de pirrol en el otro lado por oxidación del pirrol.

20 Los tubos de carbono asimétricos de cobre/polipirrol obtenidos así se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB): en la figura 9b, la escala visible (línea blanca) es de 10 m. Los depósitos se caracterizaron por análisis de dispersión de energía (EDX) (Figura 9c).

EJEMPLO 5

25 Síntesis de partículas de Janus micro métricas no según la invención bifuncionalizadas de cobre/cobre usando el dispositivo que se muestra en la figura 2

Las partículas de Janus bifuncionalizadas se sintetizaron según el método de la invención usando el dispositivo de electrodeposición mostrado en la figura 2, en donde:

- se prepara una solución electrolítica 40 que consiste en una suspensión de Cu^I en acetonitrilo a razón de 10 mM de Cu^I , en donde se introducen tubos de carbono a razón de 0,1 mg en la suspensión;
- se procede a una sonicación de esta solución durante un minuto;
- se introduce en la celda 3 de electrodeposición;
- 35 • se impone una diferencia de potencial en modo pulsado con un campo eléctrico de 125 MV m^{-1} en la celda de electrodeposición: en función de los pulsos probados variando entre 12 s y 30 s, se observan variaciones en los depósitos, con un intervalo de tiempo entre los pulsos (tiempo de relajación) de 1 s o 5 minutos;
- los separadores son membranas de intercambio de protones; y
- se genera la formación de un depósito de cobre en cada extremo de los tubos.

40 Los tubos de carbono modificados bifuncionalizados de cobre/cobre obtenidos así se observaron por microscopía óptica de transmisión: en las figuras 8a a 8d, la escala visible (líneas negras) es de 20 m. Las figuras 8a (con un intervalo de pulso de 5 minutos) y 8b (con un intervalo de pulso de 10 s) corresponden a un pulso de 12s, mientras que las figuras 8c (con un intervalo de pulso de 5 minutos) y 8d (con un intervalo de pulso de 10 s) corresponden a un pulso de 30s. Las partículas obtenidas también se observaron bajo un microscopio electrónico de barrido (MEB) (figura 9a).

50 Cuando el tiempo de relajación (tiempo entre los pulsos de potenciales o el potencial se detiene) es lo suficientemente largo, se obtienen tubos modificados simétricamente (figuras 8a y 8c), cuando ese tiempo es corto, las partículas solo se modifican en un extremo (figuras 8b y 8d). El tiempo de imposición del campo eléctrico también permite controlar el tamaño del depósito.

EJEMPLO 6

55 Síntesis de partículas de Janus micrométricas monofuncionalizadas según la invención, utilizando el dispositivo representado en la figura 2

Las partículas de Janus monofuncionalizadas se sintetizaron según el método de la invención usando el dispositivo de electrodeposición representado en la figura 2, en donde:

- se impone una diferencia de potencial E del orden de 1 kV entre los electrodos, conduciendo a un campo eléctrico de 25 kV m^{-1} en la celda de electrodeposición;
- los separadores son placas de vidrio sinterizado;
- los electrodos 21,22 se sumergen en etanol a $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ (para compensar los efectos del calentamiento óhmico en el reactor) y a una distancia entre ellos del orden de 4 cm;
- 65 • los sustratos 1 utilizados son perlas de carbono vítreas; y

- la solución electrolítica 40 es un hidrogel de etilcelulosa en etanol, que contiene, como fuente de material electrodeponible, cloruro de platino en forma de ácido $\text{H}_2\text{PtCl}_6^{2-}$ a 5 mM.

La nanopartícula obtenida así se observó por microscopía electrónica de barrido (MEB) después de la síntesis por electrodeposición (Figura 10).

Listado de referencias

- [1] De Gennes, P. G. *Soft Matter. Rev. Mod. Phys.* 64, 645-648 (1992).
- [2] Walther, A., Muller, A.H.E. *Janus particules. Soft Matter* 4, 663-668 (2008).
- [3] Cole-Hamilton, D. J. *Janus catalysts direct nanoparticle reactivity. Science* 327, 41-42 (2010).
- [4] Hu, S.-H., Gao, X. *Nanocomposites with spatially separated functionalities for combined imaging and magnetolytic therapy. J. Am. Chem. Soc.* 132, 7234-7237 (2010).
- [5] Perro, A., Reculosa, S., Ravaine, S., Bourgeat-Lami, E., Duguet, E. *Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles J. Mater. Chem.* 15, 3745-3760 (2005).
- [6] Roh, K.-H., Martin, D. C., Lahann, J. *Biphasic Janus particles with nanoscale anisotropy. Nat. Mater.* 4, 759-763 (2005).
- [7] Paunov, V. N., Cayre, O. J. *Supraparticles and "Janus" particles fabricated by replication of particles monolayers at liquid interfaces using a gel trapping technique. Adv. Mater.* 16, 788-791 (2004).
- [8] Reiche, H., Dunn, W.W., Bard, A.J. *Heterogeneous photocatalytic and photosynthetic deposition of copper on TiO₂ and WO₃ powders. J. Phys. Chem.* 83, 2248-2251 (1979).
- [9] Duque, J. G., Eukel, J. A., Pasquali, M., Schmidt H. K. *Self-assembled nanoparticle-nanotube structures (nanoPaNTs) based on antenna chemistry of single-walled carbon nanotubes. J. Phys. Chem. C*, 113, 18863-18869 (2009).
- [10] Mokari, T., Sztrum, C.G., Salant, A., Rabani, E., Banin, U. *Formation of asymmetric one-sided metal-tipped semiconductor nanocrystal dots and rods. Nat. Mater.* 4, 855-863 (2005).
- [11] Fleischmann, M., Ghoroghchian, J., Rolison, D., Pons, S. *Electrochemical behavior of dispersions of spherical ultramicroelectrodes. J. Phys. Chem.* 90, 6392-6400 (1986).
- [12] Chow, K.-F., Mavré, F., Crooks, J.A., Chang, B.-Y., Crooks, R. M. *A large-scale, wireless electrochemical bipolar electrode microarray J. Am. Chem. Soc.*, 131, 8364-8365 (2009).
- [13] Ordeig, O., Godino, N., Del Campo, J., Munos, F.X., Nikolajeff, F., Nyholm, L., *On-chip electric field driven electrochemical detection using a poly(dimethylsiloxane) microchannel with gold microband electrodes. Anal. Chem.* 80, 3622-3632 (2008).
- [14] Ulrich, C., Andersson, O., Nyholm, L., Björefors, F. *Potential and current density distributions at electrodes intended for bipolar patterning. Anal. Chem.* 81 453-459 (2008).
- [15] Bouquet, A., Deschamp, E., Maillet, P., Livache, T., Chatelain, F., Haguët, V. *Contactless electrofunctionalization of a single pore. Small* 5, 2297-2303 (2009).
- [16] Bradley, J.-C.; Crawford, J.; Ernazarova, K.; McGee, M.; Stephens S. G. *Wire formation on circuit boards using spatially coupled bipolar electrochemistry. Adv. Mater.* 15, 1168-1171 (1997).
- [17] Loget, G., Kuhn, A. *Propulsion of microobjects by dynamic bipolar self-regeneration. J. Am. Chem. Soc.*, (2010).
- [18] Bradley, J.-C., Chen, H.-M., Crawford, J., Eckert, J., Ernazarova, K., Kurzeja, T., Lin, M., Nadler, W., Stephens, S.G. *Creating electrical contacts between metal particles using directed electrochemical growth, Nature*, 389, 268-271. (1997).
- [19] Bradley, J.-C., Zhongming, M. *Contactless electrodeposition of palladium catalysts Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 1663-1666 (1999).
- [20] Warakulwit, C., Nguyen, T., Majimel, J., Delville, M.-H., Lapeyre, V., Garrigue, P., Ravaine, V., Limtrakul, J., Kuhn, A. *Dissymmetric carbon nanotubes by bipolar electrochemistry. Nano Lett.* 8, 500-504 (2008).
- [21] Loget G., Larcade, G., Lapeyre, V., Garrigue, P., Warakulwit, C., Limtrakul, J., Delville, M.-H., Ravaine, V., Kuhn, A., *Single point electrodeposition of nickel for the dissymmetric decoration of carbon tubes. Electrochim. Acta* 55, 8116-8120 (2010).

REIVINDICACIONES

1. Método electroquímico de síntesis de partículas de Janus a partir de sustratos (1) submicrométricos o micrométricos eléctricamente conductores de forma isotrópica, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- 5
- se forma un medio de reacción tridimensional introduciendo dichos sustratos (1) submicrométricos o micrométricos eléctricamente conductores de forma isotrópica y al menos una fuente (41) de un material electroquímicamente depositable en una solución electrolítica (40) gelificada contenida en una celda electrodeposición (3) definida por dos separadores (31, 32), dicha celda de electrodeposición (3) estando colocada entre dos electrodos (21, 22), dicha solución electrolítica (40) gelificada presentando una viscosidad suficiente para impedir que los sustratos (1) submicrométricos o micrométricos eléctricamente conductores de forma isotrópica giren;
 - se aplica una diferencia de potencial E entre los dos electrodos (21, 22) para crear un campo eléctrico E suficientemente fuerte y durante un periodo suficientemente largo para formar, en todo el volumen del medio de reacción tridimensional, partículas de Janus con una capa de material electroquímicamente depositable, esta capa teniendo una forma específica delimitada por un contorno preciso elegido entre los siguientes contornos precisos: (a) línea circular de diámetro variable; (b) punto; (c) hemisferio; (d) porción de hemisferio.
- 10
- 15

2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por que los separadores (31, 32) son impermeables a los sustratos (1) submicrométricos o micrométricos eléctricamente conductores de forma isotrópica, por que los separadores (31, 32) se colocan en un reactor (5) de electrodeposición colocado en el medio de reacción tridimensional, este reactor (5) de electrodeposición conteniendo la solución electrolítica (40) gelificada y los electrodos (21,22), por que los separadores (31, 32) se colocan entre dichos electrodos (21, 22) para definir:

- 20
- 25
- la celda de electrodeposición (3) en donde se disuelven los sustratos (1) y la o las fuente(s) (41) de material eléctricamente conductor,
 - un compartimento catódico (51), integrando el electrodo que sirve como cátodo (21) y adyacente a uno de dichos separadores (31), y
 - un compartimento anódico (52), integrando el electrodo que sirve como ánodo (22) y adyacente al otro separador (32),
- 30

y por que los separadores (31, 32) están hechos con un material impermeable.

- 35
- 40
3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la fuente (41) de material electroquímicamente depositable se elige del grupo que consiste en: (a) iones metálicos, (b) semiconductores formados a partir de sales metálicas, (c) monómeros electropolimerizables, (d) sales orgánicas electrocristalizables, (e) sales inorgánicas electrocristalizables, (f) moléculas orgánicas electroinjerables, (g) pinturas electroforéticas, (h) precursores de materiales sol-gel a base de sílice, (i) monómeros derivados del pirrol, anilina y tiofeno, (j) precursores de tipo alcoxisilano elegidos del grupo que consiste en metiltrimetoxisilano (MTMS), tetraetoxisilano (TEOS), metiltrietoxisilano (MTES), dimetildimetoxisilano, y sus mezclas, (k) iones metálicos de oro, cobre, cinc, plata, platino y níquel.

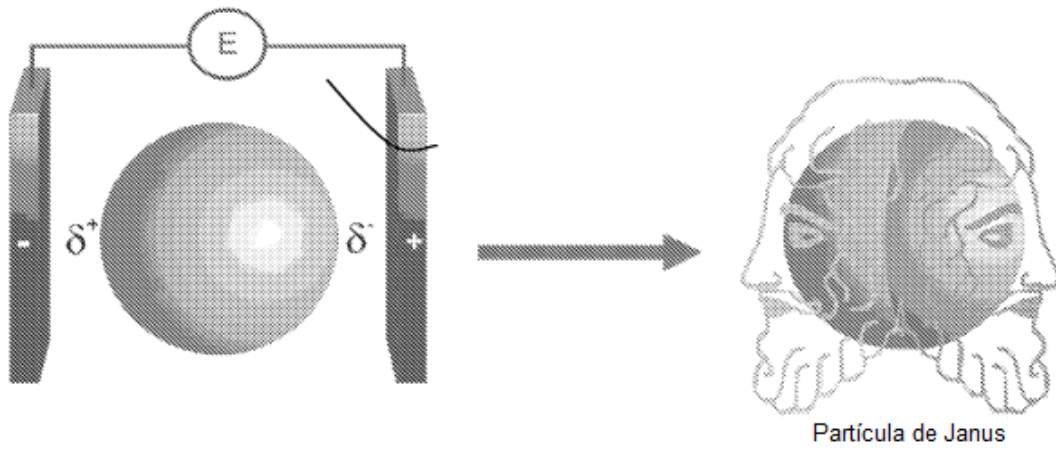


Figura 1

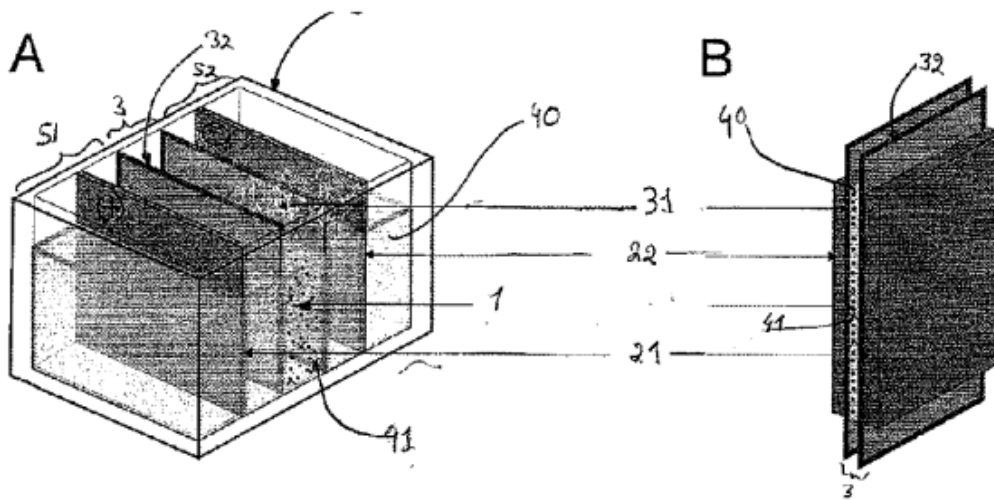


Figura 2

Figura 3

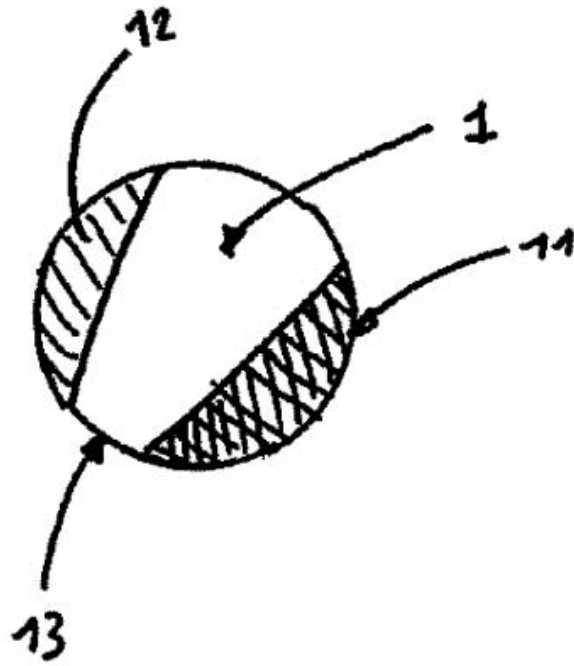


Figura 4

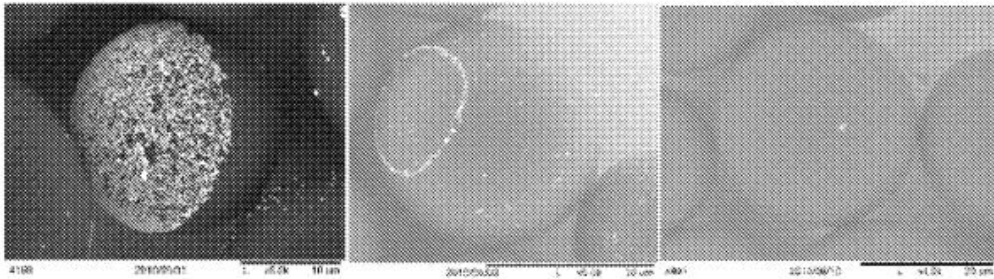


Figura 5A

Figura 5B

Figura 5C

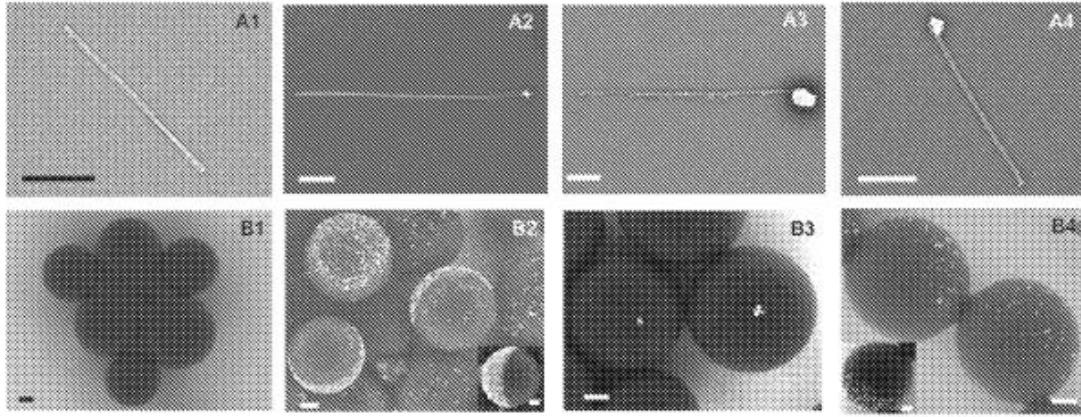


Figura 6

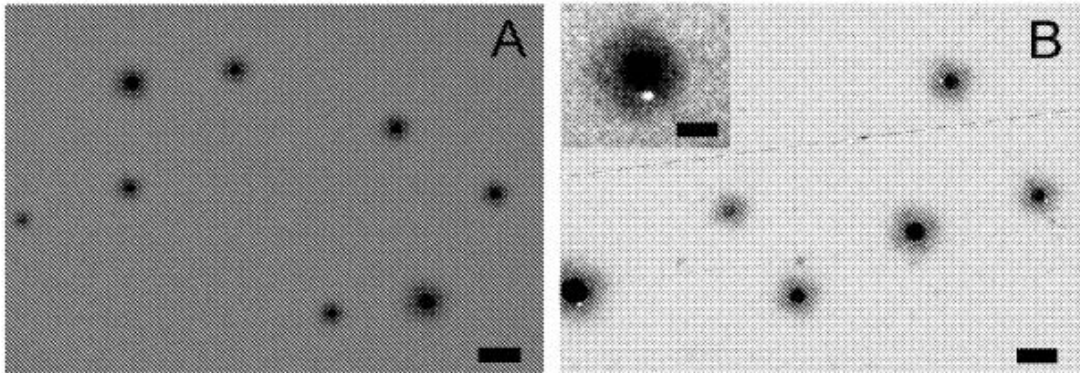


Figura 7A

Figura 7B

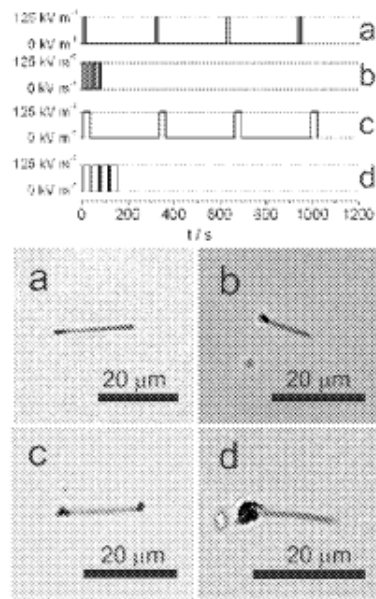


Figura 8

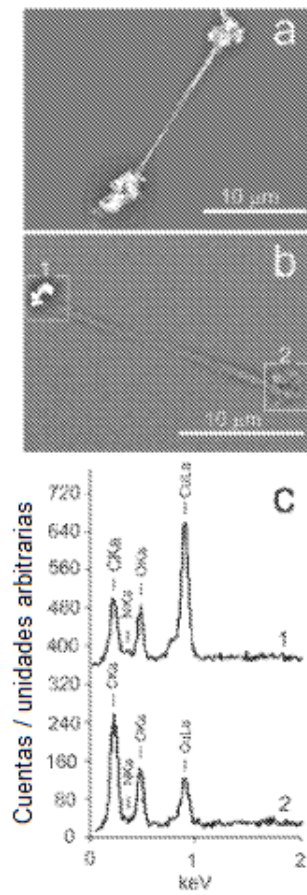


Figura 9

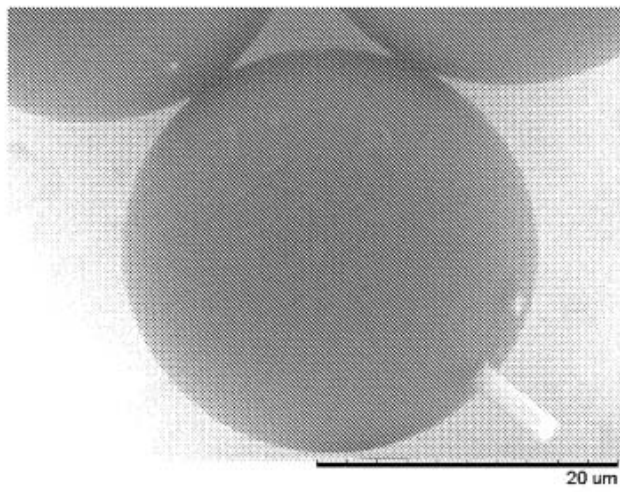


Figura 10